

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

00579  
5  
22

**“RECICLAJE TERCIARIO DE POLI-(TEREFTALATO DE ETILENO). TÉCNICAS QUÍMICAS DE DEPOLIMERIZACIÓN”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
(PROCESOS)

PRESENTA:

NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO

MÉXICO, D.F.

1995

FAJLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO DESIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Martín Hernández Luna.  
PRIMER VOCAL: Dr. Rafael Herrera Najera.  
SECRETARIO: Dr. Fernando Rojas González.  
PRIMER SUPLENTE: Dr. Leonardo Rios Guerrero.  
SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Gustavo García de la Mora

LUGAR DONDE SE  
DESARROLLO LA TESIS: U.N.A.M.-Facultad de Química.

ASESOR DE TESIS: Dr. M. Javier Cruz Gómez. \_\_\_\_\_

SUSTENTANTE: Ing. Néstor N. López Castillo. \_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTOS

*A Dios por darme vida y capacidad.*

*A mis Padres, Javier e Irma, por ser el vínculo de amor para darme vida y por todo el apoyo que me han brindado.*

*A mis hermanos, Rosario, Martín, Irma y Cristina, por su cariño y amistad que siempre me han brindado.*

*A mis abuelos por todo los cariño que he recibido de ellos.*

*Al Dr. Javier Cruz por su apoyo académico y su espíritu de trabajo que me inculco durante esta investigación.*

*A mi gran amigo César por su amistad y confianza para seguir adelante.*

*A mi gran amigo Misael por su amistad y ayuda recibida durante esta investigación.*

*A mis dos grandes colaboradores de la Fundación U.N.A.M., David y Andrés que me ayudaron técnicamente a desarrollar esta investigación.*

*A mis compañeros de laboratorio, Marcos, Gloria, Cornelio, Nora, Felipe, Alejandra y Toña por su ayuda y confianza.*

*A todos y cuantos tuvieron que ver durante mi trabajo.*

*Gracias.*

# ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.

ÍNDICE DE FIGURAS.

ÍNDICE DE GRÁFICAS.

ABREVIATURAS.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.	1
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.	6
1. RESIDUOS SÓLIDOS.	6
1.1. Un nuevo concepto de los residuos sólidos.	13
1.2. Disposición final de los residuos sólidos.	14
1.2.1. Tiradero a cielo abierto.	15
1.2.2. Relleno sanitario.	15
1.2.3. Incineración.	17
1.2.4. Reciclaje.	18
2. PLÁSTICOS.	18
2.1. Polímeros.	19
2.2. Termoplásticos y plásticos termofijos.	22
2.3. Plastificantes.	23
3. RECICLADO DE PLÁSTICOS.	25
3.1. Reciclaje primario.	26
3.2. Reciclaje secundario.	29
3.3. Reciclaje terciario.	34

3.3.1. Vía térmica.	35
3.3.2. Vía química.	40
3.4. Reciclaje cuaternario.	44
3.5. Reciclado de plásticos en E.U.	46
3.6. Reciclado de plásticos en Europa.	50
3.7. Reciclado de plásticos en Japón.	54
4. RECICLADO DE POLI-(TEREFTALATO DE ETILENO).	56
4.1. Historia del reciclaje de PTE.	57
4.2. El reciclaje de PTE en desarrollo.	59
<b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.</b>	<b>60</b>
1. RECICLAJE TERCIARIO DE PTE.	60
2. DETERMINACIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL PARA LA DEPOLIMERIZACIÓN DEL PTE	63
2.1. Metanólisis.	64
2.1.1. Determinación de la temperatura de reacción de la metanólisis.	67
2.1.2. Determinación del tiempo de reacción de la metanólisis.	69
2.1.3. Determinación de la cantidad de catalizador para la reacción de metanólisis.	71
2.1.4. Determinación de la técnica de purificación para el tereftalato de dimetilo (TDM).	72
2.2. Hidrólisis.	74
2.3. Glicólisis.	75
3. PRODUCCIÓN DE PLASTIFICANTE.	77
3.1. Método experimental de transesterificación.	78

3.2. Pruebas de calidad para el plastificante.	81
4. RESULTADOS.	82
4.1. Resultados de la depolimerización del PTE.	82
4.1.1. Resultados de la metanolisis.	83
4.1.2. Resultados de la hidrólisis.	89
4.1.3. Resultados de la glicólisis.	91
4.2. Resultados de la producción del plastificante.	93
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.</b>	<b>96</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.</b>	<b>99</b>
<b>Anexo A.</b>	<b>i</b>
<b>Anexo B.</b>	<b>vii</b>
<b>Anexo C.</b>	<b>xxii</b>
<b>Anexo D.</b>	<b>xxvi</b>
<b>Anexo E.</b>	<b>xxviii</b>
<b>Apéndice A.</b>	<b>xxxii</b>

## ÍNDICE DE TABLAS.

TABLA 1.	PLASTIFICANTES USADOS COMÚNMENTE.	24
TABLA 2.	COMPOSICIÓN DE LOS PLÁSTICOS EN LOS DESHECHOS SÓLIDOS DE EUROPA Y SU DISPOSICIÓN PRACTICA.	52
TABLA 3.	RECICLAJE DE ENVASES DE PTE EN E.U.	58
TABLA 4.	PRODUCCIÓN DE TDM AL VARIAR LA TEMPERATURA.	68
TABLA 5.	PRODUCCIÓN DE TDM AL VARIAR EL TIEMPO.	69
TABLA 6.	PRODUCCIÓN DE TDM AL VARIAR LA CANTIDAD DE CATALIZADOR.	71
TABLA 7.	PUNTOS DE FUSIÓN DE LAS MUESTRAS DE TDM.	85
TABLA 8.	VALORES DE CALIDAD DEL PLASTIFICANTE.	95
TABLA 9.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS CORRIDAS DE REACCIÓN DE METANÓLISIS.	xxix
TABLA 10.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS CORRIDAS DE REACCIÓN DE METANÓLISIS.	xxx
TABLA 11.	RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS CORRIDAS DE REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.	xxxi



## ÍNDICE DE FIGURAS.

FIGURA 1. LOGOTIPOS QUE REPRESENTAN EL RECICLAJE.	4
FIGURA 2. EQUIPO DE DEPOLIMERIZACIÓN.	66
FIGURA 3. SISTEMA DE REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.	80
FIGURA 4. SISTEMA DE DESTILACIÓN A VACÍO.	81
FIGURA 5. DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE METANÓLISIS Y BALANCE DE MASA.	88

## ÍNDICE DE GRÁFICAS.

GRÁFICA 1.	COMPOSICIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS.	8
GRÁFICA 2.	PRODUCCIÓN DE TDM AL VARIAR TEMPERATURA.	68
GRÁFICA 3.	PRODUCCIÓN DE TDM AL VARIAR EL TIEMPO.	70
GRÁFICA 4.	PRODUCCIÓN DE TDM AL VARIAR LA CANTIDAD DE CATALIZADOR.	71
GRÁFICA 5.	TEMPERATURA DE REACCIÓN DE METANÓLISIS.	84
GRÁFICA 6.	PRESIÓN DE REACCIÓN DE METANÓLISIS.	84
GRÁFICA 7.	TEMPERATURA DE HIDRÓLISIS DEL PTE.	90
GRÁFICA 8.	PRESIÓN DE HIDRÓLISIS DEL PTE.	90
GRÁFICA 9.	TEMPERATURA DE GLICÓLISIS DEL PTE.	92
GRÁFICA 10.	PRESIÓN DE GLICÓLISIS DEL PTE.	93
GRÁFICA 11.	COMPORTAMIENTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.	xxxii

## ABREVIATURAS.

ASR	Siglas en inglés de Residuos Fragmentados de Autos.
ABS	Siglas en inglés del copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.
APHA	Unidad de color
ASTM	American Standard Testing Materials.
ATF	Ácido tereftálico.
BTU	Unidad de calor.
BTU/Kg	Unidad de capacidad calorífica.
CAT.	Catalizador.
CPRR	Siglas en inglés del Centro de Investigación para el Reciclaje de Plásticos.
DMT	Siglas en inglés de tereftalato de dimetilo.
DOTP	Siglas en inglés de tereftalato de dioctilo.
DP	Grado de polimerización.
DSM	Desechos sólidos municipales.
EG	Etilenglicol
GLIC	Glicol.
HX	Ácido de un halógeno.
IR	Infrarrojo.
MET	Metanol.
mt/año	Miles de toneladas al año [Unidad de flujo].
PCV.	Policloruro de vinilo.
PEAD	Poliétileno de alta densidad.
PP	Polipropileno.
PS	Poliestireno.
PTE.	Politereftalato de etileno.
PU	Poliuretano.

<b>RYMSA</b>	<b>Resinas y Materiales S.A. de C.V.</b>
<b>TBHE</b>	<b>Tereftalato de 2-bishidroxietileno.</b>
<b>TDM</b>	<b>Tereftalato de dimetilo.</b>
<b>TFDO</b>	<b>Tereftalato de dioctilo.</b>
<b>Tg</b>	<b>Temperatura de transición vítrea.</b>
<b>Tm</b>	<b>Temperatura de fusión.</b>
<b>TTB</b>	<b>Titanato de Terbutilo.</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

El Universo es un lugar sin límites, en donde se extienden grandes espacios deshabitados, después de los cuales se observan otros nutridos conjuntos de estrellas. En alguno de esos cúmulos de estrellas se encuentra el Sistema Solar, el cual está conformado por diversos planetas, unos fríos y otros cálidos, pero hay uno en el cual se dieron las condiciones para poderse desarrollar vida en él y que denominamos Tierra.

El maravilloso mundo en que vivimos es un espectáculo apasionante para la imaginación humana. Tierra, aire, mar y cielo son para nosotros los escenarios de una insólita y perpetua aventura. Observándolos adquirimos la primera noción de la inmensidad y aún de la propia grandeza del ser humano y de su misión en éste nuestro planeta.

El hombre desde su aparición, cuando aún no era un científico, tuvo que comprender algunas relaciones entre plantas, animales y ambiente para poder sobrevivir. Debía averiguar en donde vivía el animal que le proporcionaba su carne favorita, en donde beber agua y en donde descansar. Con el paso del tiempo, el hombre se concentró en grandes grupos, creando así las primeras civilizaciones en el mundo, esas antiguas civilizaciones también tuvieron que comprender que el equilibrio entre el ambiente y el hombre eran primordiales para sobrevivir y por ello hicieron a la naturaleza sus dioses, así de esta manera al venerarlos ellos cuidaban los ríos, campos, montañas, animales, plantas, en sí todo el entorno natural. Hoy en día, esas creencias se han ido perdiendo, así como el cuidado al ambiente, ya que entubamos ríos, matamos animales hasta extinguirlos, ensuciamos aire, agua y tierra, etc., rompiendo con nuestro equilibrio ecológico.

En la actualidad vivimos un problema muy grave que es la contaminación. El hombre contamina el agua, el aire y el suelo al realizar sus actividades y satisfacer sus necesidades. Es ahora cuando los Ingenieros Químicos deben de generar procesos y alternativas viables para poder combatir este problema y hacer de los problemas acíclicos procesos cíclicos para así poder combatir y disminuir la contaminación del mundo en que vivimos.

Ahora bien, el hombre se ha agrupado en grandes ciudades que son centros de insumos y es en donde se concentra la mayor parte de la población; por lo tanto, estos son los centros donde se produce la mayor cantidad de desechos y residuos, los cuales, por costumbre y ante la falta de alternativas practicas el hombre ha optado por arrojarlos en valles, ríos, mares y aun en las mismas ciudades.

Más concretamente, el hombre genera una gran cantidad de desechos sólidos que contaminan el ambiente. A estos desechos sólidos se les ha tratado de diversas formas, una de ellas y la más utilizada es el relleno sanitario que no es muy apropiado, ni manejable, ni económico; otra manera de disponer de ellos es la incineración en masa, que tiene baja disponibilidad y produce una gran cantidad de cenizas y gases. Lo ideal es poder generar un proceso que nos dé un máximo en la recuperación de subproductos, alta disponibilidad, generación de energía y mínimos residuos.

La contaminación producida por los desechos sólidos no es solamente de México sino de todo el mundo. En algunos lugares se agrava más que en otros dependiendo de la concentración demográfica, la cantidad de desechos generados o por la atención y disposición presupuestal destinada para ellos.

Cada país le da la importancia que cree merecer a cada uno de sus problemas, es así como la contaminación es combatida según las políticas que cada uno de ellos

desarrolla, encontrándose que las técnicas implementadas han dado como respuestas diferentes resultados en sus aplicaciones. Por consiguiente, desde el sistema de recolección, los métodos varían enormemente de un lugar a otro, así como también los medios de transporte o la disposición final o el grado de reutilización.

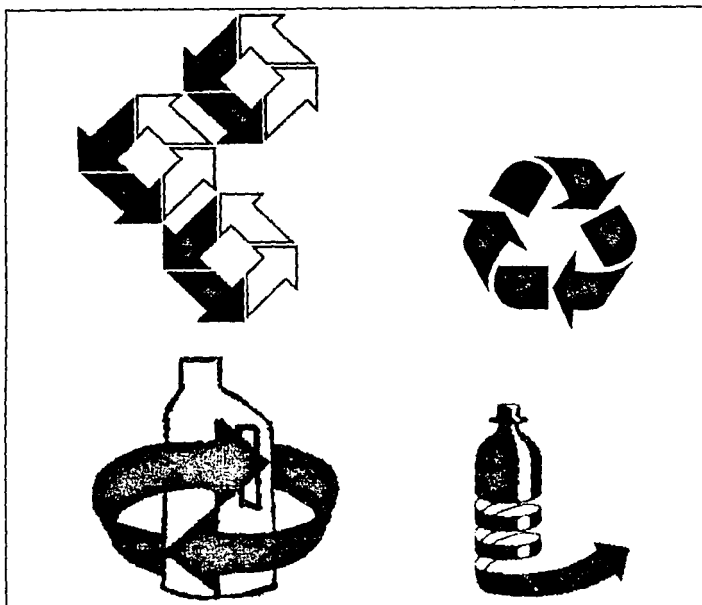
En países de Europa, E.U. y Japón se han desarrollado técnicas y generado procesos para manejar los desechos sólidos. En estos lugares, se han generado grandes agrupaciones con la finalidad de reciclar los desechos sólidos, principalmente los plásticos. Así, podemos encontrar logotipos como los que se muestran en la figura 1 para representar esta actividad.

De manera contraria, en casi todos los países de América Latina poco se ha evolucionado al respecto, aun las técnicas representan un sustancial atraso y los métodos utilizados tanto en la recolección como en su disposición final no representan capacidad para atender el problema. En la Ciudad de México hasta principios de los 80's se había optado por comodidad y tradición utilizar el método más simple de disposición final: tiraderos a cielo abierto. A partir de 1985 el D.D.F. buscando mejores alternativas inició la utilización de los rellenos sanitarios. En la actualidad el mismo departamento intenta encontrar otros medios para manejar y reprocesar los desechos sólidos sin que hasta ahora existan soluciones concretas.

Por todo lo antes mencionado, uno de los caminos más viables para atacar el problema es el reciclaje, es decir, volver a utilizar un material para obtener otros materiales o productos para ser reutilizados con un fin determinado. Es así como en este trabajo se presenta una técnica para reciclar polímeros, en particular el poli-(tereftalato de gliceno) (PTE). La técnica está fundamentada bajo principios químicos y se denomina depolimerización.

FIGURA 1

LOGOTIPOS QUE REPRESENTAN EL RECICLAJE



Para este trabajo se utilizó PTE de desecho obtenido de las botellas de refresco (Coca-Cola, Pepsi, Fanta, Mirinda, etc.). La depolimerización del PTE se realizó con tres solventes: metanol, agua y etilenglicol; siendo la metanólisis, la técnica que más se trabajó en la presente investigación.

Con la metanólisis del PTE se obtiene tereftalato de dimetilo (TDM), y glicoles. El TDM producido se transesterificó para obtener un plastificante, que en



este caso es el tereftalato de dioctilo (TFDO) (también conocido como DOTP, siglas derivadas de su nombre en inglés Dioctyl terephthalate), con calidad internacional aceptable bajo las normas ASTM, generando así un producto final a partir de un producto de desecho.

Se realizó la técnica de depolimerización al PTE considerando principalmente dos cosas:

1. En la ciudad de México se generan 18,000 ton/día de desechos sólidos de los cuales el 7 % son botellas plásticas de refresco, lo que convierte a esto en una mina para ser explotada.
2. En México existe la costumbre de retornar los envases de refresco, por lo que las empresas refresqueras recolectan toneladas de PTE y que en la actualidad hay una gran cantidad acumulada de este material en espera de ser reprocesados.

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se presenta toda la información necesaria para fundamentar esta investigación. Primero se verá como se definen los residuos sólidos, de que se componen, que daños generan al ambiente y que se hace con ellos, es decir, que disposición final tienen. Posteriormente se hablará de los plásticos, de que están formados y como se clasifican. Este tema se incluye ya que se designa al PTE como un termoplástico y éste es el material de estudio en la presente investigación. El siguiente punto tratará el tema del reciclaje de plástico; aquí se hablará de los tipos de reciclaje que hay para los plásticos y como se llevan a cabo, así como sus ventajas y sus desventajas de cada uno de ellos. Además en esta parte se verán los trabajos que se han realizado en E.U., Europa y Japón sobre el reciclaje de plásticos. Por último, se tratará el tema del reciclaje del poli-(tereftalato de etileno), ya que es el tema principal de nuestra investigación. En esta parte se hablará de este material, los trabajos desarrollados para reciclarlo y las perspectivas que se tienen al respecto.

#### 1. RESIDUOS SÓLIDOS.

Los residuos sólidos son el resultado de las actividades que ha desarrollado la humanidad desde sus primeras manifestaciones en sociedad. Su generación ha ido creciendo debido al aumento de la población y el consumo de un número cada vez mayor de productos, así como por el desarrollo industrial que genera también gran cantidad de desechos sólidos.

Los residuos sólidos son la parte que queda de algún producto como por ejemplo los materiales de poliuretano que se utilizan en empaques para la transportación de piezas mecánicas o aparatos, envases de poli-(tereftalato de etileno) utilizadas en las bebidas carbonatadas, latas de aceite o cerveza, etc., que están destinados a tirarse en cuanto se recibe o se usa el producto principal y que se conoce comúnmente como basura (1). En general, los residuos sólidos son las porciones que resultan de la descomposición o destrucción de artículos generados en las actividades de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización o tratamiento y cuya condición no permite incluirlo nuevamente en su proceso original en forma directa.

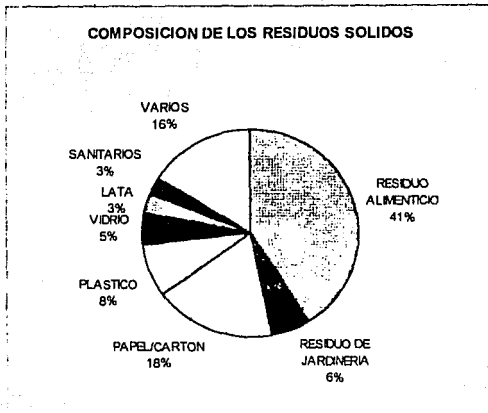
De esta manera, los residuos sólidos están constituidos por diferentes objetos y productos que se utilizan en la vida diaria como en el hogar, trabajo o medio en que se desenvuelve el hombre y que, una vez que pierden su utilidad original, se desechan, pasando a formar parte de los desperdicios sólidos.

Cabe señalar que aunque los productos hayan perdido su utilidad original, es posible que mediante un tratamiento adecuado se pueda obtener de ellos un valor residual o transformarlos en otras materias para obtener servicios o fines.

La generación de residuos sólidos es la basura que se produce en una localidad durante un tiempo determinado; generalmente, el valor más representativo es el de la cantidad media de residuos producidos por habitante al día, esta cifra resulta de dividir la cantidad total de basura generada por un día entre el número total de la población.

En la Ciudad de México se producen 18,000 toneladas al día de residuos sólidos y cuya composición se observa en la gráfica 1.

GRÁFICA 1



Se estima que actualmente se están consumiendo en el mundo 1,500 millones de toneladas de plásticos anuales. Esto equivale a decir que cada uno de los 6,000 millones de seres humanos usan en promedio 250 kg/año de plásticos (2). En el Distrito Federal se estima que dentro de las 18,000 tons/día que de basura se recogen, van incluidas el equivalente a 40 kg/año, por cada uno de sus 15 millones de habitantes (3).

La generación de residuos depende principalmente de:

- El nivel de vida de la población, siendo mayor el volumen de residuos en donde aquél es más alto.
- La forma de vida de los habitantes y sus costumbres.

- La estación del año de que se trate, ya que, por ejemplo, en otoño se produce más basura por la caída de hojas de los árboles.
- El número de habitantes de cada lugar, que obviamente determina que los centros de población más grandes generen más cantidad de basura que los pequeños.

Por lo tanto, la generación de los residuos está íntimamente relacionada con el grado de desarrollo de la localidad, la concentración de la población y su ingreso, así como la facilidad para consumir más productos.

Cabe mencionar que la generación de basura por habitante ha ido variando tanto en cantidad como en composición física, a medida que nuestra economía ha pasado de agropecuaria a industrializada, provocando que el control de los residuos no sea del todo eficaz.

Un mal manejo y una disposición final no sanitaria de los residuos sólidos produce enormes efectos negativos al hombre, la sociedad y el medio ambiente, teniendo como factores determinantes la cantidad y calidad de los mismos, la magnitud de la población y su distribución, así como de las condiciones geográficas del lugar.

El inadecuado manejo y disposición final de los residuos sólidos pueden ser un factor determinante para generar focos de contaminación, que afectan a un número cada vez mayor de habitantes, mermando sus condiciones de existencia.

Por la falta de control de los residuos sólidos se expone a la población a contraer diversas enfermedades, tanto por contacto directo como de manera indirecta, a través de la descomposición orgánica de animales, contaminación del aire, del agua, de los alimentos, etc. Estos casos se presentan, sobre todo, en

poblaciones que no tienen ningún tipo de control y en las que los residuos sólidos son depositados al aire libre, provocando enfermedades y focos de infección donde proliferan plagas nocivas para el ser humano y la comunidad en conjunto.

Al descomponerse los residuos sólidos en tiraderos a cielo abierto se emiten gases a la atmósfera, se filtran contaminantes en aguas subterráneas y se genera la proliferación de animales nocivos. Además, existe en los residuos sólidos una variada gama de sustancias químicas que al entrar en contacto con el medio ambiente pueden contaminar el aire, el agua y el suelo de la siguiente forma:

*Aire:* Al ser quemados los residuos, los componentes químicos que contienen quedan en el aire en forma de partículas, ocasionando un deterioro de la calidad de aire. Pueden así mismo, desprenderse gases que son aspirados por los habitantes, ocasionándoles enfermedades respiratorias.

*Agua:* Los residuos al ser depositados en el suelo o subsuelo se filtran por medio del agua, contaminando los mantos freáticos subterráneos.

*Suelo:* Al entrar en contacto con el suelo, los componentes químicos de los residuos pueden llegar a afectar las plantas y animales, contaminando los alimentos. En ocasiones, los residuos son asimilados directamente por los animales, lo que provoca enfermedades y, por lo tanto, afectan de manera indirecta la salud del hombre.

Los residuos sólidos se pueden clasificar de acuerdo a su fuente de origen en: domiciliarios o domésticos, comerciales, de vías públicas, institucionales, de mercados, hospitalarios e industriales, cuyos porcentajes en peso varían de acuerdo a la fuente generadora, la zona geográfica, el nivel socioeconómico y la época del año (4).

Los *residuos domiciliarios o domésticos* son todos aquellos que se generan en la casa-habitación y no requieren una técnica especial para su control. En México existe poca información entre la población para que se pueda seleccionar los residuos sólidos generados en las casas, lo que ayudaría a tener un mejor manejo de ellos.

Los *residuos comerciales* son los que se generan en todos los establecimientos comerciales. Al igual que los residuos anteriores no requieren técnicas especiales para su almacenamiento, sin embargo, también sería conveniente que se les seleccionara para poder obtener un mejor manejo de ellos.

Los *residuos de la vía pública* son los que se generan por la limpieza de calles, avenidas, parques, jardines y demás lugares públicos. Una vez recolectados, estos son colocados directamente en los lugares de disposición final.

Los *residuos institucionales* son los que se originan en las oficinas públicas y privadas. Este tipo de residuo no representa tanto peligro y son fácilmente manejables, aunque al igual que los primeros, se debería tener una selección previa de ellos.

Los *residuos de mercados* son los que generados en estos establecimientos se componen, en su mayor parte, por residuos alimenticios tanto vegetales como animales y en general, por productos o materias orgánicas que se pudren con facilidad en un lapso de tiempo muy corto, por lo que requiere de una rápida recolección.

*Otros residuos* son los que se generan en los hospitales así como en las clínicas, laboratorios y centros de investigación médica. Están compuestos por diferentes tipos de residuos como los alimenticios, de material sintético y residuos

que pueden ser peligrosos, potencialmente peligrosos o incompatibles, por lo cual requieren de un tratamiento adecuado.

Los residuos peligrosos son aquellos que por sus características físicas, químicas y biológicas representan, desde su generación, daños al medio ambiente, como son detergentes y material radioactivo. Otros potencialmente peligrosos son todos aquellos que por sus características físicas, químicas y biológicas pueden representar un daño para el ambiente, por ejemplo: el material farmacéutico. Así mismo, los residuos incompatibles son aquellos que al combinarse o mezclarse producen reacciones violentas o liberan sustancias peligrosas, como gases y demás productos flamables.

Los *residuos industriales* son los generados en cualquier proceso de extracción, beneficio, transformación o producción. Estos residuos, al igual que los anteriores, se pueden clasificar en peligrosos, potencialmente peligrosos y no peligrosos, dependiendo de sus características físicas, químicas y biológicas, así como el tipo de industria que los generó. Requiriéndose en algunos casos de un tratamiento especial, ya sea para contrarrestar los efectos tóxicos o los efectos contaminantes que representan.

Como se ha visto, los residuos pueden causar efectos negativos debido a las alteraciones o cambios que originan en el medio ambiente. Por esta razón, se deben establecer las líneas de acción más oportunas, procurando:

- Un aprovechamiento y utilización de los materiales contenidos en la basura.
- Escoger un método de tratamiento más adecuado que asegure la protección del medio ambiente.



- Proteger los recursos naturales de la localidad, limitando su explotación a las necesidades reales.
- Concientizar a la población acerca de la conveniencia de recuperar aquellos residuos que puedan ser reutilizables.

Para lo anterior es necesario que se promueva una administración adecuada de los residuos, a través del buen cumplimiento de sus fases o etapas que son: manejo, tratamiento y disposición final.

### 1.1. UN NUEVO CONCEPTO DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS.

Se ha definido a los residuos sólidos, como aquellos materiales que originados en cualquiera de las actividades de producción, transformación y consumo, no alcanzan aisladamente en el contexto en que son generados, ningún valor económico (4).

En muchos casos, esta carencia de valor se debe a la falta de tecnología para su recuperación y en otros a la imposibilidad de comercialización de los productos recuperados.

Actualmente, ninguna de estas razones es válida. Por un lado, la tecnología avanza continuamente y por otro, cuando los recursos naturales parecían inagotables y el valor de las materias primas era bajo, la recuperación de los residuos sólidos no era rentable. En la actualidad, esta situación ha cambiado. El valor de los residuos es muy sustancial y hay que pensar no solo en su reutilización sino también en la posible recuperación de lo que años atrás hemos venido depositando en vertederos y que constituyen auténticas minas de explotación rentable.

Aunado a lo anterior, las razones ecológicas, constituyen una motivación suficiente para la recogida de los residuos y la reutilización de estos. Ahora bien, el aumento en el costo de las materias primas, de la energía, de su escasez y del deber moral del hombre para utilizar los recursos de que dispone de la forma más racional, pensando en las generaciones futuras, son motivaciones de mayor fuerza que obligan no solo a no contaminar sino a recuperar, reciclar o reutilizar de alguna forma todo tipo de residuos.

Es importante hacer notar que los recursos naturales no renovables se agotan cada vez más rápido por lo que el hombre debe de pensar que siendo estos la base de muchos servicios debe de buscar la manera de administrarlos más adecuadamente considerando que son no renovables y que difícilmente o esperando mucho tiempo se podrían volver a obtener.

## **1.2. DISPOSICIÓN FINAL DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS.**

Se debe de tomar en cuenta que en la basura hay dos o más desperdicios que al ponerlos juntos producen contaminación, enfermedades, hedor y asco y ningún método ha sido efectivo para controlarla, debido a que los primeros sistemas experimentados se llevaron a cabo tratándola en conjunto, obteniendo como resultado más contaminación y costos.

En la actualidad en México y en el mundo se continúa padeciendo de enfermedades y contaminación de agua, aire y suelo debido al tratamiento inadecuado que se le da a los grandes volúmenes de basura que diariamente se producen.

La disposición de los desechos sólidos ha ido cambiando durante el tiempo, siendo en la actualidad cuatro las formas de disponer de ellos: el tiradero a cielo abierto, el relleno sanitario, la incineración y más recientemente el reciclaje.

### **1.2.1. TIRADERO A CIELO ABIERTO.**

El tiradero a cielo abierto, es el método de disposición final que solo requiere de tirar los residuos sólidos en grandes extensiones de tierra sin ser recubiertos por nada y es la manera en que contaminan más.

En la ciudad de México por comodidad y tradición se había optado por el método más simple de disposición final: el tiradero a cielo abierto, de los cuales hasta la década pasada venían funcionando 8 distribuidos en la periferia de la ciudad, obteniendo altos grados de contaminación.

En los tiraderos a cielo abierto se lleva a cabo la pepena, que es un sistema de clasificación manual o mecánica de la basura en sus diferentes componentes, tales como vidrio, metales, plásticos y otros. Esta técnica requiere de un camión recolector que no compacte la basura para poderla seleccionar fácilmente, y otro para transportar los desperdicios clasificados a las industrias recicladoras; además se requiere un área que quede inutilizada por mucho tiempo y que no se encuentre lejos de los centros de producción.

La pepena no es una técnica eficiente debido a que en 30% de la basura producida se queda en barrancas, ríos, calles, etc. y del 70% que llega a los tiraderos solo es recuperable el 40% debido a que el otro 30% no se puede separar por ser materiales destruidos y en vías de putrefacción.

### 1.2.2. RELLENO SANITARIO.

Lamentablemente este es el método más utilizado. Su definición teórica es: un lugar legalmente autorizado donde se depositan las basuras municipales después de la clasificación o selección de las mismas para su posterior recubrimiento con tierra (5).

La realidad es que debido al alto número y cantidad de tiraderos no controlados es seguramente el principal origen de la degradación ambiental sobre todo en la periferia de las ciudades y a través de las aguas subterráneas porque puede recorrer miles de kilómetros, lo cual significa que lo que sucede en un país no va a respetar las fronteras trazadas por el hombre.

Existen dos tipos de relleno sanitario: el relleno sanitario mecánico y el relleno cubierto rústico.

En ambas formas de relleno, los residuos se distribuyen en camadas de 20 a 30 cm de espesor y se compacta formando una celda que deberá recubrirse con una capa de tierra entre 15 y 20 cm, esparcida y compactada igual que los residuos, por lo menos una vez al término de la jornada de trabajo.

En caso de que el terreno destinado para relleno se sature, deberá cubrir la superficie con una capa de tierra de 40 a 60 cm, a la cual se le llama cubierta final; esto se hace con el fin de:

- Soportar el tránsito de vehículos.
- Permitir la siembra de vegetación.
- Facilitar la instalación de canales superficiales.

- Permitir la realización de nivelaciones del terreno con el paso del tiempo.

A través del relleno sanitario mecánico se deposita la basura en un área determinada con ayuda de maquinaria y equipo mecánico, reduciendo su volumen y posteriormente cubriéndola con capas de tierra procurando la recuperación de áreas inundables, la construcción de áreas recreativas, la utilización de aquellas que están inactivas en una forma higiénica y económica.

Para el buen funcionamiento de un relleno sanitario es necesario conocer la capacidad del sitio, para determinar la vida útil; el material disponible que se utilizará en la cubierta de residuos, las limitaciones y características del suelo, y de los residuos sólidos y los líquidos que originan estos; el drenaje del mismo relleno, las pendientes, la cubierta final que resulte erosionada por la lluvia; además es importante programar las actividades de acuerdo al régimen de lluvias, vientos dominantes, humedad y temperaturas extremas.

Por otro lado, el relleno sanitario rústico consiste en el acondicionamiento de los residuos en el terreno para el relleno, cubriéndolas con capas de tierra diariamente o a la mayor frecuencia posible, dependiendo de la disponibilidad de área y de tierra.

El relleno sanitario rústico es una forma de controlar la disposición final de los residuos, ya que su aplicación no necesariamente requiere la utilización de maquinaria costosa, sino simplemente con palas o bien con un tractor que por lo menos una vez cada 15 días compacte los residuos dispersos.

Este tipo de relleno se justifica en poblaciones pequeñas, donde las cantidades de residuos sólidos no son mayores de 50 ton/día.

### **1.2.3. INCINERACIÓN.**

Es una técnica de tratamiento que consiste en eliminar la mayor parte del volumen de los residuos mediante su combustión a través de la cual se transforman los desechos en gases, cenizas y escorias, y de manera paralela aprovechar la energía producida en esta.

La incineración se tratará más adelante en la sección de reciclaje de plásticos.

### **1.2.4. RECICLAJE.**

Después de haber descrito brevemente los métodos utilizados para el tratamiento y manejo de la basura, se ha observado que la única solución es tratar de “no hacer basura”, para lo cual y afortunadamente en algunos países del mundo se han implementado diversos sistemas de reciclado, basándose en la recolección diferenciada y separación de materiales reciclables como el vidrio, papel, metales y plásticos para transformarlos en productos útiles nuevamente.

Reciclar significa que todos los desechos y desperdicios que generamos en nuestras vidas, se vuelven a integrar a un ciclo natural, industrial o comercial mediante un proceso cuidadoso que permita llevarlo a cabo de manera adecuada y limpia.

También este tema se tratará en secciones más adelante.

## **2. PLÁSTICOS.**

Las resinas producidas naturalmente tales como asfalto, gutapercha y goma han sido usados en aplicaciones limitadas por un período muy largo de tiempo,

siendo el uso universal de los plásticos sintéticos una actividad reciente. Muchas técnicas de procesamiento modernas usadas en la formación y fabricación de plásticos son adaptaciones de las técnicas usadas en el arte del metal y la cerámica. Esos métodos han sido mejorados conforme se ha incrementado la demanda de los productos plásticos. Del mismo modo, la disponibilidad y funcionalidad de los polímeros han sido incrementadas por un lado debido a las modificaciones químicas y físicas tanto de productos naturales como de productos sintéticos y por otro con la síntesis de nuevas macromoléculas.

Las malas aplicaciones de los materiales plásticos hechas por la industria en los años 40's son ahora poco frecuentes como resultado de una selección mas grande de materiales poliméricos y por los progresos en la tecnología de los plásticos. Calidad en los productos mejorados, nuevas técnicas de polimerización y mejores métodos de procesamiento también han contribuido al desarrollo de la tecnología moderna de los plásticos.

El desarrollo de esta tecnología moderna puede ser ilustrado al describir la técnica usada para producir teclas de piano. Las teclas originales de ébano negro fueron reemplazadas en el siglo XIX por madera disponible recubiertas con nitrato de celulosa plastificada. Las hojas de plástico fueron moldeadas y pegadas a las teclas de madera. Las teclas de los pianos modernos son moldeadas con plásticos pigmentados.

## 2.1. POLÍMEROS.

Los polímeros son grandes moléculas constituidas por unidades simples repetitivas. El nombre es derivado del griego *poly* que significa "muchos", y *mer* que significa "parte" (14). Macromolécula es un término sinónimo de polímero. Los

polímeros son sintetizados a partir de moléculas simples llamadas monómeros ("parte simple").

Como ya hemos mencionado, el término polímero se refiere a una gran molécula o macromolécula, de la cual su estructura depende del monómero o monómeros usados en su preparación. Si solo unas pocas unidades monoméricas son unidas, el resultado es un polímero de bajo peso molecular que es llamado *oligómero* (del griego *oligos*, "pocos"). Así, todos los polímeros sintéticos son preparados por la unión de monómeros.

Otra definición es que los polímeros son macromoléculas construidas por la unión de un gran número de moléculas más pequeñas. Estas moléculas pequeñas que combinadas unas con otras para formar moléculas poliméricas son llamados monómeros, y la reacción mediante la cual se combinan se le llama polimerización. Las pequeñas moléculas pueden ser cientos, miles, cientos de miles dentro de una molécula de un polímero. Cuando uno habla de polímeros, uno se está involucrando con materiales que tienen pesos moleculares que llegan a alcanzar los millones.

Los polímeros fueron originalmente clasificados por Carothers (1929) en polímeros de condensación y de adición en base a la diferencia composicional entre el polímero y los monómeros de los cuales fueron sintetizados. Así los polímeros de condensación son aquellos polímeros que fueron formados de monómeros polifuncionales por las varias reacciones de condensación de química orgánica con la eliminación de alguna molécula pequeña como el agua.

Los polímeros por adición fueron clasificados por Carothers como aquellos formados de monómeros sin pérdidas de pequeñas moléculas.

Muchos plásticos están formados de macromoléculas orgánicas naturales o sintéticas, en las cuales grandes cadenas de átomos son unidas por enlaces



covalentes para formar una copia de grupos simples de átomos. Las propiedades físicas de esas grandes cadenas están en función de la longitud de la cadena y del grado de atracción entre esas cadenas.

Una longitud de cadena que contenga cientos o miles de las unidades repetidas (monómeros) en la macromolécula es generalmente esencial para que el polímero pueda ser considerado de interés comercial. El número de unidades repetidas puede ser expresado por el *grado de polimerización* que es designado como DP. Es decir, el grado de polimerización (DP) se refiere al número total de unidades estructurales, incluyendo los grupos terminales, y por lo tanto, es relacionado tanto por la longitud de la cadena como por el peso molecular.

Si una macromolécula sólida se comporta como un elastómero, un plástico o una fibra depende de la magnitud de las fuerzas de atracción intermoleculares. Todos los polímeros usados son caracterizados por tener un alto módulo de elasticidad a una temperatura muy baja. Sin embargo, este módulo decrece conforme la temperatura se incrementa y el producto llega a ser parecido al cuero a una temperatura característica llamada *temperatura de transición vítrea* ( $T_g$ ). En general, los polímeros están caracterizados por dos tipos de temperaturas de transición, la *temperatura de fusión cristalina* ( $T_m$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). La temperatura de fusión cristalina es la temperatura de fusión del campo cristalino de una muestra de polímero. La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual el campo amorfo de un polímero toma las propiedades características del estado cristalino, es decir, cuando del estado cristalino toma las características del caucho o la goma.

Las macromoléculas se comportan como elastómeros arriba de la temperatura de transición vítrea si están presentes unos pocos entrecruzamientos, y se comportan como plásticos o como fibras por abajo de esta temperatura característica. Las

mejores fibras tienen fuerzas de atracción intermoleculares muy grandes y un alto grado de simetría molecular, la cual es requerida para la cristalinidad. Las propiedades de los plásticos están entre las de las fibras y las de los elastómeros.

El nylon y el poli-(tereftalato de etileno) son usados tanto como fibras y plásticos. Copolímeros de etileno y propileno son usados como elastómeros y como plásticos. El término plástico es algunas veces usado para describir una resina mezclada con aditivos apropiados.

Las cadenas macromoleculares en moléculas plásticas pueden ser lineales, es decir, continuas y no ramificadas; ellas pueden tener un tamaño de cadena o pueden ser entrelazadas. Los polímeros que no son entrelazados son llamados *termoplásticos* y los que si tienen entrecruzamientos son llamados *plásticos termoestables*.

Moléculas no plásticas tales como la celulosa o el caucho pueden ser convertidos en materiales plásticos con modificaciones químicas apropiadas. Por ejemplo, uno de los primeros plásticos comerciales fue desarrollado por Parkes en 1862 y patentado por los hermanos Hyatt en 1868. Estos inventores, trabajando independientemente, encontraron que una mezcla de alcanfor y nitrato de celulosa produce un material moldeable, el cual llegó a ser conocido como celuloide. En este caso el alcanfor sirve como plastificante en el nitrato de celulosa.

Los aditivos como estabilizadores, retardantes de flama, colorantes, plastificadores, agentes reforzadores y auxiliares de procesamiento son adicionados a las resinas para producir plásticos que darán un servicio satisfactorio para un uso final. El proceso de adicionar esos ingredientes es llamado combinación de plásticos o plastificación.

## 2.2. TERMOPLÁSTICOS Y PLÁSTICOS TERMOFIJOS.

La reacción de entrecruzamiento es extremadamente importante desde el punto de vista comercial. Los plásticos entrecruzados son ampliamente usados como materiales de ingeniería a causa de su excelente estabilidad al aplicar una temperatura elevada y esfuerzo físico. Son dimensionalmente estables dentro de una amplia variedad de condiciones debido a su red estructural rígida. A los polímeros que no fluyen cuando son calentados se les denomina polímeros termofijos o simplemente termofijos. Los plásticos que se ablandan y fluyen cuando son calentados, esto es, plásticos no entrelazados son llamados termoplásticos.

Los termoplásticos son divididos en dos grupos, el primero es llamado plásticos *comodities*, los cuales incluyen los polietilenos, polipropileno, policloruro de vinilo, poliestireno y sus copolímeros con PTE. Estos materiales son de bajo precio. La combinación del bajo precio y sus propiedades físicas explican su uso extendido en paquetería, en cubiertas agrícolas o arquitectónicas y en algunas aplicaciones de ingeniería cuando sus propiedades físicas son aceptables.

El segundo grupo son llamados plásticos de ingeniería, caracterizándose por su alta resistencia mecánica, resistencia al calor y resistencia al impacto, llegan a ser ampliamente usados para reemplazar metales en muchos automóviles, aviones, naves espaciales y productos industriales. Las aplicaciones de estos materiales son más durables y por consiguiente el volumen de producción es menor. Una excepción es el PTE, el cual tiene una excelente claridad, propiedades mecánicas y resistencia al calor, considerándose un material entre los *comodities* y los de ingeniería; utilizado en los envases de refrescos, como fibras y como película.

### 2.3. PLASTIFICANTES.

Generalmente muchos polímeros de uso comercial contienen aditivos, con la finalidad de: 1. Alterar las propiedades y características del polímero y 2. Aumentar su procesabilidad (2). Hay algunos que tienen el propósito de adicionar color u olor a un material por razones estéticas, pero son los plastificantes los que se adicionan para cambiar sus propiedades mecánicas. Algunas veces los aditivos reducen el costo del material. En la actualidad los aditivos son ya una industria muy grande e importante.

Los plastificantes incrementan la flexibilidad, pero también reducen la viscosidad del material al fundirse, lo que facilita el moldeo o la extrusión. Los plastificantes más ampliamente usados se observan en la tabla 1:

TABLA 1

#### PLASTIFICANTES USADOS COMÚNMENTE

FTALATO DE DI-2-ETILHEXILO
FTALATO DE DI-n-OCTILO
FTALATO DE DI-i-OCTILO
FTALATO DE DI-i-DECILO
FTALATO DE DI-n-UNDECILO
TRIMELITATO DE TRI-2-ETILHEXILO
ADIPATO DE DI-2-ETILHEXILO
ESTERES FOSFATADOS
PARAFINAS CLORADAS

Cerca del 80% del consumo de plastificantes se utilizan dentro de un polímero muy común, el policloruro de vinilo.

El poli-(cloruro de vinilo) (PCV). es un material muy duro y rígido, con un amplio rango de aplicaciones. Su rango de utilización es expandido

significativamente por su plastificación, el cual convierte al PCV rígido en PCV flexible. La plastificación implica mezclar el PCV con un plastificante, por ejemplo, ftalato de di-i-octilo, aceites epoxidados, tereftalato de di-octilo, etc. El plastificante da flexibilidad por su acción efectiva como un “lubricante interno” entre las cadenas de PCV. Como ya hemos dicho, la plastificación realizada para el PCV cambia un material rígido en uno flexible. La ruta de plastificación no se usa en poliestireno ya que éste no es compatible con los plastificantes.

Para algunas aplicaciones, el plastificante comprende el 50% de la formulación, en el caso del PCV, la temperatura de transición vítrea puede ser reducida de 80 °C de un polímero sin plastificar hasta abajo de los 0 °C. Por razones de compatibilidad, los plastificantes no son usados dentro de polímeros altamente cristalinos.

Un número de criterios son considerados para seleccionar un plastificante, incluyendo costos, compatibilidad, estabilidad y funcionamiento. El funcionamiento se refiere a como el plastificante permanece dentro del polímero, ya que puede ser vaporizado al calentarse o puede ser extraído si el plástico se pone en contacto con un solvente o lubricante, etc.

### **3. RECICLADO DE PLÁSTICOS.**

Como ya lo hemos visto anteriormente, una de las formas de disposición final de los plásticos es el reciclado de ellos. Esta manera de disponer de los plásticos es una solución para contrarrestar los efectos contaminantes que estos generan en el ambiente.

Pues bien, en esta parte veremos al reciclado en sus diferentes formas para los materiales plásticos y se describirá cada una de ellas con las técnicas más empleadas para dichos fines.

Podemos definir al reciclado como cualquier proceso en el que los materiales o artículos se recuperan y se tratan con el fin de conseguir algún beneficio o producto final. Para lo anterior podemos establecer cuatro tipos de reciclado: primario, secundario, terciario y cuaternario.

### **3.1. RECICLAJE PRIMARIO.**

El reciclaje primario se define como el aprovechamiento de los residuos en la misma línea de producción y con la misma aplicación a la que estaba inicialmente destinado el material de partida. Se aplica generalmente a los residuos industriales (recortes, rebabas, etc.), prácticamente sin sufrir degradación. Por ejemplo: discos de gramófono sin vender, cajas de botellas sin utilizar, etc.

Los residuos no contaminados se utilizan para su transformación en productos acabados. Generalmente se mezclan con material virgen en diversas proporciones.

El reciclado primario se lleva a cabo algunas veces dentro de la propia industria productora del residuo, y otras veces se realiza fuera de ellas mediante su venta a terceros.

Los principales problemas que se presentan en el reciclaje primario son las siguientes:

- Degradación del material, esto debido al nuevo ciclo de procesado.
- Contaminación del plástico reprocesado.

- Limitado al manejo de residuos de baja densidad aparente (espumas, filmes, etc.)

Los cambios observados en las propiedades físicas de los plásticos después de ser sometidos a altas temperaturas, se deben casi siempre a cambios en su estructura debidos por:

- Reducción del peso molecular por rotura de cadenas poliméricas.
- Aumento en el peso molecular por entrecruzamiento.
- Formación de insaturaciones o ciclos, producidos por reacción de cadenas laterales.

La degradación de los plásticos durante su procesado a altas temperaturas, se pone de manifiesto en varias formas:

- Cambios en la viscosidad del fundido.
- Cambios en las propiedades físicas.
- Variaciones de color.
- Disminución de su resistencia química.

La sensibilidad de los plásticos a la degradación varia de unos a otros. Los polietilenos manifiestan una disminución del índice de fluidez; el polipropileno aumenta su índice de fluidez y disminuye su resistencia al impacto, es sensible a la contaminación y cambia de color. Los estabilizadores utilizados en el PCV, pierden su capacidad, generando productos amarillentos y emitiendo olores. Los acrílicos cambian de color, pero para un gran número de aplicaciones se pueden utilizar casi el 100% de los materiales recuperados. Los nylons son sensibles a la contaminación y tienden a adquirir un color pardusco, pero se reprocesan fácilmente, manteniendo

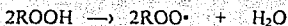
sus propiedades. El poliestireno cambia de color, disminuye algunas de sus propiedades y es sensible a la contaminación. El ABS se puede mezclar con material virgen en cualquier proporción, pero oscurece y disminuyen sus propiedades físicas, especialmente la resistencia al impacto. Las resinas de acetales se vuelven muy sensibles a la contaminación y a la degradación. El PTE también disminuye algunas de sus propiedades y se pone un poco amarillo.

Los fenómenos anteriormente expuestos tienen lugar debido fundamentalmente al efecto combinado de la temperatura, el oxígeno y la humedad del aire, durante el proceso de transformación de los materiales plásticos.

El oxígeno generalmente no puede eliminarse del polímero fundido durante su procesado, produciendo como consecuencia una reacción de degradación termo-oxidativa. Esta reacción puede producir el entrecruzamiento, originando un polímero más rígido, o bien, puede generar la rotura de las cadenas produciéndose un polímero menos rígido que el original. La reacción más importante debido a la presencia de oxígeno, es la formación de radicales libres:



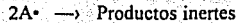
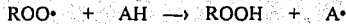
Los hidroperóxidos aquí formados son inestables a las temperaturas de procesado. La descomposición de los hidroperóxidos forma nuevos radicales libres:



Estos producen una autoaceleración de la reacción degradativa.



Los polímeros comerciales están formulados con estabilizadores de tipo fenólicos o bien aminas aromáticas, los cuales son capaces de reaccionar con estos radicales libres formando productos inertes:



La presencia de antioxidantes alarga el periodo de inducción de la reacción de termo-oxidación.

### 3.2. RECICLAJE SECUNDARIO.

Se designa como reciclaje secundario a aquella actividad que al igual que el reciclaje primario reprocessa los materiales plásticos, pero en este caso, los materiales no se componen solo de un material, sino que de una mezcla de ellos y son provenientes de varias fuentes, principalmente de los basureros.

Precisamente a este procedimiento de reciclado se le dedican grandes esfuerzos para desarrollar nuevas técnicas que permitan hacerlo más estable. Las dificultades que presenta el reciclado secundario se deben a las propias características de los residuos plásticos que vienen determinadas por su procedencia.

La procedencia de los residuos para el reciclado secundario es de:

- Residuos de basureros urbanos.
- Embalajes retornables.
- Mezcla de residuos industriales.

- Plásticos contaminados.

Por lo anterior, los motivos que dificultan el desarrollo del reciclado secundario de los plásticos quedan patentes a la vista del origen de los mismos y pueden catalogarse en los siguientes apartados:

- Estos residuos suelen estar muy contaminados con materiales no poliméricos tales como tierra, metales, papel, etc.

- Están constituidos normalmente por mezclas de plásticos, casi siempre incompatibles.

- La composición de estos residuos no es constante, lo que dificulta su tratamiento y procesado.

- Para evitar las etapas de separación y purificación de los plásticos procedentes de los residuos y la inversión necesaria para ello, es necesario utilizar técnicas especiales de procesado.

Solo el caso de los residuos industriales constituidos por un único material, como puede ser el caso de envases de plástico recogidos independientemente del resto de las basuras o separados manualmente o mecánicamente de los demás residuos, puede ser rentable su procesado. En este caso con pequeñas variaciones en el equipo o adiciones de aditivos o material virgen, se puede transformar fácilmente. Sin embargo, la fracción de plástico separada del resto de los residuos esta formada por mezclas poliméricas, generalmente incompatibles.

Desde el punto de vista de la utilización de los materiales poliméricos como materiales destinados a las distintas áreas de producción y consumo; la caracterización fisicoquímica de estos productos debe acompañarse del estudio de

sus propiedades mecánicas, según las Normas de Ensayo existentes al efecto y las aplicaciones a que puedan destinarse dichos materiales.

Si bien las propiedades mecánicas resultantes de ensayos normalizados, bajo determinadas condiciones se correlacionan, en general, con características del material como la cristalinidad, índice de fluidez, pesos moleculares, comportamiento reológico, comportamiento dinámico, etc., son las propiedades mecánicas las que determinan fundamentalmente la aplicación o no de un material polimérico.

Los módulos de una mezcla son aproximadamente aditivos. Es decir, el valor del módulo es función de los valores de los módulos de los componentes de la mezcla y de la fracción volumétrica de los mismos. El resto de las propiedades (alargamiento, resistencia a la tracción, impacto, etc.) no son aditivas. Todas presentan un valor inferior al correspondiente obtenido a partir de la ley de mezclas.

En todos los casos, la curva representativa de cualquiera de esas propiedades frente a la composición de la mezcla suele presentar un mínimo y ninguna de las mezclas tiene mejores propiedades que los homopolímeros correspondientes. Esta disminución de propiedades se debe, no solo a la incompatibilidad termodinámica de los polímeros, sino también a la distinta morfología o microestructura de las mezclas motivada por su composición y por las condiciones y técnicas de procesamiento. El tamaño de partícula de la fase discreta, su homogeneidad o heterogeneidad y grado de dispersión directamente dependientes del comportamiento reológico en fundido, son factores morfológicos determinantes de las propiedades finales, y por consiguiente, también lo será el sistema de mezclado o procesamiento para conseguir una u otra microestructura.

Existen muchos trabajos dedicados al estudio de mezclas poliméricas, ya que es un procedimiento para obtener materiales con interesantes propiedades, de formas más económicas que el de desarrollar otros nuevos.

El comportamiento reológico de los plásticos, es decir, el comportamiento de flujo del material fundido durante su procesado depende, además de sus propiedades fisicoquímicas, de su morfología. El conocimiento de las variaciones de viscosidad y elasticidad, que son los dos parámetros reológicos básicos, es fundamental para aplicar adecuadamente los parámetros variables de procesado con vistas a un mayor rendimiento y consecución de las propiedades óptimas en los productos acabados.

Cuando dos polímeros fundidos incompatibles están sometidos a esfuerzos de corte dentro de un flujo, se producen gotas de una fase dentro de la otra. El problema de cual de los dos polímeros constituye la fase dispersa, dependerá del porcentaje de uno y otro, de las relaciones entre la elasticidad o medida de la fracción de energía absorbida por el polímero durante el proceso de transformación y almacenada por dicho polímero como energía elástica recuperable a la salida de la máquina, de los componentes y de la tensión interfacial entre ambas fases.

El tamaño y distribución de las partículas depende, además de la temperatura de la forma de mezclado; y a su vez, el comportamiento reológico depende de la microestructura.

Cuando el flujo pasa por una zona "restringida" de la máquina (boquilla) o del molde (bebedero, canales, entradas, etc.), la deformación de la fase dispersa es distinta a la de la fase continua y, por ello, la velocidad de corte en la interfase varía a lo largo del flujo. Sin embargo, el esfuerzo de corte permanece constante, siempre que no exista deslizamiento.

En el proceso de extrusión, la fase discreta apenas toma contacto con las paredes del cilindro y por lo tanto, las gotas se alargan y se deforman en las zonas de entrada. Posteriormente, pueden ocurrir uno de los siguientes casos:

- Que vuelva a "encogerse".
- Que se rompan.

La rotura ocurre solo cuando la relación de viscosidades entre la fase continua y la fase discreta esta por debajo de un valor crítico, o cuando los esfuerzos de corte son también mayores que un determinado valor.

Esta deformabilidad de las gotas demuestra su capacidad de almacenar energía elástica recuperable. En general, la fase discreta almacena más energía recuperable que la fase continua, por lo tanto, la energía elástica total recuperable a la salida de la boquilla de extrusión (presión de salida) será mayor en sistemas de una sola fase o de dos fases con partículas no deformables.

Como consecuencia de lo hasta aquí expuesto, las mezclas de plásticos tendrán una viscosidad aparente menor (menor resistencia al flujo y menor caída de presión) y mayor energía elástica recuperable (mayor elasticidad aparente) que los polímeros puros.

La viscosidad de las mezclas disminuye cuando aumenta el tamaño de las partículas y aumenta cuanto más uniforme es la distribución de este tamaño.

Las curvas de viscosidad frente al porcentaje de componentes presentan un máximo (y a veces un mínimo) en función de la morfología de la mezcla, que varía con la concentración de estos componentes.

Como podemos observar el problema principal de esta forma de reciclaje aparte de la pérdida de propiedades al ser reprocesados los plásticos, también se tienen problemas al tratar de mezclarlos y obtener nuevos materiales, ya que se les tiene que analizar y determinar la función que pueden determinar en un producto final.

Otro de los problemas que existen para obtener materiales puros para ser reprocesados, es que éstos vienen revueltos con papel y pintura. Por ejemplo, se han desarrollado tecnologías para realizar esta separación, como es el caso de una planta que separa las impurezas y las etiquetas de las botellas de PTE por medio de la utilización de energía ultrasónica (15).

### **3.3. RECICLAJE TERCIARIO.**

El reciclaje terciario puede tomar una ruta química o una ruta térmica dependiendo del polímero a tratar, ya que con esta forma de reciclar plásticos se pretende recuperar lo que se puso dentro de ellos: monómeros (6).

Una de las razones por las que el reciclaje terciario es conveniente, es porque la persona que va a aplicar el método puede decidir cualquier técnica que él quiera, basándose en cuáles materiales quiere obtener.

Para los polímeros producidos por policondensación tales como los poliésteres, nylons y poliuretanos los caminos para depolimerizarlos son la metanólisis, hidrólisis y glicólisis. Por otro lado, para los polímeros producidos por adición, tales como los acrílicos, vinilos, fluoroplásticos y poliolefinas solo se romperán vía térmica o por craqueo catalítico.

### 3.3.1. VÍA TÉRMICA.

Como ya se ha dicho, los polímeros producidos por poliadición requieren de técnicas más agresivas como lo es la pirólisis. Hacia 1972 la crisis energética viene a unirse al problema ecológico de la gestión de residuos y los aspectos apuntaron hacia la pirólisis como la vía de aprovechamiento idónea para los residuos plásticos. En principio, la pirólisis consiste en calentar las fracciones de plástico a altas temperaturas en ausencia de aire y obtener componentes de gran interés o al menos utilizables como combustibles incluso para el propio proceso de pirólisis.

Japón y E.U. se constituyeron en los países punteros de los trabajos emprendidos en este campo. Sin embargo, pronto surgieron una serie de inconvenientes de entre los cuales los más sobresalientes pueden ser:

- La necesidad de operar en grandes unidades para que los rendimientos sean aceptables.
- La necesidad de trabajar con composiciones muy uniformes en la alimentación a fin de poder controlar adecuadamente las variables del proceso.
- La dificultad en la separación de las mezclas gaseosas que son generalmente, más complejas que las que se obtienen en el craqueo del petróleo.

Si bien se han detenido las operaciones a escala industrial los defensores de esta vía de tratamiento siguen trabajando a escala de laboratorio y planta piloto en este campo.

La incineración que evitaria las dificultades de control más exhaustivo de una pirólisis, y que se lleva a cabo pasando los residuos plásticos mediante combustión a residuos gaseosos e inertes (escorias), presenta problemas adicionales, tales como:

- El elevado valor calorífico de los materiales plásticos que, aunque interesantes desde el punto de vista de la recuperación de energía, supone un gran inconveniente pues se corre el peligro de sobrepasar la temperatura límite del horno (no deben olvidarse las fluctuaciones en la composición), perjudicando seriamente a los refractarios. Si en todo caso, se llega a este límite es necesario disminuir la alimentación con la consiguiente reducción de capacidad del horno.
- La escasa densidad de los materiales plásticos hace que estos ocupen un gran volumen tanto en la fosa del horno como en el sistema de alimentación del mismo.

Por otra parte, hay una serie de problemas comunes a ambos procesos de pirólisis e incineración. En efecto, debe tenerse en cuenta que en todos los procesos que llevan implícito un aumento de temperatura existe como consecuencia la fusión de los materiales plásticos. Esta fusión provoca goteos que van a las partes bajas de los hornos: quemadores, parrillas, etc., en zonas que por lo general no están preparadas para recibir esos materiales. La solución técnica de este problema también es compleja. Además debe considerarse que los gases residuales generados en estos procesos son siempre peligrosos por contener gases tóxicos, corrosivos y en muchas ocasiones fuertemente reactivos con posibilidad de producirse mezclas explosivas.

Esta serie de inconvenientes hacen parecer razonable el intento de reciclar los plásticos como materiales siempre que sus propiedades lo permitan.



Esta serie de inconvenientes hacen parecer razonable el intento de reciclar los plásticos como materiales siempre que sus propiedades lo permitan.

Sin embargo, la pirólisis presenta las siguientes ventajas:

- Es un tratamiento económicamente viable para la mayoría de los residuos sólidos urbanos.
- Permite reducir el volumen de residuos en un 90% o más.
- No contamina por ser un proceso controlado.
- Permite su instalación donde sea necesario por lo que los costos de transporte del material a las plantas es bajo.
- Producción de energía en una forma adecuada (gas, aceite, carbón, etc.).
- Posibilidad de recuperar compuestos químicos.
- Puesto que apenas produce oxidación, se pueden recuperar los componentes metálicos; después de la pirólisis de los productos orgánicos.

Los residuos sólidos obtenidos a partir del tratamiento de las basuras municipales constan fundamentalmente de materiales plásticos ya que los diversos tratamientos separan las fracciones de vidrio, metales, materia orgánica y papel. Así los residuos resultantes tienen mayor contenido calorífico después de su tratamiento por contener un elevado porcentaje de residuos plásticos. Se ha comprobado la facilidad de aglomerar el carbón resultante con cenizas para preparar briquetas de utilización como combustible sólido.

La fracción gaseosa está constituida fundamentalmente por  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  y etileno. El poder calorífico de esta fracción puede aumentarse eliminando el  $CO$ . Puesto que se necesitan aproximadamente 2 millones de BTU para pirolizar 1 ton. de residuos urbanos a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  y el proceso produce un gas con un poder calorífico de 8 millones de BTU, la rentabilidad del mismo es importante y además se puede mantener el proceso sin ningún gasto energético.

La fracción líquida consiste en alquitrán, aceites ligeros y pequeñas fracciones de compuestos orgánicos e inorgánicos.

El rendimiento del proceso de pirólisis depende fundamentalmente del tiempo de residencia, la temperatura, el tamaño de partícula alimentado al pirolizador y la atmósfera utilizada.

Un aumento en la temperatura de pirólisis permite disminuir el residuo sólido ya que aumenta la conversión del carbón en productos gaseosos. También disminuye la cantidad de agua formada durante el proceso debido a las reacciones que tienen lugar entre el agua y el metano o el monóxido de carbono para formar  $CO$  y  $CO_2$  respectivamente más hidrógeno. La cantidad de aceites ligeros disminuye con la temperatura ya que se producen reacciones de cracking que conducen a productos con menor peso molecular, aumentando así el rendimiento de productos gaseosos y las capacidades caloríficas de los mismos.

Por otro lado, a igual temperatura y tiempo de residencia, mientras más pequeño es el tamaño de partícula, mayor es la velocidad del proceso y menor la cantidad de residuos sólidos la que se forma, aumentando la fracción de productos gaseosos.

Ahora se hablará de la pirólisis de los plásticos. La diferencia fundamental entre la pirólisis de los residuos urbanos y la de los plásticos está en los productos

recuperados. En los primeros se obtiene un gas combustible con mayor o menor contenido calorífico. Los plásticos proporcionan un gas que se puede utilizar como combustible o como materia prima para la industria química.

Durante el proceso de pirólisis tienen lugar las siguientes acciones:

- Depolimerización a monómeros.
- Fragmentación de las cadenas, dando lugar a materiales de bajo peso molecular.
- Formación de compuestos insaturados, entrecruzamiento, etc.

Entre los polímeros que se depolimerizan a los monómeros de partida, se encuentran el polimetacrilato de metilo, el poli  $\alpha$ -metil estireno, el poliestireno, el polietileno y el teflón.

Los dos primeros con rendimientos del 100% en monómero, mientras que los tres últimos exigen unas condiciones muy controladas para obtener altos rendimientos.

Aunque los mecanismos de polimerización y depolimerización son similares, este último proceso requiere mayor energía.

En algunos casos, la degradación térmica tiene lugar con una gran producción inicial de productos gaseosos y una lenta disminución del peso molecular del polímero, como por ejemplo, el metacrilato de metilo cuyo monómero se va formando a partir de los extremos de cadena del polímero.

Otras veces, apenas se producen gases pero disminuye rápidamente el peso molecular del polímero, como por ejemplo, con el polietileno, debido a la rotura de la cadena polimérica en puntos al azar.

Si comparamos la descomposición térmica de polímeros tan usuales como el poliestireno (PS) y el PCV, observamos que la descomposición del PS tiene lugar inicialmente al azar, rompiéndose las cadenas por los enlaces más débiles presentes. La presencia de inhibidores es la responsable de la aparición de un periodo de inducción.

En el caso del polietileno, el mecanismo de descomposición sigue una tónica muy diferente a la del PS. Aquí, los productos de reacción están constituidos fundamentalmente por parafinas de bajos pesos moleculares (hasta 50) en lugar del monómero. Una vez iniciado el proceso, se produce una rotura de grandes fragmentos moleculares en cadena.

La degradación térmica del PCV tiene lugar principalmente mediante reacciones de deshidrocloración. Una vez eliminado el HCl se produce una descomposición secundaria que origina una gran diversidad de productos orgánicos. Los productos más abundantes son el benceno y el HCl.

### **3.3.2. VÍA QUÍMICA.**

Ahora bien, ya se habló de los procesos utilizados con polímeros formados por poliadición, ahora toca hablar de los procesos que se pueden utilizar en los polímeros formados por policondensación. Generalmente, para estos polímeros la vía química es la más adecuada para reciclarlos y obtener los monómeros deseados.

Por años, ciertas compañías han estado reciclando químicamente sus productos de desecho o restos de su producción. Ahora, muchas están pretendiendo tratar esto con los desechos municipales.

Por ejemplo, en una variación de su esquema de recuperación, la empresa Zimmer AG (Frankfort) (6) ha desarrollado un proceso que convierte nylon 6 de carpetas desgastadas a caprolactama. Las carpetas contienen de 40 a 80% de nylon y se considera que es de 1 a 2% de todos los desechos sólidos de Alemania.

El proceso Zimmer utiliza una reacción catalizada con ácido a 536-752 °F para producir la caprolactama que es filtrada y purificada por tratamiento químico y destilación. Considerando una etapa previa de desfibrado y pretratamiento en su proceso convencional, Zimmer ha demostrado que el proceso es factible en el laboratorio. Posteriormente, será una planta semi-comercial de 10,000 o 20,000 mt/año.

En los E.U., el proceso desarrollado de depolimerización se ha enfocado en el politereftalato de etileno (PTE), ya que este es uno de los principales componentes de sus desechos sólidos. Por más de una década, Eastman Kodak Co. (Rochester, N.Y.) ha estado usando la metanolisis para recuperar los materiales clave del poliéster, en este caso tereftalato de dimetilo (TDM) y etilenglicol (EG) de sus pedazos de poliéster película.

Ahora, Eastman Chemical Co. (Kingsport, Tenn.) que es una división de Eastman Kodak esta ampliando el campo de aplicación de la metanolisis usando su proceso patentado (6) para reciclar desechos post-consumidos.

Eastman esta considerando la opción de implementar una unidad dedicada a depolimerizar plásticos post-consumidos. Por ejemplo, una unidad de \$ 25 millones

de dólares podrá procesar PTE de desecho para recuperar 50 millones de libras/año de TDM para volver a ser usado (6).

Du Pont Co. (Wilmington, Del.) también esta poniendo en marcha una unidad comercial de metanólisis en Hashville, Tenn. La planta con una capacidad de producción de 15 millones de libras también recobrará TDM y EG del PTE (y últimamente otros poliésteres). Los datos de diseño preliminar indican que el proceso de metanólisis de Du Pont es capaz de recuperar TDM que compite con el actual rango de precios del mercado de 36-38 centavos de dólar por libra del material virgen (6).

Hasta aquí, muchos de los trabajos actuales se ha enfocado en optimizar el capital y los costos de proceso.

Para procesadores tal como Goodyear, el cual hace poliéster a partir de EG y ácido tereftálico (ATF) en lugar de TDM, la glicólisis es el mejor camino que seleccionaron. El método rompe largas cadenas de polímero (con una secuencia repetitiva de 150) a oligómeros de cadenas más cortas ( con una secuencia repetitiva de 2 a 10 unidades), de esta manera es más fácil repolimerizar el material en poliéster virgen. Con el proceso patentado de glicólisis de Goodyear esta ayudando a la compañía Point Pleasant que tiene una planta de resina de poliéster a producir lo que llaman resina PTE "repetida", el cual contiene 25% de producto repolimerizado o PTE de segunda generación.

A diferencia del reciclaje tradicional de moler y refundir, los procesos químicos usados para aislar monómeros y oligómeros de los plásticos de desecho, pueden eliminar impurezas tales como copolímeros, catalizadores, pigmentos y efectos de recalentamientos como el amarillamiento que tan frecuentemente ensucia a la resina cuando se recicla térmicamente.

Las anteriores compañías pueden usar materiales puros recobrados al repolimerizar resinas de recipientes de comida y bebidas.

Otra de las técnicas desarrolladas es la hidrólisis de los poliuretanos (PU), su reacción se puede representar de la siguiente manera:



Donde X puede ser un poliol o una unión -NH-. La hidrólisis se realiza con vapor sobrecalentado (15 minutos a 160-190 °C), formándose un líquido más denso que el agua y que contiene un 65-68% sobre el rendimiento teórico de toluenaminas y un 90% de óxido de polipropileno. Las aminas se convierten luego en un material que se separa de la mezcla, mientras que los polioles se pueden usar directamente.

La General Motors, desarrolló una planta para la hidrólisis de PU. Los residuos de espumas de PU se hidrolizan en el reactor al entrar en contacto con vapor a 315 °C. Los polioles se recuperan directamente en forma de líquido relativamente libres de agua y se pueden utilizar directamente una vez enfriados y filtrados.

El vapor del reactor pasa a un condensador de tipo spray. Posteriormente se separa de la fase acuosa, los disolventes y los productos orgánicos. Finalmente por destilación se recuperan diaminas (principal producto), glicoles y productos carbonosos.

Como se puede observar, las técnicas utilizadas por vía química producirá un material diferente dependiendo del plástico a depolimerizar y del solvente utilizado, obteniéndose materias primas que pueden ser otra vez utilizadas para producir ya sea nuevamente resina virgen u otros compuestos útiles como plastificantes.

### 3.4. RECICLAJE CUATERNARIO.

El reciclaje cuaternario se puede decir que es la incineración que se define como la reducción de residuos combustibles a residuos inertes, mediante combustión controlada a altas temperaturas. Esta reduce el volumen y el peso de los residuos en un 80-90%. Sin embargo, el mayor interés del reciclado cuaternario se centra en la recuperación de energía a partir de la combustión de los residuos. Normalmente, los residuos municipales típicos poseen una energía calorífica de alrededor de 11000 BTU/Kg que comparada con la del carbón (25000 BTU/Kg) no es muy elevada, pero esta situación va cambiando, ya que el poder calorífico de los residuos aumenta cada año, debido fundamentalmente al mayor contenido de residuos con alto valor energético, entre ellos los materiales plásticos.

Las formas de recuperar la energía son:

- Incineración de residuos y producción de vapor por acondicionamiento de aire.
- Combustión en intercambiadores de calor como suplemento del petróleo.
- Pirólisis para obtener combustible.
- Hidrogenación para obtener aceites pesador.
- Digestión anaerobia que permite obtener metano.

Japón es uno de los países con mayor experiencia en este campo. Precisamente el problema de la eliminación de residuos fue el detonante que aceleró el desarrollo de las técnicas de incineración dentro de los residuos, especialmente la



incineración de los materiales plásticos con gran contenido energético, disminuyendo simultáneamente el problema ecológico que presentan.

En Japón se han desarrollado una gran variedad de incineradores para residuos industriales de plásticos. Se suministran en diferentes tamaños y no solo se han diseñado para quemar residuos de plásticos sino restos de aceites y otros residuos, todos ellos juntos. Los incineradores más populares son los de tipo rotatorio aunque algunos especialmente diseñados para quemar plásticos trabajan con incineradores de combustión en dos etapas e incineradores de tipo jet.

Para quemar los residuos plásticos municipales se ha extendido la utilización de incineradores con camisa de agua o tipo fogonero, mientras que recientemente está aumentando considerablemente el uso de incineradores con lecho fluidizado.

Normalmente, un incinerador consta de una serie de sistemas de pesada, depósito de almacenamiento, grúas, mecanismos de carga, horno y diversos sistemas de control de los productos resultantes para evitar la contaminación.

Otro procedimiento de recuperación de energía a partir de la combustión de los residuos consiste en utilizar los gases de combustión para mover una turbina acoplada a un generador eléctrico.

También, existen numerosos procedimientos para producir combustibles sólidos a partir de residuos plásticos. Uno de ellos utiliza exclusivamente residuos industriales de plástico y otro emplea mezcla de plástico con aserrín. Generalmente se mezclan los residuos de plásticos con aserrín en una relación 30-40/70-60, obteniéndose finalmente combustibles sólidos en forma de briquetas.

### 3.5. RECICLADO DE PLÁSTICOS EN E.U.

En los E.U. el espacio para los rellenos sanitarios esta disminuyendo, lo que esta empujando al reciclaje de plásticos a ser la tecnología más viable para disponer de los desechos sólidos (8). Observando que se encuentran limitados ya los rellenos sanitarios y la capacidad de incineración, así como el aumento en los costos para estas actividades, las administraciones de todas las ciudades de los Estados Unidos están ahora suministrando incentivos para extraer los plásticos de las corrientes de desechos sólidos municipales.

Para los plásticos, que por mucho tiempo fueron considerados en esencia de un único uso, en E.U. se está tratando de cambiar esta mentalidad, el camino del cambio a través de la industria son muy pequeños para revolucionarla, ya que se considera:

- Los plásticos figuran como el programa 800 dentro de la Administración de Desechos del Estado y en los niveles locales en 1989. Es difícil decir como otros muchos programas tienen más prioridad para ser efectuados. La industria ha estado trabajando para convencer a los consumidores de que los plásticos pueden ser reciclados e involucrarlos en los procesos.
- Los principales usuarios de plásticos, incluyendo a los gigantes automotrices como Ford Motor Co. (Dearborn, Mich.) y BMW AG (Munich), así como productores de accesorios, están considerando el uso de los plásticos en sus productos como parte de una filosofía de "diseño de desmontaje", con estructura de partes y engranaje para facilitar la separación y el reuso de las piezas. Así, hay decisiones de cambiar plásticos termofijos por termoplásticos, ya que los termofijos no pueden ser regenerados, solo

pueden ser retriturados y usados como relleno o pirolizados dentro de concreto o asfalto de refuerzo.

- Actualmente los productores ven al reciclaje como una mejor forma de reutilizar los materiales, cuando años anteriores no lo pensaban así.

- Quizá el más intrigante de los factores es el del precio del material reciclado, sin embargo, se piensa que el precio del material reciclado caerá en un rango normal de 10-20% por debajo del material virgen.

En los Estados Unidos, las empresas crean uniones para trabajar sobre el reciclaje, como por ejemplo, ocho productores de polímeros se han juntado para formar la Corporación Nacional de Reciclaje de Poliestireno (Lincolnshire, Ill.) que se encarga de establecer la forma de reciclar el poliestireno (PS).

En E.U. los materiales son generalmente clasificados para manejarlos dentro de amplias categorías como el papel, el vidrio, el metal y el plástico. Algunas veces, los plásticos pueden ser subdivididos dentro de otras categorías tales como poli(terefalato de etileno) (PTE) y polietileno de alta densidad (PEAD). Los plásticos reciclados usan a ambos plásticos mezclados ya que son difíciles de segregar económicamente a solo que la corriente pura sea adquirida. En ambos casos, los plásticos son molidos o cortados, lavados y secados antes de ser reprocesados en máquinas de extrusión. Varios recicladores ahora funden los plásticos triturados, los cuales les dan la oportunidad de purificarlos y darles un color y consistencia uniforme. Los productos finales son peletizados que pueden ser extruidos o moldeados como material virgen.

Con segregación y fundición, muchos tipos de productos han sido desarrollados tales como carpetas de refuerzo o correas (del polietileno), poliéster de fibra de relleno (del PTE) y recipientes moldeados de alto impacto (del poliestireno).

Actualmente, las investigaciones en E.U. giran en torno a obtener un camino para la separación automática de mezclas de plásticos, una vez que los plásticos han sido molidos.

Ahora los procesos más ampliamente utilizados es el de flotación líquida, la cual segrega chips de plásticos por la diferencia de sus densidades. Dow Chemical Co. puso un nuevo giro en el método con un proceso que utiliza hidrocarburos líquidos en lugar de agua para separar mejor los plásticos. Una empresa llamada AKW (9), desarrolló una nueva tecnología adaptada a hidrociclones, típicamente usada para separar aluminio y papel del plástico.

Uno de los problemas más difíciles es separar polímeros de densidades similares como por ejemplo el PCV y el PTE. Aunque ambos plásticos son usados en botellas, el PCV es menos deseado para reciclar porque al fundirse se descompone a temperaturas más bajas que las utilizadas durante el reprocesado. Varios separadores de prueba están usando detectores de rayos X, los cuales pueden ser conectados a sistemas de selección automática para sacar PCV.

Esta tecnología se está estudiando dentro del Centro de Investigación para el Reciclaje de Plásticos (CIRP, cuyas siglas en inglés son CPRR) en la Universidad de Rutgers (Piscataway, N.J.) y ha creado el detector ASOMA (9), que utiliza el principio de los rayos X.

Otra tecnología para separar PCV se utiliza elevando la temperatura de la mezcla molida, así los chips de PCV que funden a una temperatura más baja y son separados de la corriente mezclada.

Aun no se han vencido todos los obstáculos en su camino, el reciclaje de plásticos esta iniciando su progreso en los E.U. y muchos piensan que el reciclaje ofrece algunas ventajas sobre las otras maneras de disposición de plásticos (9).

En E.U. se piensa que la industria debe pensar en como ofrecer un rango de materiales que tenga una variedad de aplicaciones; así como se debe pensar en como los plásticos serán usados y como deben de ser reciclados.

La Fundación del Reciclaje de Plásticos de E.U. plantea la necesidad de encontrar caminos para motivar al consumidor a retornar todos los tipos de plásticos de casa, incluyendo latas de aceite de motor, botellas de jabón y detergente, bolsas de plástico, etc. ya que no solo las botellas de refresco tendría un potencial de reciclaje.

El CPRR de Rutgers plantea la idea de reutilizar los plásticos mezclados, principalmente los que provienen de desechos municipales. Anteriormente solo observaban el reciclaje de materiales puros pero actualmente se dedican a coleccionar y reprocesar mezclas de materiales.

Para la técnica final de procesamiento de plásticos mezclados, CPRR ha instalado un mecanismo llamado ET-1 que es básicamente un extrusor que usa un tornillo adiabático para fundir y moldear plásticos mezclados. La fusión es manejada para crear una serie de formas, incluyendo tablas y láminas. Además, esta máquina también puede manejar sustancias puras y mezclas contaminadas hasta con un 10% de metal o vidrio.

Los materiales de construcción hechos de plásticos, sean reciclados o no, son un mercado en crecimiento para los fabricantes. Se dice que los materiales de construcción son hechos para enterrar plásticos reciclados, porque cuando se empleen así, ellos tendrán una vida útil medida en años o décadas. Esto haría sentir

que se tienen materiales de alto rendimiento. Haciendo un giro rápido para aplicar los plásticos en envases, después un giro más lento aplicándolos en materiales de rendimiento más bajo tales como accesorios o artículos para el hogar y finalmente, un giro que puede ser medido en años cuando son usados en forma mezclada dentro de materiales de construcción.

Otras empresas sugieren combinar materiales plásticos de tal manera que el reciclado sea facilitado, como por ejemplo, el uso de plásticos en algunos automóviles nuevos, donde los componentes plásticos de las partes delanteras son hechas de materiales miscibles. De hecho, estudios del Departamento de Energía de E.U. indican que son 200-300 lb de plástico los que van dentro de un auto y que se producen 1,000,000 ton/año de "residuos fragmentados de autos" (RFA cuyas siglas en inglés son ASR, llamado también "Fluff" una vez que se le ha extraído todo el metal) y que actualmente está provocando muchos problemas para su disposición. El Programa de Conversión de Energía y Utilización de Tecnología ha patrocinado investigaciones para caracterizar el ASR y encontrar aplicaciones, uno de los resultados indica que es una buena alimentación para procesos de extrusión o moldeo y puede reemplazar al ABS virgen en algunos usos; por otro lado se están realizando investigaciones para recuperar energía del ASR.

Pero en E.U. existen actividades que pueden bloquear el desarrollo del reciclaje como lo son la incineración y la generación de plásticos biodegradables. Los incineradores se encuentran ya trabajando y hay incentivos para el desarrollo de plásticos biodegradables.

### **3.6. RECICLADO DE PLÁSTICOS EN EUROPA.**

En Europa también existe un alto consumo de materiales plásticos, que forman parte de sus desechos municipales así como de la industria y el comercio.

Por lo anterior, también se han llevado a cabo un gran número de esfuerzos para combatir este problema.

El reciclado de polímeros termoplásticos limpios de desecho para convertirlo en material útil no es problema. Ya que este puede ser refundido, peletizado y reprocesado con el proceso original de transformación. Esto es económicamente atractivo y es ampliamente utilizado en Europa por diversas compañías recicladoras (7). El polímero post-consumido de desecho puede ser también similarmente procesado en alto grado de gránulos con un previo lavado si es necesario. Algunas mezclas de polímeros de desecho se componen de polímeros compatibles, por ejemplo, polietileno y polipropileno, los que también pueden ser peletizados para reciclarse.

Sin embargo, muchas de las mezclas de plásticos de desecho vienen a ser multipoliméricas, sucias y mezcladas con otros materiales. Algunas mezclas de plásticos de desecho son reciclados en Europa. Pero para muchos desechos que contienen plásticos, especialmente post-consumidos, la presencia de otros materiales, laminados y un amplio rango de polímeros conspira contra el reciclaje directo o primario sin una separación previa.

La recuperación y el reciclaje de los plásticos presentes en los desechos domésticos post-consumidos necesita ser considerado en relación a la administración total de esos desechos incluyendo esquemas de fuentes de segregación, selección mecánica para recuperar materiales y desecho derivado del petróleo, incineración y relleno sanitario. Generalmente, no hay recuperación de plásticos de los desechos domésticos. En Europa, el desecho sólido municipal (DSM) es incinerado y se recupera la energía.

En la tabla 2 se muestra la composición de plásticos en los desechos sólidos municipales y la disposición práctica de ellos en la Comunidad Europea.

**TABLA 2**

**COMPOSICIÓN DE LOS PLÁSTICOS EN LOS DESECHOS SÓLIDOS DE EUROPA Y SU DISPOSICIÓN PRACTICA**

PAÍS	PLÁSTICOS	INCINERACIÓN	RELLENO SANITARIO	OTROS (RECICLAJE, ETC.)
	% PESO	%	%	%
AUSTRIA	7	15	85	-
BÉLGICA	6-7	40	60	-
DINAMARCA	4,5-6	45	35	10
FINLANDIA	5	<10	90	-
FRANCIA	5,5	35	55	10
ALEMANIA	5,5	35	60	5
GRECIA	7	0	100	0
HOLANDA	6,5	35	55	10
ITALIA	6-10	10-15	75-80	10
IRLANDA	10	0	100	0
LUXEMBURGO	6	75	25	0
PORTUGAL	3,8	0	83	17
ESPAÑA	6	8	80	12
SUECIA	6-10	50	35	15
SUIZA	6-13	75-80	15-25	0
GRAN BRETAÑA	6	5	95	0

En Europa la composición de los desechos sólidos municipales varía de un país a otro, habiendo una gran variación en el contenido total de plásticos. La distribución de polímeros también varía.

En Alemania, Holanda y Dinamarca, por temporadas ha sido impedida la introducción de botellas no retornables de PTE para bebidas carbonatadas. Sin embargo, en Alemania las botellas de PTE son usadas para los detergentes; las botellas de PCV son usadas para artículos de baño; etc. Por otro lado, en Francia el



porcentaje de PCV en DSM es alto debido al alto uso de las botellas de PCV para agua mineral, aceite, vinagre y algunos vinos.

En Europa hay una incrementada presión ambiental y política que esta dirigida a minimizar el impacto ambiental adverso observado en los plásticos de desecho. Algunos de los problemas observados son:

- Un desorden en la disposición de plásticos altamente visible.
- Daño a animales y peces por la irresponsable descarga de desechos plásticos.
- Presión de las botellas de plástico en el espacio disponible para rellenos sanitarios debido a su alto volumen y resistencia a la compactación en la operación de relleno.
- Contaminación potencial debido a la presencia de aditivos no deseados como por ejemplo el Cd, presente en algunos plásticos.
- Emisión de HCl de incineradores no equipados con equipo apropiado de control de emisiones.

A la luz de esos factores ambientales y políticos, es necesario considerar generalmente las opciones adecuadas para proceder con los desechos plásticos. Las posibilidades son: a. Recuperar y reciclar los plásticos en materiales reutilizables; b. recuperación química o c. recuperación de energía. Los procesos apropiados a utilizar son: pirólisis, hidrólisis, hidrocrqueo, gasificación y extracción con solventes así como incineración y reciclaje físico. Todos los anteriores se encuentran aplicándose de alguna forma en algunos países de Europa.

### 3.7. RECICLADO DE PLÁSTICOS EN JAPÓN.

Comenzó en los años 70's, dirigiéndose principalmente en cinco direcciones:

- Incineración y recuperación de energía.
- Pirólisis.
- Reciclado.
- Combustibles plásticos a partir de plásticos de desecho.
- Reacción de volumen o solidificación antes del vertido.

En Japón, los residuos de plástico industriales y municipales ascienden a 40,000,000 de ton/año.

A continuación se da una descripción general de las principales tecnologías de reciclado utilizadas en Japón.

La recuperación de energía mediante la incineración de los residuos plásticos se lleva a cabo en los incineradores de tipo horno rotatorio. También desarrollaron incineradores específicos para plásticos que incluyen los de combustión en dos etapas y los de chorro. Actualmente se ha popularizado el incinerador de lecho fluidizado con compactación de hasta 150 ton/día.

La pirólisis la llevan a cabo con los plásticos mezclados con materiales inorgánicos, piezas electrónicas, etc. Se utiliza a menudo para recuperar metales, pero en general es poco rentable.

La recuperación de los residuos de plásticos se realiza o bien en forma de granza como material de segunda calidad o bien en forma de productos acabados.

Los desperdicios de plásticos provienen, generalmente, de los sectores de fabricación y distribución y son muy diversos, tanto en materiales como en su forma.

Por otro lado, en Japón existen dos tipos de tecnología para producir combustibles sólidos a partir de residuos de plástico; una se dirige al procesado de residuos plásticos industriales específicos para producir combustible sólido. La otra se destina a la fabricación de combustibles sólidos a partir de residuos de plásticos mezclados con aserrín (broquetas). Aproximadamente un 30-40% de residuos de plásticos se mezclan con un 60-70% de aserrín.

Las técnicas de reducción de volumen o solidificación se desarrollan inicialmente para la compactación de los residuos plásticos con los desperdicios municipales antes de ser vaciados al relleno. Actualmente, estas técnicas consisten en fundir los plásticos y posteriormente solidificarlos. Consta de un depósito con un tamiz especial. Una vez fundidos, los plásticos se comprimen y solidifican en una prensa.

La industria japonesa de recuperación de plásticos tienen una experiencia de casi 20 años y ahora se están dando normas para los plásticos procedentes de recuperación lo cual contribuirá a aumentar la confianza en tales productos, ampliando así sus aplicaciones.

Los principales factores que aumentan la competitividad de estas industrias son los siguientes:

- Menor precio en los productos recuperados.
- Las aplicaciones desarrolladas para los plásticos recuperados se dirigen a campos donde no tienen posibilidades los plásticos vírgenes.

- En sectores tales como la ingeniería y la construcción, los plásticos recuperados compiten con los productos de construcción como el cemento por su menor peso, alta resistencia y fácil manejo.
- Los plásticos recuperados tienen una resistencia que les permite competir contra otros productos tradicionales.
- El Instituto de Gestión de Residuos Plásticos ha ayudado a la industria suministrándole asistencia técnica y comercial, ésta última desde el punto de vista de estimular la demanda de los productos recuperados.

Cabe señalar que a nivel internacional, la creciente preocupación que deriva del problema ecológico que representa la generación de residuos, ha tenido como consecuencia el desarrollo de tecnologías adecuadas y fuertes inversiones destinadas al estudio de los residuos en Japón.

#### **4. RECICLADO DEL POLI-(TEREFTALATO DE ETILENO).**

El Poli-(tereftalato de etileno) (PTE), es uno de los principales termoplásticos, el cual es usado principalmente en la industria textil y en años recientes en la industria de los alimentos como recipiente. El éxito del PTE en el mercado de las bebidas es debido a su fuerte resistencia mecánica, su buena impermeabilidad, facilidad de colorearse y su no toxicidad. Desde su introducción en 1977 en los envases de refresco ha estado disfrutando de un crecimiento fenomenal y ahora exige un crecimiento en su producción de 6.3% anual (10). Sin embargo, la rápida expansión del PTE en el mercado de las bebidas ha inducido a generar esfuerzos para reciclarlo previniendo así la contaminación. Por consiguiente, hay un interés creciente en encontrar aplicaciones adicionales a esos materiales plásticos reciclados.

El PTE es una resina semicristalina con un número de excelentes propiedades físicas: incluyendo alto esfuerzo a la tensión, alto punto de fusión y buena resistencia química. Sin embargo, cristaliza muy lentamente a temperaturas abajo de la temperatura de transición vítrea a 80 °C, con el principio apreciable de cristalización que ocurre a altas temperaturas relativamente a 120 °C. Así, se pueden producir dentro de esas condiciones productos aceptables de PTE con moldeo por inyección y si es necesario usar altas temperaturas y largos tiempos de moldeo. Estas condiciones de fabricación hacen al PTE económicamente inferior con respecto a otros termoplásticos de ingeniería comunes como el nylon.

#### 4.1. HISTORIA DEL RECICLAJE DE PTE.

El plástico de los envases de refresco, hecho de poliéster.(PTE) y polietileno, fue introducido en los E.U. en 1978 (11). El reciclaje se inicio casi inmediatamente a través de los esfuerzos de pequeños empresarios recicladores. Esos primeros recicladores de plásticos reorganizaron el valor intrínseco de este polímero. En la tabla 3 se muestran las cantidades de PTE reciclados un año después de haber sido introducidos los envases.

La cantidad de botellas recicladas del último año fue determinado del resultado de un cuestionario, dando como resultado que 10 millones de libras fueron colectadas por St. Jude Polymer, Inc., 37 millones de libras por NICON Plastics, 8.5 millones de libras por RRT Empire Returns y 40 millones por Martin Color-Fi, Inc., recicladores de Nueva Jersey reportaron 6 millones de libras y recicladores de California reportaron 24 millones de libras de las cuales 6 millones de libras son exportadas. La empresa Wellman no contesto el cuestionario pero según el reporte de 1989 reciclo 100 millones de libras de envases de PTE.

**TABLA 3**

**RECICLAJE DE ENVASES DE PTE EN E.U.**

ANO	CANTIDAD DE ENVASES RECICLADOS (LIBRAS)
1979	8,000,000
1982	40,000,000
1985	110,000,000
1986	130,000,000
1987	150,000,000
1988	170,000,000
1989	190,000,000
1990	220,000,000

En 1970, la era del petróleo y los petroquímicos, fueron realizados esfuerzos concretos a lo largo del mundo para convertir el plástico usado en combustible o energía. Ahora, sin embargo, varias compañías están intentando reciclar plásticos, especialmente el PTE, dentro de usos de alto valor plástico o petroquímico (12).

Los más grandes esfuerzos en el campo del reciclaje del PTE han sido hechos por Du Pont Co. y Wellman, Inc. Ambos usan PTE para hacer fibra poliéster que a su vez se utiliza para la producción de ropa o es usado para productos de fibra de vidrio. Ambas compañías han dicho poco sobre sus tecnologías. Tanto Wellman como Du Pont, requieren de un proceso sofisticado en su etapa de separación porque las botellas de PTE hoy en día tienen ciertos componentes. Uno frecuentemente incluido es el polietileno de alta densidad como base de los envases, algún papel o pintura en forma de etiquetas y el aluminio de las tapas que tiene que ser removidos para su tratamiento.

En el resto del mundo un número de programas de reciclaje han sido probados, pero pocos han tenido éxito. Muchos de ellos fueron dirigidos utilizando plásticos industriales rehusados en lugar que los desechos urbanos.

#### 4.2. EL RECICLAJE DEL PTE EN DESARROLLO.

El crecimiento del reciclaje de PTE esta avanzando. En E.U. algunas compañías han entrado dentro del mercado de reciclaje de plásticos y los programas de colección se han desarrollado en muchas comunidades. Esos eventos han incrementado el suministro y demanda del reciclaje de PTE. El soporte principal del reciclaje del PTE son los costos y las inversiones reducidas, así obteniendo un mejor desarrollo de esta área.

Mercados más grandes del reciclado del PTE se centran en la industria de las alfombras, fibras de relleno, poliéster insaturado, polioles para poliuretanos rígidos, correas, plásticos de ingeniería y productos extruidos. Aunque actualmente se realizan investigaciones para aplicarlos en la industria de los alimentos. Compañías como Hoescht Celanese, Goodyear's Poliester Division y Eastman Chemical Division se encuentran trabajando en la depolimerización del PTE y una vez obtenido el producto vuelven a polimerizar para obtener resina purificada. Goodyear ha introducido una nueva resina reciclada llamada "REPETE", mientras Eastman ha desarrollado un proceso de metanólisis para convertir desecho de PTE en PTE repolimerizado. Además, las compañías más grandes refresqueras como Coca-Cola y Pepsico, Inc. intentan utilizar PTE reciclado en sus envases.

En México no se práctica el reciclaje químico de algún material plástico, pero existen actualmente intereses en hacerlo a gran escala para la producción de materia prima y productos finales útiles.

## CAPÍTULO 3

### DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En este capítulo se mostrarán los trabajos experimentales que se llevaron a cabo para esta investigación. Se describirán los trabajos que se realizaron para determinar las condiciones de reacción que se utilizaron en las depolimerizaciones, por lo que se podrá ver como se determinó la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador; estos trabajos se realizaron para la metanólisis, estableciéndose una metodología que posteriormente se aplicará a la hidrólisis y la glicólisis. Una vez determinadas las condiciones de reacción, se estableció una metodología para reciclar el poli-(tereftalato de etileno), (PTE), con las técnicas químicas de depolimerización ya mencionadas anteriormente. Con la metanólisis se obtiene tereftalato de dimetilo (TDM) que es la materia prima para producir el plastificante y además se establece un procedimiento para purificar este producto. La hidrólisis y la glicólisis se desarrollaron para probar y validar la metodología obtenida en la metanólisis. Una vez obtenido el TDM, éste fue transesterificado con 2-etilhexanol mediante una técnica ya establecida y existente en la industria para así obtener un plastificante, que en este caso es el tereftalato de diglicilo (TFDO), con calidad internacional según las normas ASTM.

Por último, se describirá a detalle el trabajo de laboratorio por lo que se hará mención de los pormenores que se presentaron durante su desarrollo y de los cuales se pudo establecer la ruta más adecuada para realizar la depolimerización del PTE, una técnica de purificación del TDM y la prueba de éste material como materia prima en la producción de TFDO, obteniendo así un producto con calidad internacional. Además se mostrarán los resultados de los trabajos experimentales y el análisis de ellos.



## 1. RÉCICLAJE TERCIARIO DE PTE.

Como ya sabemos, el PTE es un material obtenido por reacciones de policondensación y si recordamos, una forma de reciclarlo es mediante la vía química.

¿Por qué se seleccionó el PTE para ser reciclado? Pues bien, la respuesta a esta pregunta no es única, sino que hay varios motivos por los cuales se decidió realizar la utilización de este material en el desarrollo de la investigación. Las razones son las siguientes:

1. La cultura del mexicano de retornar las botellas vacías de refresco, que anteriormente eran de vidrio y ahora son de PTE, permite tener un material seleccionado. Las empresas refresqueras son las que reciben las botellas, que una vez usadas como envases cierto número de veces, se convierte en desecho que se deposita en bodegas o tiraderos convirtiéndose así en una fuente de recursos por recuperar.
2. Al ser un material producido por policondensación, se le pueden cambiar las condiciones de equilibrio, en este caso aumentando tanto la concentración de la molécula que se desprende de la reacción en la polimerización (metanol o agua) como la temperatura, se puede regresar el PTE a los reactivos o monómeros.
3. Podemos elegir la sustancia que se utilizará para depolimerizar el PTE dependiendo de los productos que se deseen obtener. Además, el producto o los productos obtenidos se pueden reutilizar para volver a producir polímeros u otros productos útiles como plastificantes.

4. En el caso de utilizar la metanólisis, se obtiene el TDM con un costo menor que el producido directamente mediante su proceso tradicional.

5. Al ser un material seleccionado, nos evitamos etapas de procesamiento adicionales como la separación de otros materiales poliméricos o desperdicios.

6. A los cinco puntos anteriores se les une el de la cuestión ecológica. El producir un material con una única utilidad lo que genera una vez terminada su función es contaminación. Así que hay que hacer que los materiales tengan una continuidad y una de ellas es reciclándolos.

Como podemos ver, esas razones hicieron seleccionar el material; pero lo que nos hizo determinar la manera de reciclarlo, es decir, por qué no usar un reciclaje primario o físico para el PTE en lugar de utilizar el reciclaje terciario, fue por las siguientes razones:

1. Siendo un material seleccionado, es decir, que la mayor parte se compone solo de un material, en este caso de PTE, se podría aplicársele un reciclaje primario o secundario; lo que implicaría realizársele un lavado previo para eliminar tierra y papel de las etiquetas y una vez el material "limpio" se molería y se reprocesaría. Pero para lo antes mencionado habría varios inconvenientes ya que a parte de disminuir sus propiedades, al contener aditivos, etiquetas coloreadas, etc., lo único que producen es obtener un material de baja calidad y aplicables a un limitado campo de utilidad. El reciclaje terciario sí puede extraer esos componentes que hacen perder propiedades al material reciclándose de manera física.

2. Otra razón es que se le puede realizar el reciclaje primario al PTE y poder reutilizarse en otras aplicaciones que requieran de un material de menor

calidad y ser utilizados en la fabricación de alfombras o en la fabricación de materiales de construcción como vigas o polines. Pero en México el uso de alfombras es limitado y por otro lado, el uso de material plástico para construcción no es común en México, más bien no se usa; así que realizar este tipo de reciclaje tampoco es el adecuado.

3. Mediante el reciclaje terciario podemos obtener materias primas que pueden ser aplicables en la producción de otros materiales o en material virgen nuevamente. Por ejemplo, con la metanólisis se obtiene TDM que puede volver a polimerizarse para obtener PTE o producirse el tereftalato de dioctilo que sirve como plastificante para el PCV; por otro lado al realizársele la glicólisis se obtiene tereftalato de bis-2-hidroxietileno con el que se pueden producir copoliésteres elastoméricos, entre otros productos. Como podemos ver, la metodología de la depolimerización puede tener varias direcciones dependiendo del fin que se quiera alcanzar.

Por lo antes mencionado, podemos observar que el reciclaje terciario del PTE es un camino viable para reutilizar materiales plásticos que se creían de solo una utilidad y una vida útil muy corta.

## **2. DETERMINACIÓN DE LA TÉCNICA EXPERIMENTAL PARA LA DEPOLIMERIZACIÓN DEL PTE.**

Para la presente investigación se trabajó con PTE de desecho, obtenido de las botellas de refresco y PTE película de las placas utilizadas en los rayos X. Para la determinación de los parámetros que se utilizaron dentro de las técnicas de depolimerización se seleccionó la metanólisis, pues ya que mediante la utilización del metanol se obtiene TDM, producto que posteriormente se utilizaría como materia prima para la producción de un plastificante.

Se puede decir que las reacciones que usan metanol, monoetilenglicol o agua en exceso a altas temperaturas (entre 220 a 260 °C) para dar la energía necesaria y llevarse a cabo la reacción, se denominan metanólisis, glicólisis e hidrólisis respectivamente.

La parte experimental se dividió en cuatro etapas para determinar: 1. El establecimiento de las condiciones de reacción para la depolimerización del PTE mediante metanólisis para producir tereftalato de dimetilo (TDM) (21); 2. La determinación de una técnica para la purificación del TDM obtenido en la etapa anterior; 3. La validación de la metodología obtenida a partir de la metanólisis al aplicarla en las técnicas de glicólisis e hidrólisis del PTE y 4. La utilización del TDM como materia prima para que una vez transesterificado se obtenga un plastificante con calidad adecuada.

## 2.1. METANÓLISIS.

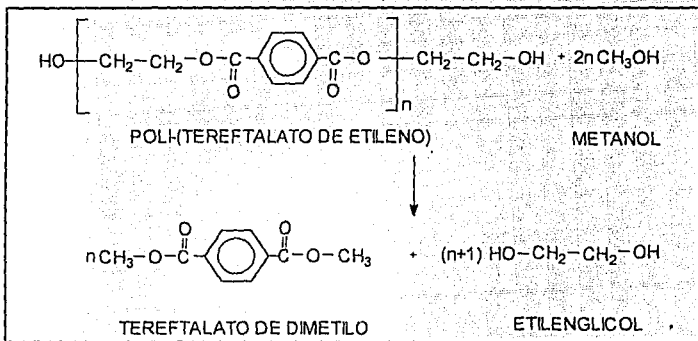
Esta técnica fue la que más se estudió en esta investigación, ya que a partir de este método obteníamos la materia prima para producir el plastificante.

Para toda la investigación, el PTE utilizado se obtuvo de botellas de refrescos (Coca-Cola, Pepsi, Fanta, Mirinda, etc.), que se cortaban en rectángulos de aproximadamente 3 x 4 cm (los trozos no deben de ser necesariamente del mismo tamaño). Otras botellas se obtuvieron ya molidas directamente de las fábricas embotelladoras de refresco. Cuando las botellas se cortaban en el laboratorio, primero se lavaban con agua y jabón. Cuando se trabajó con el material molido, antes de hacersele reaccionar se debe de lavar con agua solamente para quitar impurezas como tierra.

Además, para realizar la reacción se disponía de un reactor PARR de 2 litros de capacidad, que consta de un recipiente de reacción, una chaqueta de calentamiento con reóstato y un agitador mecánico, ver figura 2.

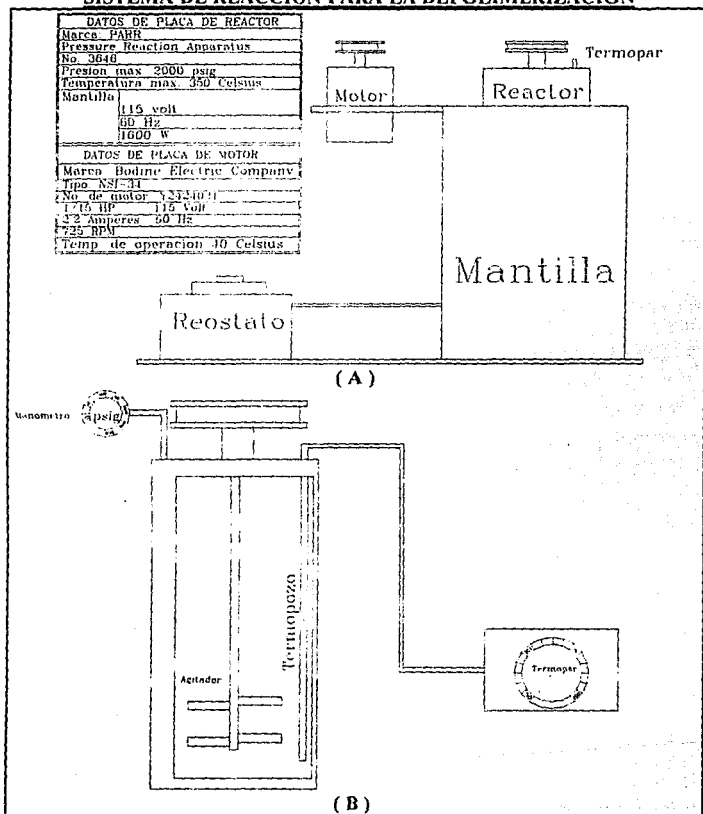
En la figura 2 se muestra el sistema que se utiliza para la depolimerización del PTE. La figura 2A muestra el sistema global con sus partes y sus datos de placa. La figura 2B muestra el esquema sólo del reactor y los instrumentos que se utilizan para medir la presión y la temperatura.

Ahora bien, se puede decir que cuando utilizamos metanol en exceso a altas temperaturas para transformar un material o sustancia se le denomina metanolisis. Para el PTE la reacción que se lleva a cabo mediante este proceso es la siguiente:



Las variables por determinar y que se consideraron para esta reacción son: la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador. En cuanto a la concentración inicial de reactivos, se considera que el metanol sea 70 % en peso y que el PTE sea el 30 % de la mezcla final. El porqué de establecer esta relación es la siguiente, el producto final obtenido es un sólido poco soluble en

**FIGURA 2**  
**SISTEMA DE REACCIÓN PARA LA DEPOLIMERIZACION**



metanol, por lo que al final tendríamos una pasta formada principalmente por TDM y metanol con la composición muy parecida que al inicio de la reacción, y que por

cuestiones mecánicas es más fácil de transportarla. Por otro lado, tendríamos a uno de los reactivos en exceso, lo que nos ayuda a desplazar la reacción hacia los productos que se desean.

Para la reacción de metanólisis, se realizó su análisis termodinámico, el cual se muestra en el apéndice A. A partir de ese análisis, se pronostica que se obtendrá una conversión del 99.9%.

A continuación se describirán las actividades que se llevaron a cabo para determinar las condiciones de la reacción de metanólisis del PTE.

### **2.1.1 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN DE LA METANÓLISIS.**

Para determinar la temperatura adecuada de reacción, se fijaron las condiciones de carga, cantidad de catalizador y tiempo de reacción quedando únicamente la temperatura por manipular y observar el comportamiento de la reacción.

Para observar el comportamiento de la reacción al variar la temperatura se realizó lo siguiente:

1. Se colocaron 150 g de PTE recortado o molido en el reactor PARR. Posteriormente se le añade el metanol; la cantidad adicionada de metanol se calcula considerando como ya se había dicho que la carga de PTE es el 30% en peso de la mezcla PTE-metanol, es decir, que el metanol que se adiciona a una carga de 150 g es de 350 g. Por último, se agregan 0.15 g de acetato de zinc como catalizador.

2. Ya cargado el reactor se coloca en su mantilla de calentamiento y se comienza a incrementar la temperatura hasta llegar a la temperatura que se desea observar. El rango de temperatura que se abarcó fue de 176 a 260 °C. El tiempo de reacción establecido fue de 1 hora una vez que se llegó a la temperatura deseada.

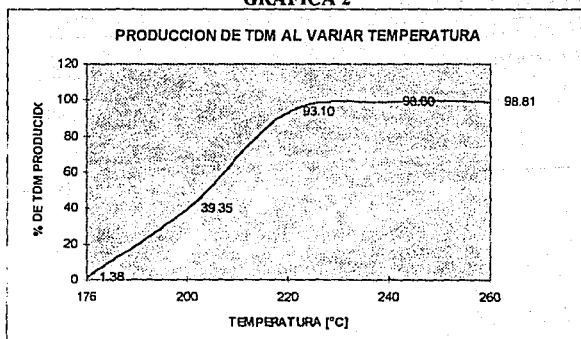
3. Una vez terminada la reacción se enfría el reactor y se descarga el producto, la cantidad de TDM producido para las condiciones establecidas se observan en la tabla 4 y en la gráfica 2.

**TABLA 4**

**PRODUCCIÓN DE TDM AL VARIAR LA TEMPERATURA**

No. REACCION	TEMPERATURA [°C]	% DE TDM PRODUCIDO	PRESION (Kg/cm <sup>2</sup> )
1	176	1.38	20
2	200	39.35	25
3	220	93.10	38
4	240	98.80	45
5	260	98.81	60

**GRÁFICA 2**





Como podemos observar, la temperatura adecuada para llevarse a cabo la reacción es a 240 °C, ya que tenemos una alta producción de TDM. Temperaturas menores se obtienen producciones menores y es conveniente tener una conversión alta para la producción de plastificante. Temperatura más alta la diferencia en la producción es mínima.

¿Porqué es importante llegar a una depolimerización total? La respuesta es que cuando el producto obtenido de la depolimerización no llegara a estar totalmente convertido a TDM, se tendría un problema al transesterificar el producto para obtener el plastificante, ya que se obtendría también etilenglicol que tiene un punto de ebullición muy semejante al 2-etilhexanol y sería muy difícil separarlos.

### 2.1.2. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN DE LA METANÓLISIS.

Ya que se fijó la temperatura de reacción, se procedió a observar que pasaba con la reacción a diferentes tiempos de reacción, fijando además las condiciones de carga y cantidad de catalizador.

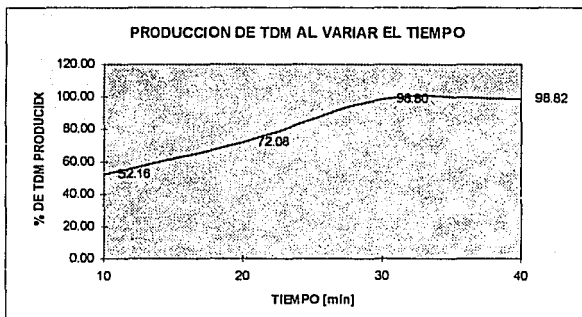
El comportamiento de la reacción al variar el tiempo se puede observar en la tabla 5 y en la gráfica 3.

**TABLA 5**

#### **PRODUCCIÓN DE TDM AL VARIAR EL TIEMPO**

No. REACCION	TIEMPO [min]	% DE TDM PRODUCIDO
1	10	52.16
2	20	72.08
3	30	98.80
4	40	98.82

### GRÁFICA 3



Como se puede observar, el tiempo adecuado de reacción es entre 30 y 40 minutos.

En un principio el tiempo de reacción se había determinado de la siguiente manera; se llevó a cabo la reacción dando un tiempo de 4 horas una vez ya estabilizada la temperatura y al cabo de ese tiempo, se observó que todo el material se había depolimerizado; después se llevo a cabo la reacción durante 1 hora y se observó que había material depolimerizado y PTE sin reaccionar; posteriormente se dejó durante 1.5 horas y todavía aparecieron pequeñas cantidades de PTE sin reaccionar; por último se dejó que se llevara a cabo la reacción durante 2 horas observándose que ya todo el material se había depolimerizado. Como podemos observar, esta manera de obtener el tiempo fue cualitativa, solo basándose en la observación. La mayor parte de la investigación se trabajó con un tiempo de 2 horas de reacción. La optimización del tiempo de reacción fueron realizados gracias a los comentarios realizados por el Dr. Martín Hernández Luna, realizando un análisis cuantitativo para determinar el tiempo de reacción.

### 2.1.3. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR PARA LA REACCIÓN DE METANÓLISIS.

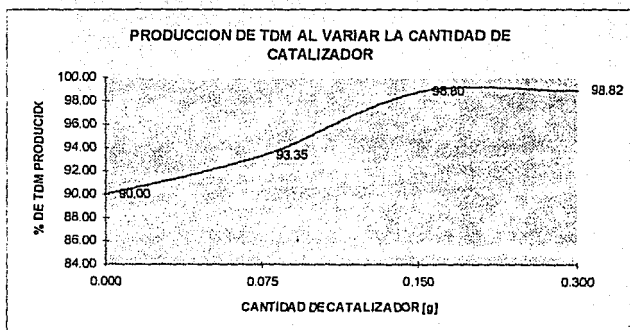
Para la reacción de metanólisis, lo que permite que se lleve a cabo la reacción es la temperatura, no la parte catalítica, el catalizador exclusivamente ayuda a la formación del carbocatión (+) y así poderse llevar a cabo la reacción.

Con el tiempo de reacción fijo, la temperatura y la carga, se procedió a observar el comportamiento de la reacción con el catalizador que en este caso es acetato de zinc obteniéndose los resultados que se observan en la tabla 6 y en la gráfica 4.

**TABLA 6**  
**PRODUCCIÓN DE TDM AL VARIAR LA CANTIDAD DE CATALIZADOR**

No. REACCION	CANTIDAD DE CATALIZADOR (g)	% DE TDM PRODUCIDO
1	0.000	90.00
2	0.075	93.35
3	0.150	98.80
4	0.300	98.82

**GRÁFICA 4**



Como podemos observar, la cantidad de catalizador adecuada es la de 0.15 g, lo que significa que se debe de adicionar un 0.1% de catalizador respecto a la cantidad de carga de PTE.

Se observa además en la gráfica que sin catalizador se lleva a cabo la reacción, esto es debido a que como ya se mencionó anteriormente que la temperatura es la que da la energía para llevarse a cabo la reacción, pero además el catalizador ayuda para la formación del carbocatión que es producido por la acción de un metal, este metal se encuentra dentro del polímero, pues al ser producido utiliza catalizadores organometálicos que al depolimerizarse también ayudan en la formación del carbocatión.

#### **2.1.4. DETERMINACIÓN DE LA TÉCNICA DE PURIFICACIÓN PARA EL TEREFALATO DE DIMETILO (TDM).**

Una vez que se obtiene el producto, que es una mezcla de TDM, metanol y glicoles; se tuvo que buscar una técnica para purificarlo y obtener TDM adecuado para ser transesterificado posteriormente, para lo cual se realizaron las siguientes actividades:

1. Se pensó primeramente en purificar el TDM disolviéndolo en caliente y recristalizándolo en frío con metanol, pero las pérdidas de solvente eran muy grandes, por lo que se optó por realizar un lavado en frío con la idea de que el metanol disolviera las impurezas y dejara al TDM puro. Por lo tanto, se colocó el TDM en un matraz Erlenmeyer con tapa y se adicionan 1000 ml más de metanol, colocando al matraz en un baño de hielo.

2. A los 20 minutos de estar en el baño de hielo se inicia la filtración del producto, la cual se realiza en un embudo Buchner sobre un matraz Kitazato

conectado a la línea de vacío. Previamente antes de cada filtración se agitaba el matraz Erlenmeyer para tener un mejor lavado del TDM.

3. Por último se seca el exceso de solvente y se obtiene el TDM limpio. De esta manera y con estos tres pasos, se pensó que era suficiente para tener el producto puro, pero se determinó que se requería otro lavado con acetona, las razones se verán en los puntos siguientes.

4. Cuando se depolimerizó el PTE de color azul que se usa en las radiografías, se realiza el lavado en frío con acetona, ya que resulta ser el mejor solvente para eliminar el color. Al utilizar el TDM que se obtiene de la depolimerización y que se purifica solo con metanol para producir el plastificante se obtiene un producto fuera de especificaciones, pero fue hasta que al usar el TDM del PTE azul cuando se obtuvo un plastificante dentro de especificaciones, lo que hizo pensar que la acetona no solo extraía el color sino también algunos aditivos que contiene el PTE, así que después de realizar el lavado en frío con metanol se debe adicionar otra etapa que consiste en enjuagar el producto con acetona fría una vez terminado de filtrarse el metanol. La presencia de otros aditivos o compuestos se puede ver en el anexo B.

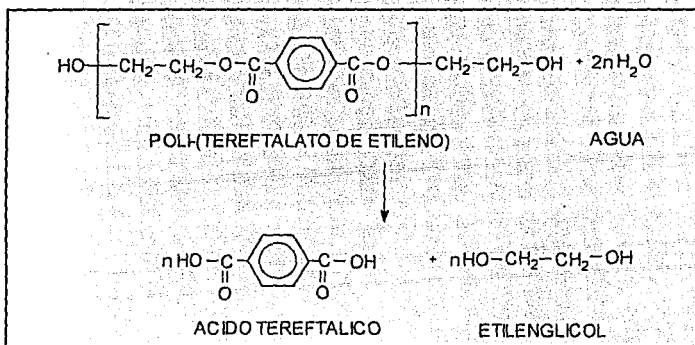
Con los trabajos antes descritos se obtiene un producto puro y listo para ser usado en la etapa cuatro de la experimentación, es decir, como materia prima en la producción del plastificante.

Ya que se establecieron las condiciones de la reacción que son, tiempo de 30 minutos, temperatura de 240 oC y con 0.1% de catalizador respecto a la carga de PTE; y además de establecer la técnica de purificación del TDM, se puede concluir que se obtuvo una metodología para la depolimerización del PTE mediante la

metanólisis, obteniéndose un producto para ser transesterificado y producir un plastificante de calidad.

## 2.2. HIDRÓLISIS.

Cuando en una reacción en lugar de usar metanol se utiliza agua en exceso a altas temperaturas para transformar un material o sustancia se le denomina hidrólisis. Para el PTE la reacción de hidrólisis que se lleva a cabo es la siguiente:



Mediante la metodología obtenida de la metanólisis se trabajó la técnica de la hidrólisis, en este caso para obtener ácido tereftálico (ATF). Para esta reacción se llevaron a cabo las siguientes actividades:

1. Se colocó el PTE transparente de botellas de refresco ya cortadas en el reactor PARR. La cantidad de PTE que se adiciona es de 259.2 g. Posteriormente se le adiciona agua bajo el mismo principio de la metanólisis, considerando al PTE como el 30 % en peso de la mezcla PTE-agua. Para esta reacción no se requiere de catalizador (20).

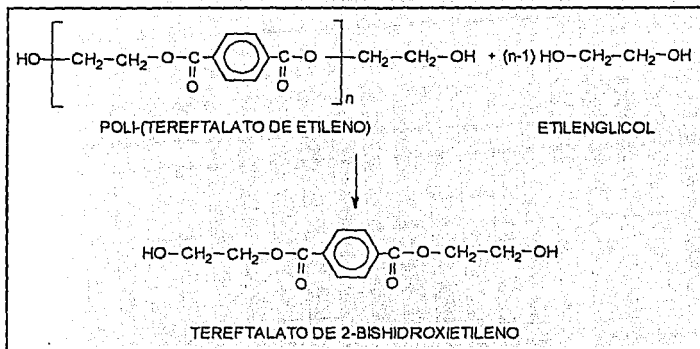
2. Como ya se tiene establecido el tiempo de reacción y la temperatura, se coloca el reactor en la chaqueta de calentamiento y se eleva la temperatura hasta aproximadamente 240 °C y una vez estabilizada se deja que la reacción se lleve a cabo por 2 horas, para estas reacciones se consideró este tiempo de reacción pues se realizaron antes de optimizar el tiempo de reacción de metanólisis. El comportamiento de la reacción es muy similar al de la metanólisis observándose en esta reacción que la presión que se presenta es de 40 Kg/cm<sup>2</sup>.

3. Una vez terminada la reacción se enfría el reactor y se descarga el producto que es una mezcla principalmente de ATF, agua y glicoles.

Con la técnica anterior se obtiene un producto impuro al que se le tiene que hacer una purificación que se basa en una etapa de hidrogenación catalizada dentro de un rango de temperatura que va de 220 a 316 °C durante 8 horas y un lavado final con otro solvente que generalmente es un alcohol, como el metanol, para eliminar impurezas (20); lo que convierte a este proceso muy complicado y poco económico, aunque se pensaba en un principio que por utilizar agua y no usar catalizador este proceso resultaría más apropiado económica y funcionalmente.

### 2.3. GLICÓLISIS.

Ahora bien, al igual que las dos reacciones anteriores, cuando usamos en exceso monoetilenglicol a altas temperaturas para transformar un material o sustancia se le denomina glicólisis. Para el PTE la reacción de glicólisis que se lleva a cabo es la siguiente:



La técnica de glicólisis se lleva a cabo mediante la metodología obtenida de la metanólisis, pero en este caso para obtener el tereftalato de bis-2-hidroxi-etileno (TBHE). Los trabajos que se llevaron a cabo para esta reacción fueron:

1. Se colocó el PTE transparente de botellas de refresco ya cortadas en el reactor PARR. La cantidad de PTE adicionada al reactor fue de 300 g. Posteriormente se le adiciona el monoetilenglicol bajo el mismo principio de la metanólisis, considerando al PTE como el 30% en peso de la mezcla PTE-etilenglicol, adicionándole 0.3 g de catalizador, en este caso también acetato de zinc.
2. Al igual que la hidrólisis, al ya tener establecido el tiempo de reacción y la temperatura, se coloca el reactor en la chaqueta de calentamiento y se eleva la temperatura hasta aproximadamente 240 °C y una vez estabilizada se deja que la reacción se lleve a cabo por 2 horas, al igual que la reacción anterior se utilizó ese tiempo de reacción pues se realizaron antes de optimizar el tiempo en la metanólisis. El comportamiento de la glicólisis también es muy similar



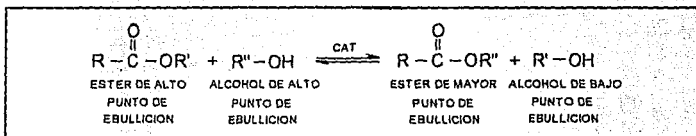
al de la metanolisis, obteniéndose para esta reacción una presión de 10 Kg/cm<sup>2</sup>.

3. Una vez terminada la reacción se enfría el reactor y se descarga el producto que es una mezcla principalmente de TBHE y glicoles.

Con la técnica anterior se obtiene el TBHE que se utiliza como monómero en la producción de copoliésteres elastoméricos. Por consiguiente, el TBHE se polimerizará para obtener los materiales antes mencionados y una vez que se tengan producto se harán los análisis correspondientes para observar su calidad.

### 3. PRODUCCIÓN DEL PLASTIFICANTE.

Una manera de sintetizar a los ésteres es por medio de una reacción de transesterificación, o sea (25):



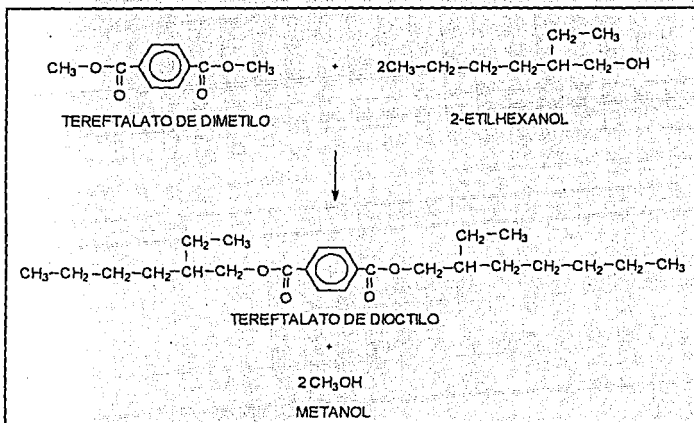
En este procedimiento el equilibrio se desplaza a la derecha permitiendo que el alcohol de bajo punto de ebullición destile de la mezcla reaccionante.

Por consiguiente, una vez terminada la etapa de depolimerización del PTE mediante la metanolisis, se obtiene TDM. Este producto es una materia prima para volver a producir PTE o plastificantes mediante una técnica de transesterificación ya establecida en la industria. En este caso, se utilizará como materia prima para la producción de plastificantes, probando así su reutilización.

La técnica que se utilizó se describe más adelante paso a paso y se basa en la transesterificación del TDM con 2-etilhexanol para producir tereftalato de dioctilo (TFDO).

### 3.1. MÉTODO EXPERIMENTAL DE TRANSESTERIFICACIÓN.

Para la producción del tereftalato de dioctilo, la reacción de transesterificación que se lleva a cabo es la siguiente:



La técnica de transesterificación que se utiliza en este proyecto fue proporcionada por la empresa Resinas y Materiales S.A. de C.V. (RYMSA), empresa que produce plastificantes entre otras cosas. La técnica a seguir para la transesterificación del TDM se describe a continuación:

1. Se carga el TDM en un reactor de vidrio y se le agrega el 2-etilhexanol con un 20 % de exceso respecto al estequiométrico. Por ejemplo, si se tiene 241.4 g de TDM se le tienen que adicionar 388.39 g de alcohol. La reacción debe de llevarse a cabo en una atmósfera inerte, por lo que se le inyecta una corriente continua de nitrógeno. El sistema de reacción se puede observar en la figura 3.

2. Se eleva la temperatura hasta 130 °C y se adiciona el catalizador, en este caso titanato de terbutilo (TTB). Esta condición se debe a que el catalizador se descompone con la humedad, por lo que es importante adicionarlo a esa temperatura para asegurar que no haya agua en el sistema.

3. Una vez adicionado el catalizador se eleva la temperatura hasta 230 °C y se mantiene así hasta que se deje de obtener metanol como producto de la reacción.

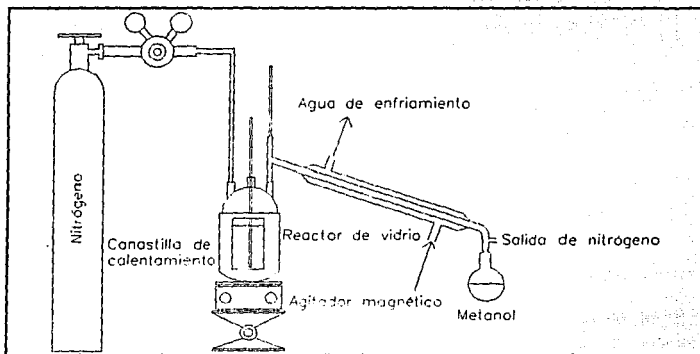
4. Al terminar la reacción, se deja bajar la temperatura hasta aproximadamente 150 °C, se desconecta la corriente de nitrógeno, se conecta el sistema de reacción al sistema de vacío y se vuelve a calentar (aproximadamente hasta 220 °C) para eliminar el exceso de 2-etilhexanol. El sistema de eliminación de alcohol se puede observar en la figura 4.

5. Ya eliminado el exceso de alcohol, se deja bajar la temperatura y aproximadamente a los 150 °C se rompe el vacío.

6. Una vez roto el vacío se inicia la etapa de decoloración, que consiste en dejar disminuir la temperatura hasta 130 °C, se adicionan 3 ml de agua oxigenada y se espera a que la temperatura descienda hasta 80 °C para adicionarle 20 ml de una solución de NaOH (hidróxido de sodio) al 2%.

FIGURA 3

**SISTEMA DE REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN**



7. La mezcla final se coloca en un embudo de separación para eliminar la fase acuosa. Posteriormente se lava el producto tres veces con agua a 80 °C.

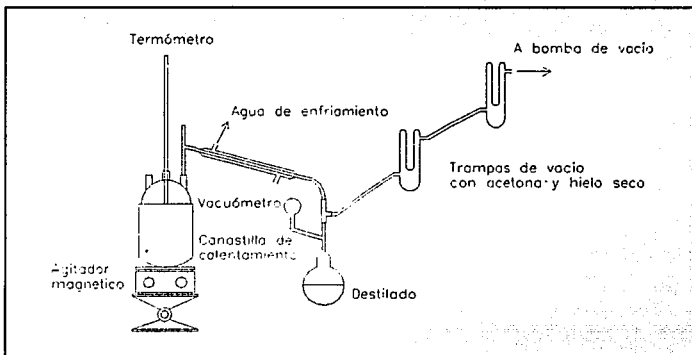
8. Una vez lavado el producto se seca a vacío a 130 °C, el sistema de secado es el mismo que el utilizado en la eliminación del alcohol, figura 4.

9. Ya seco el producto se le agregan 4 g de tierras de diatomasias y se filtra para así obtener el producto final.

Con el procedimiento anterior se hizo la transesterificación del TDM que se obtiene de la depolimerización del PTE.

**FIGURA 4**

**SISTEMA DE DESTILACIÓN A VACÍO.**



**3.2. PRUEBAS DE CALIDAD PARA EL PLASTIFICANTE.**

Una vez que se obtiene el tereftalato de dioctilo, se le debe de realizar ciertas pruebas para determinar la calidad del producto y así, poder ser utilizado como plastificante para el PCV. Todas las pruebas están basadas en las normas ASTM (22).

Las pruebas que se le deben de realizar al plastificante son las siguientes:

1. *Número de ácido.* Se determina mediante la norma ASTM-D2849. Para este análisis el valor máximo permisible es de 0.07.
2. *Punto de flama o flash point.* Se determina bajo la norma ANSI-ASTM-D92-72. El rango de aceptabilidad para el TFDO es entre 230 y 238 °C.

3. *Color.* Se determina bajo la norma ASTM-D1045-86. El color APHA se determina mediante un equipo HELLIGE AQUA TESTER, Modelo 611-a. El valor máximo permisible para entrar dentro de valores de calidad es de 25.

4. *Densidad.* Se determina bajo la norma ASTM-D4052. El valor de densidad permisible para el TFDO debe de estar dentro del rango de 0.980 y 0.985.

5. *Viscosidad.* Se determina bajo la norma ASTM-D2393-86. El rango de valores para el TFDO debe ser de 56 a 60 centipoise.

Las pruebas anteriores nos indican si el TFDO obtenido a partir de TDM de PTE reciclado esta dentro de normas de calidad internacional y asi poder producirse con materia prima obtenida a partir del reciclaje.

#### **4. RESULTADOS.**

En esta parte del capitulo se darán los resultados obtenidos en la parte experimental, así como las observaciones que llevaron a determinar las técnicas de depolimerización, la técnica de purificación del TDM y la utilización de este para la producción de un plastificante, que en este caso fue el tereftalato de dioctilo, con calidad internacional.

##### **4.1. RESULTADOS DE LA DEPOLIMERIZACIÓN DEL PTE.**

El conjunto de reacciones realizadas fue el siguiente: 16 metanólisis con PTE de botellas transparentes; 1 metanólisis con PTE azul de radiografías; 1 metanólisis de PTE botella de color verde; 1 hidrólisis de PTE transparente; 1 hidrólisis de TDM y 1 glicólisis. En el anexo A se muestran algunas de las hojas de las corridas de reacción en donde se observa el seguimiento de las mismas.

#### 4.1.1. RESULTADOS DE LA METANÓLISIS.

El producto obtenido de esta reacción es el tereftalato de dimetilo (TDM), que es un sólido blanco.

El rendimiento de la reacción fue en promedio de  $94 \% \pm 5 \%$  en relación al esperado teóricamente, esto es debido a que existen pérdidas del producto en la etapa de lavado, ya que cierta cantidad se disuelve en el metanol, también se extraen los compuestos adicionales o aditivos que trae consigo PTE y que son eliminados en el lavado de acetona.

Los datos que se van obteniendo se recopilan en tablas (anexo A), las cuales contienen el tiempo de reacción, la temperatura, el manejo del reóstato para controlar la temperatura y la presión.

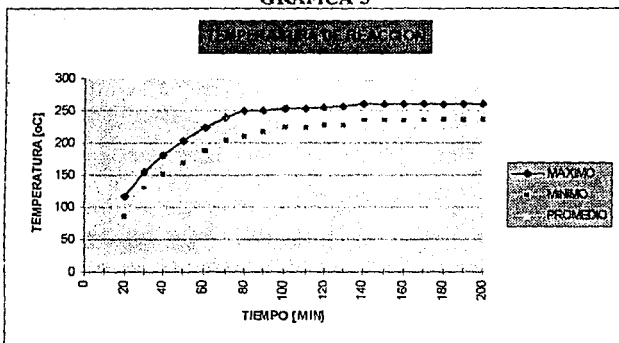
El comportamiento de la temperatura y la presión de la reacción de metanólisis se puede observar en las gráficas 5 y 6 respectivamente.

Como se puede observar en las gráficas de temperatura y presión se reportan los valores máximos y mínimos obtenidos durante las reacciones, así como el valor promedio de todas las corridas. Si se ve, en los primeros 80 minutos se encuentra la etapa de estabilización del sistema y los 120 minutos restantes ya con las condiciones estabilizadas se encuentra la etapa de reacción. El comportamiento que tienen las dos variables es muy parecido, se observa en las dos las etapas de estabilización y de reacción.

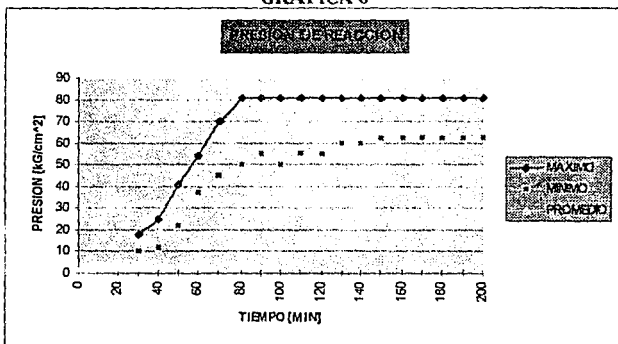
Para la temperatura, el rango de temperaturas de operación es de 220 a 260 °C, obteniéndose un rango de presiones de 50 a 80 Kg/cm<sup>2</sup>.

Una vez terminada la reacción, se tomo una pequeña muestra de la mezcla, producto de la reacción de metanólisis y fue analizada en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard Modelo 5860 con detector de IR. Del análisis se obtuvo un cromatograma y el espectro de cada pico, donde aparece principalmente el metanol, el TDM, glicoles e impurezas. Esto nos indica que la reacción si se lleva a cabo a partir de PTE de desecho. El cromatograma y los espectros se muestran en el anexo B.

GRÁFICA 5



GRÁFICA 6





Para determinar la pureza del TDM se obtuvo el punto de fusión de 5 muestras, las dos primeras fueron de las reacciones a las que solo se les hizo lavado con metanol; una muestra de TDM obtenida del PTE de color azul y dos muestras de TDM a las que se les hizo lavados con metanol y acetona. El rango de punto de fusión de bibliografía para el TDM es de [140-142 °C] (23). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7.

Como podemos observar en la tabla 7, las 2 primeras muestras todavía contenían impurezas, pues el valor del punto de fusión es menor. Por otro lado, los tres restantes, son valores que entran dentro del rango de los puntos de fusión aceptables, lo que nos indica que tienen mayor pureza, así que el lavado adicional con acetona es adecuado para eliminar impurezas u otros compuestos y obtener un producto puro.

**TABLA 7**

**PUNTOS DE FUSIÓN DE LAS MUESTRAS DE TDM**

No.	DIA DE PRODUCCION	PUNTO DE FUSION °C	NOTAS
1	NOVIEMBRE 11, 1994	133-138	TDM LAVADO SOLO CON METANOL
2	DICIEMBRE 2, 1994	135-138	TDM LAVADO SOLO CON METANOL
3	ENERO 27, 1995	134-140	TDM DE PTE AZUL
4	FEBRERO 28, 1995	139-140	TDM LAVADO CON METANOL Y ACETONA
5	MARZO 16, 1995	140-141	TDM LAVADO CON METANOL Y ACETONA

Uno de los problemas que se presentaron dentro del proyecto fue el de eliminar el color contenido en el PTE, ya sea por etiquetas o por coloración del material mismo. Este problema se resolvió haciendo pruebas de decoloración con diversos solventes, que en este caso fueron metanol, acetato de etilo, cloroformo, acetona y benceno, resultando ser el mejor solvente la acetona que aunque fue el

mejor decolorador, se constató posteriormente que además eliminaba otras impurezas como los aditivos, obteniéndose así un TDM más puro.

En el anexo B se presentan dos cromatogramas, el primero es de una muestra tomada de la mezcla final de la reacción de metanólisis del PTE. En este cromatograma se observan 6 picos principalmente, de los cuales el pico 1 es metanol, el pico 2 es dietilenglicol, el pico 3 es 1,4-dimetanolciclohexano y los restantes son TDM. La segunda muestra fue tomada de la acetona de lavado del TDM, aquí aparecen más picos, pero los más importantes son los picos 1 al 3 son glicoles, el pico 10 es 1,4-dimetanolciclohexano, los picos del 11 al 15 son TDM y el pico 16 es tereftalato de dibutilo. Como podemos observar el compuesto que contiene el PTE y que se extrae tanto con metanol como con la acetona es el 1,4-dimetanolciclohexano que es un compuesto que se adiciona en la polimerización del PTE para mejorar las propiedades de éste en el procesado.

Es así como a partir de los resultados obtenidos, la metodología de metanólisis queda de la siguiente manera:

1. Se coloca el PTE previamente lavado en un reactor PARR.
2. Se adiciona el metanol en una relación de 70% en peso de metanol y 30% en peso de PTE.
3. Se adiciona el catalizador, en este caso acetato de zinc, en una relación de 0.1% con respecto al PTE.
4. Se calienta el reactor hasta 240 °C y se mantiene la temperatura durante 2 horas, ya optimizado el tiempo solo requiere de 30 a 40 minutos de reacción.
5. Terminada la reacción se enfría el reactor y se descarga el producto.

6. Se lava el producto con metanol frío.

7. Una vez lavado el producto, se enjuaga con acetona, quedando así puro.

Por otro lado, una vez que se ha establecido la metodología para obtener TDM a partir de PTE de botellas, se realizó un análisis económico para observar la factibilidad de poderse desarrollar este proceso a gran escala. Para esto, se propone un proceso que se puede ver en la figura 5, donde se observa un diagrama de bloques del proceso y su balance de masa a partir del cual se llevó a cabo el estudio económico.

Los resultados del análisis económico son los siguientes:

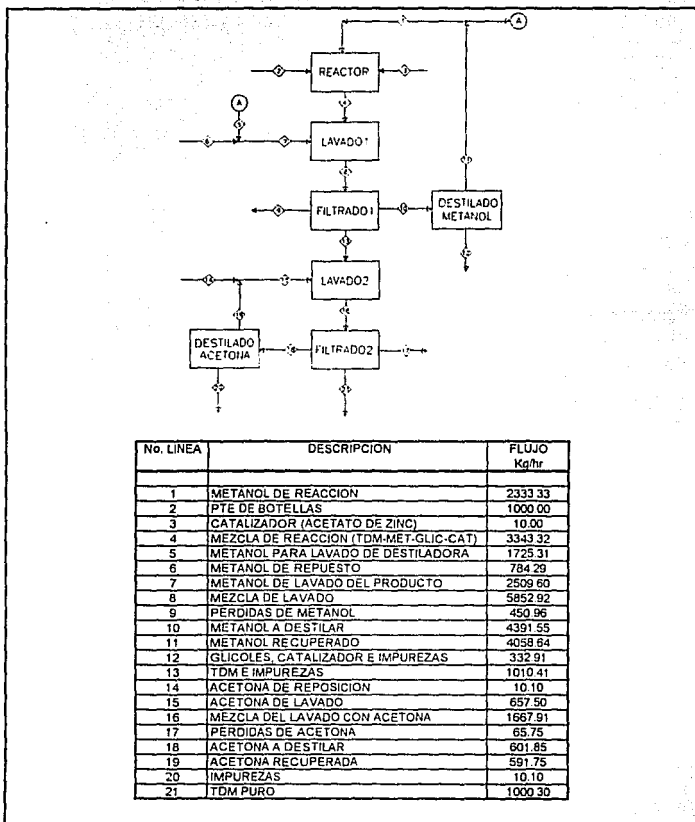
- El costo de una tonelada de TDM considerando pérdidas del 10% de metanol y acetona, un rendimiento de 95%, gastos administrativos, servicios y con la aplicación del proceso establecido en esta investigación, es de N\$3050.00. El precio internacional al mayoreo del TDM en el mercado es de N\$5350.00 (28), es decir que el producir TDM con esta metodología se obtiene un material 42% más barato que el producido por el proceso tradicional.

- El costo de una tonelada de TDM considerando los puntos del caso anterior pero considerando el 20% de pérdidas en metanol y el 10% en acetona, es de N\$3622.52. Esto nos indica que se obtiene un producto 32% más barato que el producido por el proceso tradicional.

- El costo de una tonelada de TDM considerando los puntos del primer caso pero considerando un 20% de pérdidas de metanol y acetona, es de N\$3684.74. Esto nos indica que bajo este esquema se obtendría un producto 31% más barato que el precio internacional.

FIGURA 5

**DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DE METANOLISIS Y  
BALANCE DE MASA**



#### 4.1.2. RESULTADOS DE LA HIDRÓLISIS.

El producto obtenido en esta reacción es el ácido tereftálico (ATF). Para esta reacción como ya se había establecido el procedimiento a seguir, la idea es validar la técnica determinada en la metanólisis, así que, se utiliza la misma tabla para recabar los datos de comportamiento de la reacción de hidrólisis (anexo A). La carga de PTE es de 259.2 g. Los datos obtenidos se grafican y se pueden ver en las gráficas 7 y 8 donde se muestra el comportamiento de la temperatura y la presión respectivamente.

Como se puede observar en las gráficas, el comportamiento es similar al de la metanólisis, es decir, se utilizan los primeros 80 minutos para estabilizar la reacción y los restantes 120 minutos se utilizan para llevar a cabo la reacción.

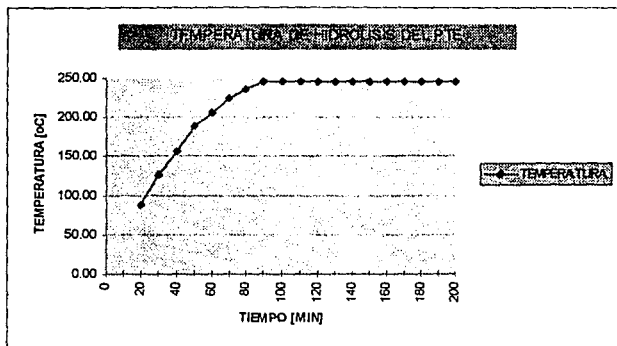
La temperatura de reacción de la hidrólisis se puede considerar igual que la temperatura de la metanólisis que es de 240 °C y la presión de operación que se obtiene es de 38 Kg/cm<sup>2</sup>, en promedio.

El ATF que se obtiene por este método resulta ser muy impuro, por lo que para purificarse se requiere de una técnica muy complicada y costosa, así que se recomienda realizar la reacción de hidrólisis al TDM obtenido de la metanólisis de PTE, el producto que se obtiene por esta vía es un ATF más puro.

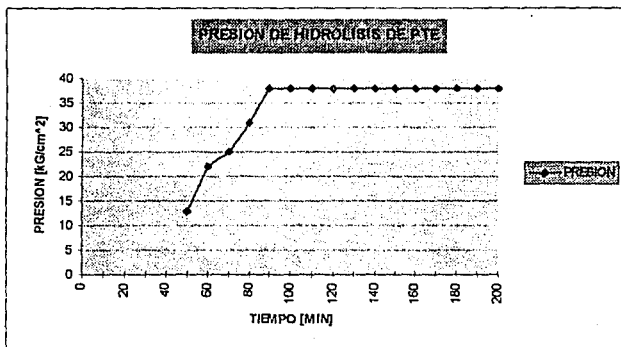
Es así como con los resultados obtenidos la metodología para la reacción de hidrólisis de PTE queda de la siguiente manera:

1. Se coloca el PTE previamente lavado en un reactor PARR.
2. Se adiciona agua en una relación de 70% en peso de agua y 30% en peso de PTE.

GRÁFICA 7



GRÁFICA 8



3. Se calienta el reactor hasta 240 °C y se mantiene la temperatura durante 2 horas.

4. Terminada la reacción se enfría el reactor y se descarga el producto.

5. Se purifica el producto.

El último punto no se realiza en este proyecto, pues el procedimiento de purificación es muy complicado y para eso ya existe un método industrial establecido (20).

Si se opta por hidrolizar el TDM para producir ATF, se tienen que realizar primero los pasos de la metanólisis y posteriormente hidrolizar el producto mediante los 4 primeros pasos de la metodología de hidrólisis de PTE.

#### 4.1.3. RESULTADOS DE LA GLICÓLISIS.

El producto que se obtiene en esta reacción es el tereftalato de bis-2-hidroxietileno (TBHE). Para esta reacción al igual que la de hidrólisis ya se había establecido el procedimiento a seguir, y nuevamente se trata de validar la técnica determinada en la metanólisis pero aplicada a esta reacción. De esta manera, se utiliza la misma tabla para recabar los datos de comportamiento de la reacción de glicólisis (anexo A). Los datos se graficaron y se pueden observar en las gráficas 9 y 10 donde se muestra el comportamiento de la temperatura y la presión respectivamente.

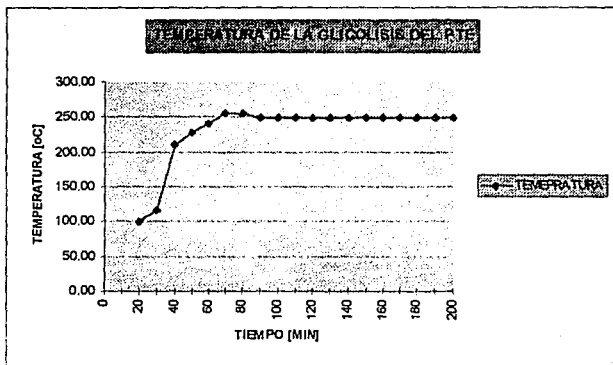
Como se puede observar en las gráficas, el comportamiento es similar al de la metanólisis y al de la hidrólisis, es decir, se utilizan los primeros 80 minutos para estabilizar la reacción y los restantes 120 minutos se utilizan para llevar a cabo la reacción.

La temperatura para esta reacción, se puede considerar dentro del mismo rango de operabilidad que el de la metanólisis que es de 220 a 260 °C y la presión de operación que se obtiene es de 10 Kg/cm<sup>2</sup>.

Es importante hacer notar que la presión de operación cambió en los tres procesos, esto es debido a que las presiones de vapor ejercidas por los reactantes adicionados en exceso al aumentar la temperatura es diferente, por consiguiente, la temperatura es la condición para llevarse a cabo la reacción y la presión es una consecuencia de ella.

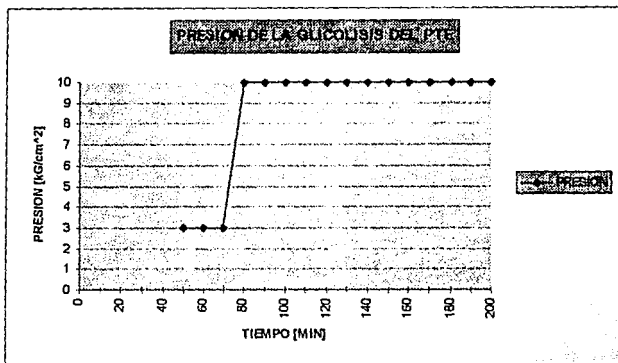
El TBHE obtenido en esta reacción se hará reaccionar en un reactor de policondensación para producir copolímeros elastoméricos, este trabajo se desarrollará en otro proyecto y lo que se espera es que con esta materia prima se obtengan copoliésteres elastoméricos de calidad y de alto valor.

GRÁFICA 9





GRÁFICA 10



#### 4.2. RESULTADOS DE LA PRODUCCIÓN DEL PLASTIFICANTE.

En la etapa de transesterificación el producto final que se obtiene es el tereftalato de diglicilo (TFDO), que se ocupa como plastificante del PCV.

El seguimiento del comportamiento de la reacción de la transesterificación se lleva a cabo en hojas que se muestran en el anexo C, en las cuales se observan los datos de las reacciones que se realizaron hasta obtener los resultados deseados.

Uno de los objetivos principales de este trabajo es el de obtener un producto final dentro de normas de calidad a partir de TDM obtenido de la depolimerización del PTE por medio de la metanólisis.

De la primer reacción de transesterificación se obtuvo un producto de color café y punto de flama por debajo de los valores permisibles, aunque el resto de las

propiedades eran aceptables el producto no se considera con calidad adecuada. Este primer producto se obtuvo con estas características debido a que la técnica no se dominaba, prueba de ello es que el punto de flama depende de la etapa de eliminación de alcohol y además a que el TDM no estaba completamente puro.

Para las siguientes reacciones la técnica se aplicó más adecuadamente y se obtuvo un producto con punto de flama dentro del rango permisible pero el color todavía no era el adecuado.

Para determinar que el plastificante obtenido era el tereftalato de dioctilo se le realizó un análisis de IR comparándolo con una muestra patrón, el espectro se presenta en el anexo D. En ese espectro se observa que efectivamente se obtiene el TFDO.

Ya con la técnica dominada, el producto que se seguía obteniendo continuaba con baja calidad en el color, y fue hasta que se transesterificó el TDM obtenido de la depolimerización de PTE película de color azul, al que se le había realizado un lavado con acetona para eliminar el color, el resultado fue que se obtuvo un producto dentro del rango de valores de calidad para el plastificante. Por lo anterior, se decidió realizar un segundo lavado posterior al realizado con metanol al TDM, pero en este caso con acetona. Una vez que se decidió realizar este lavado en las siguientes corridas de depolimerización, el resultado fue que las transesterificaciones siguientes producían un TFDO dentro de normas de calidad aceptables.

Los valores de las propiedades del producto obtenido de las diversas reacciones de transesterificación se muestran en la tabla 8. En esta tabla se observan todas las corridas realizadas para la producción de TFDO.

**TABLA 8**

**VALORES DE CALIDAD DEL PLASTIFICANTE**

MUESTRA	VISCOSIDAD <sub>250C</sub> [cP]	DENSIDAD <sub>200C</sub>	COLOR	ACIDEZ	PUNTO DE FLAMA [°C]
P01	60	0.98	55	0.021	231
P02	58	0.983	15	0.07	238
P03	50	0.934	35	0.028	180
P04	60	0.98	50	0.047	223
P05	59	0.984	40	0.04	230
P06	56	0.98	30	0.04	234
P07	56	0.98	35	0.071	234
P08	57	0.982	20	0.04	234
P09	58	0.981	20	0.04	231
P10	57	0.982	15	0.05	235
P11	56	0.981	12	0.07	232
P12	57	0.985	12	0.07	233

Como se puede observar en la tabla 8, el plastificante TFDO obtenido a partir del TDM producido de la depolimerización del PTE de botellas y que no se le realizó el lavado previo con acetona, tiene valores fuera de calidad principalmente en el color, esto pudo ser causado por la presencia de otros compuestos que contenía el PTE y que no se extraían con el lavado de metanol; estos valores se pueden ver en las corridas de la P1 a la P7, con excepción de la corrida P2. La corrida P2 tiene valores dentro de rango aceptable debido a que se llevó a cabo la reacción de transesterificación con TDM grado fibra. Después de la corrida P7, el TDM utilizado para la producción del plastificante fue previamente lavado con acetona, por lo que se observa que los valores del producto están dentro de valores aceptables de calidad, y así este producto puede ser utilizado como plastificante del PCV.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

En el capítulo anterior se observan los resultados y el análisis de los mismos, por lo que en éste capítulo se darán las conclusiones a que se llegaron una vez terminada la investigación. Las conclusiones a la presente investigación son las siguientes:

1. Al producirse una gran cantidad de desechos sólidos, se deben de buscar alternativas para que estos materiales puedan ser reutilizados y tener una vida útil más larga. Una camino para realizar esta actividad es el reciclaje.

2. Dentro de la gran cantidad de desechos sólidos producidos, encontramos un porcentaje considerable de plásticos. El reciclaje de plásticos se puede realizar de cuatro maneras el primario, secundario, terciario y cuaternario. Los cuatro procedimientos son viables, pero se puede decir que el reciclaje primario y secundario se puede aplicar a materiales con poco tiempo de vida o a materiales que pueden tener una aplicación adicional después de realizarles el reciclaje. El reciclaje terciario se puede aplicar a materiales que ya dieron una vida útil más larga y que la aplicación de las primeras técnicas ya no es factible, entonces se tratará de obtener nuevos materiales bajo esta técnica y así obtener nuevos beneficios. Por último, el reciclaje cuaternario se puede aplicar prácticamente a materiales que ya dieron su mayor aplicabilidad y que la única vía es recuperar la energía puesta en ellos.

3. El poli-(terefalato de etileno) (PTE) por sus características, es ampliamente usado en diversas aplicaciones como fibras, película, envases, etc. Al tener esa gama de aplicaciones, hace interesante a este material, pues se puede alargar su vida útil al aplicarle las técnicas de reciclaje antes mencionadas.

4. La cultura del mexicano de retornar las botellas vacías de refresco, anteriormente de vidrio y ahora de PTE, se debe de fomentar, ya que mediante ella se facilitará la recolección y triturado de botellas de desecho de PTE que se pueden reciclar física o químicamente.

5. El PTE puede ser reciclado mediante el reciclaje terciario por vía química. Para la metanólisis del PTE las condiciones de reacción son: temperatura de 240 °C, tiempo de reacción de 30 a 40 minutos, con 0.1% respecto al PTE de carga de acetato de zinc como catalizador, bajo estas condiciones se obtiene una presión de operación de 50 a 60 Kg/cm<sup>2</sup>, obteniéndose como producto tereftalato de dimetilo (TDM). Para la hidrólisis las condiciones de reacción son: temperatura de 240 °C con una presión de operación de 38 Kg/cm<sup>2</sup>, obteniéndose como producto el ácido tereftálico (ATF). Y para la glicólisis las condiciones de reacción son 240 °C con una presión de operación de 10 Kg/cm<sup>2</sup>, obteniéndose como producto de tereftalato de bis-2-hidroxietileno (TBHE).

6. Se obtuvo una técnica de purificación para el TDM, realizando un lavado primero con metanol y un enjuague posterior con acetona si es PTE transparente; si el PTE es de color se debe de realizar un segundo lavado con acetona. Aplicando esos lavados se obtiene un TDM puro como lo indican los puntos de fusión del material antes reportados.

7. Con el proceso completo de metanólisis de PTE incluyendo las etapas de lavado, se obtiene un TDM que es al menos 30% más económico que el TDM producido con el proceso tradicional.

8. Con la utilización del TDM obtenido de la depolimerización del PTE se puede producir el tereftalato de digetilo (TFDO), que es un plastificante utilizado en el poli-(cloruro de vinilo) (PCV). El plastificante se produce mediante una técnica

ya establecida por la industria que se basa en la transesterificación del TDM con 2-etilhexanol, obteniéndose un producto dentro de normas ASTM considerándose un producto con calidad internacional. De este modo se prueba que a partir de material de desecho se puede obtener materia prima para fabricar un material útil y con aplicación industrial.

9. Mediante la glicólisis de un PTE limpio se puede obtener un producto intermedio, el TBHE, que es materia prima para la manufactura de plásticos de ingeniería y de especialidades, con alto valor agregado, como lo son los copoliésteres elastoméricos.

10. De la hidrólisis del PTE, que en un principio debería de ser la técnica de depolimerización más barata al usar agua como co-reactante, genera un ATF de baja calidad que para purificarlo tendríamos que aplicar una técnica complicada y poco costeable. En caso de requerir un ATF puro, este se deberá de producir a partir de la hidrólisis del TDM previamente purificado.

11. Por último, se puede decir que el reciclaje terciario mediante las técnicas de depolimerización es un camino viable para recuperar materiales que se encuentran dentro de los desechos plásticos, ya que es un método factible para llevarse a cabo, ayudando así a contrarrestar los efectos contaminantes que estos materiales generan en el ambiente.

## BIBLIOGRAFÍA.

1. Instituto Nacional de Administración Pública. *"Manejo de los desechos sólidos: El caso del Distrito Federal"*. Departamento del Distrito Federal. México. 1988.
2. Stevens, P. Malcom. *"Polymer Chemistry"*. Oxford University Press. (1990). p. 30.
3. Cremoux, Raúl; Domínguez A., Edmundo. *"La Ciudad de México en Cifras"*. Grupo Gráfico Romo. México, D. F. (1994). p. 17.
4. Arroyo, Miguel. *"Recuperación y reciclado de desechos plasticos"*. U.N.A.M. México. 1990.
5. Boyhan, George E. *"Waste disposal and resources recovery"*. DADE County, Inc. Miami. 1990.
6. Shelley, Suzanne; Fouky, Ken y Moore, Stephen. *"Plastics reborn"*. Chemical Engineering. Julio, 1992. pp. 30-35.
7. Derry, R. *"Plastics recycling in Europe"*. Report of The Warren Spring Laboratory and Recycling Advisory Unit, of the Departement of Trade and Industry. Febrero de 1991.
8. Basta, Nicholas; Fouky, Ken; Gilges, Kent; Shanley, Agnes y Ushio, Shota. *"Plastics recycling gains momentum"*. Chemical Engineering. Noviembre, 1990. pp. 37-43.
9. Basta, Nicholas y MacKerron, Conrad. *"Plastics recycling grows up"*. Chemical Engineering. Noviembre 23, 1987. pp. 22-27.

10. Wong, Wing T y Progelhof, Richard C. "*Injection molding grade PET compounds*". Rutgers University, Technica Report # 16. New Jersey Institute of Tecnology. 1988. pp. 23.

11. Bennett, Robert A. "*Evaluations and markets for products manufactured from recycling plstics and expansion of national database for plastics recycling*". Rutgers University, Technical Report # 53. The University of Toledo. 1991. pp. 58.

12. Basta, Nicholas; Stadig, William y Short, Herb. "*Plastics recycling: A revival*". Chemical Engineering. Junio 25, 1984. pp. 22-26.

13. Garry Howell, S. "*A ten year review of plastics recycling*". Journal of Hazardous Materials. No.29. 1992. pp. 143-164.

14. Odian, George. "*Principles of polymerization*". 3a. edición. John Wiley & sons, Inc. Staten Island, Nueva York. 1991.

15. Kashiwagi, Hidehiro. "*Method for recycling treatment of refuse of plastics molded articles and apparatus therefor*". Patente No. 5,148,993. Septiembre 22, 1992.

16. Gupta, Ved P. "Production of terephthalate esters by degradative transesterification of scrap or virgin terephthalate polyesters". Patente No. 5,101,064. Marzo 31, 1992.

17. Deiringer, Guenther. "*Process for reclaiming thermally strained polyester scrap material*". Patente No. 5,225,130. Julio 6, 1993.

18. Sampson, Donald L. "*Method for plastics recycling*". Patente No. 5, 236,603. Agosto 17, 1993.



19. Po, Riccardo; Cardi, Nicoletta; Fiocca, Luisa; Gennaro, Antonio; Giannotta, Giorgio y Occhiello, Ernesto. "Process for preparing high molecular weight polyethylen terephthalate from recycled polyethylene terephthalate". Patente No. 5,331,065. Julio 7, 1994.

20. Rosen, Bruce I. "Preparation of purified terephthalic acid from waste polyethylen terephthalate". Patente No. 5,095,145. Marzo 10, 1992.

21. Cruz Gómez, M. Javier, Ramírez de Arellano Aburto, Nicolás y Rodríguez Martínez, Cecilia. "Proceso para reciclar poliéster de los ácidos o-, m- y p-bencendicarboxílicos". Patente Mexicana en trámite No. 945362, Folio 40774, de Julio 14 de 1994. Se inició ya el trámite de esta patente en los EUA.

22. American Society for Testing and Materials (ASTM). "Annual book of ASTM standars". Vol. 8, Plastics. Editorial Staff. Philadelphia, USA. 1991.

23. Lengá, Robert E. "The SIGMA-Aldrich library of chemical safety data". 2a. ed. SIGMA-Aldrich Corporation. U.S.A. 1988.

24. Kirk-Othmer. "Encyclopedia of chemical technology". 2a. edición. Vol. 15. Editorial Board. U.S.A. 1989.

25. Solomons, T. W. Graham. "Química orgánica". University of South Florida. Editorial Limusa. México. 1992. p. 799.

26. Pouchert, Charles J. "The Aldrich library of FT-IR spectra vapor phase". 2a. edición. U. S. A.

27. Budavari, Susan. "The Merck Index, an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals". 11a. edición. Merck & Co. Inc. Rahway, N.J., U.S.A. 1989.

28. Chemical Marketing Reporter. Vol. 247. No. 22. Mayo 29, 1995.
29. Chemical Abstracts. 1990-1994.
30. Reid, Robert C.; Prausnitz, John M. y Sherwood, Thomas K. *"The properties of gases and liquids"*. 3a. edición. Mac Graw-Hill. U.S.A. 1977.
31. Smith, J.M. y Van Ness, H.C. *"Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química"*. 4a. edición. Mc Graw-Hill. Mexico. 1993.

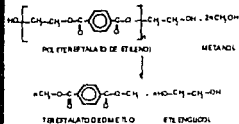
## ANEXO A

En este anexo, se muestran algunas de las tablas de recopilación de datos de las reacciones de depolimerización del poli-(tereftalato de etileno) (PET).

En las primeras tres tablas, se muestran los datos obtenidos de las reacciones de metanólisis; dos son de PTE transparente de botellas de refresco y una del PTE película de color azul. Las dos tablas últimas son de las reacciones de hidrólisis y glicólisis del PTE.

En las tablas se recopilan los siguientes datos: El tiempo continuo de toma de datos, que en este caso es de cada 10 minutos; la temperatura de reacción; la lectura en el reóstato; la presión del reactor y la hora en la cual se llevo a cabo la reacción. Las tablas además contienen la cantidad de PTE cargado en el reactor, la producción de tereftalato de dimetilo (TDM) y algunas notas sobre la reacción.

Las tablas se presentan en las siguientes páginas.



U.N.A.M.

INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

LABORATORIO DE POLIMEROS

METANOLISIS DE PET

ELABORO: NLC

FECHA: 5/01/1995

CANTIDAD DE PET:

218.8 g

CANTIDAD DE MeOH:

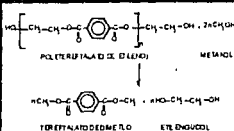
510.5333333 g 615.100402 ml

PRODUCCION DE DMT:

221.0791667 g 262.4 (HUMEDO) g

TIEMPO	TEMPERATURA °C	REOSTATO	PRESION KG/CM <sup>2</sup>	HORA
0		120		11:30
10		120		11:40
20	107.7	120		11:50
30	146.4	120	12.5	12:00
40	172.2	120	20	12:10
50	194.7	120	39	12:20
60	212.2	120	50	12:30
70	230.2	120	62	12:40
80	236.7	100	70	12:50
90	236.7	100	75	13:00
100	236.7	100	76	13:10
110	236.7	100	78	13:20
120	243.1	100	80	13:30
130	243.1	100	80	13:40
140	243.1	100	80	13:50
150	243.1	100	80	14:00
160	243.1	100	80	14:10
170	243.1	100	80	14:20
180	243.1	100	80	14:30
190	243.1	100	80	14:40
200	243.1	100	80	14:50

NOTAS:



**U.N.A.M.**

**INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)**

**LABORATORIO DE POLIMEROS**

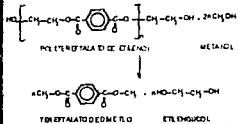
**METANOLISIS DE PET**

ELABORO: NLC      FECHA: 27/01/1995

CANTIDAD DE PET:	303.7	g	
CANTIDAD DE MeOH:	708.6333333	g	853.7751 ml
PRODUCCION DE DMT:	306.8635417	g	280 g

TIEMPO	TEMPERATURA °C	REOSTATO	PRESION KG/CM <sup>2</sup>	HORA
0		120		10:50
10		120		11:00
20	117.3	120		11:10
30	146.4	120	12	11:20
40	178.6	120	20	11:30
50	194.1	120	29	11:40
60	209.6	120	39	11:50
70	227.6	120	50	12:00
80	238.0	120	58	12:10
90	247.0	105	65	12:20
100	250.9	105	68	12:30
110	253.4	105	70	12:40
120	256.0	105	74	12:50
130	257.3	105	76	13:00
140	259.9	105	78	13:10
150	259.9	105	78	13:20
160	259.9	105	78	13:30
170	259.9	105	80	13:40
180	259.9	100	80	13:50
190	259.9	100	80	14:00
200	259.9	100	80	14:10

NOTAS: SE INICIO AGITACION A LAS 11:40 HRS  
 PET AZUL CON BLANCO  
 SE LAVO CON 1600 mL DE ACETONA



U.N.A.M.

INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

LABORATORIO DE POLIMEROS

METANOLISIS DE PET

ELABORO: DPS

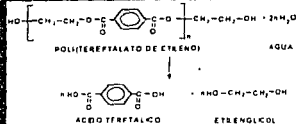
FECHA: 20/02/1995

CANTIDAD DE PET:	303.4	g	
CANTIDAD DE MeOH:	707.9333333	g	852.931727 ml
PRODUCCION DE DMT:	306.5604167	g	298 g

TIEMPO	TEMPERATURA °C	REOSTATO	PRESION KG/CM <sup>2</sup>	HORA
0		120		9:30
10		120		9:40
20	97.3	120		9:50
30	139.9	120	12	10:00
40	169.6	120	20	10:10
50	188.9	120	32	10:20
60	205.7	120	43	10:30
70	218.6	100	54	10:40
80	231.5	100	60	10:50
90	231.5	100	63	11:00
100	235.4	100	66	11:10
110	249.6	100	69	11:20
120	249.6	100	69	11:30
130	249.6	100	69	11:40
140	249.6	100	70	11:50
150	249.6	100	72	12:00
160	249.6	100	72	12:10
170	249.6	100	72	12:20
180	249.6	100	72	12:30
190	249.6	100	72	12:40
200	249.6	100	72	12:50

NOTAS:  
SE AGREGARON 0.3 G DE CATALIZADOR

AGITACION A LAS 11:10 HRS



U.N.A.M.

INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

LABORATORIO DE POLIMEROS

HIDROLISIS DE PET

ELABORO: NLC

FECHA: 25 / 01 / 1995

CANTIDAD DE PET:

259.2 g

CANTIDAD DE AGUA:

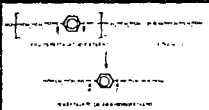
604.8 g 604.8 ml

PRODUCCION DE AT:

224.1 g 210.6 g

TIEMPO	TEMPERATURA °C	REOSTATO	PRESION KG/CM <sup>2</sup>	HORA
0		120		11:10
10		120		11:20
20	88.3	120		11:30
30	127.0	120		11:40
40	156.0	120		11:50
50	188.3	120	13	12:00
60	205.7	120	22	12:10
70	224.4	120	25	12:20
80	272.8	120	31	12:30
90	245.1	120	38	12:40
100	256.0	120	46	12:50
110	262.5	120	55	13:00
120	267.6	100	55	13:10
130	268.9	100	55	13:20
140	268.9	110	52.5	13:30
150	268.9	110	55	13:40
160	268.9	105	60	13:50
170	268.9	105	60	14:00
180	268.9	105	58	14:10
190	268.9	105	56	14:20
200	268.9	105	56	14:30

NOTAS: SE INICIO AGITACION A LAS 12:10 Hrs.



U.N.A.M.

INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

LABORATORIO DE POLIMEROS

GLICOLISIS DE PET

ELABORO: ATR/DPS

FECHA: 16 / 02 / 1995.

CANTIDAD DE PET:	300	g		
CANTIDAD DE ETILENGLI	700	g	628.930818	ml
PRODUCCION DE :		g		g

TIEMPO	TEMPERATURA °C	REOSTATO	PRESION KG/CM <sup>2</sup>	HORA
0		120		12:00
10		120		12:10
20	101.19	120		12:20
30	116.7	120		12:30
40	210.9	120		12:40
50	227.6	120	3	12:50
60	240.5	120	3	13:00
70	256.0	100	3	13:10
80	256.0	90	10	13:20
90	249.6	90	10	13:30
100	249.6	90	10	13:40
110	249.6	90	10	13:50
120	249.6	90	10	14:00
130	249.6	90	10	14:10
140	249.6	90	10	14:20
150	249.6	90	10	14:30
160	249.6	90	10	14:40
170	249.6	90	10	14:50
180	249.6	90	10	15:00
190	249.6	90	10	15:10
200	249.6	90	10	15:20

NOTAS: A LAS 12:45 SE INICIO LA AGITACION.

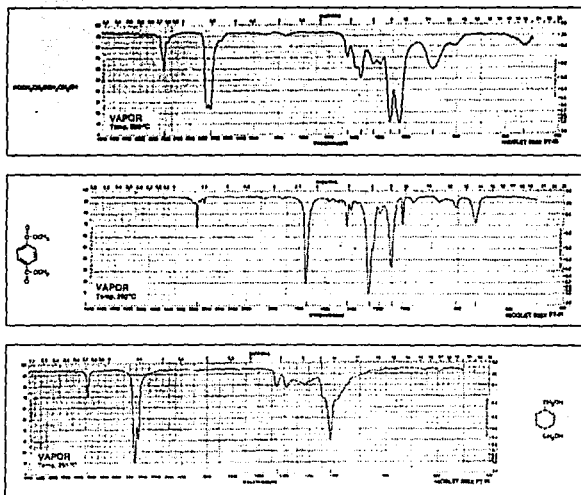


## ANEXO B

En este anexo, se muestran los cromatogramas obtenidos del análisis de las muestras tomadas de la reacción de metanólisis y de la acetona de lavado del tereftalato de dimetilo (TDM).

En la figura 6, se muestran los espectros reportados en la bibliografía para el TDM, para el dietilenglicol y para el 1,4-dimetanolciclohexano (26).

**FIGURA 6**  
**ESPECTROS DE IR**



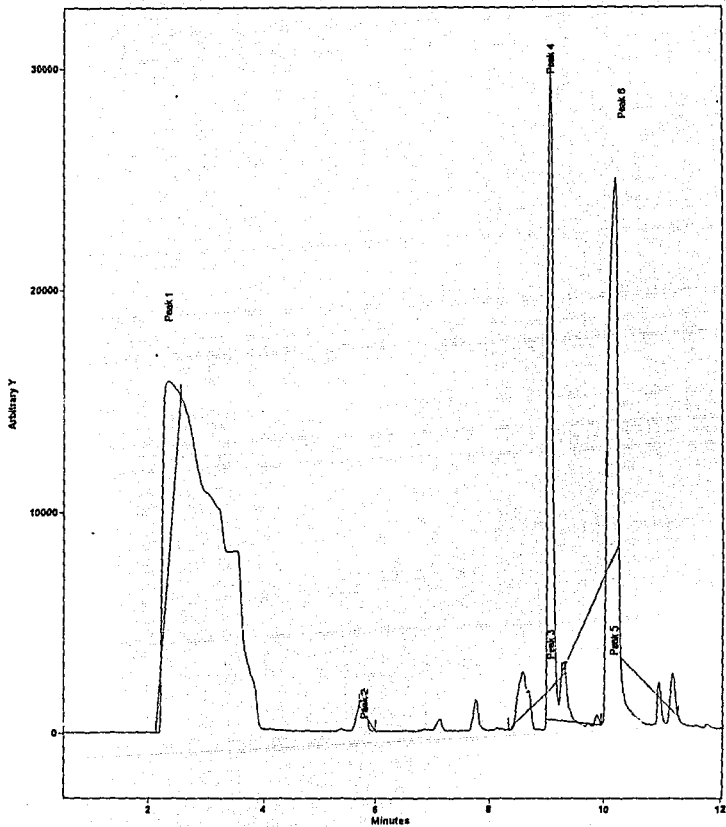
Los dos primeros espectros muestran los compuestos principales que se obtienen en la reacción de metanólisis y el tercer espectro, muestra el compuesto que se extrae con el lavado de acetona y que genera problemas al producir el plastificante.

El primer cromatograma es de una muestra tomada de la mezcla obtenida de la metanolisis y en el se observan 6 picos. El primer pico es del solvente que en este caso es el metanol; el pico 2 es del glicol obtenido, que en este caso y observando su espectro es de dietilenglicol; el pico 3 es del 1,4-dimetanolciclohexano que en el análisis hecho por la máquina dice que es el 2,5-dimetilciclohexanol, pero si comparamos el espectro con el de la bibliografía observamos que es el compuesto que se nombró primero para este pico y los últimos picos corresponden al TDM. Con este cromatograma observamos que efectivamente la reacción de metanólisis depolimeriza el PTE.

El segundo cromatograma es de la muestra tomada de la acetona de lavado del TDM y en el se observan 19 picos, pero solo se analizan los principales. Los picos 1,2 y 3 corresponden a glicoles; el pico 10 corresponde al 1,4-dimetanolciclohexano comparando su espectro con el de bibliografía se ve que es este compuesto y que se extrae con la acetona y los picos 11, 15 y 16 son los tereftalatos. Observamos que la acetona extrae sustancias que llegan a contaminar al TDM y obtener así un producto más puro

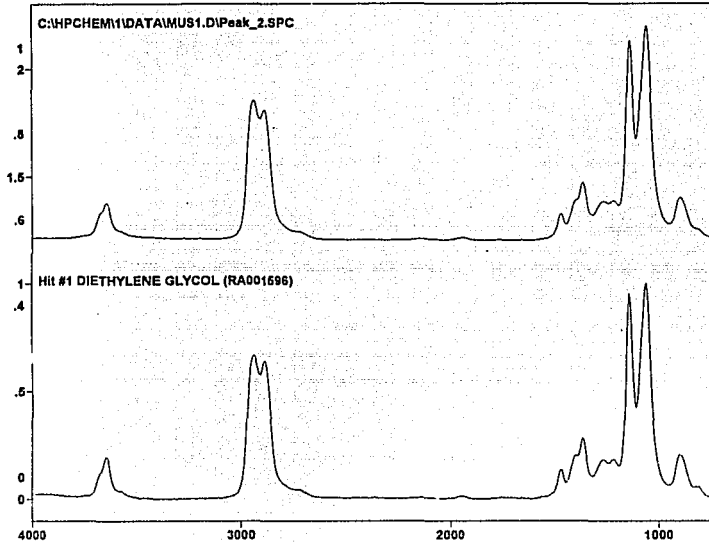
Los cromatogramas se presentan en las siguientes paginas.

TRC of C:\HPCHEM\1\DATAMUS 1.0



Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\MUS1.D\Peak\_2.IDS  
 Sample Name = Peak\_2\_SPC  
 Search Date = 1/06/95 10:32  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = None  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



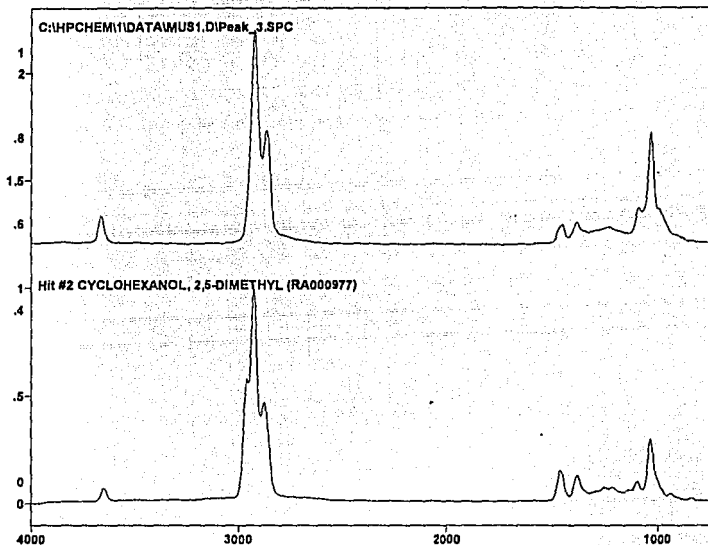
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC10GenLocation
EPA_REVA.LIB#1596	.06203	1	DIETHYLENE GLYCOL
EPA_REVA.LIB#339	.26919	2	ETHANOL, 2-ALLYLOXY
EPA_REVA.LIB#522	.27423	3	ETHANOL, 2-METHOXY
EPA_REVA.LIB#1913	.28641	4	ETHANOL, 2,2'-DIOXYBIS(ETHYLENE-OXY//
EPA_REVA.LIB#2793	.29352	5	ETHANOL, 2-ETHOXY

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\IMUS1.D\Peak\_3.JDS  
 Sample Name = Peak\_3.SPC  
 Search Date = 1/06/95 10:38  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = None  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



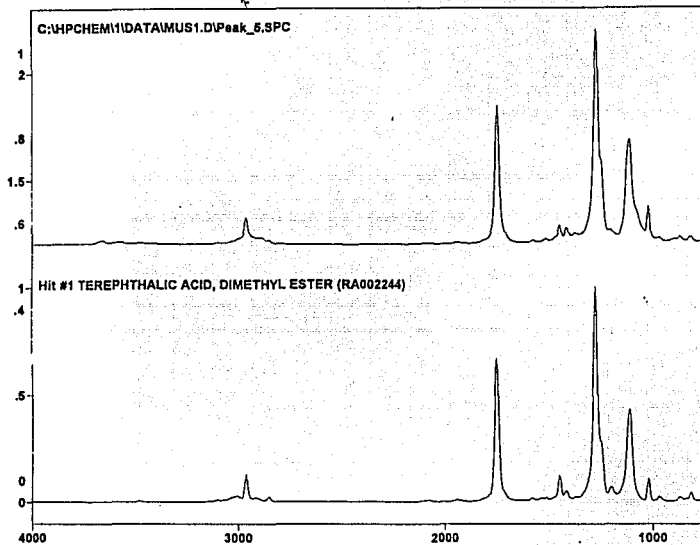
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	IR Quality	Number	SFC Identification
EPA_REVA.LIB#977	.34071	2	CYCLOHEXANOL, 2,5-DIMETHYL
EPA_REVA.LIB#2089	.34988	3	1,1-CYCLOHEXANEDIETHANOL
EPA_REVA.LIB#2143	.38172	4	1,2-PROPANEDIOL, 3-(TETRADECYLOXY)-
EPA_REVA.LIB#448	.38465	5	1,5-PENTANEDIOL

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\MUS1.D\Peak\_5.IDS  
Sample Name = Peak\_5.SPC  
Search Date = 1/06/95 10:42  
Mask Used = None

Text Search = None  
Peak Search = None  
Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
Custom Search = None



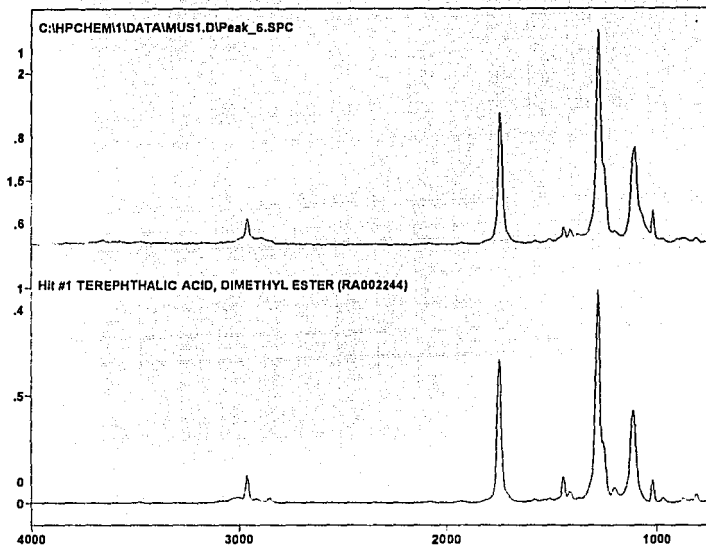
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#2244	.2328	1	TEREPHTHALIC ACID, DIMETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2439	.2073	2	BENZOIC ACID, 3,5-DICHLOROPENTYL EST
EPA_REVA.LIB#1623	.2094	3	TEREPHTHALIC ACID, DIBUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2257	.32167	4	TEREPHTHALIC ACID, DIALLYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2461	.33299	5	BENZOIC ACID, P-BROMO-, ETHYL ESTER

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\MUS1.D\Peak\_6.IDS  
 Sample Name = Peak\_6.SPC  
 Search Date = 1/06/95 10:43  
 Mask Used = None

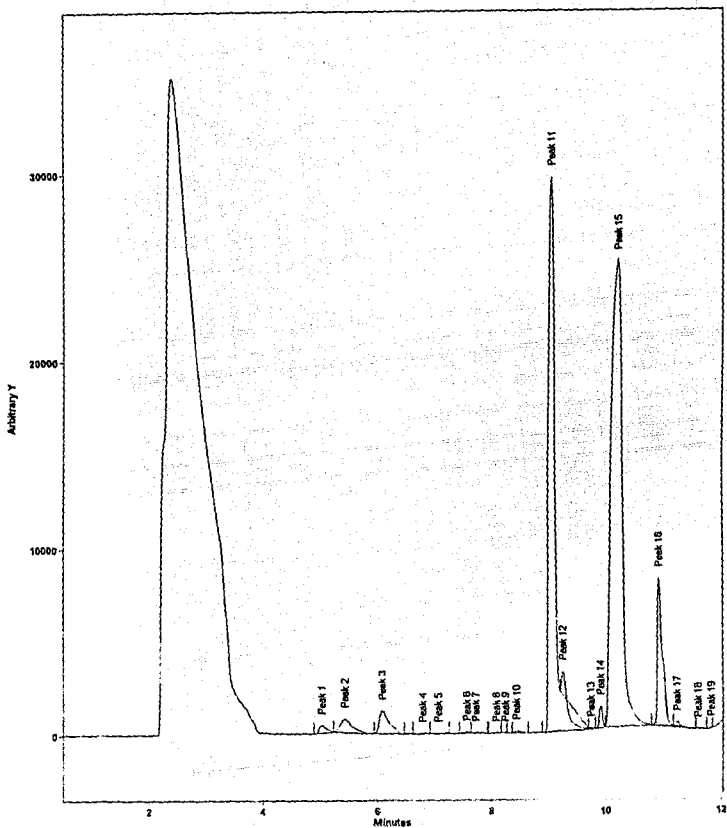
Text Search = None  
 Peak Search = None  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



Hit List

Wavenumber (cm-1)

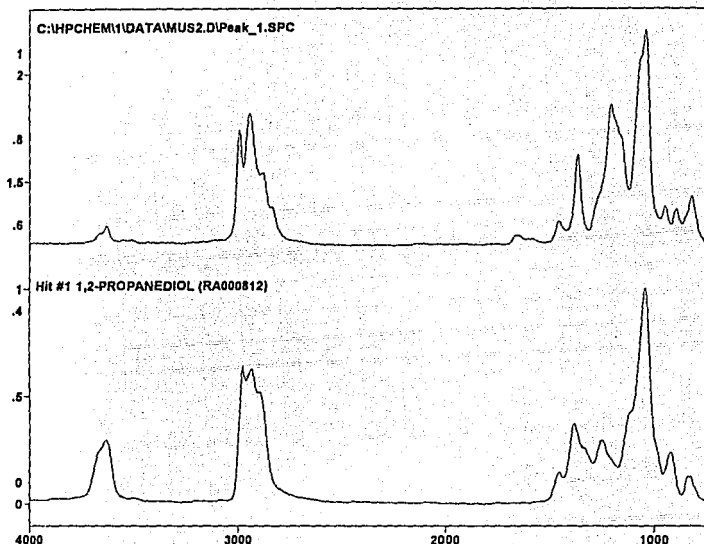
Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#2244	.22603	1	TEREPHTHALIC ACID, DIMETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2439	.2826	2	BENZOIC ACID, 3,5-DICHLOROPENTYL EST
EPA_REVA.LIB#1623	.28587	3	TEREPHTHALIC ACID, DIBUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#257	.33142	4	TEREPHTHALIC ACID, DIALLYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2461	.33142	5	BENZOIC ACID, P-BROMO-, ETHYL ESTER





Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\MUS2.D\Peak\_1.JDS  
Sample Name = Peak\_1.SPC  
Search Date = 1/06/95 11:50  
Mask Used = None

Text Search = None  
Peak Search = None  
Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
Custom Search = None



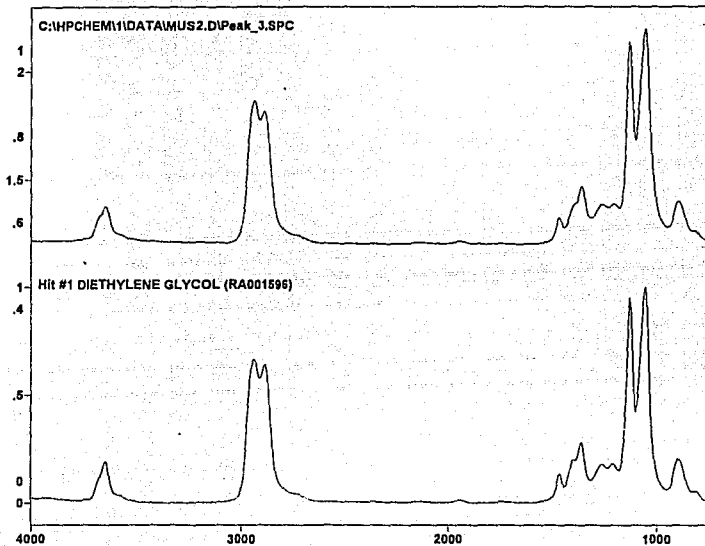
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#812	.44758	1	1,2-PROPANEDIOL
EPA_REVA.LIB#222D	.46961	2	2-BUTANONE, CYCLIC ETHYLENE ACETAL
EPA_REVA.LIB#963	.46108	3	ETHANOL, 2-BROMO
EPA_REVA.LIB#2795	.47705	4	ETHANOL, 2-MERCAPTO
EPA_REVA.LIB#499	.48555	5	ETHYL ALCOHOL

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\MUS2.D\Peak\_3.IDS  
 Sample Name = Peak\_3.SPC  
 Search Date = 1/06/95 11:52  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = None  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



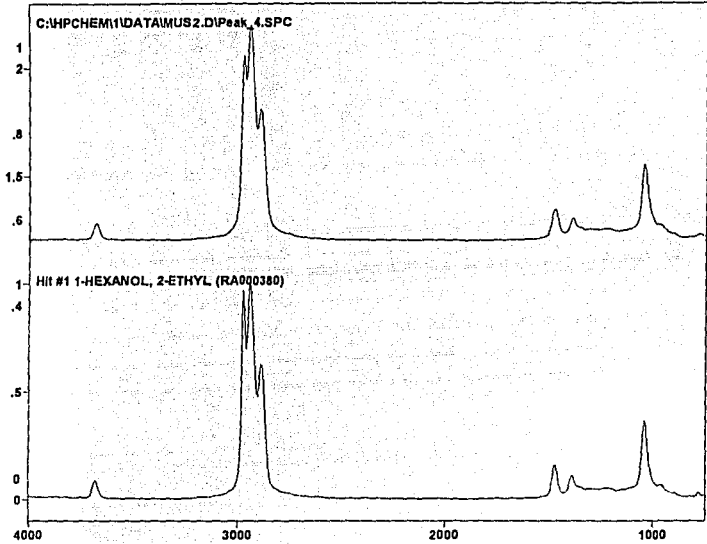
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1698	.05173	1	DIETHYLENE GLYCOL
EPA_REVA.LIB#339	.27016	2	ETHANOL, 2-ALLYLOXY
EPA_REVA.LIB#522	.27266	3	ETHANOL, 2-METHOXY
EPA_REVA.LIB#1813	.2848	4	ETHANOL, 2,2'-OXYBIS(ETHYLENE-OXY//
EPA_REVA.LIB#2793	.29184	5	ETHANOL, 2-ETHOXY

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\MUS2.D\Peak\_4.IDS  
Sample Name = Peak\_4.SPC  
Search Date = 1/06/95 11:53  
Mask Used = None

Text Search = None  
Peak Search = None  
Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
Custom Search = None



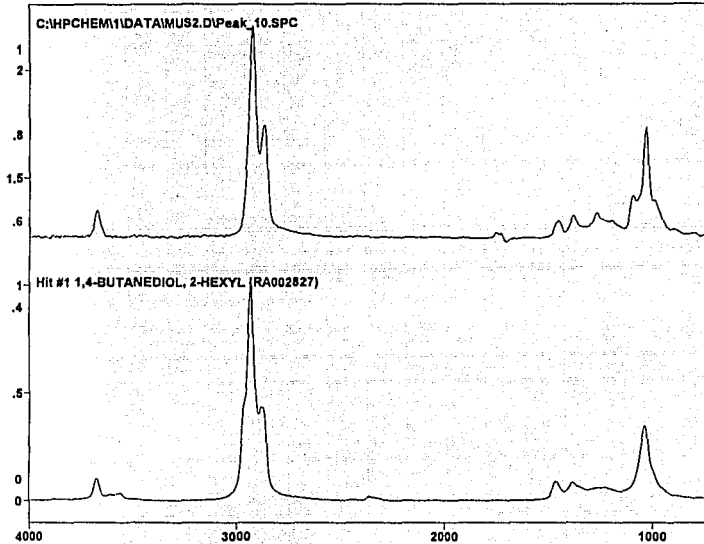
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#380	.07378	1	1-HEXANOL, 2-ETHYL
EPA_REVA.LIB#397	.14139	2	1-HEXANOL
EPA_REVA.LIB#605	.17058	3	1-HEXANOL, 5-METHYL
EPA_REVA.LIB#207	.17582	4	1-PENTANOL, 2-METHYL
EPA_REVA.LIB#404	.17582	5	1-HEPTANOL

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\MUS2.D\Peak\_10.IDS  
 Sample Name = Peak\_10.SPC  
 Search Date = 1/08/95 11:55  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = None  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



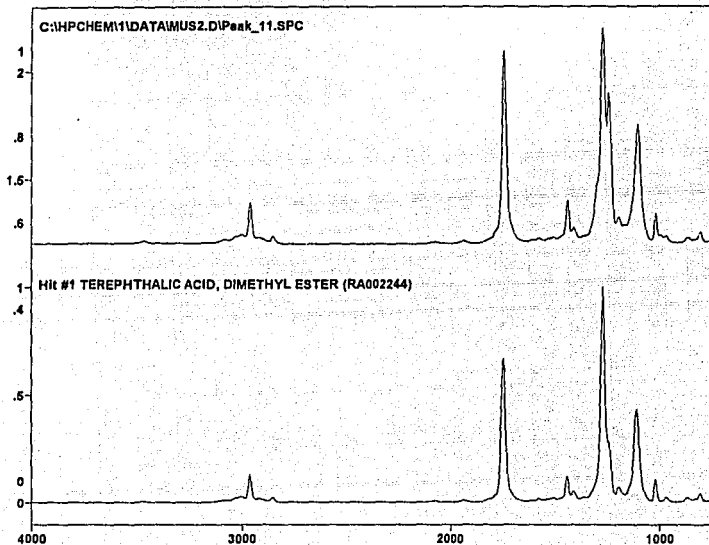
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#2827	.32998	1	1,4-BUTANEDIOL, 2-HEXYL
EPA_REVA.LIB#2143	.34182	2	1,2-PROPANEDIOL, 3-TETRADECYLOXY-
EPA_REVA.LIB#977	.35833	3	CYCLOHEXANOL, 2,5-DIMETHYL
EPA_REVA.LIB#448	.38194	4	1,5-PENTANEDIOL
EPA_REVA.LIB#2138	.38748	5	1-PROPANOL, 2-DODECYLOXY-/3-TETRADEC

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\MUS2.D\Peak\_11.IDS  
 Sample Name = Peak\_11.SPC  
 Search Date = 1/06/95 11:55  
 Mask Used = None

Text Search = None  
 Peak Search = None  
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
 Custom Search = None



Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#2244	.27237	1	TEREPHTHALIC ACID, DIMETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#469	.39039	2	PHTHALIC ACID, DIALLYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2158	.39298	3	BENZO[B]THIOPHENE-6-CARBOXYLIC ACID,
EPA_REVA.LIB#189	.39562	4	PHTHALIC ACID, DIETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2439	.39804	5	BENZOIC ACID, 3,5-DICHLOROPENTYL EST

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\MUS2.D\Peak\_15.IDS

Sample Name = Peak\_15.SPC

Search Date = 1/06/95 11:57

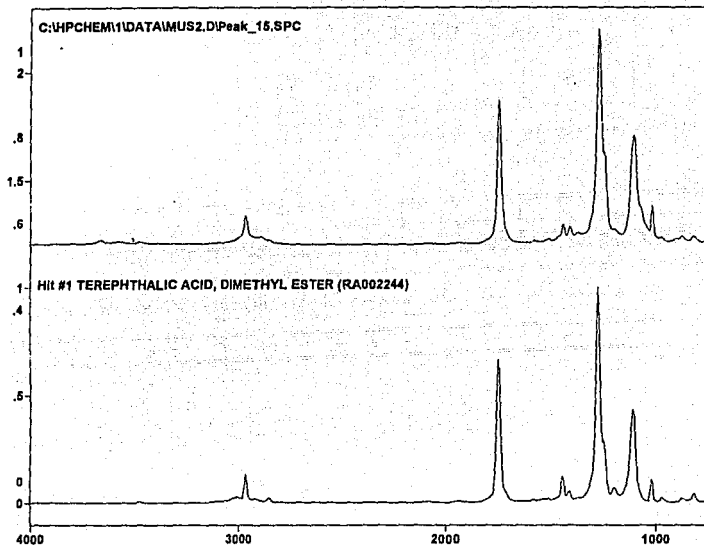
Mask Used = None

Text Search = None

Peak Search = None

Full Spectrum Search = Euclidian Distance

Custom Search = None



Hit List

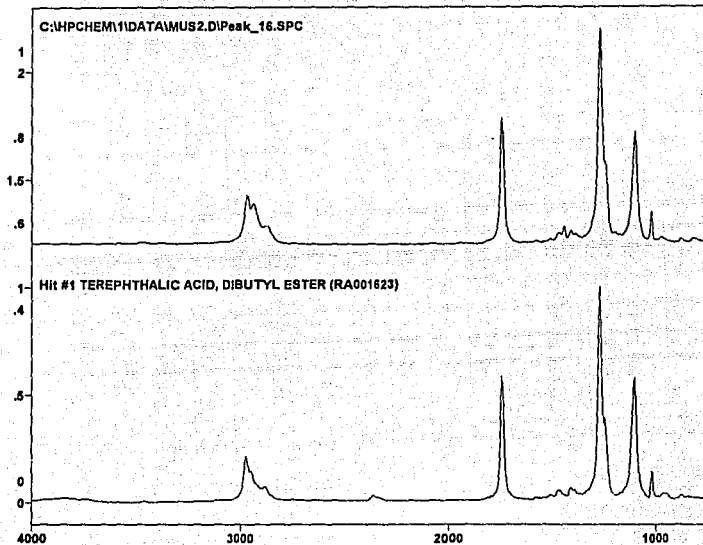
Wavenumber (cm-1)

Library	Rt Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#2244	.24434	1	TEREPHTHALIC ACID, DIMETHYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2439	.27209	2	BENZOIC ACID, 3,5-DICHLOROPENTYL EST
EPA_REVA.LIB#1823	.28908	3	TEREPHTHALIC ACID, DIALLYL ESTER
EPA_REVA.LIB#257	.3167	4	TEREPHTHALIC ACID, DIALLYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2461	.33858	5	BENZOIC ACID, P-BROMO-, ETHYL ESTER

xx

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\MUS2.D\Peak\_16.JDS  
Sample Name = Peak\_16.SPC  
Search Date = 1/08/95 11:58  
Mask Used = None

Text Search = None  
Peak Search = None  
Full Spectrum Search = Euclidian Distance  
Custom Search = None



Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1623	.16666	1	TEREPHTHALIC ACID, DIBUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2439	.27524	2	BENZOIC ACID, 3,5-DICHLOROPENTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#902	.28431	3	BENZOIC ACID, BUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#85	.29732	4	BENZOIC ACID, ISOBUTYL ESTER
EPA_REVA.LIB#2244	.32955	5	TEREPHTHALIC ACID, DIMETHYL ESTER

xxi

## ANEXO C

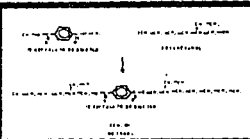
En este anexo, se muestran algunas de las tablas de recopilación de datos de las reacciones de transesterificación del tereftalato de dimetilo (TDM).

Las tres tablas muestran los datos obtenidos de las reacciones de transesterificación aplicadas al TDM obtenido de las reacciones de metanólisis de PTE que se muestran en el anexo A.

En las tablas se recopilan los siguientes datos: El tiempo continuo de toma de datos, que en este caso es de cada 10 minutos; la temperatura de reacción; la lectura en el reóstato y la hora en la cual se llevo a cabo la reacción. Las tablas además contienen las cantidades de reactivos utilizadas, los valores de las propiedades medidas al producto obtenido para observar su calidad y algunas notas de la reacción.

Las tablas se presentan en las siguientes páginas.





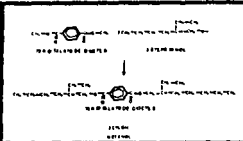
**U.N.A.M.**  
**INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)**  
**LABORATORIO DE POLIMEROS**  
**REACCION DE TRANSESTERIFICACION**

ELABORO: NLC      FECHA: 10/01 / 1995

CANTIDAD DE DMT:	250	g	
CANTIDAD DE 2-EIHOH:	402.0618557	g	484.411874 ml
PRODUCCION DE DOTP:	502.5773196	g	512.834 ml
PRODUCCION DE MeOH:	82.4742288	g	103.105672 ml

TIEMPO	TEMPERATURA	REOSTATO	HORA
0	18	90	13:30
10	36	90	13:40
20	76	90	13:50
30	86	90	14:00
40	100	90	14:10
50	120	90	14:20
60	150	90	14:30
70	170	90	14:40
80	182	90	14:50
90	192	90	15:00
100			
110			
120			

	MUESTRA	VALORES ACEPTABLES
VISCOSIDAD <sub>25oc</sub> [ cp ]	59	56-60
DENSIDAD <sub>20oc</sub>	0.984	0.981-0.985
COLOR	40	25 max
ACIDEZ	0.04	0.07 max
PUNTO DE FLAMA [ °C ]	230	230-238



U.N.A.M.

INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

LABORATORIO DE POLIMEROS

REACCION DE TRANSESTERIFICACION

ELABORO: NLC/ATR

FECHA: 7/02/1995

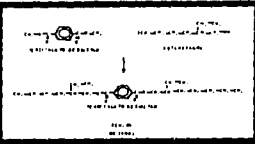
CANTIDAD DE DMT:	150	g	
CANTIDAD DE 2-EtOH:	241.2371134	g	290.647125 ml
PRODUCCION DE DOTP:	301.5463918	g	307.7004 ml
PRODUCCION DE MeOH:	49.48453608	g	61.863403 ml

TIEMPO	TEMPERATURA	REOSTATO	HORA
0	20	90	13:20
10	40	90	13:30
20	85	90	13:40
30	115	90	13:50
40	150	90	14:00
50	160	90	14:10
60	180	90	14:20
70	190	90	14:30
80	210	90	14:40
90	230	90	14:50
100			
110			
120			

	MUESTRA	VALORES ACEPTABLES
VISCOSIDAD $_{25^{\circ}\text{C}}$ [cp]	57	55 - 60
DENSIDAD $_{20^{\circ}\text{C}}$	0.981	0.980 - 0.985
COLOR	20	25 max
ACIDEZ	0.04	0.07 max
PUNTO DE FLAMA [ $^{\circ}\text{C}$ ]	234	230 - 238

NOTA:

DOTP PRODUCIDO DENTRO DE PARAMETROS DE CALIDAD



**U.N.A.M.**  
**INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)**  
**LABORATORIO DE POLIMEROS**  
**REACCION DE TRANSESTERIFICACION**

ELABORO: ATR      FECHA: 23 / 02 / 1995

CANTIDAD DE DMT:	179	g	
CANTIDAD DE 2-EIHOH:	287.8762887	g	346.838902 ml
PRODUCCION DE DOTP:	359.8453608	g	367.189144 ml
PRODUCCION DE MeOH:	59.05154839	g	73.8236609 ml

TIEMPO	TEMPERATURA	REOSTATO	HORA
0	19	90	16:00
10	50	90	16:10
20	100	90	16:20
30	120	90	16:30
40	148	90	16:40
50	160	90	16:50
60	184	90	17:00
70	184	90	17:10
80	210	90	17:20
90	228	90	17:30
100			
110			
120			

	MUESTRA	VALORES ACEPTABLES
VISCOSIDAD <sub>25°C</sub> [ cp ]	56	56-60
DENSIDAD <sub>20°C</sub>	0.981	0.981-0.985
COLOR	12	25 max
ACIDEZ	0.07	0.07 max
PUNTO DE FLAMA [ °C ]	232	230-238

A LAS 16:35 HRS (130°C) SE AGREGO EL CATALIZADOR

## ANEXO D

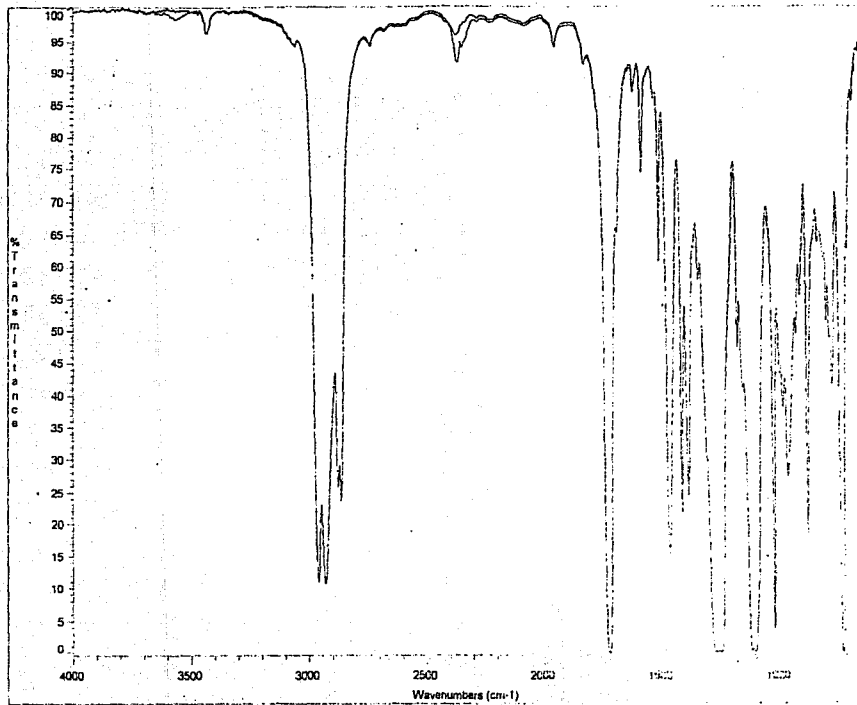
En este anexo, se muestran un espectro de infrarrojo para la identificación y comprobación de que el plastificante obtenido es el tereftalato de diglicilo (TFDO).

El análisis se realizó en la empresa Resinas y Materiales S.A. de C.V., que cuenta con un equipo de análisis de IR marca NICOLET modelo IMPAC-400.

Primero se colocó una muestra de TFDO que se produce en la empresa antes mencionada y su espectro es el de color azul que se observa en la gráfica. Posteriormente, se colocó una muestra de TFDO producido con TDM obtenido de la depolimerización del PTE y su espectro es el de color rojo en la misma gráfica. En la gráfica se observa que los espectros son los mismos, lo que indica que el producto obtenido es el TFDO.

La gráfica con los espectros se muestra en la pagina siguiente.

AN 11



## ANEXO E

En este anexo, se muestran todos los datos obtenidos de las reacciones de metanólisis del PTE y de las reacciones de transesterificación que se llevaron a cabo en la parte experimental de esta investigación.

En la tabla 6 se muestran los valores de temperatura obtenidos de las reacciones de metanólisis del PTE y en la tabla 7 se muestran los valores de presión que se registraron de las mismas reacciones. Además en dichas tablas se muestran los valores promedio y los valores máximos y mínimos que se obtienen del análisis de los datos de todas las reacciones.

En la tabla 8 se muestran los datos de temperatura obtenidos de las reacciones de transesterificación, además se proporciona una gráfica de comportamiento de dichos datos.

TABLA 9

**RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS CORRIDAS DE REACCION DE METANOLISIS**

Temperaturas de metanolisis en grados centigrados

T(min)	30/09/94	11/11/94	6/12/94	5/01/95	13/01/95	26/01/95	27/01/95	6/02/95	13/02/95	17/02/95
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	106.4	94.8	110.9	107.7	101.7	115.4	117.3	114.1	104.4	85.7
30	130.9	133.5	146.4	146.4	138.0	146.4	146.4	143.8	133.5	130.9
40	160.6	151.5	173.5	172.2	167.0	181.8	178.0	176.6	152.8	159.3
50	187.6	169.6	194.7	194.7	188.9	203.1	194.1	198.0	169.6	176.0
60	204.4	187.7	213.4	212.2	204.4	223.8	209.6	220.5	191.5	195.4
70	227.6	203.1	220.5	230.2	223.8	234.1	227.6	239.9	204.4	217.3
80	236.7	221.2	228.9	236.7	243.1	240.5	238.0	249.6	210.9	223.8
90	236.7	238.0	236.7	236.7	249.6	248.9	247.0	249.6	217.3	227.6
100	236.7	238.0	236.7	236.7	249.6	252.8	250.9	249.6	223.8	227.6
110	236.7	238.0	236.7	236.7	253.4	253.4	253.4	-49.6	223.8	227.6
120	236.7	238.0	236.7	243.1	253.4	253.4	256.0	246.6	227.6	230.2
130	236.7	239.3	236.7	243.1	253.4	253.4	257.3	249.6	227.6	230.2
140	236.7	239.3	236.7	243.1	253.4	253.4	259.9	249.6	236.7	236.7
150	236.7	239.3	236.7	243.1	253.4	254.7	259.9	249.6	236.7	236.7
160	236.7	239.3	236.7	243.1	253.4	254.7	259.9	249.6	236.7	236.7
170	236.7	239.3	236.7	243.1	253.4	254.7	259.9	249.6	239.3	236.7
180	236.7	239.3	236.7	243.1	253.4	254.7	259.9	249.6	243.1	236.7
190	236.7	239.3	236.7	243.1	253.4	254.7	259.9	249.6	243.1	236.7
200	236.7	239.3	236.7	243.1	253.4	254.7	259.9	249.6	243.1	236.7

Temperaturas de metanolisis en grados centigrados

T(min)	20/02/95	21/02/95	22/02/95	27/02/95	28/02/95	16/03/95	17/03/95	Promedio	Máximo	Mínimo
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	93.5	0	0	0	0	0	0
20	97.3	97.3	101.2	112.6	92.1	93.5	93.5	105.8	117.3	85.7
30	130.9	133.5	155.4	133.5	143.8	136.0	129.6	139.6	146.4	130.9
40	169.6	167.0	181.8	169.6	173.7	159.3	159.3	177.6	181.8	169.6
50	188.9	186.4	186.4	188.9	195.4	192.6	188.9	187.6	203.1	169.6
60	205.7	217.3	207.0	200.5	218.0	210.9	204.4	206.3	223.8	187.7
70	218.8	228.9	220.0	210.9	232.8	226.4	226.4	222.9	239.9	203.1
80	231.5	228.9	226.4	223.8	247.0	235.4	236.7	232.9	249.6	210.9
90	231.5	234.1	226.4	243.1	249.6	245.7	243.1	238.0	249.6	217.3
100	235.4	234.1	226.4	249.6	249.6	245.7	249.6	240.2	252.8	223.8
110	249.6	234.1	231.5	256.0	249.6	249.6	249.6	240.9	253.4	223.8
120	249.6	238.0	231.5	263.8	249.6	253.2	249.6	242.5	256.0	227.6
130	249.6	238.0	231.5	269.9	249.6	253.4	249.6	242.7	257.3	227.6
140	249.6	238.0	239.3	263.8	249.6	253.4	249.6	244.5	259.9	236.7
150	249.6	238.0	239.3	262.5	250.0	253.4	249.6	244.7	259.0	236.7
160	249.6	243.1	239.3	265.1	250.0	253.4	249.6	244.7	259.9	236.7
170	249.6	243.1	236.7	269.9	250.9	253.4	249.6	244.9	259.9	236.7
180	249.6	243.1	236.7	275.4	250.9	253.4	249.6	245.3	259.9	236.7
190	249.6	243.1	239.3	275.4	249.6	253.4	249.6	245.3	259.9	236.7
200	249.6	243.1	239.3	265.1	249.6	253.4	249.6	245.3	259.9	236.7

TABLA 10

**RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS CORRIDAS DE REACCION DE  
METANOLISIS**

presiones de metanolisis en Kg/cm<sup>2</sup>

T(mm)	30/09/94	11/11/94	6/12/94	5/01/95	13/01/95	26/01/95	27/01/95	6/02/95	13/02/95	17/02/95
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	15	0	12.5	12.5	12	13	12	12.5	15	12
40	23	12.5	25	20	18	24	20	25	20	20
50	39	19	37.5	39	30	35	29	40	25	29
60	49	27.5	50	50	40	50	39	49	37.5	40
70	70	38	58	62	52	60	50	58	45	50
80	80	50	63	70	62.5	62	56	62	50	55
90	80	105	75	75	68	74	65	62.5	55	58
100	ED	50	80	76	74	77.5	68	62.5	50	60
110	80	50	80	78	78	80	70	62.5	55	62
120	80	65	77.5	80	78	77.5	74	62.5	55	63
130	80	102.5	50	80	78	78	76	62.5	50	63
140	80	66	82	80	78	78	78	62.5	60	64
150	ED	65	80	80	75	79	78	62.5	64	64
160	80	102.5	80	80	75	79	78	62.5	66	65
170	80	100	80	80	75	79	80	62.5	67	65
180	80	87.5	80	80	74	78	80	62.5	67	65
190	80	70	80	80	74	78	80	62.5	67	65
200	80	75	80	80	74	78	80	62.5	67	65

presiones de metanolisis en Kg/cm<sup>2</sup>

T(mm)	20/02/95	21/02/95	22/02/95	27/02/95	28/02/95	16/03/95	17/03/95	Promedio	Maximo	Minimo
0	0	0	0	0	0	0	0	0.0	0.0	0.0
10	0	0	0	0	0	0	0	0.0	0.0	0.0
20	0	0	10	12	0	0	0	0.0	0.0	0.0
30	12	16	18	15	19	14	14	11.7	15.0	0.0
40	20	26	20	20	12	21	22	20.6	25.0	12.5
50	32	41	32	32	36	30	35	32.3	40.0	19.0
60	43	54	45	40	50	49	43	43.2	50.0	27.5
70	54	62	60	49	60	56	60	54.3	70.0	38.0
80	60	67	63	57	65	60	69	61.6	80.0	30.0
90	63	70	64	65	70	67	75	71.6	105.0	35.0
100	66	66	62	75	70	67	79	67.8	80.0	50.0
110	63	65	65	85	70	71	79	69.6	80.0	50.0
120	69	70	66	90	70	73	80	73.3	85.0	55.0
130	69	68	75	92	70	82	82	76.0	102.5	60.0
140	70	68	75	87	70	80	82	72.7	80.0	60.0
150	72	68	73	85	72	80	80	72.8	80.0	62.5
160	72	72	70	90	72	80	80	76.8	102.5	62.5
170	72	70	70	95	72	80	80	76.6	100.0	62.5
180	72	70	70	97	72	80	80	75.4	87.5	62.5
190	72	70	75	93	70	80	80	73.7	80.0	62.5
200	72	70	75	90	70	80	80	74.2	80.0	62.5



TABLA 11

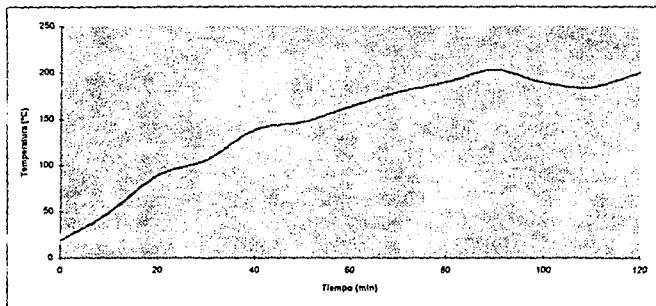
**RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS CORRIDAS DE REACCION  
DE TRANSESTERIFICACION**

Tiempo	18/11/94	30/11/94	6/12/94	10/01/95	18/01/95	6/02/95	7/02/95	18/02/95	22/02/95
0	19	19	19	18	17	14	20	21	18
10	48	50	40	36	31	60	40	52	60
20	82	90	81	76	58	110	85	72	100
30	94	112	84	89	84	120	115	84	112
40	122	140	96	100	140	155	150	102	130
50	162	150	118	120	160	170	160	108	148
60	164	162	146	150	162	172	180	128	166
70	176	188	160	170	176	183	190	142	180
80	182	175	182	182	186	190	210	154	180
90	200		183	192			230	160	
100	204							174	
110									200
120									

Tiempo	23/02/95	1/03/95	27/03/95	PROMEDIO	MAXIMO	MINIMO
0	19	18	24	19.0	24	14
10	50	59	60	48.8	60	31
20	100	98	120	89.3	120	56
30	120	120	130	125.9	130	84
40	146	146	234	138.4	234	96
50	160	160	150	146.3	170	108
60	184	168	185	163.2	185	128
70	184	186	210	178.9	210	142
80	210	208		189.7	210	154
90	228	228		203.0	230	160
100				189.0	204	174
110				184.0	184	184
120				200.0	200	200

GRAFICA 11

**COMPORTEAMIENTO DE LA TEMPERATURA DE LA REACCION  
DE TRANSESTERIFICACION**



## APÉNDICE A

### ANÁLISIS TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN

En este apéndice se muestran los análisis termodinámicos de la reacción de depolimerización del PTE via la metanolisis para la producción del TDM.

#### 1. CALCULO DEL $\Delta H$ DE REACCIÓN DE LA METANÓLISIS DE PTE.

Para calcular el  $\Delta H$  de una reacción a cualquier temperatura, se puede utilizar la siguiente relación:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT \quad (1)$$

Aquí el  $\Delta H_{298}^\circ$  es la entalpía de reacción estándar a 298°K que se define como el cambio de la entalpía cuando n moles de reactivos en su estado estándar a la temperatura de 298°K reaccionan para formar m moles de productos en sus estados estándar a la temperatura de 298°K y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{298}^\circ(i) \quad (2)$$

donde  $\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico de cada componente (negativo para reactivos y positivo para productos), y n es el número de componentes en la reacción.

Además  $\Delta C_p^\circ$  es la capacidad calorífica estándar de reacción y se obtiene mediante la siguiente ecuación:

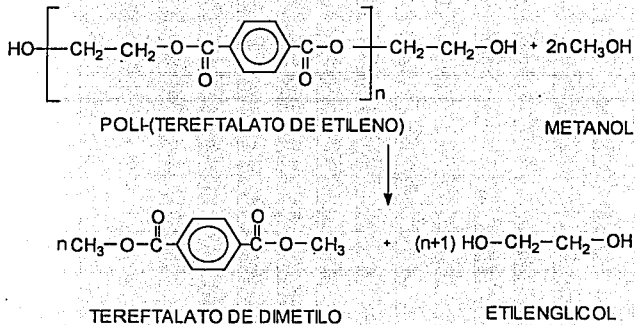
$$\Delta C_p^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta C_p^\circ(i) \quad (3)$$

donde  $v_i$  y  $n$  son definidos de la misma manera que para el cálculo del  $\Delta H_{298}^\circ$ .

Para el calcular el  $\Delta H_{298}^\circ$  y el  $\Delta C_p^\circ$  y determinar el  $\Delta H_{513}^\circ$  de reacción para la metanolisis del PTE, se utilizó el método de Benson (30) por contribución de grupos.

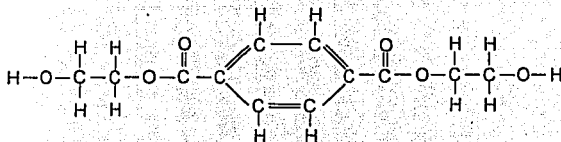
Primero se mostrara el cálculo de la  $\Delta H_{298}^\circ$  y posteriormente el cálculo del  $\Delta C_p^\circ$  para así poder determinar el  $\Delta H_{513}^\circ$  de la reacción.

Ahora bien, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 240°C (513°K) y se puede observar a continuación:



Tomando en cuenta la reacción anterior y considerando que  $n$  es igual a 1 obtenemos los siguientes datos:

Para PTE la estructura desarrollada es la siguiente:

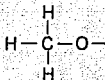


De la tabla 7-4 del libro de Reid, Prausnitz y Sherwood (30) y considerando la estructura anterior obtenemos:

GRUPO	No.	$\Delta H_{298}^{\circ}$
O-(C)(H)	2	-37.9
C-(C)(O)(H) <sub>2</sub>	4	-8.1
O-(CO)(C)	2	-44.3
CO-(C <sub>B</sub> )(O)	2	-32.5
C <sub>B</sub> -(CO)	2	9.7
C <sub>B</sub> -(H)	4	3.3

Para el PTE el  $\Delta H_{298}^{\circ} = -229.2$  Kcal/mol.

Para el metanol (CH<sub>3</sub>OH) la estructura desarrollada es:

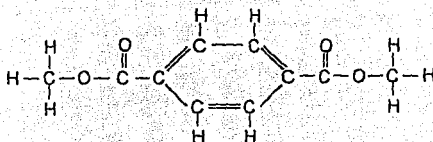


Los datos obtenidos de la tabla 7-4 son los siguientes:

GRUPO	No.	$\Delta H_{298}^{\circ}$
O-(C)(H) <sub>3</sub>	1	-10.1
O-(C)(H)	1	-37.9

Para el metanol el  $\Delta H_{298}^{\circ} = -48.0$  Kcal/mol.

Para el TDM la estructura desarrollada es:

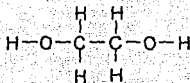


Los datos obtenidos de la tabla 7-4 son los siguientes:

GRUPO	No.	$\Delta H_{298}^{\circ}$
C-(O)(H) <sub>3</sub>	2	-10.1
O-(CO)(C)	2	-44.3
CO-(C <sub>a</sub> )(O)	2	-32.5
C <sub>B</sub> -(CO)	2	9.7
C <sub>B</sub> -(H)	4	3.3

Para el TDM el  $\Delta H_{298}^{\circ} = -141.2$  Kcal/mol.

Para el etilenglicol la estructura desarrollada es:



Los datos obtenidos de la tabla 7-4 son los siguientes:

GRUPO	No.	$\Delta H_{298}^{\circ}$
O-(C)(H)	2	-37.9
C-(C)(O)(H) <sub>2</sub>	2	-8.1

Para el etilenglicol el  $\Delta H_{298}^{\circ} = -92.0$  Kcal/mol.

Sustituyendo los valores de las  $\Delta H_{298}^{\circ}$  en la ecuación 2 obtenemos para la reacción de metanólisis lo siguiente:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [(1)(-142.2) + (2)(-92) + (-1)(-229.2) + (-2)(-48)]$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 0$$

Para el cálculo del  $\Delta C_p^{\circ}$ , de la misma tabla 7-4 se obtuvieron datos a diferentes temperaturas, realizándose una correlación para cada grupo y posteriormente para cada componente de la reacción, obteniéndose las siguientes funciones:

COMPONENTE	$C_p = C_p(T)$
METANOL	$4.969 + 0.01843T$
PTE	$16.916 + 0.14074T$
TDM	$10.566 + 0.10652T$
ETILENGLICOL	$8.144 + 0.03554T$

Sustituyendo los valores de  $C_p(T)$  en la ecuación (3) obtenemos lo siguiente:

$$\Delta C_p^{\circ} = [(1)(10.566 + 0.10652T) + (2)(8.144 + 0.03554T) + (-1)(16.916 + 0.14074T) + (-2)(4.969 + 0.01843T)]$$

$$\Delta C_p^{\circ} = 0$$

Por consiguiente, al evaluar los valores de  $\Delta H_{298}^{\circ}$  y  $\Delta C_p^{\circ}$  se puede calcular el  $\Delta H$  de la reacción a 513°K. Por lo que al sustituir los valores en la ecuación (1) obtenemos:

$$\Delta H_{513}^{\circ} = 0 + \int_{298}^{513} 0dT$$

$$\Delta H_{513}^{\circ} = 0$$

## 2.CALCULO DEL ΔS DE REACCIÓN DE LA METANÓLISIS DE PTE.

Para calcular el ΔS de una reacción a cualquier temperatura, se puede utilizar la siguiente relación:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ \frac{dT}{T} \quad (4)$$

Aquí,  $\Delta S_{298}^\circ$  es la entropía de reacción en el estado estándar a 298°K. Para la determinación del  $\Delta S_{298}^\circ$  se utilizó también el método de Benson por lo que, a partir de las estructuras de los compuestos utilizados para la entalpía, también se pueden utilizar para la entropía. Los datos utilizados para el cálculo fueron obtenidos de la tabla 7-4 y son los siguientes:

GRUPO	$S_{298}^\circ$
C-(O)(H) <sub>3</sub>	30.41
O-(C)(H)	29.07
O-(CO)(C)	8.39
CO-(C <sub>B</sub> )(O)	-
C <sub>B</sub> -(CO)	-
C-(C)(O)(H) <sub>2</sub>	9.8
C <sub>B</sub> -(H)	11.53

De la tabla anterior obtenemos que:

-Para el PTE la  $S_{298}^\circ = 160.24$  cal/mol-°K.

-Para el metanol  $S_{298}^\circ = 59.48$  cal/mol-°K.

-Para el TDM la  $S_{298}^\circ = 123.72$  cal/mol-°K.

-Para el etilenglicol la  $S_{298}^\circ = 77.74$  cal/mol-°K.

Para calcular el cambio de la entropía se utiliza la siguiente ecuación:

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i S_{298}^\circ(i) \quad (5)$$

Sustituyendo los valores de  $S_{298}^{\circ}$  en la ecuación (5) obtenemos lo siguiente:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = [(1)(123.72) + (2)(77.74) + (-1)(160.24) + (-2)(59.48)]$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 0$$

También se sabe que el  $\Delta C_p^{\circ} = 0$  por lo que al sustituir los valores en la ecuación (4), se tiene que:

$$\Delta S_{513}^{\circ} = 0 + \int_{298}^{513} 0 \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{513}^{\circ} = 0$$

### 3. CALCULO DEL $\Delta G$ DE REACCIÓN DE LA METANÓLISIS DE PTE.

Para calcular el  $\Delta G$  de una reacción a cualquier temperatura, se puede utilizar la siguiente relación:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T\Delta S_T^{\circ} \quad (6)$$

Sustituyendo los valores de entalpía y entropía calculados anteriormente en la ecuación (6) se obtiene:

$$\Delta G_{513}^{\circ} = 0 - T(0)$$

$$\Delta G_{513}^{\circ} = 0$$

La ecuación que relaciona la energía libre de Gibbs con la constante de equilibrio es la siguiente:

$$\ln K_T = \frac{\Delta G_T^{\circ}}{RT} \quad (7)$$



Con el valor del  $\Delta G_{s13}^{\circ}$ , y sustituyéndolo en la ecuación (7) se obtiene que:

$$K_{s13} = 1$$

Al obtener el valor de la constante de reacción para la metanólisis, se puede calcular la concentración de los componentes de la reacción en el equilibrio y poder determinar un valor teórico del grado de avance de la reacción a las condiciones establecidas para la depolimerización.

La ley de acción de masas, es la ecuación que relaciona la constante de equilibrio con las concentraciones en el equilibrio y se puede escribir de la siguiente manera:

$$K = \prod (x_i)^{\nu_i} \quad (8)$$

Además, existe una variable denominada coordenada de reacción ( $\varepsilon$ ), que caracteriza la extensión o avance a que llega una reacción; a la coordenada de reacción  $\varepsilon$  se le han dado varios nombres diferentes, tales como: grado de avance, grado de reacción y variable de progreso (31). La ecuación que define los cambios de  $\varepsilon$  con respecto a los cambios en el número de moles de los compuestos presentes en la reacción química es la siguiente:

$$\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon \quad (9)$$

o

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \varepsilon \quad (y = 1, 2, \dots, N) \quad (10)$$

Por lo tanto, la fracción molar  $x_i$  de los componentes presentes se relacionan con  $\varepsilon$  por medio de la ecuación:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \nu_i \varepsilon}{n_0 + \nu \varepsilon} \quad (11)$$

Con las ecuaciones anteriores, se puede obtener las concentraciones en el equilibrio de nuestra reacción y establecer el avance de la misma.

Para calcular el avance de reacción de la metanólisis se considera que a partir de la reacción mostrada arriba, se considera a  $n = 1$ , por lo que la reacción queda:



donde:      A = Poli-(terefalato de etileno), PTE.  
              B = Metanol.  
              C = Tereftalato de dimetilo, TDM.  
              D = Etilenglicol.

Las moles iniciales de los componentes en la reacción de metanólisis es la siguiente:

$$\begin{aligned} n_A &= 0.59 & n_B &= 10.9375 \\ n_C &= 0 & n_D &= 0 \end{aligned}$$

Por consiguiente el numero de moles totales iniciales en la reacción es:

$$n_0 = 11.5275$$

Con los valores anteriores y sabiendo que  $v$  es igual a 0 se sustituyen en la ecuación (11) obtenemos:

$$\begin{aligned} x_A &= \frac{0.59 - \varepsilon}{11.5275} & x_B &= \frac{10.9375 - 2\varepsilon}{11.5275} \\ x_C &= \frac{\varepsilon}{11.5275} & x_D &= \frac{2\varepsilon}{11.5275} \end{aligned}$$

Con las relaciones anteriores, se sustituyen en la ecuación (8) y se obtiene:

$$K = \frac{\left(\frac{\epsilon}{11.5275}\right)\left(\frac{2\epsilon}{11.5275}\right)^2}{\left(\frac{0.59-\epsilon}{11.5275}\right)\left(\frac{10.9375-2\epsilon}{11.5275}\right)^2} = 1$$

Simplificando la ecuación anterior y reordenándola obtenemos que:

$$8\epsilon^3 - 46.11\epsilon^2 + 145.4414\epsilon - 70.58105 = 0$$

Resolviendo la ecuación anterior se tiene que el valor de  $\epsilon$  es:

$$\epsilon = 0.5817559$$

Con el valor de  $\epsilon$  se sustituye en las relaciones de composición para cada componente y se obtienen las fracciones de cada componente en el equilibrio para la reacción de metanólisis obteniéndose lo siguiente:

$$x_A = 7.15168 \times 10^{-4}$$

$$x_B = 0.84788$$

$$x_C = 0.0504$$

$$x_D = 0.10093$$

Como podemos observar, prácticamente todo el PTE se ha transformado a TDM y etilenglicol, quedando solamente una fracción muy pequeña del plástico.

Por otro lado, si consideramos que para la reacción  $n = 2$ , la ecuación que se obtiene es la siguiente:



Para la reacción anterior tenemos que las moles iniciales de cada componente son:

$$n_A = 0.33632$$

$$n_B = 10.9375$$

$$n_C = 0$$

$$n_D = 0$$

y por consiguiente, el número de moles totales iniciales es:

$$n_0 = 1127382$$

Con los datos anteriores y sabiendo que para esta reacción  $\nu$  también es igual que 0, al sustituirlos en las relaciones de las fracciones se obtiene que:

$$x_A = \frac{0.33632 - \varepsilon}{11.27382} \qquad x_B = \frac{10.9375 - 4\varepsilon}{11.27382}$$
$$x_C = \frac{2\varepsilon}{11.27382} \qquad x_D = \frac{3\varepsilon}{11.27382}$$

Con las relaciones anteriores, se sustituyen en la ecuación (8) y se obtiene:

$$K = \frac{\left(\frac{2\varepsilon}{11.27382}\right)^2 \left(\frac{3\varepsilon}{11.27382}\right)^3}{\left(\frac{0.33632 - \varepsilon}{11.27382}\right) \left(\frac{10.9375 - 4\varepsilon}{11.27382}\right)^4} =$$

Simplificando la ecuación anterior y reordenándola obtenemos que:

$$364\varepsilon^5 - 2886.097\varepsilon^4 + 12429.0709\varepsilon^3 - 24798.49\varepsilon^2 + 21351.953\varepsilon - 4813.1005 = 0$$

Resolviendo la ecuación anterior se tiene que el valor de  $\varepsilon$  es:

$$\varepsilon = 0.336265$$

Al igual que la vez anterior, el valor de  $\varepsilon$  se sustituye en las relaciones de composición para cada componente y se obtienen las fracciones de cada componente en el equilibrio para la reacción de metanólisis obteniéndose lo siguiente:

$$x_A = 4.8785 \times 10^{-6} \qquad x_B = 0.850859$$
$$x_C = 0.059654 \qquad x_D = 0.08948$$

Como se puede observar, en este caso también el PTE reacciona todo para convertirse en TDM y glicoles, obteniéndose un avance de reacción arriba del 90%.

Con los resultados anteriores, teóricamente se espera una buena conversión experimental a partir de las condiciones establecidas para la reacción.