

Autores

Francisco Contreras

Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología,
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Santiago, Chile

Francisco Gracia

Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología,
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Santiago, Chile

Cristian Covarrubias

Departamento de Ciencias Físicas y Matemáticas,
Facultad de Odontología, Universidad de Chile

Humberto Palza

Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología,
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Santiago, Chile
Investigador Principal. Dirección de Contacto: Beauchef 850, Santiago Chile
Telefono: 56 2 978 40 85; Fax: 56 2 699 10 84

Índice

1.	Resumen	4
2.	Introducción	4
3.	Objeto y Alcance	5
4.	Materiales y Metodología	5
5.	Resultados	6
6.	Discusión	7
7.	Conclusiones	8
8.	Referencias	8

1. RESUMEN

La creciente producción y demanda de materiales plásticos de baja biodegradabilidad, ha tenido como consecuencia que la acumulación de sus desechos sea un problema ambientalmente relevante. Una manera eficiente de solucionar este problema es el desarrollo de catalizadores capaces de optimizar energéticamente el proceso de combustión de materiales plásticos. Además, esta degradación catalítica puede direccionar el craqueo molecular generando compuestos específicos de alto valor agregado.

El presente proyecto tuvo como objetivo estudiar una serie de catalizadores zeolíticos capaces de disminuir la temperatura de degradación del polietileno permitiendo además generar selectivamente compuestos de alta demanda comercial. En particular se estudiaron un catalizador nanométrico sintetizado en nuestro laboratorio y uno de origen natural.

Nuestros resultados muestran que dependiendo de la microestructura del catalizador y de su acidez, las zeolitas permiten disminuir la temperatura de degradación térmica del polietileno en más de 80 °C. Esta disminución se relaciona con los procesos de craqueo en la superficie del catalizador generando una alta selectividad hacia compuestos de bajo peso molecular. De esta manera, mientras que la degradación directa del polietileno genera una alta distribución de gases y de carbón amorfo, la degradación catalítica logra producir más de 80 % de gases con una alta selectividad hacia el propileno y 1-buteno. Los catalizadores nanométricos al poseer una alta área específica, son los que presentan un mejor desempeño al compararlo con las zeolitas naturales micrométricas.

Basado en los resultados de este trabajo, se concluye que controlando las propiedades del catalizador zeolítico, tales como acidez, estructura y tamaño de cristal, es posible disminuir la energía necesaria para la degradación térmica de polietilenos y optimizar el craqueo de la cadena polimérica en forma controlada obteniéndose compuestos gaseosos de alto valor agregado.

2. INTRODUCCIÓN

Debido a sus buenas propiedades y bajo costo, la demanda por materiales plásticos ha venido mostrando durante las últimas décadas un crecimiento constante no encontrado en otros materiales tradicionales [1]. En Europa y en Sudamérica se estima un crecimiento anual entre el 4 y el 8 % [2]. Esta gran demanda ha estado liderada por las poliolefinas, como por ejemplo polietileno (PE) o polipropileno (PP), ya que han extendido crecientemente su rango de aplicaciones logrando reemplazar a otros tipos de materiales. Esta versatilidad ha permitido que hoy en día las poliolefinas sean los polímeros más importantes en la industria del plástico, llegando a representar más del 60% del volumen total de comercialización de este sector [1]. Actualmente la producción volumétrica de PE en el mundo es cercana a los 90 millones de toneladas métri-

cas, representando cerca del 34 % del mercado [3]. Se estima que una persona promedio en Europa consume anualmente 100 kg de material plástico, lo que resulta en un consumo total anual de 40 millones de toneladas [4,5]. Este gran consumo tiene como consecuencia la existencia proporcional de grandes cantidades de desechos plásticos que, debido a su baja biodegradabilidad, han llegado a ser un problema ambiental de gran magnitud. Europa consumió 40 Mton de materiales plásticos en el año 2000, lo que se tradujo en 30 Mton de desechos [6].

Los desechos plásticos al ser más voluminosos que los desechos orgánicos tradicionales ocupan un gran volumen en los vertederos o basureros. Actualmente, en Europa cerca del 62% de todos los residuos plásticos son depositados en estos basureros comunales [5]. Sin embargo, esta solución ha llegado a ser poco aceptada por la sociedad y existen crecientes presiones legislativas-medioambientales como aquellas que esperan reducir en un 35 % este tipo de desechos para el 2020 [7]. Además, los costos de este proceso han aumentado, pudiendo además generar gases explosivos y tóxicos. Una de las primeras medidas tomadas para tratar de disminuir este gran volumen de desechos plásticos fue el reciclado energético o la incineración directa para generar energía. Hoy en Europa se re-utiliza el 23% del desecho original de esta manera [5]. Sin embargo, este tipo de reciclaje tiene una gran oposición social debido a la generación de gases tóxicos, sumado al hecho que muchas veces no se logra una eficiente recuperación de la energía liberada. Además, requiere una elevada temperatura de operación y generalmente se produce una distribución amplia de productos con un reducido valor económico.

Por otro lado, el reciclado mecánico, que involucra el fundido y el re-moldeo de los materiales termoplásticos de desecho produciendo un nuevo producto, tiene una alta aceptación social. Desafortunadamente, este tipo de material reciclado tiene una utilización muy limitada debido a su baja calidad por las reacciones de degradación durante el proceso, diferente calidad y naturaleza de los desechos plásticos, y la presencia de aditivos e impurezas provenientes del plástico original [8]. Además, muchas veces este tipo de producto es más costoso que el material virgen [7]. En el reino unido sólo el 17 % de los desechos plásticos es mecánicamente reciclado, el resto es dejado en vertederos o incinerado [7].

Dada las complicaciones de los procesos tradicionales para reducir el volumen de desechos plásticos, recientemente se ha desarrollado una tecnología basada en la transformación de los residuos plásticos en hidrocarburos de alto valor agregado, los cuales sirven como productos químicos y/o combustibles. Una primera aproximación está basada en la degradación térmica controlada. Sin embargo se necesitan temperaturas entre 500 y 800 °C, resultando productos de altos pesos moleculares y poco homogéneos. La degradación térmica de polímeros hacia materiales de bajo pesos moleculares, por otro lado, tiene la desventaja de producir una distribución muy amplia de residuos [2]. Además, las reacciones son altamente endo-

térmicas por lo que se requiere un alto consumo de energía [9]. De esta manera, la utilización de catalizadores sólidos parece ser una buena aproximación para resolver estos problemas de la degradación de materiales plásticos. En particular, la temperatura de reacción es considerablemente menor (entre 350 y 550 °C) reduciendo el consumo energético del proceso [6,10]. Además, por este método es posible controlar la fracción de productos líquidos con una reducción significativa en la distribución de los productos, haciendo materiales de mayor valor agregado [11].

Los catalizadores utilizados para optimizar el proceso de degradación térmica suelen ser sólidos porosos ácidos, tales como sílica-alumina amorfa, materiales mesoporosos ordenados y zeolitas [8], siendo estos últimos los más estudiados. Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos cristalinos (naturales o sintéticos) con una estructura muy definida formada por arreglos tetraédricos de SiO_4 o AlO_4 que están unidos entre sí por puentes de oxígeno, generando una red de canales, cavidades y microporos de tamaño molecular muy preciso. Dependiendo del ordenamiento de la estructura porosa de estos materiales se pueden definir diferentes tipos de zeolitas. Por ejemplo, la zeolita FAU está definida por ocho cajas sodalitas unidas entre sí a través de sus caras hexagonales, dejando una cavidad central de diámetro de 12 Å. El acceso a esta gran cavidad se produce a través de poros de 12 miembros con un diámetro de 7.4 Å. Las propiedades catalíticas de las zeolitas están principalmente determinadas por sus propiedades ácidas, las que pueden ser controladas por la razón Si/Al de su estructura. Debido a estas propiedades, la zeolita es todavía el componente principal en los catalizadores industriales usados en el proceso de craqueo catalítico del petróleo para la producción de gasolina (FCC). En las reacciones de craqueo, los sitios de mayor importancia en las zeolitas son aquellos con propiedades ácidas de Brønsted. Estos sitios están fundamentalmente constituidos por protones que compensan bajo diferentes formas la carga negativa de la estructura zeolítica. El método más común para modificar la acidez de las zeolitas es por medio de reacciones de intercambio iónico en conjunto con tratamientos térmicos bajo condiciones especiales.

El craqueo catalítico aplicado a la degradación de poliolefinas ha estado enfocado principalmente hacia la transformación del polímero en productos gaseosos y líquidos de interés. En el caso del PE por ejemplo, se ha reportado que el material mesoporoso Al-MCM-41 produce hidrocarburos dentro de la fracción de gasolinas, mientras que la zeolita ZSM-5 dirige el craqueo hacia compuestos livianos con gran producción de hidrocarburos gaseosos y aromáticos [8]. En el caso del uso del catalizador Al-MCM-41, el craqueo ocurre por un mecanismo de escisión aleatoria debido a su gran tamaño de poro y mediana acidez. En contraste, en la zeolita HZSM-5 el mecanismo es por término de cadena producto de su pequeño tamaño de poro y su muy alta acidez [8]. El efecto del tamaño de partícula del catalizador se confirma utilizando nanocristales de la zeolita ZSM-5, mostrando una alta actividad de craqueo debido a su alta área super-

ficial externa produciendo una baja restricción difusional [8]. En particular, este catalizador presenta altas actividades a temperaturas menores a los 400 °C en el caso del craqueo del PE. Por otro lado, también se ha reportado que la temperatura de degradación de las poliolefinas se ve drásticamente disminuida en presencia de estos catalizadores, dependiente de su acidez [2,12].

Pese a la evidencia reportada anteriormente, aún existe la necesidad de seguir profundizando el estudio de diferentes catalizadores zeolíticos en la degradación de poliolefinas. En particular, el efecto del uso de catalizadores nanométricos sobre la actividad catalítica de degradación de materiales plásticos es una variable que ha sido poco estudiada, y que a su vez presenta grandes potencialidades industriales. Por otro lado, dada el impacto ambiental de estas tecnologías, se requieren estudios que abran la posibilidad de utilizar catalizadores naturales que faciliten el uso económico de esta tecnología para resolver un problema de gran magnitud en nuestros países.

3. OBJETO Y ALCANCE

La hipótesis de este trabajo de investigación se basa en que el área específica y la acidez de partículas de zeolitas son variables relevantes en el proceso de degradación de polietilenos. De esta manera la utilización de catalizadores nanométricos de diferente acidez podrían ser altamente activos en estas reacciones. Por otro lado, es posible modificar la acidez de zeolitas naturales de tal manera que puedan catalizar el proceso de craqueo de poliolefinas lo que las haría económicamente atractivas para un futuro uso industrial.

El objetivo general de este proyecto es optimizar energéticamente el proceso de degradación de desechos plásticos mediante el uso de diferentes catalizadores zeolíticos que favorezcan la producción de compuestos gaseosos de alto valor agregado.

Los alcances de este proyecto son el estudio a nivel de laboratorio de los catalizadores empleados. Debido al tiempo y los recursos disponibles, no se logró producir un reactor de lecho fluidizado a escala piloto. Por otro lado, se utilizarán polietilenos sintetizados en nuestro laboratorio.

4. MATERIALES Y METODOLOGÍA

4.1. Preparación de Zeolitas Ácidas

La zeolita natural (Nat) fue sometida a un intercambio iónico mediante la adición de una solución 0,2 N de HCl a 100°C durante 3 horas. Posteriormente la zeolita fue filtrada, lavada y secada para obtener su forma protonada (H-Nat). El intercambio con Lantano fue obtenido adicionando a la H-Nat 200 ml de una solución 0,2 N de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ a temperatura ambiente por 24 horas. Luego se filtró y lavó la zeolita y posteriormente fue tratada térmicamente a 400°C durante 4 horas para obtener La-H-Nat.

La zeolita nanométrica (NZeo) fue obtenida utilizando la siguiente composición molar $0.53\text{Li}_2\text{O}:0.5\text{Al}_2\text{O}_3:6\text{TMAO H}:3.4\text{SiO}_2:315\text{H}_2\text{O}$, de acuerdo a lo reportado previamente [13]. Su modificación ácida se realizó de manera similar a la zeolita Nat como reportado recientemente [14]. Micrografías por microscopia electrónica muestran que su diámetro promedio es de 100 nm.

4.2. Ensayo de Degradación

Se llevó a cabo la degradación catalítica de PE en un reactor semibatch de Pyrex el que fue calentado por un horno tubular con controlador programable. Se cargaron 117,5 mg de PE en polvo y 50 mg de catalizador los que son mezclados al interior del reactor, para una carga del 30% de zeolita, y se agregaron 50 mg de PE y 50 mg de catalizador para una carga del 50% de zeolita. El sistema se calentó a 400, 450 o 500°C en una rampa de aproximadamente 6°C/min, bajo un flujo de nitrógeno de 25 mL/min o 12,5 mL/min y se dejó reaccionar durante 40 minutos una vez alcanzada la temperatura de estudio. Los productos gaseosos fueron capturados en bolsas de recolección de gases, y los líquidos recuperados en una trampa de frío de hielo y NaCl y posteriormente pesados. Los gases recolectados fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases.

En la Figura 1 se muestra un diagrama simplificado del montaje utilizado para los ensayos de degradación catalítica.

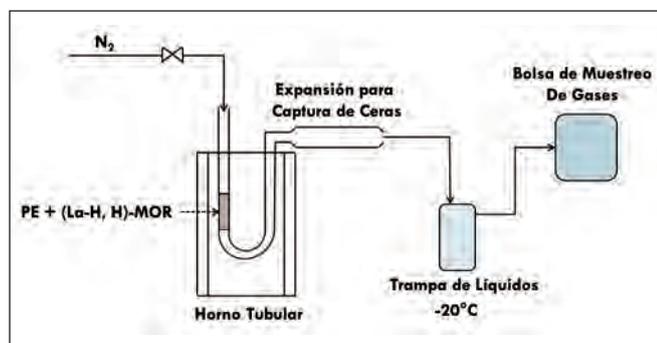


Figura 1. Diagrama del montaje

La fracción gaseosa fue analizada por una cromatografía de gases (Perkin Elmer Clarus 500) equipado con un detector de llama ionizada (FID) y una columna capilar HP-Plot/Al₂O₃ (Agilent), lo que permite determinar la presencia y concentración de diferentes hidrocarburos (C1-C6). Además, una columna empacada 60/80 Carboxen 1000 (Supelco) fue utilizada en línea con un detector de conductividad termal (TCD) para el análisis de la cantidad de CO₂.

El PE utilizado en el estudio fue sintetizado en nuestro laboratorio empleando un catalizador metalocénico Et(Ind)₂ZrCl₂ en presencia del co-catalizador metilaluminoxano en concentraciones de $3,5 \times 10^{-6}$ mol de catalizador, Al/Zr ratio of 3000, 2 bar, and 60 °C. Los análisis termogravimétricos (TGA) fueron realizados en un equipo Netzsch TG 209 F1 Iris bajo ambiente de nitrógeno con un flujo de 25 ml/min desde temperatura ambiente hasta los

600°C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Para cada experimento, 4.7 mg de polímero (<120 mesh) fue mezclado con la cantidad deseada de catalizador (típicamente 2 mg, 30% de la masa total).

5. RESULTADOS

5.1. Degradación Térmica

La Tabla 1 presenta un resumen de los catalizadores estudiados y sus respectivas modificaciones químicas. Se destaca que la zeolita nanométrica (100 nm) sin ningún tipo de modificación presenta una alta acidez si se compara, por ejemplo, con la zeolita natural. Por otro lado, se aprecia que la modificación realizada con protones y con lantano es efectiva para aumentar la acidez del catalizador, en especial la del catalizador natural.

Tabla 1. Principales características de las diferentes zeolitas estudiadas.

Catalizador	E° (mV)	Número total de sitios ácidos [μeq m-2]
NZeo	200	1.7
H-NZeo	318	1.9
La-H-NZeo	310	1.8
Nat	40	1.7
H-Nat	400	1.5
La-H-Nat	500	1.4

La Tabla 2 muestra un resumen del efecto del tipo de partícula y su acidez sobre la temperatura de degradación del polietileno, definida en este caso como la temperatura de máxima pérdida de peso en un ensayo TGA (T_{max}). También se muestra el valor de T_{max} para el sistema sin catalizador. De esta tabla se deduce que la partícula NZeo sin modificar es capaz de disminuir la temperatura de degradación del PE debido a su alta acidez. La menor temperatura se logra cuando esta zeolita es modificada con La (La-H-NZeo). Esta fuerte dependencia de la acidez del catalizador con la temperatura de degradación del polietileno se ve reflejada en el comportamiento del catalizador Nat, ya que sólo presenta una disminución relevante en T_{max} cuando se le aumenta la acidez como en el caso de H-Nat y La-H-Nat.

Tabla 2. Efecto del tipo de catalizador sobre la temperatura de degradación del polietileno. T_{max}: temperatura de máxima pérdida de peso en un ensayo TGA.

Catalizador	T _{max} [°C]
N/A	492.5
NZeo	428.2
H-NZeo	422.3
La-H-NZeo	418.7
Nat	490.2
H-Nat	446.2
La-H-Nat	444.0

5.2. Productos de la Degradación

La Tabla 3 presenta un resumen del efecto del tipo de partículas sobre los productos de degradación, en particular mostrando el porcentaje en peso de compuesto volátiles (gaseosos), con respecto a los compuestos líquidos o de mayor peso molecular. Esta tabla confirma lo discutido en la introducción y los datos obtenidos por TGA, ya que el tipo de partícula y su acidez modifican los productos de degradación. En particular, la zeolita nanométrica es la que produce mayor cantidad de compuestos gaseosos, y nuevamente el catalizador de mayor acidez es el que tiene la mayor actividad catalítica para producir elementos volátiles. Además de lo anterior, mediante una columna cromatográfica se pudo analizar la composición de los productos gaseosos encontrándose que estos catalizadores son altamente selectivos hacia propileno (~ 70%) y propano (~ 15%). Este dato demuestra que la utilización de catalizadores zeolíticos promueva la selectividad hacia productos específicos de alto valor agregado.

Tabla 3. Efecto del tipo de catalizador sobre los productos de la degradación. Temperatura de reacción: 450 °C.

Catalizador	% Compuestos volátiles	% Líquidos	% sólidos y ceras
N/A	47	51.1	2
NZeo	83	14.8	2
H-NZeo	87	10.7	2
La-H-NZeo	91	7.5	2
Nat	38.1	13.2	48.7
H-Nat	49.1	23.2	27.7
La-H-Nat	63.4	11.8	24.8

5.3. Efecto de la Temperatura de Reacción

En la Tabla 4 se detallan las composiciones en masa de los productos de la reacción para distintas temperaturas usando en cada uno de los experimentos el catalizador H-Nat.

Tabla 4. Composición de productos de reacción a distinta temperatura con H-MOR, carga de 30% de catalizador y flujo de inerte de 25 MI/min

Productos	% p/p		
	400°C	450°C	500°C
Sólidos	26.2	27.7	29.0
Líquidos	9.7	23.2	7.5
Gases	64.2	49.1	63.5

Lo más relevante en esta tabla dice relación con el gran efecto de la temperatura de reacción sobre los componentes. A 450°C se logra la mayor producción de compuestos líquidos producto de la menor cantidad de compuestos gaseosos. Este comportamiento refleja la complejidad de estos sistemas, ya que diferentes reacciones compiten y cada una tendrá su propia energía de

activación, lo que hace que el efecto de la temperatura no sea lineal con respecto a los productos de degradación. En particular, la competencia entre la pirólisis térmica respecto al craqueo catalítico que se busca en el sistema puede hacer que se privilegien ciertas reacciones de deposición o de crecimiento de cadena, acumulándose compuestos pesados a alta temperatura [15,17].

6. DISCUSIÓN

Los resultados de este trabajo permiten discutir en detalle el efecto de dos variables relevantes en los procesos de degradación catalítica de materiales plásticos desde el punto de vista de la estructura del catalizador: tamaño de partícula y acidez. En particular, el efecto del uso de catalizadores nanométricos sobre la actividad catalítica de la degradación de materiales plásticos es una variable que ha sido poco estudiada, y que a su vez presenta grandes potencialidades. El uso de zeolitas nanométricas, que a la vez posean mayores diámetros de poros que la nanozeolita ZSM-5 ($d_p \sim 5.5 \text{ \AA}$) (i.e. zeolitas FAU o ZSM-2 con $d_p = 7.4 \text{ \AA}$), mejora considerablemente la eficiencia del proceso como se observa en este trabajo. Este efecto se ve reflejado en las temperaturas de degradación donde los catalizadores formados a partir de una estructura nanométrica logran la mayor disminución. Los datos de T_{max} claramente demuestran que la acidez no es el único parámetro que controla estos procesos, ya que el catalizador de mayor acidez no logra la mayor actividad. De esta manera, aunque la utilización de estos catalizadores, tanto nanométricos como naturales, son capaces de disminuir la temperatura de degradación, lo que permite optimizar la energía necesaria para su procesamiento, la mayor área específica de NZeo los hace más activos.

El efecto de la estructura nanométrica se ve confirmado analizando los compuestos de degradación. En literatura es difícil encontrar productividades de compuestos volátiles mayores a 80 % w/w [16,17,18,19], incluso en otros catalizadores nanométricos. Sin embargo, en nuestro caso los catalizadores basados en NZeo logran hasta un 90% de gases. Este resultado muestra que el tamaño del cristal y del poro del catalizador, junto con su acidez y su estructura cristalina, puede controlar la producción de compuestos gaseosos, como en el caso de la partícula NZeo [14]. Esto se ve confirmado analizando la zeolita natural, ya que a pesar de tener una mayor acidez que la NZeo, produce una menor cantidad de compuestos gaseosos. Incluso el catalizador La-H-Nat, con la mayor acidez, no logra la cantidad de compuestos gaseosos de la NZeo.

La alta producción de compuestos gaseosos en zeolitas se debe al proceso de sobre-craqueo, el cual se produce en ambientes muy ácidos [19]. De esta manera, los fragmentos iniciales del craqueo pueden difundir a través de los pequeños poros del catalizador y seguir reaccionando en estas cavidades, produciendo más compuestos gaseosos [17,20]. De esta manera, un catalizador de

mayor área específica, como las partículas nanométricas, pueden realizar mejor este proceso. Este modelo se ve confirmado analizando la menor cantidad de gases producido por la zeolita natural de tamaño micrométrico al compararla con el catalizador nanométrico. La disminución en las reacciones secundarias en las partículas de zeolitas producto de las limitantes estéricas asociadas al pequeño tamaño de poro, explica la formación de hidrocarburos de tamaño mayor. De esta manera, los alquenos son inhibidos de seguir reaccionando lo que explica la selectividad de estos sistemas hacia la formación de propileno y otras moléculas de alquenos [18].

7. CONCLUSIONES

Basados en los resultados de este trabajo se puede concluir que el tipo de zeolita afecta considerablemente la degradación catalítica de polietilenos. En particular, el tamaño de partícula y su acidez son dos variables que permiten controlar las reacciones de craqueo de las cadenas poliméricas. Zeolitas nanométricas presentan el mayor descenso en la temperatura de degradación y la mayor producción de compuestos gaseosos cuando se compara las zeolitas naturales. Esta mejor actividad catalítica se explica por la mayor área específica de los compuestos nanoestructurados facilitando los procesos de craqueo superficial. Por otro lado, mediante modificaciones ácidas, las zeolitas naturales pueden presentar buena actividad para la degradación del polietileno, lo que permitiría su uso en aplicaciones industriales debido a su bajo precio.

8. REFERENCIAS

- [1] Galli P, Vecellio G. Polyolefins: The most promising large-volume materials for the 21st century J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry. 2004;42:396-415.
- [2] Neves IC, Botelho G, Machado AV, Rebelo P. The effect of acidity behaviour of Y zeolites on the catalytic degradation of polyethylene. Eur. Polym. J. 2006;42:1541-1547.
- [3] Chum PS, Swogger KW. Olefin polymer technologies-History and recent progress at The Dow Chemical Company. Progress in Polymer Science 2008;33:797-819.
- [4] Association of Plastic Manufacturers in Europe (APME), Summary Report: An Analysis of Plastics Consumption and Recovery in Europe 2002&2003, Brussels, Belgium, 2004.
- [5] Aguado J, Serrano DP, San Miguel G, Escola JM, Rodríguez JM. Feedstock recycling of polyethylene in a two-step thermo-catalytic reaction system. J. Anal. Appl. Pyrol. 2007;78:153-161.
- [6] Hwang EY, Kim JR, Choi JK, Woo HC, Park DW. Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene. J. Anal. Appl. Pyrol. 2002;62:351-357.
- [7] Garforth AA, Ali S, Hernandez-Martinez J, Akah A. Feedstock recycling of polymer wastes. Current Op. Sol. Stat. Mat. Sci. 2004;8:419-425.
- [8] Garcia RA, Serrano DP, Otero D. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials J. Anl. Appl. Pyrol. 2005;74:379-386.
- [9] Durmus A, Koc SN, Pozan GS, Kasgoz A. Thermal-catalytic degradation kinetics of polypropylene over BEA, ZSM-5 and MOR zeolites. Appl. Cat. B: Env. 2005;61:316-322.
- [10] Fernández GJT, Fernández VJ, Araujo AS. Catalytic degradation of polyethylene over SAPO-37 molecular sieve. Cat. Today. 2002;75:233-236.
- [11] Filho JGAP, Graciliano EC, Silva AOS, Souza MJB, Araujo AS. Thermo gravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts. Catal. Today 2005;107:507-512.
- [12] Carniti P, Gervasini A. Thermogravimetric study of the kinetics of degradation of polypropylene with solid catalysts. Therm. Acta. 2001;379:51-58.
- [13] Covarrubias C, Quijada R, Rojas R. Synthesis of nanosized ZSM-2 zeolite with potential acid catalytic properties. Microp. Mesop. Mat. 117 2009; 117:118-125.
- [14] Covarrubias C, Gracia F, Palza H. Catalytic Degradation of Polyethylene Using Nanosized ZSM-2 Zeolite. Appl. Cat. A: General 2010;384:186-191.
- [15] Singh B, Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation. Polym. Degrad. Stab. 2008;93: 561-584.
- [16] Manos G, Garforth A, Dwyer J. Catalytic degradation of high-density polyethylene over different zeolitic structures. Ind. Eng. Chem. Res. 2000;39:1198-1202.
- [17] Mastral JF, Berrueco C, Gea M, Ceamanos J. Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite. Polym. Deg. Stab. 2006;91:3330-3338.
- [18] Manos G, Garforth A, Dwyer J. Catalytic degradation of high-density polyethylene on an ultrastable-Y zeolite. Nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, and temperature effects. Ind. Eng. Chem. Res. 2000;39:1203-1208.
- [19] Manos G, Yusof IY, Papayannakos N, Gangas NH. Catalytic cracking of polyethylene over clay catalysts. Comparison with an ultrastable Y zeolite. Ind. Eng. Chem. Res. 2001;40:2220-2225.
- [20] Seo YH, Lee KH, Shin DH. Investigation of catalytic degradation of high-density polyethylene by hydrocarbon group type analysis. J. Anal. Appl. Pyrol. 2003;70:383-398.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Dr. Raúl Quijada durante la realización de esta investigación