

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

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

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

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

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

^d 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.

^e lflores94@uabac.edu.mx, floresla94@gmail.com.

Resumen

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

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

Abstract

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

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

1. INTRODUCCIÓN

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

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

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de materiales

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

2.2. Caracterización

Para determinar las fases cristalinas presentes se utilizó difracción de rayos-X (XRD) utilizando radiación $Cu_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) a 40 kV y 20 mA. El análisis se llevó a cabo en un difractómetro BRUKER D8 ADVANCE en el intervalo de 20 a 100° para 2θ con el fin de identificar las fases y obtener el tamaño de cristal. El tamaño promedio de cristal se calculó a partir del pico máximo de cada fase presente; el índice (101) se utilizó para el ZnO y (440) para Al_2O_3 , aplicando la ecuación de Scherrer (Ec.1), en donde TC es el tamaño promedio de cristal y B es el ancho medio de

los picos de XRD de máxima intensidad (ZnO (101) y $\alpha-Al_2O_3$ (440)), λ es la longitud utilizada y k es una constante de forma.

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

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

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

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

2.3. Actividad catalítica

Se montó un sistema para llevar a cabo la reacción de pirólisis catalítica con el fin de producir y medir la generación de gases de H_2 y CH_4 . El sistema (Fig. 1) consta de una columna tipo reflujo conectada con el horno eléctrico, como medio de calentamiento, para llegar a 400 , 500 y $600^\circ C$ por un tiempo de reacción de 60 minutos. Se pesó 1 g de PEAD y 0.2 g de catalizador soportado y se colocaron dentro del reactor semi-batch de borosilicato marca TUDOR con flujo constante de helio de $10\text{ cm}^3/\text{min}$. Se conectó una bolsa recolectora de gases Tedlar SKU: 24655, previamente sometida al vacío por 2 min. La manguera por la que atravesaron los gases fue colocada en la cola de la destilación. Cada cuarto de hora se tomó una muestra para inyectar 1 cm^3 de gas al cromatógrafo de gases para la evaluación de la cantidad de H_2 producido a partir de PEAD. La concentración de los gases de reacción se evaluó con ayuda de un cromatógrafo de gases SRI 8610C con columna SS Alltech Washed Molesieve 5A 80/100 con flujo de helio cromatográfico (99.9%

INFRA) a $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a una temperatura de 50°C en la columna y 120°C en el inyector.

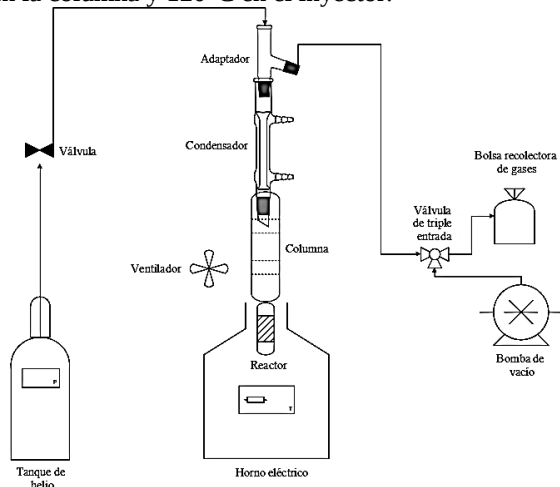


Fig. 1. Diagrama del sistema para la reacción de producción de H_2 a partir de PEAD.

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

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

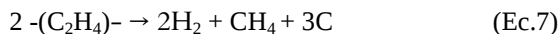
$$\text{moles } \text{CH}_4 = \frac{(A.E.)(6.95 \times 10^{-6} \text{ moles})}{(14.4965)} \quad (\text{Ec.4})$$

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

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

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

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



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

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

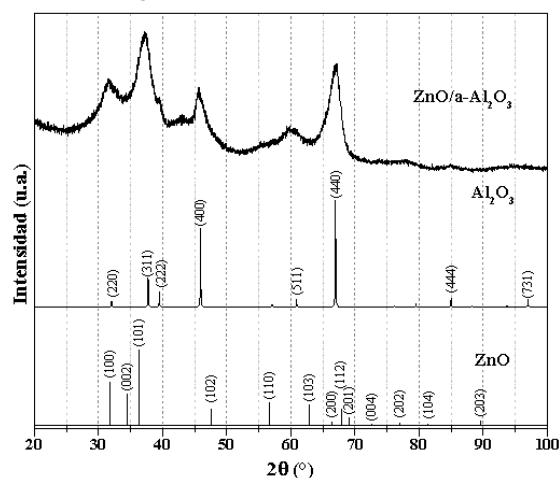


Fig. 2. Gráfico de difractograma experimental y ($\text{ZnO/a-Al}_2\text{O}_3$) y teóricos simulados de las fases ZnO y Al_2O_3 a partir de los datos de la JCPDS.

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

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

A partir de los espectros obtenidos por EDS se detectaron los elementos y porcentajes de cada componente del material sintetizado. Los espectros mostraron únicamente las señales características de los elementos esperados, en las energías de: 1.48,

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

Tabla 2. Propiedades físicas del catalizador soportado (ZnO/a- Al_2O_3) y soporte (a- Al_2O_3).

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

TC: Tamaño de cristal, AS_B : Área superficial BET, AS_L : Área superficial Langmuir, Dp: Diámetro de poro, Vp: Volumen de poro, ZAA: ZnO/a- Al_2O_3 , AA: a- Al_2O_3 .

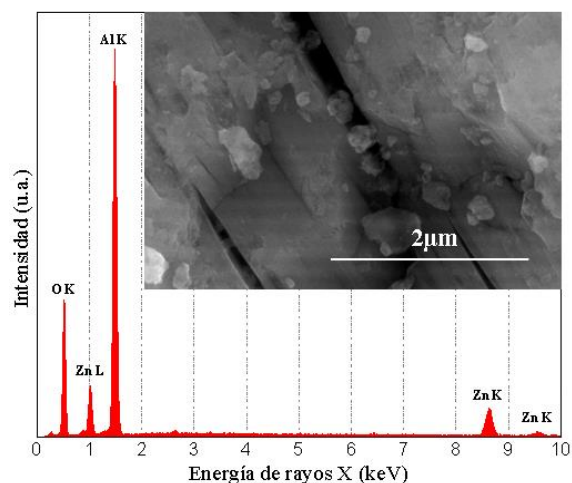


Fig. 3. Micrografía obtenida por SEM de electrones secundarios y espectro por EDS de la muestra ZnO/a- Al_2O_3 , donde se observa la morfología y las señales características de los elementos Zn, Al y O.

La idea anterior, puede afianzarse en base a la característica superficial del análisis EDS, lo que nos lleva a que el porcentaje obtenido desde el análisis es puramente superficial. Esta observación se debe a que se realizaron EDS puntual de una partícula y esta misma forma de la partícula corresponde con la observada en la superficie del material, además de que los resultados indican que se obtuvo más del doble de ZnO del esperado por lo cual pensamos que se aglomera en la superficie. La

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

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

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

T: Temperatura, L: Líquido, C: Cera, G: Gas, S: Sólido carbonoso, SC: Sin catalizador, AA: a- Al_2O_3 , ZAA: ZnO/a- Al_2O_3 .

Las micrografías del material mostraron que las partículas no tienen una morfología definida y presentan un tamaño promedio de partícula de $187 \text{ nm} \pm 0.13 \times 129 \text{ nm} \pm 0.07$. Tomando en cuenta las observaciones anteriores, podemos proponer que las partículas de ZnO se segregan hacia la superficie y forman cristales lo suficientemente grandes (8 nm) como para provocar una distribución tal que, la mayor cantidad de material se encuentra distribuido en la superficie, mientras que pequeñas cantidades se localizan en los poros del soporte. Es de esperarse que si el diámetro de los poros es de 5 nm y las

partículas son mucho más grandes (187×129 nm), éstas sean incapaces de acceder a los poros, por impedimento físico debido al gran tamaño, lo que obliga a estas partículas a permanecer en la superficie del material. Estando en la superficie estas partículas pueden interactuar formando cristales lo suficientemente grandes para detectarse en los resultados de XRD.

Tabla 4. Porcentaje de H_2 y CH_4 producida por la reacción de pirólisis de PEAD a H_2 y CH_4 a 400 °C, 500 °C y 600 °C en 15, 30, 45 y 60 minutos de reacción.

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

SC: Sin catalizador, AA: a- Al_2O_3 , ZAA: ZnO/a- Al_2O_3 .

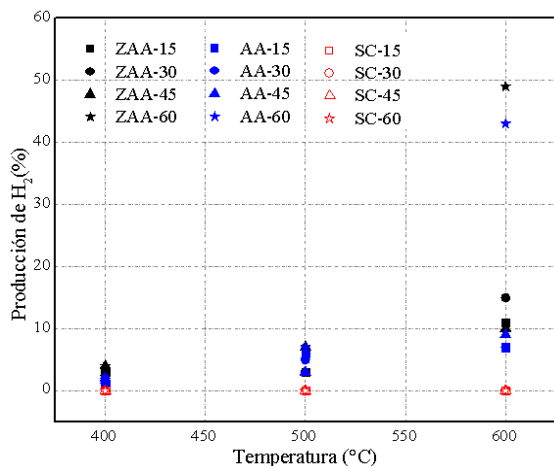


Fig. 4. Porcentaje de producción de H_2 a 15, 30, 45 y 60 min para la reacción de ZnO/a- Al_2O_3 (ZAA), con soporte de Al_2O_3 ácido (AA) y sin catalizador (SC) a las temperaturas de 400, 500 y 600 °C.

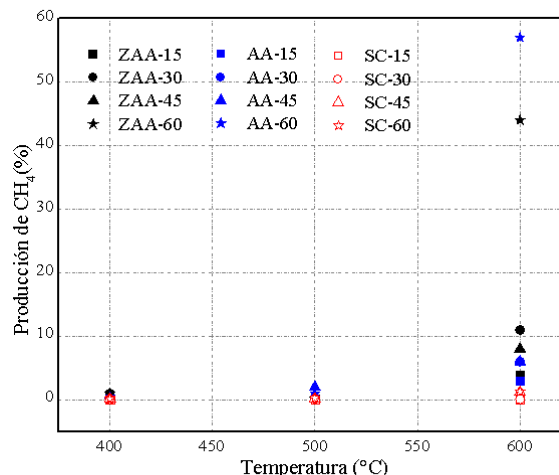


Fig. 5. Porcentaje de producción de CH_4 a 15, 30, 45 y 60 min para la reacción de ZnO/a- Al_2O_3 (ZAA), con soporte de Al_2O_3 ácido (AA) y sin catalizador (SC) a las temperaturas de 400, 500 y 600 °C.

En la Tabla 4 se muestran los rendimientos de H_2 y CH_4 , tomando en consideración la producción de cada gas obtenida a partir del PEAD (Ec. 7). Se observa una relación de la temperatura y tiempo de reacción en el incremento del rendimiento de H_2 para el ZnO/a- Al_2O_3 . El mayor rendimiento de H_2 se vio reflejado en la reacción a 600 °C a los 60 minutos (%R- H_2 =49). En las Figuras 4 y 5 se presenta la producción de H_2 y CH_4 respectivamente, en función de la temperatura de reacción para cada muestreo, esto para la reacción (SC), (AA) y (ZAA). En la Figura 4 se observa claramente que la mayor producción de H_2 y CH_4 es a 600 °C a 60 min (Figura 5). Adicionalmente, se aprecia que la reacción del soporte (AA) logró su mejor producción de H_2 y CH_4 a 600 °C y a 60 minutos. A su vez, observamos que la alúmina obtuvo un 57% de rendimiento de CH_4 , es decir, mayor al de H_2 . Por otro lado, podemos comparar que con el material soportado se obtuvo mayor cantidad de H_2 y menor de CH_4 . Por lo anterior mencionado recomendamos el catalizador ZnO/a- Al_2O_3 para la transformación de PEAD a H_2 .

4. CONCLUSIONES

En este trabajo experimental se presenta la síntesis y caracterización de la fase ZnO/a- Al_2O_3 para la descomposición por pirólisis de PEAD a H_2 y CH_4 . El material ZnO/a- Al_2O_3 transforma el PEAD a H_2 (49%) y CH_4 (44%). No obstante, a pesar de que el material logra extraer el 49% de hidrógeno disponible en el PEAD sugerimos seguir realizando mejoras en la actividad de nuestro sistema catalítico y exhortamos en la síntesis de nuevos materiales

catalizadores para la transformación de residuos sólidos como el PEAD a combustibles limpios como el H₂.

5. AGRADECIMIENTOS

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

6. REFERENCIAS

[1] Kumar, S., et. al. (2011). *A Review on Tertiary Recycling of HDPE to Fuel*. Elsevier, India.

[2] Bober, P., Oriňák, A., et. al. (2011). *Hydrogen production by catalyzed pyrolysis of polymer blends*. *Fuel*, 90(6), 2334–2339.

[3] Selke, S.E. et. al. (2001). *Packaging: Polymers for Containers*. Elsevier, USA.

[4] Anene, A., et. al.. (2018). *Experimental Study of Thermal and Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste Components*.

[5] Al-Salem, S. M., et. al. (2017). *A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)*. *Journal of Environmental Management*.

[6] Miandad, R., et. al. (2019). *Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: Moving Toward Pyrolysis Based Biorefineries*.

[7] NingLi, HengxinLiu, et al. (2022). *Conversion of plastic waste into fuels: A critical review*. *Journal of Hazardous Materials*.

[8] Butron Pinazo, S.B. (2020). *Capacidad De Biodegradación De Pseudomonas Aeruginosa Frente Al Polietileno De Baja Densidad*. Puno, Perú.

[9] López, G., et. al. (2015). *Hydrogen Production by HDPE Steam Gasification and In-Line Volatile Reforming*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. España. American Chemical Society.

[10] Haryanto, A., et. al. (2005). *Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review*. *Energy & Fuels*, Vol. 19, No. 5. Mississippi, E.E.U.U. American Chemical Society.

[11] Basu, P. (2018). *Pyrolysis. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 155–187.

[12] Mei Wu, L., et. al. (2014). *Catalytic Thermochemical Processes for Biomass Conversion to Biofuels and Chemicals*. *Bioenergy Research: Advances and Applications*.

[13] Miandad, R., et. al. (2019). *Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: Moving Toward Pyrolysis Based Biorefineries*. *Frontiers in Energy Research*.

[14] Santamaria, L., et. al. (2020). *Effect of La₂O₃ promotion on a Ni/Al₂O₃ catalyst for H₂ production in the in-line biomass pyrolysis-reforming*.

[15] Chang, R. et. al. (2013). *Química (11va Ed.)*. México: McGraw-Hill.

[16] Cai, N., et. al. (2021). *Pyrolysis-catalysis of different waste plastics over Fe/Al₂O₃ catalyst: High-value hydrogen, liquid fuels, carbon nanotubes and possible reaction mechanisms*. *Energy Conversion and Management*, 229, 113794.

[17] Mays, T. J. (2007). *A new classification of pore sizes*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160 (Characterization of Porous Solids VII).

[18] Sing, K. S. (1985). *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity* (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.