

**Universidad Autónoma del Estado de Baja California**  
**Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería**



**Producción de  $H_2$  a partir de la degradación termocatalítica de PEAD utilizando catalizadores a base de  $Fe_2O_3$  soportados en  $Al_2O_3$  ácida, básica y neutra**

**TESIS**

Que para obtener el título de:  
**INGENIERO QUÍMICO**

**Presenta:**

Camacho Mandujano Viridiana

**Director de tesis:**

Dr. Luis Antonio Flores Sánchez

**Codirector de tesis:**

Dra. Carolina Silva Carrillo

Tijuana, B. C., México

Agosto 2024

Resumen de la tesis de Viridiana Camacho Mandujano, presentada para la obtención del título de Ingeniero Químico. Tijuana Baja California, México Agosto de 2024.

Tema:

Producción catalítica de H<sub>2</sub> a partir de PEAD residual por el catalizador de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida, básica y neutra

Resumen aprobado por:

---

Dr. Luis Antonio Flores Sanchez

---

Dra. Carolina Silva Carrillo

En este trabajo de investigación se lleva a cabo una metodología nueva para la descomposición de PEAD por pirólisis catalítica en un sistema de reacción semidiscontinuo desde 400 °C hasta 600 °C utilizando los sistemas catalíticos: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a-: ácida), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n-: neutra), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b-: básica) y la reacción de descomposición de PEAD sin catalizador. La producción porcentual de gases aumenta con la variación de 400 °C hasta 600 °C para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11.21 a 84.12) %, a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.77 a 79.70) %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9.33 a 42.71) %, n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13.65 a 88.31) %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.6 a 45) %, b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 a 93) % y sin catalizador (43 a 80) %. Los materiales se analizan por difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía por dispersión de energía (EDS), microscopía electrónica de barrido (MEB), fisisorción de nitrógeno para obtener superficie (BET), medición del tamaño promedio de cristal por el método de Scherrer, y para evaluar la producción de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> se utiliza cromatografía de gases.

Summary of the thesis of Viridiana Camacho Mandujano, presented to obtain the title of Chemical Engineer. Tijuana Baja California, Mexico August 2024.

Issue:

Catalytic production of H<sub>2</sub> from residual HDPE by the acid, basic and neutral Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

Summary approved by:

---

Dr. Luis Antonio Flores Sanchez

---

Dr. Carolina Silva Carrillo

In this research work a new methodology is carried out for the decomposition by catalytic pyrolysis of HDPE in a semidiscontinuous reaction system from 400 °C to 600 °C using the catalytic systems: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a-: acid), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n-: neutral), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b-: básico) and the decomposition reaction of HDPE without catalyst. The percentage production of gasses increases with the variation from 400 °C to 600 °C for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11.21 to 84.12) %, a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.77 to 79.70) %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9.33 to 42.71) %, n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13.65 to 88.31)%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.6 to 45)%, b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 to 93)% and without catalyst (43 to 80)%. The materials are analyzed by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen physisorption to obtain BET surface area, measurement of the average crystal size by the Scherrer method, and gas chromatography is used to evaluate the production of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> .

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

**FOLIO No. 062**

Tijuana, Baja California, a 27 de junio de 2024


**C. VIRIDIANA CAMACHO MANDUJANO**  
PASANTE DE INGENIERO QUÍMICO  
PRESENTE:

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 la **Dra. Carolina Silva Carrillo**, quienes serán los responsables de la calidad del trabajo que usted presente, referido al tema: "**Producción de H<sub>2</sub> a Partir de la Degradación Termocatalítica de PEAD Utilizando Catalizadores a base de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ácida, Básica y Neutra**", el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:


**RESUMEN**

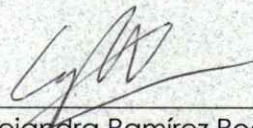
- I. INTRODUCCIÓN
- II. ANTECEDENTES
- III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
- IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- V. CONCLUSIONES
- VI. TRABAJO A FUTURO
- VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS
- VIII. APÉNDICES



  
Dr. Luis Antonio Flores Sánchez  
**Director de Tesis**

  
Dra. Carolina Silva Carrillo  
**Co- Directora de Tesis**

  
M.C. Roberto Alejandro Reyes Martínez  
**Director**

  
Dra. Ana Alejandra Ramírez Rodríguez  
**Subdirectora**

**DEDICATORIAS**

*Le dedico este logro a mis padres, por ser los pilares fundamentales en mi formación, por su esfuerzo, y el apoyo incondicional.*

## **AGRADECIMIENTOS**

*A mi madre Dioselvina Mandujano Wilson y a mi padre Manuel Camacho Hernández, quienes por todos sus consejos, enseñanzas y el gran ejemplo que son para mí, me han dado la inspiración día con día.*

*A mis hermanos Anel García Mandujano y Manuel Usiel Camacho Mandujano por cuidarme y llenar mis días de alegría.*

*A mi abuelo que en paz descanse Félix Eligio Mandujano Flores por inculcarme desde pequeña lo importante que es la preparación académica y profesional.*

*A mi tutor de tesis al Dr. Luis Antonio Flores Sánchez por la confianza y formar parte de su equipo de trabajo, por su valiosa orientación, y el crecimiento académico que ha otorgado en mi persona.*

*Al Dr. Miguel Avalos Borja por el financiamiento de la beca apoyo para ayudante de investigador nivel III, el cual me permitió seguir en este camino de investigación.*

*A mi codirectora de tesis Dra. Carolina Silva Carrillo por su amable apoyo para finalizar este trabajo de investigación.*

*A la Dra. Lillian Beatriz Romero Sánchez por su disposición y su valiosa aportación*

*A la Dra. Karla Vega Granados por enriquecer con sus conocimientos a este trabajo de investigación.*

*A mi amiga Mariel Quiros Casas por siempre mostrar todo el apoyo y cariño, gracias por esta bella amistad.*

*A mi mejor amiga Karen Vigil Cardenas Barajas por el amor de hermanas que compartimos, así como momentos bellos de amistad que nunca se olvidaran.*

*A mi novio Luis Andrés Rosales Mitre por hacer de mi vida la novela mas hermosa de todas.*

*A mi amiga Lizbeth Collazo Rivera por compartir juntas la preparación profesional.*

*A mi amigo David Ulises Aguilar por ser un gran equipo en cada una de las materias durante toda la carrera.*

*A mi amiga Alicia Itzel Lemus Placencia por los buenos deseos para seguir adelante y la conexión instantánea de amistad.*

*A mi amigo Jesus Angel Zavala Gutierrez por las risas compartidas y compañía durante la carrera.*

*A mi amigo Roberto Eduardo Quezada Garcia por todo el apoyo para finalizar mis objetivos y la bonita amistad.*

*A mi amiga Dariana Denisse Amezcua por toda la vibra bonita y cariño, el cual es mutuo.*

*A la Universidad Autónoma de Baja California y Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería por la formación académica y las oportunidades brindadas.*

*Al Congreso Internacional de Investigación Tijuana por permitirme compartir el trabajo de investigación en manera de exposición, publicar el artículo en la Revista Aristas Tijuana Uabc.*

*A Beatriz A. Rivera E., Ana I. Pena M., Miguel Estrada, Lillian B. Romero S., por su asistencia técnica.*

*A PRODEP UABC-PTC-720 y UES-PII-20-UAM-IG-01 por el apoyo otorgado.*

*Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología en San Luis Potosí Mexico (LINAN-IPICYT) por el uso de laboratorios.*

*A la Asociación Mexicana de Microscopia y Microanálisis (AMMM) por las becas brindadas para asistir a varios cursos que me aportaron nuevos conocimientos.*

*Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México (CNYN-UNAM) por el uso de laboratorios.*

**CONTENIDO**

	<b>Pagina</b>
<b>Resumen Español</b>	<b>ii</b>
<b>Resumen Inglés</b>	<b>iii</b>
<b>Dedicatorias</b>	<b>iv</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Contenido</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>xv</b>
<b>Acrónimos</b>	<b>xvi</b>
<b>I. INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
<b>II.1 Objetivo general.....</b>	<b>3</b>
<b>II.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>3</b>
<b>II.3 Metas.....</b>	<b>3</b>
<b>II.4 Hipótesis.....</b>	<b>4</b>
<b>II.5 Impactos.....</b>	<b>5</b>
<b>II. ANTECEDENTES .....</b>	<b>6</b>
<b>II.1 Residuos Sólidos Urbanos (RSU).....</b>	<b>6</b>
<b>II.2 Materiales plásticos.....</b>	<b>7</b>
<b>II.3 Polietileno.....</b>	<b>11</b>

<b>II.3.1 Polietileno de Alta Densidad</b> .....	12
<b>II.4 Hidrógeno en México</b> .....	14
<b>II.5 Catálisis</b> .....	15
<b>II.6 Catalizadores Heterogéneos</b> .....	16
<b>II.7 Óxidos de Hierro</b> .....	19
<b>II.7.1 Hematita</b> .....	19
<b>II.8 Alúmina</b> .....	21
<b>II.9 Catalizadores soportados en alúmina</b> .....	22
<b>II.10 Difracción de Rayos-X</b> .....	23
<b>II.10.1 Ecuacion de Scherrer</b> .....	24
<b>II.11 Microscopia electrónica de barrido</b> .....	25
<b>II.12 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos-X (EDS)</b> .....	26
<b>II.13 Area superficial (BET)</b> .....	27
<b>II.14 Cromatografía de gases</b> .....	27
<b>III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	29
<b>III.1 Síntesis de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida, neutra y básica</b> .....	29
<b>III.2. Difracción de rayos-X</b> .....	30
<b>III.3. Microscopía electrónica de barrido</b> .....	31
<b>III.4. Espectroscopía por dispersión de energía</b> .....	31
<b>III.5. Área superficial por método BET</b> .....	32

<b>III.6. Actividad Catalítica.....</b>	<b>33</b>
<b>IV.RESULTADOS Y DISCUSION .....</b>	<b>36</b>
<b>IV.1 Difracción de Rayos-X.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.2 Microscopia electrónica de barrido.....</b>	<b>38</b>
<b>IV.3. Espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía. ....</b>	<b>40</b>
<b>IV.4. Área superficial por método BET .....</b>	<b>42</b>
<b>IV.5. Actividad Catalítica .....</b>	<b>46</b>
<b>V.CONCLUSIONES .....</b>	<b>58</b>
<b>VI.TRABAJO A FUTURO.....</b>	<b>59</b>
<b>VII.REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....</b>	<b>60</b>
<b>VIII.APÉNDICES .....</b>	<b>71</b>
<b>VIII.1 Pirolisis .....</b>	<b>71</b>
<b>VIII.2 Tarjeta cristalográfica DRX de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>73</b>
<b>VIII.3 Tarjeta cristalográfica DRX de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>74</b>
<b>VIII.4 Artículo de investigación.....</b>	<b>75</b>
<b>VIII.5 Constancias.....</b>	<b>81</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>1</b>	Principales tipos de residuos sólidos urbanos generados anualmente en el mundo.	<b>5</b>
<b>2</b>	Esquema de tipos de reciclaje.	<b>7</b>
<b>3</b>	Total, mundial de resinas de desechos plásticos generados a fines del 2018.	<b>9</b>
<b>4</b>	Envases de alimentos de PEAD.	<b>12</b>
<b>5</b>	Principales áreas de investigación en la producción de H <sub>2</sub> en México.	<b>14</b>
<b>6</b>	Estructuras de hematita (a) y magnetita (b).	<b>20</b>
<b>7</b>	Difracción de rayos-x por medio de un cristal.	<b>23</b>
<b>8</b>	Interacción haz de electrones con la muestra, modelo “pera”.	<b>25</b>
<b>9</b>	Horno eléctrico Thermo Scientific Lindberg Blue M para síntesis de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportado en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>29</b>
<b>10</b>	Difractómetro (Rigaku SmartLab) con una fuente de radiación proveniente de la línea CuK $\alpha$ (40 kV, 20 mA) de $\lambda= 0.154$ nm.	<b>30</b>
<b>11</b>	Microscopio electrónico de barrido ESEM FEI QUANTA 200 con cámara interna y portamuestra de SEM.	<b>31</b>
<b>12</b>	Micromeritics Tristar 3000 de UABC-FCQI.	<b>32</b>
<b>13</b>	Sistema de reacción semidiscontinuo con gas acarreador helio (1), columnas de doble reflujo (2) con ventilador para enfriar las columnas (3), horno eléctrico (4), catalizador con PEAD (5), bomba de vacío (6) conectado a una bolsa (7) para la recolección de los gases del sistema de reacción.	<b>33</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Pagina</b>
<b>14</b>	Cromatógrafo de gases (GC) SRI-8610C con columna Alltech Washed Molesieve 5A 80/100 6'x1 / 8'' x0.085'' columna SS).	<b>34</b>
<b>15</b>	Difractograma de los catalizadores a) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y c) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>37</b>
<b>16</b>	Micrografías por SEM de las muestras a) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y c) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> junto a sus histogramas de distribución de tamaño de ancho y largo de partícula.	<b>39</b>
<b>17</b>	Espectro por EDS del análisis elemental del material catalizador Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) y su correspondiente micrografía por SEM por ER a escala de 500 nm (b).	<b>40</b>
<b>18</b>	Espectro por EDS del análisis elemental del material catalizador Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) y su correspondiente micrografía por SEM por ES a escala de 500 nm (b).	<b>41</b>
<b>19</b>	Espectro por EDS del análisis elemental del material catalizador Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) y su correspondiente micrografía por SEM por ER a escala de 500 nm (b).	<b>41</b>
<b>20</b>	Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> (tipo IV) del material Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>43</b>
<b>21</b>	Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> (tipo IV) del material Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>43</b>
<b>22</b>	Isoterma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> (tipo IV) del material Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>44</b>
<b>23</b>	Gráficas de porcentaje en peso de productos líquidos, ceras, gases y sólidos en la reacción con soportes (a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), (n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) y sin catalizador (SC).	<b>48</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>24</b>	Graficas de porcentaje en peso de productos líquidos, ceras, gases y sólidos en la reacción con catalizador ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), y sin catalizador (SC).	<b>49</b>
<b>25</b>	Producción de $\text{H}_2$ por cada toma de muestra de reacción de la pirolisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ (Fe/a-Al), con soporte a- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (a-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.	<b>51</b>
<b>26</b>	Producción de $\text{H}_2$ por cada toma de muestra de reacción de la pirolisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ (Fe/n-Al), con soporte n- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (n-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.	<b>52</b>
<b>27</b>	Producción de $\text{H}_2$ por cada toma de muestra de reacción de la pirolisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ (Fe/b-Al), con soporte b- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (b-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.	<b>53</b>
<b>28</b>	Producción de $\text{CH}_4$ por cada toma de muestra de reacción de la pirolisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ (Fe/a-Al), con soporte a- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (a-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C	<b>54</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Pagina</b>
<b>29</b>	Producción de CH <sub>4</sub> por cada toma de muestra de reacción de la pirolisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe/n-Al), con soporte n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (n-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.	<b>55</b>
<b>30</b>	Producción de CH <sub>4</sub> por cada toma de muestra de reacción de la pirolisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe/b-Al), con soporte b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C	<b>56</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>1</b>	Códigos de identificación de cada tipo de plástico y principales usos.	<b>9</b>
<b>2</b>	Propiedades térmicas, físicas y mecánicas de PEAD.	<b>13</b>
<b>3</b>	Recopilación de catalizadores sólidos y reacciones (Roginski).	<b>18</b>
<b>4</b>	Resultados obtenidos mediante DRX y tamaño de cristal.	<b>37</b>
<b>5</b>	Tamaños promedio de partícula de los catalizadores.	<b>38</b>
<b>6</b>	Composición elemental en porcentaje en peso (PEP) y porcentaje atómico (PEA) del catalizador soportado $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ , y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$	<b>42</b>
<b>7</b>	Características superficiales de los catalizadores soportados ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), y del soporte ( $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ).	<b>45</b>
<b>8</b>	Porcentaje en peso de productos líquidos, ceras, gases y sólidos en la reacción con catalizador ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), soporte ( $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ) y sin catalizador (SC).	<b>47</b>
<b>9</b>	Rendimientos de reacción de $\text{H}_2$ y $\text{CH}_4$ (R %) en la reacción con catalizador ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), soporte ( $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), y sin catalizador (SC), a la temperatura de reacción (TR).	<b>50</b>
<b>10</b>	Producción de hidrógeno reportada en la literatura sin catalizador a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Así mismo, la producción de hidrógeno con catalizador y sin catalizador reportada en este trabajo (ET).	<b>57</b>

## ACRÓNIMOS

<b>PEAD</b>	Polietileno de Alta Densidad
<b>PEBD</b>	Polipropileno
<b>PVC</b>	Policloruro de Vinilo
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PET</b>	Polietileno de Tereftalato
<b>PUR</b>	Poliuretano
<b>RSU</b>	Residuos Sólidos Urbanos
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrógeno Molecular
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de Hierro(III)
<b>Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de Cobalto(III)
<b>NiO</b>	Óxido de Níquel
<b>CuO</b>	Óxido de Cobre
<b>Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Hierro soportado en Alúmina
<b>a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alúmina Ácida
<b>n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alúmina Neutra
<b>b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alúmina Básica
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos-X
<b>BET</b>	Brunauer-Emmet-Teller
<b>EDE</b>	Espectroscopía Dispersión de Energía
<b>MEB</b>	Microscopio Electronico de Barrido
<b>ES</b>	Electrones Secundarios
<b>ER</b>	Electrones Retrodispersados
<b>pH</b>	Puente de Hidrógeno
<b>RIC</b>	Código de Identificación de Plástico
<b>ASTM</b>	Sociedad Americana para
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	Hidrocarburo de Etileno
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alúmina
<b>CO</b>	Monóxido de Carbono
<b>CH<sub>4</sub></b>	Metano
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alúmina
<b>FCC</b>	Cubico Centrado en las caras
<b>HCP</b>	Hexagonal de paquete cerrado
<b>FeO</b>	Wustita
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Magnetita
<b>N<sub>2</sub>O</b>	Óxido Nitroso
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dioxido de carbono
<b>PVP</b>	Polivinilpirrolidona
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido férrico soportado en gama alumina
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido férrico dopado con óxido de cerio soportado en gama alúmina

**ACRÓNIMOS (CONTINUACIÓN)**

<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido férrico soportado en alúmina
<b>CEB</b>	Quema explosiva controlada
<b>GC</b>	Cromatografía de gases
<b>LC</b>	Cromatografía líquida
<b>SFC</b>	Cromatografía de fluidos super críticos
<b>He</b>	Helio
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxígeno
<b>FWHM</b>	Ancho medio del pico máximo
<b>Cu<sub>Kα</sub></b>	Alfa cobre
<b>CRT</b>	Tubo de rayos catódicos
<b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O</b>	Nitrato de hierro (III) nanohidratado

## I. INTRODUCCION

El polietileno de alta densidad (PEAD), el polietileno de baja densidad (PEBD), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS), el polietileno de tereftalato (PET) y el poliuretano (PUR) pertenecen a la clasificación de los materiales termoplásticos [1], ya que necesitan altas temperaturas para su degradación por lo que los hace acumulables en el ambiente y por ello es necesario tiempo prolongado en magnitud de siglos para su transformación completa [2]. La contaminación por plásticos en los ecosistemas marinos y terrestres representa una amenaza para la flora y fauna [3]. Se ha estimado mundialmente que más de 8 millones de toneladas de plástico se desechan cada año en los océanos provocando efectos devastadores en la vida marina [4]. Sin embargo, a pesar de que los plásticos representan un problema de contaminación ambiental importante, su producción se ha mantenido en crecimiento desde 1950 a 2020 con 1.5 millones a 367 millones de toneladas por año [5], y esta tendencia se duplicará para 2035 con 800 millones de toneladas [6]. El 76% de la producción total de los plásticos termina como desperdicio; de los cuales el 14 % se recicla, 14 % se incinera y 72 % llega a vertederos o son liberados al ambiente [7]. En México el sector del plástico incrementó su volumen un 3 % a raíz de la pandemia de COVID-19, es decir, se utilizaron 7.7 millones de toneladas de plástico en 2019 y para el cierre de 2020 se estimó 8 millones de toneladas [8]. El PEAD se encuentra dentro de los mayores contribuyentes en el impacto ambiental por residuos con un 12.2 % de la producción mundial de plásticos residuales [9]. Por lo anterior, se han reportado metodologías para la conversión de residuos plásticos, tal como la pirólisis a combustibles [10-12]. La pirólisis catalítica es una técnica utilizada para el reciclado terciario, en la que los residuos sólidos son degradados en ausencia de oxígeno, este procedimiento de reciclado

de los plásticos genera fracciones sólidas, gaseosas y líquidas como productos comerciales para la generación de energía [13,14]. En la fase gaseosa por pirólisis se ha encontrado hidrógeno ( $H_2$ ), el cual toma interés ya que se prevé que se convierta en una fuente importante de energía debido a que ofrece un potencial de un combustible no contaminante e inagotable [15]. En la que los resultados esperados a según el programa Nacional de Hidrógeno de los Estados Unidos de América es la eliminación total de los combustibles fósiles, con el objetivo de duplicar la producción actual de  $H_2$  y en la última instancia, para el año 2025 el  $H_2$  contribuya con un  $8 \pm 10 \%$  al mercado energético total [15]. El desarrollo de catalizadores de óxidos de metales de transición como  $Fe_2O_3$ ,  $Co_2O_3$ ,  $NiO$  y  $CuO$  son de interés en la catálisis, debido a las diversas aplicaciones que presentan en la producción de  $H_2$  e hidrocarburos por pirólisis catalítica de residuos sólidos (polímeros) contaminantes [16]. Cabe mencionar que estos materiales una vez que son soportados sobre alúmina, circonio, titania, y sílice, presentan alta actividad catalítica para la oxidación selectiva o parcial de los hidrocarburos [17]. Se ha probado que el uso del catalizador de  $Fe/Al_2O_3$  en pirólisis utilizando residuo polimérico de polipropileno presenta una estrategia factible para tratar con los plásticos en la obtención de productos de alto valor agregado, en las que se muestra que la producción de hidrógeno aumenta drásticamente con el aumento de la proporción de hierro [11]. Estas aplicaciones tienen la finalidad de la protección del ambiente, así como la generación de un producto con mayor valor agregado. Por ello es pertinente proponer nuevos materiales con propiedades catalíticas en la producción de  $H_2$  y combustibles limpios. Por lo anterior, en este trabajo se propone la síntesis y caracterización de un material a base de óxido de hierro soportado en alúmina ácida, básica y neutra, así mismo se propone la utilización de un sistema para favorecer la producción, captación y medición de los gases generados en la reacción por pirólisis catalizada y no catalizada de PEAD.

## **II.1 Objetivo general.**

Realizar la síntesis y soportación de catalizadores a base de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportado en alúmina ácida, básica y neutra, caracterizarlos y determinar su actividad en la producción de hidrógeno molecular a partir de la pirólisis catalítica de polietileno de alta densidad.

## **II.2 Objetivos específicos**

II.2.1 Sintetizar el catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportado en alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

II.2.2 Sintetizar el catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre alúmina neutra ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

II.2.3 Sintetizar el catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre alúmina básica ( $b\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

II.2.4 Identificar las fases cristalinas de los materiales sintetizados por DRX.

II.2.5 Calcular el tamaño promedio de cristal por la ecuación de Scherrer.

II.2.6 Determinar la morfología de los materiales sintetizados por MEB.

II.2.7 Determinar el tamaño promedio de partícula de los materiales.

II.2.8 Identificar la composición elemental de los materiales por EDE.

II.2.9 Medir área superficial de los materiales sintetizados por la metodología de BET.

II.2.10 Determinar la actividad en la reacción de pirólisis catalítica de PEAD a hidrógeno.

## **II.3 Metas.**

II.3.1 Obtener el título de licenciatura en Ingeniería Química vía tesis.

II.3.2 Obtener un material catalizador que permita la obtención de hidrógeno.

II.3.3 Capacidad de generar y caracterizar un material activo para la degradación de PEAD.

II.3.4 Participar en un congreso de investigación nacional o internacional.

II.3.5 Publicar un artículo en una revista arbitrada.

## **II.4 Hipótesis**

Es posible modificar la producción de hidrógeno a partir de pirólisis catalítica del polietileno de alta densidad cambiando el pH de la alúmina como soporte de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , debido a que el pH puede cambiar las propiedades estructurales y catalíticas de los catalizadores.

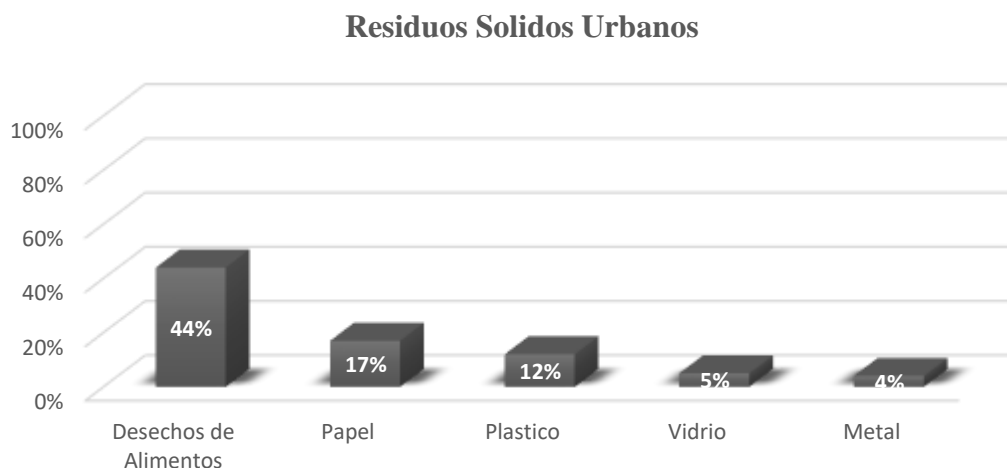
## II.5 Impactos

El utilizar residuo plástico de polietileno de alta densidad (PEAD) uno de los materiales plásticos más contaminantes en el ambiente actualmente para la degradación por pirólisis catalítica, contribuye a evitar que el PEAD se acumule en superficies marinas y terrestres, afectando a la flora y la fauna existente [18]. De acuerdo a la Organización de las Naciones Unidas se cuentan con objetivos de desarrollo sostenible en los que se actúa para afrontar a la emergencia del cambio climático, así como invertir en iniciativas sostenibles [19]. El uso de catalizadores soportados para la degradación de materiales plásticos como método de obtención de H<sub>2</sub> implica un desarrollo importante para aplicaciones como sector energético, ofreciendo soluciones eficaces para el control de emisiones [16]. En el año 2018, Estados Unidos reportó que el 17% de sus residuos sólidos urbanos (RSU) son residuos plásticos, un estimado de 61 M de Ton, de los cuales solo se recicla el 8.7% [20]. De los residuos que se desecha a los vertederos el 7% corresponde al PEAD, un estimado de 8 M de Ton [21]. La cantidad estimada a partir del procesamiento del residuo de PEAD para la producción de H<sub>2</sub>, sería 45 Mil M de € tomando como base la cantidad de PEAD que no se recicla en E.U. y el costo promedio de 1Kg de H<sub>2</sub> (5.5 €/kg) [22]. La economía del hidrógeno tiene una visión a mediano plazo que surge como alternativa a la economía basada en el petróleo, esta visión considera métodos eficientes y competitivos de producción, almacenamiento, transporte y conversión de energía, que contribuyan en reducir emisiones ocasionadas por la población [23]. El desarrollo de fuentes alternas de energía se destina en su totalidad a la generación de electricidad, utilizada principalmente en energización rural satisfaciendo los requerimientos energéticos de comunidades aisladas y dispersas, donde la integración de red eléctrica resulte muy costosa o prácticamente imposible [24].

## II. ANTECEDENTES

### II.1 Residuos Sólidos Urbanos (RSU)

El auge económico y la rápida urbanización han sido la consecuencia en el aumento de los residuos sólidos urbanos, siendo un problema global [25]. Los residuos mayormente provienen de viviendas, oficinas, hoteles, escuelas, locales comerciales e instituciones, entre los cuales se destacan los residuos de alimentos, papel, plásticos, vidrio, y metales [26]. Se estima que anualmente a nivel mundial se generan 2.01 billones de toneladas de residuos sólidos, en los cuales se muestran los porcentajes de residuos en la siguiente figura 1 [27].



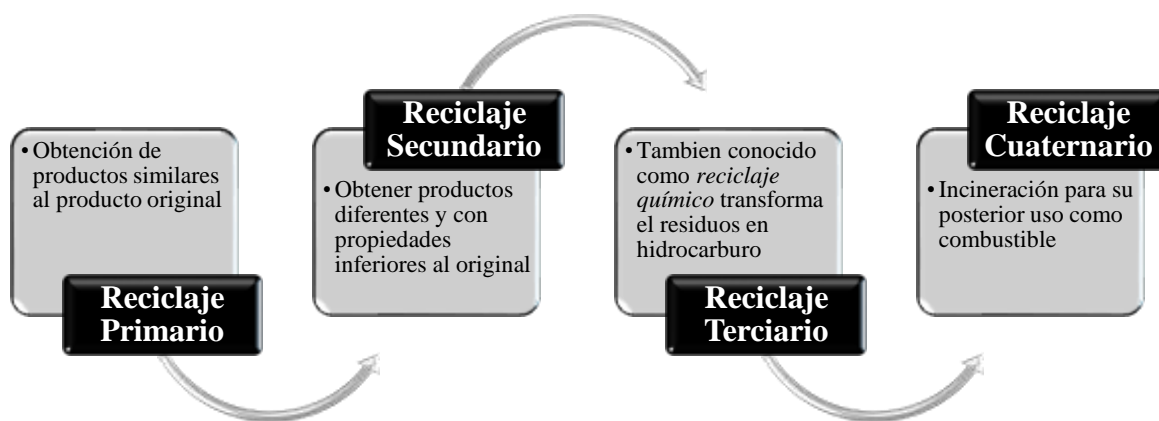
**Figura 1. Principales residuos sólidos urbanos generados anualmente en el mundo [27].**

Los desechos de alimentos presentan un porcentaje superior, sin embargo los plásticos generan una mayor preocupación debido a la magnitud de contaminación. Además, de los problemas en la gestión inadecuada de los residuos y la eliminación de estos. Son varios los factores que afectan el volumen de generación de RSU incluyendo la inmigración, nivel de ingresos, el desarrollo industrial y económico [28].

## II.2 Materiales plásticos

El origen de los plásticos data del año 1920 cuando el profesor Staudinger definió la macromolécula [29], las cuales están constituidas por unidades de repetición de enlaces químicos simples, en algunos casos son cadenas lineales, ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales [30]. En los años 40 y 50, la investigación en polímeros proliferó en cuanto a sus mecanismos de formación, que llevó consigo el descubrimiento de más de 15 nuevos tipos de polímeros [29]. En los años 60 se conoció a profundidad la estructura y las interacciones con otras sustancias que mejoraban sus propiedades, en las que se dio a conocer que junto a los aditivos apropiados ofrecen materiales con excelentes propiedades térmicas, aislantes, resistencia a ácidos, bases y disolventes [31]. Frecuentemente se utiliza el término *polímero* como sinónimo de *plástico*, pero aunque todos los plásticos están basados en polímeros, no todos los polímeros los consideramos plásticos, como por ejemplo la seda, un polímero natural [29]. Cabe mencionar que la palabra *polímeros* se deriva del griego *poli* y *meros*, que significan “mucho” y “partes” respectivamente [32]. Actualmente se sabe que los polímeros se pueden clasificar de acuerdo a su tamaño de molécula o según si la estructura es orgánica o sintética, en este sentido existen tres categorías, las cuales son; plásticos naturales, plásticos semisintéticos y plásticos sintéticos [33]. Los primeros corresponden a aquellos productos de la naturaleza que pueden ser moldeados mediante la aplicación de calor, como por ejemplo las resinas de árboles. El segundo son aquellos que derivan de productos naturales y que han sido modificados o alterados mediante la mezcla de otro material. Y por último, los plásticos sintéticos que son derivados de alterar la estructura molecular de carbono (petróleo crudo, por lo general, carbón o gas) [33]. El material plástico sintético se puede clasificar en tres categorías principales, en las que se pueden establecer según sus propiedades físicas como; termoestables

caracterizados por su rápido endurecimiento y rigidez una vez finalizado su moldeo [34], elastómeros deformándose al aplicar presión y volver a su forma original al dejar de ejercer fuerza, y finalmente termoplásticos caracterizándose por modificar su forma cuando hay una acción de calor y recuperar su forma al perder calor [35]. Debido a estas propiedades, siendo la última la clasificación de mayor uso y aceptación, han hecho que sean eficaces para distintos usos y aplicaciones [36]. Como resultado los plásticos han ido constantemente en producción con el paso del tiempo durante los últimos 100 años [30], y una vez finalizando su uso estos materiales son desechados en el ambiente derivando la acumulación de los mismos [37].










**Figura 2. Esquema de tipos de reciclaje [38].**

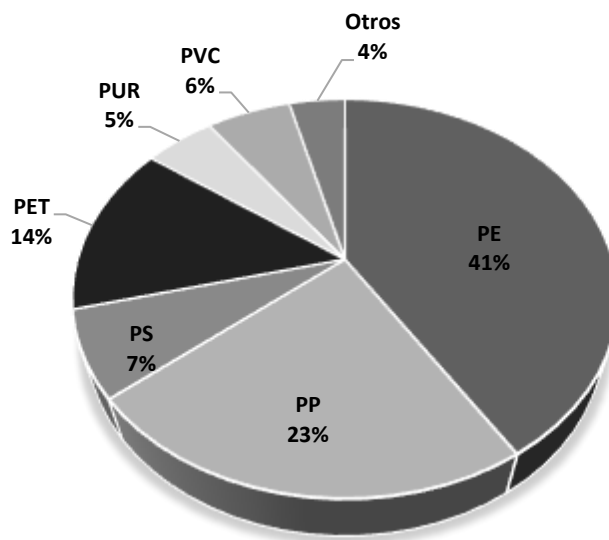
Dentro de las estrategias para controlar y reducir los residuos plásticos se encuentra el *reciclaje*, definido como el proceso mecánico donde un producto ya utilizado se reintroduce a tratamiento parcial teniendo distintas etapas como separación, molienda, fusión, con el objetivo de dar continuidad a su ciclo de vida [39]. Así mismo, existen cuatro tipos de tratamientos para el reciclaje de residuos plásticos, mostrados en la figura 2 [40]. La procedencia de los residuos plásticos es variada, desde el sector

industrial, sector agrícola, materias primas, productos post-consumo como envases provenientes de las viviendas [41]. Además, con el fin de distinguir con facilidad los materiales plásticos se creó el código RIC (Resin Identification Code, en español código de identificación plástico), desarrollado por ASTM International (American Society for Testing and Materials) [42]. Consta de un número que clasifica al tipo de polímero, rodeado de un triángulo formado por flechas, con sus respectivas iniciales debajo del triángulo [43].

**Tabla 1.** Códigos de identificación de cada tipo de plástico y principales usos [42] [29].

Código	Plástico	Principales usos
	Polietileno	Botellas de refrescos y agua, envases de productos perecederos, productos de limpieza y detergentes.
	Polietileno de alta densidad	Botellas de leche, envases de comida, cosméticos, envases de detergentes, botellas de champú, bolsas de plástico, cajas de almacenaje, juguetes.
	Policloruro de vinilo	Tuberías, carpintería para construcción, revestimiento de cables, tarjetas de crédito, pavimentos sintéticos, piel sintética.
	Polietileno de baja densidad	Bolsas, bandejas, recipientes, aislante de cableado, botellas flexibles, film para envasado de alimentos.
	Polipropileno	Tapas de botella, fibras de tejidos y alfombra, lonas, contenedores de líquidos calientes
	Poliestireno	Expandido: Envases de protección, bandejas y vasos desechables, platos, aislantes en construcción, bandejas de comida. Rígido: Cajas, tapas, contenedores, ganchos para ropa.
	Otros (acrílico nylon, policarbonato, ácido polilactico.	Envases para uso médico, fibras de nylon, biberones, piezas de carro, empaques de alimentos como papas fritas

El mayor problema de los materiales plásticos radica en que más de la mitad están diseñados para darles un solo uso, símbolo del estilo de vida de una economía capitalista [44]. El crecimiento económico conduce a un mayor consumo de productos plásticos y por consecuencia la presencia de más resinas de residuos plásticos en el mundo, en las que el PE encabeza con el mayor porcentaje de resinas de desechos plásticos con 41% (Figura 3) [45].



**Figura 3. Total mundial de resinas de desechos plásticos generados a fines del 2018 [45].**

Las principales resinas (PE, PP, PET, y PVC) mantuvieron una alta demanda comercial a partir de la pandemia de COVID-19 debido al consumo de más alimentos, bebidas empaçadas y el aumento de las compras en línea [37]. Por ese motivo, actualmente los plásticos, incluidos los microplásticos, son omnipresentes en nuestro entorno natural, trayendo consigo graves consecuencias ambientales, sociales, económicas y de salud [46]. En México se han promovido y establecido medidas que regulan la producción, comercialización, distribución y venta de algunos productos plásticos con una vida útil corta.

### II.3 Polietileno

El hidrocarburo etileno ( $C_2H_4$ ) es un gas a temperatura y presión ambientales que en presencia de un catalizador en las condiciones apropiadas de temperatura y presión dan como resultado un material polimérico sólido denominado como *polietileno* (PE). Para obtener este material sólido se inicia al generarse una unidad monómerica reactiva por reacción entre una sustancia catalítica, o bien un iniciador y el monómero etileno [47]. Producido por primera vez en la década de los treinta en un experimento fortuito en el que el etileno (que ya permanecieron inertes otras sustancias químicas) fue sometido a 1400 atm de presión a  $170^\circ C$ , en las que el oxígeno fue una pieza fundamental para que la polimerización tuviera lugar [30]. Las características que permiten que el polietileno sea tan demandante como material de ingeniería son; bajo costo, pasividad química y fácil procesado [48]. El PE es ampliamente utilizado en embalajes, construcción e industria de tuberías, un material hermético, resistente a las influencias ambientales y no se oxida. Además, de estar presente en la industria alimenticia como recipientes en una variedad de productos adquiriendo un papel central de comercialización [44]. Por ese motivo, actualmente representa el volumen de consumo más abundante de todos los plásticos, y además cuenta con la mayor cuota de mercado de todos los materiales poliméricos con un 36.30% [49]. El polietileno se encuentra en varios grados siendo los más comunes el *polietileno de baja densidad* PEBD (LDPE en inglés) y el *polietileno de alta densidad* PEAD (HDPE en inglés). Las diferencias radican principalmente en las estructuras de sus moléculas, cristalinidad y densidades, el de baja densidad presenta una estructura de cadena enramada con baja cristalinidad y densidad, mientras que, el polietileno de alta densidad tiene una estructura de cadena recta con mayor cristalinidad y densidad, dándole mayor rigidez y mayor temperatura de fusión al PEAD [48].

### II.3.1 Polietileno de Alta Densidad

Uno de los materiales poliméricos más utilizados en la industria de la ingeniería es el *polietileno de alta densidad (PEAD)*, cuya molécula presenta una cadena lineal constituida por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes, estos átomos se unen entre sí con ángulos de enlace tetraédricos, característicos de aproximadamente  $109.5^\circ$  [2]. Obtenido mediante la polimerización del etileno en presencia de los catalizadores de Ziegler-Natta o de Phillips, óxidos metálicos y metallocenos, es un polímero de adición que no puede ser reciclado por solvolisis (hidrólisis y alcoholólisis) [31] [32]. El PEAD está definido con una densidad mayor o igual a  $0.941 \text{ g/m}^3$ , con poca ramificación, obteniendo fuertes fuerzas intermoleculares y resistencia. Presente en la mayoría de los objetos cotidianos como juguetes, botellas, envases para líquidos (Figura 4), alimentos, objetos domésticos, además en el uso de tuberías para la conducción de líquidos en alcantarillado o agricultura [49] .



**Figura 4. Envases de alimentos de PEAD.**

La característica más notable del PEAD radica principalmente en la resistencia a las influencias ambientales, por ejemplo, en las tuberías en las que no se oxidan y son herméticas [44]. Otras de sus características es que no tiene un olor en particular, ni sabor y no es tóxico. Debido a su extensiva utilidad, se han propuestos y realizado reciclajes de PEAD procedentes

de desechos industriales, siendo el reciclado mecánico sustituido por distintas alternativas de tratamiento de residuos como el vertido simple, la incineración, pirólisis e hidrogenación a alta presión [49]. La densificación energética con procesos termoquímicos como la pirólisis pueden dar origen a productos como los combustibles líquidos y gaseosos que pueden ser transportados, almacenados y empleados en distintas industrias, dándole valorización energética al PEAD, aportando al desarrollo sostenible basados en la economía circular [50]. Cabe mencionar que el peso molecular tiene influencia sobre las propiedades del PEAD (Tabla 2), debido a su efecto en la cinética de cristalización, cristalinidad final, carácter morfológico y su resistencia al impacto. Un aumento en el contenido de ramificaciones reduce la cristalinidad y de una variación significativa en las características mecánicas, ya que provoca un aumento en el alargamiento en la ruptura y una reducción en la resistencia a la tracción.

**Tabla 2.** Propiedades térmicas, físicas y mecánicas de PEAD[51].

Propiedades	Altamente lineal	Bajo grado de ramificación
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,962-0,068	0,950- 0,960
Temperatura de fusión (°C)	128-135	125-132
Conductividad térmica, W(m.k)	0,46-0,52	0,42-0,44
Punto de fluidez (Mpa)	28-40	25-35
Módulo de tracción (Mpa)	900-1200	800-900
Resistencia a la tracción (Mpa)	25-45	20-40
Elongación (%) punto de fluidez	5-8	10-12
Elongación (%) punto de ruptura	50-900	50-1200
Resistencia al cizallamiento	20-38	20-36

## II.4 Hidrógeno en México

Uno de los portadores de energía alternativa más prometedores del país y del mundo, es el hidrógeno. Cuyo objetivo es descentralizar la producción de energía a base del petróleo. Actualmente existen diferentes métodos para producir hidrógeno, caracterizados por su fuente primaria, entre las cuales se encuentran los combustibles fósiles, gas natural, carbón, y fuentes renovables como la biomasa, eólica, hidráulica, y nuclear [59].



**Figura 5. Principales áreas de investigación en la producción de H<sub>2</sub> en México [54].**

La búsqueda de obtención de gas hidrógeno en México se puede ver reflejado en las principales áreas mostradas en la Figura 5. Mediante procesos biológicos y desechos encabeza con un 40.4%, seguido de combustibles convencionales y no convencionales (CO y catálisis) con 22.4%, fotocatalisis y fotoelectrocatalisis con 14.1%, sistemas y controles con 12.2%, estudios teóricos y termodinámicos con 7.7% y electrólisis con 3.2% [60]. Según datos de la Agencia Internacional de la Energía, el H<sub>2</sub> presenta una producción mundial de 40 millones de toneladas anuales. Se han considerado como rutas de obtención de combustibles alternativos como el gas de H<sub>2</sub> por medio de reciclaje de residuos plásticos por pirólisis catalítica. Teniendo altas perspectivas de escalamiento con la ventaja de ser una tecnología flexible con los materiales poliméricos utilizados [61][62].

## II.5 Catálisis

Dentro de la cinética química, la cual estudia la velocidad y el mecanismo de las reacciones, se encuentra un fenómeno en el que estas reacciones son aceleradas por medio de un catalizador [63]. A este fenómeno se le denomina catálisis, descrito por primera vez como fuerza catalítica en 1835 por el químico sueco Jons J. Berzeleius, quien descubrió el efecto que tenía un sistema reactivo en presencia de una sustancia, la cual era capaz de modificar la velocidad de las reacciones [64]. La catálisis implica reemplazar las etapas lentas por etapas más rápidas. Para que esto suceda es necesario contar con un catalizador, el cual afecta y modifica la velocidad de una reacción, pero al final permanece sin cambio, promoviendo un mecanismo distinto. La modificación de la reacción se observa en una disminución o aumento de energía de activación medida durante su transformación química, la cual es la barrera energética que separa los reactivos de los productos, denominada como energía de activación. La velocidad de reacción depende de esa energía de activación a través de la constante de velocidad ( $k$ ). Esta constante de velocidad depende también de la temperatura y la forma matemática de representarla es a través de la llamada ley de Arrhenius [63]. Existen dos principales clasificaciones en catálisis de acuerdo a las condiciones en la que se llevan a cabo, las cuales son catálisis heterogénea y homogénea. En la catálisis heterogénea se estudian los fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando un material (catalizador) actúa sobre otras sustancias (reactantes) que se le aproximan a su campo de fuerzas superficiales externas, afectando en ellas su velocidad (actividad) y dirección (selectividad) de transformación. El catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactantes y productos [65]. Los catalizadores heterogéneos suelen estar soportados, esto significa que el catalizador se encuentra disperso en un segundo material, lo que mejora sus propiedades térmicas y mecánicas. El soporte es más que una superficie sobre la que se

transmite el catalizador para aumentar el área superficial ya que ambos interactúan para favorecer la selectividad de un proceso. En la catálisis homogénea el catalizador está presente en la misma fase que sus reactantes. Las reacciones suelen ser selectivas y con rendimientos elevados en el producto deseado. En fase líquida presentan limitaciones de temperatura y presión para su aplicación comercial, además de problemas en la separación del catalizador de los productos de reacción [66].

## **II.6 Catalizadores Heterogéneos**

Hay cuatro características importantes que integran a los catalizadores heterogéneos; fase activa, promotor, soporte y estabilidad. La fase activa es la responsable de la actividad catalítica, generalmente se usan metales u óxidos, o la combinación de ambos. En ella se debe distinguir entre dos tipos de catalizadores, los soportados y los másicos. Los catalizadores soportados en su mayoría utilizan un metal como la fase activa, el cual interactúa directamente con el soporte, por lo que a la reacción catalítica proporciona una adecuada área de contacto. Mientras que los másicos están constituidos exclusivamente por fases activas [66]. El promotor es la sustancia que mejora el desempeño de un catalizador en pequeñas cantidades, ya sea en la actividad, selectividad o estabilidad. Existen dos tipos de promotores, texturales y electrónicos. Los primeros contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y los electrónicos aumentan la actividad [67]. Los estudios de promotores más detallados han sido posiblemente los que se refieren a los catalizadores de hierro para la reacción de síntesis de amoníaco. Se ha encontrado que la adición de  $Al_2O_3$  evita la reducción (por sinterización) en el área superficial durante el uso del catalizador, y proporciona una mayor actividad durante un tiempo más prolongado. Se cree además que algunos promotores

también aumentan el número de centros activos, haciendo que la superficie catalítica sea más activa [68]. Los promotores están diseñados para ayudar al soporte o al componente activo. En toda catálisis heterogénea el soporte es utilizado para optimizar sus propiedades catalíticas. Generalmente el promotor es muy poco activa en la reacción de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo principal es extender el área del agente activo [66]. Debe tener gran resistencia mecánica y térmica para soportar las condiciones extremas en las que se lleven a cabo la reacción [67]. Las habilidades de un material para actuar como un catalizador, dependen de su naturaleza química. Los catalizadores sólidos suelen ser porosos por lo que resultan efectivos para su actividad y las propiedades geométricas de los poros pueden afectar a la velocidad total de la reacción.

Existe una recopilación de los catalizadores sólidos y de las reacciones, lo cual condujo a Roginski a proponer una relación entre sus propiedades electrónicas y catalíticas (Tabla 3) [69]. Por lo tanto, los catalizadores heterogéneos se pueden clasificar como metálicos, óxidos aislantes, óxidos y sulfuros semiconductores. Los catalizadores de metales de transición son buenos para las reacciones que involucran hidrógeno e hidrocarburos, debido a que estas sustancias se absorben fácilmente sobre la superficie de estos metales [64]. Puesto que estos son conductores, el paso de quimisorción catalítica, que consiste en un intercambio electrónico entre el metal y el adsorbato. Los catalizadores óxidos aislantes se caracterizan por ausencia de conductividad, por lo que los excluye de catalizadores conductores y semiconductores. Las reacciones en las que este tipo de catalizador es mayormente utilizado son en deshidratación, ruptura, polimerización, alquilación e isomerización. Mientras que, los óxidos y sulfuros semiconductores, son caracterizados por

su conductividad, la cual es despreciable a bajas temperaturas, pero se incrementa drásticamente con el aumento de esta.

**Tabla 3. Recopilación de catalizadores sólidos y reacciones (Roginski) [54].**

<b>Tipo de solidos</b>	<b>Reacciones</b>	<b>Catalizador</b>
Conductores	Hidrogenación Deshidrogenación Hidrólisis (Oxidación)	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
(Semiconductores) Óxidos y Sulfuros	Oxidación Deshidrogenación Desulfuración (Hidrogenación)	NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> , WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub>
Aislantes (Óxidos)	Deshidratación	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO
Ácidos	Isomerización Polimerización Craqueo Alquilación	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

La capacidad de intercambio electrónico con las especies adsorbidas, permite una excelente efectividad para el mismo tipo de reacciones que se presentan con catalizadores metálicos. También cabe destacar que son menos susceptibles al envenenamiento [65]. Una de las grandes ventajas de catalizadores sólidos es su bajo costo en la atención de la materia prima y en sus procesamientos.

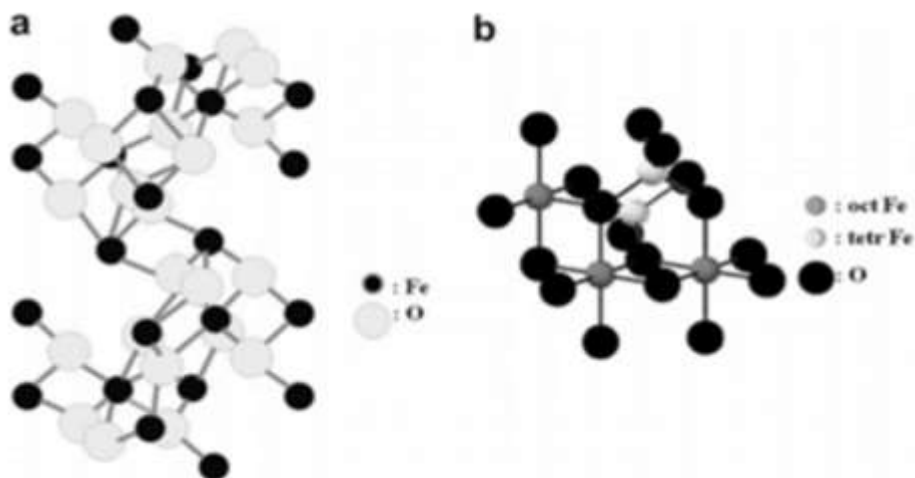
## II.7 Óxidos de Hierro

En los últimos años se ha tomado gran importancia a los óxidos metálicos y en particular a los óxidos de hierro, gracias a sus bajos costos en materia prima, producción y operación. El hierro como metal de transición, tiene la capacidad de formar diversos compuestos oxidados, algunos de los cuales han sido usados por la humanidad desde tiempos muy lejanos. Un ejemplo muy claro es la hematita que fue el primer óxido de hierro descubierto por el hombre en la época clásica, ya que era utilizado para la fabricación de cerámica negra y principalmente pigmentos para pinturas rupestres. Sus propiedades físicas como paramagnetismo, buenos aislantes y semiconductores han sido factibles para realizar diversas investigaciones en la actualidad. Se han incrementado los estudios en métodos de síntesis, esto permite conocer sus diferentes formas, tamaños y distribución de las partículas. Son conocidas las aplicaciones de la hematita en la industria de las pinturas y como agente para pulimentar. Recientemente, se ha investigado y encontrado diversas aplicaciones médicas, biomédicas, tecnológicas e industriales [70,71]. Existen otros tipos de óxidos de hierro en la naturaleza, de los cuales los principales son: Wustita ( $\text{FeO}$ ), Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [72].

### II.7.1 Hematita

La hematita conocida también como óxido de hierro especularita u oligisto cuya fórmula química es ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) tiene una masa de 70% Fe y 30% de O, es trigonal del tipo de Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con parámetros de Red  $a_0 = 5,038 \text{ \AA}$  y  $c_0 = 12,272 \text{ \AA}$ . [73]. Este material tiene propiedades paramagnéticas y propiedades como aislante eléctrico [74]. Es adsorbente, cuenta con buena resistencia a la acción de ácidos y bases, así como la acción del calor y los

rayos ultravioleta. Su color característico es marrón rojizo, pero se pueden obtener diferentes gamas de colores por lo que se mezclan con sílice, alúmina y óxido de calcio. Los pigmentos de mejor calidad tienen un elevado contenido de partículas laminares. La acción protectora está asociada al empaquetamiento de las laminillas en la película de pintura, formando capas traslapadas. Esta distribución retrasa la penetración de la humedad y de las sustancias corrosivas como los iones cloruro y sulfato [75]. En hematita los iones de oxígeno están en una disposición hexagonal compacta, con iones de Fe(III) que ocupan sitios octaédricos. En magnetita los iones de oxígeno están en disposición compacta cúbica [73,74].



**Figura 6. Estructuras de hematita (a) y magnetita (b) [73].**

La hematita es uno de los catalizadores más utilizados por lo cual tiene diferentes aplicaciones a nivel médico, tecnológico e industrial. El uso para pinturas y barnices es muy amplio debido a su buena resistencia. Es un buen protector para interiores y exteriores en piezas metálicas. Se utiliza para pulir vidrio, metales preciosos y diamantes [74].

## II.8 Alúmina

La alúmina es considerada como uno de los materiales de soporte más tradicionales en catálisis heterogénea [76]. Utilizada en numerosos procesos catalíticos industriales como la industria automotriz y petróleo [77, 78]. Las propiedades texturales, en áreas superficiales, volumen y distribución de poro provocan que posea una combinación favorable para el óxido [79]. La alúmina presenta una variedad de fases, las cuales dependen de hidróxido u oxidohidroxido precursor y las condiciones de su descomposición térmica, es decir,  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\beta$ -,  $\chi$ -,  $\kappa$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -, y  $\alpha$ -alumina [80]. Por lo que, las propiedades de la fase activa dependen principalmente de la forma del precursor utilizado. De los métodos existentes para la obtención de este material son; proceso Bayer, precipitación por neutralización, lixiviación ácida y básica de aluminio metálico, y ruta sol gel [81]. Las diferencias en la estructura cristalina de la alúmina sufren cambios cuando es utilizada como soporte [82],[83]. Las fases de alúmina tienen dos categorías amplias en cuanto a arreglos de oxígeno; cúbico centrado en las caras (FCC) o hexagonal de paquete cerrado (HCP). Las estructuras  $\text{Al}_2\text{O}_3$  basadas en FCC embalaje de oxígeno incluyen  $\gamma$  (cúbico),  $\delta$  (monoclínico), y  $\theta$  (entre tetragonal y ortorrómbica), mientras que las estructuras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  basadas en HCP, son representado por fases  $\alpha$  (trigonal),  $\kappa$  (ortorrómbica), y  $\chi$  (hexagonal) [84-85]. La temperatura de calcinación tiene un fuerte efecto en el área superficial y moderadamente en el volumen del poro de la alúmina, en la que la superficie disminuye al aumentar la temperatura, teniendo efecto favorecedor de una mayor cantidad de los sitios ácidos fuertes, creando más defectos en su superficie [86]. Como soporte o parte de soporte de catalizadores metálicos la alúmina interviene en procesos como la isomerización, la deshidrogenación, cracking, desulfuración del petróleo, además de procesos de oxidación contaminantes [87].

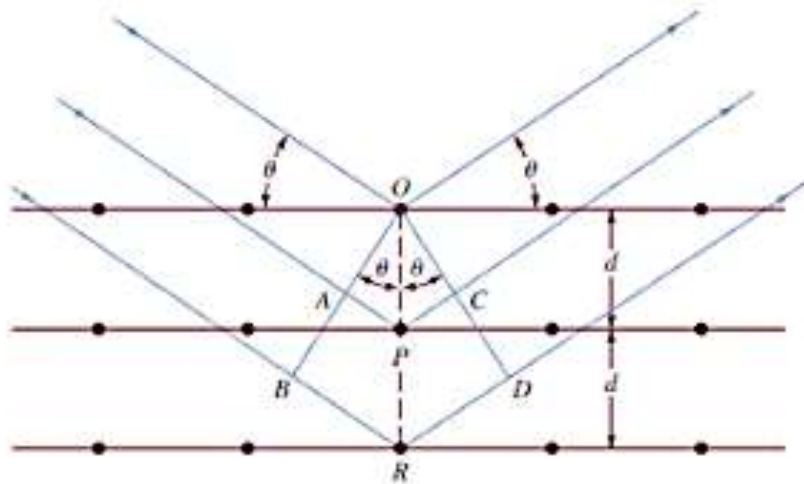
## II.9 Catalizadores soportados en alúmina

Para que un catalizador sea clasificado como soportado, este debe estar disperso sobre la superficie interna de los poros del soporte catalítico. La alúmina, sílica y carbón activado son los soportes comúnmente utilizados en dichas reacciones [66]. Los catalizadores soportados se encuentran en diferentes campos, tales como la industria petroquímica, refinación del petróleo, convertidores catalíticos e industrias de química fina. Estos materiales son preparados por tres procesos generales que son; mezclado, impregnación o precipitación. El más sencillo y económico de estos procesos es impregnación, por lo que es el más utilizado, además de que este tiene la facilidad y la capacidad de producir catalizadores con una determinada distribución del agente activo a lo largo del soporte que se esté utilizado en las reacciones [65]. Se han estudiado la variación de las propiedades superficiales a altas temperaturas en óxidos de metales de transición soportados en alúmina, para su utilización en reacciones catalíticas que involucren adsorción de gases, en la que se reporta que disminuye la capacidad para retener gases a medida que la temperatura se incrementa entre 600°C y 900°C y aumenta el tiempo de tratamiento, dado que disminuye su superficie específica y existe reducción en el tamaño de poros por cristalización [66].

Los catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  son eficaces para la degradación de tres colorantes azoicos con peróxido húmedo [88]. En la influencia de los parámetros estructurales y de preparación de los catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la tasa de producción y la calidad de los nanotubos de carbono, se descubrió que por la quema explosiva controlada (CEB) de compuestos precursores es el método más eficaz de preparación del catalizador con respecto a la velocidad de deposición y el rendimiento de NTC [89].

## II.10 Difracción de Rayos-X

La difracción de rayos X se utiliza para determinar la estructura cristalina y la distancia interplanar, los datos dados por esta técnica experimental nos arrojan un difractograma que, está formado por reflexiones (picos) que corresponden a las distancias entre planos de átomos. Además, de que un difractograma nos ayuda a identificar composiciones y a medir las dimensiones de las estructuras cristalinas, también es posible utilizarlo para determinar el tamaño de las partículas que generan las reflexiones de difractograma [90].



**Figura 7. Difracción de rayos-X por medio de un cristal.**

William H. Bragg y William L. Bragg, padre e hijo, demostraron la utilidad del fenómeno descrito por Max Von Laue, para obtener la estructura interna de los cristales [91]. En la cual describen la condición de difracción por la ecuación 1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ec. 1})$$

En la que se tiene longitud de onda ( $\lambda$ ), la variable  $2d$  que es la distancia interplanar,  $n$  el número entero (0,1,2,3) la cual son las sumas de los ángulos ( $AB+BC$ ), el ángulo entre el haz

difractado y la dirección original del haz [92]. Para el cálculo de parámetros de distancia interplanar, se requiere de los parámetros de red e índices de Miller (Ecuación 2).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Los índices de Miller símbolos ( $h^2 + k^2 + l^2$ ) se utilizan para identificar, ya sea, la posición de los puntos de la red, donde generalmente se encuentran átomos, las direcciones dentro y fuera de las celdas, así como para definir los planos formados por los átomos de una estructura dada [93].

### II.10.1 Ecuacion de Scherrer

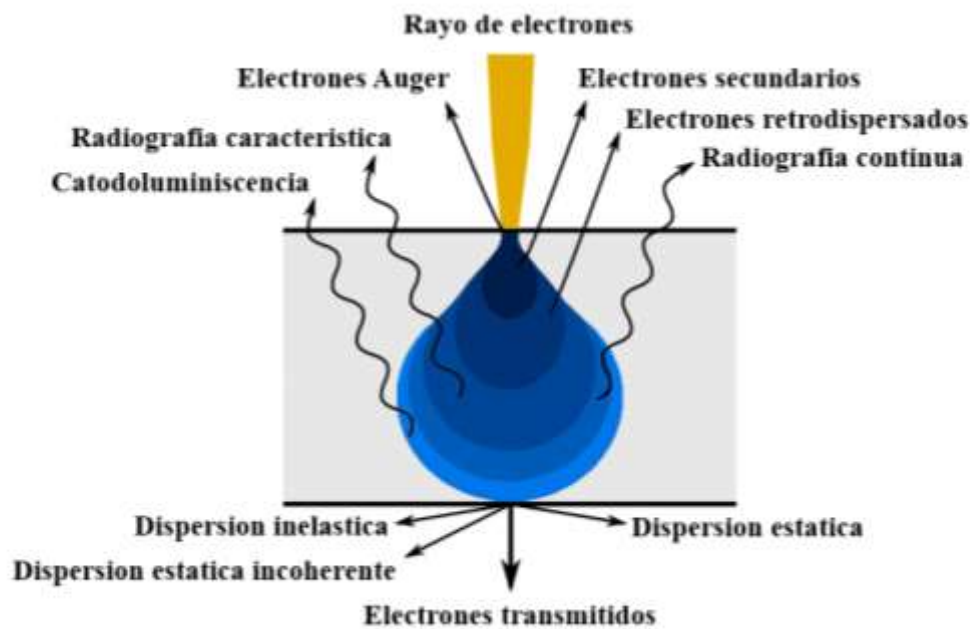
La cristalinidad de los metales se puede asociar a la existencia de arreglos de los átomos que forman pequeñas celdas [94]. La ecuación de Scherrer relaciona la forma de la reflexión de un plano de átomos y la dimensión del cristal en la dirección de ese plano a partir del ancho medio de pico máximo por sus siglas en inglés FWHM (Full width at half maximum) de cada uno de los difractogramas obtenidos de los materiales por la ecuación 3:

$$TPC = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde TPC es el tamaño promedio de cristal, k constante de forma 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de radiación de rayos-X,  $\beta$  es el ancho medio del pico de máxima intensidad experimental y  $\theta$  es el ángulo de difracción de la reflexión evaluada.

## II.11 Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, acrónimo del término en inglés Scanning Electron Microscopy) es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos heterogéneos en nanómetros (nm) a escala micrométrica ( $\mu\text{m}$ ) [96]. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza un rayo de luz para la observación de los materiales, SEM reemplaza la fuente de luz por una fuente de electrones finamente enfocado que producirán interacciones, y la energía que pierden estos electrones al chocar con el área o microvolumen a examinar provoca que otros electrones salgan despedidos (Figura 7). Esto permitirá obtener imágenes tridimensionales de alta resolución en un rango de magnificación entre 10 a 10000x de las superficies de distintos materiales [97].



**Figura 8. Interacción haz de electrones con la muestra, modelo "pera".**

Para que haya una interacción entre los electrones, es necesario que las muestras sean conductores de electricidad, si estas no lo son, se recurre a recubrimientos de grafito o de un metal, que, generalmente se utiliza oro para aportarles las propiedades conductoras. Los dos componentes principales de un SEM son la columna de electrones y la consola de control. La columna de electrones consta de un cañón de electrones y dos o más lentes de electrones, que influyen en las trayectorias de los electrones que viajan por un tubo de vacío. La base de la columna suele ser tomada con bombas de vacío que producen un vacío de aproximadamente  $10^{-4}$  Pa (aproximadamente  $10^{-6}$  torr, o aproximadamente una milmillonésima parte de la presión atmosférica). La consola de control consta de una pantalla de visualización de tubo de rayos catódicos (CRT), perillas, computadora, y teclado que controla el haz de electrones [97].

## **II.12 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos-X (EDS)**

La espectroscopía de rayos X se emplea para determinar las estructuras electrónicas y cristalinas de los materiales con análisis mediante la estimulación con rayos X. Hace uso de niveles energéticos, superando a los niveles energéticos de radiación ultravioleta, lo cual facilita una interacción veloz con los electrones y por ende la capacidad de penetrar las formaciones cristalinas [101]. Cuando los electrones ingresan e interactúan con el volumen bajo la superficie de la muestra, se desaceleran y la pérdida de energía del electrón se emite como fotón. Estos fotones permiten identificar los elementos ya que cada uno cuenta con fotones específicos permitiendo rayos X característicos [102].

### **II.13 Area superficial (BET)**

La adsorción física de gases es una técnica empleada para caracterizar las propiedades texturales de una muestra sólida. En definitiva, se determina su superficie, el volumen de poro y la distribución de los poros en función de su tamaño. Cuando la superficie de un sólido entra en contacto con una molécula de gas esta puede ser retenida por fuerzas atractivas. A medida que la presión del gas aumenta, se incrementa la probabilidad de contacto, de modo que, la cantidad de gas retenido aumentará también. A medida que aumenta la cantidad de gas adsorbido, se produce adsorción en multicapas en la superficie libre y en las paredes de los poros. Finalmente, la superficie se cubre totalmente y los poros se llenan [104]. El comportamiento de las isothermas de adsorción están descritas por un método desarrollado por S. Brunauer, P.H. Emmet y E. Teller (y colaboradores), quienes realizaron los primeros estudios durante las décadas de 1930 y 1940, publicando en 1938 la ecuación BET. El desarrollo de la ecuación BET permite calcular la cantidad de gas adsorbido a presiones variadas en sistemas de varias capas (multicapas) [103].

### **II.14 Cromatografía de gases**

El término de cromatografía engloba un conjunto de métodos físicos de separación basados en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una estacionaria y otra móvil. Estas técnicas se clasifican de acuerdo a la naturaleza de la fase móvil. Así, hablamos de cromatografía de gases (Gas Chromatography, GC), cromatografía líquida (Liquid Chromatography, LC) o cromatografía de fluidos supercríticos (Supercritical Fluid Chromatography, SFC). La cromatografía de gases fue desarrollada hace 5 décadas, la cual se empleó inicialmente para compuestos volátiles que no se descompusieran al

calentarse, pero en la actualidad esta técnica se ha extendido a polímeros que al calentarse producen monómeros volátiles [111]. El principio cromatógrafo es por medio de la ecuación de Van Demter que describe la dependencia de la difusión del soluto por la columna, la velocidad de elución y los caminos por la fase estacionaria [105]. La muestra se volatiliza y posteriormente se inyecta en la cabeza de la columna cromatografía, por lo que la muestra necesita ser volátil y térmicamente estable. Los flujos de gases inertes como He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> produce la elución, aunque el tipo de gas va de acuerdo al tipo de detector. De manera general, se cuenta con un gas portador (que contiene fase móvil), reguladores de presión, filtros de oxígeno y humedad (indican la presencia de O<sub>2</sub>), inyector, columna cromatografica (dentro del horno) , detector con sistema para control de la temperatura, sistema de receptor, procesador y de almacenamiento de la información, registrador o un monitor [106].

### III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### III.1 Síntesis de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3$ ácida, neutra y básica.

Para llevar a cabo la síntesis de los materiales se pesó y colocó los soportes de alúmina ácida (Sigma-Aldrich 199966)  $\text{pH}: 4.5 \pm 0.5$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , alúmina neutra (Sigma-Aldrich 199974), alúmina básica (Sigma-Aldrich 199443)  $\text{pH}: 9.5 \pm 0.5$ , individualmente en una canoa de porcelana (VWR Combustion Boat 12 mL, VWR North American Cat.No.89037-984). Posteriormente se agregaron 5ml de agua destilada sobre la alúmina, seguido se agregó  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (CAS 7782-61-8 Sigma-Aldrich 216828), el cual se mezcló hasta generar una sola fase. Posteriormente, se dejó reposar la mezcla en estufa a una temperatura de  $110^\circ\text{C}$  durante 24 horas, para remover la humedad. Una vez seca la muestra, la canoa y su contenido se colocarán dentro de un tubo de cuarzo el cual se encuentra en posición horizontal dentro de un horno electrónico de alta temperatura marca Thermo Scientific modelo Lindberg Blue M (Figura 9). Posteriormente, se calcificó la mezcla a  $600^\circ\text{C}$  durante 1 hora con un flujo de  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$  de aire ultra seco (Infra  $\text{O}_2$  19.5 – 23.5%/  $\text{N}_2$ , CAS 132259-10-0). Por último, se recuperó la mezcla de la canoa y se envasó adecuadamente.



**Figura 9. Horno eléctrico tubular marca Thermo Scientific Lindberg Blue**

### III.2. Difracción de rayos-X

Mediante la técnica de caracterización DRX se obtuvieron los resultados para identificar las especies y fases cristalinas presentes. Las muestras sintetizadas se obtuvieron en un difractómetro marca Rigaku SmartLab del IPICYT-LINAN (Figura 9), que posee una fuente de radiación proveniente de la línea CuK (40 kV, 20 mA) de  $\lambda = 0.154$  nm. Posteriormente, se fijan los intervalos de medición en  $2\theta$  ( $20^\circ$  a  $100^\circ$ ) y se mueven gradualmente de 0.3 grados cada 0.5 segundos y al mismo tiempo que el haz monocromático de rayos-X incide sobre la muestra. Mediante los difractogramas de las muestras se observaron los picos característicos pertenecientes a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para identificar las fases. Adicionalmente, se calculó el tamaño promedio de cristal por medio de la ecuación de Scherrer, a partir del ancho medio de pico máximo para la fase de b- $\text{Al}_2\text{O}_3$  se tomó al pico [440] y para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [104] de cada uno de los difractogramas obtenidos de los materiales.



**Figura 10. Difractómetro (Rigaku SmartLab) con una fuente de radiación proveniente de la línea  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 20 mA) de  $\lambda = 0.154$  nm.**

### III.3. Microscopía electrónica de barrido

Este instrumento nos permitió la observación de comportamiento de las superficies y caracterización de los materiales de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ . Las micrografías de las muestras de los materiales se determinaron en el microscopio electrónico de barrido, ESEM FEI QUANTA 200 (Figura 10) del IPICYT-LINAN con un voltaje de 20 kV a 25 kV. Se determinó el tamaño promedio de partícula mediante el programa Image J y desviación estándar mediante el programa OriginPro.



**Figura 11. Microscopio electrónico de barrido ESEM FEI QUANTA 200 con cámara interna y portamuestra de SEM.**

### III.4. Espectroscopía por dispersión de energía

La muestra se estimula con un haz de electrones dentro de un microscopio de barrido para producir rayos-X característicos de cada átomo. Este equipo nos permitió identificar la composición elemental de cada una de las muestras. Los espectros por EDS se determinan en un microscopio electrónico de barrido ESEM FEI QUANTA 200 con un voltaje de 20 kV a 25 kV, el cual tiene acoplado un detector de rayos-X característicos.

### III.5. Área superficial por método BET

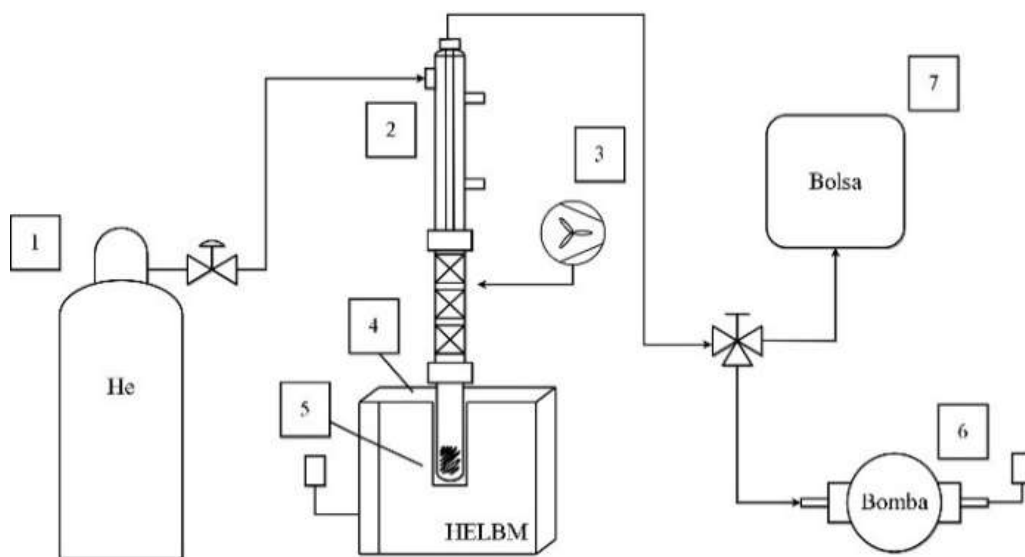
La determinación del área superficial de todos los catalizadores soportados en alúmina con diferente acidez, se obtuvo por el método de BET. El área superficial de los óxidos de metales de transición se determina pesando exactamente una muestra de 200 mg, se le da un pretratamiento de desgasificación a 250 °C durante 2 horas en atmosfera de nitrógeno (Figura 12). La medición se realiza en un analizador “Micromeritics Tristar 3000” de UABC-FCQI., (Figura 12). Los isotermas se llevaron a cabo con nitrógeno líquido a -196°C, en un rango de 0.05 a 0.99 P/Po. Se utilizó el método BET para determinar el área superficial a partir de los datos de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>, teniendo como temperatura la del punto de ebullición normal de N<sub>2</sub>= -196 °C, con el cual se obtienen los valores de área de acuerdo con el método experimental de Brunauer-Emmett-Teller (BET).



**Figura 12. Micromeritics Tristar 3000 de UABC-FCQI.**

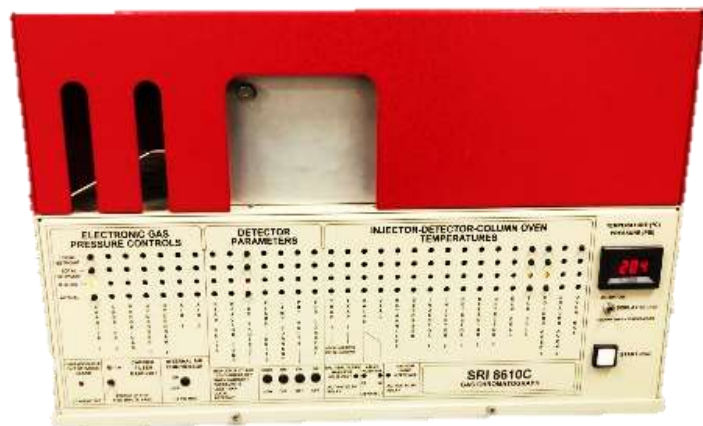
### III.6. Actividad Catalítica.

La producción catalítica de hidrógeno a partir de PEAD se llevó a cabo en un sistema de reacción semidiscontinuo, como se presenta en la Figura 13. Los sistemas catalíticos  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ , y sin catalizador se introducen individualmente en un tubo de borosilicato 19/22 (tudor scientific Belvedere S.C), el cual se ubica dentro de un horno eléctrico en posición vertical marca Thermo Scientific modelo Lindberg Blue M (HELBM). Previamente al proceso se aplica vacío con una bomba (Welch ChemStar 1400N VACUUM PUMP Por Corrosive Gases) para eliminar  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  dentro del sistema, y se conectó para la recolección de gases una bolsa (Tedlar Bag SKU:24655).



**Figura 13. Sistema de reacción semidiscontinuo con gas acarreador helio (1), columnas de doble reflujo (2) con ventilador para enfriar las columnas (3), horno eléctrico (4), catalizador con PEAD (5), bomba de vacío (6) conectado a una bolsa (7) para la recolección de los gases del sistema de reacción.**

Para determinar la producción de  $H_2$ , se pesó 1 g de PEAD comercial con una relación de catalizador de  $Fe_2O_3$  de 20 % p/p, se lavó y secó por 30 min a una temperatura de  $100^\circ C$  y posteriormente se montó al sistema de reacción. La reacción se evaluó en el intervalo de temperaturas de  $400^\circ C$  a  $600^\circ C$ , se tomó una muestra cada 15 min de reacción hasta llegar a 1 hora de reacción. El sistema de reflujo de doble columna (Figura. 13 núm. 2) se enfría con aire para estabilizar los gases producidos (Figura. 13 núm. 3). Los gases producidos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases (GC) marca SRI-8610C con ayuda de una columna de Alltech Washed Molesieve 5A 80/100  $6' \times 1/8'' \times 0.085''$  (Figura 14) . Las condiciones del cromatógrafo son las siguientes; la temperatura de columna  $50^\circ C$  y detector  $120^\circ C$ . La toma de la muestra se inyectó de forma manual en una jeringa de 1 mL. Las áreas bajo la curva y tiempos de retención se estandarizaron usando un estándar Scott Mini-Mix 1 % mol de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno molecular, metano, oxígeno mezclados en nitrógeno ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  y  $O_2$  en  $N_2$ ) en ese orden.



**Figura 14. Cromatógrafo de gases (GC) SRI-8610C con columna Alltech Washed Molesieve 5A 80/100  $6' \times 1/8'' \times 0.085''$  columna SS).**

Los cálculos estequiométricos arrojaron que las áreas de referencia de H<sub>2</sub> (0.3365) y CH<sub>4</sub> (14.4965) corresponden a 6.95x10<sup>-6</sup> moles. Se calculan los moles de reacción experimental de H<sub>2</sub> (ecuación 4) y CH<sub>4</sub> (ecuación 5) una vez obteniendo las áreas mediante cromatografía de gases.

$$\text{Moles de reacción experimental } H_2 = \left( \frac{(\text{Área } H_2)(6.95 \times 10^{-6})}{0.3365} \right) \quad (\text{Ec.4})$$

$$\text{Moles de reacción experimental } CH_4 = \left( \frac{(\text{Área } CH_4)(6.95 \times 10^{-6})}{14.4965} \right) \quad (\text{Ec.5})$$

Los rendimientos están calculados en función con el máximo de hidrógeno (ecuación 6) y metano (ecuación 7) que pueden ser obtenidos de acuerdo a 1 g de PEAD, el cual se reporta en 14.21 % H y 85.79 % C [18].

$$\%H_2 = \left( \frac{\text{Moles de reacción experimental de } H_2}{0.071296 \text{ mol de } H_2} \right) * 100 \quad (\text{Ec.6})$$

$$\%CH_4 = \left( \frac{\text{Moles de reacción experimental de } CH_4}{0.0384 \text{ mol de } CH_4} \right) * 100 \quad (\text{Ec.7})$$

## IV.RESULTADOS Y DISCUSION

### IV.1 Difracción de Rayos-X

Mediante la técnica de DRX se identificó las fases cristalinas presentes en las muestras sintetizadas. En la Figura 15 se presentan los patrones de difracción por DRX de los materiales sintetizados en este trabajo ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), así como los patrones de difracción de referencia identificados a partir de las bases de datos cristalográficos ICSD [99] y JCPDS-ICDD [100]. Para las fases  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; en la tarjeta 87-1166 se identificaron las señales características de ( $24.14^\circ$ ), ( $33.15^\circ$ ), ( $35.63^\circ$ ), ( $49.46^\circ$ ), ( $54.07^\circ$ ), ( $62.43^\circ$ ), ( $64^\circ$ ) que corresponden a los planos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) y la tarjeta 010 0425 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en ( $37.60^\circ$ ), ( $39.49^\circ$ ), ( $45.86^\circ$ ), ( $67.03^\circ$ ), ( $85.01^\circ$ ) correspondientes a los índices de Miller (311), (222), (400), (440), (444) respectivamente.

De acuerdo a la Figura 15 se puede observar ligeras modificaciones en la cristalinidad de los materiales conforme el pH. Esto se puede ver reflejado en los tres picos más intensos de cada uno de los materiales sintetizados del difractograma generado ( $2\theta=33.15^\circ$ ,  $35.94^\circ$ ,  $67.03^\circ$ ) los planos (104), (400) y (440) en las que se observa una mayor intensidad en el material con pH básico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ). Para determinar el TPC se utilizó el pico más intenso de cada fase presente en el patrón de difracción para cada una de las muestras, siendo el pico correspondiente al índice (104) y para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (440). Para la realización de estos cálculos se utilizó la ecuación de Scherrer (ver ecuación 3), en la que establece que el tamaño de cristal es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, los cuales los resultados obtenidos son demostrados en la Tabla 4.

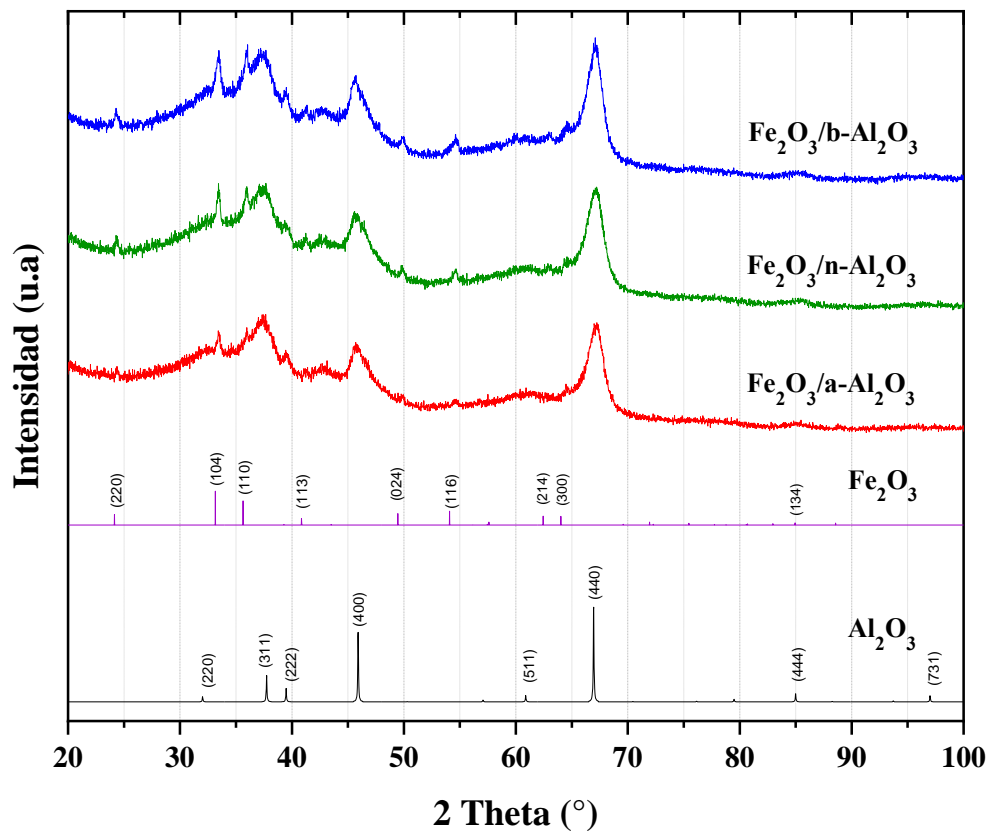


Figura 15. Difractograma de rayos-X de los catalizadores a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y c) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 4. Resultados obtenidos mediante DRX y tamaño de cristal.

Fase	Posición de Pico (°)	FWHM (u.a.)	Tamaño de cristalito (nm)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /a	33.42	0.36414	22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /n	33.42	0.36836	22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b	33.41	0.53516	15
a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.98	2.31556	11
n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.92	2.43094	10
b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.98	1.57481	12

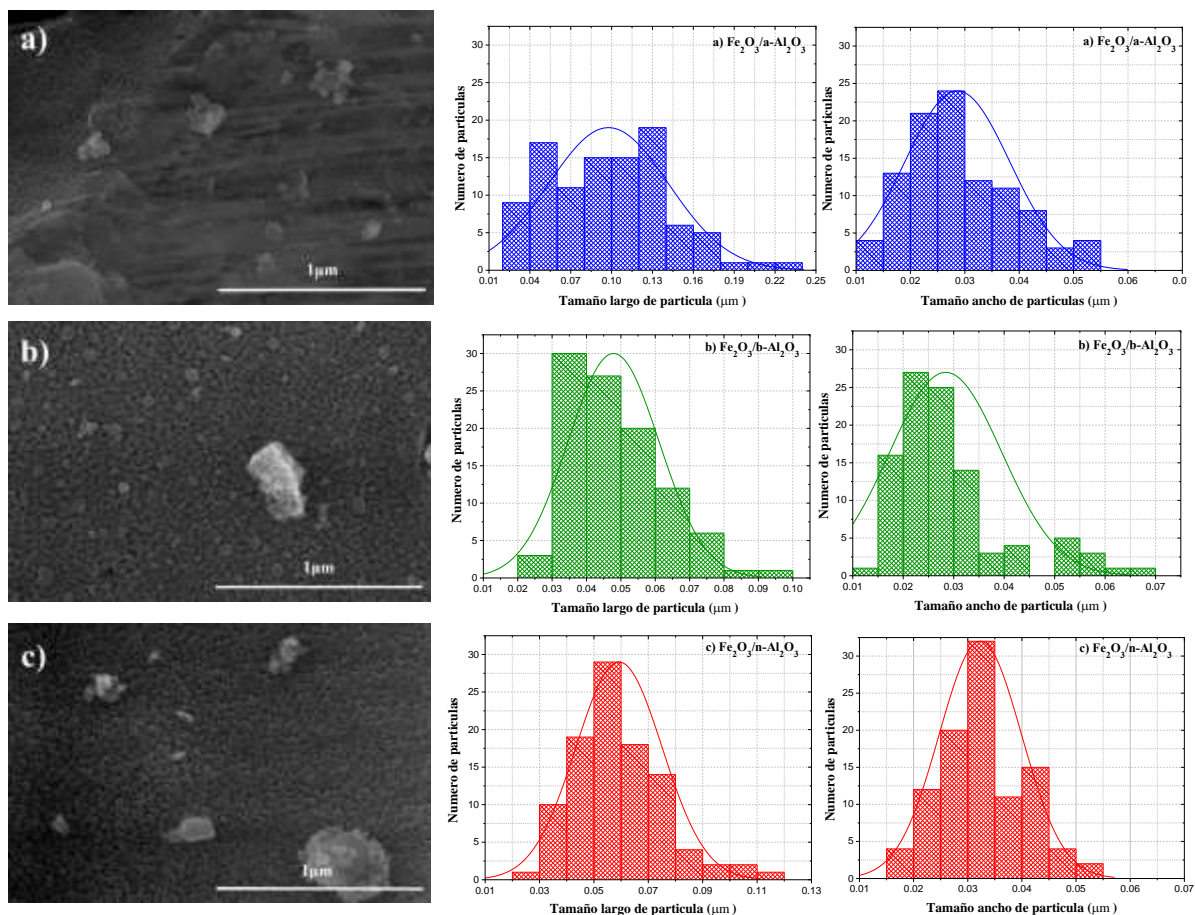
La fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presenta baja intensidad de señales debido a la proporción 5% m/m con respecto a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por otra parte,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muestra señales anchas y poco intensas debido a su baja cristalinidad. Además, en base a los resultados obtenidos en la medición de tamaño de cristal de la Tabla 4, se observa el ensanchamiento de la señal más intensa del material de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b}$  del pico ( $2\theta=33.41$ ), por consecuencia se tiene un menor tamaño de cristal con 15.49 nm en comparación con las fases de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a}$  con un tamaño de 22.77 nm y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n}$  con un tamaño 22.51 nm. Para las fases de alúmina se reporta un pequeño aumento de tamaño en la estructura b- $\text{Al}_2\text{O}_3$  del material de alúmina comercial con un tamaño de 6.04 nm. No se encontraron otras señales que no correspondan a los materiales de óxido de hierro y óxido de aluminio, por lo que se descarta alguna otra fase cristalina.

#### IV.2 Microscopía electrónica de barrido.

Para determinar el tamaño de partícula y estudiar la morfología de los catalizadores se realizaron 100 mediciones utilizando el software ImageJ en las que se midió longitud de ancho y largo para cada una de las muestras. En la Figura 16 se muestran las imágenes de SEM para los materiales (a1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , y (c1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a}-\text{Al}_2\text{O}_3$  con sus respectivos histogramas las cuales muestran la distribución de tamaños de largo (a2) por ancho (a3) a escala micrométrica..

**Tabla 5.** Tamaños promedio de partícula de los catalizadores.

Catalizadores	Tamaño promedio de largo x ancho (nm)
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a}-\text{Al}_2\text{O}_3$	$97.73 \pm 0.044 \times 28.62 \pm 0.0009$
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b}-\text{Al}_2\text{O}_3$	$47.87 \pm 0.013 \times 28.92 \pm 0.011$
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n}-\text{Al}_2\text{O}_3$	$59.23 \pm 0.015 \times 32.32 \pm 0.0076$

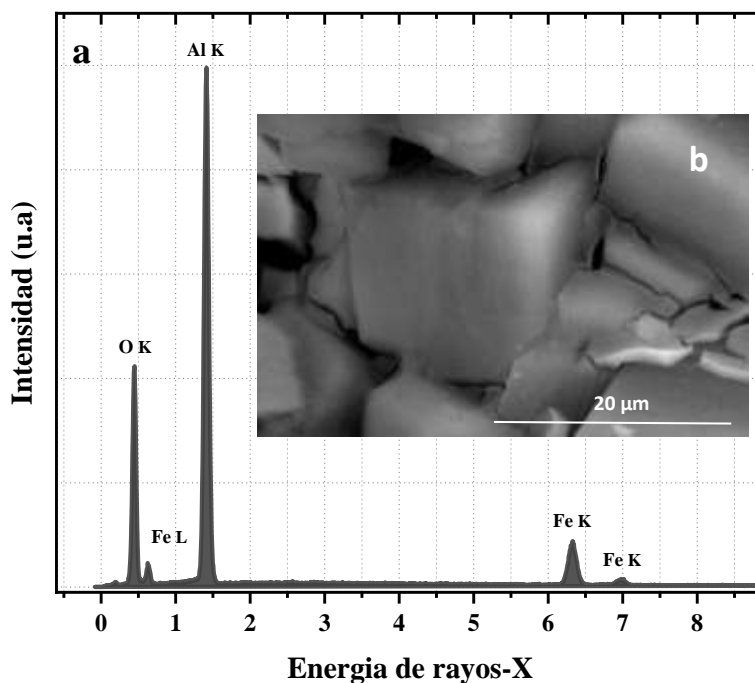


**Figura 16. Micrografías por SEM de las muestras a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  y c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$  junto a sus histogramas de distribución de tamaño de ancho y largo de partícula.**

La distribución de tamaños es variada, en las que se observan cambios de la estructura de las partículas medidas. En la muestra  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$  se observan partículas con estructura de conitos más alargadas con un tamaño promedio de partícula de  $(97.73 \pm 0.044 \times 28.62 \pm 0.0009)$  nm. Para la muestra de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  se observan partículas ovaladas amorfas con un tamaño promedio de partícula de  $(47.87 \pm 0.013 \times 28.92 \pm 0.011)$  nm y la muestra  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$  las partículas muestran una figura no definida con una unión en los laterales de manera amorfa con un tamaño promedio de partícula de  $(59.23 \pm 0.015 \times 32.32 \pm 0.0076)$  nm.

### IV.3. Espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía.

Los resultados de la composición elemental de los catalizadores  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  fueron obtenidos por EDS, de los cuales los espectros se muestran en las Figura 17, 18 y 19. El análisis elemental por EDS detectó O, Al y Fe para los tres materiales catalizadores. De acuerdo con lo anterior, en la Figura 17, 18, 19 correspondientes a los catalizadores se identificaron las señales de O a 0.515 keV, Al a 1.48 keV y Fe a (0.68, 6.43 y 7.06) keV. Los porcentajes elementales de las diferentes zonas arrojan buena correspondencia con los elementos químicos esperados (Tabla 6). Adicionalmente, no se encontraron remanentes de reacción o contaminantes en los materiales.



**Figura 17. Espectro por EDS del análisis elemental del material catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$  (a) y su correspondiente micrografía por SEM de ES a escala de 20 μm (b).**

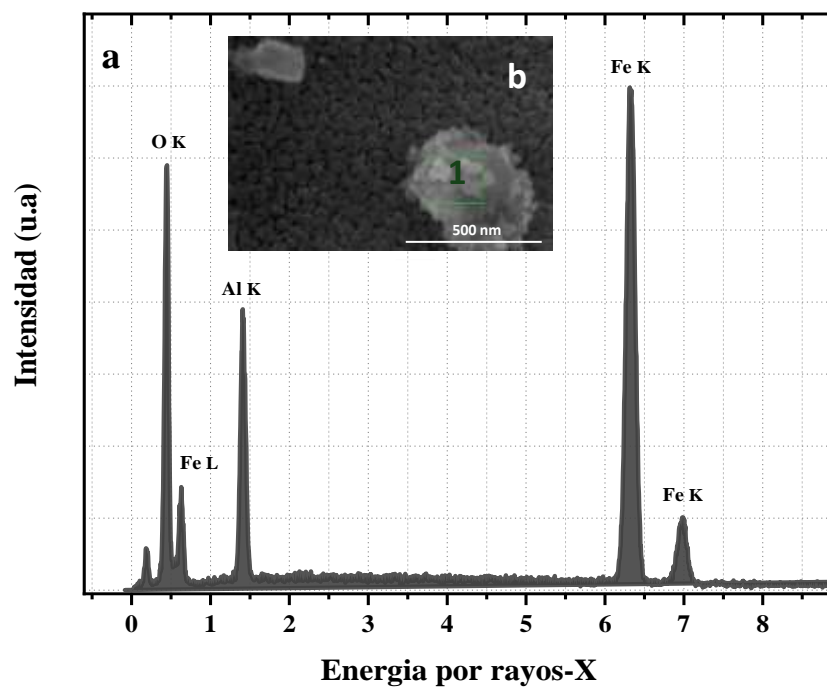


Figura 18. Espectro por EDS del análisis elemental del catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$  (a) y su correspondiente micrografía por SEM por ES a escala de 500 nm (b) en zona (1) .

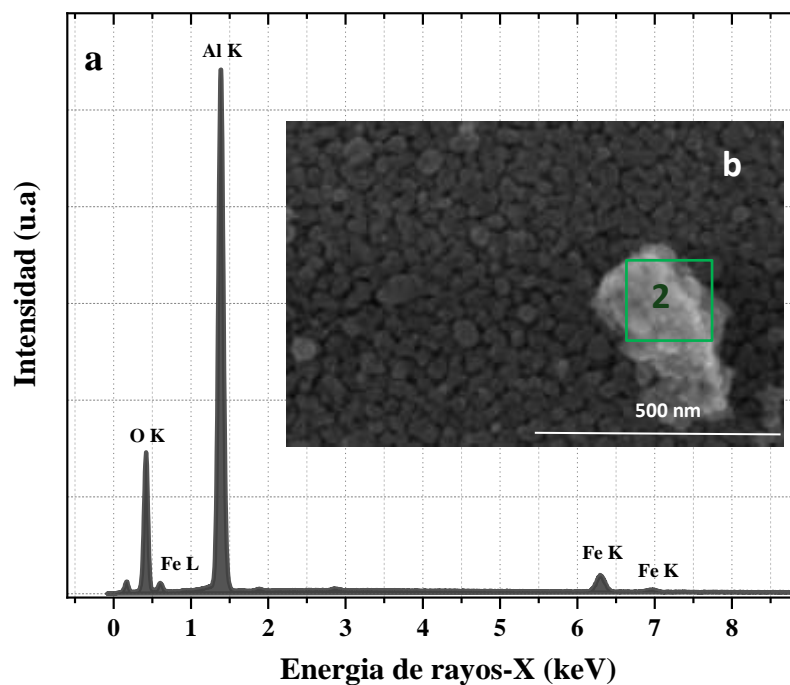


Figura 19. Espectro por EDS del análisis elemental del catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  (a) y su correspondiente micrografía por SEM por ER a escala de 500 nm (b) en zona (2).

**Tabla 6.** Composición elemental en porcentaje en peso (PEP) y porcentaje atómico (PEA) del catalizador soportado  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ .

Catalizador	Elementos	PEP %	PEA %
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3</math></b>	O	47.3±1	61.7 ± 1
	Al	46.4± 14	35.8 ± 5.21
	Fe	6.17± 17	2.3± 2.5
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3</math></b>	O	49.3±4.1	63.3 ± 2.8
	Al	45.8± 1.2	34.9 ± 1.7
	Fe	4.7± 0.8	1.7± 0.1
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3</math></b>	O	50.9±0.9	64.4 ± 0.6
	Al	45.6± 0.2	34.3 ± 0.3
	Fe	3.4 ± 0.5	1.2 ± 0.4

#### IV.4. Área superficial por método BET

Se utilizó el método BET para determinar el área superficial de los materiales estudiados. Las isotermas de adsorción-desorción de los materiales medidos corresponden a isotermas del tipo (IV) que concuerda a la distribución de tamaños de poro obtenidos, ya que se tiene materiales macroporosos (>50nm). En la Figura 20, 21, 22 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  con histéresis de tipo H3 de los materiales sintetizados  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ . En la Tabla 7 se presentan los datos de la medición de área superficial por el método BET; donde  $S_{\text{BET}}$  es área superficial,  $S_{\text{Lang}}$  es monocapa,  $V_p$  es volumen de poro y  $D_p$  es diámetro de poro de los catalizadores  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ .

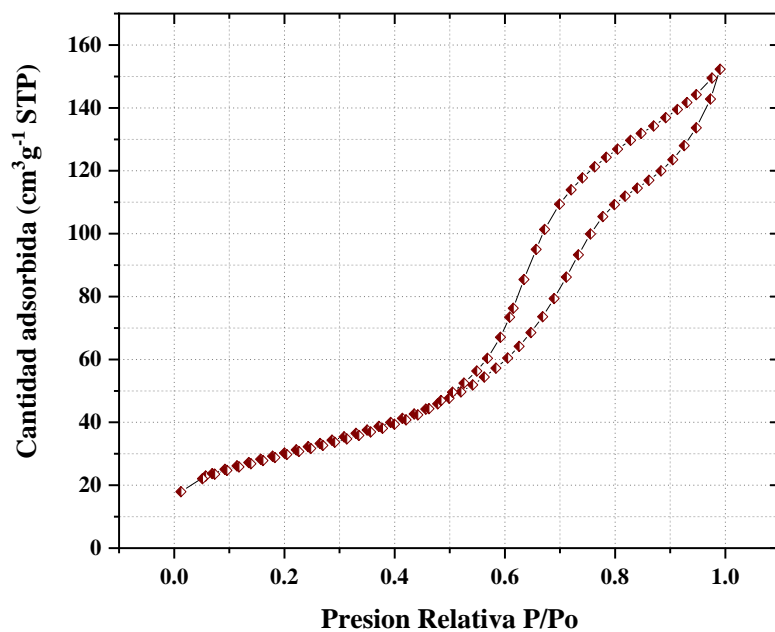


Figura 20. Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (tipo IV) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ .

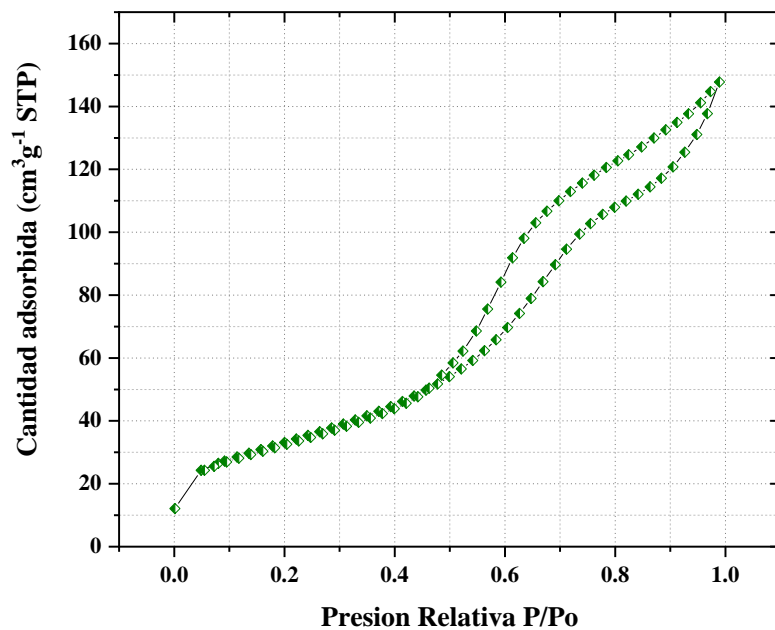
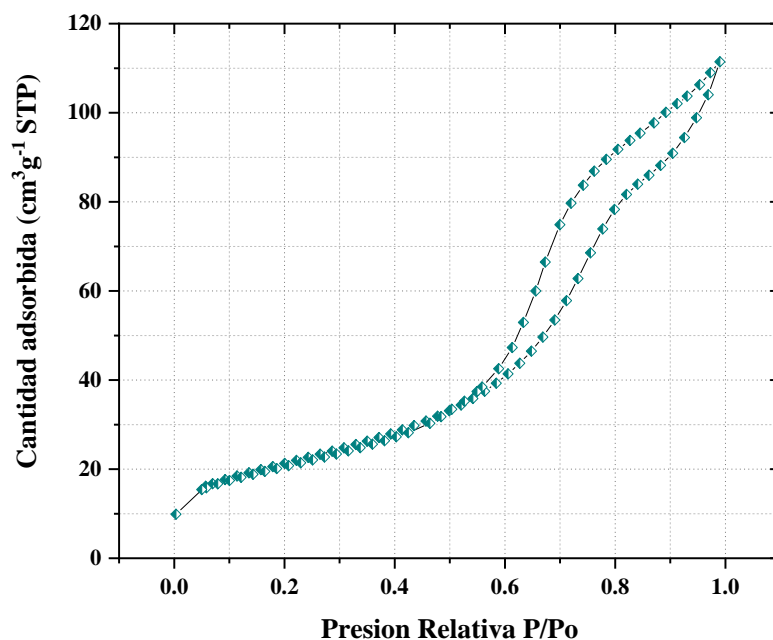


Figura 21. Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (tipo IV) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 22. Isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (tipo IV) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 7 el catalizador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta un área superficial equivalente al 81 % del área del soporte, un 102% del área de monocapa y 99 % del volumen de poro, para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene un área superficial del 76% con respecto al área del soporte, un 95 % del área de monocapa , y 97 % del volumen de poro del soporte, para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta un área superficial al 60 % del área del soporte, un 175% del área de monocapa y 72 %, del volumen de poro del soporte , esto puede significar que tras soportar el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los soportes a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede introducirse en los poros del soporte modificando la superficie de las alúminas a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 7.** Características superficiales de los catalizadores soportados ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), y del soporte ( $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ).

<b>Catalizador/Soporte</b>	<b>S<sub>BET</sub></b>	<b>S<sub>Lang</sub></b>	<b>V<sub>p</sub></b>	<b>D<sub>p</sub></b>
	<b>m<sup>2</sup>/g</b>	<b>m<sup>2</sup>/g</b>	<b>cm<sup>3</sup>/g</b>	<b>nm</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	109	188	0.2374	6.08
<b>a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	133	183	0.2407	4.97
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	121	209	0.2309	5.45
<b>n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	160	221	0.2387	4.31
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	76	131	0.1735	6.52
<b>b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	127	174	0.2395	5.22

**S<sub>BET</sub>**: Area superficial obtenida por el método de BET, **S<sub>Lang</sub>** monocapa, **V<sub>p</sub>** es volumen de poro y **D<sub>p</sub>** es diámetro de poro de los catalizadores

#### IV.5. Actividad Catalítica

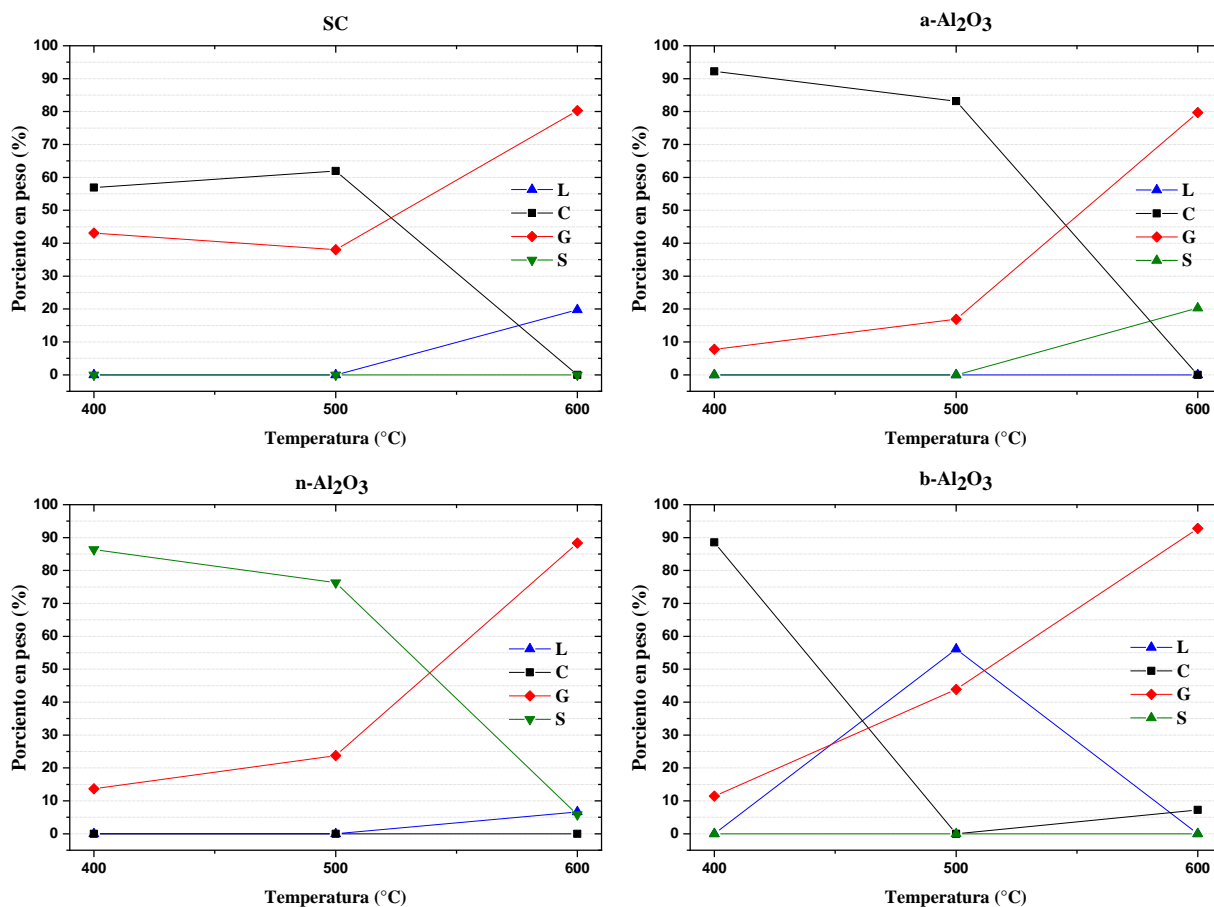
La medición de actividad en la reacción de la pirólisis catalítica del PEAD residual se realizó probando el sistema catalítico soportado ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), los soportes ( $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), y finalmente el sistema de reacción sin catalizador (SC) para establecer la contribución térmica en la reacción. La reacción catalítica se realizó en el intervalo de temperatura (T) de 400 °C a 600 °C produciéndose líquidos (L), ceras (C), gases (G) y residuo sólido carbonoso (S). El balance de materia en función de las fracciones obtenidas en porcentaje masa (% m/m) se presenta en la Tabla 6. La reacción con soporte  $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ , catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$  y sin catalizador a 400°C favorecen la producción de ceras, lo cual es indicativo que las fracciones de hidrocarburos obtenidas del PEAD son de alto peso molecular. Por el contrario, utilizando el catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  produjo mayor fragmentación del PEAD, que los soportes y la reacción sin catalizador a 400 °C, lo anterior se deduce porque en ambos catalizadores se produjeron fracciones líquidas, gaseosas y sólidas. La reacción a 500 °C para  $\text{a-Al}_2\text{O}_3$  y sin catalizador produce fracciones de cera y gases, para  $\text{n-Al}_2\text{O}_3$  hay una producción mayoritaria de residuos sólido y fracción de gases, por lo que ya no hay presencia de ceras. Para  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ; en el primer y tercer caso presentaron producción mayoritaria de gases y residuo sólidos carbonoso, esto puede significar que hay fragmentos de PEAD en los que se logró disociar el hidrógeno enlazado al PEAD. En el segundo y cuarto caso, el catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$  y el soporte  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$  produjo solamente líquidos y gases, y no se observaron ceras. La actividad a 600°C para el catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ , resultó de la producción de fracciones líquidas, gases y residuo sólido carbonoso, y para el catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ , solamente de ceras y residuo sólido. Para los soportes  $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$  la actividad a 600°C favorece

la producción mayoritaria de gases, y mostraron poca producción de fracciones líquidas y sólidas, excepto a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las que no se producen fracciones líquidas, esto debido a la acidez del soporte que permite la disminución de fracción líquida a medida del incremento de la fracción gaseosa, y b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no mostró una producción de fracción sólida.

**Tabla 8.** Porcentaje en peso de productos líquidos, ceras, gases y sólidos en la reacción con catalizador (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), soporte (a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y sin catalizador (SC).

Experimento	T °C	L %	C %	G %	S %
SC	400	0.0	56.89	43.11	0.0
	500	0.0	61.94	38.06	0.0
	600	19.74	0.0	80.26	0.0
a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	0.0	92.23	7.77	0.0
	500	0.0	83.14	16.86	0.0
	600	0.0	0.0	79.70	20.30
n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	0.0	0.0	13.65	86.35
	500	0.0	0.0	23.73	76.27
	600	6.67	0.0	88.31	5.79
b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	0.0	88.56	11.44	0.0
	500	56.11	0.0	43.89	0.0
	600	0.0	7.22	92.78	0.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	79.93	0.0	11.21	8.87
	500	60.51	0.0	30.62	8.87
	600	2.34	0.0	84.12	13.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	0.0	90.67	9.33	0.0
	500	74.16	0.0	25.84	0.0
	600	0.0	57.29	42.71	0.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	91.39	0.0	8.61	0.0
	500	24.84	0.0	35.77	39.39
	600	42.92	0.0	44.74	12.34

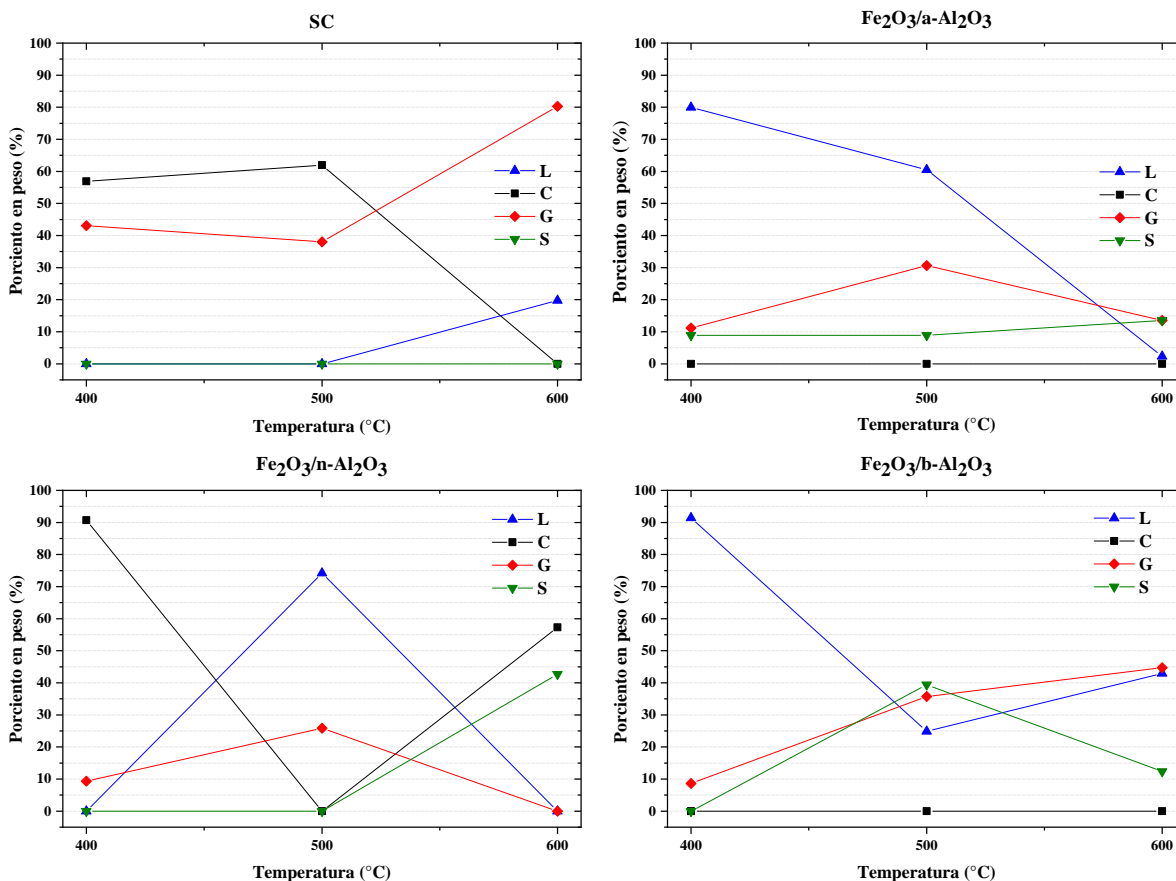
A continuación, se muestran las gráficas de productos generados para los sistemas catalíticos  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  (Figura 24) y soportes  $-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$  (Figura 23).



**Figura 23.** Gráficas de porcentajes en peso de productos líquidos, ceras, gases y sólidos en la reacción con soportes ( $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ) y sin catalizador (SC).

Dado a estos últimos resultados mostrados en las gráficas (Figura 23 y Figura 24) a 600°C es la temperatura óptima para la producción de gases para el sistema catalítico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), los sistemas con soporte ( $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ), y sin catalizador (SC).

A 500 °C para todos los sistemas catalíticos se obtiene producción de gases, sin embargo resultan en menor porcentaje en peso en comparación con ceras, sólidos, y líquidos.



**Figura 24.** Gráficas de porcentaje en peso de productos líquidos, ceras, gases y sólidos en la reacción con catalizador ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), y sin catalizador (SC).

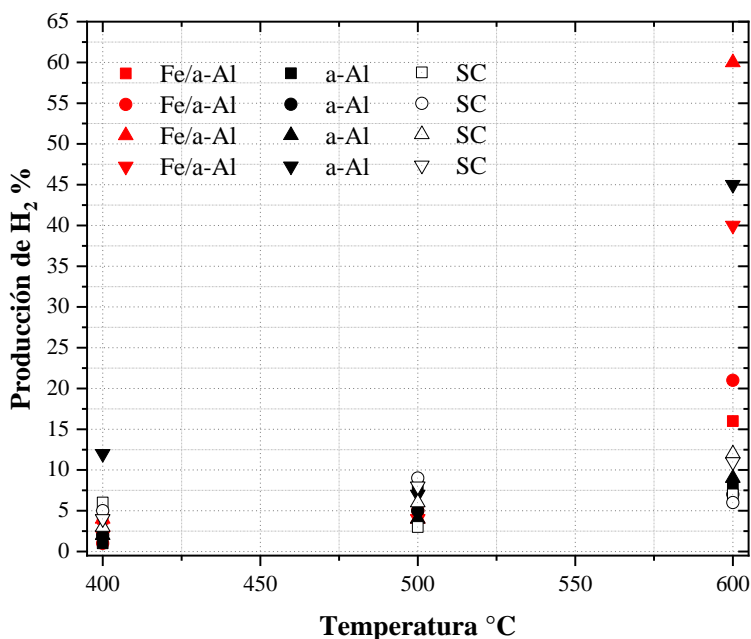
En la Tabla 9 se muestra el promedio de la concentración de los gases de  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  a 400 °C, 500 °C, y 600 °C correspondiente a cada sistema de reacción. Se observa que a medida que aumenta la temperatura de 400 a 600 °C se produce  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  principalmente por las reacciones empleando el sistema catalítico de ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ),

soportes (a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y sin sistema catalítico (SC), no obstante, el catalizador soportado (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) solamente produce H<sub>2</sub> debido a su alta selectividad que favorece la ruptura homolítica del enlace carbono-hidrogeno [68].

**Tabla 9.** Rendimientos de reacción de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (R %) en la reacción con catalizador (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ( Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ( Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), soporte (a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y sin catalizador (SC), a la temperatura de reacción (TR).

Experimento	TR °C	CH <sub>4</sub> R %	H <sub>2</sub> R %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	2	4
	500	1	5
	600	44	60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	0	3
	500	1	4
	600	7	16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	0	2
	500	1	7
	600	5	15
a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	0	12
	500	2	8
	600	51	45
n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	2	4
	500	3	8
	600	26	12
b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	1	6
	500	3	9
	600	25	14
SC	400	2	4
	500	3	6
	600	10	9

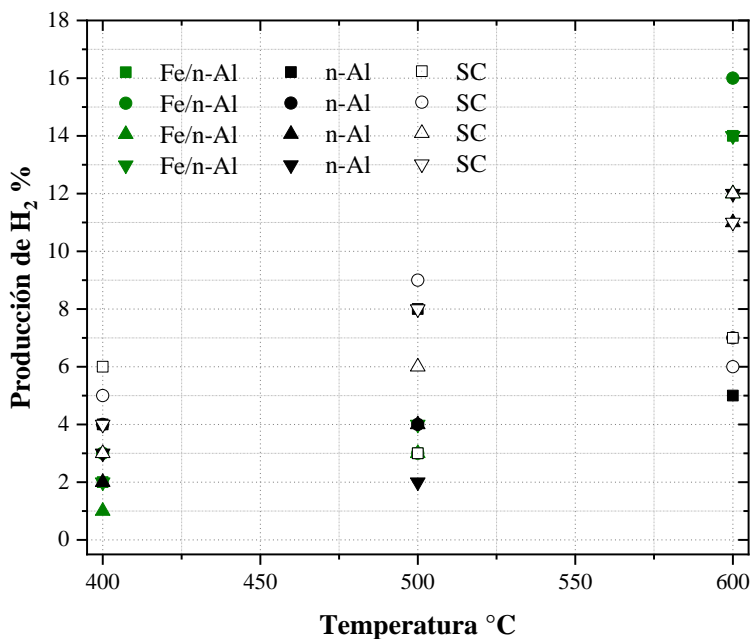
En las figuras 25,26, y 27 se muestran los resultados de la producción catalítica de H<sub>2</sub> y las figuras 28,29, y 30 de CH<sub>4</sub> a partir de la reacción de PEAD a los tiempos de 15 min (cuadro), 30 min (círculo), 45 min (triángulo), y 60 min (triángulo invertido).



**Figura 25. Producción de H<sub>2</sub> por cada toma de muestra de reacción de la pirólisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe/a-Al), con soporte a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.**

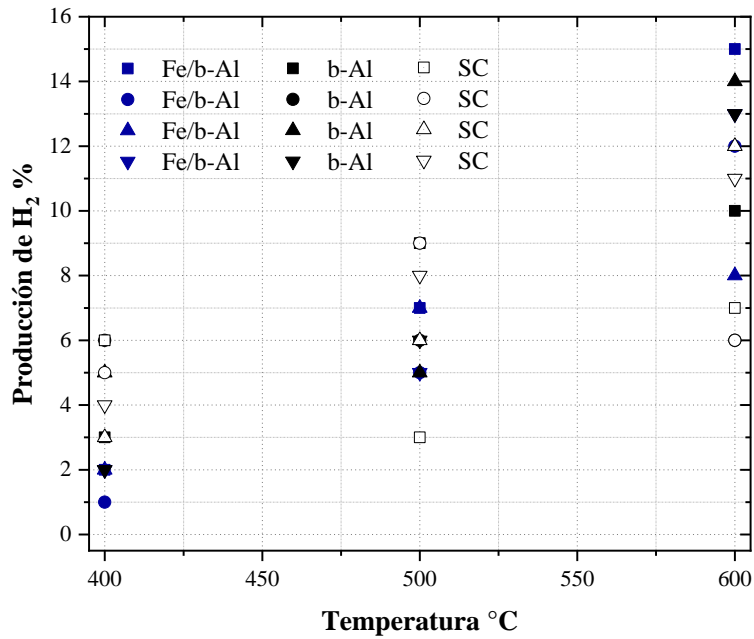
El sistema catalítico Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo en 60 % de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en 44% a 45 min y 600 °C, el soporte a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo CH<sub>4</sub> 51% y H<sub>2</sub> 40%, a 60 min y 600 °C. Para el sistema catalítico Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo H<sub>2</sub> en 16 % a 30 min y 7% de CH<sub>4</sub> a 45 min ambas a 600 °C, el soporte n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo CH<sub>4</sub> 26% y H<sub>2</sub> 11%, a 60 min y 600 °C. El Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo H<sub>2</sub> en 12 % y CH<sub>4</sub> 5% a 60 min, ambos a 600 °C, el soporte b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo CH<sub>4</sub>

25% a 60 min y  $H_2$  14%, a 45 min, ambos a 600 °C. Y finalmente, la reacción de PEAD sin catalizador produjo  $CH_4$  18% y  $H_2$  12% a 45 min y 600°C.

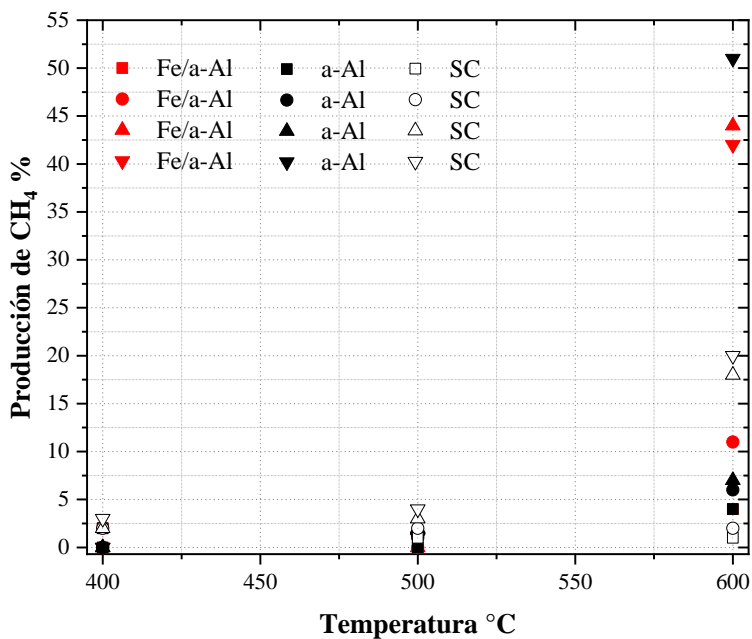


**Figura 26. Producción de  $H_2$  por cada toma de muestra de reacción de la pirólisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado  $Fe_2O_3/n-Al_2O_3$  (Fe/n-Al), con soporte  $n-Al_2O_3$  (n-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.**

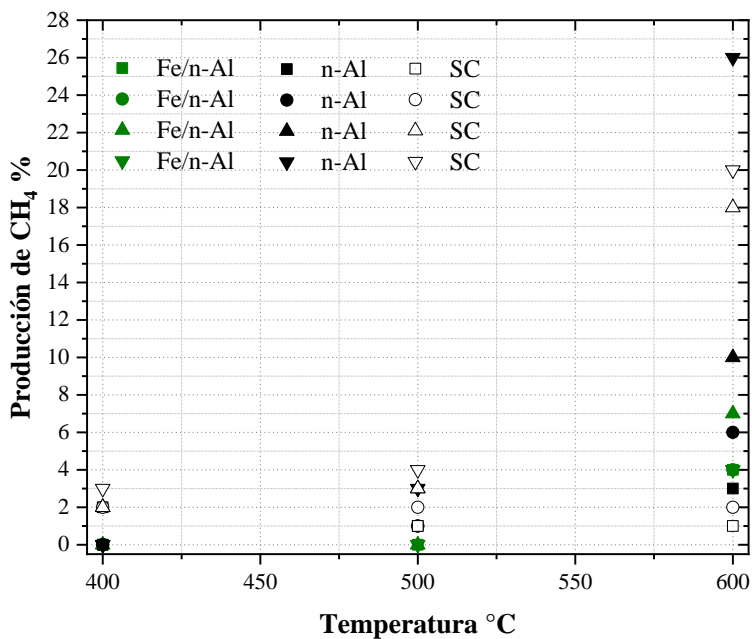
En la figura 25 se muestra la gráfica de rendimientos de reacción de  $H_2$  contra las temperaturas de reacción para el material ácido, en el cual se observa que para los materiales  $Fe_2O_3/a-Al_2O_3$  y  $Fe/a-Al$  se favorece la producción de gas  $H_2$  a la temperatura de 600 C°. En la figura 26 se muestra la generación de  $H_2$  utilizando  $Fe_2O_3/n-Al_2O_3$ ,  $Fe/a-Al$ , y SC en la que se observa que la mayor producción de  $H_2$  corresponde a  $Fe_2O_3/n-Al_2O_3$ , siendo del 30% en rendimiento a los 30 minutos de reacción a la temperatura de 600°C.



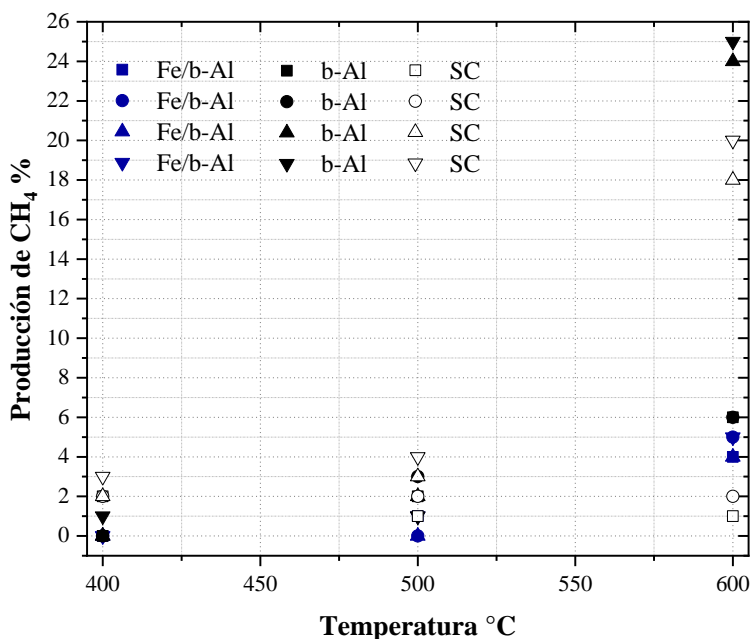
**Figura 27.** Producción de H<sub>2</sub> por cada toma de muestra de reacción de la pirólisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe/b-Al), con soporte b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.



**Figura 28.** Producción de CH<sub>4</sub> por cada toma de muestra de reacción de la pirólisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe/a-Al), con soporte a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.



**Figura 29.** Producción de CH<sub>4</sub> por cada toma de muestra de reacción de la pirólisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe/n-Al), con soporte n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.



**Figura 30. Producción de CH<sub>4</sub> por cada toma de muestra de reacción de la pirólisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe/b-Al), con soporte b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.**

La producción de hidrógeno (H) reportado en la literatura especializada se presenta en la Tabla 10. En el trabajo de Sachin et al. (2011) se obtuvo 13.98 % de hidrógeno en un sistema semidiscontinuo sin catalizador a 550 °C durante 360 min utilizando 20 g de PEAD [14]. En otro trabajo por Dharmendra et al. (2009) se produjo 14.3 % de hidrógeno utilizando 25 mg de PEAD a 900 °C durante 10 min sin catalizador [107].

**Tabla 10.** Producción de hidrógeno reportada en la literatura sin catalizador a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Así mismo, la producción de hidrógeno con catalizador soportado, con soporte y sin catalizador reportada en este trabajo (ET).

Material	PEAD g	t min	T °C	H %	Ref.
SC	20	360	550	13.98	[14]
SC	0.025	10	900	14.3	[22]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	15	600	16	ET
		30		21	ET
		45		60	ET
		60		40	ET
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	15	600	14	ET
		30		16	ET
		45		12	ET
		60		14	ET
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	15	600	15	ET
		30		12	ET
		45		8	ET
		60		13	ET
a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	15	600	8	ET
		30		7	ET
		45		9	ET
		60		45	ET
n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	15	600	5	ET
		30		7	ET
		45		11	ET
		60		12	ET
b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	15	600	10	ET
		30		6	ET
		45		14	ET
		60		13	ET
SC	1	15	600	7	ET
		30		6	ET
		45		12	ET
		60		11	ET

## V. CONCLUSIONES

Se logro realizar la síntesis de tres materiales a base de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportado en alúmina ácida, neutra y básica. Se identificó por XRD la presencia única de las fases  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el análisis elemental obtenido por EDS de las muestras es consistente con lo obtenido por XRD ya que se observaron las señales características de los elementos Fe, O y Al; no se encontraron remanentes de la reacción ni agentes externos contaminantes. En cuanto a los tamaños de cristal se observó en XRD una disminución en la cristalinidad de la fase de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , reflejo de esto es su tamaño de cristal resultando de 22 nm para  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a}$ , 22 nm de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n}$ , 15 nm para  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b}$ , 11 nm para  $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ , 10 nm para  $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ , 12 nm para  $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ . Los tamaños de partícula mostraron una distribución variada, en la muestra  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$  se obtuvo un tamaño promedio de partícula de  $97.73 \pm 0.044 \times 28.62 \pm 0.0009$  nm, en la muestra  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$  de  $59.23 \pm 0.015 \times 32.32 \pm 0.0076$ , y la muestra  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  de  $47.87 \pm 0.013 \times 28.92 \pm 0.011$  nm. Con respecto a la producción de  $\text{H}_2$  en este trabajo experimental ha sido obtenida por los sistemas de reacción:  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{n-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ , y SC. Las condiciones óptimas de reacción para  $\text{H}_2$  por los siete sistemas, han sido 45 min,  $600^\circ\text{C}$  para 1 g PEAD obteniéndose rendimientos de 60%, 9 %, 12 %, 11%, 14%, 8%, y 14% en ese orden respectivamente. Para  $\text{CH}_4$  la condición optima ha sido a los 60 min,  $600^\circ\text{C}$ , 1 g de PEAD con rendimientos de 42%, 51%, 7%, 26%, 5% y 25%. Los catalizadores  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{a-Al}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{n-Al}_2\text{O}_3 < \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ , mostraron la influencia de pH en cuanto a la producción de  $\text{H}_2$ . Finalmente, el aporte térmico de la reacción en los trabajos reportados, ha sido superada por la presencia de los catalizadores soportados en alúmina. Por lo anterior, es deseable el uso de nuevos catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de la degradación de plásticos residuales.

## VI. TRABAJO A FUTURO

Se evaluará la producción de  $H_2$  mediante la degradación termocatalítica de PEAD probando y comparando los sistemas catalíticos soportados  $Co_3O_4/a-Al_2O_3$ ,  $Co_3O_4/n-Al_2O_3$ ,  $Co_3O_4/b-Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3/a-Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3/n-Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$ , y soportes  $a-Al_2O_3$ ,  $n-Al_2O_3$ ,  $b-Al_2O_3$  y finalmente el sistema de reacción sin catalizador (SC) para establecer la contribución térmica en la reacción. Las reacciones catalíticas se realizarán en el intervalo de temperaturas (T) de 400 °C a 600 °C en las que se producirán líquidos (L), ceras (C), gases (G) y residuo sólido carbonoso (S). El balance de materia en función de las fracciones obtenidas en porcentaje masa (% m/m) se presentará en una tabla comparativa. Se mostrará el promedio de la concentración de los gases de  $H_2$  y  $CH_4$  a 400 °C, 500 °C, y 600 °C correspondiente a cada sistema de reacción, y establecer una comparación de los materiales utilizados.

Los materiales se caracterizarán utilizando técnicas como difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia de dispersión de energía (EDS), microscopia electrónica de barrido (MEB), medición de área superficial mediante el método Brunauer- Emmet Teller (BET), medición del tamaño de cristal mediante el método de Scherrer. Se evaluará la producción de  $H_2$  de los materiales  $Co_3O_4$  y  $Fe_2O_3$  soportados en alúmina acida, neutra, y básica utilizando cromatografía de gases.

## VII.REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Alauddin, M., Choudhury, I.A., El Baradie, M.A., Hashmi, M.S.J., Plastics and their machining: a review. *J. Mater. Process. Technol.* 54 (1), pp. 40–46 (1995).
- [2] Ali C., Hyunjin M., Jiajia Z., Yang Q., Tarnuma T., Jun H. J., Mahdi Abu-Omar, Susannah L., Scott, Sangwon S., Degradation Rates of Plastics in the Environment, *ACS sustainable Chem.Eng.*8, pp. 3494-3511 (2020).
- [3] Jenna R.Jambeck.Roland Geyer, Chris Wilcox, Theodore R. Siegler, Miriam Perryman, Anthony, Ramani Narayan, Kara Lavender Law, Plastic waste inputs from land into the ocean,*Science* 347, pp. 768-771 (2015).
- [4] Lekhank P., Anil K.V., Gajendra S., Prasenjit M., Thermocatalytic degradation of high density polyethylene into liquid product. *J. of Polymers and the Enviroment*, (2017).
- [5] Ian Tiseo (12/01/22), “Annual production of plastic worldwide from 1950 to 2020 (in million metric tons”, Statista <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
- [6] Schulze, Gunther, Growth within: a circular economy visión for a competitive europe, Fundación Ellen MacArthur y McKinsey, pp.1-22 (2016).
- [7] Barra, R., Leonard, S.A., Plastics and the circular economy. 54th Global Environment Facility Council Meeting, Da Nang, Viet Nam. Jun, pp. 24–26 (2018).
- [8] Juan C,Chavez. (23/12/2020), “Industria del plástico en México crece 3% gracias a COVID-19”, *Energía hoy*:<https://energiyahoy.com/2020/12/23/industria-del-plastico-en-mexico-crecio-3-gracias-a-covid-19/>

- [9] Tjaša Matjašič, Tatjana Simčič, Neja Medvešček, Oliver Bajt, Tanja Dreo, Nataša Mori, Critical evaluation of diodegradation studies on synthetic plastics through a systematic literatura review, *Science of the Total Enviromment* 752 141959 (2021).
- [10] Ranbir Bagri, Paul T. Williams, Catalytic pyrolysis of polyethylene, *JAAP* 63, pp. 29-41 (2002)
- [11] Ning Cai, Sunwen Xia, Xiaoqiang Li, Lin Sun, Pietro Bartocci, Francesco Fantozzi, Haozhe Zhang, Hanping Chen, Paul T. W., Haiping Y., Influence of the ratio of Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on waste polypropylene pyrolysis for high value-added products, *Journal of Cleaner Production* 315 128240 (2021)
- [12] Young-Hwa Seo, Kyong-Hwan Lee, Dae-Hyun Shin, Investigation of catalytic degradation of highdensity polyethylene by hydrocarbon group type analysis, *J.Anal.Appl. Pyrolysis* 70, pp. 383-398 (2003).
- [13] Sean F. Soderer; Franco Berruti; Leo A. Behie, Agrietamiento ultrapirolítico de polietileno: un método de reciclaje de alto rendimiento, 51 (11), pp. 2805-2810 (1996).
- [14] Sachin K., Singh R.K., Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by termal pyrolysis, *Brazilian J. of Chemical Engineering* 4, pp. 656-667 (2011).
- [15] John N. Armour, Los múltiples roles de la catálisis en la producción de H<sub>2</sub>, 176 (2), pp. 159-176 (1999).
- [16] Fernando A. Aguirre, Alvaro Calafat, Nora Sanchez, Manuel Perez, Marlin Villarroel, Tomas Garcia, Eliasyerson Belandria, Freddy Imbert, Degradación catalítica de polietileno de baja densidad mediante óxidos de metales de transición, *Catálisis* 1, pp. 42-47 (2012).
- [17] P.E.J. Schlosser, *Procesos catalíticos y catalizadores probados*. Von CL Thomas. Academic Press, Nueva York Londres 83 (20), pp. 812–812 (1971).

- [18] Ning Cai, Xiaoqiang Li, Sunwen Xia , Lin Sun, Junhao Hu, Pietro Bartocci , Francesco Fantozzi, Paul T. W., Haiping Yang, Hanping Chen, Pyrolysis-catalysis of different waste plastics over Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: High-value hydrogen, liquid fuels, carbon nanotubes and possible reaction mechanisms, *Energy Conversion and Management* 229 113794 (2021)
- [19] Organizacion de las Naciones Unidas. (s.f) La Agenda para el Desarrollo Sostenible un.org. Recuperado el 16 de Diciembre, 2023, de <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/development-agenda/>
- [20] Elchacho.J (25/10/2022), Estados Unidos genera 51 millones de toneladas de residuos de plásticos al año y solo recicla 2,4, *La Vanguardia Estados Unidos genera 51 millones de toneladas de residuos de plásticos al año y solo recicla 2,4* (lavanguardia.com)
- [21] Roberto Palos, Alazne Gutierrez, Francisco J. Vela, Martin Olazar, Jose M. Arandes, and Javier Bilbao (2021) Waste Refinery: The Valorization of waste plastics and End-of-Life Tires in Refinery Units. A Review. *Energy Fuels* 35, 3529-3557
- [22] Ayvens Societe Generale Group ¿Cuánto cuesta y cómo se produce el hidrógeno para automoción?<https://www.ayvens.com/es-es/sobre-nosotros/noticias//produccion-hidrogeno-automocion/>
- [23] Vineet Kumar S., Gurmeet Singh, Bineesh K. V., Anju Chopra, Gurpreet S. Kapur, S. S. V. Ramakumar, Thermochemical Recycling of Waste Plastics by Pyrolysis: A Review, *Energy & Fuels* 35 (16), 12763-12808 (2021)
- [24] Sebastián Pino Rangel. (2016) “Impactos ambientales en el aprovechamiento de plásticos para la generación de combustibles”, Bogotá D.C. Pagina 17.
- [25] A. Lopez-Periago, P. Lopez-Dominguez, J. Perez-Barrio, G. Tobias, C. Domingo, Binary ionic liquid supercritical CO<sub>2</sub> solvent mixtures for the synthesis of 3D metal-organic frameworks, *Microp. Mesop. Mater.*234 (2016) 155-161

- 26] Y. Pan , M. Li , H. Guo , Y. Li , J. Han (2022) Factores influyentes y reducción de residuos sólidos domésticos en dormitorios universitarios en Shanghái, China 10.1038/s41598-021-04582-0
- 27] Romina Cayumil , Rita Khanna 2, Yuri Konyukhov, Igor Burmistrov, Jumat Beisembekovich Kargin and Partha Sarathy Mukherjee (2021) An Overview on Solid Waste Generation and Management:Current Status in Chile . <https://doi.org/10.3390/su132111644>
- 28] EPA. Ajuste de la generación de residuos. En el Apéndice H: Metodología para calcular la generación de residuos en función del año anterior ; Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos: Washington, DC, EE. UU., 1997; pag. 5
- 29] Xavier Elías Castells, Lorena Jurado de Gracia (2020) “Los plásticos residuales y sus posibilidades de valoración”Pagina 999.
- 30] Fred W.Billmeyer, Jr. Ciencia de los polímeros. Editorial Reverte 2da Edicion.,S.A.,1975 ISBN 978842917048-1.
- 31] J.F, Mastral, C.Berrueco, M.Gea, J.Ceamanos (2006).“Catalytic degradation of high desity polyethylene over nanocrystalline HZSM-zeolite”,Journal Polymer degradacion and Stability,91(12),3330-3338.
- 32] Raimond B. Seymour, Charles E.Carraher,Jr. Introducción a la química de los polimeros. Editorial Reverte 3ra edicion,S.A.,1995. ISBN 97884291 7626-2.
- 33] Beatriz Posada Bustamante (1994) “La degradación de los plásticos “Universidad de Antioquia.
- 34] Manuel, V. (2011). Los caminos del reciclaje. Barcelona: Nuevos Emprendimientos Editoriales S.L
- 35] Téllez, A. (2012). La complejidad de la problemática ambiental de los residuos plásticos: al análisis narrativo de la política pública en Bogotá. Tesis de investigación. Bogotá.

- 36] Laura Isabel Meneses Portela (2020) “Impactos y consecuencias de la prohibición de plásticos de un solo uso”.
- 37] Resinas continuaran con altos precios (2022) <https://www.plastico.com/temas/Precios-de-resinas-continuaran-altos-en-2022+139468>
- 38] Conacyt (2020) <https://centrosconacyt.mx/objeto/recicladoplasticos/>
- 39] Juan, R., Domínguez, C., Robledo, N., Paredes, B., & García-Muñoz, R. A. (2020). Incorporation of recycled high-density polyethylene to polyethylene pipe grade resins to increase close-loop recycling and Underpin the circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 124081. doi:10.1016/j.jclepro.2020.124081
- 40] Arandes, J. M., Bilbao, J., & López, D. (2004). Reciclado de residuos plásticos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 1-18.
- 41] Ecoplast. (2011). *Manual de Valorización de los Residuos Plásticos*. Buenos Aires
- 42] “Identificación de resinas” por ASTM International - Standards Worldwide, 2005, “Tipos de plástico según su facilidad de reciclaje” por National Geographic España, 2020.
- 44] Atlas del plastic [https://mx.boell.org/sites/default/files/2021-04/WEB\\_Atlas\\_plasticos\\_Mexico\\_04.pdf](https://mx.boell.org/sites/default/files/2021-04/WEB_Atlas_plasticos_Mexico_04.pdf)
- 45] Juan, R., Domínguez, C., Robledo, N., Paredes, B., & García-Muñoz, R. A. (2020). Incorporation of recycled high-density polyethylene to polyethylene pipe grade resins to increase close-loop recycling and Underpin the circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 124081. doi:10.1016/j.jclepro.2020.124081
- 47] William D.Callister. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales II*. Volumen
- 48] Mikell P.Groover .*Fundamentos de manufectura moderna: materiales, procesos y sistemas*

- 49] Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal.
- 50] Juan, R., Domínguez, C., Robledo, N., Paredes, B., & García-Muñoz, R. A. (2020). Incorporation of recycled high-density polyethylene to polyethylene pipe grade resins to increase close-loop recycling and Underpin the circular economy. *Journal of Cleaner Production*, 124081. doi:10.1016/j.jclepro.2020.124081  
10.1016/j.jclepro.2020.124081
- 51] Doak, K. W. "Ethyne Polymers" Ed: Mark H, M; Bikañes, N. M; Overbergh C. G; Menges, G. *Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering*. John Wiley & Sons, New York, V6; 1996
- 52] Control de contaminantes peligrosos del aire, DANIEL A. VALLERO , en *Fundamentos de la Contaminación Atmosférica (Cuarta Edición)* , 2008
- 53] Producción de Bioetanol a Partir de Bagazo de Caña de Azúcar: Enfoques y Perspectivas Actuales-Swati Tyagi , . Jong-Chan Chae , en *Microbiología aplicada y bioingeniería* , 2019.
- 54] Miandad, R., Barakat, M. A., Aburizaiza, A. S., Rehan, M., & Nizami, A. S. (2016). Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 822–838. doi:10.1016/j.psep.2016.06.022
- 56] Li, Q., Faramarzi, A., Zhang, S., Wang, Y., Hu, X., & Gholizadeh, M. (2020). Progress in catalytic pyrolysis of municipal solid waste. *Energy Conversion and Management*, 226, 113525. doi:10.1016/j.enconman.2020.113525
- 58] Al-Salem, SM, Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., & Dutta, A. (2017). Una revisión sobre la pirólisis térmica y catalítica de residuos sólidos plásticos (PSW). *Revista de Gestión Ambiental*, 197, 177–198. doi:10.1016/j.jenvman.2017.03.084

- 59] Ortega Valencia E, Lacouture JLF. Produccion de Hidrogeno Mediante Energía Nuclear, Un Escenario Sostenible. In: Simposio LAS/ANS Cancu n Quintana Roo Mexico; 2007 .
- 61] Hydrogen production by high density polyethylene steam gasification and in-line volatile reforming Gartzzen Lopez, Aitziber Erkiaga, Maite Artetxe, Maider Amutio, Javier Bilbao, and Martin Olazar Ind. Eng. Chem. Res., Just Accepted Manuscript • DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02413 • Publication Date (Web): 16 Sep 2015 Downloaded from <http://pubs.acs.org> on September 20, 2015
- 62] Calderon T. H (2012) “Aplicaciones y Usos del Hidrogeno, Como una fuente de combustible para la generacion electrica”. Universidad Nacional del Santa Departamento de Energia y Fisica Sitio web:<https://www.uns.edu.pe/recursos/investigaciones/101.pdf>
- 63] J.M.Smith.6ta Edición.(1991) “Chemical Engineering Kinetics ”United Estates,Newyork: McGraw-Hill,Inc.Pag.
- 64] Sergio Fuentes, Gabriela Díaz (1997). Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX? México:D.F. México: Fondo nacional de cultura económica.
- 65] M.Arsalanfar,A.A.Mirzaei,H.R.Bozorgzadeh,A.Samimi,R.Ghobadi(2014).”Effect of support and promoter on the catalytic performance and structural properties of the Fe–Co–Mn catalysts for Fischer–Tropsch síntesis”.Journal of industrial and engineering chemistry,Vol.20, N° 4,2014,pags.1313-1323.
- 66] Luis M. Carballo (2005) “Introducción a la catálisis heterogénea “Bogotá, Colombia.
- 67] Zayas Ramírez María Luisa (2005). Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> para la eliminación del óxido nítrico (tesis de licenciatura). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla.

- 68] J.M.Smith.6ta Edición.(1991) "Chemical Engineering Kinetics "United Estates,Newyork: McGraw-Hill,Inc.Pag.
- 69] Grzegorz Giecko,Tadeusz Borowiecki,Wojciech Gac,Janusz Kruk. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the N<sub>2</sub>O decomposition in the nitric acid industry.Catalysis Today 137 (2008) 403–409. doi:/10.1016/j.cattod.2008.02.008
- 70] Grzegorz Giecko,Tadeusz Borowiecki,Wojciech Gac,Janusz Kruk. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the N<sub>2</sub>O decomposition in the nitric acid industry.Catalysis Today 137 (2008) 403–409. doi:/10.1016/j.cattod.2008.02.008
- 71] Mimura,N.,Saito,M.Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the presence of carbon dioxide.Catalysis Letters 58,59-62(1999). doi:/10.1016/S0920-5861(99)00236-9
- 72] Ever Peralta Reyes.Estudio de los oxidos de hierro en la ceramica negra y de corazon negro.Universidad Autonoma Iztapalapa,Tesis,(1997). Doi:148.206.53.233
- 73] Teja, A. y Koh, P. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 55(1-2), 22-45, (2009). doi: /10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003
- 74] J.G. Castañer,C. Arroyave."La funcionalidad de los óxidos de hierro". Revista de metalurgia, ISSN 0034-8570, Vol. 34, N° 3, 1998, págs. 274-280(1998)
- 75] Cornell, M. y Schwertmann, U. The iron óxides: structure, properties, reactions, ocurrences and uses, 2da edición. Editorial Wiley & Sons, Munich, Alemania, pp. 29-31, 521. (2003).
- 76] Ahmed, W., Noor El-Din, MR, Aboul-Enein, AA y Awadallah, AE (2015). Efecto de las propiedades texturales del soporte de alúmina sobre el desempeño catalítico de catalizadores

de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la producción de hidrógeno a través de la descomposición del metano.

Revista de ciencia e ingeniería del gas natural, 25, 359–366.

77] K. Oberlander, Applied Industrial Catalysis (Ed.: B. E. Leach), Academic Press, New York, 1984, p. 63.

78] K. Wefers, Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook (Ed.: L. D. Hart), The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1990, p. 13.

79] Trueba, M. y Trasatti, SP (2005).  $\gamma$ -Alúmina como Soporte de Catalizadores: Una Revisión de Aspectos Fundamentales. Revista Europea de Química Inorgánica, 2005(17), 3393–3403. doi:10.1002/ejic.200500348

80] Knözinger, H. y Kochloefl, K. (2003). Catálisis heterogénea y catalizadores sólidos. Enciclopedia de química industrial de Ullmann. doi:10.1002/14356007.a05\_313

81] Jessica Gabriela Villavicencio Cevallos (2016). “Obtención de alúmina activada y su aplicación como soporte de catalizador” (pendiente proyecto)

82] Komhom, S., Mekasuwandumrong, O., Prasertdam, P. and Panpranot, J. \Improvement of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst performance in selective acetylene hydrogenation using mixed phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support", Catal. Commun., 10, pp. 86-91 (2008).

83] Karagedov, G.R. and Myz, A.L. \Preparation and sintering pure nanocrystalline -alumina powder", J. Euro. Ceram. Soc., 32, pp. 219-225 (2012).

84] Levin, I. and Brandon, D. \Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences", J. Am. Ceram. Soc., 81(8), pp. 1995-2012 (1998).

85] Liu, S., Zhang, L. and An, L. \Phase transformation of mechanically milled nano-sized -alumina", J. Am. Ceram. Soc., 88(9), pp. 2559-2563 (2005).

86] Bossert, J. and Fidancevska, E. \Eect of mechanical activation on the sintering of transition nanoscaled alumina", Sci. Sinter., 39, pp. 117-125 (2007).

- 87] Influence of calcination parameters on the properties of alumina as a catalyst support  
[http://scientiairanica.sharif.edu/article\\_3883\\_bc45df7a7bcb32bb72a23f6ede3ec4a5.pdf](http://scientiairanica.sharif.edu/article_3883_bc45df7a7bcb32bb72a23f6ede3ec4a5.pdf)
- 88] Hierro nanoparticulados soportados en PVP y sílice. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, Vol. 23, N° 4, pp. 29–35, (2008)
- 89] VI Alexiadis, X.E. Verykios (2009) Influence of structural and preparation parameters of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts 117 528–535. doi:/10.1016/j.matchemphys.2009.06.033
- 90] Francisco Tiago, L. Muñiz, Marcus A.R. Miranda, C. Morilla-Santos, Jose M. Sasaki (2016) The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A* 72(3). DOI:10.1107/S205327331600365
- 91] B.D. Cullity (1956) "Elements of X-Ray Diffraction" Massachusetts, United States: Addison-Wesley Publishing Company, Inc. pags. 79-85.
- 92] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch (2001) "Principios de análisis instrumental" Sexta Edición, Brooks/Cole. pags. 63-64, 79.
- 93] Donald E. Sands. (1993) "Introducción a la cristalografía" Reverte, S.A. pags. 83-85.
- 94] Frederick C. Brown (2004). "Física de los sólidos". Universidad Illionis. Reverte S.A. pags 20-26.
- 96] Zhou, Weilie, Wang, Zhong Lin. (2007). *Scanning Microscopy for Nanotechnology, Techniques and Applications*. Springer-Verlag New York. DOI:10.1007/978-0-387-39620-0
- 97] Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Third Edition
- 99] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), FIZ Karlsruhe-Leibniz Institute for Information Infrastructure. <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>.

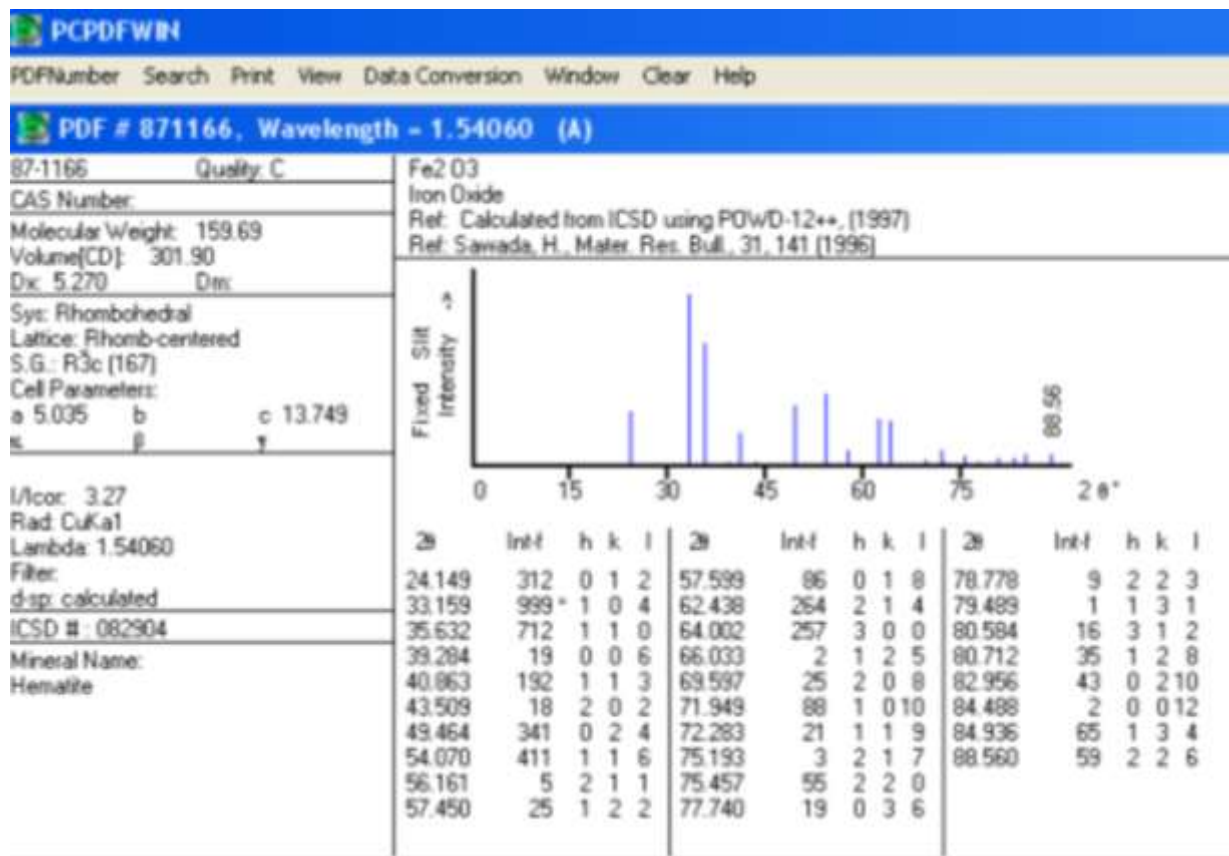
- 100] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) International Centre for Diffraction Data (ICDD). <https://www.icdd.com/>.
- 102] Goldstein, J.I., D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, and J.R. Michael. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Kluwer Academic, New York. (2003).
- 103] A. Lopez-Periago, P. Lopez-Dominguez, J. Perez-Barrio, G. Tobias, C. Domingo, Binary ionic liquid supercritical CO<sub>2</sub> solvent mixtures for the synthesis of 3D metal-organic frameworks, *Microp. Mesop. Mater.* 234 (2016) 155-161
- 104] Romina Cayumil <sup>1</sup>, Rita Khanna <sup>2,\*</sup>, Yuri Konyukhov <sup>3</sup>, Igor Burmistrov <sup>4</sup>, Jumat Beisembekovich Kargin <sup>5</sup> and Partha Sarathy Mukherjee <sup>6</sup> (2021) An Overview on Solid Waste Generation and Management: <https://doi.org/10.3390/su132111644>
- 105] Maria Magdalena Garcia Fabila ,(2007).Cromatografía de gases y líquidos, análisis instrumental.
- 106] Miriam Barquero Quiros.(2006) "Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases" Editorial UCR.
- 107] Dharmendra B. P., Yogesh C. R., Parimal A. P., (2009) Synergetic pyrolysis of high density polyethylene and Jatropha and Karanj cakes: A thermogravimetric study, *Journal of renewable and sustainable energy* 1, 033107

## VIII. APÉNDICES

### VIII.1 Pirólisis

La pirólisis es el proceso de descomposición química por calor inducido en materiales orgánicos sin interactuar con el oxígeno. Es prácticamente imposible lograr una atmósfera completamente libre de oxígeno por lo que los sistemas funcionan con menos cantidades estequiométricas de oxígeno [52]. Debido a que la pirólisis se lleva a cabo a altas temperaturas generalmente entre 500°C y 800°C en las que se generan rápidamente componentes gaseosos como CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, junto con algunos aceites líquidos, como coque y residuos sólidos como carbón y ceniza [52,53]. Entre los productos generados como líquidos y gases, son de interés ya que tiene potencial como combustibles alternativos [13,14]. Existen dos maneras de llevar a cabo este tipo de reacciones, por ruta térmica y ruta catalítica [54]. La pirólisis térmica es un proceso endotérmico que no emplea ningún catalizador ocasionando una serie de factores no deseables en la reacción. Por ejemplo, los líquidos generados contienen compuestos de aceites más pesados con grandes cadenas de carbono como compuesto mayoritariamente, ocasionando que se convierta en cera. Además de que la calidad del producto generado de forma líquida es de baja calidad, ya que se obtienen impurezas [54]. En la pirólisis catalítica se utiliza un catalizador con el fin de mejorar la selectividad de la reacción y disminuir su energía de activación, además de que promueve la reacción de craqueo [55], [56]. Los catalizadores empleados son comúnmente zeolitas [57] óxidos metálicos y bimetálicos [56]. Una de las ventajas es emplear catalizadores soportados por el bajo costo, accesibilidad y versatilidad [57]. La importante aportación que tiene el proceso de la pirólisis catalítica en la degradación de residuos sólidos plásticos, es debido a que los productos generados son de alto valor agregado, obtenidos en

temperaturas moderadas entre 500°C a 600°C con altos rendimientos de reacción [58]. La pirólisis catalítica posee ventajas económicas ya que no requiere de tantos pasos de pretratamiento de la materia prima como en otros procesos [57].

VIII.2 Tarjeta cristalográfica DRX de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

VIII.3 Tarjeta cristalográfica DRX de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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 Al<sub>2</sub> O<sub>4</sub>

**Prototype Structure [Alpha Order]:** Al<sub>2</sub> Mg O<sub>4</sub>

**Cross-Ref PDF #'s:** 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: LPF.

**Database Comments:** 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) - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 00-010-0425 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$  1.54056 ?**

2 $\theta$ (?)	d (?)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (?)	d (?)	I	h	k	l	*
19.45019	4.560000	40	1	1	1		67.03230	1.395000	100	4	4	0	
31.93595	2.800000	20	2	2	0		85.01461	1.140000	20	4	4	4	
37.60329	2.390000	80	3	1	1		97.18582	1.027000	10	7	3	1	
39.49092	2.280000	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		145.75691	0.806000	20	8	4	4	

## VIII.4 Artículo de investigación

### Producción catalítica de H<sub>2</sub> a partir de PEAD residual por Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Camacho Mandujano Viridiana<sup>a</sup>, Dr Quintana Melgoza Juan Manuel<sup>b</sup>, Dr Armenta Miguel Angel<sup>b</sup>, Dr Obeso Estrella René<sup>c</sup>, Dr Jaime Acuña Oscar Eugenio<sup>d</sup>, Dr Avalos-Borja Migue<sup>d</sup>, Dr Flores-Sánchez Luis Antonio<sup>e,\*</sup>.

<sup>a</sup> Universidad Autónoma de Baja California, 14418, Parque Industrial Internacional Tijuana, Tijuana B.C. C.P. 22390, México.

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería en Geociencias, Universidad Estatal de Sonora, Av. Niños Héroes, San Javier, 84160 Magdalena de Kino, Sonora, México.

<sup>c</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM. Apartado postal 14, Ensenada B. C., C.P. 22800, México.

<sup>d</sup> Instituto 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, flores94@gmail.com.

#### Resumen

La preparación de materiales catalizadores soportados en alúmina para la producción de combustibles alternativos, tal como hidrógeno a partir de la descomposición del polietileno de alta densidad (PEAD) residual es uno de los principales objetivos para disminuir la contaminación por residuos sólidos urbanos (RSU) a nivel mundial en las últimas décadas del siglo XXI. En este trabajo de investigación se lleva a cabo una metodología nueva para la descomposición de PEAD por pirólisis catalítica en un sistema de reacción semidiscontinuo desde 400 °C hasta 600 °C utilizando los sistemas catalíticos: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b-: básica) y la reacción de descomposición de polietileno de alta densidad sin catalizador. La producción porcentual de los gases aumenta con la variación de la temperatura desde 400 °C hasta 600 °C para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.6 a 45) %, b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 a 93) % y sin catalizador (43 a 80) %. El sistema catalítico Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produce el 17 % de H<sub>2</sub>, el sistema catalítico b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produce 14 % y sin catalizador se produce 12 %. Los materiales catalizadores soportados y no soportados se analizan por difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía por dispersión de energía (EDS), microscopía electrónica de barrido (SEM), medición de área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), medición del tamaño promedio de cristal por el método de Scherrer, y para evaluar la producción de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> se utiliza cromatografía de gases.

**Palabras clave**— Alúmina básica, hidrógeno, óxido férrico, PEAD, pirólisis.

#### Abstract

*The preparation of catalyst materials supported on alumina for the production of alternative fuels, such as hydrogen from the decomposition of residual high-density polyethylene (HDPE) is one of the main objectives to reduce pollution by urban solid waste (MSW) through world level in the last decades of the 21st century. In this research work a new methodology is carried out for the decomposition by catalytic pyrolysis of high-density polyethylene in a semi-*

*discontinuous reaction system from 400 °C to 600 °C using the catalytic systems: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b-:basic) and the decomposition reaction of high-density polyethylene without catalyst. The percentage gas production increases with the variation of the temperature from 400 °C to 600 °C for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.6 to 45) %, b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 to 93) % and without catalyst (43 to 80) %. The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic system produces 17% of H<sub>2</sub>, the b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic system produces 14% and without catalyst 12% is produced. Supported and unsupported catalyst materials are analyzed by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), surface area measurement by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, measurement of the average crystal size by the Scherrer method, and gas chromatography is used to evaluate the production of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.*

**Keywords**— Basic alumina, hydrogen, ferric oxide, HDPE, pyrolysis.

#### 1. INTRODUCCIÓN

El polietileno de alta densidad (PEAD), el polietileno de baja densidad (PEBD), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS), el polietileno de tereftalato (PET) y el poliuretano (PUR) pertenecen a la clasificación de los materiales termoplásticos [1], ya que necesitan altas temperaturas para su degradación por lo que los hace acumulables en el ambiente y por ello es necesario tiempo prolongado en magnitud de siglos para su transformación completa [2]. La contaminación por plásticos en los ecosistemas marinos y terrestres representa una amenaza para la flora y fauna [3]. Se ha estimado mundialmente que más de 8 millones de toneladas de plástico se desechan cada año en los océanos provocando efectos devastadores en la vida marina [4]. Sin embargo, a pesar de que los plásticos representan un problema de contaminación ambiental importante, su producción se ha mantenido en crecimiento desde 1950 a 2020 con 1.5 millones a 367 millones de toneladas por año [5], y si se continua con esta tendencia se duplicara para 2035 con 800 millones de toneladas [6]. El 76% de la producción total de los plásticos termina como desperdicio; de los cuales el 14 % se recicla, 14 % se incinera y 72 % llegan a vertederos o son liberados al ambiente [7]. En México el sector del plástico incremento su volumen en un 3 % a raíz de la pandemia de COVID-19, es decir, se utilizaron 7.7 millones de toneladas de plástico durante el 2019 y para el cierre de 2020 se estimó un consumo de 8 millones de toneladas [8]. El PEAD se encuentra dentro de los mayores contribuyentes en el impacto ambiental por residuos con un 12.2 % de la producción mundial de plásticos residuales [9]. Por lo anterior, se han reportado metodologías para la conversión de los residuos plásticos, tal como la pirólisis de plásticos a combustibles [10-12]. La pirólisis catalítica es una técnica utilizada para el reciclado terciario, en la que los residuos sólidos son degradados en ausencia de oxígeno, este procedimiento de reciclado de los plásticos genera fracciones sólidas, gaseosas y líquidas como

productos comerciales para la generación de energía [13,14]. En la fase gaseosa generada por pirólisis se ha encontrado hidrógeno ( $H_2$ ), el cual toma interés ya que se prevé que se convierta en una fuente importante de energía debido a que ofrece un potencial de un combustible no contaminante e inagotable [15]. En la que los resultados esperados a según el programa Nacional de Hidrógeno de los Estados Unidos de América es la eliminación total de los combustibles fósiles, con el objetivo de duplicar la producción actual de  $H_2$  y en la última instancia, para el año 2025 el  $H_2$  contribuya con un  $8 \pm 10$  % al mercado energético total [15]. El desarrollo de catalizadores de óxidos de metales de transición como  $Fe_2O_3$ ,  $Co_2O_3$ ,  $NiO$  y  $CuO$  son de interés en la catálisis, debido a las diversas aplicaciones que presentan en la producción de  $H_2$  e hidrocarburos por pirólisis catalítica de residuos sólidos (polímeros) contaminantes [16]. Cabe mencionar que estos materiales una vez que son soportados sobre alúmina, circonio, titanía, y sílice, presentan alta actividad catalítica para la oxidación selectiva o parcial de los hidrocarburos [17]. Se ha probado que el uso del catalizador de  $Fe/Al_2O_3$  en pirólisis utilizando residuo polimérico de polipropileno presenta una estrategia factible para tratar con los plásticos en la obtención de productos de alto valor agregado, en las que se muestra que la producción de hidrogeno aumenta drásticamente con el aumento de la proporción de hierro [11]. Estas aplicaciones tienen la finalidad de la protección del ambiente, así como la generación de un producto con mayor valor agregado. Por ello es pertinente proponer nuevos materiales con propiedades catalíticas en la producción de  $H_2$  y combustibles limpios. Por lo anterior, en este trabajo se propone la síntesis y caracterización de un material a base de óxido de hierro soportado en alúmina básica, así mismo se propone la utilización de un sistema para favorecer la producción, captación y medición de los gases generados en la reacción por pirólisis catalizada y no catalizada de PEAD.

## 2. MÉTODOS

### 2.1 Síntesis del material

La síntesis del óxido férrico ( $Fe_2O_3$ ) y la utilización de la alúmina básica comercial como soporte ( $b-Al_2O_3$ ), ambos materiales han sido utilizados para la preparación del sistema catalítico  $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$  por el método de impregnación húmeda incipiente. Se pesaron exactamente en una balanza analítica; el soporte  $b-Al_2O_3$  (CAS 1344-28-1 Sigma-Aldrich 1999443) pH:  $9.5 \pm 0.5$  y la sal de hierro  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (CAS 7782-61-8 Sigma-Aldrich 216828) en una relación de hierro al 5 % m/m, para esto se mezcló con 5 mL de agua para generar una mezcla homogénea en una canoa de porcelana (VWR Combustion Boat 12 mL, VWR North American Cat.No.89037-984). Posteriormente se introdujo la mezcla en una estufa a  $110$  °C durante 24 hs, para remover la humedad. Seguido se dio un tratamiento térmico a la mezcla dentro de un tubo de cuarzo en un horno eléctrico (Thermo Scientific modelo Lindberg Blue M) a  $600$  °C durante 1 hr de reacción química con un flujo de aire a  $60$   $cm^3/min$ . Finalmente se envaso la muestra para su posterior análisis.

### 2.2 Caracterización del material

Para identificar las fases cristalinas presentes en el material catalizador se utilizó la técnica de difracción de rayos-X (XRD). Para este análisis se utilizó un difractómetro (Rigaku SmartLab) con una fuente de radiación proveniente de la línea  $Cu_{K\alpha}$  (40 kV, 20 mA) de  $\lambda = 0.154$  nm. La medición se llevó a cabo en el intervalo de  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  con un paso de  $0.3$  grados integrando cada  $0.5$  s la señal. Adicionalmente se calculó el tamaño promedio de cristal por medio de la ecuación de Scherrer (1), a partir del ancho medio de pico máximo para la fase de  $b-Al_2O_3$  se tomo al pico [440] y para  $Fe_2O_3$  [104] (por sus siglas en inglés FWHM: Full width at half maximum) de cada uno de los difractogramas obtenidos de los materiales.

$$TPC = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde TPC es el tamaño promedio de cristal,  $k$  constante de forma  $0.9$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de radiación de rayos-X,  $\beta$  es el ancho medio del pico de máxima intensidad experimental y  $\theta$  es el ángulo de difracción de la reflexión evaluada.

Para determinar la morfología y tamaño promedio de partícula del material  $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$ , se utilizó la técnica de SEM, la determinación se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido (ESEM FEI QUANTA 200) con un voltaje de  $20$  kV a  $25$  kV. Para determinar los tamaños promedio de partícula (TPP) y desviación estándar se realizaron 100 mediciones directas de la micrografía con apoyo del software ImageJ. La composición elemental de la muestra se analizó con la técnica de espectroscopia por dispersión de energía (EDS) y se tomaron 5 espectros de diferentes zonas. El análisis se llevó a cabo con un detector de rayos-X característicos acoplado al microscopio. La determinación del área superficial (AS) del catalizador soportado en alúmina básica se obtuvo por el método BET: se pesó  $200$  mg de muestra y se pre-trato a  $200$  °C con flujo de  $N_2$  hasta peso constante. La medición se realiza en un analizador "Gemini VII 2390 Series Surface Area Analyzers". El área superficial se obtuvo a partir de los datos de la isoterma de adsorción de  $N_2$ , teniendo como temperatura el punto de ebullición normal de  $N_2 = -195.8$  °C, el equipo cuenta con el software "Geminis Windows Features", y se obtienen los valores de área superficial con el método BET.

### 2.3 Actividad catalítica

La producción catalítica de hidrógeno a partir de PEAD se llevó a cabo en un sistema de reacción semidiscontinuo, como se presenta en la Figura 1. El sistema catalizador  $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$  y PEAD se introducen en un tubo de borosilicato 19/22 (tudor scientific Belvedere S.C), el cual se ubica dentro de un horno eléctrico en posición vertical marca Thermo Scientific modelo Lindberg Blue M (HELM). Previamente al proceso se aplica vacío con una bomba (Welch ChemStar 1400N VACUUM PUMP Por Corrosive Gases) para eliminar  $O_2$  y  $N_2$  dentro del sistema, y

se conectó para la recolección de gases una bolsa (Tedlar Bag SKU:24655). Para determinar la producción de  $H_2$ , se pesó 1g de PEAD comercial con una relación de catalizador de  $Fe_2O_3$  de 20 % p/p, se lavó y seco por 30 min a una temperatura de  $100^\circ C$  y posteriormente se montó al sistema de reacción. La reacción se evaluó en el intervalo de temperaturas de  $400^\circ C$  a  $600^\circ C$ , se tomó una muestra cada 15 min de reacción hasta llegar a 1 hora de reacción. El sistema de reflujo de doble columna (Fig. 1 núm. 2) se enfría con aire para estabilizar los gases producidos (Fig. 1 núm. 3).

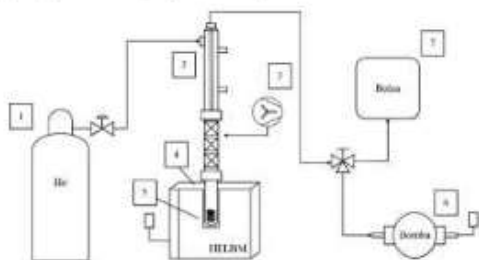


Figura 1. Sistema de reacción semidiscontinuo con gas acarreador helio (1), columnas de doble reflujo (2) con ventilador para enfriar las columnas (3), horno eléctrico (4), catalizador con PEAD (5), bomba de vacío (6) conectado a una bolsa (7) para la recolección de los gases del sistema de reacción.

Los gases producidos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases (GC) marca SRI-8610C con ayuda de una columna de Alltech Washed Molesieve 5A 80/100 6'x1/8"x0.085". Las condiciones del cromatógrafo son las siguientes; la temperatura de columna  $50^\circ C$  y detector  $120^\circ C$ . La toma de la muestra se inyecta de forma manual en una jeringa de 1 mL. Las áreas bajo la curva y tiempos de retención se estandarizaron usando un estándar Scott Mini-Mix 1 % mol de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno molecular, metano, oxígeno mezclados en nitrógeno ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  y  $O_2$  en  $N_2$ ) en ese orden. Los cálculos estequiométricos arrojaron que las áreas de referencia de  $H_2$  (0.3365) y  $CH_4$  (14.4965) corresponden a  $6.95 \times 10^{-6}$  moles. Los rendimientos están calculados en función con el máximo de hidrógeno (ecuación 2) y metano (ecuación 3) que pueden ser obtenidos de acuerdo a 1 g de PEAD, el cual se reporta en 14.21 % H y 85.79 % C [18].

$$\%H_2 = \left( \frac{\text{Moles de reacción experimental de } H_2}{0.0704 \text{ mol de } H_2} \right) * 100 \quad (2)$$

$$\%CH_4 = \left( \frac{\text{Moles de reacción experimental de } CH_4}{0.0534 \text{ mol de } CH_4} \right) * 100 \quad (3)$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Figura 2 se presenta los patrones de difracción por XRD del material sintetizado en este trabajo ( $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$ ) y los patrones de difracción de referencia identificados a partir de la base de datos cristalográficos ICSD [19], JCPDS-ICDD [20] de las fases  $Fe_2O_3$  y  $Al_2O_3$  tarjetas (87-1166) y (00-

010-0425), respectivamente. La fase  $Fe_2O_3$  presenta baja intensidad de señales debido a la proporción 5% m/m con respecto a  $Al_2O_3$ . Por otra parte,  $Al_2O_3$  muestra señales anchas y poco intensas debido a su baja cristalinidad. Adicionalmente se tomó como referencia solamente los picos [440] de  $Al_2O_3$  y [104] de  $Fe_2O_3$  de acuerdo con el ancho medio de la señal mas intensa sugerido por la teoría de Scherrer para realizar el cálculo del tamaño promedio de cristal (TPC) (ver Ec. 1);  $Fe_2O_3$  15 nm y  $Al_2O_3$  6 nm, ver la Tabla 1.

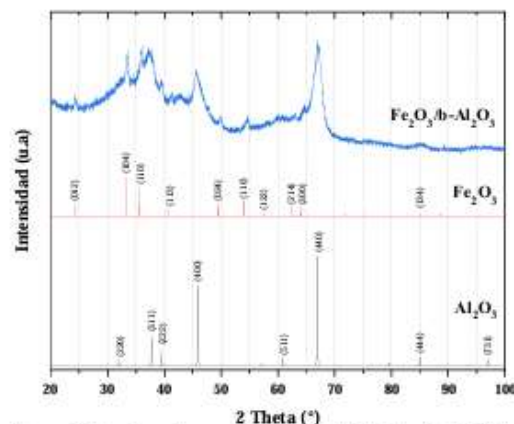


Figura 2. Espectros de rayos-X del material sintetizado  $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$  y difractogramas de las fases de referencia  $Fe_2O_3$  y  $Al_2O_3$ .

En la Figura 3b se presenta la micrografía por SEM de  $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$  donde se observa que el material exhibe aglomerados ovalados con tamaño promedio de partícula de  $47.9 \pm 0.013 \times 28.9 \pm 0.011$  nm (Tabla 1). El análisis elemental por EDS detecta O, Al y Fe. De acuerdo con lo anterior, en la figura 3a en las zonas c y d se identificaron las señales de O a 0.515 keV, Al a 1.48 keV y Fe a (0.68, 6.43 y 7.06) keV. Los porcentajes elementales de las diferentes zonas arrojan buena correspondencia con los elementos químicos esperados (Tabla 2). Adicionalmente no se encontraron remanentes de reacción o contaminantes en los materiales.

Tabla 1. Tamaño promedio de cristal y tamaño promedio de partícula del catalizador soportado y el soporte, donde L es largo de partícula y A es ancho de partícula.

Material	TPC nm	TPP (L x A) nm
$Fe_2O_3$	15	$47.9 \pm 0.013 \times 28.9 \pm 0.011$
b- $Al_2O_3$	6	-

Tabla 2. Composición elemental en porcentaje en peso (PEP) y porcentaje atómico (PEA) del catalizador soportado  $Fe_2O_3/b-Al_2O_3$ .

Elementos	PEP %	PEA %
O	$50.9 \pm 0.9$	$64.4 \pm 0.6$
Al	$45.6 \pm 0.2$	$34.3 \pm 0.3$
Fe	$3.4 \pm 0.5$	$1.2 \pm 0.4$

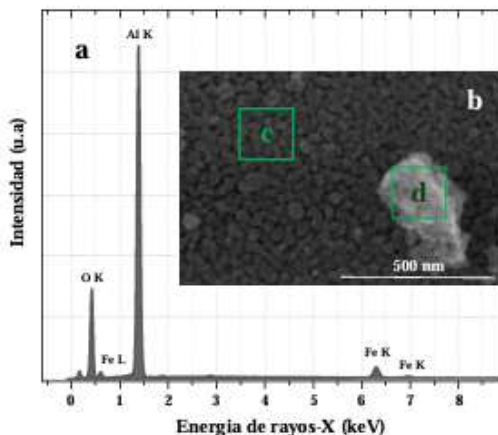


Figura 3. Espectro por EDS del análisis elemental del material catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  (a) y su correspondiente micrografía por SEM a escala de 500 nm (b).

En la Figura 4 se presenta el lazo de histéresis de la adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  del material sintetizado  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ , en esta figura se observa que el material corresponde con una isoterma tipo (II) de acuerdo con la clasificación de IUPAC como un material macroporoso (>50nm), lo cual es consistente con el diámetro de poro obtenido de 65 nm. En la Tabla 3 se presenta los datos de la medición de área superficial por el método BET; donde  $S_{\text{BET}}$  es área superficial,  $S_{\text{Lang}}$  es monocapa,  $V_p$  es volumen de poro y  $D_p$  es diámetro de poro del catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ , así como del soporte  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ . De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 3 el  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  se modifica con disminuciones en área superficial 60 %, área de monocapa 35 % y volumen de poro del soporte 28 %, esto puede significar que tras soportar el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$  el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puede introducirse en los poros del soporte modificando la superficie de  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ .

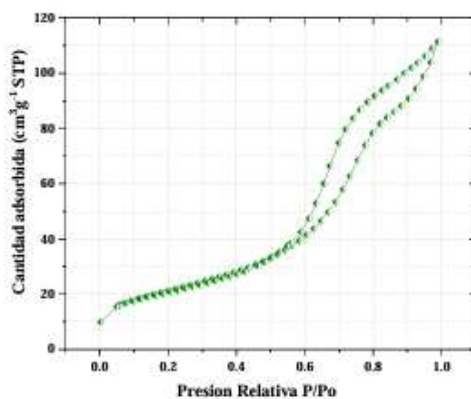


Figura 4. Lazo de histéresis de la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (tipo II) del material  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ .

Tabla 3. Características superficiales del catalizador soportado ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), y del soporte ( $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ).

Material	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$S_{\text{Lang}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_p$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$D_p$ nm
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$	76	131	0.1735	6.527
$\text{b-Al}_2\text{O}_3$	127	174	0.2395	5.22

### 3.1 Actividad catalítica

La medición de actividad en la reacción de la pirólisis catalítica del PEAD residual se realizó probando el sistema catalítico soportado ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), el soporte ( $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), y finalmente el sistema de reacción sin catalizador (SC) para establecer la contribución térmica en la reacción. La reacción catalítica se realizó en el intervalo de temperatura (T) de 400 °C a 600 °C produciéndose líquidos (L), ceras (C), gases (G) y residuo sólido carbonoso (S). El balance de materia en función de las fracciones obtenidas en porcentaje masa (% m/m) se presenta en la Tabla 4. El soporte y la reacción sin catalizador a 400 °C favorecen la producción de ceras, lo cual es indicativo que las fracciones de hidrocarburos obtenidas del PEAD son de alto peso molecular. El catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  produjo mayor fragmentación del PEAD, que el soporte y la reacción sin catalizador a 400 °C, lo anterior se deduce porque  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  produjo más líquidos y gases. La reacción a 500 °C para  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ , y sin catalizador; en el primer caso, el catalizador  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  presentó producción mayoritaria de gases y residuo sólido carbonoso, esto puede significar que hay fragmentos de PEAD en los que se logró disociar el hidrógeno enlazado al PEAD. En el segundo caso, el soporte  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$  produjo solamente líquidos y gases, y no se observaron ceras. No obstante, en la reacción sin catalizador si se observa la producción de ceras y gases, sin la presencia de líquidos. La actividad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ , y sin catalizador a 600 °C resultó en la producción de gases, excepto  $\text{b-Al}_2\text{O}_3$  que además produjo ceras en 7.22 %; 600 °C es la temperatura óptima para la producción de gases. En la Tabla 5 se muestra el promedio de la concentración de los gases de  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$  obtenidos a 400 °C, 500 °C, y 600 °C correspondiente a cada sistema de reacción.

Tabla 4. Porcentaje en peso de productos líquidos, ceras, gases y sólidos en la reacción con catalizador ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ), soporte ( $\text{b-Al}_2\text{O}_3$ ) y sin catalizador (SC).

Experimento	T °C	L %	C %	G %	S %
SC	400	0.0	56.89	43.11	0.0
	500	0.0	61.94	38.06	0.0
	600	19.74	0.0	80.26	0.0
$\text{b-Al}_2\text{O}_3$	400	0.0	88.56	11.44	0.0
	500	56.11	0.0	43.89	0.0
	600	0.0	7.22	92.78	0.0
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$	400	91.39	0.0	8.61	0.0
	500	24.84	0.0	35.77	39.39
	600	42.92	0.0	44.74	12.34

En este trabajo, se observa que a medida que aumenta la temperatura de 400 a 600 °C se produce H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> principalmente por las reacciones del soporte (b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y sin sistema catalítico (SC), no obstante, el catalizador soportado (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) solamente produce H<sub>2</sub> debido a la alta selectividad del catalizador soportado que favorece la ruptura homolítica del enlace carbono-hidrogeno [21].

Tabla 5. Rendimientos de reacción de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (R %) en la reacción con catalizador (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), soporte (b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y sin catalizador (SC), a la temperatura de reacción (TR).

Experimento	TR °C	CH <sub>4</sub> R %	H <sub>2</sub> R %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	0	3
	500	0	8
	600	0	14
b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	0	4
	500	1	7
	600	11	11
SC	400	2	4
	500	3	6
	600	10	9

En las figuras 5 y 6 se muestra los resultados de la producción catalítica de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a partir de la reacción de PEAD a los tiempos de 15 min (■), 30 min (●), 45 min (▲), y 60 min (▼). El sistema catalítico Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo H<sub>2</sub> en 17 % a 45 min y 600 °C, el soporte b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo CH<sub>4</sub> 18% y H<sub>2</sub> 14%, a 45 min y 600 °C, la reacción de PEAD sin catalizador produjo CH<sub>4</sub> 18% y H<sub>2</sub> 12% a 45 min y 600°C. El aumento de temperatura de 500 a 600 °C favorece la reacción sobre el soporte b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la formación de CH<sub>4</sub> a diferencia de la fase activa soportada Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que conduce a la producción de H<sub>2</sub>.

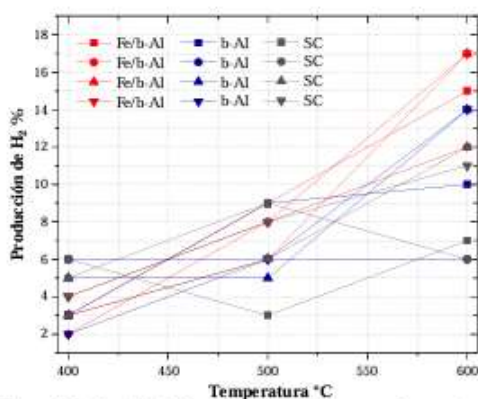


Figura 5. Producción de H<sub>2</sub> por cada toma de muestra de reacción de la pirólisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe/b-Al), con soporte b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.

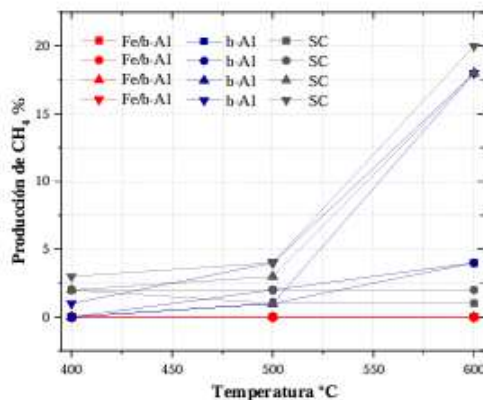


Figura 6. Producción de CH<sub>4</sub> por cada toma de muestra de reacción de la pirólisis del PEAD a los tiempos de 15 min, 30 min, 45 min y 60 min, en cada caso, con catalizador soportado Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe/b-Al), con soporte b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b-Al), y sin catalizador (SC) en función del intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 600 °C.

La producción de hidrógeno atómico (H) reportado en la literatura especializada se presenta en la Tabla 6. En el trabajo de Sachin *et al.* (2011) se obtuvo 13.98 % de hidrógeno en un sistema semidiscontinuo sin catalizador a 550 °C durante 360 min utilizando 20 g de PEAD [14]. En otro trabajo por Dharmendra *et al.* (2009) se produjo 14.3 % de hidrógeno utilizando 25 mg de PEAD a 900 °C durante 10 min sin catalizador [22].

Tabla 6. Producción de hidrógeno reportada en la literatura [14], [22] sin catalizador a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Así mismo, la producción de hidrógeno con catalizador y sin catalizador reportada en este trabajo (ET).

Material	PEAD g	t min	T °C	H %	Ref.
SC	20	360	550	13.98	[14]
SC	0.025	10	900	14.3	[22]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	15	600	30	ET
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	30	600	24	ET
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	45	600	34	ET
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	60	600	34	ET
b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	15	600	20	ET
b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	30	600	12	ET
b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	45	600	28	ET
b-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	60	600	28	ET
SC	1	15	600	14	ET
SC	1	30	600	12	ET
SC	1	45	600	24	ET
SC	1	60	600	22	ET

La producción de hidrógeno en este trabajo experimental ha sido obtenida por los sistemas de reacción: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y SC. Las condiciones óptimas de

reacción por los tres sistemas, han sido 45 min, 600°C, 1 g PEAD obteniéndose rendimientos de reacción de 34 %, 28 % y 24 %, en ese orden. La contribución térmica en los trabajos reportados, así como en este trabajo ha sido superada por la presencia del catalizador soportado y el soporte. Por lo anterior, es deseable el uso de nuevos catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de plásticos residuales.

#### 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo experimental se ha identificado por XRD, y caracterizado la fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  en la descomposición por pirólisis de PEAD residual en forma selectiva a hidrógeno con rendimiento del 34 % a 45 min y 600 °C. En función de la actividad catalítica de nuestro sistema de reacción recomendamos el material  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{b-Al}_2\text{O}_3$  para realizar la pirólisis de plásticos por su selectividad a hidrógeno, no obstante, sugerimos la búsqueda de nuevos catalizadores a base de metales de transición soportados en alumina agregando promotores (Co, Ni, Cu) de la reacción de descomposición de PEAD para la producción de hidrógeno.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento de la beca apoyo para ayudante de investigador nivel III a través del Dr. Miguel Avalos Borja, así como a PRODEP UABC-PTC-720 y UES-PII-20-UAM-IG-01 por el apoyo otorgado. Agradecemos enormemente a Beatriz A. Rivera E., Ana I. Peña M., Miguel Estrada, Lilian B. Romero S., por su asistencia técnica. Además, agradecemos a las instituciones FCQI-UABC, LINAN-IPICYT, y CNYN-UNAM por el uso de laboratorios.

#### 4. REFERENCIAS

- [1] Alauddin, M., Choudhury, I.A., El Baradie, M.A., Hashmi, M.S.J., *Plastics and their machining: a review*. J. Mater. Process. Technol. 54 (1), pp. 40–46 (1995).
- [2] Ali C., Hyunjin M., Jiajia Z., Yang Q., Tarnuma T., Jun H. J., Mahdi Abu-Omar, Susannah L., Scott, Sangwon S., *Degradation Rates of Plastics in the Environment*, ACS sustainable Chem.Eng.8, pp. 3494-3511 (2020).
- [3] Jenna R.Jambeck,Roland Geyer, Chris Wilcox, Theodore R. Siegler, Miriam Perryman, Anthony, Ramani Narayan, Kara Lavender Law, *Plastic waste inputs from land into the ocean*,Science 347, pp. 768-771 (2015).
- [4] Lekhank P., Anil K.V., Gajendra S., Prasenjit M., *Thermocatalytic degradation of high density polyethylene into liquid product*. J. of Polymers and the Environment, (2017).
- [5] Ian Tiseo (12/01/22), "Annual production of plastic worldwide from 1950 to 2020 (in million metric tons)", Statista <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>
- [6] Schulze, Gunther, *Growth within: a circular economy vision for a competitive europe*, Fundación Ellen MacArthur y McKinsey, pp.1-22 (2016).
- [7] Barra, R., Leonard, S.A., *Plastics and the circular economy*. 54th Global Environment Facility Council Meeting, Da Nang, Viet Nam. Jun. pp. 24–26 (2018).
- [8] Juan C.Chavez. (23/12/2020), "Industria del plástico en México crece 3% gracias a COVID-19", Energía hoy:<https://energiyahoy.com/2020/12/23/industria-del-plastico-en-mexico-crecio-3-gracias-a-covid-19/>
- [9] Tjaša Matjašič, Tatjana Simčić, Neja Medvešček, Oliver Bajt, Tanja Dreo, Nataša Mori, *Critical evaluation of diodegradation studies on synthetic plastics through a systematic literature review*, Science of the Total Environment 752 141959 (2021).
- [10] Ranbir Bagri, Paul T.Williams, *Catalytic pyrolysis of polyethylene*, JAAP 63, pp. 29-41 (2002)
- [11] Ning Cai, Sunwen Xia, Xiaoqiang Li, Lin Sun, Pietro Bartocci, Francesco Fantozzi, Haozhe Zhang, Hanping Chen, Paul T. W., Haiping Y., *Influence of the ratio of Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on waste polypropylene pyrolysis for high value-added products*, Journal of Cleaner Production 315 128240 (2021)
- [12] Young-Hwa Seo, Kyong-Hwan Lee, Dae-Hyun Shin, *Investigation of catalytic degradation of high density polyethylene by hydrocarbon group type analysis*, J.Anal.Appl. Pyrolysis 70, pp. 383-398 (2003).
- [13] Sean F. Sodero; Franco Berruti; Leo A. Behie, *Agrietamiento ultrapirolítico de polietileno: un método de reciclaje de alto rendimiento*, 51 (11), pp. 2805-2810 (1996).
- [14] Sachin K., Singh R.K., *Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis*, Brazilian J. of Chemical Engineering 4, pp. 656-667 (2011).
- [15] John N. Armour, *Los múltiples roles de la catálisis en la producción de H<sub>2</sub>*, 176 (2), pp. 159-176 (1999).
- [16] Fernando A.Aguirre, Alvaro Calafat, Nora Sanchez, Manuel Perez, Marlin Villarroel, Tomas Garcia, Eliaserson Belandria, Freddy Imbert, *Degradación catalítica de polietileno de baja densidad mediante óxidos de metales de transición*, Catálisis 1, pp. 42-47 (2012).
- [17] P.E.J. Schlosser, *Procesos catalíticos y catalizadores probados*. Von CL Thomas. Academic Press, Nueva York Londres 83 (20), pp. 812–812 (1971).
- [18] Ning Cai, Xiaoqiang Li, Sunwen Xia , Lin Sun, Junhao Hu, Pietro Bartocci , Francesco Fantozzi, Paul T. W., Haiping Yang, Hanping Chen, *Pyrolysis-catalysis of different waste plastics over Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: High-value hydrogen, liquid fuels, carbon nanotubes and possible reaction mechanisms*, Energy Conversion and Management 229 113794 (2021)
- [19] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Fiz Karlsruhe-Leibniz institute for information infrastructure <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>.
- [20] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) International Centre for Diffraction Data (ICDD) <https://www.icdd.com/>.
- [21] Vineet Kumar S., Gurmeet Singh, Bineesh K. V., Anju Chopra, Gurpreet S. Kapur, S. S. V. Ramakumar, *Thermochemical Recycling of Waste Plastics by Pyrolysis: A Review*, Energy & Fuels 35 (16), 12763-12808 (2021)
- [22] Dharmendra B. P., Yogesh C. R., Parimal A. P., *Synergetic pyrolysis of high density polyethylene and Jatropha and Karanj cakes: A thermogravimetric study*, Journal of renewable and sustainable energy 1, 033107 (2009).

## VIII.5 Constancias



Universidad Autónoma de Baja California  
Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería



**VIII** Congreso Internacional de Investigación Tijuana  
Otorga la presente:

## CONSTANCIA

a:

*Camacho Mandujano Viridiana, Quintana Melgoza Juan Manuel, Armenta Miguel Ángel, Obeso Estrella René, Jaime Acuña Oscar Eugenio, Avalos-Borja Miguel, Flores-Sánchez Luis Antonio*

Por su participación con el trabajo titulado: "Producción catalítica de H<sub>2</sub> a partir de PEAD residual por Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/b-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", 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




La Asociación Mexicana de Microscopía, A. C.  
otorga la presente

## CONSTANCIA

a:

*Viridiana Camacho Mandujano*

Por su asistencia al curso Avances recientes en microscopía electrónica de transmisión, llevado a cabo el 14 de octubre del 2021 con una duración de 8 horas.  
Ciudad de México, a 14 de octubre del 2021.

Dr. Luis Felipe Jiménez García  
Presidente

Dr. Rodrigo Alonso Espino Muñoz  
Secretario

