



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

INGENIERÍA QUÍMICA – METRIALES (POLÍMEROS)

Estudio y valoración del reciclaje químico del poli (tereftalato de etileno), PET

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

LUIS FERNANDO ALCOCER MÁRQUEZ

TUTOR:

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

México, Ciudad de México

Agosto 2017



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 esta 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 ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Eduardo Vivaldo Lima
SECRETARIO: Dr. Alberto Rosas Aburto
VOCAL: Dr. Mikhail Zolotukhin
1^{ER} SUPLENTE: Dr. Joaquín Palacios Alquisira
2^{DO} SUPLENTE: Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Química, Edificio E, Laboratorio 212

TUTOR DE TESIS:

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

Agradecimientos

A la Facultad de Química de la UNAM, por todos los recursos que nos da para tener una formación profesional de muy alto nivel.

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto.

A la empresa y su personal, al Dr. Luis Haime, Q. Pablo Turatti y M. en C. Juan Manuel Robledo. También a las Ing. Cecilia Rodríguez e Ing. Adriana Ávila por toda la ayuda brindada.

Gracias a mi familia por darme siempre todo su apoyo. A mis padres por todo el amor que me dan, por su dedicación, por la guía que me han brindado durante toda la vida.

A mis amigos que siempre estuvieron allí cuando los necesité, gracias por brindándome su apoyo, compañía, tiempo y muchas alegrías, haciendo que la carrera fuera mucho más interesante. Gracias por su amistad.

Gracias al grupo de trabajo del laboratorio que se convirtieron en una familia, a Faby, Ema y Fer que siempre estuvieron allí para apoyarme. A Hugo y Miguel quienes me apoyaron durante toda la experimentación.

Gracias a mi gran amigo Gerardo Ramírez, quien me brindó mucha ayuda en la corrección de mi tesis, pero sobre todo gracias por la compañía y amistad.

A mi director de tesis, el Dr. Modesto Javier Cruz Gómez, por todo el apoyo y tiempo que me dedicó durante el desarrollo del trabajo, por sus opiniones, observaciones y aclaraciones que me expresó.

Al Dr. Néstor Noé López Castillo †, quien me apoyó al inicio del proyecto, brindándome toda su ayuda, opiniones y sugerencias.

A todos, Gracias.

Índice

Capítulo 1. Introducción	13
Justificación	15
Objetivo principal	15
Objetivos secundarios	16
Resultados esperados:	16
Hipótesis:	16
Capítulo 2. Marco Teórico	17
2.1. Residuos sólidos	17
2.1.1. <i>Disposición final de los RSU</i>	21
2.1.1.1. <i>Tiradero a cielo abierto</i>	21
2.1.1.2. <i>Rellenos sanitarios</i>	22
2.1.1.3. <i>Incineración</i>	23
2.2.1. <i>Plastificantes</i>	27
2.3. Reciclaje de plásticos	28
2.3.1. <i>Reciclaje primario</i>	30
2.3.2. <i>Reciclaje secundario</i>	32
2.3.3. <i>Reciclaje terciario</i>	32
2.3.3.1. <i>Vía térmica</i>	33
2.3.3.2. <i>Vía química</i>	35
2.3.4. <i>Reciclaje cuaternario</i>	36
2.4. Reciclaje del poli (tereftalato de etileno)	38
2.4.1. <i>Poliésteres y el PET</i>	38
2.4.2. <i>Reciclaje del PET</i>	42
2.4.2.1. <i>Reciclaje mecánico del PET</i>	44
2.4.2.2. <i>Reciclaje químico del PET</i>	45
2.4.2.2.1. <i>Aminólisis</i>	46
2.4.2.2.2. <i>Amonólisis</i>	46
2.4.2.2.3. <i>Metanólisis</i>	46
2.4.2.2.4. <i>Hidrólisis</i>	47
2.4.2.2.5. <i>Glicólisis</i>	50

2.4.2.2.6.	<i>Extendedores de cadena</i>	50
	Capítulo 3. Antecedentes	51
3.1	Metanólisis del poli (tereftalato de etileno)	51
3.1.1	<i>Determinación de condiciones de reacción de la metanólisis del PET.</i>	51
3.1.3	<i>Resultados de la producción del plastificante con tereftalato de dimetilo.</i>	55
3.2	Hidrólisis del poli (tereftalato de etileno)	57
3.2.1	<i>Determinación de condiciones de reacción de la hidrólisis neutra del PET</i>	57
3.2.2	<i>Obtención de plastificante a partir del TPA</i>	58
3.2.3	<i>Resultados de la producción del plastificante</i>	60
	Capítulo 4. Experimentación y resultados	61
4.1	Glicólisis del poli (tereftalato de etileno)	61
4.1.1	<i>Análisis y resultados de glicólisis.</i>	64
4.1.2	<i>Hidrólisis alcalina del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.</i>	68
4.1.2.1	<i>Análisis y resultados de hidrólisis alcalina del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.</i>	71
4.1.3	<i>Hidrólisis ácida del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.</i>	73
4.1.3.1	<i>Análisis y resultados de hidrólisis ácida del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.</i>	75
4.1.4	<i>Hidrólisis neutra del tereftalato del bis – 2 – hidroxietileno.</i>	77
4.1.4.1	<i>Análisis y resultados de hidrólisis neutra del BHET.</i>	81
4.1.5	<i>Remoción de pigmentación verde de botellas de PET.</i>	83
4.1.5.1	<i>Análisis y resultados de la remoción de pigmentación verde de botellas de PET.</i>	88
4.1.6	<i>Producción de plastificante con ácido tereftálico.</i>	90
4.1.6.1	<i>Análisis y resultados de producción de plastificante con ácido tereftálico</i>	92
4.2	Producción de resina poliéster insaturada usando tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.	93
4.2.1	<i>Análisis y resultados de pruebas mecánicas de la resina poliéster insaturada.</i>	98
4.3	Transesterificación del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.	98
4.3.1	<i>Resultados de la transesterificación del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.</i>	102
	Conclusiones	105

Bibliografía	109
ANEXO A	I
ANEXO B	XIII
APÉNDICE A.....	XVIII
APÉNDICE B.....	XXII

Índice de Figuras

Figura 1. Composición de los RSU en México.....	18
Figura 2. Generación total de RSU en México.....	19
Figura 3. Generación de RSU per cápita en México.	19
Figura 4. Recuperación de residuos sólidos.	21
Figura 5. Código de identificación de plásticos para reciclaje.....	29
Figura 6. Reciclaje del plástico.....	30
Figura 7. Valor de productos en técnicas de reciclaje terciario.	33
Figura 8. Mecanismo general de degradación de polímero.....	34
Figura 9. Estructura química del poli (tereftalato de etileno), PET.	38
Figura 10. Proceso típico de producción de PET a partir de DMT y MEG.	40
Figura 11. Proceso típico de producción de PET a partir de TPA y MEG.	41
Figura 12. Demanda de plásticos en Europa por tipo de polímero.....	43
Figura 13. Procesos principales para el reciclaje mecánico del PET.....	44
Figura 14. Aminólisis del PET usando etanolamina.....	46
Figura 15. Amonólisis del PET en presencia de acetato de zinc.	46
Figura 16. Metanólisis del PET.....	47
Figura 17. Hidrólisis ácida del PET.	48
Figura 18. Hidrólisis alcalina del PET con NaOH y neutralización del producto con ácido.	49
Figura 19. Hidrólisis neutra del PET.....	49
Figura 20. Glicólisis del PET usando etilenglicol.	50
Figura 21. Mecanismo de formación de carbocatión con catalizador.	53

Figura 22. Producción del plastificante tereftalato de dioctilo a partir de tereftalato de dimetilo y 2 – etilhexanol.	53
Figura 23. Sistema de transesterificación.....	55
Figura 24. Sistema de destilación a vacío.....	55
Figura 25. Producción del plastificante tereftalato de dioctilo a partir de ácido tereftálico y 2 – etilhexanol.	59
Figura 26. Sistema de reacción para la producción de DOTP a partir de TPA. El sistema cuenta con una trampa para el agua que se va formando en la reacción.	60
Figura 27. Sistema de reacción de glicólisis, a) Glicólisis en reactor de vidrio a presión atmosférica, b) Glicólisis en reactor cerrado a presión.....	62
Figura 28. Espectro infrarrojo de a) BHET de Aldrich y b) BHET producido en reacción G-5.	65
Figura 29. Cromatogramas y espectro de masas del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno a) muestra de BHET de Aldrich, b) muestra de BHET de reacción G-5.	66
Figura 30. Oxidación del p-xileno para producir ácido tereftálico.	68
Figura 31. Hidrólisis alcalina del BHET.....	69
Figura 32. Cromatograma de TPA, a) TPA industrial, b) TPA de hidrólisis alcalina H-bás 6.72	
Figura 33. Espectro infrarrojo de: a) TPA de hidrólisis alcalina de reacción H-bás 6 y b) TPA industrial.....	73
Figura 34. Reactor utilizado en hidrólisis ácida y neutra del BHET.	74
Figura 35. Lavado y purificado del ácido tereftálico; a) producto obtenido después de la reacción; b) TPA filtrado; c) producto tras 3 lavados con soluciones ácidas y alcalinas; d) TPA final.	75
Figura 36. Espectro infrarrojo de TPA de hidrólisis ácida H-áci 1.....	76
Figura 37. Cromatograma y espectro de masas de TPA de H-áci 1 e identificación del compuesto.....	77
Figura 38. Espectro infrarrojo de TPA de hidrólisis neutra H-neu 9.....	82
Figura 39. Cromatograma y espectro de masas de TPA de hidrólisis neutra H-neu 8.	82
Figura 40. Espectros infrarrojos de a) BHET de GV-8, con correlación de 0.9193 respecto a BHET de Aldrich, y b) TPA de H-básV 2, con correlación de 0.8316 respecto a TPA industrial.....	89
Figura 41. Cromatogramas de a) BHET de GV-8 y b) TPA de H-básV 3.	90

Figura 42. Sistema de reacción de esterificación para la producción de la resina poliéster.....	95
Figura 43. Reacción de esterificación para la producción de resina poliéster.	96
Figura 44. Probetas de UPR curada para pruebas mecánicas.	97
Figura 45. Curado de la resina poliéster insaturada.....	97
Figura 46. Transesterificación del BHET con 2 – etilhexanol para producir DOTP y MEG.	100
Figura 47. a) Sistema de reacción de DOTP con BHET, b) trampa de recolectado de MEG con agua.	101
Figura 48. Espectro infrarrojo de DOTP obtenido a partir de la transesterificación de BHET	103
Figura 49. Cromatograma de DOTP producido a partir de la transesterificación de BHET.	104
Figura 50. Glicólisis G-5, rampa de calentamiento.....	II
Figura 51. Hidrólisis neutra del BHET H-neu4, rampa de calentamiento.....	IV
Figura 52. Producción de DOTP a partir de TPA, rampa de calentamiento.	VI
Figura 53. Producción de DOTP a partir de BHET, rampa de calentamiento.	VIII
Figura 54. Producción de UPR a partir de BHET de reacción G-5, rampa de calentamiento.X	
Figura 55. Número ácido de la resina poliéster insaturada.	XI
Figura 56. Deformación de la resina poliéster insaturada curada en función del esfuerzo.....	XII
Figura 57. Espectro infrarrojo, cromatograma y espectro de masas de G-1.	XIII
Figura 58. Espectro infrarrojo, cromatograma y espectro de masas de G-2.	XIV
Figura 59. Espectro infrarrojo, cromatograma y espectro de masas de G-3.	XV
Figura 60. Espectro infrarrojo, cromatograma y espectro de masas de G-4.	XVI
Figura 61. Espectro infrarrojo, cromatograma y espectro de masas de G-5.	XVII
Figura 62. Temperatura de fusión del oligómero de PET en función de número de unidades repetitivas.....	XIX
Figura 63. Constante de equilibrio de policondensación K a 262°C como función de $1-P_e$ donde P_e = conversión.....	XX

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación de residuos.....	18
Tabla 2. Factores en la generación de residuos sólidos urbanos.....	20
Tabla 3. Problemas de la generación de desechos.	20
Tabla 4. Características requeridas de un relleno sanitario.	22
Tabla 5. Ventajas y desventajas de la incineración de residuos sólidos.	23
Tabla 6. Generalidades de los materiales plásticos.....	24
Tabla 7. Clasificación de polímeros.	25
Tabla 8. Temperatura de transición vítrea de polímeros comunes.	26
Tabla 9. Características y grupos de plastificantes.....	27
Tabla 10. Plastificantes comunes y su uso comercial.....	28
Tabla 11. Métodos de separación de residuos sólidos.	29
Tabla 12. Esquema cinético de oxidación de hidrocarburos.....	31
Tabla 13. Ventajas y desventajas de la pirólisis.	35
Tabla 14. Reciclaje químico en compañías.....	36
Tabla 15. Partes de un incinerador de residuos.....	37
Tabla 16. Reacciones para sintetizar ésteres.	38
Tabla 17. Propiedades del PET.	39
Tabla 18. Comparación de algunas propiedades de PET virgen y PET reciclado.	45
Tabla 19. Variación de temperatura de reacción de metanólisis.....	52
Tabla 20. Variación de tiempo de reacción de metanólisis.....	52
Tabla 21. Variación de la cantidad de catalizador de metanólisis.	52
Tabla 23. Valores de calidad del plastificante.	56
Tabla 24. Variación de temperatura de reacción de hidrólisis neutra del PET.	58
Tabla 25. Variación de tiempo de reacción de hidrólisis neutra del PET.	58
Tabla 26. Valores de calidad del plastificante producido a partir de TPA.....	60
Tabla 27. Variación de temperatura de reacción de glicólisis.....	63
Tabla 28. Variación de tiempo de reacción de glicólisis.....	63
Tabla 29. Reacciones de glicólisis, variación de Temperatura, presión, catalizador y concentración de PET.....	64
Tabla 30. Temperatura de fusión del BHET.....	65
Tabla 31. Variación del tiempo de reacción de la hidrólisis alcalina del BHET.	70

Tabla 32. Variación de cantidad de NaOH de la hidrólisis alcalina del BHET.	70
Tabla 33. Solución de HCl utilizada para el lavado del producto y obtener TPA.	70
Tabla 34. Reacción de hidrólisis ácida del BHET.....	74
Tabla 35. Variación de temperatura de reacción de hidrólisis neutra del BHET.....	79
Tabla 36. Efecto del catalizador en hidrólisis neutra del BHET.	79
Tabla 37. Variación del tiempo de reacción de hidrólisis neutra de BHET.....	80
Tabla 38. Efecto de la concentración inicial de BHET en la hidrólisis neutra.	80
Tabla 39. Comparación de tratamientos al BHET inicial.	80
Tabla 40. Parámetros de solubilidad de disolventes utilizados.	84
Tabla 41. Remoción de pigmentos mediante solventes.	84
Tabla 42. Comparación cualitativa de los procedimientos A, B y C.	86
Tabla 43. Variación de carbón activado para la remoción de pigmentos con el procedimiento "C"	86
Tabla 44. Hidrólisis alcalina del BHET de color.	87
Tabla 45. Hidrólisis neutra de BHET de color.	87
Tabla 46. Temperatura de fusión de BHET obtenido de botellas verdes de PET.....	90
Tabla 47. Caracterización del DOTP producido con TPA de H-neu 10.	92
Tabla 48. Glicólisis del PET para hacer el slurry para la reacción de esterificación.	94
Tabla 49. Esterificación del MA, PET y slurry para producir el poliéster.....	95
Tabla 50. Composición de UPR.....	96
Tabla 51. Resultados de pruebas mecánicas a UPR comerciales (P-27, P-72 y PP-70x60) y UPR producido en el laboratorio.	98
Tabla 52. Caracterización del DOTP producido con BHET.....	102
Tabla 53. Glicólisis G-5, rampa de calentamiento.....	I
Tabla 54. Hidrólisis neutra del BHET H-neu4, rampa de calentamiento.....	III
Tabla 55. Producción de DOTP a partir de TPA, rampa de calentamiento.	V
Tabla 56. Producción de DOTP a partir de BHET, rampa de calentamiento.	VII
Tabla 57. Producción de UPR a partir de BHET de reacción G-5, rampa de calentamiento. IX	
Tabla 58. Número ácido de la resina poliéster insaturada.....	XI
Tabla 59. Degradación térmica del PET y sus productos.....	XVIII
Tabla 60. Entalpías asociadas con los reactivos y productos para la reacción de formación de agua involucrando etilenglicol y ácido tereftálico.	XX

Tabla 61. Etapas de reacción de polimerización del etilenglicol con ácido tereftálico.....	XXI
Tabla 62. Propiedades requeridas para el cálculo de entalpía de reacción.	XXIII
Tabla 63. Constantes para el cálculo de calor específico de gas ideal.	XXIV
Tabla 64. Constantes para el cálculo de calor específico de líquido.	XXIV
Tabla 65. Método de Benson.	XXV
Tabla 66. Método de Constantinou y Gani.....	XXV
Tabla 67. Método de Joback.	XXVI
Tabla 68. Método de Chickos.	XXVI
Tabla 69. Método de Goodman.	XXVII
Tabla 70. Principio de Estados Correspondientes.	XXVII
Tabla 71. Trayectoria hipotética de cada compuesto.	XXVIII
Tabla 72. Entalpía de reacción de transesterificación de BHET con 2 – etilhexanol.....	XXX

Abreviaturas

(AcO) ₂ Zn	Acetato de zinc
BHET	Siglas en inglés de tereftalato de 2-bis-hidroxietileno
DMT	Siglas en inglés de tereftalato de dimetilo
DBTO	Óxido de dibutilestaño
DOTP	Siglas en inglés de tereftalato de dioctilo
DP	Siglas en inglés de grado de polimerización
HDPE	Siglas en inglés de polietileno de alta densidad
LDPE	Siglas en inglés de polietileno de baja densidad
MA	Siglas en inglés de anhídrido maleico
MB	Método de Benson
MC	Método de Chickos
MCG	Método de Constantinou y Gani
MEG	Monoetilenglicol
MEKP	Siglas en inglés de peróxido de metiletilcetona
MG	Método de Goodman
MJ	Método de Joback
PA	Siglas en inglés de ácido ftálico
PEC	Principio de estados correspondientes
PET	Siglas en inglés de poli (tereftalato de etileno)
PP	Siglas en inglés de polipropileno
PS	Siglas en inglés de poliestireno
PTFE	Siglas en inglés de politetrafluoroetileno
PVC	Siglas en inglés de poli (cloruro de vinilo)
RME	Residuos de manejo especial
RP	Residuos peligrosos
RSU	Residuos sólidos urbanos
T _d	Temperatura de descomposición
T _g	Temperatura de transición vítrea
THF	Tetrahidrofurano
T _m	Temperatura de fusión
TPA	Siglas en inglés de ácido tereftálico
UPR	Siglas en inglés de resina poliéster insaturada

Capítulo 1. Introducción

El hombre es un ser que además de adaptarse a un medio ambiente, es capaz de modificarlo según sus propias necesidades. Es por ello que en lugares áridos y rocosos, podemos encontrar grandes ciudades donde el hombre hizo que circule el agua para llevar a cabo sus actividades, donde existen hogares con pasto verde y grandes hoteles con fuentes, donde la actividad humana es visible todos los días, las 24 horas del día; podemos encontrar grandes poblaciones en climas fríos, donde la nieve cubre los suelos la mayor parte del año y que a pesar de ello existen hogares, centros comerciales y hoteles con calefacción para la comodidad del hombre; ciudades situadas donde alguna vez hubieron lagos; islas hechas por el mismo hombre para poder vivir en ellas.

Son impresionantes los logros del ser humano a lo largo de su existencia: toda la tecnología que ha desarrollado para satisfacer sus necesidades, así como sus caprichos, la vasta cantidad de productos de distinta índole, la fácil comunicación entre ciudades que se encuentran a cientos de kilómetros de distancia, todo el conocimiento generado para el aprovechamiento del ser humano.

Uno de los grandes logros de ciencia y tecnología del ser humano es el desarrollo de materiales. Desde los principios de la humanidad se buscaron materiales con características específicas para llevar a cabo una actividad o para satisfacer alguna necesidad: desde las piedras utilizadas en la prehistoria para cortar pieles, crear armas e instrumentos de percusión; pasando por el uso de cerámicas para hacer recipientes y estatuillas; la utilización de metales y aleaciones para fabricar herramientas de arado, armas como la espada y hachas así como piezas ornamentales como lo son los collares, anillos y aretes. Sin embargo, existe un material de suma importancia en la historia del ser humano, un material que fue desarrollado y explotado apenas el siglo antepasado: el plástico.

Hoy en día, el plástico es un material muy utilizado debido a la gran versatilidad que tiene: puede ser duro, puede deformar varias veces su tamaño, puede ser fácilmente procesable, puede sintetizarse según las propiedades deseadas para cierta actividad. Debido a ello, muchos productos cotidianos son elaborados a partir de diferentes plásticos.

Sin embargo, esta facilidad de producción de tan maravilloso material puede traer varias consecuencias. Existen productos plásticos de uso y desecho con una vida de utilidad muy baja, ejemplo de ello son popotes, bolsas de supermercado, envolturas, vasos desechables, botellas, etcétera. Al haber tanta elaboración de estos productos desechables crea un problema de contaminación severa.

Actualmente, la contaminación es un problema grave que vivimos. El agua, la tierra y el aire, son los principales recursos que sufren de este problema. El ser humano, al satisfacer sus necesidades, afecta estos recursos vitales con desechos de distinto origen. Es por ello que surge la necesidad de generar procesos y alternativas para combatir dicho problema y así disminuir la contaminación que generamos al hacer nuestra vida más cómoda.

Es en las grandes ciudades donde hay un mayor consumo de productos, una mayor actividad humana y una mayor concentración de población; donde se produce la mayor cantidad de residuos y desechos. Por lo tanto, es en las ciudades donde existe mayor contaminación del aire, suelo y agua: arrojando los desechos indiscriminadamente a lagos, mares, ríos y valles. Y es por ello la importancia de generar alternativas para combatir la contaminación enfocadas a las ciudades.

El reciclaje es el proceso más utilizado en el combate de dicho problema generado por los asentamientos humanos. Consiste en la transformación de los desechos para obtener productos o materiales que puedan ser utilizados nuevamente. Existen diferentes medios para reciclar, uno de ellos es mediante la vía de transformación química. Como ejemplo la depolimerización de los plásticos.

Este trabajo de tesis consistió en explorar vías de reciclaje químico del poli (tereftalato de etileno), también conocido, por sus siglas en inglés, como PET. La razón es que el PET es uno de los seis grandes polímeros más producidos en el planeta y por la cantidad que se genera de este desecho es considerable. Con el reciclaje químico de este material, se puede producir plastificantes y resinas de valor comercial, además de ser favorable al medio ambiente ya que se reducen desechos, contaminación y los reactivos utilizados en la reacción son inocuos al ambiente y de bajo costo.

Justificación

La Ciudad de México es una de las aglomeraciones humanas más grandes del mundo, siendo la ciudad con mayor población de toda América. Por lo tanto, en esta ciudad se producen miles de toneladas de basura al día. La producción de PET de residuo en la Ciudad de México es considerable para su aprovechamiento. Por ello, se propone en este trabajo aprovechar dicho residuo para producir materia prima de un plastificante de valor comercial, lo cual sería beneficioso para el medio ambiente así como para empresas que se dediquen a la producción de dicho plastificante.

Objetivo principal

Realizar el reciclaje químico del poli (tereftalato de etileno), PET, basados en técnicas ya conocidas como la metanólisis, glicólisis e hidrólisis, para obtener la materia prima para la producción de plastificantes y resinas poliéster.

Objetivos secundarios

- Realizar la glicólisis del poli (tereftalato de etileno) para la producir tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno el cual pueda ser utilizado para sintetizar resinas poliéster insaturadas, con propiedades mecánicas comparables a las de resinas comerciales, así como para sintetizar ácido tereftálico de alta pureza.
- Realizar la hidrólisis ácida, alcalina y neutra del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno para la obtención de ácido tereftálico de alta pureza, el cuál pueda ser usado para producir un plastificante con parámetros de calidad comparables a la de un plastificante comercial.
- Realizar la transesterificación del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno con 2 – etilhexanol para producir un plastificante con propiedades comparables a las de una plastificante comercial.

Resultados esperados:

- 1) Encontrar condiciones de temperatura, presión, tiempo de reacción y cantidad de catalizador, para las reacciones de glicólisis del PET e hidrólisis del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.
- 2) Producir BHET que pueda utilizarse para sintetizar una resina poliéster insaturada con propiedades comparables a la de una resina comercial.
- 3) Producir ácido tereftálico que pueda utilizarse para sintetizar un plastificante con propiedades dentro de las normas de calidad estándar.

Hipótesis:

Con la serie de experimentos planeados se podrá reciclar el PET de post consumo para producir un plastificante que cumpla con los estándares requeridos de comercialización, así como resinas poliéster insaturadas con propiedades mecánicas comparables a las de resinas comerciales.

Capítulo 2. Marco Teórico

En este capítulo se presenta la información teórica necesaria para la realización de este trabajo. Primero se definirán los residuos sólidos, su composición, así como los daños que causan al medio ambiente y su disposición. Después se presentará información de los diferentes tipos de plásticos, su clasificación, composición, así como generalidades. Posteriormente se presentará el tema de reciclaje del plástico. Por último, se tratará el tema del reciclaje del poli (tereftalato de etileno), debido a que es el tema de investigación.

2.1. Residuos sólidos

En México, la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos define como residuos a “aquellos materiales o productos cuyo propietario o poseedor desecha y que se encuentran en estado sólido, líquido o gaseoso y que se contienen en recipientes o depósitos; que pueden ser susceptibles de ser valorizados o que pueden ser sujetos a tratamiento o disposición final conforme a lo dispuesto en la misma Ley” (LGPGIR, 2003). Los residuos se clasifican en tres grandes grupos según dicha Ley: residuos sólidos urbanos, residuos de manejo especial y residuos peligrosos (Tabla 1).

En la Ciudad de México se producen alrededor de 17,043 toneladas de residuos sólidos urbanos al día, siendo aproximadamente un 20% de los RSU generados en todo el país, siendo así la entidad federativa que más residuos sólidos urbanos genera en todo el país (INEGI, 2010) (SNIARN-SEMARNAT, 2013).

La composición principal de los RSU son los desechos de alimentos y jardinería, después siguen los productos de cartón, otros tipos de basura y en cuarto lugar, los desechos plásticos, constituyendo un 10.9% (SEDESOL, 2012) de los residuos sólidos urbanos (Figura 1).

Tabla 1. Clasificación de residuos.

Tipos de residuos y abreviación	Principales generadores	Ejemplos
Sólidos Urbanos (RSU)	Casas, hogares, establecimientos, vía pública, actividades domésticas.	Papel, cartón, plástico, vidrio, metales ferrosos, residuos de comida y jardines.
Peligrosos (RP)	Industria química, metalúrgica, automotriz, electrónica y servicios mercantiles.	Poseen alguna característica CRETIB (corrosividad, C; reactividad, R; explosividad, E; toxicidad, T; inflamabilidad, I, o biológico-infeccioso, B). Productos químicos, pinturas, solventes, ácidos, bases.
De Manejo Especial (SME)	Procesos productivos y producidos por grandes generadores de RSU.	Residuos de actividades primarias, de servicios de salud (excluyendo biológicos-infecciosos), de y demolición, de transporte, de la industria informática, lodos y rocas.

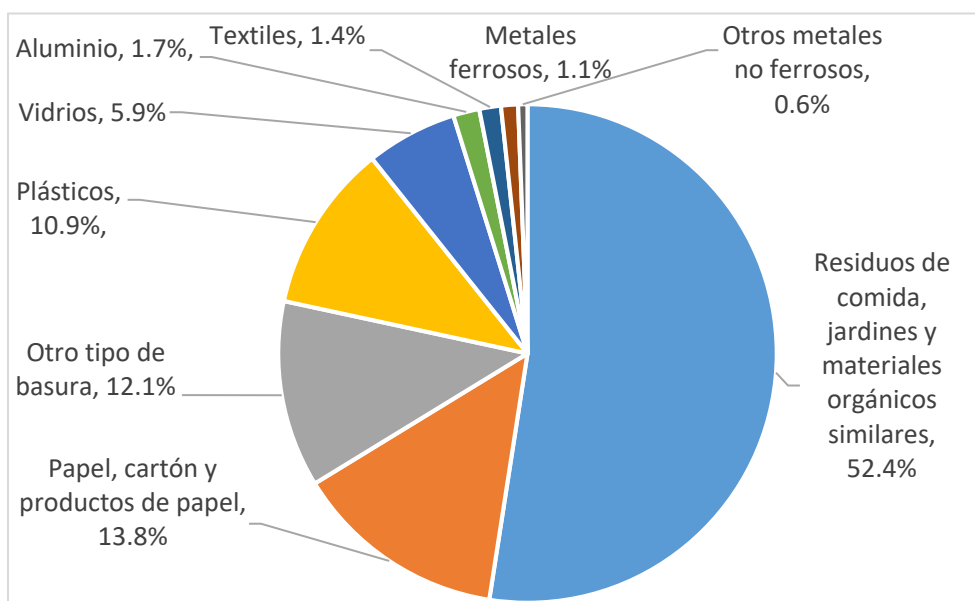


Figura 1. Composición de los RSU en México.

*Nota: Porcentaje en peso.

Entre 1997 y 2012, se observó un crecimiento del 43.8% de generación de RSU (SEDESOL, 2013) pasando de 29.3 millones de toneladas hasta 42.1 millones de toneladas anuales (Figura 2). Este aumento de RSU está ligado principalmente con el crecimiento de la población, el desarrollo industrial y tecnológico de los asentamientos, así como por los cambios de costumbres en el consumo de productos. Esta última razón es de gran importancia ya que los RSU generados por cada habitante también han aumentado (SEDESOL, 2013) (Figura 3).

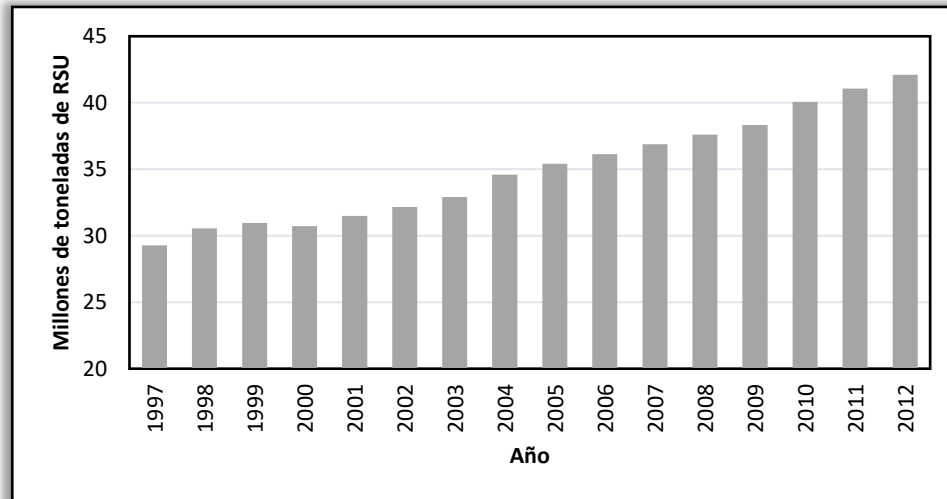


Figura 2. Generación total de RSU en México.

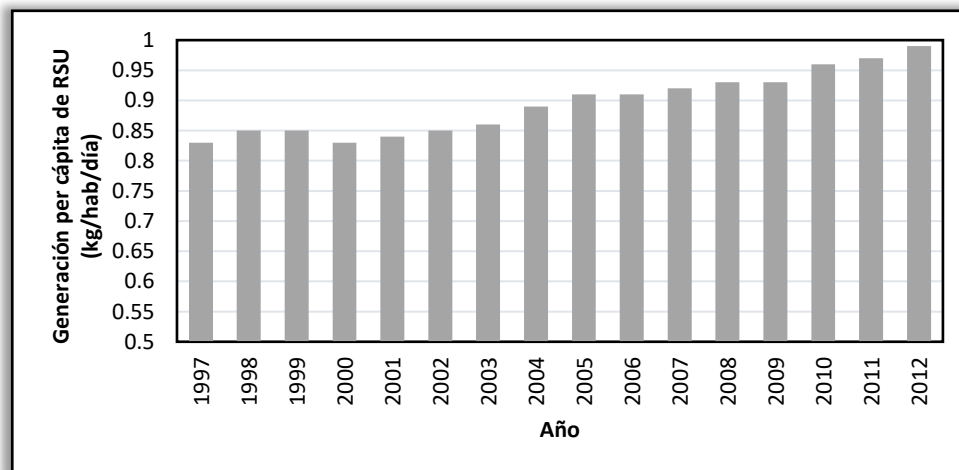


Figura 3. Generación de RSU per cápita en México.

En la Tabla 2 se pueden visualizar los principales factores en la generación de RSU (López Castillo, 1995).

Todos los desechos generados de cualquier forma traen consigo afectaciones al mismo ser humano, así como al medio ambiente (Tabla 3) y trae graves consecuencias de diferentes aspectos (Centro de Estudios Sociales y de Opinión Pública, 2012).

Por esta razón, es indispensable evitar un mal manejo de los desechos ya que la falta de control de residuos sólidos expone a la población a diversas enfermedades, ya sea por contacto directo con la basura o indirectamente como lo

es la descomposición orgánica de contaminación de agua, aire, alimentos o incluso enfermedades transmitidas por fauna urbana (perros, gatos, ratas, aves, insectos).

Tabla 2. Factores en la generación de residuos sólidos urbanos.

Factor	Razón
Nivel de vida de la población	Una población con mayor nivel suele consumir mayor cantidad de productos para satisfacer sus necesidades generando más desechos.
Costumbre de los habitantes	Algunas poblaciones reutilizan productos generando menos basura, mientras que en otras, existe un mayor consumo de bienes con un tiempo de vida corto.
Estación del año	Existe un aumento de basura en zonas turísticas en periodos vacacionales (Ambientum, 2003). Otro ejemplo es la generación de hojas de árbol, aumentando en otoño cuando algunos árboles tiran sus hojas.
Tamaño de la población	Los asentamientos con mayor cantidad de habitantes generan una mayor cantidad de basura.
Educación ambiental	Promueve una mayor conciencia ambiental y ayuda a disminuir la generación de residuos

Tabla 3. Problemas de la generación de desechos.

Problemática	Ejemplos
Sanitaria	Contaminación bacteriana. Proliferación de animales transmisores de enfermedades.
Social	Deterioro del entorno. Compra/venta de residuos que convierten las regiones más pobres en vertederos.
Ambiental	Sobreexplotación de recursos naturales. Deterioro del paisaje. Contaminación del suelo, agua y aire. Mayor riesgo de incendios. Alteración en los ciclos de vida de especies animales. Enfermedades o muerte en seres vivos. Bioacumulación de sustancias en especies que pasan a la cadena trófica y llegan hasta nosotros. Aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero.
Económica	Alta inversión en la gestión de los residuos y su mantenimiento. Costos de descontaminación y restauración de espacios. Despilfarro de posibles materias primas no utilizadas. Pérdida de valor económico del suelo.

(Educación ambiental, residuos y reciclaje, 2013).

Por esta problemática que traen los residuos urbanos, es necesario tomar acciones para combatirla y de esta manera, tanto la sociedad como el medio ambiente se verán beneficiados.

2.1.1. Disposición final de los RSU

La disposición final de residuos es la acción de depositar o confinar de manera permanente los residuos en sitios e instalaciones con características adecuadas para prevenir su liberación al ambiente evitando así afectaciones de salud de la población y al medio ambiente. Existen diversas formas de disposición de los residuos sólidos urbanos en México como: los rellenos sanitarios, los tiraderos a cielo abierto, la incineración y el reciclaje (Figura 4).

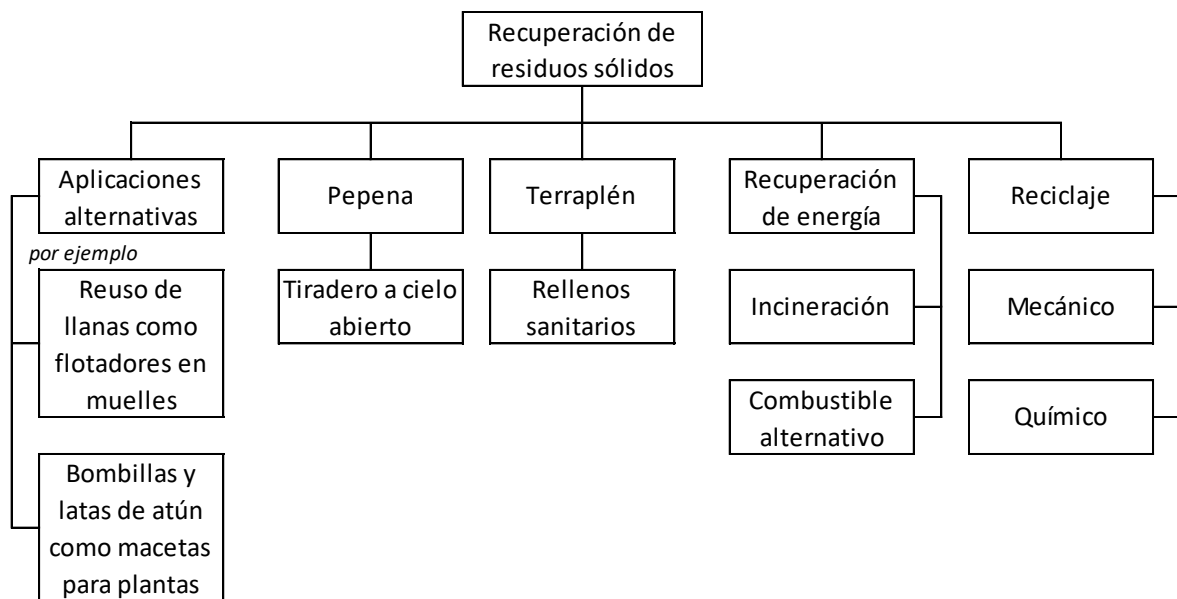


Figura 4. Recuperación de residuos sólidos.

2.1.1.1. Tiradero a cielo abierto

Estos sitios de disposición final de los RSU no fueron planeados técnicamente. Básicamente, se tratan de grandes terrenos donde se depositan y acumulan residuos sólidos urbanos sin algún control sanitario, ambiental u operativo. Generalmente se encuentran cerca de asentamientos humanos, algún cuerpo de agua, carreteras y terrenos de características no adecuadas (CEMPRE, Uruguay, 1998). Estos sitios son focos de contaminación ambiental que afectan la salud de los humanos, así como de la flora y fauna.

En los tiraderos a cielo abierto se llevan a cabo actividades como la pepena que consiste en la clasificación de los residuos en sus diferentes componentes. Esta actividad, además de no ser una técnica eficiente de aprovechamiento de los desechos, genera una problemática social: los grupos de pepenadores se oponen a cualquier alternativa encaminada a mejorar las técnicas de disposición final, así como a la clausura y saneamiento de este tipo de tiraderos, principalmente por el temor a perder su única fuente de trabajo (SEDESOL, 2001).

2.1.1.2. Rellenos sanitarios

El relleno sanitario (Tabla 4) es una instalación de ingeniería para la disposición de los RSU, diseñada para minimizar los impactos a la salud pública y al ambiente (NOM-083-ECOL, 96). Se trata de una disposición final de residuos sólidos urbanos en la tierra, a través de su confinamiento en capas cubiertas con materia inerte (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1989). Los residuos se distribuyen en camas de 20 a 30 cm de grosor compactadas en forma de celdas que deben cubrirse con capas de tierra de 15 a 20 cm compacta. Una vez que el relleno se sature, se cubre con una última capa de 40 a 60 cm de tierra (INAFED).

Tabla 4. Características requeridas de un relleno sanitario.

Finalidad	Soportar tránsito de vehículos.
	Permitir siembra de vegetación.
	Permitir drenes o canales superficiales.
	Permitir la realización de nivelaciones del terreno.
	Posible generación de nuevos asentamientos humanos.
Características necesarias	Localización: Cerca de un centro urbano principal para reducir costos de transporte y para que tenga una mayor vigilancia.
	Vías de acceso: Cerca de una vía principal para tener un fácil acceso.
	Condiciones hidrogeológicas: A una distancia de más de 2 m de mantos freáticos o aguas subterráneas.
	Vida útil: Lo suficientemente grande para un uso de más de cinco años.
	Material de cobertura: Debe ser abundante y fácil de extraer, si es posible, con baja permeabilidad y alta absorción de contaminantes.
	Conservación de recursos naturales: Alejado de fuentes destinadas al abastecimiento de agua.
	Condiciones climatológicas: Los vientos dominantes deben ir de la ciudad hacia el relleno o contar con vegetación en la periferia del relleno.

2.1.1.3. Incineración

La incineración es un proceso térmico que conduce a la reducción en peso y volumen de los residuos sólidos mediante la combustión controlada en presencia de oxígeno (SEDESOL, 2001). Los RSU se transforman en materiales sólidos, líquidos y gases que pueden ser manejados más fácilmente para su disposición final. El calor generado durante la combustión puede ser aprovechado como fuente de energía para el mismo proceso u otros usos como el calentamiento de agua o la generación de vapor de agua.

Para la incineración de RSU existen dos sistemas: el primero utiliza tecnologías como la del lecho fluidizado y la incineración mediante combustibles a partir de los residuos sólidos. Estas tecnologías aseguran una incineración más limpia y eficiente que el segundo sistema de incineración. El segundo es la incineración en masa, en la cual no es necesario la eliminación de elementos no combustibles ni la reducción del tamaño de los residuos (SEDESOL, 2001). En la Tabla 5 se muestran las ventajas y desventajas de la incineración de RSU.

Tabla 5. *Ventajas y desventajas de la incineración de residuos sólidos.*

Ventajas	Desventajas
-Reducción de hasta 90% del volumen de desechos.	-Se generan emisiones tóxicas a la atmósfera.
-Recuperación de energía calorífica.	-Contaminación de áreas cercanas a la incineradora.
-A veces es más económico que un relleno sanitario.	-Se requiere una inversión inicial alta.
-No depende de variaciones climáticas.	

2.1.1.4. Reciclaje

“Reciclar significa que todos los desechos y desperdicios que generamos en nuestras vidas se vuelvan a integrar a un ciclo natural, industrial o comercial, mediante un proceso cuidadoso que nos permita llevarlo a cabo de manera adecuada y limpia” (Aguilar Rivero y Salas Vidal, 1987).

Para llevar a cabo el reciclaje es necesario que exista una recolección diferenciada de la basura, así como la separación de materiales reciclables tales como vidrio, papel, cartón, metal, plásticos, llantas, textiles y electrónicos.

2.2. Plásticos

En la actualidad existen miles de materiales plásticos comerciales que se ofrecen en los mercados del mundo. Muy rara vez se encuentran propiedades idénticas entre dos polímeros a pesar de que el número de especies químicas para hacerlos es limitado. Sin embargo, se pueden proponer algunas generalidades de estos materiales (Tabla 6) (American Chemistry Council, 2005).

Tabla 6. Generalidades de los materiales plásticos

Generalidades de los materiales plásticos

-Bajo requerimiento energético para su procesado.

-El mayor volumen de plásticos manejados masiva y cotidianamente funden a menos de 200°C.

-Baja densidad.

Costo de transporte bajo.

-Posibilidad de hacer objetos complejos sin generar mucho residuo plástico.

-Coloreado en masa u no únicamente superficial.

-Gran cantidad de acabados de superficie.

-Excelentes aislantes térmicos y eléctricos.

-Disponibles en amplios intervalos de resistencia, flexibilidad y grados de dureza, así como resistencia química y a solventes.

Los plásticos, así como el hule, son materiales que están formados por polímeros. Estos últimos son moléculas de gran tamaño, o macromoléculas, cuya estructura está formada por unidades repetitivas de uno o varios monómeros.

Los polímeros son sintetizados a partir de la reacción de monómeros, un proceso llamado polimerización. La amplia variedad de este tipo de materiales y sus diversas propiedades, hacen que éstos puedan clasificarse de distintas maneras (Tabla 7).

Estas propiedades y características hacen de los plásticos materiales muy socorridos en la industria. Esto se debe a dos aspectos principales: la longitud de la cadena polimérica y la atracción que hay entre las macromoléculas. Generalmente, para que un plástico sea de interés comercial, es necesario que su longitud de cadena sea de alrededor de mil unidades repetitivas o mayor.

Tabla 7. Clasificación de polímeros.

Tipo de clasificación	Tipo de polímero
Origen	Natural, semi sintético, sintético
Estructura	Lineal, ramificado, entrecruzado
Cadena	Copolímero, homopolímero
Aplicación y propiedades físicas	Elastómeros, plásticos, fibras, resinas
Mecanismo de polimerización	Adición de cadena, condensación
Respuesta térmica	Termoplásticos, termofijos o termoestables
Cristalinidad	Cristalino, semi-cristalino, amorfo
Polaridad	Polar, no polar
Tacticidad	Isotáctico, sindiotáctico, atáctico
Uso	De comodidad, ingeniería y especialidad

El número de unidades repetitivas en una cadena polimérica es representado por el *grado de polimerización* (DP). Es así que el DP está estrechamente relacionado con su peso molecular. Las propiedades físicas de un polímero tienen una gran relación con la longitud de la cadena y las fuerzas de atracción entre ellas. Son los grandes tamaños de cadena quienes confieren el comportamiento mecánico y térmico al material. Entre mayor es la cadena polimérica, se tiene una mayor fuerza intermolecular en el polímero. Es así que entre mayor sea el DP, el polímero obtiene mejores propiedades mecánicas y térmicas (Balani et al., 2015).

En cuanto a las propiedades térmicas, la mayoría de los polímeros poseen una temperatura de fusión de los cristales del polímero (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g). La T_m es la temperatura a la temperatura de fusión de los dominios cristalinos de un polímero. Sucede cuando el polímero tiene cierta simetría, y pasa de un estado líquido desordenado a un donde puede acomodarse en un arreglo ordenado (O'dian, 2004). La T_g es la temperatura a la cual los dominios amorfos de un polímero asumen las propiedades características de un estado vítreo como fragilidad, dureza y rigidez. En la Tabla 8 se muestra la T_g de algunos polímeros (Mark, 1998 y Rodriguez et al., 2014).

Tabla 8. Temperatura de transición vítrea de polímeros comunes.

Polímero	T_g (°C)
Polietileno de alta densidad (HDPE)	-120
Polietileno de baja densidad (LDPE)	-133 a -103
Polipropileno (PP)	-7 a -10
Poliestireno (PS)	100
Poli (cloruro de vinilo) (PVC)	81 a 98
Politetrafluoroetileno (PTFE) (Teflón)	117
Poli (tereftalato de etileno) (PET)	60 a 85*
Nylon 6,6	50

*Nota: La T_g de PET grado botella es de aproximadamente 79°C.

Todos los polímeros que presentan ya sea T_g o T_m son denominados como polímeros *termoplásticos*. De este tipo de polímeros se hacen muchos productos de uso diario ya que son fáciles de procesar. Aquellos termoplásticos que por su bajo costo y masivos volúmenes de producción, así como por su facilidad de procesamiento se conocen como *commodities*, o genéricos. Sus aplicaciones están en las industrias del empaque, agrícola, arquitectónica y en algunas ocasiones en ingeniería. Como ejemplo podemos mencionar el PP, PVC, PS, PET entre otros.

No obstante, existen polímeros que por su estructura no presentan T_g o T_m y son conocidos como *termofijos* o *termoestables*. Este tipo de polímeros tiene una estructura entrecruzada, por lo que al ser calentado no se ablande o que llegue a fluir y en su lugar presentan una temperatura de degradación (T_d). Los polímeros termofijos tienen aplicaciones más específicas, consideradas como de *ingeniería*. Estos materiales suelen tener una vida útil mayor que la de los polímeros genéricos, es por ello que su producción comercial es en menor volumen. Entre los polímeros termofijos se encuentran los poliuretanos, resinas de melanina-formaldehído, urea-formaldehído, resinas poliéster, resinas fenólicas y resinas epóxicas (Dodiuk et al., 2013). Algunos ejemplos de sus aplicaciones son partes de automóviles, aviones, naves espaciales, calzado, muebles, acabados del hogar, entre otros.

Los productos plásticos comerciales se venden generalmente con aditivos, los cuales son sustancias que ayudan a mejorar las propiedades de un polímero. Algunos aditivos son: agentes reforzantes, plastificantes, pigmentos, colorantes y retardantes de flama.

2.2.1. Plastificantes

Los plastificantes son sustancias que de alguna manera abaten la rigidez de los materiales poliméricos, ya sea durante su procesamiento o posterior a él. Es así que para recubrimientos o películas, el plastificante funciona como un compuesto que da flexibilidad a la película, al hacerla menos rígida le da resistencia al impacto, y una más apreciable sensación al tacto; para un material elastomérico, hincha al elastómero reduciendo su rigidez, permitiendo que este sea procesado con menor torque o energía esto gracias a que abate su T_g o su T_m ; para otras aplicaciones, da un grado de flexibilidad deseada al polímero permitiendo su uso en un amplio intervalo de temperaturas y bajando el punto en que el polímero se hace quebradizo.

Un buen plastificante debe tener ciertos requerimientos para que su desempeño sea satisfactorio (Immergut y Mark, 1965), sin importar al grupo de plastificante al que pertenezca (Tabla 9).

Tabla 9. Características y grupos de plastificantes.

Características requeridas generales	Grupo de plastificante	Características por grupo de plastificante
Baja volatilidad	Externo	Mayor aplicación comercial
Estabilidad térmica		Permite una formulación flexible
Estabilidad a la luz		Baja presión de vapor
Sin olor		Interactúan con polímero mediante un solvente o por hinchamiento
Compatibilidad		
Eficiencia	Interno	Parte de la molécula polimérica
Permanencia		Es un monómero que copolimeriza en la estructura del polímero
Poder del solvente		

La mayor aplicación de los plastificantes de mayor uso comercial es en el PVC. Cerca del 90% de los plastificantes se usan para hacer del PVC, un polímero comúnmente rígido, en un polímero con gran flexibilidad. Esto es debido a la gran versatilidad de dicho polímero y sus excelentes propiedades: elevada resistencia a la abrasión, baja densidad, buena resistencia mecánica y al impacto, estable e inerte, es difícil que se queme, aislante eléctrico, fácil de procesar, resistente a la corrosión y es un polímero muy rentable. Los plastificantes más ampliamente utilizados comercialmente se mencionan en la Tabla 10.

Tabla 10. Plastificantes comunes y su uso comercial.

Plastificante	Uso
Ftalato de di-2-etilhexilo (DEHP)	Materiales de construcción y dispositivos médicos. (PVC)
Ftalato de dioctilo (DOP)	Alfombras, cubiertas de cuadernos, materiales de piso. (PVC)
Ftalato de di- <i>i</i> -octilo (DIOP)	Hules, poli (acetatos de vinilo), celulosa, PU y PVC.
Ftalato de di- <i>i</i> -decilo (DIDP)	Aislamiento de cables y alambres, zapatos, alfombras. (PVC)
Ftalato de diundecilo (DUP)	Revestimientos, techos, cableado y alambrado. (PVC)
Trimetiltato de trioctilo (TOTM)	Cables, entubado, mangueras, alambres y dispositivos médicos y PVC.
Adipato de di-2-etilhexilo (DEHA)	Películas de PVC para sellar alimentos.
Ésteres fosfatados	Plastificante de celulosa y nitrocelulosa, algunos sirven como retardantes a la flama.
Parafinas cloradas	Plastificante de PVC para tuberías y accesorios.
Tereftalato de dioctilo (DOTP)	Aplicación automotriz, suelos, mangueras y para plastificar PVC.

El tereftalato de dioctilo es un plastificante que tiene la ventaja de ser considerado más seguro que los plastificantes de cadena corta y que los plastificantes de tipo orto-ftalato. El DOTP es uno de los plastificantes libres de ftalatos más importantes en el mercado y por ello tiene un perfil toxicológico excelente.

2.3. Reciclaje de plásticos

El reciclaje de los plásticos se ha convertido en una industria bastante rentable en los últimos años. La presencia de plásticos en los RSU ha ido en incremento últimamente. Generalmente, los productos plásticos comerciales tienen una vida útil corta y se desechan en grandes volúmenes.

No todos los plásticos que se producen pueden ser reciclados. Es necesario que el polímero pueda ser fundido al aplicarle calor. Esta propiedad permite recuperar los materiales y volverlos a utilizar mediante procesos físicos simples como el calentamiento. Sin embargo, existen otros métodos para reciclar plásticos sin necesidad de que posean esta propiedad. Existen varios procesos previos al reciclaje de un material: Recolección de los residuos, almacenamiento, consolidación, transporte, identificación, separación, lavado y secado, triturado y compactado. La separación de residuos sólidos facilita el proceso de reciclaje (Aguado y Serrano, 1999). Es por ello que en muchos países se ha tomado la

medida de clasificar los RSU según del material del que estén fabricados, así como identificar los diferentes plásticos mediante códigos (Figura 5).

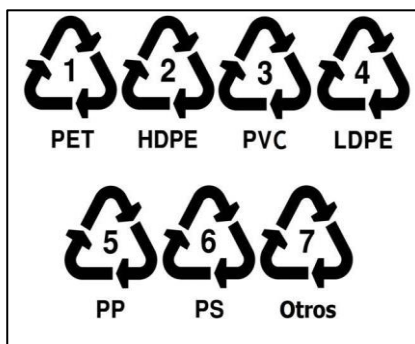


Figura 5. Código de identificación de plásticos para reciclaje.

A pesar de la codificación de materiales y de la identificación de basura, la basura suele estar mezclada y es necesario un proceso de separación para poder reciclar de mejor manera los plásticos (Figura 6). En la Tabla 11 se mencionan algunos métodos de separación de residuos (Tecnología de los Plásticos, 2011).

Tabla 11. Métodos de separación de residuos sólidos.

Método	Características
Por densidad	Hecha en tanques con líquidos. Eficiente para separar botellas de PET de sus tapas de PP. Aplicable industrialmente solo mediante el uso de hidrociclones.
Manual	Hecha por el ser humano. Bajo volumen separado. Separación específica eficiente.
Métodos ópticos	Altamente eficientes. Uso de UV o rayos X. Separa plásticos difíciles de distinguir entre sí. Alto costo.
Por fundido	Se aprovecha la diferencia de temperaturas de fundido de los plásticos.
Otros	Disolución selectiva, electrostáticos, electromagnéticos, criogénicos, abrasivos.

Existen varias formas del reciclaje de plásticos en los cuales se recuperan materiales o productos con el fin de conseguir algún beneficio de ellos. Los tipos de reciclaje son: primario, secundario, terciario y cuaternario.

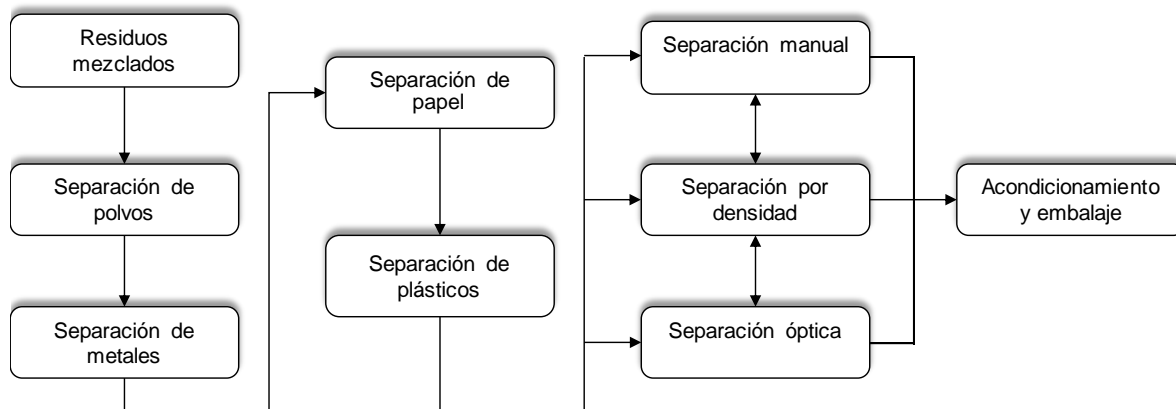


Figura 6. Reciclaje del plástico.

2.3.1. Reciclaje primario

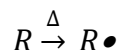
A este tipo de reciclaje también se le conoce como reciclaje de circuito cerrado, *in situ* o de reprocesamiento. En este tipo de reciclaje se aprovechan residuos de la misma línea de producción y con la misma aplicación a la que estaba inicialmente destinado el material (Arandes et al. 2014). Se realiza al reintroducir material de residuo de origen industrial generado durante la producción. El reciclaje primario no se lleva únicamente dentro de la misma planta. También puede realizarse fuera de ellas mediante su venta a terceros, por ejemplo, venta de botellas sin usar a otras fábricas de botellas para que puedan reprocesarlas a su gusto.

A pesar de que se trata de un proceso bastante simple, existen consideraciones para su aplicación. Reprocesar un plástico puede afectar sus características y hacer que el producto final no tenga las mismas propiedades que un producto hecho por materia virgen. Por ello, generalmente se mezcla el material virgen con el material de reciclaje para generar productos (Ospina-Restrepo, 2014).

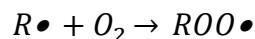
La mayor desventaja del reciclaje primario es la degradación termo-oxidativa que sucede al reprocesarlo. Al recalentar el plástico de reciclaje, es imposible remover el oxígeno el cual, junto con el calor utilizado para el reprocesamiento, da inicio a la degradación del polímero o incluso el entrecruzamiento del polímero (ocasionando que el polímero se haga rígido y difícil de reprocesar).

En esta reacción se forman radicales libres en presencia de oxígeno, los cuales reaccionan con el polímero formando hidroperóxidos inestables y otros radicales (Hawkins, 1964):

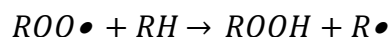
— *Degradación térmica:*



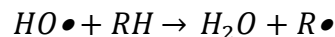
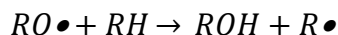
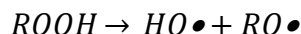
— *Degradación oxidativa:*



— *Propagación:*



El hidroperóxido que se forma es una molécula inestable que forma más radicales propagando la degradación oxidativa del plástico:



En la Tabla 12 se muestran todo el esquema cinético de oxidación de hidrocarburos, incluyendo agentes de iniciación de la degradación e inhibidores de la degradación.

Tabla 12. Esquema cinético de oxidación de hidrocarburos.

(1)	$RH + IN \rightarrow R\bullet$	Iniciación
(2)	$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$	
(3)	$ROO\bullet + RH \rightarrow ROOH + R\bullet$	Propagación
(4)	$ROOH \rightarrow RO\bullet + HO\bullet$	
(5)	$RO\bullet + RH \rightarrow ROH + R\bullet$	
(6)	$HO\bullet + RH \rightarrow H_2O + R\bullet$	
(7)	$ROO\bullet, RO\bullet, etc. \rightarrow \text{Productos inertes}$	Terminación
(8)	$ROO\bullet + AH \rightarrow ROOH + A\bullet$	Inhibición
(9)	$RO\bullet + AH \rightarrow ROH + A\bullet$	
(10)	$HO\bullet + AH \rightarrow H_2O + A\bullet$	
RH=Polímero IN=Iniciador AH=Inhibidor		

2.3.2. Reciclaje secundario

Es muy similar al reciclaje primario; no obstante, el material para reciclar es obtenido fuera de la industria, lugares como basureros urbanos, embalajes retornables, mezcla de residuos industriales o plásticos contaminados. La procedencia de estos residuos hace que el reciclaje de los plásticos sea más complicada pues el material puede estar demasiado contaminado, puede haber incompatibilidad entre plásticos, su composición varía mucho y pueden llegar a ser costosos los procesos de separación y purificación del material (López Castillo, 1995).

En este tipo de reciclaje, se agrupan los procesos físicos donde no hay una modificación de la estructura química del plástico o de su composición. Existe un tratamiento térmico donde los residuos plásticos son transformados nuevamente en pellets. Generalmente, los procesos de reciclaje secundario incluyen molienda, limpieza, extrusión, enfriamiento y almacenaje para comercializarlo en un futuro (Garzón- Bravo, 2016).

Para el reciclaje de polímeros que no pueden ser tratados térmicamente, tales como los termofijos y elastómeros, el reciclaje se enfoca en la reducción de tamaño del polímero para formar partículas que puedan ser usadas como carga de materiales compuestos.

Sin embargo, las propiedades de los polímeros reprocesados suelen disminuir como se explicó en el reciclaje primario. Es por ello que en el reciclaje secundario, suelen hacerse mezclas del plástico reprocesado con material virgen. Esto suele disminuir costos de producción pero con la desventaja de que, igualmente, las propiedades del producto serán inferiores que las de uno hecho a partir de material nuevo.

2.3.3. Reciclaje terciario

En el reciclaje terciario, los polímeros sufren una transformación química, es decir, cambian su estructura y forman nuevas moléculas que pueden ser similares

o diferentes a los monómeros que les dieron origen. Las técnicas para este reciclajes incluyen: la depolimerización química, descomposición térmica, pirólisis, gasificación, craqueo y reformación catalítica, e hidrogenación (Sharobem, 2010 y Aguado y Serrano , 1999). De estas técnicas, en la depolimerización química se recuperan productos de mayor valor, pero es necesario que la alimentación al proceso sea pura, sin que haya mezcla de plásticos de residuo. Mientras que en la pirólisis se recupera producto de baja calidad, pero tiene flexibilidad en la alimentación del proceso, es decir, puede haber mezcla de plásticos (Figura 7).

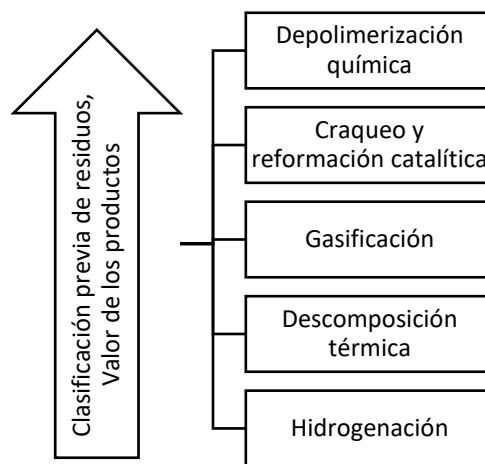


Figura 7. Valor de productos en técnicas de reciclaje terciario.

Existen dos vías para realizar el reciclaje terciario: la vía térmica y la química.

2.3.3.1. Vía térmica

La pirólisis se define como la descomposición química y térmica de las moléculas en ausencia de oxígeno. Para los desechos plásticos, la pirólisis puede proceder a bajas temperaturas (menores a 400°C) y altas temperaturas (mayores a 600°C), generalmente a presión atmosférica (Sharobem, 2010).

Los factores más importantes de la pirólisis son la temperatura, que determina la rapidez de descomposición y la estabilidad de los productos. y el tiempo de reacción; si es corto se favorece la formación de monómeros mientras que si es largo se favorece la formación de moléculas termodinámicamente más estables.

En la Tabla 13 se mencionan algunas ventajas y desventajas de este técnica de reciclaje (Agrowaste, 2014).

En la pirólisis de plásticos suceden varias reacciones complejas difíciles de describir, pero se pueden generalizar en reacciones principales de cadena y reacciones secundarias de cadena (Figura 8) (Sharobem, 2010). Los plásticos que más se reciclan por esta vía son los polímeros vinílicos tales como el PE, el PVC y el PS.

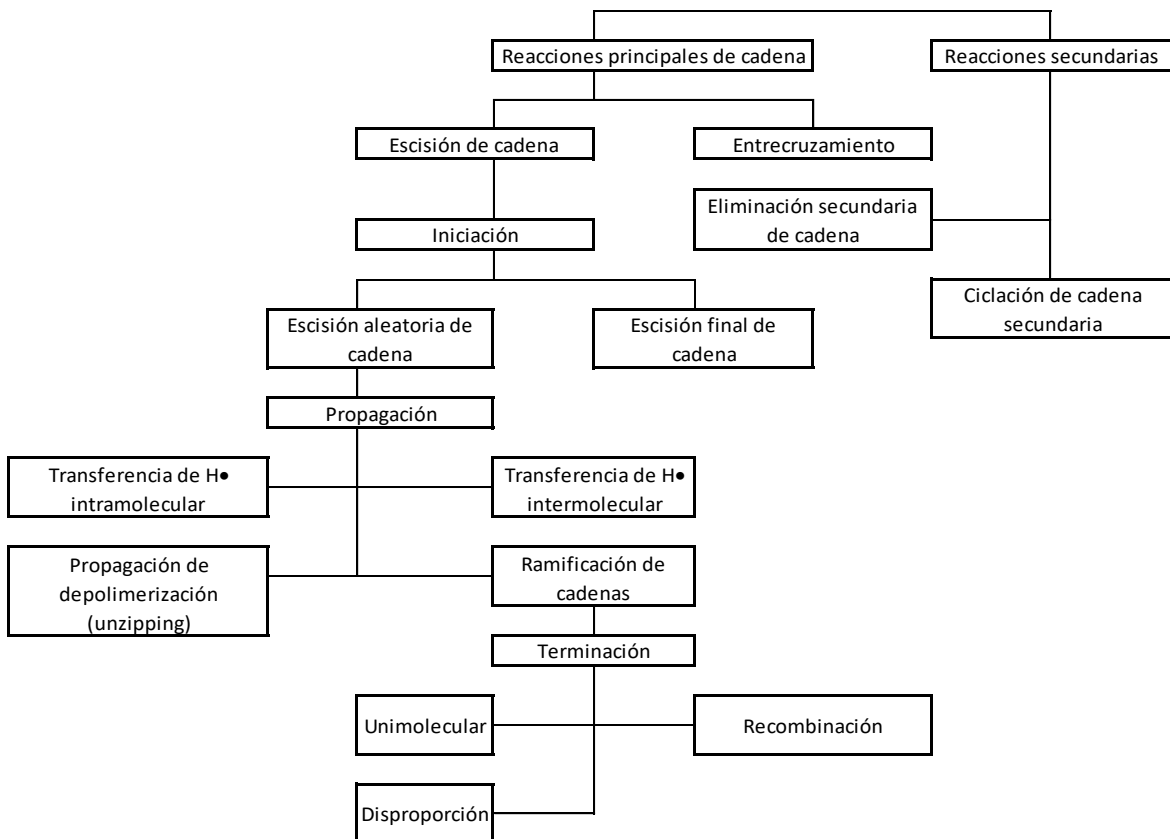


Figura 8. Mecanismo general de degradación de polímero.

Tabla 13. Ventajas y desventajas de la pirólisis.

Ventajas	Desventajas
Económicamente viable para la mayoría de los RSU.	Es necesario operar grandes volúmenes de residuos para que sea eficiente.
Reducción del volumen de residuos hasta un 90%.	Se debe trabajar con composiciones de RSU uniformes para tener un control adecuado.
No contamina al ser un proceso bastante controlado.	La separación de gases producidos es complicada.
Aprovechamiento de energía obtenida de gas aceite, carbón, etc.	El alto valor calorífico de los plásticos puede ser un inconveniente si se llega a rebasar la temperatura límite del horno o pirolizador, ya que puede dañarlo.
Recuperación de compuestos químicos. Recuperación de componentes metálicos.	Para evitar fluctuaciones en la temperatura, se disminuye la alimentación al horno, bajando el rendimiento del proceso. Los plásticos ocupan mucho volumen. Puede provocar goteos de materiales fundidos.

2.3.3.2. Vía química

El reciclaje químico se presenta generalmente en polímeros de condensación, ya que presentan grupos menos resistentes al ataque químico. Entre los plásticos que se reciclan por esta vía se encuentran los poliésteres, poliuretanos y poliamidas (NIIR Board of Consultants & Engineers, 2006). Los grupos funcionales de estos polímeros son susceptibles a su disociación por ataque de determinados agentes químicos. Según el agente utilizado puede llamarse como metanólisis, glicólisis, hidrólisis y aminólisis.

Durante años, varias compañías han reciclado químicamente productos fuera de especificación y es por ello que también apuntaron hacia los RSU (Tabla 12).

En la depolimerización de espumas de poliuretanos se utiliza la técnica de aminólisis, mediante el uso de aminas como dibutilamina, etanolamina, lactamas o aductos de lactama bajo presión y temperatura elevada (Behrendt y Naber, 2009).

Tabla 14. Reciclaje químico en compañías.

Compañía	Producto reciclado	Proceso	Producto recuperado
Luirgi-Zimmer AG	Alfombras de Nylon 6-6	Reacción catalizada con ácido	Caprolactama
DuPont Co.	Botellas de PET	Metanólisis	Tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (MEG)
Eastman Kodak Co.	Envolturas de PET	Metanólisis	DMT y MEG
Shell Chemical Co. /antes Goodyear	Productos diversos de poliéster	Glicólisis	Oligómeros de PET (2-10 unidades)

(Shelley et al, 1997 y Nikzad, 2000).

Existe también otro método de reciclaje de polímeros donde en vez de depolimerizar al plástico, utiliza unos compuestos conocidos como extendedores de cadena los cuales reaccionan con las cadenas poliméricas ocasionando que aumente el peso molecular y mejorando así propiedades tanto mecánicas como térmicas. Estos compuestos tienen dos o más sitios reactivos en su estructura, los cuales pueden reaccionar con grupos terminales de las cadenas poliméricas, uniéndolas e incrementando de esta manera su peso molecular (Bimestrel y Saron, 2012).

Algunos compuestos que generalmente se usan como extendedores de cadena de PET son los anhídridos y compuestos organofosforados (Cavalcanti et al., 2007).

2.3.4. Reciclaje cuaternario

El reciclaje cuaternario se centra en aprovechar la capacidad calorífica de los residuos, por ello este proceso también es conocido como valorización energética. Los polímeros, en especial las poliolefinas, liberan mucha energía al ser quemados, haciéndolos en muy buenos combustibles comparables a combustibles derivados del petróleo (Arandes et al, 2014).

En este proceso se incinera al polímero para reducir su volumen y aprovechar la energía de su combustión. El proceso cuenta con tres etapas principales: el

horno, un sistema de recuperación de energía y un sistema de limpieza de los gases de combustión (Tabla 15) (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2011). El calor que se libera en este proceso es utilizado de diferentes maneras:

- Calentar corrientes en procesos.
- Producción de vapor de agua.
- Producción de energía eléctrica.

Sin embargo, esta técnica de reciclaje también cuenta con los problemas técnicos con los que cuenta la pirólisis aunado con la producción de gases que contribuyen al efecto invernadero.

Tabla 15. Partes de un incinerador de residuos.

Objetivo	Responsabilidad del
Destrucción de masas orgánicas. Evaporación de agua. Evaporación de sales orgánicas y metales pesados volátiles. Producción de escoria potencialmente explotable. Reducción del volumen de los residuos.	Horno
Recuperación de energía aprovechable.	Sistema de recuperación de energía
Eliminación y concentración de materia inorgánica y metales pesados volátiles en residuos sólidos, como residuos de limpieza de gases de combustión o lodo del tratamiento de aguas residuales. Minimización de las emisiones a todos los medios.	Sistema de limpieza de los gases de combustión

El gas que se genera en mayor medida es el CO₂, sin embargo, dependiendo de las características del plástico dentro del incinerador así como de las variables del proceso, pueden generarse otros gases tóxicos como NO_x, SO_x, dioxinas y furanos. A pesar de ello, la incineración de residuos ya sea plásticos o sólidos urbanos, esta técnica se utiliza muy comúnmente debido a su fácil aplicación (SEDESOL, 2001).

2.4. Reciclaje del poli (tereftalato de etileno)

2.4.1. Poliésteres y el PET

Los poliésteres están dentro de los polímeros sintéticos más versátiles de modo que pueden encontrarse en amplios usos comerciales como fibras, plásticos y recubrimientos. Para sintetizar estos polímeros se usan los mismos métodos para hacer ésteres, los cuales incluyen la esterificación directa, transesterificación, y la reacción entre alcoholes con cloruros de acilo o anhídridos (Tabla 16) (McMurry, 2008).

Tabla 16. Reacciones para sintetizar ésteres.

Esterificación	$RCO_2H + R'OH \leftrightarrow RCO_2R' + H_2O$
Transesterificación	$RCO_2R'' + R'OH \leftrightarrow RCO_2R' + R''OH$
Alcohol con cloruro de acilo	$RCOCl + R'OH \leftrightarrow RCO_2R' + HCl$
Alcohol con anhídrido	$(RCO)_2O + R'OH \leftrightarrow RCO_2R' + RCO_2H$

Estas reacciones involucran una adición nucleofílica al grupo carbonilo, la cual es facilitada por la polaridad de este grupo, la habilidad de que el oxígeno carbonilo asuma una carga negativa y la configuración trigonal plana del carbono que minimiza la interferencia estérica. La esterificación y la transesterificación son reacciones reversibles, mientras que las reacciones alcohol-cloruro de acilo y alcoholo-anhídrido no lo son (Morrison y Boyd, 1998).

El PET (Figura 9) es un poliéster lineal aromático que puede ser usado como fibra textil así como plástico. De hecho, este poliéster es considerado el más usado industrialmente.

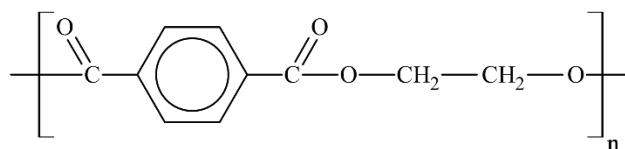


Figura 9. Estructura química del poli (tereftalato de etileno), PET.

Sus aplicaciones son muy diversas: puede usarse como fibra para hacer ropa, en forma de películas usadas como recubrimientos o empaquetamientos, en

su forma amorfa puede usarse para hacer botellas suaves de bebidas, así como un remplazo de metales de comodidad como el aluminio o el acero.

Este polímero cuenta con propiedades excelentes además de que es fácil de procesar. También cuenta con impermeabilidad al aire y es hidrofóbico. En la Tabla 17 se mencionan algunas propiedades del PET.

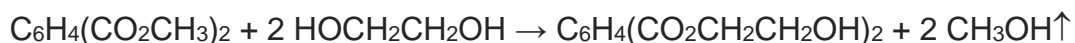
Tabla 17. Propiedades del PET.

Propiedad	Unidades	Condiciones	Valor
Conformación molecular	-	-	Casi plana
Peso molecular de unidad repetitiva	g/mol	-	192
Parámetros de Mark-Houwkin	K=mL/g	Solución, 30°C	K= 3.72 x 10 ⁻²
	a= adimensional		a= 0.73
Solvente	-	-	o-clorofenol
Densidad (20°C)	g/cm ³	-	1.34
Temperatura de transición vítrea T _g	°C	DSC	69 - 115
Temperatura de fusión T _m	°C	DSC	243 - 265
Módulo de Tensión	MPa	-	1,700
Módulo de Flexión	MPa	Flexión de 3 puntos	2,000
Absorción de agua	%	Después de 24 h	0.5
Dureza	-	Rockwell	R105
Constante dieléctrica	10 ⁶ Hz	Térmica	3.2
		Eléctrica, ASTM D150	3.3

La producción del PET generalmente se hace reaccionado MEG ya sea con DMT o con ácido tereftálico (TPA) (NIIR Board of Consultants & Engineers, 2006).

En el proceso con DMT (Figura 10), este compuesto y un exceso de MEG reaccionan con la ayuda de un catalizador. En una primera etapa reacciona el DMT con el MEG en exceso, donde se forma el BHET y metanol. Durante esta etapa se destila el metanol que se forma para que la reacción se desplace a los reactivos. El exceso de MEG también es destilado a vacío a mayor temperatura. En la segunda etapa, sucede el proceso de transesterificación del BHET con destilación continua del glicol que se va formando (Office of Air Quality Planning and Standards, 1995).

Primer paso:



Segundo paso:

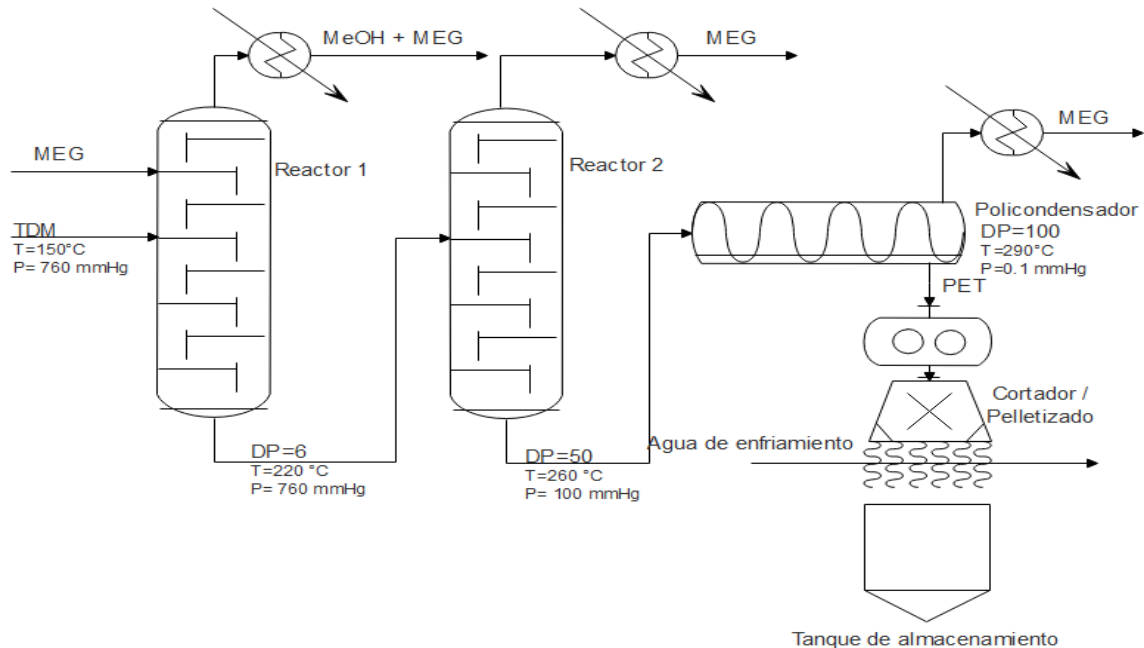
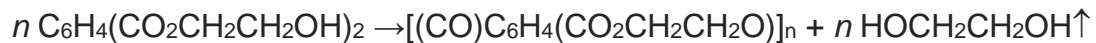
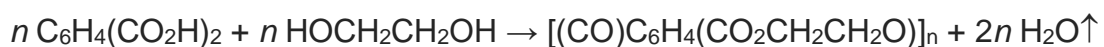


Figura 10. Proceso típico de producción de PET a partir de DMT y MEG.

En la producción de PET a partir de TPA (Figura 11), existe la esterificación de este último con MEG, donde se forman oligómeros y se condensa agua. El agua se destila para desplazar la reacción hacia la formación de reactivos, así como el exceso de MEG en la reacción. Después, sucede la transesterificación de estos oligómeros donde se va creciendo el tamaño de cadena del polímero formado y se produce MEG. El MEG formado se destila continuamente para que el polímero se forme. Las condiciones de temperatura típicas en la producción de PET a partir de TPA y MEG son: 260°C a 8 atm para el reactor esterificador, donde se produce BHET, un reactor de prepolimerización que opera a 260°C a 50 mmHg y un reactor de flujo pistón donde sucede la polimerización que opera a T= 280°C y P=1mmHg (Seavy y Liu, 2008).

Primer paso:



Segundo paso:

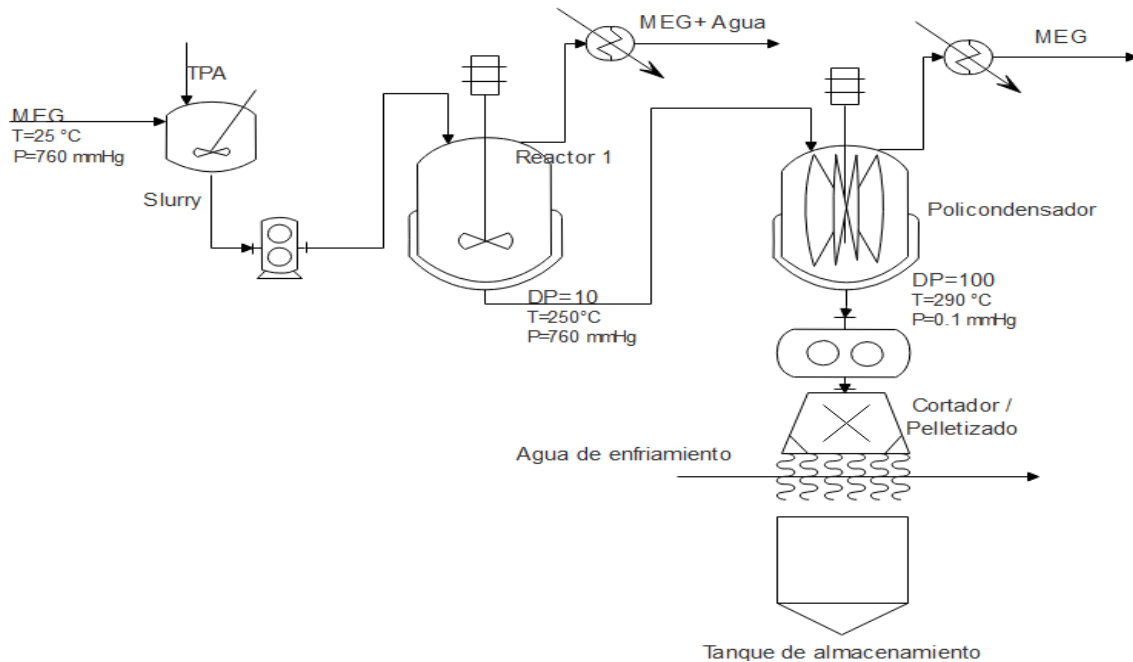
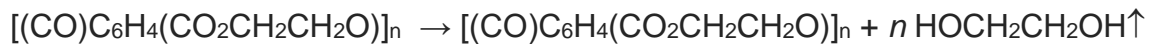


Figura 11. Proceso típico de producción de PET a partir de TPA y MEG.

El PET fue sintetizado durante la década de 1940 en los Estados Unidos de América por químicos de la empresa DuPont, quienes buscaban polímeros para hacer nuevas fibras textiles (QuimiNet, 2005).

Una década después, se encontró una manera de formar películas delgadas de PET con las cuales se utilizaron para hacer películas de video, fotográficas y de rayos X, así como para usarlas en películas de empaquetamientos.

En los comienzos de la década de 1970, se desarrolló la tecnología de moldeo por soplado del PET, moldeándolo en forma de botellas resistentes, de bajo peso e inastillables. Estas botellas de plástico fueron patentadas en 1973 por Nathaniel Wyeth (Associated Press, 1986) y rápidamente fueron bien aceptadas en el mercado, facilitando la industria de las bebidas, sustituyendo botellas de vidrio retornables por de un solo uso.

Este material ha sido utilizado en múltiples sectores. Su mercado se ha ampliado a tal grado que ha sustituido materiales que se utilizaban tradicionalmente. Sus aplicaciones tan diversas han originado que el consumo de este material haya crecido mundialmente. Sin embargo, las botellas de plástico son la mayor aplicación del PET cuyo mercado ha ido en incremento al pasar de los años. Los envases de PET son ligeros, transparentes, resistentes, herméticos, no tóxicos, no alteran las propiedades del contenido, son fáciles de elaborar y su costo de producción es bajo, estas características son las que han hecho que las botellas de PET sean muy socorridas en el envasado de diversos bienes, desde productos de limpieza del hogar hasta productos alimenticios (Ruggeri, 2013 y Aguilar, 2006).

En el apéndice A se muestran algunas propiedades termodinámicas y químicas sobre el PET y la reacción de polimerización del mismo plástico.

2.4.2. Reciclaje del PET

El PET es uno de los seis plásticos que más se fabrican mundialmente (Figura 12):

1. Poli (tereftalato de etileno), PET
2. Polietileno de alta densidad, HDPE
3. Poli (cloruro de vinilo), PVC
4. Polietileno de baja densidad, LDPE
5. Polipropileno, PP
6. Poliestireno, PS

A pesar de que el PET no es el plástico que más se consume, es el plástico que más se recicla a nivel mundial (Vázquez Morillas et al., 2016) debido a los siguientes factores:

- Se han creado asociaciones civiles conformadas por empresas embotelladoras para el recuperado de PET de residuos lo cual facilitó el aprovechamiento de este residuo.

- El enlace éster en la estructura del PET es vulnerable al ataque químico, por lo que el reciclaje químico es fácil de llevar a cabo.

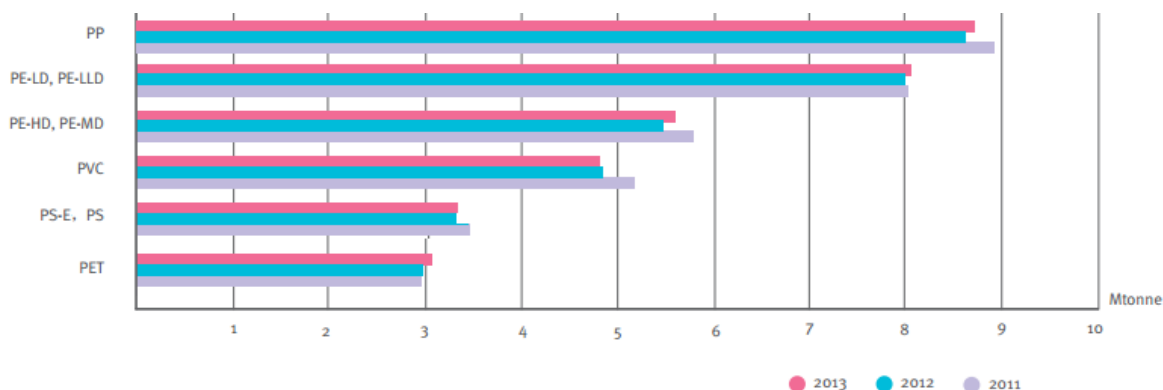


Figura 12. Demanda de plásticos en Europa por tipo de polímero (Plastics Europe, 2015).

En México se lleva a cabo la recuperación de botellas de plástico de PET en grandes volúmenes haciendo que sea líder en América en esta actividad, así como líder del reciclaje de este mismo plástico (Varela, 2014). De acuerdo con el director general de la ECOCE, una Asociación Civil creada y apoyada por industrias de bebidas y alimentos que impulsa el reciclaje de envases y empaques, México recupera 60% del consumo nacional del PET, del cual 46.2% se queda en México y se utiliza en las plantas de reciclado (Notimex, 2015; Herrera, 2016),

“México es el tercer consumidor de envases de plástico a nivel mundial, sin embargo, es el número uno en reciclaje a nivel Latinoamérica y un laboratorio mundial de las tecnologías de reciclado botella a botella en grado alimenticio, lo que coloca a México como uno de los actores más importantes del mundo en el tema de reciclaje del PET”, señaló Jorge Treviño Aguado, director general de la ECOCE (Notimex, 2014).

En la actualidad, en el Estado de México se encuentra la recicladora de PET a resina grado alimenticio más grande del mundo donde se procesan 3,100 millones de botellas al año donde se obtiene alrededor de 50,000 toneladas de resina PET al año (PETSTAR S. A. de C. V., 2016).

2.4.2.1. Reciclaje mecánico del PET

El reciclaje mecánico del PET consiste en varios procesos para su purificación y limpieza, evitando que exista algún cambio en su estructura química. Entre más pasos de limpieza y purificación del PET, éste tiene una mayor calidad, y por lo tanto puede ser utilizado en un mayor número de aplicaciones. Para el reciclaje mecánico de este plástico hay que tener en mente varios factores como lo son:

- Origen del residuo: residuo industrial o post-consumo.
- Aplicación: Fibra, botella, textil, lámina, películas.
- Contacto con productos: químicos o alimenticios.

En la Figura 13 se mencionan los principales procesos que se practican para hacer el reciclaje mecánico del PET (Garzón- Bravo, 2016).

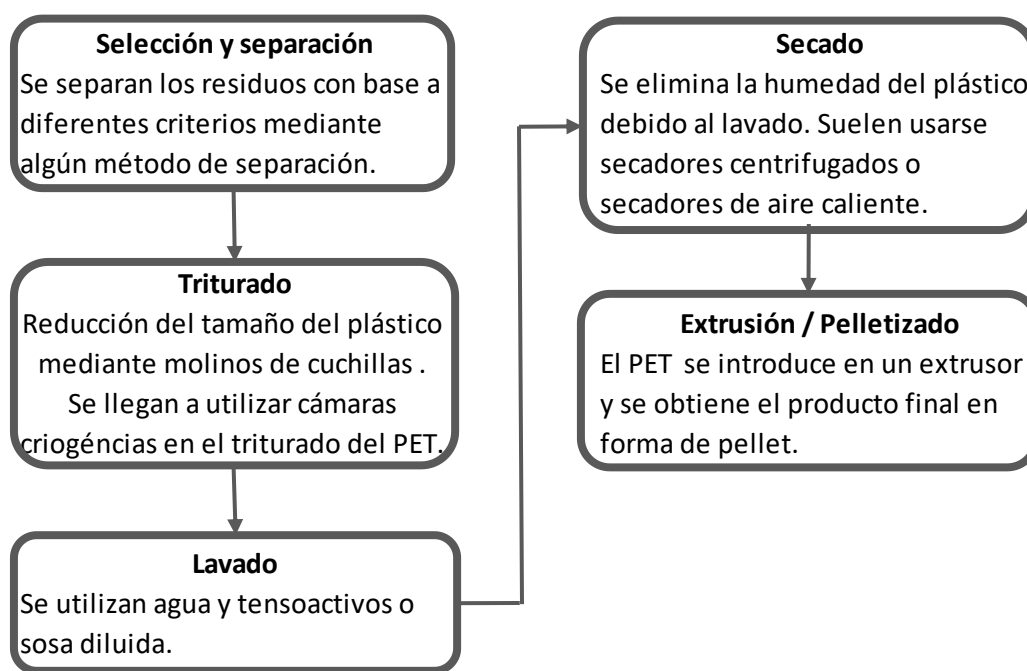


Figura 13. Procesos principales para el reciclaje mecánico del PET.

Mediante este tipo de reciclaje, el PET reciclado, junto con PET virgen en cierta proporción, puede utilizarse para fabricar productos variados como: monofilamentos para cerdas de cepillos, multifilamentos para fibra poliéster para la

industria textil, flejes plásticos, laminados, resinas poliéster insaturadas, botellas para productos no alimenticios, entre otros.

Sin embargo, para poder fabricar botellas para alimentos a partir de PET reciclado es necesario realizar un proceso posterior al pelletizado denominado como “súper limpieza” (Tecnología de los Plásticos, 2011 y Welle, 2005) donde se descontamina el producto mediante tratamiento térmico, físico/químico o con extracción usando disolventes.

Cada vez que el PET es sometido a esfuerzo mecánico y calor durante el reciclaje, sus cadenas se reducen en tamaño, lo que conlleva una pérdida de peso molecular, viscosidad, resistencia mecánica entre otras cosas (Tabla 18). (Lee, J.H.; et. al, 2012 y Elamri, A; et. al, 2015).

Tabla 18. Comparación de algunas propiedades de PET virgen y PET reciclado.

Propiedad	PET virgen	PET reciclado
Módulo de Young (GPa)	2.3-3.2	2.2-2.6
Tensión a la rotura (MPa)	237-517	200-400
Elongación a la falla (%)	37	20
Viscosidad intrínseca (dL g ⁻¹)*	0.63	0.74
Temperatura de fusión	249 - 254	244 – 251

Nota: Las propiedades son para fibras de PET virgen y recicladas.

*Hecho en viscosímetro capilar con solución de 60% en peso de fenol, 40% en peso de 1,1,2,2-tetracloroetano a 25°C.

2.4.2.2. Reciclaje químico del PET

Entre los métodos para reciclar el PET, únicamente el reciclaje químico se ajusta a los principios de desarrollo sustentable ya que transforma el plástico en la materia prima de la que originalmente estaba hecho.

Para llevar a cabo el reciclaje químico del PET se han propuesto varios procesos como la hidrólisis, metanólisis, glicólisis aminólisis y amonólisis. En todos estos procesos, se tiene como objetivo principal el incrementar el rendimiento en la obtención de monómeros, reducir tiempos de reacción y que esta se lleve a cabo en condiciones suaves (baja temperatura y baja presión).

2.4.2.2.1. Aminólisis

La aminólisis es un método poco explorado en comparación con la hidrólisis, metanólisis o glicólisis. Las aminas son bases orgánicas que pueden causar la degradación de poliésteres más rápido que los alcoholes (Popoola, 1988). Tawfik y Eskander (2010) se propone el siguiente mecanismo de la aminólisis del PET usando etanolamina con DBTO como catalizador (Figura 14).

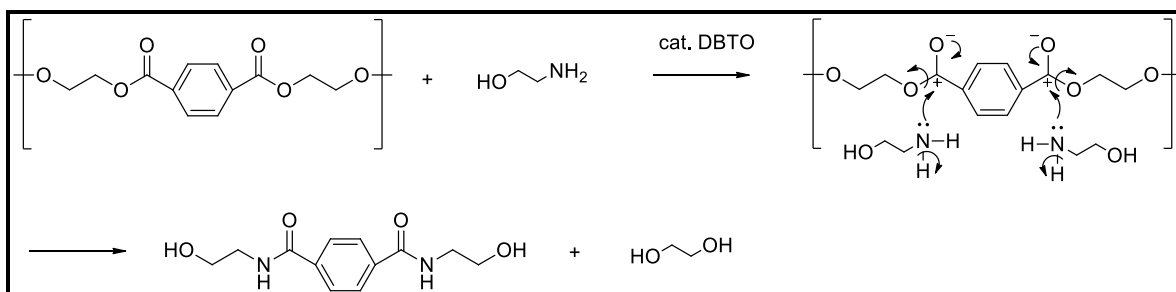


Figura 14. Aminólisis del PET usando etanolamina.

2.4.2.2.2. Amonólisis

La amonólisis del PET consiste en hacer reaccionar este polímero con amonio a temperaturas entre 70°C y 180°C, donde se produce tereftalamida. Al igual que la aminólisis, este tratamiento como reciclaje químico del PET ha sido investigado en menor medida. En la Figura 15 se ve el esquema propuesto para la amonólisis del PET (Al-Sabagh et al., 2015).

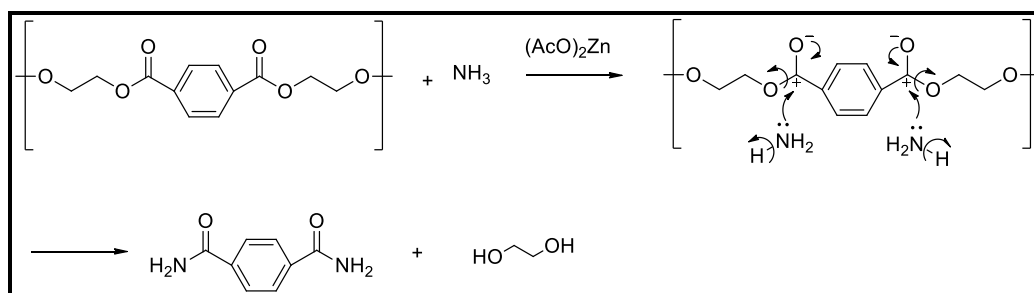


Figura 15. Amonólisis del PET en presencia de acetato de zinc.

2.4.2.2.3. Metanólisis

DuPont fue la primera empresa que desarrolló este proceso para el reciclaje del PET a partir de metanol, dándole el nombre al proceso como *Petretec* (por sus

siglas en inglés Polyester Regeneration Technology), donde se producía DMT y etilenglicol libres de metales, colorantes y otros aditivos (Lancaster, 2010).

En este proceso, el PET ya triturado, se disuelve en tereftalato de dimetilo cerca de los 230°C, y se añade metanol en exceso. Después se calienta hasta los 300°C bajo presión causando una transesterificación del polímero.

Uno de los grandes problemas de esta reacción es que a esas condiciones de temperatura, la presión puede alcanzar valores de hasta 60 bar, haciendo necesario una mayor inversión en el reactor, el control del reactor y su instrumentación. Otra desventaja asociada a este proceso es que en los nuevos procesos de producción de PET se utiliza TPA en vez de DMT como materia prima, y la conversión de DMT a TPA mediante una hidrólisis genera un costo extra considerable. Esto hizo que la metanólisis del PET se volviera obsoleta (López Castillo, 1995). En la Figura 16 se puede observar el mecanismo de la metanólisis del PET.

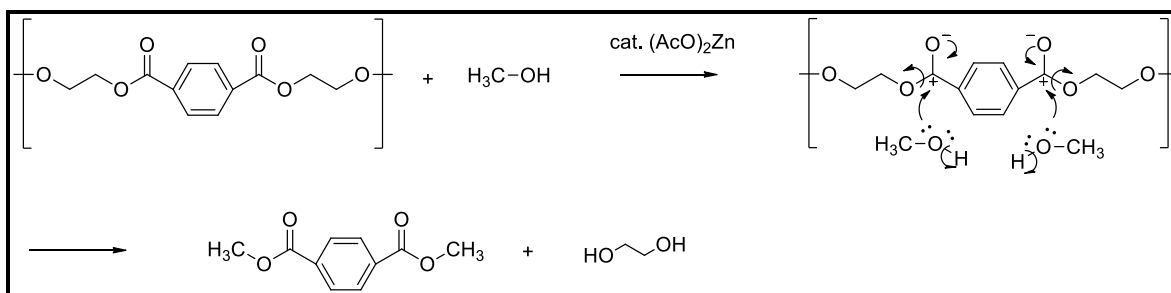


Figura 16. Metanólisis del PET.

2.4.2.2.4. Hidrólisis

En este proceso de reciclaje químico, el PET es procesado y convertido en TPA y etilenglicol. Este método ha sido de gran interés ya que se trata de un proceso más ecológico al eliminar el uso de glicoles y alcoholes, pues únicamente se utiliza agua para este proceso. La hidrólisis puede llevarse a cabo de tres maneras:

- 1) Hidrólisis ácida:** En este proceso se utilizan ácidos minerales tales como ácido nítrico y ácido fosfórico. El ácido más empleado para llevar a cabo la hidrólisis ácida es el ácido sulfúrico. Pusztaszeri et al. (2015) proponen

el uso de ácido sulfúrico concentrado (14.5M) para evitar altas presiones y temperaturas llevando a cabo la reacción en un intervalo de temperaturas de 60 a 93°C (Al-Sabagh, et al. , 2015). Sin embargo, existe el problema de que este proceso es altamente corrosivo y se genera una alta concentración de sales inorgánicas al hacer la neutralización de la mezcla reactiva (Al-tamimi et al., 2011). El proceso de hidrólisis ácida se muestra en la Figura 17.

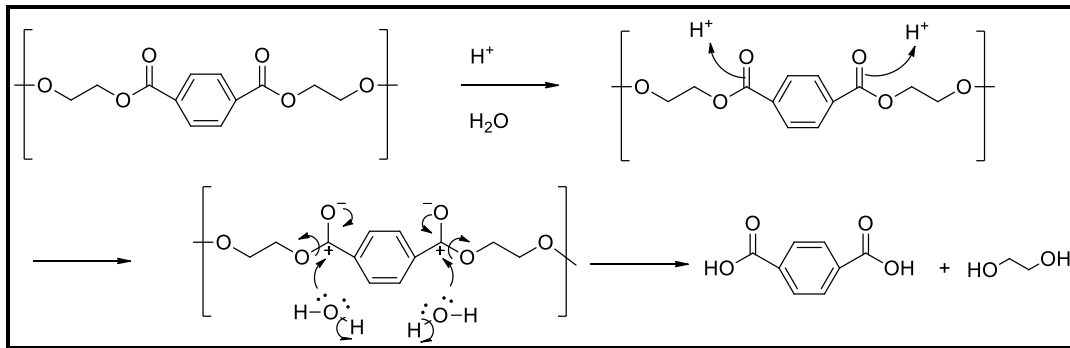


Figura 17. Hidrólisis ácida del PET.

2) Hidrólisis alcalina: En la hidrólisis alcalina se utiliza una solución acuosa de NaOH o KOH de concentración 4 a 20% en peso. En esta reacción se produce MEG y, si se usa NaOH, tereftalato de sodio. Como procedimiento posterior a la hidrólisis, se realiza la neutralización del tereftalato de sodio con un ácido fuerte para obtener de esta manera el ácido tereftálico (Figura 18).

Este proceso tolera PET altamente contaminado, además de que es un proceso simple y de menor costo, comparado con la metanólisis (Spaseska y Civkaroska, 2010).

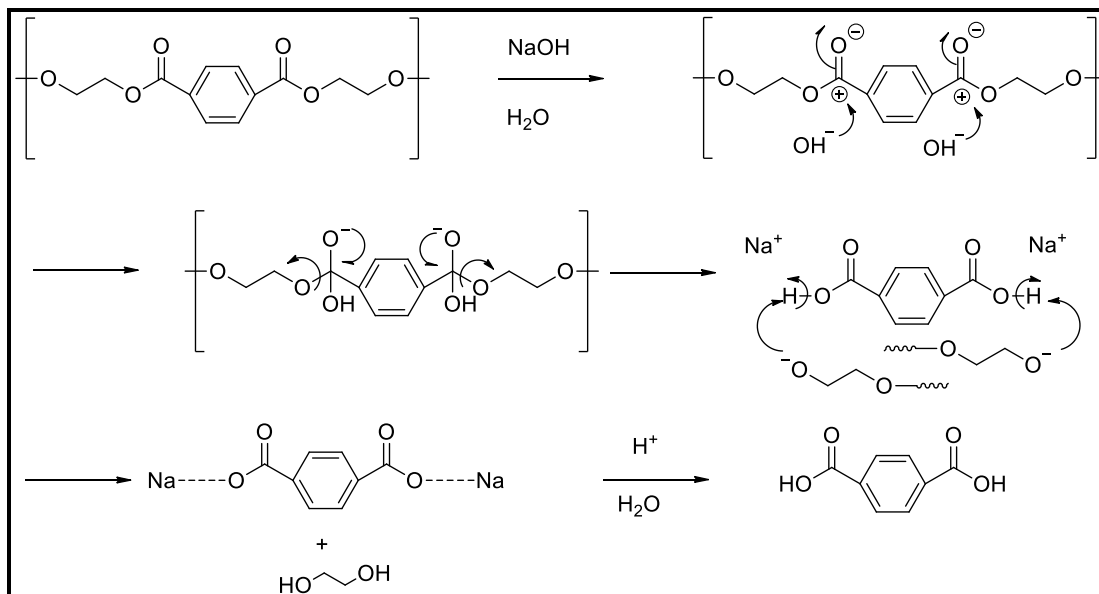


Figura 18. Hidrólisis alcalina del PET con NaOH y neutralización del producto con ácido.

3) Hidrólisis neutra: Este proceso utiliza únicamente agua o vapor de agua (Figura 19). Generalmente se lleva a cabo a temperaturas bastante altas (entre 200°C y 300°C), alcanzando presiones de 10 a 40 bar. En este proceso se pueden aplicar catalizadores de transesterificación; sin embargo se recomiendan acetatos metálicos. La ventaja de este proceso es que, al contrario de la hidrólisis ácida y alcalina, no existe la generación de sales inorgánicas, haciendo este proceso ecológico, además de que el sistema no es corrosivo teniendo pH de 3.5 a 4. Sin embargo, el TPA obtenido tiene una pureza inferior que la de los productos de las hidrólisis ácida o básica, pues las impurezas presentes en el polímero se mantienen en el TPA obtenido (Al-Sabagh et al., 2015).

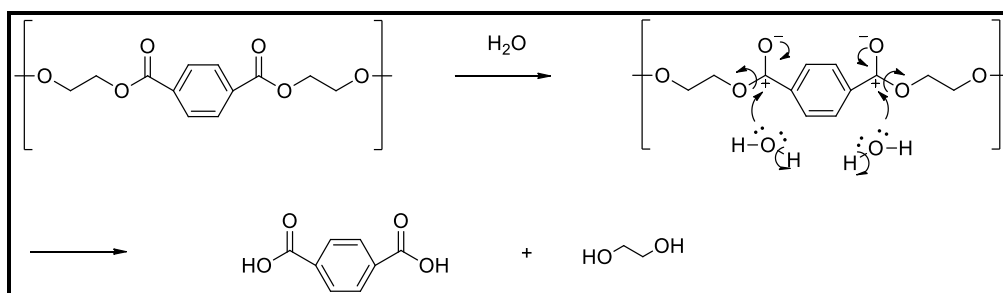


Figura 19. Hidrólisis neutra del PET.

2.4.2.2.5. Glicólisis

La glicólisis del PET es el método más simple de todos los métodos ya vistos. Este proceso involucra la reacción del PET en hojuelas, a temperaturas de 180 a 240°C, con exceso de glicol (Figura 20). El glicol de mayor uso en esta reacción es el etilenglicol, pues en estudios se ha observado un mayor grado de depolimerización del PET comparado contra el propilenglicol y el dietilenglicol (Aguado y Serrano , 1999; Ekart et al., Ekart et al., 2003; Khoonkar et al., 2015). El producto de la reacción es el BHET, siendo el monómero del PET. En la depolimerización con etilenglicol se usa, generalmente, como catalizador el acetato de zinc o acetato de litio como catalizador (Seunghwan et al., 2016).

El BHET obtenido de la glicólisis tiene diferentes usos en la industria, entre ellos están la preparación de PET nuevamente, la preparación de resinas poliéster insaturadas, así como polioles usados en las formulaciones para producir espumas de poliuretano (Kaska y LeSek , 1991).

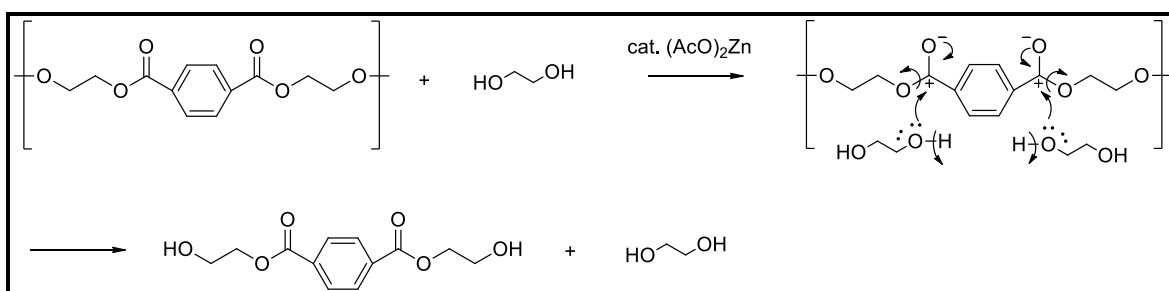


Figura 20. Glicólisis del PET usando etilenglicol.

2.4.2.2.6. Extendedores de cadena

Otra vía para reciclar el PET es mediante el uso de extendedores de cadena, los cuales ayudan a incrementar el peso molecular del PET mediante la reacción entre los grupos terminales de las cadenas del PET y el extendedor de cadena (Villalobos, 2015). Entre los más populares se encuentran dianhídridos, bis(oxazolinas) (Shunichi e Inata, 1987), bis(dihidrooxazina) (Inata y Shunichi, 1987), carbodiimidas, diepóxidos (Haralabakopoulos et al.1999), diisocianatos y organofosforados (Aharoni et al., 1986).

Capítulo 3. Antecedentes

En este capítulo se mostrarán los resultados experimentales previamente obtenidos dentro del laboratorio 212 del Edificio E de la Facultad de Química de la UNAM y que son base de la presente tesis.

Esta sección está dividida en dos partes principales:

- Metanólisis de poli (tereftalato de etileno)
- Hidrólisis de poli (tereftalato de etileno).

3.1 Metanólisis del poli (tereftalato de etileno)

Esta sección es un fragmento de la tesis de maestría de Néstor López (1995). La parte experimental se dividió en tres etapas principales donde se establecieron las condiciones de reacción de depolimerización del PET. Se determinó una técnica de purificación del producto de la reacción (DMT) y se obtuvo un plastificante con calidad adecuada a partir de la transesterificación del DMT.

En la experimentación se utilizaron botellas transparentes de refresco y agua que fueron lavadas con agua y jabón y recortadas en pequeños rectángulos de aproximadamente 3 x 4 cm. La reacción se realizó en un reactor PARR de 2 L, utilizando un exceso de metanol a altas temperaturas para llevar a cabo la metanólisis del PET. Las variables a determinar fueron la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador.

3.1.1 Determinación de condiciones de reacción de la metanólisis del PET

Para determinar la temperatura de reacción se fijan las condiciones de carga, cantidad de catalizador y tiempo de reacción, variando así únicamente la temperatura.

Para la reacción se cargó el reactor PARR de 2 L con PET recortado y con el metanol para obtener un 70% en peso de metanol y 30% en peso de PET. Después se añadió $(\text{AcO})_2\text{Zn}$ como catalizador.

Una vez cargado el reactor, se comenzó el calentamiento hasta llegar a la temperatura deseada. El intervalo de temperaturas usado fue de 176°C a 260°C . Una vez que se llegaba a la temperatura deseada comenzaba a contarse el tiempo de reacción, el cual fue de 1 hora (Tabla 19).

Tabla 19. Variación de temperatura de reacción de metanólisis.

Reacción	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	% DMT producido	Presión (kgf/cm^2)	(bar)
MET – 1	176	1.38	20	19.6
MET – 2	200	39.35	25	24.5
MET – 3	220	93.10	38	37.3
MET – 4	240	98.80	45	44.1
MET – 5	260	98.81	60	58.8

Tiempo de reacción 1 hora. Cantidad de catalizador usado 0.15g. Carga de PET 150g, carga de agua 350g.

Una vez encontrada la temperatura de reacción, se repitió el mismo procedimiento variando ahora el tiempo de reacción (Tabla 20).

Tabla 20. Variación de tiempo de reacción de metanólisis.

Reacción	Tiempo (min)	% DMT producido
MET – 6	10	52.16
MET – 7	20	72.08
MET – 8	30	98.80
MET – 9	40	98.82

Temperatura de reacción 240°C . Cantidad de catalizador usado 0.15g. Carga de PET 150g, carga de agua 350g.

Posteriormente, se varió la cantidad de catalizador utilizado para ver el efecto que tiene sobre la depolimerización del PET (Tabla 21).

Tabla 21. Variación de la cantidad de catalizador de metanólisis.

Reacción	Cantidad de catalizador (g)	% DMT producido
MET – 10	0.000	90.00
MET – 11	0.075	93.35
MET – 12	0.150	98.80
MET – 13	0.300	98.82

Tiempo de reacción 30 min. Temperatura de reacción 240°C . Carga de PET 150g, carga de agua 350g.

El catalizador ayuda a la formación del carbocatión en la molécula del PET para ayudar a que la reacción de metanólisis se dé de mejor manera (Figura 22). El acetato de zinc es una sal organometálica que sirve para este propósito, siendo así el catalizador utilizado.

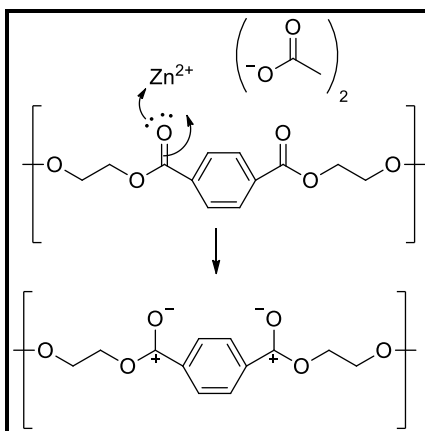


Figura 21. Mecanismo de formación de carbocatión con catalizador.

El producto de las reacciones se purificó mediante un lavado en frío con metanol para cristalizar el DMT. Después, se realizó un filtrado a vacío para remover el metanol. Posteriormente, se hizo un secado en una estufa del sólido filtrado. Por último, se hizo un segundo lavado en frío con acetona para remover impurezas, como aditivos que pudiera haber contenido el PET.

3.1.2 Obtención de plastificante a partir del DMT

En esta sección se describe una técnica desarrollada en la industria de plastificantes utilizada para la producción de DOTP a partir de DMT (Figura 23).

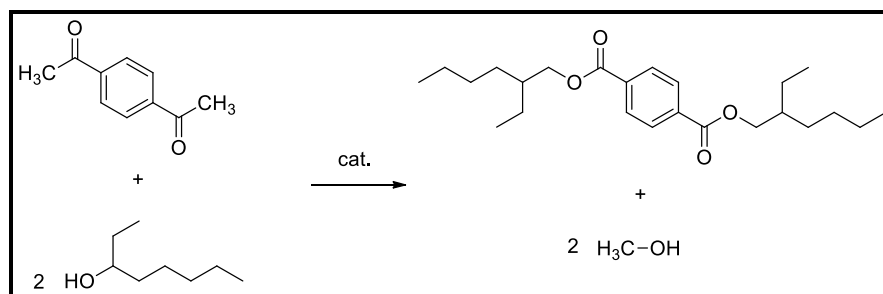


Figura 22. Producción del plastificante tereftalato de dioctilo a partir de tereftalato de dimetilo y 2-etilhexanol.

Esta técnica fue reproducida en el laboratorio usando el DMT obtenido a partir de la metanólisis del PET:

1. Se carga del DMT en un reactor de vidrio y se agrega 2 – etilhexanol con un 20% en mol de exceso. La reacción debe llevarse a cabo en una atmósfera inerte, por lo que se inyecta un flujo continuo de N₂ (Figura 24).
2. Se eleva la temperatura a 130°C y se adiciona titanato de terbutilo como catalizador.
3. Se eleva la temperatura a 230°C y se mantiene constante hasta que se deje de destilar el metanol como producto de reacción.
4. Terminada la reacción, se baja la temperatura hasta 150°C, se quita el flujo de N₂ y se conecta un sistema de vacío, y se vuelve a calentar hasta 220°C para eliminar el exceso de 2 – etilhexanol (Figura 25).
5. Una vez que se elimina el exceso de alcohol, se enfría el sistema hasta 150°C y se rompe el vacío.
6. Se inicia la etapa de decoloración agregando agua oxigenada cuando el sistema se enfría a 130°C. Cuando la temperatura del sistema descienda hasta 80°C se adiciona una solución de NaOH.
7. El producto se coloca en un embudo de separación para eliminar la fase acuosa, y después se lava con agua a 80°C.
8. El producto se seca a vacío a 130°C, se le agregan tierras diatomeas y se filtra para obtener el producto final.

El producto obtenido de la reacción de depolimerización del PET es tereftalato de dimetilo (DMT), un sólido blanco. Se tuvo un rendimiento de reacción de 94% ± 5%. Esto es debido a pérdidas principalmente en los lavados, así como por la eliminación de compuestos que tiene el PET.

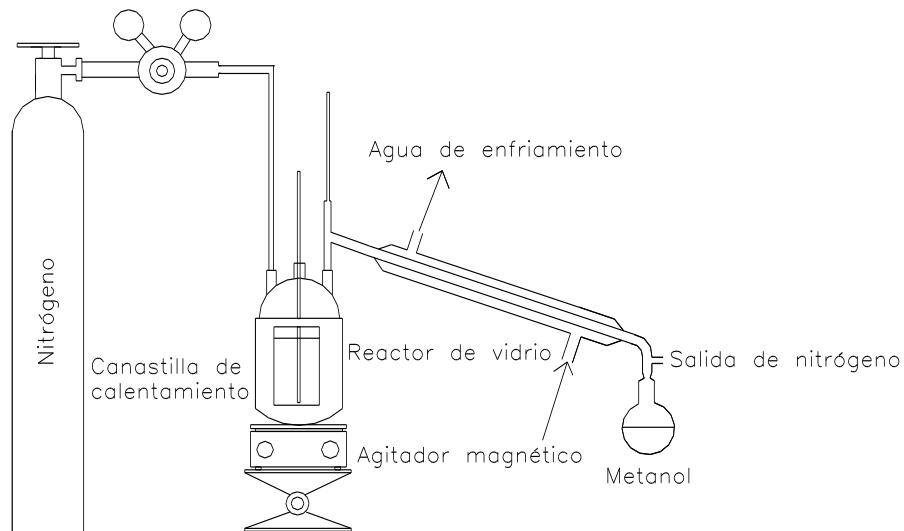


Figura 23. Sistema de transesterificación.

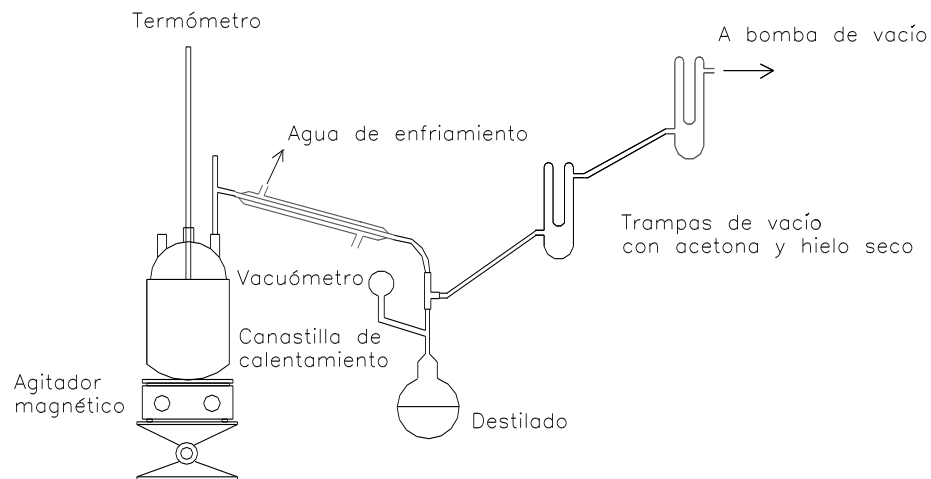


Figura 24. Sistema de destilación a vacío.

3.1.3 Resultados de la producción del plastificante con tereftalato de dimetilo.

Uno de los objetivos de la tesis (López Castillo, 1995) fue el obtener un plastificante dentro de normas de calidad a partir del DMT producido en la depolimerización del PET mediante la metanólisis. Las pruebas que se deben hacer al plastificante son las siguientes:

1. *Número ácido*: Se determina mediante la norma ASTM D-4662-98. Para este análisis, el valor máximo permisible es de 0.07.
2. *Punto de flama*: Se determina bajo la norma ANSI-ASTM-D32-72. El intervalo de aceptabilidad para el DOTP es entre 230 y 238°C.
3. *Color*: Se determina bajo la norma ASTM-D10045-86. El valor máximo de color APHA para estar dentro de especificación es de 25.
4. *Densidad*: Se determina bajo la norma ASTM-D4052. El valor de densidad relativa del DOTP debe estar entre 0.98 y 0.985.
5. *Viscosidad*: Se determina bajo la norma ASTM-D2393-86. El intervalo de valores debe ser de 56 a 60 centipoise.

Los resultados de la caracterización del DOTP producido con DMT se muestran en la Tabla 23.

Tabla 22. Valores de calidad del plastificante.

No. de muestra	Viscosidad (cp)	Densidad relativa	Color	Número ácido (mg KOH/g muestra)	Punto de flama (°C)
1	60	0.98	55	0.021	231
2	58	0.983	15	0.07	236
3	50	0.934	35	0.028	180
4	60	0.980	50	0.047	223
5	59	0.984	40	0.04	230
6	56	0.980	30	0.04	234
7	56	0.980	35	0.71	234
8	57	0.982	20	0.04	234
9	58	0.981	20	0.304	231
10	57	0.982	15	0.05	235
11	56	0.981	12	0.07	232
12	57	0.985	12	0.07	233

Como se observa en la Tabla 15, las muestras 1 a 7 no están dentro de las normas de calidad ya que presentan valores fuera de especificación, principalmente en el color. Se le atribuye a la posible presencia de compuestos que contenía el PET que no pudieron ser extraídos con un solo lavado de metanol. Sin embargo, a partir de la muestra 8 el DMT que fue lavado una segunda vez utilizando acetona. Es por ello que se observan valores aceptables de calidad, haciendo que este producto pueda ser usado como plastificante.

3.2 Hidrólisis del poli (tereftalato de etileno)

En la tesis de licenciatura de Elizalde (2016), se buscó realizar una hidrólisis neutra del PET, ya que uno de los objetivos principales fue la utilización de reactivos no corrosivos requeridos en la hidrólisis ácida y básica para la obtención de TPA.

La parte experimental se dividió en tres etapas principales donde se establecieron las condiciones de reacción de depolimerización del PET. Se determinó una técnica de purificación del producto de la reacción (TPA) y se obtuvo una plastificante con calidad adecuada a partir de la esterificación del TPA.

3.2.1 Determinación de condiciones de reacción de la hidrólisis neutra del PET

La reacción se realizó en un reactor PARR de 450 mL, utilizando un exceso de agua a altas temperaturas para llevar a cabo la hidrólisis neutra del PET.

En la experimentación se utilizaron botellas transparentes de refresco y agua de distintas marcas, y fueron lavadas con agua y jabón y posteriormente recortadas.

Posteriormente, el PET fue cargado al reactor junto con agua destilada a una concentración de PET en agua de 30% peso. Esta relación se utilizó debido a que el producto final (TPA) se obtiene como un sólido poco soluble en agua formando una pasta de TPA y agua, con una composición similar a la del inicio de la reacción, y que por cuestiones mecánicas es más fácil transportarla.

Se inicia el calentamiento hasta alcanzar la temperatura deseada. La primera serie de reacciones (Tabla 24) se llevó a cabo en un intervalo de temperaturas entre 170 y 240°C para ver el efecto de esta variable sobre la pureza del producto y el rendimiento de la reacción. En esta serie de reacciones, el tiempo manejado fue de 60 minutos.

Tabla 23. Variación de temperatura de reacción de hidrólisis neutra del PET.

Reacción	Temperatura (°C)	Presión		% Pureza	% Rendimiento
		(kgf/cm ²)	(bar)		
HDRPET-1	170	-	-	0.00	0.00
HDRPET-2	190	-	-	0.00	0.00
HDRPET-3	200	15.3	15.0	0.00	0.00
HDRPET-4	210	18.4	18.0	0.00	0.00
HDRPET-5	215	19.4	19.0	54.0	49.7
HDRPET-6	220	21.9	21.5	69.2	67.4
HDRPET-7	225	25.5	25.0	94.4	93.1
HDRPET-8	230	29.6	29.0	98.2	92.5
HDRPET-9	240	36.7	36.0	99.9	94.4

Tiempo de reacción 1 hora. Concentración de PET 30% peso.

Al finalizar la reacción, se deja enfriar el sistema hasta alcanzar temperatura ambiente se realiza el filtrado del producto. El producto es lavado con agua y una segunda vez con acetona. Finalmente, el TPA se seca en una estufa y es analizado mediante la determinación de número ácido para determinar su pureza.

A partir de los experimentos de la Tabla 24, se realizó una segunda serie de experimentos, donde se varió el tiempo de reacción, utilizando como temperatura de reacción 225°C ya que fue cuando se observó una alta pureza del producto y un alto rendimiento de reacción (Tabla 25).

Tabla 24. Variación de tiempo de reacción de hidrólisis neutra del PET.

Reacción	Tiempo (min)	% Pureza	% Rendimiento
HDRPET-10	30	63.4	40.8
HDRPET-11	40	84.2	59.1
HDRPET-12	45	92.3	69.7
HDRPET-13	60	98.6	93.1
HDRPET-14	90	100.0	99.2

Temperatura (225°C). Concentración de PET 30% peso.

3.2.2 Obtención de plastificante a partir del TPA

Una vez terminada la reacción de depolimerización del PET mediante la hidrólisis neutra, se obtiene el ácido tereftálico, el cual es un compuesto que, al igual

que el DMT, puede ser usado para la producción PET nuevamente o de plastificantes.

En este apartado se describe una técnica desarrollada en la industria de plastificantes que fue utilizada para la producción de tereftalato de dioctilo (DOTP) a partir de TPA mediante una esterificación (Figura 30).

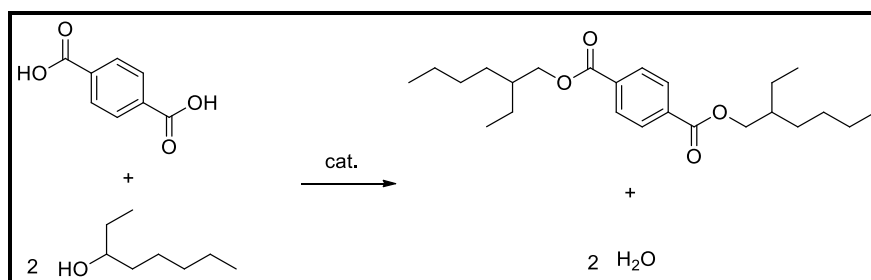


Figura 25. Producción del plastificante tereftalato de dioctilo a partir de ácido tereftálico y 2 – etilhexanol.

Para la producción del DOTP se utilizaron 100 g de TPA y 200 mL de 2-etilhexanol, así como la cantidad de catalizador correspondiente y se eleva la temperatura hasta 180°C para dar comienzo a la reacción.

El procedimiento de la producción de DOTP a partir del TPA es similar a la producción de este plastificante a partir de DMT. Sin embargo, el compuesto que se va destilando es agua en vez de metanol (Figura 31). Además de que, al no ser soluble en el 2-etilhexanol y tener un alto punto de fusión (>300°C), la reacción se da entre dos fases y un indicativo de que la reacción haya concluido es cuando se observe solamente una fase en el sistema reaccionante.

Concluida la reacción, se procede a hacer la purificación del TPA de igual manera que el procedimiento ya descrito previamente en la producción de DOTP a partir de DMT.

El producto obtenido de la reacción de depolimerización del PET es el ácido tereftálico (TPA), se trata de un sólido blanco. Se tuvo un rendimiento de reacción de 94% ± 5%. Esto es debido a pérdidas principalmente en los lavados así como por la eliminación de impurezas que pudiera contener el PET.

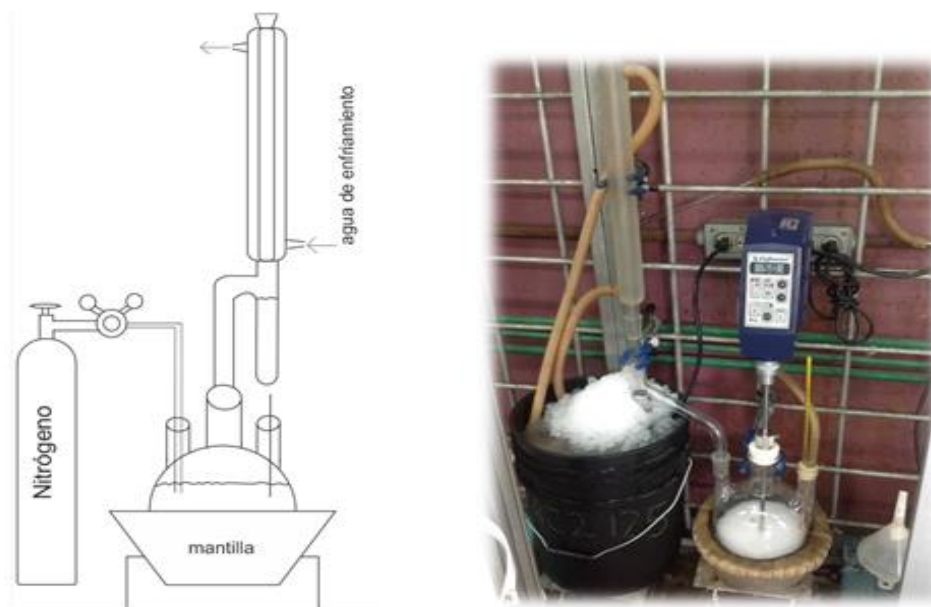


Figura 26. Sistema de reacción para la producción de DOTP a partir de TPA. El sistema cuenta con una trampa para el agua que se va formando en la reacción.

3.2.3 Resultados de la producción del plastificante

Uno de los objetivos de la tesis realizada fue el obtener un plastificante dentro de normas de calidad a partir del TPA producido en la depolimerización del PET mediante una hidrólisis neutra.

Las pruebas que se le deben hacer al plastificante son las ya mencionadas anteriormente: *Número ácido*, *punto de flama (flash point)*, *color*, *densidad* y *viscosidad*. Los resultados de la caracterización del DOTP producido en el trabajo se muestran en la Tabla 26.

Tabla 25. Valores de calidad del plastificante producido a partir de TPA.

No. de muestra	Tipo de PET usado	Viscosidad (cp)	Densidad relativa	Número ácido (mg KOH/g muestra)	Punto de flama (°C)
1	Transparente	56	0.983	0.05	235
2	Verde	57	0.984	0.07	237
3	Combinado	57	0.983	0.06	234

Como se ve en la Tabla 26, las muestras están dentro de las normas de calidad, haciendo que este producto pueda ser usado como plastificante.

Capítulo 4. Experimentación y resultados

En este capítulo se mostrarán los experimentos realizados durante el desarrollo del proyecto y se informarán los resultados obtenidos de dichos experimentos. Posteriormente se hará un análisis de resultados.

Esta sección está dividida en tres partes principales, según el método utilizado. Estas secciones son:

- Glicólisis del poli (tereftalato de etileno).
- Producción de resina poliéster insaturada usando tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.
- Transesterificación del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.

Además, el producto obtenido de la glicólisis fue tratado mediante reacciones para la obtención del TPA. Dichas reacciones fueron:

- Hidrólisis alcalina del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.
- Hidrólisis ácida del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.
- Hidrólisis neutra del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.

4.1 Glicólisis del poli (tereftalato de etileno)

La parte experimental se dividió en dos etapas principales donde se establecieron las condiciones de reacción de depolimerización del PET y se determinó una técnica de purificación del producto de la reacción (BHET). A partir del BHET obtenido de la glicólisis del PET, se realizaron la hidrólisis ácida, alcalina y neutra del BHET para la obtención de TPA. Además, se produjo una resina poliéster insaturada con el producto de reacción de la hidrólisis.

Material:

Para llevar a cabo la glicólisis del PET se utilizaron monoetilenglicol (MEG) grado industrial y botellas post consumo de PET de refresco y agua. Se utilizó acetato de zinc dihidratado como catalizador proporcionado por Aldrich.

Experimentación:

Las reacciones se realizaron en un reactor de vidrio a presión atmosférica y en un reactor PARR de 2 L (Figura 27).

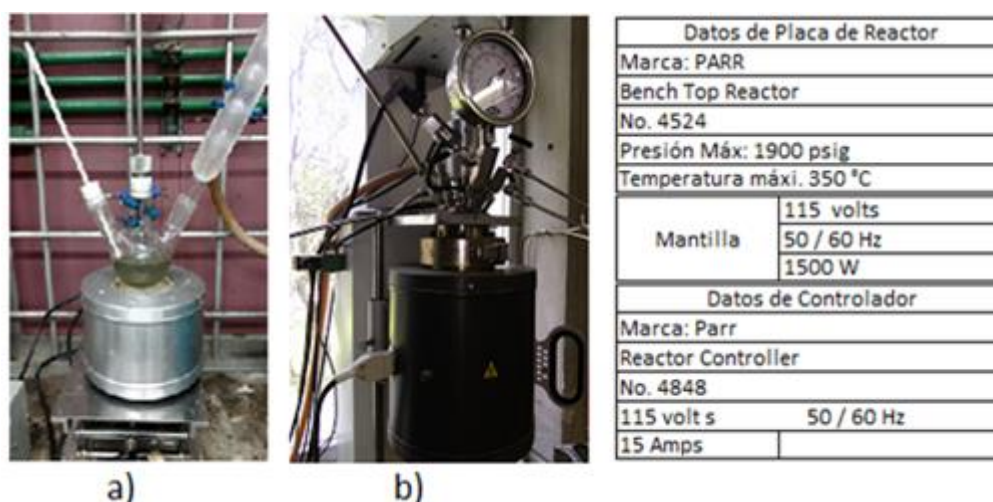


Figura 27. Sistema de reacción de glicólisis, a) Glicólisis en reactor de vidrio a presión atmosférica, b) Glicólisis en reactor cerrado a presión.

En este trabajo, las variables a determinar fueron la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, el tipo y cantidad de catalizador utilizado y la concentración de PET inicial.

En la experimentación se utilizó PET industrial triturado, el cual es cargado en el reactor junto con MEG a una concentración de PET en MEG de 30% en peso.

Se inicia el calentamiento hasta alcanzar la temperatura deseada. La primera serie de reacciones (Tabla 27) se llevó a cabo en un reactor atmosférico de vidrio (Figura 27 a). El intervalo de temperaturas manejadas en esta serie de reacciones fue 160°C hasta 198°C, que es el punto de ebullición del MEG, para ver el efecto que tiene sobre la pureza del producto y el rendimiento de la reacción. En esta serie

de reacciones, el tiempo manejado fue de 180 minutos, utilizando 0.1 g de catalizador por cada 100 g de PET cargado al reactor y una concentración del PET de 30% en peso.

Tabla 26. Variación de temperatura de reacción de glicólisis.

Reacción	Temperatura (°C)	% Rendimiento
GLIC – 1	160	0.00
GLIC – 2	180	89.42
GLIC – 3	190	90.80
GLIC – 4	198	92.99

Al finalizar la reacción, se procedió a hacer el lavado del producto. Se encontró que, para obtener un BHET bastante limpio, es necesario un lavado del producto en caliente. Es por ello que al terminar la reacción, el sistema se deja enfriar hasta los 140°C. Al llegar a esta temperatura, la mezcla de BHET/MEG fue vertida en un recipiente vacío, al cual se le agregó agua a 90°C. La cantidad de agua utilizada fue de tres veces el volumen obtenido de la mezcla BHET/MEG a 140°C. Una vez que hecho el lavado con agua caliente, la mezcla se vertió en otro recipiente sumergido en hielo para fomentar la precipitación del BHET durante 2 horas.

Al terminar esta serie de reacciones, se procedió a variar el tiempo de reacción (Tabla 28) usando una temperatura de reacción de 198°C, 0.1 g de catalizador por cada 100 g de PET cargado al reactor y una concentración de 30% en peso de PET.

Tabla 27. Variación de tiempo de reacción de glicólisis.

Reacción	Tiempo (min)	% Rendimiento
GLIC – 5	150	92.30
GLIC – 6	180	92.99
GLIC – 7	210	95.82

Para las siguientes reacciones se tomó como base el trabajo previo. Se hizo una variación de la concentración inicial del PET, el catalizador utilizado así como

la temperatura, generando presiones bajas en un reactor a presión PARR de 2 L mL (Figura 27 b). Esta serie de reacciones se resume en la Tabla 29.

El producto de estas reacciones fue lavado y secado para su análisis mediante FT-IR, cromatografía de gases y determinación de punto de fusión. Además, fue comparado con un BHET comercial de Aldrich.

Tabla 28. Reacciones de glicólisis, variación de Temperatura, presión, catalizador y concentración de PET.

Reacción	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Catalizador	% peso de PET	Presión (kgf/cm ²) (bar)		% Rendimiento
G – 1	198	210	Tegokat 250	30	-	-	80.4
G – 2	198	210	(AcO) ₂ Zn	30	-	-	95.0
G – 3	198	210	(AcO) ₂ Zn	44	-	-	87.9
G – 4	223	90	(AcO) ₂ Zn	30	0.98	0.97	94.6
G – 5	240	90	(AcO) ₂ Zn	30	1.97	1.93	95.8

4.1.1 Análisis y resultados de glicólisis.

El producto obtenido de la reacción de depolimerización del PET es el tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno, que se trata de un sólido blanco.

Se tuvo un rendimiento de reacción de 94% ± 1%. Esto es debido a pérdidas principalmente en los lavados así como por la eliminación de compuestos adicionales que tiene el PET.

El producto de la reacción de la glicólisis del PET fue analizado mediante un detector selectivo de masas acoplado a cromatografía de gases serie GC/MSD 5977 y un espectrómetro de infrarrojo Nicolet IR200 FT-IR.

En el espectro infrarrojo (Figura 28) se compara el BHET obtenido como producto de la glicólisis con un BHET adquirido de Aldrich, presentando una correlación del 98%.

En el cromatograma (Figura 29) el pico esperado es el último ya que nos demuestra la presencia del BHET. Los picos anteriores a éste son del solvente utilizado (tetrahidrofurano, THF) y pequeñas impurezas.

El BHET producido de las reacciones G-1 a G-5 también fue caracterizado mediante la determinación del punto de fusión mediante un aparato de fusión de Fisher-Johns (Tabla 30). El punto de fusión del BHET está reportado en un intervalo de 106°C a 109°C. Se puede observar en la Tabla 30 que la T_m de los productos de las reacciones G -1 a G - 5 están dentro del intervalo reportado en la literatura.

Tabla 29. Temperatura de fusión del BHET.

Reacción	T _m (°C)
G - 1	109
G - 2	109
G - 3	108
G - 4	108
G - 5	106
BHET Aldrich	108

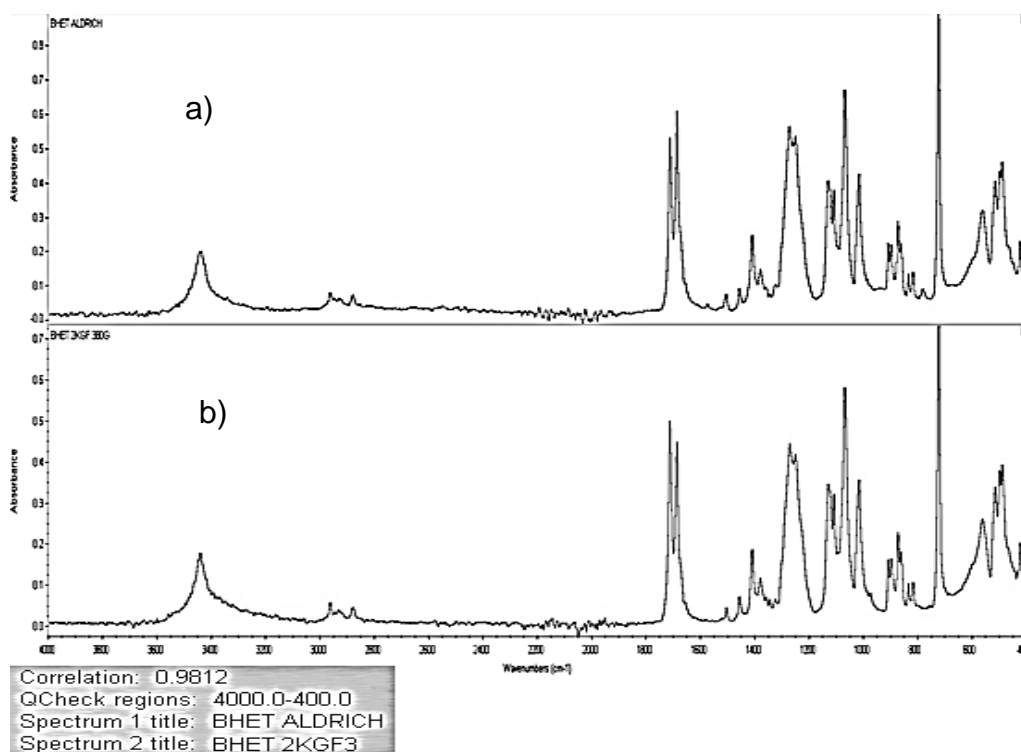
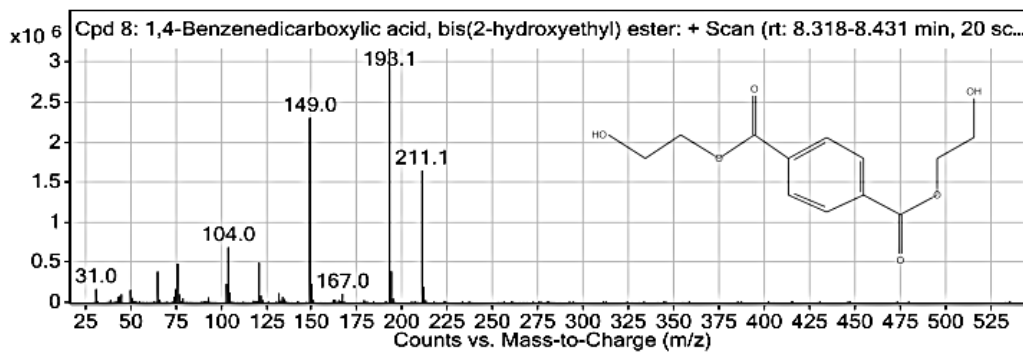
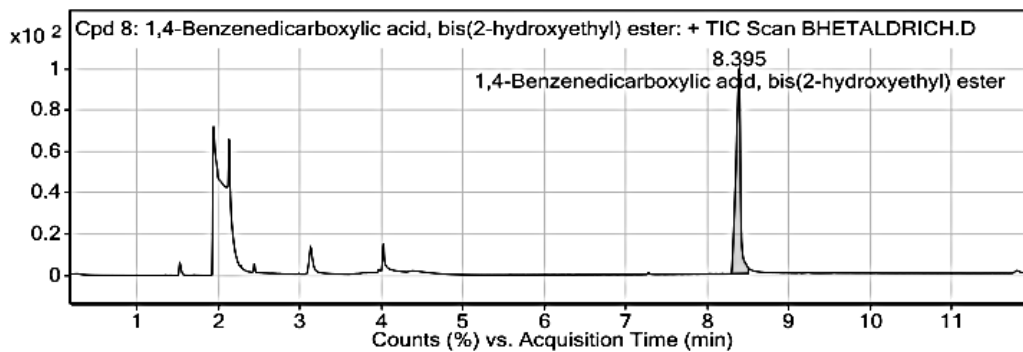
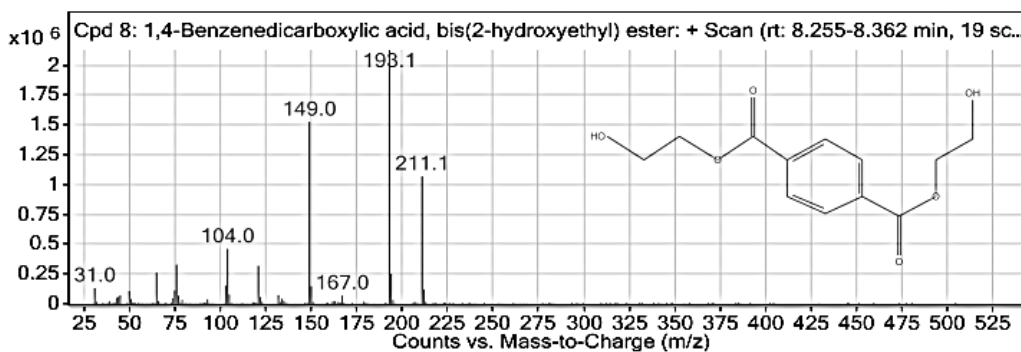
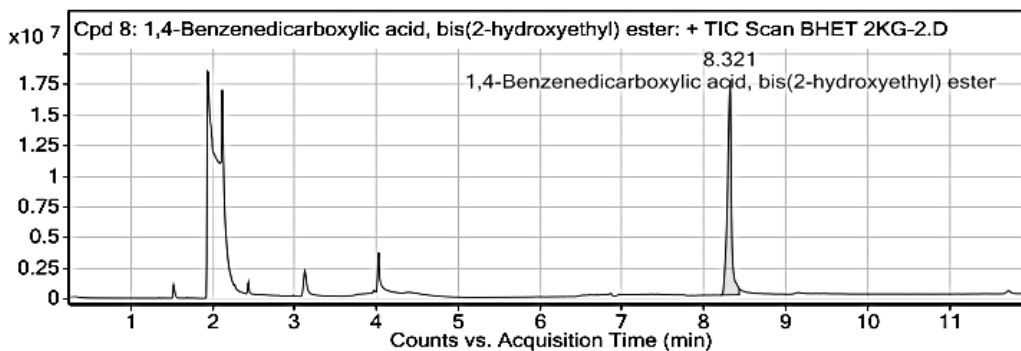


Figura 28. Espectro infrarrojo de a) BHET de Aldrich y b) BHET producido en reacción G-5.



a)



b)

Figura 29. Cromatogramas y espectro de masas del tereftalato de bis-2-hidroxietileno a) muestra de BHET de Aldrich, b) muestra de BHET de reacción G-5.

La reacción de glicólisis del PET se lleva a cabo con mayor rapidez al tener un mayor exceso de glicol en la reacción. Esto se puede observar principalmente en las reacciones G – 2 y G – 3, donde se obtiene un mayor rendimiento de la reacción en G – 2, el cual tiene un mayor exceso de glicol. Este fenómeno es muy común en cinética química:

Se tiene la reacción $A + B \rightarrow \text{productos}$, la rapidez de reacción sería:

$$v_{\text{reacción}} = -\frac{d[A]}{dt} = k * [A][B]$$

Si B está en exceso, entonces la cantidad de B que se consume durante la reacción es muy pequeña respecto de la que hay presente, asumiendo con esto que B permanece casi constante. Por ello, el término de la concentración de B se puede integrar al de la constante de rapidez: $k' = k [B]$, simplificando la ecuación cinética:

$$v_{\text{reacción}} = -\frac{d[A]}{dt} = k' * [A]$$

La cual se resuelve analíticamente obteniendo:

$$\ln[A] = -k't + \ln[A]_0.$$

Es de observarse que la k' depende del valor de la constante de rapidez y de la concentración del reactivo en exceso. Por lo tanto, si aumenta significativamente la cantidad del reactivo en exceso, aumenta este valor, haciendo que el valor aparente de la constante de rapidez de reacción sea mayor.

Se puede inferir un aumento en la rapidez de la reacción con el aumento de la temperatura, el cual ocasiona un mayor valor del rendimiento de la reacción (GLIC – 2 a GLIC – 4 y G – 4 a G – 5).

4.1.2 Hidrólisis alcalina del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.

El ácido tereftálico es un compuesto que se produce industrialmente mediante la oxidación del *p*-xileno (Figura 30) mediante el uso de catalizadores y en varias etapas (INTRATEC, 2015).

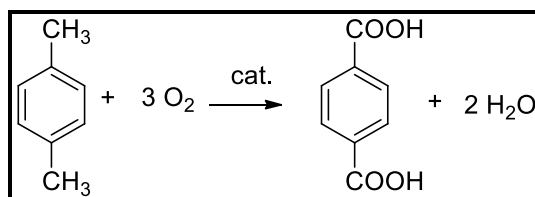


Figura 30. Oxidación del *p*-xileno para producir ácido tereftálico.

El TPA tiene múltiples aplicaciones en la industria, en la fabricación de plastificantes, resinas y plásticos. Sin embargo, estas industrias que utilizan el TPA como materia prima están sujetas a comprarlo a otras empresas a precios que pueden llegar a dejar poco margen de utilidad sobre los productos propios. Es por ello que un objetivo del trabajo presente es obtener ácido tereftálico a partir del BHET, el cual es un compuesto que, como ya hemos visto, puede producirse a partir de PET de desecho.

Estas reacciones se realizaron en conjunto con el trabajo de Hugo Sevilla Trejo (Sevilla Trejo, 2017). La parte experimental se dividió en dos etapas principales, donde se establecieron las condiciones de hidrólisis del BHET para obtener tereftalato de sodio y el lavado con una solución ácida de HCl para obtener TPA.

Material:

Para llevar a cabo la hidrólisis alcalina del poli (tereftalato de etileno) se utilizó BHET producido en el laboratorio, agua destilada, hidróxido de sodio en hojuelas y ácido clorhídrico acuoso al 36.5%.

Experimentación:

La reacción se realizó en un reactor de vidrio a presión atmosférica con un sistema de reflujo (Figura 31).

En la experimentación se varió el tiempo de reacción y la cantidad de sosa para llevar a cabo la hidrólisis alcalina del BHET. Se utilizó BHET seco producido en el laboratorio de acuerdo a la reacción de glicólisis del PET G – 5, el cual se carga dentro del reactor. Se carga el agua destilada dentro del reactor de manera que se tenga una proporción de 30 g de BHET por cada 70 g de agua destilada. Después se agrega el NaOH.



Figura 31. Hidrólisis alcalina del BHET.

Se inicia el calentamiento hasta alcanzar la temperatura deseada. Debido a que se realizó en un reactor abierto de vidrio, la reacción se llevó a la temperatura de ebullición del agua, en este caso a los 94°C.

En la primera serie de reacciones (Tabla 31) se varió el tiempo de reacción estableciendo la cantidad de sosa como un 30% en peso de sosa con respecto a la cantidad de BHET cargado.

Tabla 30. Variación del tiempo de reacción de la hidrólisis alcalina del BHET.

Reacción	Tiempo (min)	No. ácido (mg KOH/g muestra)	% pureza	% Rendimiento
H-bás 1	120	447.9	66.3	69.3
H-bás 2	150	453.8	67.1	73.6
H-bás 3	210	444.2	65.7	78.5

En esta serie de reacciones se observó que el tiempo de reacción no influyó demasiado en aumentar la pureza del TPA, pero si en el rendimiento. Por ello para la siguiente serie de reacciones (Tabla 32) se escogió un tiempo de reacción de 150 minutos (2.5 horas) y se aumentó la cantidad de sosa utilizada.

Tabla 31. Variación de cantidad de NaOH de la hidrólisis alcalina del BHET.

Reacción	% en peso NaOH	No. ácido (mg KOH/g muestra)	% pureza	% Rendimiento
H-bás 4	40	622.9	92.2	86.8
H-bás 5	47	648.7	96.0	95.1
H-bás 6	66	662.4	98.0	99.9

Nota: El % en peso de NaOH es respecto a la cantidad de BHET cargado al reactor.

Al término de la reacción, se precipitó el producto mediante un lavado con una solución ácida para obtener el ácido tereftálico, ya que el producto de la reacción se trata de tereftalato de sodio. Para ello se siguió el procedimiento siguiente:

Se prepara una solución de HCl con agua destilada, con un volumen de agua de tres veces el volumen de producto de reacción; es decir, si al final de la reacción se obtenía 100 mL de mezcla de reacción, se utilizaba un volumen de 300 mL de solución HCl. La solución de HCl se preparó de tal forma que tuviera 1.1 mol de HCl por cada mol de sosa cargada al inicio de la reacción (Tabla 33).

Tabla 32. Solución de HCl utilizada para el lavado del producto y obtener TPA.

Reacción	g NaOH	HCl [M]
H-bás 1	9.0	0.83
H-bás 2	9.0	0.83
H-bás 3	9.0	0.83
H-bás 4	12.0	1.10
H-bás 5	14.1	1.29
H-bás 6	19.8	1.82

El producto de estas reacciones fue lavado y secado con acetona para su análisis mediante FT-IR, cromatografía de gases y determinación del número ácido. Además, se comparó con un TPA grado industrial.

4.1.2.1 Análisis y resultados de hidrólisis alcalina del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.

El producto obtenido de la reacción de hidrólisis alcalina del BHET es el tereftalato de sodio, el cual al ser lavado con una solución ácida, precipita el ácido tereftálico. Éste compuesto se trata de un sólido blanco.

Se tuvo un rendimiento de reacción de hasta 99%, con una pureza del ácido tereftálico del 98%.

El producto de la reacción de la hidrólisis alcalina del BHET fue analizado mediante un detector selectivo de masas acoplado a cromatografía de gases, serie GC/MSD 5977, y un espectrómetro de infrarrojo Nicolet IR200 FT-IR.

En el cromatograma (Figura 32) se observa un pico ancho que es el característico del ácido tereftálico. No aparecen más picos, por lo que el producto está libre de BHET, así como de MEG. Cabe mencionar que la diferencia de tiempo entre el TPA industrial y el TPA de hidrólisis alcalina se debe a un cambio en la columna, por lo que salió recorrido el espectro del TPA de H-bás 6 salió con un desplazo de 6 minutos.

En el espectro de infrarrojo (Figura 33) se compara el TPA obtenido como producto de la hidrólisis alcalina con un TPA industrial, presentando una correlación del 91.8%.

La hidrólisis alcalina se puede llevar a cabo en un tiempo relativamente corto. Para ello es necesario que se utilice una cantidad alta de NaOH con el fin de obtener un rendimiento de reacción alto, así como una pureza alta. Se observa un rendimiento alto cuando la cantidad de NaOH está cerca o arriba de la necesaria estequiométricamente (41.7% en peso), en las reacciones H-bás 4, 5 y 6. Se pudo

haber realizado un mejor estudio en un reactor cerrado donde se aumentara la temperatura arriba de los 100°C para disminuir tiempo de reacción, así como cantidad de sosa utilizada.

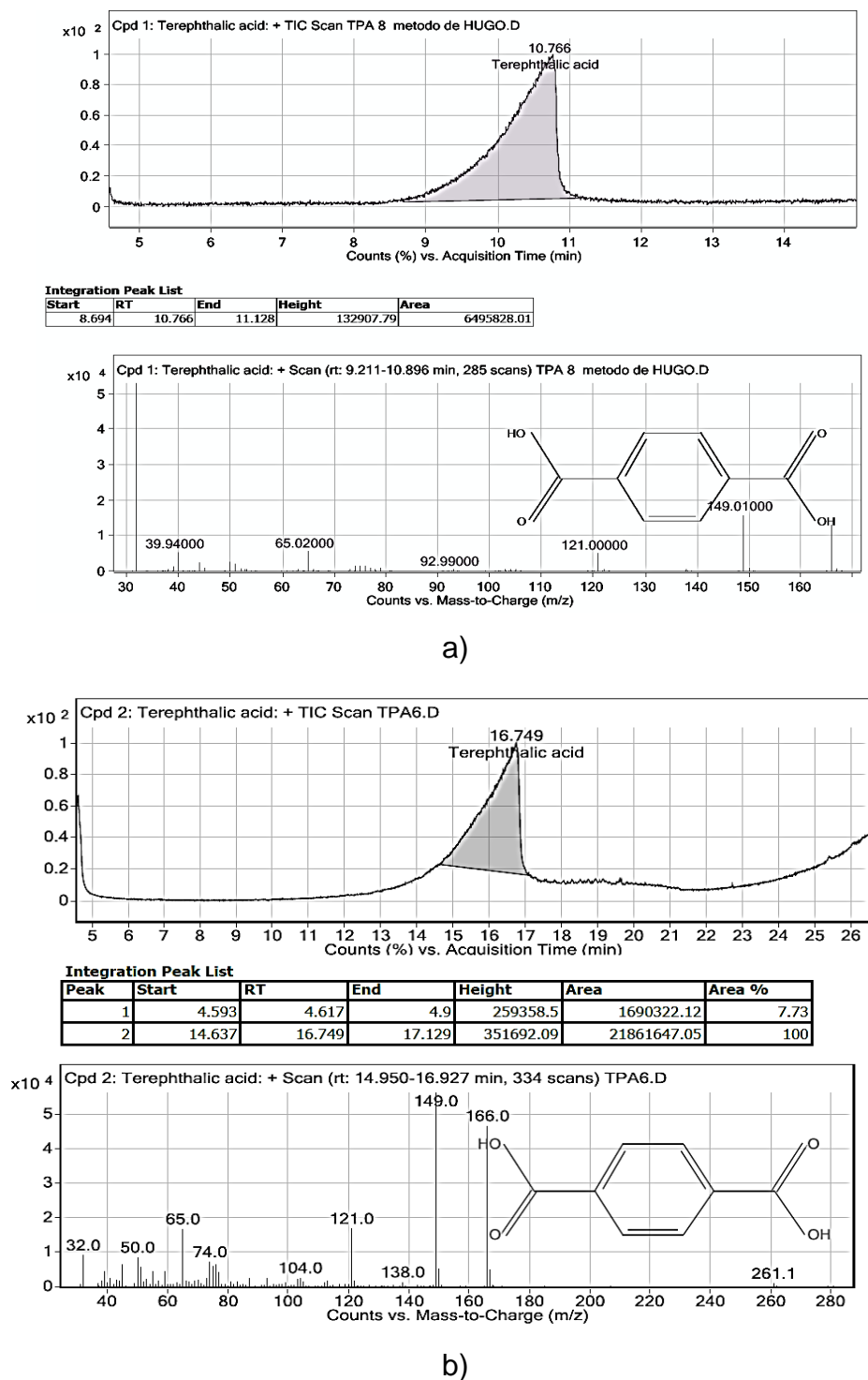


Figura 32. Cromatograma de TPA, a) TPA industrial, b) TPA de hidrólisis alcalina H-bás 6.

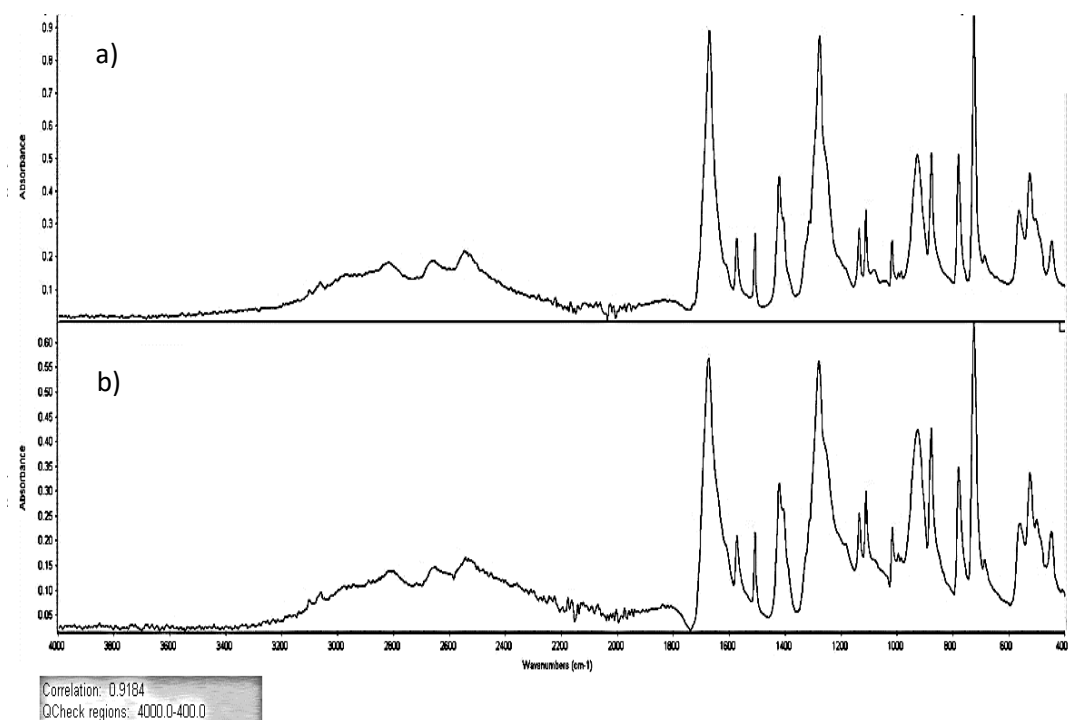


Figura 33. Espectro infrarrojo de: a) TPA de hidrólisis alcalina de reacción H-bás 6 y b) TPA industrial.

4.1.3 Hidrólisis ácida del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.

En la hidrólisis ácida del BHET se realizó solamente una reacción, debido a los resultados obtenidos de esta reacción.

La parte experimental se dividió en dos etapas principales que son la reacción de hidrólisis ácida del BHET y el purificado del producto obtenido (TPA).

Material:

Para llevar a cabo la hidrólisis ácida del poli (tereftalato de etileno) se utilizó BHET producido en el laboratorio, agua destilada y ácido sulfúrico 97.3%.

Experimentación:

La reacción se realizó en un reactor a presión PARR de 450 mL (Figura 34).



Figura 34. Reactor utilizado en hidrólisis ácida y neutra del BHET.

En esta reacción se utilizó una solución de H₂SO₄ con concentración 2 M y BHET seco producido en el laboratorio a partir de PET de desecho. Esta concentración de ácido se utilizó debido a que en la literatura (Yoshioka et al., 2001; Yoshioka, 1993) se reporta que a partir de 2 M de ácido sulfúrico se logra degradar en aproximadamente 15% el PET en 5 horas. A partir de esto se quiso realizar una serie de reacciones comenzando con una solución 2 M de H₂SO₄ e ir disminuyendo la concentración de ácido.

El BHET seco se carga en el reactor junto con la solución de H₂SO₄ con una relación de 30 g de BHET por cada 70 g de solución ácida.

Se inicia el calentamiento hasta alcanzar la temperatura deseada, la cual fue de 132°C, temperatura a la cual se alcanza una presión de solamente 3 bar. La reacción tuvo una duración de 2 horas 30 minutos (Tabla 34).

Tabla 33. Reacción de hidrólisis ácida del BHET.

Reacción	[H ₂ SO ₄] (mol/L)	% peso BHET	Presión (kgf/cm ²) (bar)		% Rendimiento	No. ácido (mg KOH/g muestra)	% pureza
H-áci 1	2	30	3.1	3	82.18	641.76	94.95

Terminada la reacción se llevó a cabo el lavado y purificado del TPA mediante una serie de lavados con soluciones alcalinas y ácidas. Para purificar el producto debieron hacerse varios lavados con soluciones ácidas y alcalinas, ya que el producto obtenido estaba muy sucio (Figura 35 a).

El purificado del TPA se realizó de la siguiente manera:

- 1) El TPA sucio obtenido al finalizar la reacción fue filtrado a vacío para remover la solución ácida de H_2SO_4 (Figura 35 **b**).
- 2) Se disolvió el TPA filtrado en una solución de NaOH aproximadamente 8.5 mol/L formando tereftalato de sodio y se filtró el líquido para remover impurezas (Figura 35 **c**).
- 3) Se hizo precipitar el ácido tereftálico mediante una solución de H_2SO_4 y se filtró de nuevo para obtener el TPA más limpio. Sin embargo todavía tenía un color amarillento y el proceso se repitió 2 veces más para obtener un TPA blanco y puro (Figura 35 **d**).

Tras el purificado y secado del TPA, el producto fue lavado con acetona y secado para su análisis mediante FT-IR, cromatografía de gases y determinación del número ácido. Además, se comparó con un TPA grado industrial.

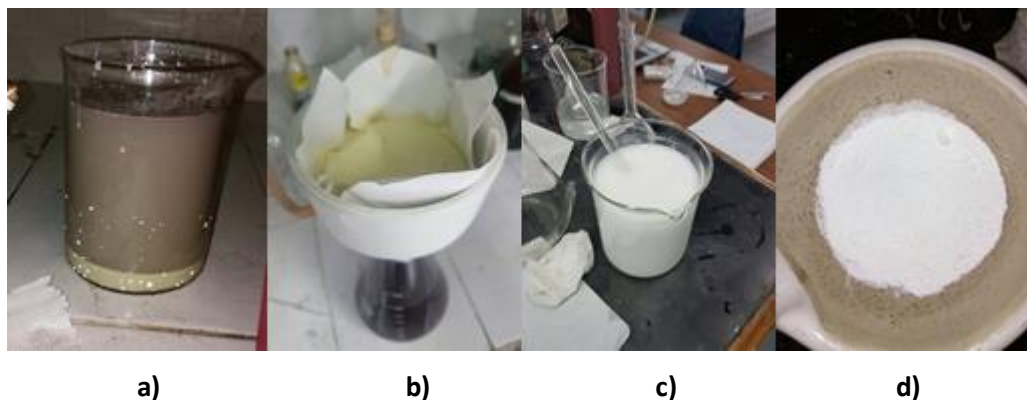


Figura 35. Lavado y purificado del ácido tereftálico; a) producto obtenido después de la reacción; b) TPA filtrado; c) producto tras 3 lavados con soluciones ácidas y alcalinas; d) TPA final.

4.1.3.1 Análisis y resultados de hidrólisis ácida del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.

El producto obtenido de la reacción de hidrólisis ácida del BHET es el ácido tereftálico, el cual es un sólido blanco.

Se tuvo un rendimiento de reacción de 82.18%, con una pureza del ácido tereftálico del 94.95%.

El producto de la reacción de la hidrólisis ácida del BHET fue analizado mediante un detector selectivo de masas acoplado a cromatografía de gases Serie GC/MSD 5977 y un espectrómetro de infrarrojo Nicolet IR200 FT-IR.

En el espectro infrarrojo se compara el TPA obtenido como producto de la hidrólisis ácida (Figura 36) con un TPA industrial (Figura 33, **b**), mostrando una correlación de 91.5%.

En el cromatograma (Figura 37) se observa un pico ancho que es el característico del TPA. No aparecen más picos, por lo que el producto está libre de BHET así como de MEG. En el cromatograma se aprecia en el eje de abscisas que el tiempo empieza a los 5 minutos. Esto se hizo de esta manera ya que antes de los 5 minutos se presentaban picos característicos del disolvente utilizado (piridina), y al ser muy diluida la solución de TPA, no se apreciaba su pico característico.

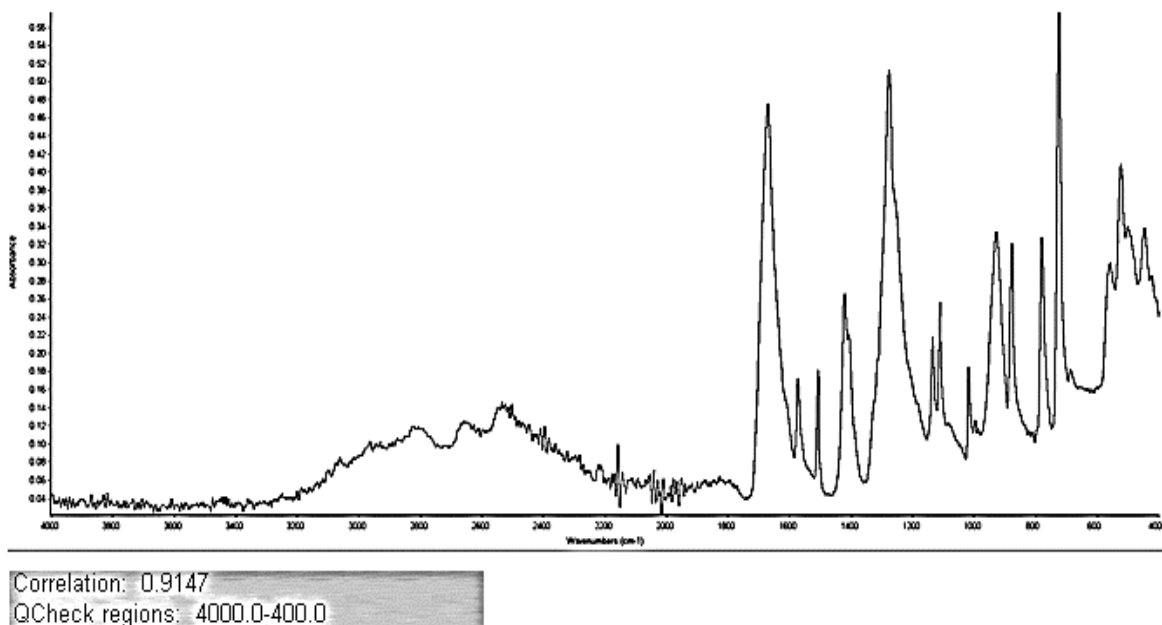
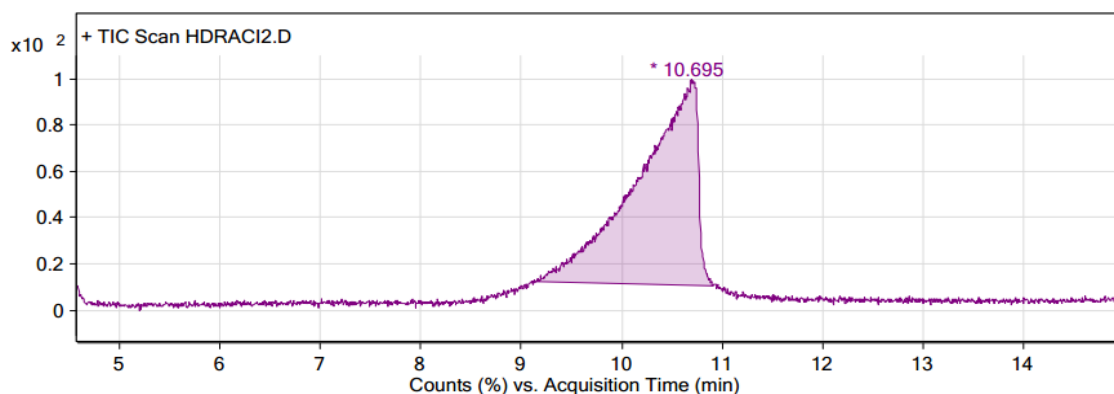


Figura 36. Espectro infrarrojo de TPA de hidrólisis ácida H-áci 1.



Integration Peak List

Peak	Start	RT	End	Height	Area	Area %
1	9.104	10.695	10.902	138195.06	5651067.06	100

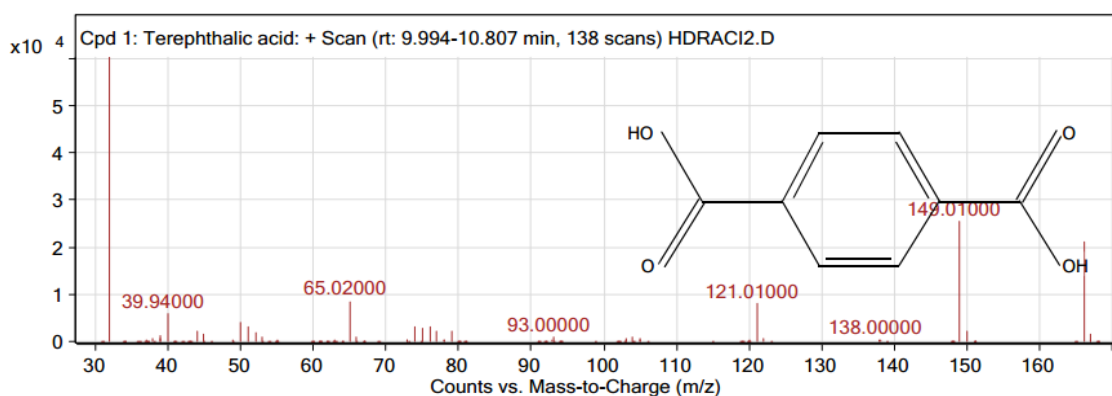


Figura 37. Cromatograma y espectro de masas de TPA de H-áci 1 e identificación del compuesto.

La reacción de hidrólisis ácida se llevó a cabo en un tiempo bastante corto, de dos horas y media, y a baja temperatura (132°C). Sin embargo, el producto obtenido fue bastante sucio, además de que la reacción fue muy corrosiva. Durante la reacción se generó dentro del reactor un gas, posiblemente dioxano, el cual se forma por la deshidratación del glicol en presencia de un ácido fuerte como el H₂SO₄. Por estas razones, además del laborioso tratamiento del producto para purificarlo, no se realizaron reacciones de hidrólisis ácida de BHET posteriores.

4.1.4 Hidrólisis neutra del tereftalato del bis – 2 – hidroxietileno.

La parte experimental se dividió en dos etapas principales donde se establecieron las condiciones de reacción de la hidrólisis neutra del BHET y se determinó una técnica de purificación del producto de la reacción (TPA). A partir del

TPA obtenido, se realizó la esterificación con 2 – etilhexanol para la obtención del plastificante (tereftalato de dioctilo, DOTP).

Material:

Para llevar a cabo la hidrólisis neutra del BHET se utilizó agua destilada, BHET producido en el laboratorio (BHET de la reacción G – 5) y se utilizó $(\text{AcO})_2\text{Zn}$ como catalizador proporcionado por Aldrich.

Experimentación:

En esta experimentación se realizó primero una reacción en un reactor de vidrio a presión atmosférica. Sin embargo, debido a que la reacción procedió de manera deficiente, se optó por realizarla en un reactor PARR a presión de 450 mL (Figura 34). Las variables a determinar fueron la temperatura de reacción y el tiempo de reacción.

El BHET es cargado en el reactor junto con el agua destilada, de manera que se tenga una relación de 30 g de BHET por cada 70 g de agua. Esta relación se utiliza debido a que el producto final (TPA) se obtiene como un sólido blanco insoluble en agua, y que cuestiones mecánicas es más fácil transportarlo con esa relación en peso.

Una vez cargado el BHET y el agua en el reactor, se la agrega el catalizador de forma que sea 1% en peso del BHET cargado y se inicia el calentamiento hasta alcanzar la temperatura deseada.

La primera serie de reacciones (Tabla 35), se llevaron a cabo en un reactor de vidrio a presión atmosférica. Sin embargo, por los resultados obtenidos se decidió cambiar por un reactor a presión. El intervalo de temperaturas manejadas en esta serie de reacciones fue 85°C a 200°C. En esta serie de reacciones, el tiempo manejado fue de 180 minutos, sin usar catalizador y una concentración del BHET de 30% en peso.

Tabla 34. Variación de temperatura de reacción de hidrólisis neutra del BHET.

Reacción	Temperatura (°C)	Presión (kgf/cm ²) (bar)		No. ácido (mg KOH/g muestra)	% Pureza	% Rendimiento
H–neu 1	85	-	-	84.0	12.43	8.34
H–neu 2	94	-	-	84.0	12.43	12.74
H–neu 3	132	3.1	3	66.8	19.88	12.36
H–neu 4	200	15.3	15	581.4	85.77	78.70

Al finalizar la reacción, se procedió a hacer el lavado del producto. Se encontró que, para obtener un TPA bastante limpio, es necesario un lavado del producto aún caliente con agua. Es por ello que al terminar la reacción, el sistema se deja enfriar hasta los 80°C. Al llegar a esa temperatura, la mezcla de TPA/agua fue vertida en un recipiente vacío, al cual se le agregó agua a 90°C. La cantidad de agua utilizada fue el mismo volumen obtenido de la mezcla TPA/agua, es decir si al final de la reacción se tenía un volumen de 100 mL, ésta era lavada con 100 mL de agua caliente. Una vez que se hacía el lavado con agua caliente, la mezcla se vertía en otro recipiente sumergido en hielo para fomentar la precipitación del TPA durante 2 horas.

El producto fue filtrado y posteriormente lavado una segunda vez con acetona. Este lavado con acetona es necesario ya que sin él no se produce un DOTP con los parámetros de calidad requeridos. El producto es filtrado y posteriormente secado en una estufa a 80°C.

Al terminar esta serie de reacciones, se procedió a estudiar el efecto de utilizar un catalizador, repitiendo la reacción H–neu 4 sin catalizador y con catalizador (Tabla 36).

Tabla 35. Efecto del catalizador en hidrólisis neutra del BHET.

Reacción	% Peso de catalizador	No. ácido (mg KOH/g muestra)	% Pureza	% Rendimiento
H–neu 4	0	581.4	85.77	78.70
H–neu 5	1	621.7	91.98	78.86

Nota: El % en peso del catalizador es respecto a la cantidad de BHET cargado al reactor.

A partir de la reacción H –neu 5, se decidió utilizar (AcO)₂Zn como catalizador ya que se observó una mejoría en el número ácido y en la pureza del producto.

A partir de esto, se llevaron a cabo reacciones donde se varió el tiempo de reacción en un intervalo de 150 a 270 min, utilizando 1% en peso de catalizador con respecto al BHET cargado, y una temperatura de reacción de 200°C (Tabla 37).

Tabla 36. Variación del tiempo de reacción de hidrólisis neutra de BHET.

Reacción	Tiempo (min)	No. Ácido (mg KOH/g muestra)	% Pureza	% Rendimiento
H-neu 5	150	621.7	91.98	78.86
H-neu 6	210	641.5	94.92	84.28
H-neu 7	240	655.0	96.90	83.47
H-neu 8	270	658.2	97.38	86.42

Posteriormente, se realizó una reacción adicional para estudiar el efecto de la concentración inicial del BHET en la hidrólisis neutra; sin embargo, se observó que no tiene un efecto mayor sobre la pureza del producto o el rendimiento de la reacción (Tabla 38).

Tabla 37. Efecto de la concentración inicial de BHET en la hidrólisis neutra.

Reacción	% Peso de BHET	No. Ácido (mg KOH/g muestra)	% Pureza	% Rendimiento
H-neu 6	30	641.5	94.92	84.28
H-neu 9	50	638.8	94.51	86.97

Nota: Las reacciones son con una temperatura de 200°C, tiempo de reacción de 210 min y 1% en peso de catalizador respecto al BHET cargado.

Por último, se realizó otra reacción con un BHET filtrado (filtrado en caliente a 150°C), con papel filtro y una capa delgada de carbón activado (0.007% en peso respecto al PET cargado) y sin secar (Tabla 39), es decir, un BHET con cierta cantidad del agua de lavado. Esta reacción se realizó para ver si existe la posibilidad de evitar el proceso de secado del BHET y obtener un TPA de alta pureza y con alto rendimiento de reacción comparable al obtenido con un BHET seco.

Tabla 38. Comparación de tratamientos al BHET inicial.

Reacción	BHET inicial	No. Ácido	% Pureza	% Rendimiento
H-neu 8	Filtrado y seco	658.2	97.38	86.42
H-neu 10	Filtrado	675.8	99.98	92.28

4.1.4.1 *Análisis y resultados de hidrólisis neutra del BHET.*

El producto obtenido de la reacción de hidrólisis alcalina del BHET es el ácido tereftálico, el cual es un sólido blanco.

Se tuvo un rendimiento de reacción de 92.28%, con una pureza del ácido tereftálico del 99.98%.

El producto de la reacción de la hidrólisis neutra del BHET fue analizado mediante un detector selectivo de masas acoplado a cromatografía de gases serie GC/MSD 5977 y un espectrómetro de infrarrojo Nicolet IR200 FT-IR.

En el espectro de infrarrojo se compara el TPA obtenido como producto de la hidrólisis ácida (Figura 38) con un TPA industrial (Figura 33, **b**), mostrando una correlación de 92.2%.

En el cromatograma de la Figura 39 se observa un pico ancho que es el característico del ácido tereftálico. No aparecen más picos, por lo que el producto está libre de BHET así como de MEG. En el cromatograma se aprecia que el eje de abscisas, el tiempo empieza a los 5 minutos, esto se hizo de esta manera ya que antes de los 5 minutos se presentaban picos característicos del disolvente utilizado (piridina), y al ser muy diluida la solución de TPA, no se apreciaría su pico característico.

La hidrólisis neutra fue menos efectiva que la hidrólisis alcalina o la ácida, pues se requirió de un tiempo mayor que en la hidrólisis ácida y la alcalina, así como una temperatura más alta (200°C para la hidrólisis neutra, 132°C para la ácida y 94°C para la alcalina). Otra desventaja de la hidrólisis neutra es que, debido a la alta temperatura necesaria para llevar a cabo la reacción, se genera una presión alta dentro del reactor, siendo de hasta 15 bar. Esto se vuelve un problema en la industria ya que requiere mayor inversión en el reactor, así como en instrumentación para tener un mejor control del proceso y reducir riesgos. Sin embargo, el producto obtenido tiene la ventaja de que requiere menos pasos para su purificación.

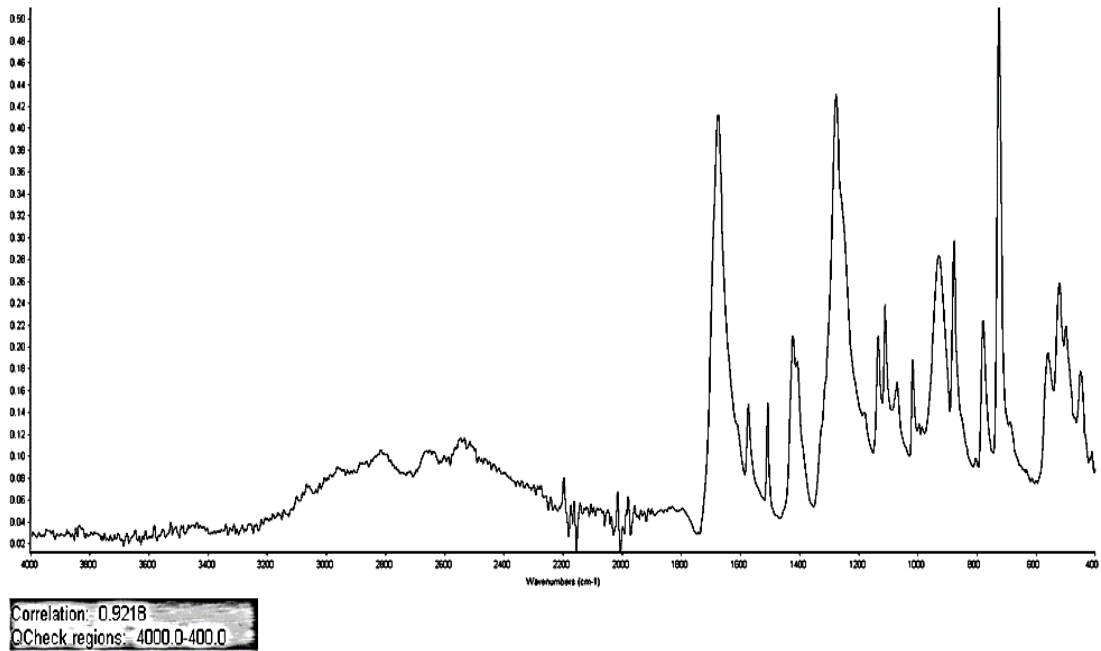
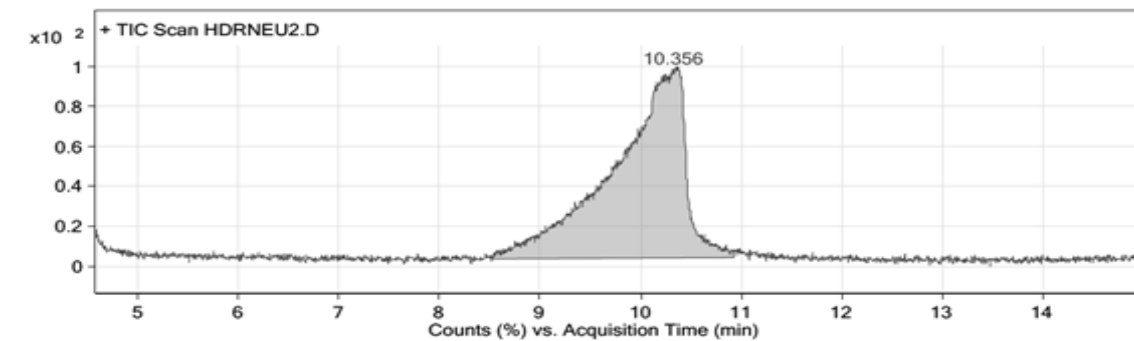


Figura 38. Espectro infrarrojo de TPA de hidrólisis neutra H-neu 9.



Integration Peak List

Peak	Start	RT	End	Height	Area	Area %
1	8.528	10.356	10.92	106177.01	5215418.86	100

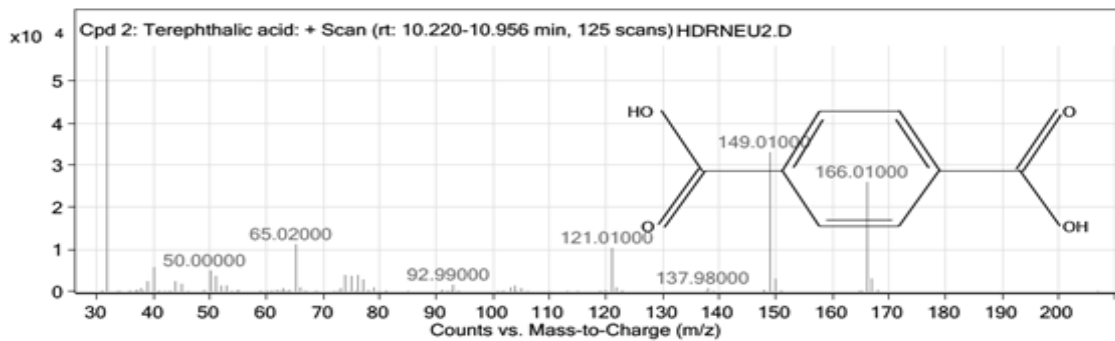


Figura 39. Cromatograma y espectro de masas de TPA de hidrólisis neutra H-neu 8.

Por el mismo hecho de que la reacción fue menos efectiva, se optó por utilizar $(\text{AcO})_2\text{Zn}$ como catalizador para poder abrir el enlace éster y así la reacción se efectuara de una manera más rápida, llegando a obtener un TPA de pureza de hasta el 99.98%.

4.1.5 Remoción de pigmentación verde de botellas de PET.

Un estudio que se hizo en conjunto con la glicólisis del PET y la hidrólisis del BHET fue la remoción de coloración del PET. El trabajo se hizo con la colaboración de Miguel A. Cruz Ríos (Cruz Ríos, 2017), el cual está descrito con más detalle en su tesis. Para este estudio se hicieron varias experimentaciones para tratar de remover los pigmentos que contienen las botellas de PET color verde. Entre ellas se encuentran:

- Uso de disolventes para eliminar la coloración del PET, BHET y TPA.
- Reacción de glicólisis del PET y el uso de carbón activado para remover la pigmentación.
- Reacción de hidrólisis del BHET para remover la pigmentación.

Material:

Se utilizaron botellas verdes de PET de diferentes productos comerciales (Sprite, 7Up, Vive100, Fresca, Squirt, Sangría Señorial, Pinol), las cuales fueron cortadas en pedazos de aproximadamente 1 cm^2 . Para la glicólisis se utilizó etilenglicol, agua destilada, $(\text{AcO})_2\text{Zn}$ y carbón activado. Para la hidrólisis se utilizó agua destilada, hidróxido de sodio y ácido clorhídrico. En la remoción de color se usó agua oxigenada, así como disolventes como THF, cloroformo, acetona, etilenglicol, piridina, tolueno y una solución de fenol al 10% en peso en ácido acético.

Experimentación:

En la primera parte de este trabajo, se buscó remover la pigmentación que contienen las botellas de PET verde mediante diferentes solventes (Tabla 40).

Para ello, se hicieron pruebas con los disolventes de la tabla anterior sobre:

- 1) PET verde cortado en pedazos de 1 x 1 cm aproximadamente.
- 2) BHET obtenido a partir del PET verde.
- 3) TPA obtenido a partir del BHET.

Tabla 39. Parámetros de solubilidad de disolventes utilizados.

Solvente	Parámetro de solubilidad δ^*	
	(MPa) ^{0.5}	(cal cm ⁻³) ^{0.5}
Tolueno	18.2	8.9
Tetrahidrofurano	18.6	9.1
Cloroformo	19.0	9.3
Acetona	20.3	9.9
Fenol 10% - 90% ácido acético	21.0	10.3
Piridina	21.9	10.3
Etilenglicol	29.9	14.6
Acetona agua oxigenada	47.0	23.0

*Calculado mediante parámetro de solubilidad de Hansen a 25°C (Brandrup, Immergut, y Grulke, 1998).

Se colocó 1 g de la muestra para remover el color (PET, BHET o TPA) en un matraz Erlenmeyer y se le agregó 10 mL de cada disolvente y se dejó que actuara durante 5 días. Los resultados se muestran en la Tabla 41.

Para sintetizar BHET a partir de PET verde se reprodujo el procedimiento realizado en la reacción *GLIC – 7* así como el lavado del BHET con agua, de la sección *glicólisis del poli (tereftalato de etileno)*.

Tabla 40. Remoción de pigmentos mediante solventes.

Solvente	Color final de la muestra		
	PET	BHET	TPA
Tolueno	Verde	Verde	Azul
Tetrahidrofurano	Azul	Azul	Azul
Cloroformo	Azul	Azul	Azul
Acetona	Verde	Azul	Azul
Fenol 10% - 90% ácido acético	Verde	Verde	Azul
Piridina	Verde	Verde	Azul
Etilenglicol	Verde	Verde	Azul
Acetona agua oxigenada	Verde	Verde	Azul

En el caso del TPA, se reprodujo el procedimiento realizado en la reacción *H-bás 5*, así como el lavado del TPA, de la sección *hidrólisis alcalina del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno* y la reacción *H-neu 9* de la sección *hidrólisis neutra del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno*.

Sin embargo, al observar que los productos mantenían una coloración azul, se decidió realizar una modificación al procedimiento para hacer BHET con el PET, haciendo uso de carbón activado.

En esta parte experimental se realizaron tres procesos modificados al procedimiento para sintetizar BHET con PET usando carbón activado:

- Procedimiento “A”: En el momento de carga de PET y glicol al reactor de vidrio, se agrega el carbón activado. Se hace el calentamiento hasta los 198°C y se deja reaccionar durante 210 minutos. Al finalizar la reacción, se deja enfriar hasta 160°C y se filtra el producto para recuperar el carbón activado. Posteriormente, se hace el mismo lavado descrito en la sección de glicólisis, es decir, un lavado con agua caliente con un volumen de 3 veces el volumen de la mezcla producto, un cristalizado en hielo, filtrado del producto y secado.
- Procedimiento “B”: Una vez que se acaba la reacción de glicólisis se deja enfriar hasta 160°C y se filtra el producto en caliente sobre papel filtro con carbón activado. Una vez filtrado, se realizaron el lavado con agua caliente, el filtrado y el secado, como se describió anteriormente.
- Procedimiento “C”: Una vez que se acaba la reacción de glicólisis, se agrega el carbón activado en el reactor, donde se deja mezclar 15 minutos. En este proceso, la temperatura baja hasta 140°C. Pasado el tiempo de mezclado, se realizó el filtrado del producto para remover el carbón activado y poder hacer el lavado al producto. Se realizan el lavado con agua caliente, el filtrado y el secado ya descrito anteriormente.

Tras el purificado y secado del BHET, el producto fue lavado con acetona y secado para su análisis mediante FT-IR, cromatografía de gases y determinación de punto de fusión.

En la primera serie de experimentos, se compararon los tres procedimientos para la remoción de pigmento del PET (Tabla 42).

Tabla 41. Comparación cualitativa de los procedimientos A, B y C.

Reacción	Procedimiento	m carbón activado (g)	Color del BHET	% Rendimiento
GV-1*	-	0.0	Verde	93.0
GV-2	A	2.0	-	0.0
GV-3	B	2.0	Amarillo claro	90.4
GV-4	C	2.0	Amarillo claro	89.7
GV-5	B	1.8	Amarillo - verde	92.4
GV-6	C	1.8	Amarillo claro	89.5

**Nota: GV-1 se hizo sin el procedimiento de carbón activado. La reacción se hizo con 47.7 g de PET verde inicial.*

A partir de estos experimentos se decidió elegir el procedimiento C, ya que con dicho procedimiento se removía de mejor manera la pigmentación que contenía el PET. Posteriormente, se realizó otra serie de experimentos donde se varió la cantidad de carbón activado utilizado en el Procedimiento C (Tabla 43).

Tabla 42. Variación de carbón activado para la remoción de pigmentos con el procedimiento "C".

Reacción	m carbón activado (g)	Color del BHET	% Rendimiento
GV-7	0.49	Amarillo	94.5
GV-8	0.82	Amarillo	90.4
GV-9	1.00	Amarillo	90.5
GV-10	1.57	Amarillo claro	88.6

Nota: La reacción se hizo con 47.7g de PET verde inicial.

En las tablas 34 y 35 se observa que entre más carbón activado, menor es el rendimiento obtenido. Esto se puede explicar considerando que para obtener el rendimiento de la reacción no se toman en cuenta las impurezas que pudiera contener el PET, entre ellos el pigmento. Por lo tanto, entre más carbón activado se use, mayor es la cantidad de aditivos removidos y, por lo tanto, el rendimiento es menor.

Para obtener el ácido tereftálico a partir del BHET, se aplicó una hidrólisis alcalina, variando la cantidad de NaOH, y una hidrólisis neutra. El procedimiento para la reacción de la hidrólisis alcalina del BHET es el que está descrito, anteriormente, en la sección *Hidrólisis alcalina del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno*). El lavado del producto fue el mismo que el descrito en dicha sección.

El BHET utilizado para todas las hidrólisis (alcalina y neutra) fue el obtenido a partir de la reacción GV-10. A continuación se muestran los experimentos realizados para la hidrólisis alcalina del BHET (Tabla 44).

Tabla 43. Hidrólisis alcalina del BHET de color.

Reacción.	% en peso NaOH	No. Ácido (mg KOH/g muestra)	% pureza de TPA	% Rendimiento	Coloración del TPA
H-básV 1	33.3	552.0	81.39	84.9	Blanco
H-básV 2	47.0	568.3	83.80	89.8	Blanco
H-básV 3	50.0	600.7	88.62	93.9	Blanco
H-básV 4	66.0	643.1	94.88	94.5	Blanco

Nota: el % en peso de NaOH es respecto al BHET cargado al reactor. Tiempo de reacción 210 min, temperatura de reacción 94°C.

En la Tabla 45 se resume el resultado de las reacciones de hidrólisis neutra del BHET de color. Para este experimento se siguió el procedimiento de *H-neu 8*, de la sección *hidrólisis neutra del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno*.

Tabla 44. Hidrólisis neutra de BHET de color.

Reacción.	No. Ácido (mg KOH/g muestra)	% pureza de TPA	% Rendimiento	Coloración del TPA
H-neuV 1	643.3	95.17	84.1	Amarillo claro

Nota: tiempo de reacción 270 min, temperatura 200°C, catalizador: (AcO)₂Zn 1% en peso, concentración inicial del BHET 30% peso.

A pesar de que en la hidrólisis neutra del BHET se obtuvo una mayor pureza del TPA, se pudo observar una coloración amarillenta del producto, fenómeno que no sucedió en la hidrólisis alcalina del BHET.

4.1.5.1 *Análisis y resultados de la remoción de pigmentación verde de botellas de PET.*

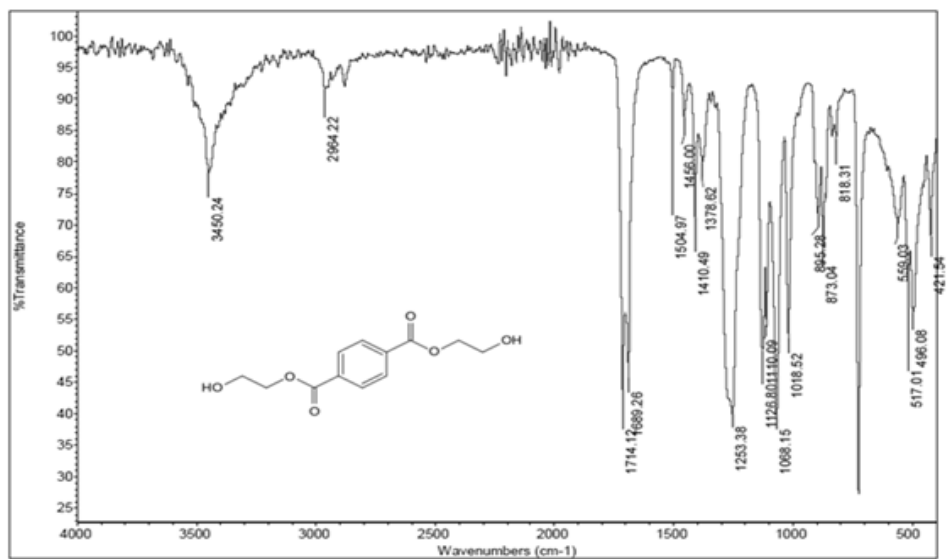
El producto obtenido a partir de las botellas verdes de PET fue el ácido tereftálico, el cual es un sólido blanco. Se encontró que el PET de botellas verdes tiene dos pigmentos diferentes: uno azul y otro amarillo, los cuales pudieron ser removidos en dos etapas.

La primera etapa fue mediante una glicólisis del PET, haciendo uso de carbón activado al final de la reacción para remover el pigmento azul que contenían las botellas verdes, obteniendo un rendimiento de reacción de 88.6 y usando 3.3% en peso de carbón activado respecto al PET inicial de la reacción.

La segunda etapa consistió de una hidrólisis alcalina del BHET obtenido de la primera etapa, donde se remueve el pigmento amarillo que contenían las botellas de PET. Se obtuvo un TPA con 95.15 % de pureza y un rendimiento de reacción del 94.5%.

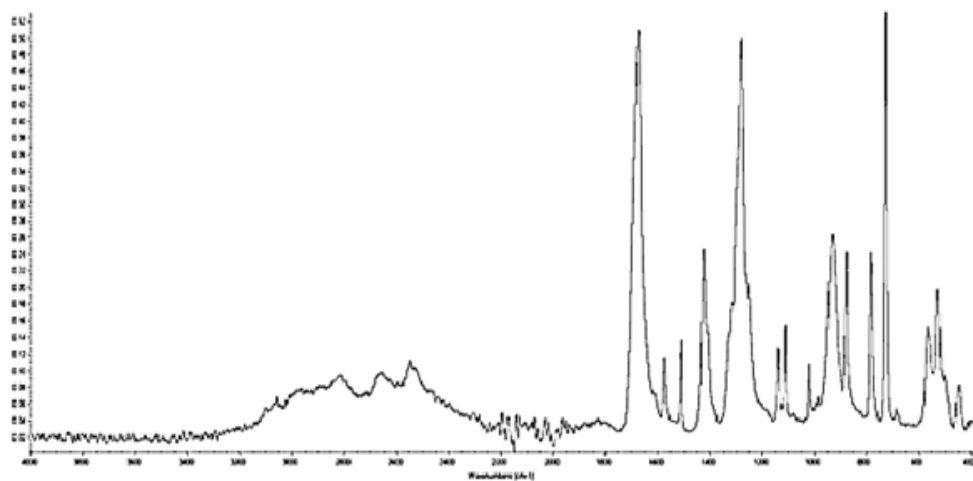
El BHET y el TPA obtenidos fueron analizados mediante un espectrómetro FT-IR, usando un equipo Nicolet IR200 FT-IR (Figura 40) y un detector selectivo de masas acoplado a cromatografía de gases serie GC/MSD 5977 (Figura 41). Además, en el caso del BHET se determinó el punto de fusión (Tabla 46).

Se reporta en la literatura que la temperatura de fusión del BHET está en un intervalo de 106 y 109°C. Se observa que varios productos del BHET presentaron puntos de fusión menores a este intervalo, lo cual puede deberse a la presencia de impurezas en el producto, haciendo que su temperatura de fusión baje.



QCheck result details
 Correlation: 0.9193
 QCheck regions: 4000.0-400.0

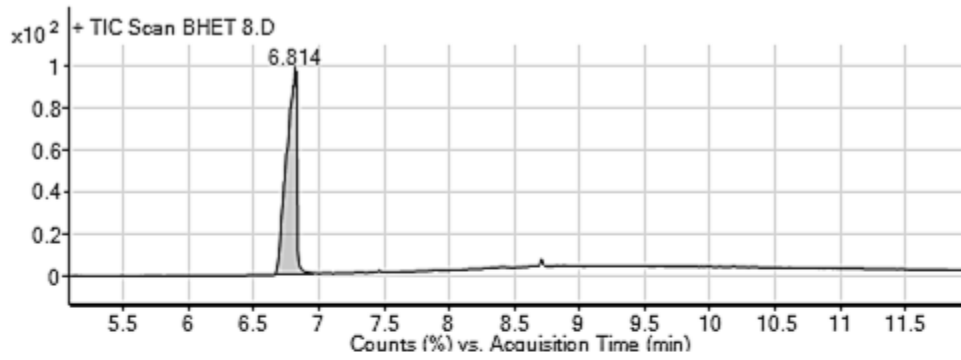
a)



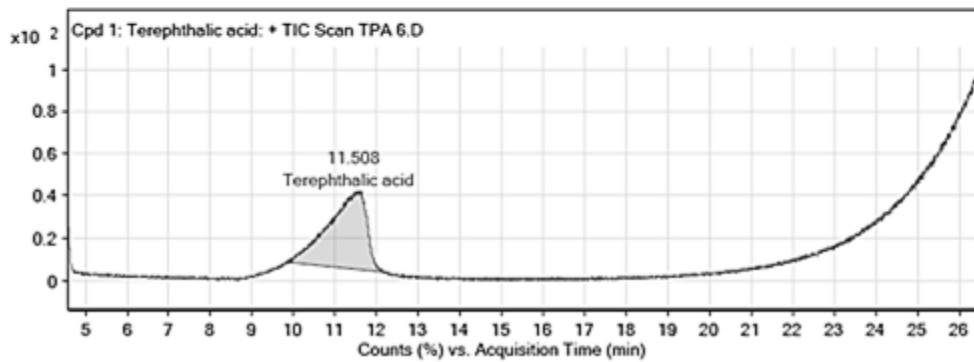
Correlation: 0.8316
 QCheck regions: 4000.0-400.0

b)

Figura 40. Espectros infrarrojos de a) BHET de GV-8, con correlación de 0.9193 respecto a BHET de Aldrich, y b) TPA de H-básV 2, con correlación de 0.8316 respecto a TPA industrial.



a)



b)

Figura 41. Cromatogramas de a) BHET de GV-8 y b) TPA de H-básV 3.

Tabla 45. Temperatura de fusión de BHET obtenido de botellas verdes de PET.

Reacción	Tm (°C)
GV-1	107
GV-2	-
GV-3	104
GV-4	107
GV-5	106
GV-6	105
GV-7	107
GV-8	105
GV-9	107
GV-10	104

4.1.6 Producción de plastificante con ácido tereftálico.

Una vez terminada la reacción de hidrólisis neutra del BHET, se produce el TPA el cual es utilizado en este proceso para formar DOTP.

La parte experimental se dividió en dos etapas principales realizando la reacción de esterificación del TPA con 2-etilhexanol y el tratamiento de decoloración del DOTP.

Material:

Para llevar a cabo la esterificación del TPA con se usaron los siguientes reactivos: ácido tereftálico producido a partir de la reacción *H-neu 10*, 2-etilhexanol grado industrial (Tegokat 250). Para el lavado del producto se utilizó agua oxigenada y una solución de sosa 0.1M.

Experimentación:

La técnica que se siguió para producir el DOTP a partir de TPA se explica a continuación:

1. Se carga el TPA en polvo en un reactor de vidrio y se agrega 2 – etilhexanol con 20% de exceso respecto al estequiométrico. La reacción debe llevarse a cabo en una atmósfera inerte, con un flujo continuo de nitrógeno.
2. Se eleva la temperatura a 130°C y se adiciona el catalizador.
3. Se eleva la temperatura a 230°C y se mantiene constante hasta que se deje de destilar agua como producto de reacción.
4. Al término de la reacción, se baja la temperatura hasta 150°C, se quita el flujo de N₂ y se conecta un sistema de vacío. Donde se vuelve a calentar hasta 220°C para eliminar el exceso de 2 – etilhexanol
5. Una vez que se elimina el exceso de alcohol, se enfría el sistema hasta 150°C y se rompe el vacío.
6. Se inicia la etapa de decoloración agregando 3 mL de agua oxigenada cuando el sistema se enfríe a 130°C. Cuando el sistema descienda hasta 80°C se adiciona una solución de NaOH al 0.1M para que el producto tenga una acidez menor de 0.07 mg KOH / g.

7. El producto se coloca en un embudo de separación para eliminar la fase acuosa, y después se lava con agua a 80°C.
8. El producto se seca a vacío 130°C y se le agregan tierras diatomeas y se filtra para obtener el producto final.

4.1.6.1 *Análisis y resultados de producción de plastificante con ácido tereftálico*

Uno de los objetivos de la tesis realizada fue el obtener un plastificante dentro de normas de calidad a partir del TPA producido en la hidrólisis neutra del BHET.

Las pruebas que deben hacerse al plastificante son las ya mencionadas anteriormente: *Número ácido, punto de flama (flash point), color, densidad, viscosidad y humedad**.

- * *Humedad*: Se determina bajo la norma ASTM-D9725-45. Debe tener un valor máximo de 0.05% de humedad.

A continuación se muestran los resultados de la caracterización del DOTP producido en el trabajo (Tabla 47).

Tabla 46. Caracterización del DOTP producido con TPA de H-neu 10.

No. de muestra	Viscosidad (cp)	Densidad relativa	Color	Número ácido (mg KOH/g muestra)	Punto de flama (°C)	Humedad (%)
1	63.3	0.985	135	0.0209	236	0.0169

La viscosidad fue determinada en un viscosímetro Brookfield Cap 2000+, con el tamaño de husillo 2 a 900 RPM y a 25°C.

El índice de color se determinó en un equipo Hellige Aqua Tester.

El porcentaje de humedad se determinó en un equipo 870 KF Titrino Plus.

Se puede apreciar de los resultados de la Tabla 47 que el DOTP obtenido estuvo dentro de los estándares de calidad para casi todas las propiedades. En el caso de la viscosidad, es ligeramente mayor, sin embargo es bastante aceptable a nivel industrial.

El color del DOTP obtenido es el que está totalmente fuera de especificación, siendo de 135, donde el máximo permitido es de 25. La coloración obtenida pudo deberse a impurezas que no se pudieron remover durante la purificación del producto. Este es el mayor problema de utilizar PET-post consumo, que además de los aditivos que pueda llevar desde su producción, también puede tener contaminantes de lo que contuvo el envase.

Sin embargo, esto no quiere decir que el plastificante obtenido no tiene aplicación comercial, ya que puede ser utilizado en aplicaciones donde el color del plastificante no sea algo que afecte a nuestro producto.

4.2 Producción de resina poliéster insaturada usando tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.

La parte experimental se dividió en tres etapas principales:

- 1) Síntesis del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.
- 2) Producción de la resina poliéster insaturada.
- 3) Pruebas mecánicas de la resina poliéster insaturada (UPR)

En la primera parte de la experimentación se produjo BHET con las condiciones de la reacción G – 5.

Material:

Para llevar a cabo la glicólisis del poli (tereftalato de etileno) se utilizó mono etilenglicol grado industrial y botellas post consumo de PET de refresco y agua. Se utilizó $(AcO)_2Zn$ como catalizador (Aldrich).

Para la reacción de obtención de la resina poliéster insaturada se utilizó anhídrido maleico, anhídrido ftálico y estireno grado industrial, $(AcO)_2Zn$ como catalizador e hidroquinona como inhibidor. Para hacer la reacción de entrecruzamiento de la resina se utiliza un preacelerador base cobalto proporcionado por la industria y peróxido de metiletilcetona (MEKP) como catalizador.

Experimentación:

Como ya se mencionó, la primera parte de la experimentación sección se produjo lo que es el BHET con las condiciones de la reacción G – 5, es decir, la glicólisis del PET a una temperatura de 240°C, durante 90 minutos, concentración inicial de PET de 30% en peso y el uso de $(AcO)_2Zn$ al 0.1% respecto al PET cargado. Esta reacción se llevó a cabo en un reactor cerrado PARR de 450 mL.

Al término de la reacción, se dejó enfriar hasta 130°C para verter el producto a un reactor de vidrio abierto y llevar a cabo la reacción de esterificación para producir la resina poliéster insaturada.

Una vez cargado el reactor de vidrio con el producto de la glicólisis del PET, se deja enfriar el producto hasta llegar a temperatura ambiente. A esta temperatura el producto se vuelve una pasta espesa, a la cual se referirá en adelante como “*slurry*”.

La composición del *slurry* es aproximadamente 60.3% en peso de MEG y el resto de BHET, suponiendo que el PET se degradó al 100% (Tabla 48).

Tabla 47. Glicólisis del PET para hacer el slurry para la reacción de esterificación.

	PM g/mol	m_i (g)	mol_i	mol_f	m_f (g)	% mol_f	% $peso_f$
PET	192*	45.0	0.234	0.000	0.000	0.0%	0.0%
MEG	62	105.0	1.694	1.459	90.5	86.1%	60.3%
BHET	254	0.0	0.000	0.234	59.5	13.9%	39.7%

**Nota: el peso molecular es de la unidad constitucional repetitiva del PET.*

Una vez que se encuentra frío el *slurry* en el reactor de vidrio, se agrega el anhídrido maleico (MA) y el ácido ftálico (PA), de manera que se tenga una relación de 2 moles de anhídrido maleico por cada mol de ácido ftálico, además de que el

anhídrido maleico esté con una concentración molar inicial de 30% en peso (Tabla 49). La formulación que se utiliza para producir la UPR es típica, de uso comercial (Ramírez Palma, 2017).

Tabla 48. Esterificación del MA, PET y slurry para producir el poliéster.

	m (g)	PM (g/mol)	mol	%mol
MA	90.6	98.06	0.92	30.00
PA	76.7	166.14	0.46	15.00
BHET	59.5	254	0.23	7.61
MEG	90.5	62	1.46	47.39

Ya cargado el reactor con todos los reactivos, se agrega el $(AcO)_2Zn$ como catalizador (0.018 g), se inyecta una corriente constante de nitrógeno al sistema y se monta un sistema de destilación para remover el agua que se va produciendo durante la reacción (Figura 42).



Figura 42. Sistema de reacción de esterificación para la producción de la resina poliéster.

Se inicia el calentamiento para llegar a una temperatura del líquido de 160°C, a la cual el sistema comienza a reaccionar y desprende la primera gota de agua en el destilado. La reacción llega a alcanzar hasta un máximo de 205°C, mientras que la temperatura del vapor llega a un máximo de 100°C. Una vez que la temperatura del vapor comienza a bajar de los 100°C, es necesario sacar pequeñas muestras del poliéster y disolverlas en una solución de 50% v/v de acetona - etanol, para hacerles pruebas de número ácido. La reacción se da por concluida cuando el número ácido del poliéster sea menor de 50 mg KOH / g muestra.

Al terminar la reacción, el poliéster debe dejarse enfriar hasta que la temperatura en el líquido alcance 120°C y se trasvasa a un vaso de precipitados precalentado a 90°C. La estructura química del poliéster se puede observar en la Figura 43.

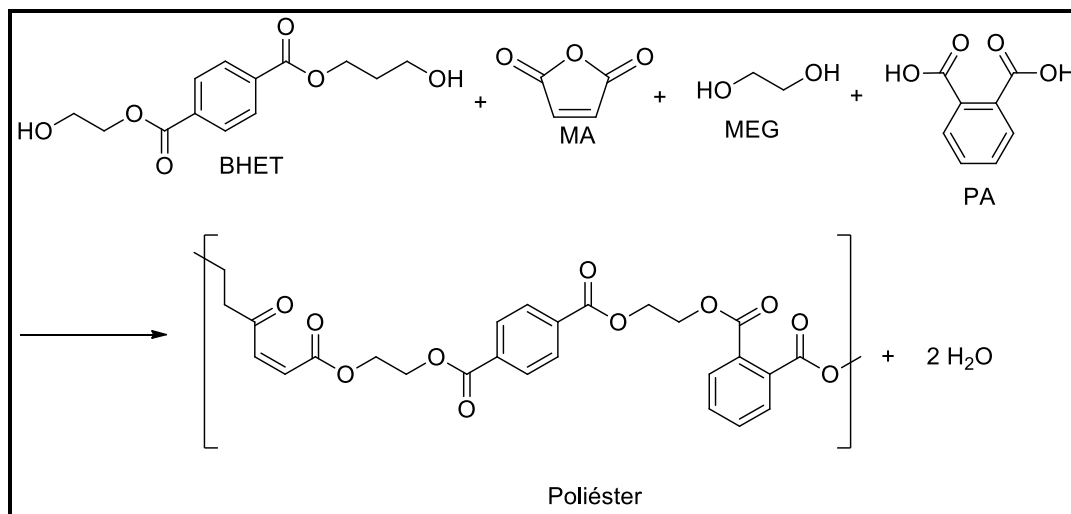


Figura 43. Reacción de esterificación para la producción de resina poliéster.

Para terminar el proceso para la preparación de la UPR, se pesa el inhibidor (hidroquinona) de modo que sea de 0.02% peso de la resina poliéster obtenida y se disuelve en 5 mL de una mezcla 50% v/v acetona - etanol. Una vez disuelto, el 90% se añade al estireno, y el 10% restante al poliéster. Posteriormente, se agrega lentamente estireno frío al poliéster con una agitación vigorosa (300 RPM). La cantidad de estireno agregado fue, tal que la mezcla de resina poliéster – estireno contuviera 24.17% en peso de estireno (Tabla 50).

Tabla 49. Composición de UPR.

	m_i (g)	m_f (g)	% peso
MA, PA , slurry	317.28	-	-
Agua producida	-	24.93	-
Estireno	-	93.18	24.17%
Poliéster	-	292.34	75.83%

Una vez que se tiene la UPR terminada, se hicieron las pruebas mecánicas. Para ello, es necesario hacer el curado de la resina, es decir, realizar la reacción de entrecruzamiento entre la resina poliéster y el estireno (Figura 45).

Se agrega 0.025% en peso del preacelerador de cobalto a la muestra de UPR que se va analizar. Una vez que se integra completamente el preacelerador a la UPR, se agrega 1% en peso de catalizador MEKP para que inicie el curado de la resina y se vierte la mezcla en los moldes requeridos para hacer las pruebas mecánicas (Figura 44). Las pruebas mecánicas se hacen después de 9 días de curado de las probetas.

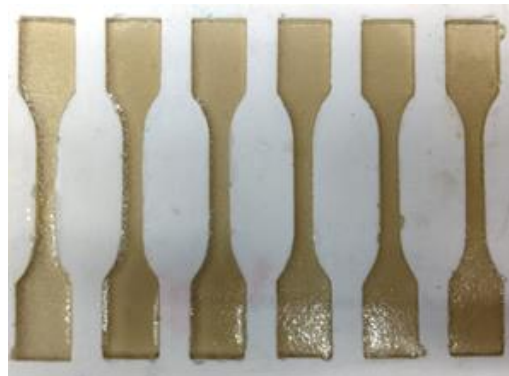


Figura 44. Probetas de UPR curada para pruebas mecánicas.

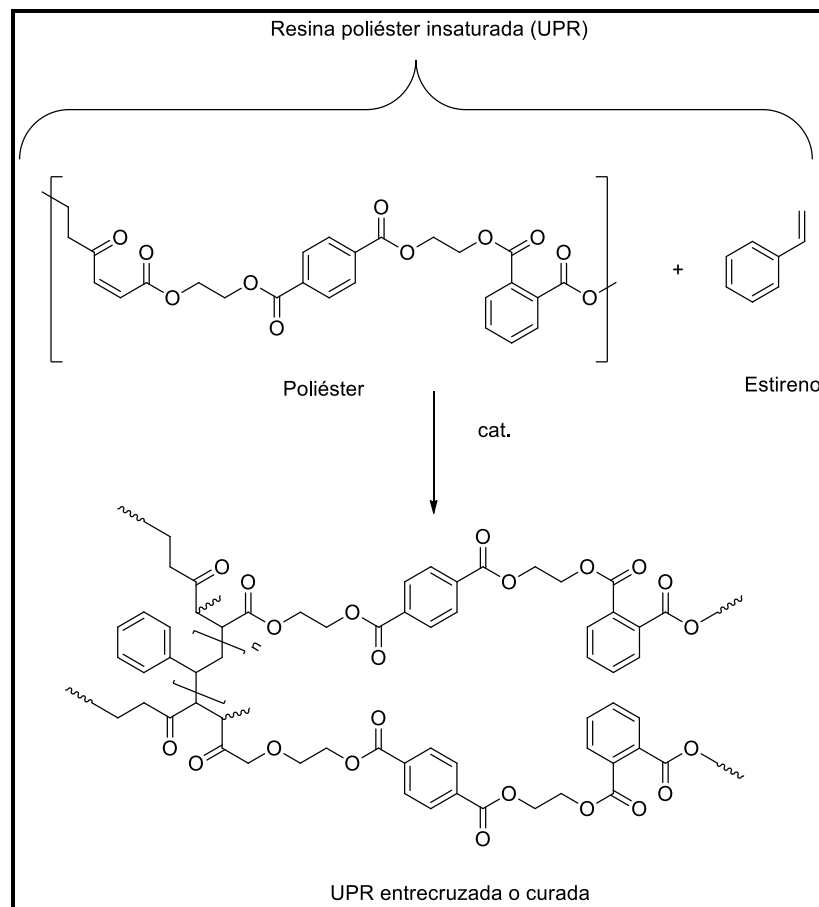


Figura 45. Curado de la resina poliéster insaturada.

4.2.1 Análisis y resultados de pruebas mecánicas de la resina poliéster insaturada

Las pruebas mecánicas se hicieron en un equipo Instron 3345, después de 9 días de curado. Los resultados se muestran en la Tabla 43, donde se compara con tres resinas poliéster insaturadas comerciales de diferentes compañías (Tabla 51).

Tabla 50. Resultados de pruebas mecánicas a UPR comerciales (P-27, P-72 y PP-70x60) y UPR producido en el laboratorio.

Resina	Resistencia a la tensión (MPa)	Módulo de tensión (MPa)	Carga máxima (N)	Deformación a la ruptura (mm)
P-27	44.65	944.56	1167.93	4.01
P-72	40.48	962.92	1058.85	3.41
PP-70x60	53.11	1064.71	1161.73	3.56
UPR-lab	46.65	1195.74	1340.76	4.26

En las pruebas mecánicas se observa que la resina sintetizada en el laboratorio (UPR-lab) tiene propiedades comparables a las resinas comerciales, presentando propiedades superiores a las P-27 y P-72, e inferiores las PP-70x60.

Una de las aplicaciones de las UPR es hacer tapas de coladeras de la calle, las cuales están sujetas a esfuerzos debido a los vehículos que pasan encima de ellas. Resinas como la P-27 y P-72, tienen esa aplicación, y la resina UPR-lab al tener propiedades bastante cercanas a las dos anteriores podría tener la misma aplicación comercial.

4.3 Transesterificación del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno.

Esta sección del trabajo se elaboró con base en un estudio previo realizado por Fuminaya Martínez 2013), donde realizó la transesterificación del PET para obtener un plastificante sin la necesidad de pasar por el proceso de transformar el PET en BHET y después a TPA. En este estudio, se logra realizar el DOTP pero con propiedades totalmente fuera de especificación. Esto se debió a varias razones:

1. El PET no se disuelve fácilmente en el sistema reactivo, por lo que el tiempo de reacción se alarga llegando a ser de mínimo 8 horas, exponiendo al producto por un tiempo bastante prolongado a altas temperaturas y degradando y quemando al producto.
2. Por lo anterior, los rendimientos de las reacciones no son suficientemente altos, por lo que en el plastificante pudieron haber quedado restos de oligómeros del PET que no pudo degradarse adecuadamente.

Por ello, se tomó como estudio previo este trabajo, para realizar la transesterificación del BHET para la obtención del plastificante, esperando tener algunas ventajas sobre el PET, entre ellas las siguientes:

1. El BHET tiene un punto de fusión relativamente bajo (106°C a 108°C), por lo que facilitaría la reacción al estar en fase líquida a la temperatura de reacción (180°C a 230°C).
2. El BHET tiene un peso molecular mucho menor al del PET, por lo que no tendrá que pasar por el proceso de irse degradando lentamente como le sucede al PET.
3. Se espera que la reacción sea más rápida por la razón anterior, evitando la exposición del producto a altas temperaturas durante un tiempo prolongado. Entonces, el DOTP podría mostrar mejores características que estén dentro de las normas de calidad.

La parte experimental se dividió en dos etapas principales que son la reacción de glicólisis del PET y la transesterificación del producto BHET para obtener el DOTP.

Material:

Para la obtención del BHET se utilizó PET post-consumo recortado, MEG grado industrial y $(\text{AcO})_2\text{Zn}$ como catalizador. En el caso de la transesterificación del BHET se utilizó 2 – etilhexanol grado industrial y el BHET producido

anteriormente. El catalizador utilizado en esta etapa fue el Tegokat 250. Para el lavado del producto se utilizó agua oxigenada.

Experimentación:

El BHET que se produjo fue sintetizado de la misma forma que la reacción G – 5, de la sección *Glicólisis del PET*, donde se hace reaccionar PET con MEG con una relación de 30 g PET por cada 70g MEG, utilizando 0.1% de $(AcO)_2Zn$ como catalizador, respecto al PET cargado, con una temperatura de reacción de 240°C y una duración de 90 minutos. El procedimiento de la reacción y el lavado del producto está mejor descrito en la sección ya mencionada.

Una vez que esté seco el BHET se procede a realizar la reacción de transesterificación del BHET, donde se hace reaccionar BHET con 2 – etilhexanol para producir el plastificante (Figura 46).

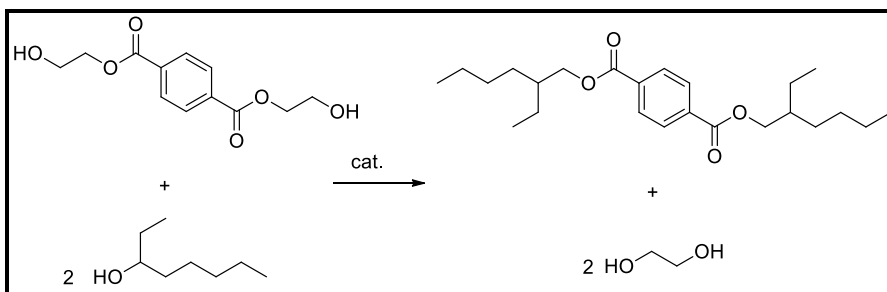


Figura 46. Transesterificación del BHET con 2 – etilhexanol para producir DOTP y MEG.

Se carga el BHET seco elaborado previamente en un reactor de vidrio de tres bocas, y se agrega 2-etilhexanol con una relación de 1 mol BHET por cada 2.1 mol de 2-etilhexanol, y se monta un sistema de recuperación de condensado, para remover el MEG que se produce en la reacción. También se inyecta un flujo constante de nitrógeno para hacer la atmósfera inerte (Figura 47).

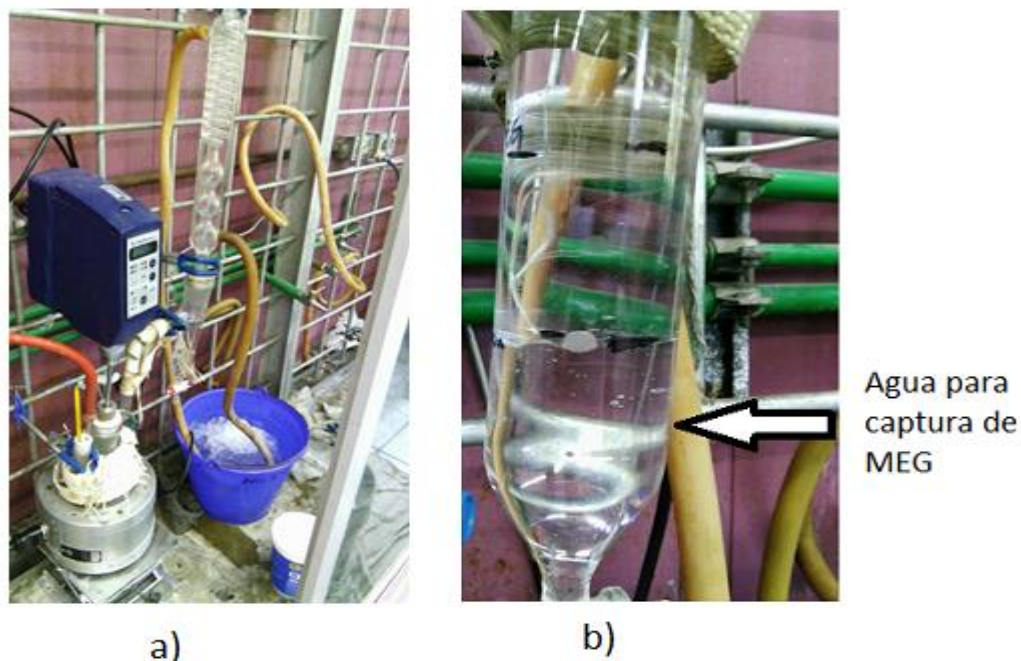


Figura 47. a) Sistema de reacción de DOTP con BHET, b) trampa de recolectado de MEG con agua.

Una vez montado el sistema, se inicia el calentamiento hasta 130°C, adicionando 0.1% en peso de catalizador, respecto al BHET inicial. Posteriormente se eleva la temperatura hasta 180°C, que es cuando comienza la reacción y se deja el tiempo necesario hasta que deje de producir condensado (MEG). El MEG es ligeramente soluble en 2-etilhexanol, por lo que en la trampa de recolectado de condensado se le adiciona agua para que el MEG sea capturado en ella. La reacción duró 10 horas, alcanzando una temperatura de 231°C.

Al término de la reacción, se procedió a hacer la remoción del exceso de 2-etilhexanol mediante una destilación a vacío a 160°C. Una vez que se remueve todo el 2-etilhexanol, se hace el decolorado del producto mediante 1 mL de agua oxigenada a 130°C. Se deja agitar vigorosamente durante 30 minutos y se deja enfriar el sistema hasta 80°C. Alcanzada esta temperatura se agrega agua destilada caliente para hacer el lavado del DOTP. Para remover el agua en exceso, se destila el producto elevando el sistema hasta 180°C durante media hora.

Cuando se finaliza la destilación, el sistema se deja enfriar y se le agregan tierras diatomeas, para luego filtrar y tener el producto final.

4.3.1 Resultados de la transesterificación del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno

Uno de los objetivos de esta tesis fue el obtener un plastificante dentro de normas de calidad a partir del BHET producido en la depolimerización del PET mediante glicólisis.

Las pruebas que deben hacerse al plastificante son las ya mencionadas anteriormente: *Número ácido, punto de flama (flash point), color, densidad, viscosidad y humedad.*

A continuación se muestran los resultados de la caracterización del DOTP producido (Tabla 52).

Tabla 51. Caracterización del DOTP producido con BHET.

No. de muestra	Viscosidad (cp)	Densidad relativa	Color	Número ácido (mg KOH/g muestra)	Punto de flama (°C)	Humedad (%)
1	110	1.00	430	0.265	237	0.02

La viscosidad fue determinada con un viscosímetro Brookfield Cap 2000+, con tamaño de husillo 2 a 900 RPM y 25°C.

El índice de color se determinó en un equipo Hellige Aqua Tester.

El porcentaje de humedad se determinó en un equipo 870 KF Titrino Plus.

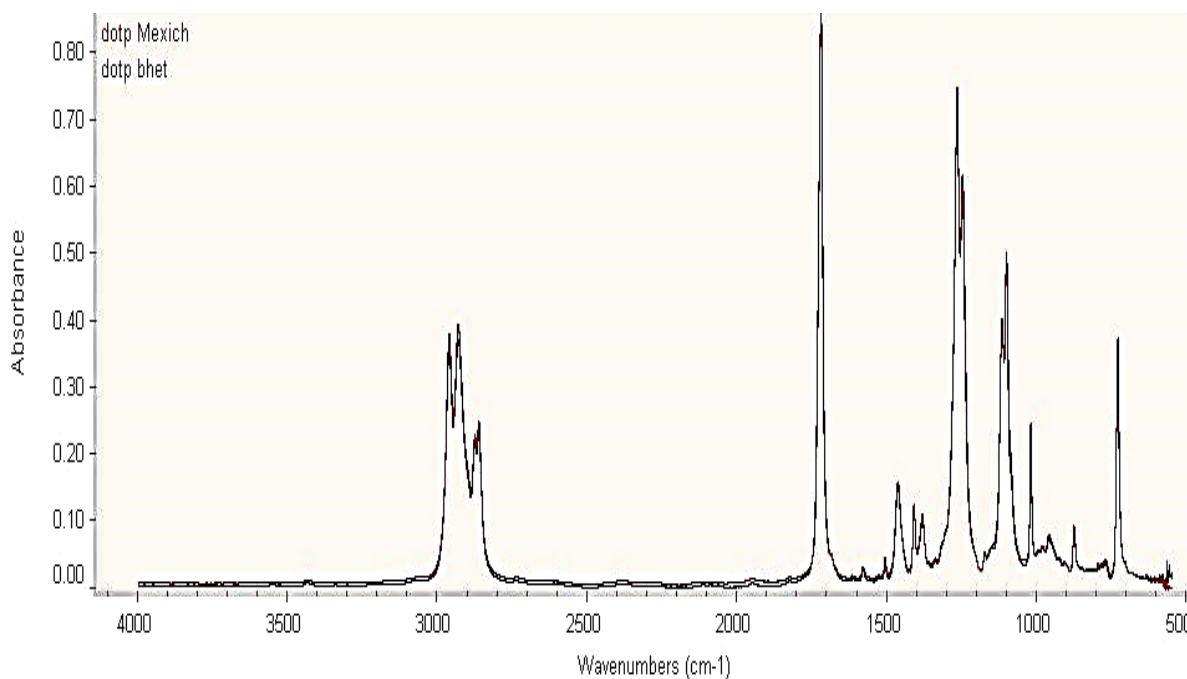
El DOTP obtenido por este método también fue analizado mediante un espectrómetro FT-IR Nicolet IR200 (Figura 48) y un detector selectivo de masas acoplado a cromatografía de gases serie GC/MSD 5977 (Figura 49).

En el espectro infrarrojo (Figura 48), se aprecia una gran similitud ente el DOTP obtenido a partir de la transesterificación del BHET y un DOTP comercial, a tal grado que parece ser únicamente un espectro, con una correlación de 0.9902.

En la Figura 49, el pico principal con tiempo de retención de 13.061 fue identificado como DOTP por el software. Además, se observa la presencia de otros dos compuestos en el cromatograma, siendo identificados como BHET

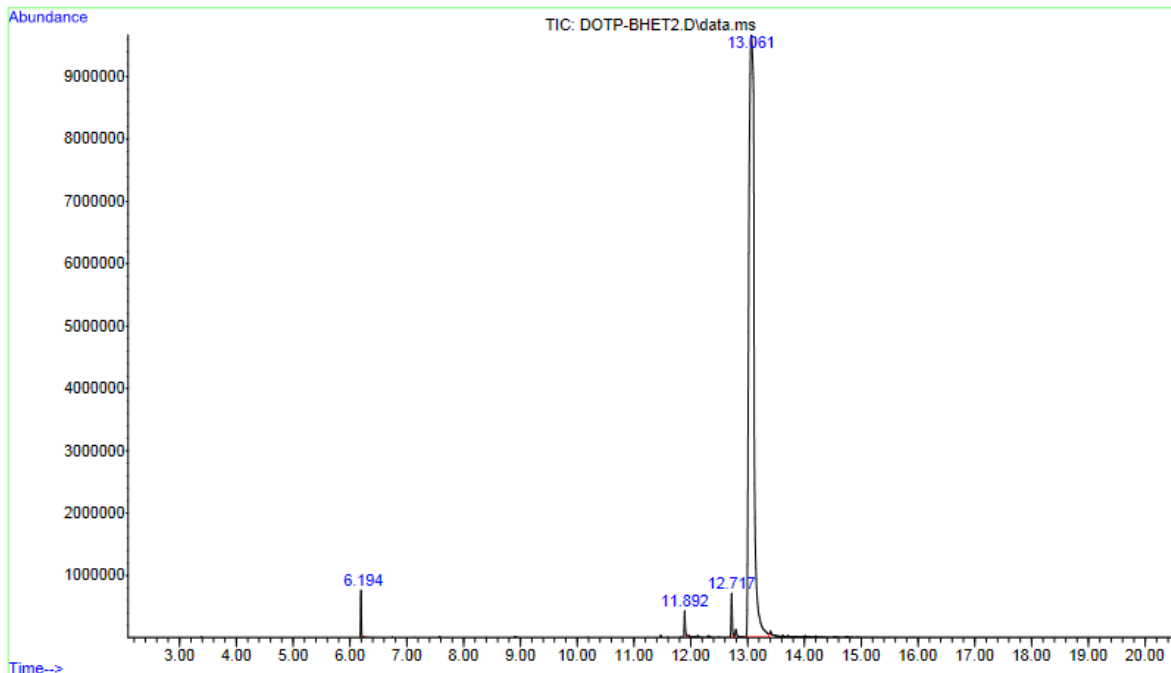
($t = 11.892$ min) y DOTP BHET esterificado de un solo lado ($t = 12.717$ min). Esto indica que faltó tiempo para concluir la reacción. El pico en $t = 6.194$ min se trata del disolvente utilizado para el análisis, el cual es pentadecano.

El producto obtenido tuvo únicamente la humedad y el punto de flama dentro de especificaciones, mientras que los otros parámetros estuvieron por arriba de los máximos permisibles. Una de las razones probables para este fenómeno es que la reacción no haya sido completa, es decir, que no todo el BHET haya terminado de reaccionar, ya que a pesar de que no se observaba que siguiera destilando MEG después de las 11 horas de reacción, en el cromatograma se observa la presencia de BHET (pico 11.892 en la Figura 49).



Correlation: 0.9902
QCheck regions: 4000.0-550.0
Spectrum 1 title: dotp Mexich
Spectrum 2 title: dotp bheth

Figura 48. Espectro infrarrojo de DOTP obtenido a partir de la transesterificación de BHET



peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	peak height	corr. area	corr. % máx	% of total
2	11.892	1647	1652	1661	431279	548092	0.89%	0.87%
3	12.717	1786	1791	1799	710111	915138	1.48%	1.45%
4	13.061	1834	1849	1902	9666536	61812576	100.00%	97.69%

Hit 1 : 1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester
 C₂₄H₃₈O₄; MF: 948; RMF: 948; Prob 67.6%; CAS: 6422-86-2; Lib: replib; ID: 31552.

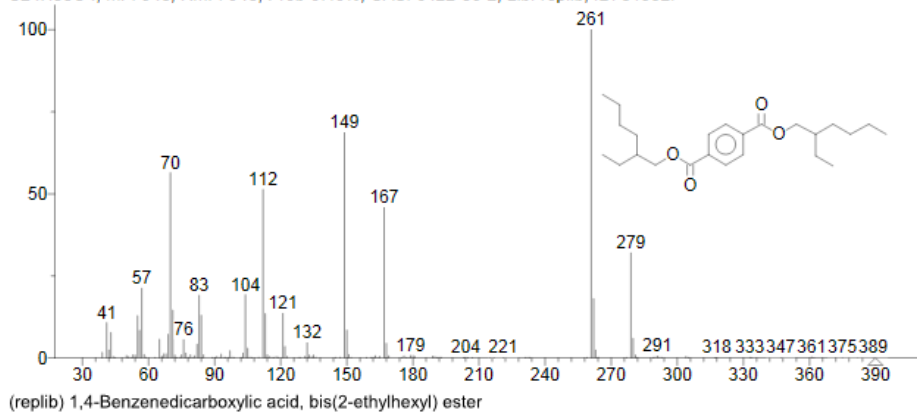


Figura 49. Cromatograma de DOTP producido a partir de la transesterificación de BHET.

Conclusiones

En este capítulo se presentarán las conclusiones a las que se llegaron tras el desarrollo del proyecto.

- Se encontraron condiciones de reacción de la glicólisis del PET que permitieran obtener un alto rendimiento de reacción así como un producto lo suficientemente puro para ser utilizado para producir otros materiales. Las condiciones de reacción encontradas para obtener un rendimiento de hasta 95.8% son: temperatura de reacción de 240°C, tiempo de reacción 90 minutos, concentración inicial de PET de 30% en peso y el uso de acetato de zinc como catalizador al 0.1% en peso respecto al PET cargado. Esta reacción tiene la ventaja de que sucede en un tiempo de reacción bastante corto y que no se genera presión alta dentro del reactor, llegando a penas a 2 bar.
- El tereftalato de bis-2-hidroxietileno, obtenido mediante el proceso de glicólisis del PET descrito en este trabajo, puede ser utilizado para hacer otros materiales con aplicaciones industriales, entre ellos están las resinas poliéster insaturadas, ácido tereftálico y un plastificante (tereftalato de dioctilo).
- La resina poliéster insaturada (UPR-lab) obtenida a partir del BHET producido en el laboratorio cuenta con propiedades mecánicas similares a las resinas comerciales P-27 y P-72, por lo que puede tener la misma aplicación comercial, por ejemplo, hacer tapas de coladeras de calle.
- Es posible la producción del plastificante DOTP a partir de la transesterificación del BHET con 2 – etilhexanol. Sin embargo, este plastificante no cuenta con la calidad requerida para aplicaciones

específicas. Esto no quiere decir que el DOTP con estas propiedades no tenga uso, ya que existen otros mercados donde los requerimientos de calidad del DOTP sean menores.

- Es posible producir ácido tereftálico a partir de la hidrólisis del BHET, con una alta pureza. Se estudiaron la hidrólisis ácida, alcalina y neutra del BHET para producir el TPA, donde en los tres casos la pureza del producto fue alta.
- La hidrólisis alcalina del BHET es un proceso en el cual se puede obtener un TPA de alta pureza. Sin embargo, se trata de un proceso que no se puede llevar a cabo a nivel industrial, principalmente por la gran cantidad de sosa y ácido utilizados para obtener el TPA y la gran cantidad de sales disueltas en agua que se generan durante el proceso, las cuales hacen que sea un proceso poco amigable con el ambiente. Las condiciones para producir TPA de 98.0% de pureza a hidrólisis alcalina del BHET a presión atmosféricas son las siguientes: temperatura de reacción de 94°C, porcentaje en peso de NaOH respecto al BHET cargado de 66%, concentración inicial de BHET de 30% en peso y tiempo de reacción de 150 minutos. Además, es necesario un lavado del producto con solución ácida para hacer precipitar el TPA a partir de tereftalato de sodio.
- La hidrólisis ácida del BHET es un proceso en el cual se puede obtener un TPA de alta pureza. Sin embargo, al igual que en la hidrólisis ácida, se trata de un proceso que no se puede llevar a cabo a nivel industrial, principalmente por la gran cantidad de sosa y ácido utilizados para obtener el TPA y la gran cantidad de sales disueltas en agua que se generan durante el proceso, las cuales hacen que sea un proceso poco amigable con el ambiente. Además de ello, el proceso es más corrosivo y menos ecológico debido a la producción de dioxanos

generados como reacción secundaria por la deshidratación del glicol en presencia de ácido sulfúrico. Las condiciones de reacción encontradas para obtener un TPA con 94.95% de pureza a partir de la hidrólisis ácida del BHET son: temperatura de reacción 132°C, solución ácida de H₂SO₄ de 2 M, concentración inicial del PET de 30% en peso y un tiempo de reacción de 150 minutos. Además es necesaria una serie de lavados con solución alcalina y solución ácida para obtener el TPA purificado.

- La hidrólisis neutra del BHET es un proceso en el cual se obtiene TPA de alta pureza. Este proceso es más sencillo que la hidrólisis ácida y la alcalina ya que no requiere lavados con soluciones ácidas o básicas. Sin embargo, son necesarias temperaturas altas para llevar a cabo la reacción teniendo el inconveniente de que se generan presiones altas dentro del reactor (hasta 15 bar). Las condiciones para obtener TPA de 99.98% de pureza a partir de la hidrólisis neutra del BHET son: temperatura de reacción de 200°C, concentración inicial de PET de 30% en peso, uso de (AcO)₂Zn como catalizador al 1% en peso respecto al BHET, y un lavado del producto con agua caliente y posteriormente con acetona.
- El carbón activado es un material que puede utilizarse para remover algunos contaminantes durante la glicólisis del PET, entre ellos pigmento azul que contienen las botellas de color verde.
- Es posible producir el plastificante (DOTP) a partir del TPA obtenido de botellas de PET post consumo. Sin embargo, el color del DOTP está arriba del máximo permisible para algunas aplicaciones de este plastificante. Este color se atribuye a contaminantes que el PET pudo haber tenido y que no pudieron removerse tras los procesos realizados

en este trabajo. El plastificante puede tener aplicación comercial donde el color del mismo no sea un factor importante.

- El DOTP producido mediante la esterificación de TPA con 2-etilhexanol, y mediante la transesterificación del BHET con 2-etilhexanol, tiene el inconveniente de contar con color amarillento. Esta característica es indeseada en aplicaciones de productos blancos o incoloros. Sin embargo, para aquellos a los que se les aplica pigmentación, este parámetro no tiene gran influencia. Esto hace que el DOTP producido en el laboratorio pueda ser comercializado.
- En el reciclaje químico del PET es más recomendable realizar la hidrólisis del PET para obtener BHET y utilizarlo para producir resinas poliéster insaturadas. Las diferentes rutas estudiadas en esta tesis para sintetizar el plastificante a partir de PET post-consumo tienen el inconveniente de requerir varios pasos para la purificación del producto y el plastificante obtenido no tiene una alta calidad, por lo que su precio se ve reducido. En cambio, para las resinas UPR, el BHET no requiere de procesos de purificación y las propiedades de la resina son ligeramente superiores a las de algunas resinas comerciales.
- Gracias a este trabajo de tesis se pudo realizar un artículo de investigación con el nombre de *Resinas poliéster insaturadas a partir de PET de desecho glicolizado: síntesis y caracterización*, aceptado por la Revista Mexicana de Ingeniería Química y que está en espera de publicación.

Bibliografía

- Abdel Azim, A. (1996). Unsaturated Polyester Resins From Poly(Ethylene Terephthalate) Waste for Polymer Concrete. *Polymer Engineering and Science*, 2973-2977.
- Abdelaal, M. Y., Sobahi, T. R. y Makki, S. I. (2011). Chemical transformation of pet waste through glycolysis. *Construction and Building Materials*, 3267-3271.
- Agrowaste. (2014). *Pirólisis*. Recuperado el 21 de 02 de 2017, de <http://www.agrowaste.eu>: <http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/PIROLISIS.pdf>
- Aguado, A., M. L., Becerra, L., Arieta-araunabeña, M., Arnaiz, S., Asueta, A. y Robertson, I. (2014). Chemical depolymerisation of PET complex waste: Hydrolysis vs. glycolysis. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 201-210.
- Aguado, J. y Serrano, D. (1999). *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Aguilar Rivero, M. y Salas Vidal, H. (1987). *Hacia una sociedad sin basura. Reciclamiento urbano*. México: Trillas.
- Aguilar, J. (2006). Envases PET. *Consumidor*, 58-62.
- Aharoni, S. M., Forbes, C. E., Hammond, W. B., Hindenlang, D. M. y Marees. (1986). High-temperature reactions of hydroxyl and carboxyl PET chain end groups in the presence of aromatic phosphite. *Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1281–1296.
- Akiharu Fujita, A., Minako Sato, S. y Masashige Murakami, M. (1986). *Estados Unidos de América Patente nº 4,609,680*.
- Al-Sabagh, A., Yehia, F., Eshaq, G., Rabie, A. y ElMet, A. (2015). Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum*, 1-12.
- Al-Salem, S. M. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 2625-2643.

- Al-tamimi, R., Moayad, N. y Luma, S. (2011). Post consumer poly(ethylene terephthalate) depolymerization by waste of battery acid hydrolysis. *J. Mater. Environ. Sci.*, 88-93.
- Ambientum, R. (2003). *Generación de residuos sólidos urbanos*. Redacción Ambientum.
- American Chemistry Council. (2005). *The Basics: Polymer Definition and Properties*. Recuperado el 16 de 01 de 2017, de www.americanchemistry.com: <https://plastics.americanchemistry.com/plastics/The-Basics/>
- Arandes, J., Bilbao, J. y López Valerio, D. (2014). Reciclado de Residuos Plásticos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 28-45.
- Aslan, S., Immirzi, B., Laurienzo, P., Malinconico, M., Martuscelli, E. y Volpe, M. (1997). Unsaturated polyester resins from glycolysed waste polyethyleneterephthalate: synthesis and comparison of properties and performance with virgin resin. *Journal of Materials Science*, 2329-2336.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1989). *Degradação do solo: terminologia: NBR-10703 / 89*. São Paulo.
- Associated Press. (16 de septiembre de 1986). Another Wyeth crafted a masterpiece of plastic. *Chicago Tribune*.
- Awaja, F. y Pavel, D. (2005). Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 1453-1477.
- Balani, K., Verma, V., Agarwal, A. y Narayan, R. (2015). *Biosurfaces : A Materials Science and Engineering Perspective*. New Jersey: Wiley.
- Banat , Y. y El-Rub., Z. (2001). *A Technical and Economic Feasibility Study of: Production of Polyethylene Terephthalate by Direct Esterification Using Pervaporation*. University of Twente Faculty of Chemical Technology.
- Barboza, E. S., López, D. R., Amico, S. C. y Ferreira, C. A. (2009). Determination of a recyclability index for the PET glycolysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 122-128.
- Bartolome, L., Muhammad, I., Bong, G., Al-Masry, W. y Do Hyun, K. (2012). Recent Developments in the Chemical Recycling of PET. *Material Recycling - Trends and Perspectives*, 65-84.

- Behrendt, G. y Naber, B. (2009). The Chemical Recycling of Polyuretanos. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 3-23.
- Benson, S., Cruickshank, F., Golden, D., Haugen, G., O'neal, H., Rodgers, A., SHaw, R. y Walsh, R. (1968). Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. *Chem. Rev.*, 279-324.
- Bimestrel, B. y Saron, C. (2012). Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive extrusion with secondary stabilizer. *Materials Research*, 467-472.
- Brandrup, J., Immergut, E. H. y Grulke, E. A. (1998). *Polymer Handbook*. New York.
- Burkett, E. y Jenks, R. (1993). *Estados Unidos de América Patente nº 5,223,544*.
- Cakić, S., Ristić, I., Marinović-Cincović, M., Nikolic, N., Ilić, O., Stojilkovi, D. y Budinski-Simendic, J. (2012). Glycolyzed products from PET waste and their application in synthesis of polyurethane dispersions. *Progress in Organic Coatings*, 115-124.
- Campanelli, J. R., Kamal, M. R. y Cooper, D. G. (1994). Kinetics of Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) melts. *Journal of Applied Polymer Science*, 1731-1740.
- Campanelli, J., Kamal, M. R. y Cooper, D. G. (1993). A kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, 443-451.
- Carrasco Escobar, J. P. y Ángel Rodrí, J. L. (2015). *Análisis de estadísticas del INEGI sobre residuos sólidos urbanos*. Ciudad de México: INEGI.
- Carta, D., Cao, G. y D'Angeli, C. (2003). Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) (PET) by Hydrolysis and Glycolysis. *Environmental Science & Pollution Research*, 390-394.
- Căta, A., Miclău, M., Ienașcu, I., Ursu, D., Tănasie, C. y Ștefănuț, M. (2015). Chemical Recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) Waste Using Sub- and Supercritical Water. *Revue Roumaine de Chimie*, 579-585.

- Cavalcanti, F., Teófilo, E., Rabello, M. y Silva, S. (2007). Chain extension and degradation during reactive processing of PET in the presence of triphenyl phosphite. *Polymer Engineering & Science.*, 2155-2163.
- CEMPRE, Uruguay. (1998). *Residuos Sólidos Urbanos, Manual de Gestión Integral*. Montevideo.
- Centro de Estudios Sociales y de Opinión Pública. (2012). *REPORTE CESOP NÚM. 51*. Ciudad de México: CESOP.
- Chang, R. y Goldsby, K. (2002). *Química* (7a ed.). México: McGraw-Hill.
- Chen, C.-H. (2003). Study of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004-2010.
- Chen, J. Y., Ou, C., Hu, Y. C. y Lin, C. C. (1991). Depolymerization of Poly (Ethylene Terephthalate) Resin under Pressure. *Journal of Applied Polymer Science*, 1501-1507.
- Cruz Ríos, M. Á. (2017). *Obtención, decoloración y purificación de ácido tereftálico a partir de botellas de color verde de poli-(tereftalato de etileno) de desecho*. Ciudad de México, Tesis de licenciatura inédita: UNAM.
- Cuevas Silva, H. (2004). *Optimización de reciclaje químico de la hidrólisis del PET de basura*. Ciudad de México, Tesis de Licenciatura: UNAM.
- DECDFI. (1992). En UNAM, *Tratamiento y disposición final de residuos municipales*. México.
- Dodiuk, H., Goodman, S. y Andrew, W. (2013). *Hanbook of Thermoset Plastics*. Elsevier.
- Duque Ingunza, I., López Fonseca, R., de Rivas, B. y Gutiérrez Ortiz, J. (2013). Synthesis od Unsaturated Polyester Resin from Glycolysed Postconsumer PET Wastes. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 256-263.
- Durazo Cerecer, D. (2003). *Estudio general sobre el secotr de reciclaje de plásticos en México*. Ciudad de México, Tesis de Licenciatura: UNAM.
- Educación ambiental, residuos y reciclaje. (2013). En J. d. Andalucía, *Guías Didácticas de Educación Ambiental*. Andalucía. Obtenido de

https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/portal_web/web/temas_ambientales/educacion_ambiental_y_formacion_nuevo/ecocampus/recapacicia_universidades/recurso_s/guia_didactica_edu_amb.pdf?lr=lang_es

Ekart, M., Murdoch, William S. y Pell, Thomas M. (2003). *España Patente nº 2 179 021*.

Elamri, A., Abid, K., Harzallah, O. y Lallam, A. (2015). Characterization of Recycled/ Virgin PET Polymers and their Composites. *American Journal of Nano Research and Application* , 11-16.

Elizalde Segovia, R. (2016). *Determinación de las condiciones de reacción de la hidrólisis de poli(tereftalato de etileno) y la esterificación de su producto para producir un plastificante*. Ciudad de México, Tesis de licenciatura: UNAM.

Fuminaya Martínez, H. (2013). *Estudio cinético para la conversión de poli (tereftalato de etilenglicol) (PET) de desecho en el plastificante tereftalato de dioctilo*. Ciudad de México: UNAM.

Garzón- Bravo, D. C. (2016). *Análisis de Desarrollo Tecnológico del PET*. Tesis de maestría: Universidad de Manizales. Obtenido de <http://www.eis.uva.es>.

Geyer, B., Lorenz, G. y Kandelbauer, A. (2016). Recycling of poly(ethylene terephthalate) - A review focusing on chemical methods. *eXPRESS Polymer Letters*, 559-586.

Góngora Pérez, J. P. (2014). La industria del plástico en México y el mundo. *Comercio Exterior*, 6-9.

Green, D. y Perry, R. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Book*. Estados Unidos de América: McGraw-Hill.

Gupta , K. y Kumar, A. (1987). *Reaction Engineering of Step Growth Polymerization* . Springer Verlag

Gutiérrez, M. (1996). Reciclaje de botellas de PET utilizadas como envase de agua purificada en el municipio de Oaxaca de Juárez. Instituto Politécnico Nacional.

Guzmán Gómez, A. J. (2016). *Diagnóstico del aprovechamiento de energía térmica en una instalación industrial. Caso práctico: una planta de resinas y plastificantes*. Ciudad de México, Tesis de maestría: UNAM.

- Haralabakopoulos, A. A., Tsiourvas, D. y Paleos, C. M. (1999). Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides. *Journal of Applied Polymer Science*, 2121-2127.
- Hawkins, W. L. (1964). Thermal and oxidative degradation of polymers. *polymer Engineering & Science*, 187–192.
- Herrera, E. (23 de marzo de 2016). México, líder en reciclaje de envases de PET: ECOCE. *Milenio*.
- Hurd, D. (2000). *Best Practices and Industry Standards in PET Plastic Recycling*. Bronx,.
- Immergut, E. H. y Mark, H. F. (1965). Principles of Plasticization. En N. A. Platzer, *Plasticization and Platicizer Processes* (pág. 200). Washington: American Chemical Society.
- INAFED. (s.f.). *Guía técnica 12, ADMINISTRACIÓN DE LOS RESIDUOS SÓLIDOS EN EL MUNICIPIO*.
- Inata, H. y Shunichi, M. (1987). Chain extenders for polyesters. V. Reactivities of hydroxyl-addition-type chain extender; 2,2'-bis(4h-3,1-benzoxazin-4-one). *Journal of Applied Polymer Science*, 2609-2617.
- INEGI. (2010). <http://www.inegi.org.mx>. Obtenido de <http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/Proyectos/modulosamb/>
- INTRATEC. (2015). *Terephthalic Acid Production from p-Xilene Cost Analysis*.
- Jankauskaitė, V., Macijauskas, G. y Lygaitis, R. (2008). Polyethylene Terephthalate Waste Recycling and Application Possibilities: a Review. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 119-127.
- Kang, C., Lee, B., Ihm, D. y Tremblay, D. (1997). A Simulation Study on Continuous Direct Esterification Process for Polyethylene Terephthalate Synthesis. *Journal of Applied Polymer Science*, 163–174.
- Kao, C.-Y., Cheng, W.-H. y Wan, B.-Z. (1998). Investigation of alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 1939-1945.

- Karayannidis, G. P., Chatziavgoustis, A. P. y D., A. (2002). Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis. *Advances in Polymer Technology*, 250-259.
- Karayannidis, G., Achilias, D., Sideridou, I. y Bikiaris, D. (2004). Alkyd resins derived from glycolized waste poly (ethylene terephthalate). *European Polymer Journal*, 201-210.
- Kaska, J. y LeSek , F. (1991). Processes and equipment for alkyd and unsaturated polyester resin manufacture. *Progress in Organic Coatings*, 283-331.
- Khoonkari, M., Hossein Haghghi, A., Sefidbakht, Y., Shekoohi, K. y Ghaderian, A. (2015). Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts. *International Journal of Polymer Science*, 1-12.
- Kržan, A. (1999). Poly(ethylene terephthalate) glycolysis under microwave irradiation. *Polymers for Advanced Technologies*, 603-606.
- Lancaster, M. (2010). *Green Chemistry An Introduction Text*. RSC Publishing.
- Lee, J., Lim, K., Hahm, W. y Kim, S. (2012). Properties of Recycled and Virgin Poly(ethylene terephthalate) Blend Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*.
- Levine, I. (2004). *Fisicoquímica* (Vol. I). España: McGraw-Hill.
- (2003). *LGPGIR*. Ciudad de México.
- López Castillo, N. N. (1995). *Reciclaje tericario de poli-(tereftalato de etileno)*. *Técnicas de depolimerización*. Ciudad de México: UNAM.
- López-Fonseca, R., Duque-Ingunzaa, I., de Rivas, B., Arnaiz, S. y Gutiérrez-Ortiz, J. (2010). Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. *Stability, Polymer Degradation and*, 1022–1028.
- Lu, M. y Kim, S. (2000). Unsaturated Polyester Resins Based on Recycled PET: Preparation and Curign Behavior. *Unsaturated Polyester Resins*, 1052-1057.
- Mark, J. (1998). *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press.

- Martínez Martínez, G. B. (2016). *Glicólisis del tereftalato de polietileno (PET) por dos métodos (química verde vs, química tradicional)*. Ciudad de México, Tesis de Licenciatura: UNAM.
- McMurry, J. (2008). *Organic Chemistry*. Belmont: Thomson.
- Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. (2011). *Mejores Técnicas Disponibles de Referencia Europea para Incineración de Residuos*. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino.
- Morrison, R. y Boyd, R. (1998). *Química Orgánica* (5a ed.). México: Addison Wesley.
- NIIR Board of Consultants & Engineers. (2006). *The Complete technology Book on Expanded Plastics, Polyurethane, Polyamide, and Polyester Fibers*. Asia Pacific Business Press.
- Nikzad, A. (2000). Recycling of Floor Carpeting: Making New from Old. *Sulzer Technical Review*, 20-22.
- NOM-083-ECOL. (25 de 11 de 96). Condiciones que deben reunir los sitios destinados a la disposición final de los residuos sólidos municipales. Ciudad de México: Diario Oficial de la Federación.
- Notimex. (12 de abril de 2014). *México es un laboratorio mundial de tecnologías de reciclado: ECOCE*. Obtenido de <http://www.radioformula.com.mx>: <http://www.radioformula.com.mx/notas.asp?Idn=404218>
- Notimex. (06 de julio de 2015). *Alcanza México primer lugar en acopio de PET*. Recuperado el 15 de Noviembre de 2016, de <http://www.dineroenimagen.com>: <http://www.dineroenimagen.com/2015-07-06/58105>
- Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. New York: Wiley.
- Office of Air Quality Planning and Standards. (1995). *Compilation of Air Pollutant Emission Factors (AP-42)* (5a ed., Vol. 1: Stationary Point and Area Sources). North Carolina.
- Ortega Leyva, M. N. (Agosto de 2011). *El reciclaje de PET está en su mejor momento*. Obtenido de <http://www.plastico.com>: <http://www.plastico.com/temas/El-reciclaje-de-PET-esta-en-su-mejor-momento+3084014?pagina=2>

- Ospina-Restrepo, C. (2014). *Evaluación de las Propiedades Mecánicas de los Perfiles Extruidos a partir de Mezclas de Polímeros Reciclados par ala Fabricación de Estibas de Maderas Plásticas en Maderpol S.A. S.* Tesis de licenciatura: Universidad EAFIT.
- Ostrowski, H. (1975). *Estados Unidos de América Patente nº 3,884,850.*
- Paszun , D. y Sychaj, T. (1997). Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Ind. Eng. Chem. Res.* , 1373-1383.
- Paszun, D. y Sychaj, T. (1997). Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Industrial and Engineering Chemical Research*, 1737-1383.
- Patel, M., Patel, J. y Sinha, V. (2005). Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 111-115.
- PETSTAR S. A. de C. V. (12 de Noviembre de 2016). *Video institucional.* Obtenido de <http://www.petstar.com.mx>: <http://www.petstar.com.mx>
- Pingale, N. D., Palekar, V. S. y Shukla, S. R. (2010). Glycolysis of postconsumer polyethylene terephthalate waste. *Journal of Applied Polymer Science*, 249-254.
- Plastics Europe. (2015). *Plastics – the Facts 2015, An analysis of European plastics production, demand and waste data* . Bruselas.
- Poling, B., Prausnitz, J. y O'Connell, J. (2001). *The Properties of Gases and Liquids.* Estados Unidos de América: McGraw-Hill.
- Popoola, V. A. (1988). Polyester Formation: Aminolytic Degradation and Proposed Mechanisms of Reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 1677-1683.
- Potiyaraj, P., Klubdee, K. y Limpiti, T. (2007). Physical Properties of Unsaturated Polyester Resin from Glycolyzed PET Fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, 2536-2541.
- Ptièek Siroèiæ, A., Fijačko, A. y Hrnjak-Murđić, Z. (2013). Chemical Recycling of Postconsumer Poly(ethylene-terephthalate) Bottles – Depolymerization Study. *Chem. Biochem. Eng*, 65–71.

- Puangsansuk, K., Opaprakasit, M., Udomkichdecha, W. y Potiyaraj, P. (2009). Effects of Saturated Acids on Physical Properties of UPE Resins Prepared from Recycled PET Products. *Journal of Polymer Environment*, 65-70.
- QuimiNet. (22 de Noviembre de 2005). *Historia del PET*. Obtenido de <https://www.quiminet.com:https://www.quiminet.com/articulos/historia-del-pet-2561181.htm>
- Ramírez Palma, G. (2017). *Evaluación económica y diseño de un proceso para producir 6,000 ton/año de una resina poliéster insaturada*. Ciudad de México, Tesis de maestría inédita: UNAM.
- Reklaitis, G. (1989). *Balances de Materia y Energía*. México: McGraw-Hill.
- Röben, E. (2002). *Diseño, Construcción, Operación y Cierre de Rellenos Sanitarios Municipales*. Loja, Ecuador: DED/ Ilustre Municipalidad de Loja.
- Rodriguez, F., Cohen, C., Ober, C. K. y Archer, L. A. (2014). *Principles of Polymer Systems*. Washington: CRC Press.
- Ruggeri, P. (2013). *¿Qué es el PET y cómo se recicla?* Obtenido de <http://espaciosustentable.com:http://espaciosustentable.com/que-es-el-pet-y-como-se-recicla/>
- Sánchez Medina, D. A. (2013). *Degradación de Poli(tereftalato de etileno) por medio de la reacción de glicólisis, con etilenglicol*. Ciudad de México, Tesis de Licenciatura: UNAM.
- Sawada, H. (1969). Thermodynamics of Polycondensation. En *Journal of Macromolecular Science, Part C*.
- Seavy, K. y Liu., Y. (2008). *Step Growth Polymerization Process Modeling and Product Design*,. New Jersey: Wiley.
- SEDESOL. (2001). Incineración. En *Manual Técnico-Administrativo para el Servicio de Limpia Municipal* (pág. 132).
- SEDESOL. (2001). *Manual Técnico – Administrativo para el Servicio de Limpia Municipal*.
- SEDESOL. (2001). Problemática del Tiradero "A Cielo Abierto". En *Manual Técnico-Administrativo para el Servicio de Limpia Municipal* (pág. 132).

- SEDESOL. (2012). *Dirección General de Equipamiento e Infraestructura en Zonas Urbano-Marginadas*. México.
- SEDESOL. (2013). *Dirección General de Equipamiento e Infraestructura en Zonas Urbano-Marginadas*. México.
- SEMARNAT. (31 de 10 de 2014). *Residuos sólidos urbanos y de manejo especial*. Obtenido de <http://www.semarnat.gob.mx>: <http://www.semarnat.gob.mx/temas/residuos-solidos-urbanos>
- Seunghwan, S., Do Hyun, K. y Sangalang, A. (2016). Practical Design of Green Catalysts for PET Recycling and Energy Conversion. En L. E. Norena , & J.-A. Wang, *Advanced Catalytic Materials - Photocatalysis and Other Current Trends*. InTech.
- Sevilla Trejo, H. R. (2017). *Obtención del ácido tereftálico a partir de la glicólisis del PET e hidólisis del tereftalato de 2-bis-hidroxi-etileno*. Ciudad de México, Tesis de licenciatura inédita: UNAM.
- Sharobem, T. T. (Mayo de 2010). Tertiary Recycling of Waste Plastics: An Assessment of Pyrolysis by Microwave Radiation. Columbia, United States.
- Shelley, S., Fouhy, K. y Moore, S. (1997). Plastics Reborn. *Chemical Engineering*, 30-35.
- Shunichi, M. y Inata, H. (1987). Chain extenders for polyesters. IV. Properties of the polyesters chain-extended by 2,2'-bis(2-oxazoline). *Journal of Applied Polymer Science*, 3069-3079.
- Sinha, V., Patel, M. R. y Patel, J. V. (2010). PET waste management by chemical recycling: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, 8-25.
- SNIARN-SEMARNAT. (2013). Residuos. En SNIARN-SEMARNAT, *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México*. (págs. 317-361). Ciudad de México.
- Spaseska, D. y Civkaroska, M. (2010). Alkaline Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Recycled from the Postconsumer Soft-Drink Bottles. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 379-384.

- Stahl, I., Hollstein, A., Kleine-Kleffmann, U., Geisler, I. y Neitzel, U. (1992). *España Patente nº 2 086 130*.
- Stevens, M. P. (1998). *Polymer Chemistry: An Introduction*. Oxford University Press.
- Tahvildari, K., Mozafari, S. y Tarinsun, N. (2010). Chemical Recycling of Poly Ethylene Terphthalat to Obtain Unsaturated Polyester Resins. *Journal of Applied Chemical Research.*, 59-68.
- Tang , X., Yin , G., Li, B. y Wu, C. (2007). Reactive extrusion of recycled poly(ethylene terephthalate) with polycarbonate by addition of chain extender. *Journal of Applied Polymer Science*, 2602-2607.
- Tawfik, M. y Eskander, S. (2010). Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) waste using ethanolamine. Sorting of the end products. *Polymer Degradation and Stability*, 187–194.
- Tecnología de los Plásticos. (6 de julio de 2011). *Reciclado mecánico de PET (súper-limpieza)*. Obtenido de <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx>: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/07/reciclado-mecanico-de-pet-super.html>
- Tecnología de los Plásticos. (30 de mayo de 2011). *PROCESO DE RECICLAJE DEL PET*. Obtenido de tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/05/proceso-de-reciclaje-del-pet.html>
- Thompson, A. y Woods, D. (1955). Density of Amorphous Polyethylene Terephthalate. *Nature*, 78-79.
- Universidad de Salamanca. (2005). *Gestión del medio ambiente*. Salamanca: Universidad de Salamanca.
- Upasani, P., Jain, A., Save, N., Agarwal, U. y Kelkar, A. (2012). Chemical Recycling of PET Flakes into Yarn. *Journal of Applied Polymer Science*, 520–525.
- Vaidya , U. y Nadkarni, V. (1988). Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethy1ene terephthalate) Waste. 2. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2056-2060.

- Vakili, M. y Haghshenas Fard, M. (2010). Chemical Recycling of Poly Ethylene Terephthalate Wastes. *World Applied Sciences Journal*, 839-846.
- Varela, R. (23 de septiembre de 2014). México, líder en Reciclaje del PET. *El Financiero*.
- Vázquez Morillas, A., Espinosa Valdema, R. M., Beltrán Villavicencio, M. y Velasco Pérez, M. (2016). El reciclaje de los plásticos. *anipac*.
- Venkatachalam, S., Nayak, S., Labde, J., Prashant, R., Rao, K. y Kelkar, A. (2012). Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate). En H. E.-D. Saleh, *Polyester* (págs. 75-98).
- Villalobos, M. (18 de mayo de 2015). Design and Commercialization of Innovative Materials using Polymer Reaction Engineering Tools. *Colloquium: New Trends in Polymer Reaction Engineering*, En E. Vivaldo (Presidencia). Conferencia llevada acabo en la Facultad de Química, UNAM, Ciudad de México, México.
- Vitkauskienė, I. y Makuška, R. (2008). Glycolysis of industrial poly(ethylene terephthalate) waste directed to bis(hydroxyethylene) terephthalate and aromatic polyester polyols. *CHEMIJA*, 29-34.
- Wang, J., Xue, L., Wang, W. y Jiao, S. (1991). Synthesis of diisooctyl terephthalate (DOTP) plasticizer. *Huaxue Shijie*, 208-210.
- Weissermel, K. y Arpe, H.-J. (2003). *Industrial Organic Chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH GmbH & Co.KGaA.
- Welle, F. (2005). *Develop a food grade HDPE recycling process*. Banbury: The Waste & Resources Action Programme .
- Yoshioka, T. (1993). Hydrolysis of Waste PET by Sulfuric Acid at 150°C. *Journal of Applied Polymer Science*, 1353-1355.
- Yoshioka, T., Motoki, T. y Okuwaki, A. (2001). Kinetics of Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Powder in Sulfuric Acid by a Modified Shrinking-Core Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 75-79.

Zahedi, A., Rafizadeh, M. y Taroni, F. (2013). Optimizing synthesis of PET oligomers end capped with phthalic/maleicanhydride viarecycling of offgrade PET usign design of experiments. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1256-1276.

ANEXO A

En esta sección se muestran las rampas de calentamiento de los experimentos más importantes del trabajo.

Tabla 52. Glicólisis G-5, rampa de calentamiento.

Rampa de calentamiento de glicólisis, reacción G-5					
	t total (min)	T(°C)	Presión (psi)	RPM	Tipo de calentamiento
	0	20	1	0	II
	5	30	1	0	II
	10	43	1	0	II
	15	90	1	0	II
	20	137	1	100	II
	25	179	1	200	II
	30	198	3	200	II
	35	203	5	200	II
	40	209	7	200	II
t reacción (min)	45	224	13	200	II
	50	237	24	200	I
1	51	241	28	200	I
5	55	243	29	200	I
11	61	241	27	200	I
17	67	242	28	200	I
25	75	239	26	200	I
30	80	239	26	200	I
40	90	244	29	200	I
50	100	242	27	200	I
60	110	240	26	200	I
70	120	245	30	200	I
80	130	242	27	200	I
90	140	243	28	200	I

NOTA: Tipo de calentamiento I: bajo, II: alto.

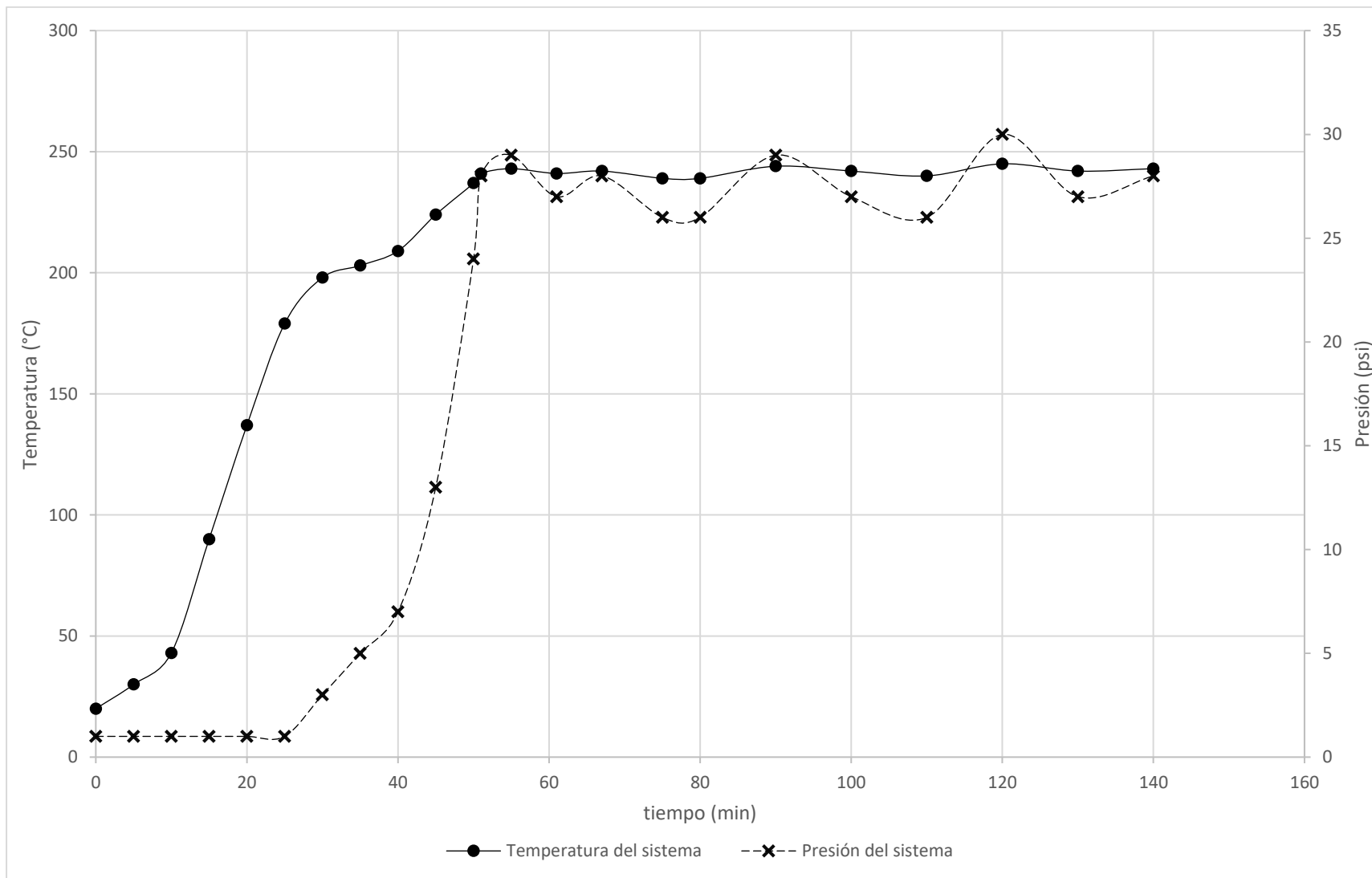


Figura 50. Glicólisis G-5, rampa de calentamiento.

Tabla 53. Hidrólisis neutra del BHET H-neu4, rampa de calentamiento.

Rampa de calentamiento de hidrólisis neutra del BHET, reacción H-neu4					
	t total (min)	T(°C)	Presión (psi)	RPM	Tipo de calentamiento
	0	14	1	0	II
	5	21	1	0	II
	10	45	1	0	II
	15	76	6	50	II
	20	110	19	100	II
	25	148	64	100	II
	30	176	126	200	II
	35	185	153	200	II
	40	191	175	200	II
t reacción (min)	45	196	193	200	I
	50	198	201	200	I
0	55	200	206	200	I
20	75	203	206	200	I
40	95	200	204	200	I
60	115	198	201	200	I
100	155	198	201	200	I
120	175	198	201	200	I
140	195	202	203	200	I
160	215	196	193	200	I
180	235	207	210	200	I
200	255	200	204	200	I

NOTA: Tipo de calentamiento I: bajo, II: alto.

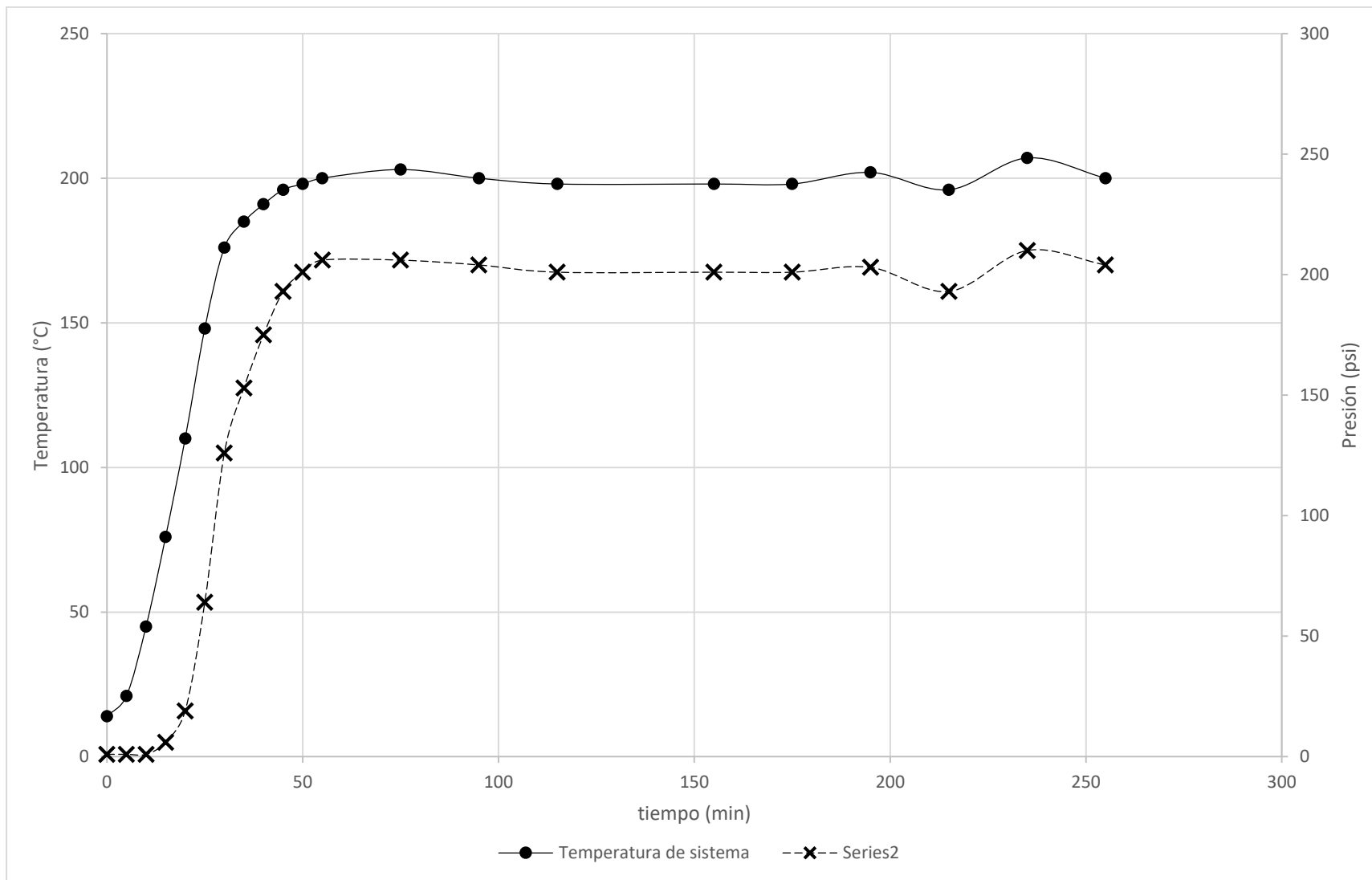


Figura 51. Hidrólisis neutra del BHET H-neu4, rampa de calentamiento.

Tabla 54. Producción de DOTP a partir de TPA, rampa de calentamiento.

Rampa de calentamiento de Esterificación de TPA					
	t total (min)	T(°C)	Vol. de agua producido (mL)	RPM	Posición del reóstato (%)
	0	14	0	100	90
	5	33	-	100	90
	10	78	-	150	80
	15	130	-	150	40
t reacción (min)	20	155	-	200	40
	23	163	-	200	40
0	25	167	0.1	230	40
15	38	170	-	230	35
30	53	181	-	250	35
45	68	181	3	250	35
60	83	184	-	250	35
75	98	187	9	250	40
90	113	190	-	250	40
105	128	190	13	250	40
120	143	191	-	250	40
135	158	192	16	250	40
150	173	194	-	250	42
165	188	195	19	250	42
180	203	197	-	250	42
195	218	200	23	250	42
210	233	202	-	250	42
225	248	205	28	250	42
240	263	210	-	250	42
255	278	215	31	250	42
270	293	220	-	250	42
285	308	230	34	300	42
300	323	235	35	300	42

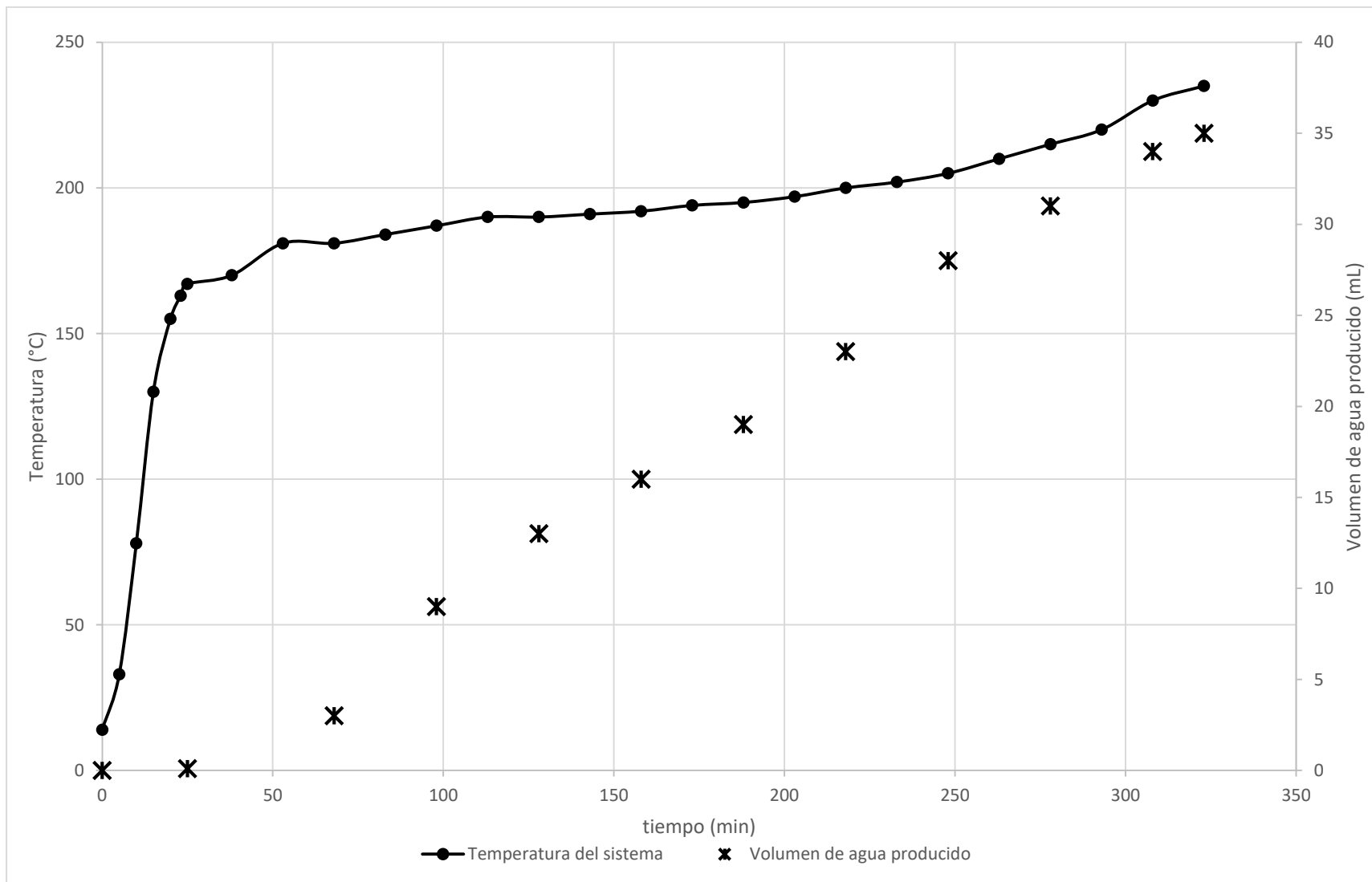


Figura 52. Producción de DOTP a partir de TPA, rampa de calentamiento.

Tabla 55. Producción de DOTP a partir de BHET, rampa de calentamiento.

Rampa de calentamiento de transesterificación del BHET						
	t total (min)	T(°C)	Vol. de MEG producido (mL)	RPM	Posición de reóstato (%)	
	0.00	22	-	40	80	
	0.25	72	-	100	80	
	0.50	92	-	140	80	
	0.75	122	-	200	70	
	1.00	153	-	200	70	
	1.25	172	-	200	75	
t reacción (min)	1.50	175	0.1	230	85	
	0.25	1.75	180	-	230	90
	0.50	2.00	181	-	230	95
	0.75	2.25	182	-	230	100
	1.00	2.50	183	-	230	100
	1.25	2.75	183	-	230	100
	1.75	3.25	184	-	230	100
	2.00	3.50	184	-	230	100
	2.50	4.00	184	-	230	100
	3.00	4.50	185	-	230	100
	3.50	5.00	186	-	230	100
	4.00	5.50	185	-	230	100
	4.50	6.00	186	-	230	100
	5.00	6.50	191	-	230	100
	5.50	7.00	192	37	230	100
	-	7.02	25	-	150	70
	-	7.50	110	-	150	70
	-	8.00	166	-	170	70
	5.51	8.50	195	-	250	90
	5.75	8.75	198	-	250	100
	6.00	9.00	200	-	250	100
	6.50	9.50	201	-	250	100
	7.00	10.00	201	66	250	100
	7.50	10.50	204	-	250	100
	8.00	11.00	215	-	250	100
	8.50	11.50	225	-	250	100
	9.00	12.00	231	-	250	100
	9.42	12.42	231	75	250	100

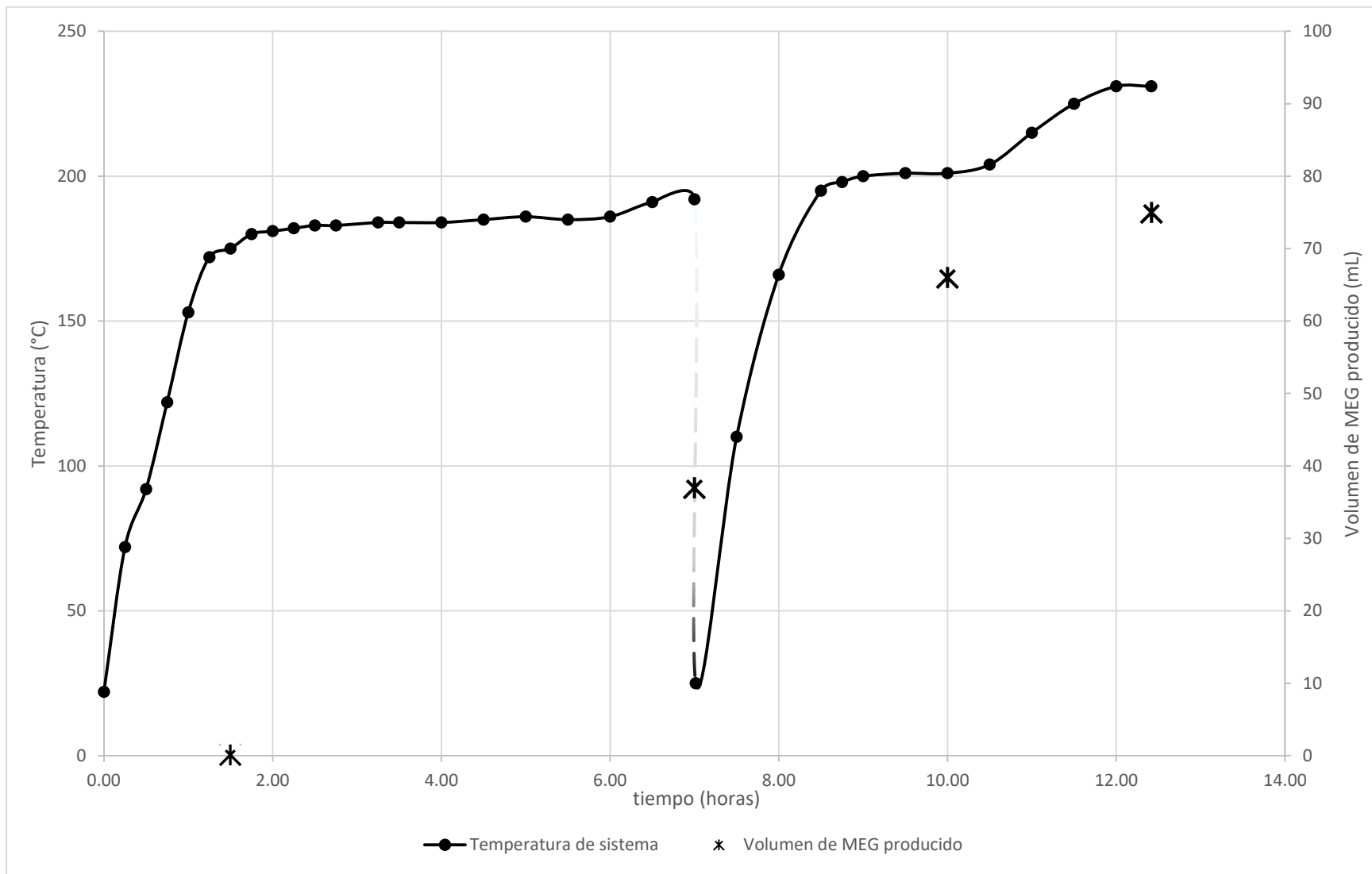


Figura 53. Producción de DOTP a partir de BHET, rampa de calentamiento.

Tabla 56. Producción de UPR a partir de BHET de reacción G-5, rampa de calentamiento.

Producción de resina poliéster insaturada				
tiempo (min)	T _{líquido} (°C)	T _{vapor} (°C)	Agitación RPM	Vol. H ₂ O producido (mL)
0	22	22	0	0
15	160	22	200	3
30	180	98	200	5
45	180	98	200	7
60	190	100	200	10
75	193	98	200	11
90	198	96	200	11.5
105	193	89	200	12
120	200	90	200	14
135	210	96	200	14.7
150	205	85	200	15.3
165	205	80	200	16.5
180	185	60	200	16.8
195	202	60	230	17
210	200	64	230	17
225	198	58	230	17
240	193	63	230	18
255	195	58	230	18
270	196	45	230	19
300	198	52	230	19
345	198	48	230	20
390	198	50	230	20
420	195	55	230	20

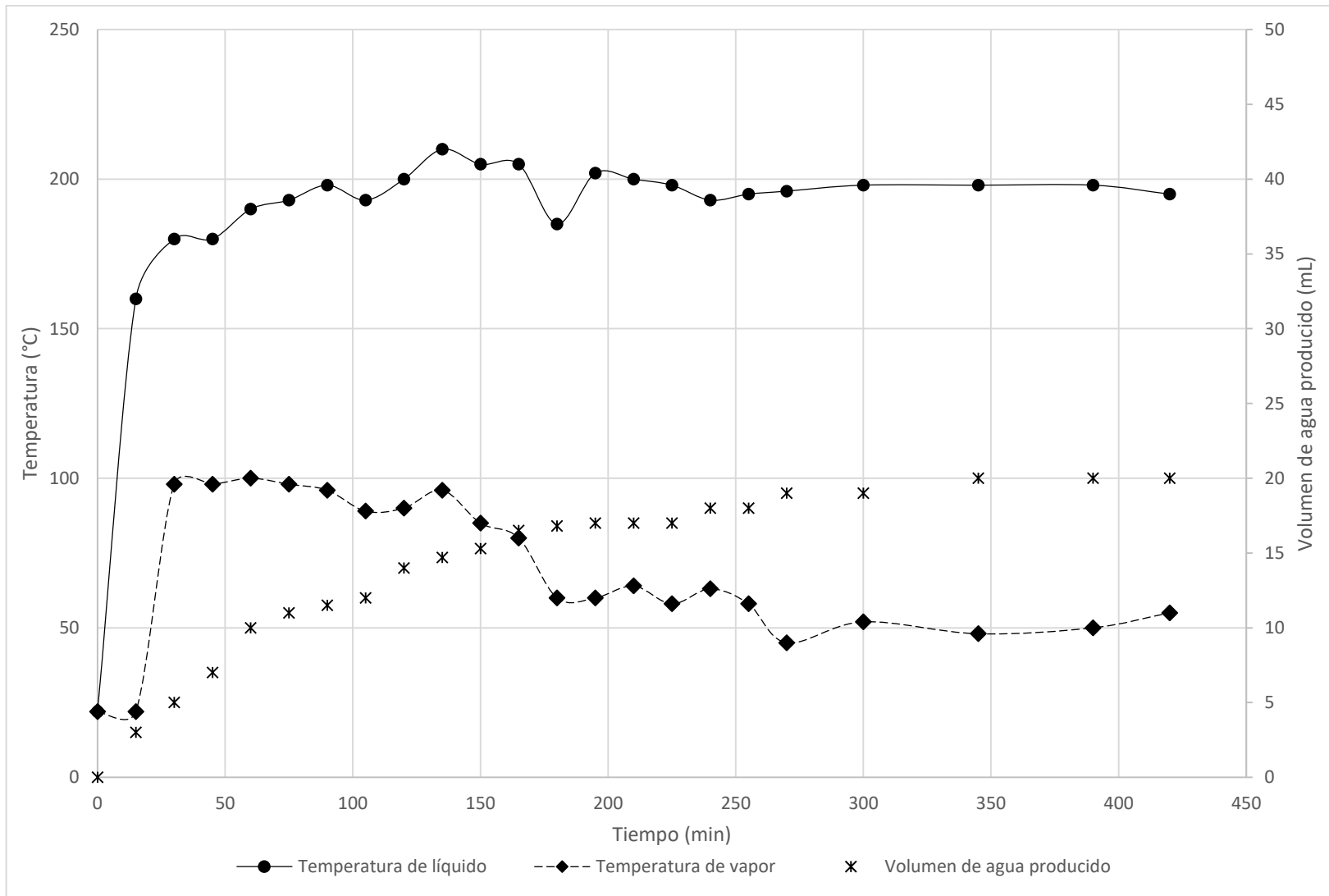


Figura 54. Producción de UPR a partir de BHET de reacción G-5, rampa de calentamiento.

Tabla 57. Número ácido de la resina poliéster insaturada.

Tiempo (min)	No. Acido (mg _{KOH} /g)
165	72.02
210	67.46
255	55.14
300	52.34
345	45.53
390	43.57
420	43.72

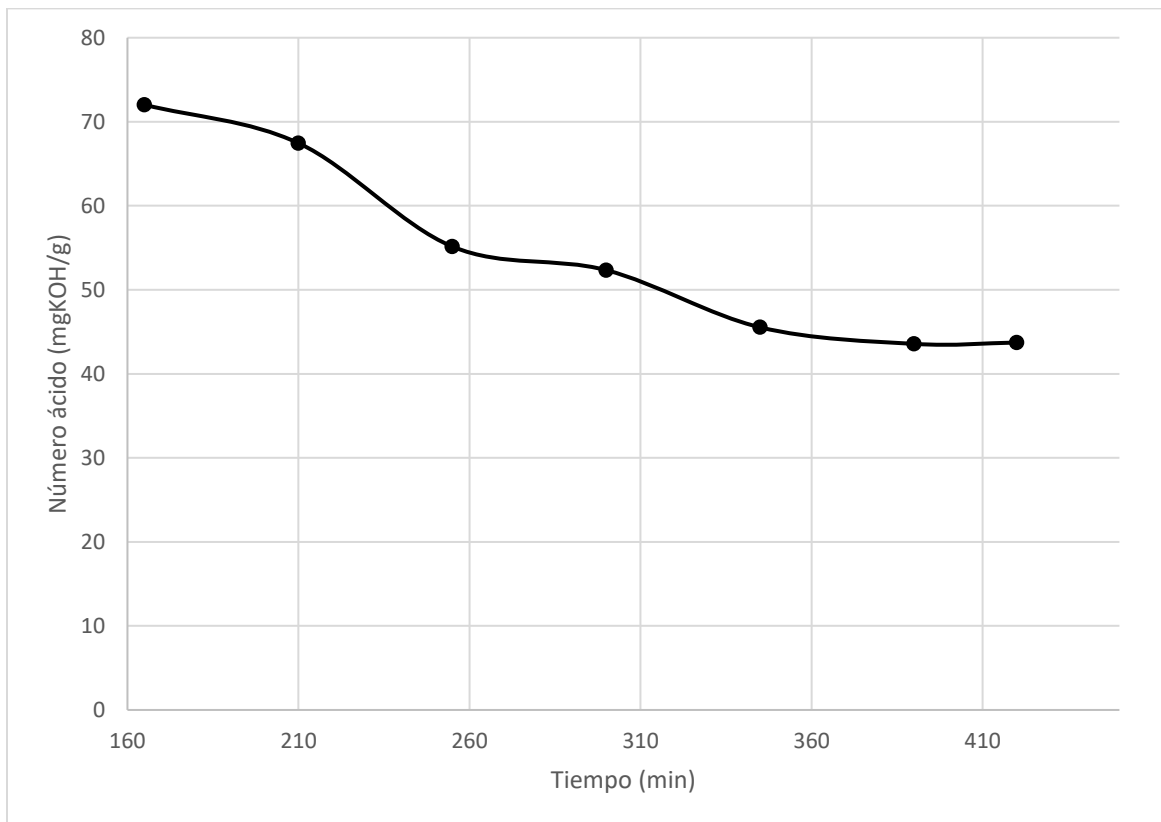


Figura 55. Número ácido de la resina poliéster insaturada.

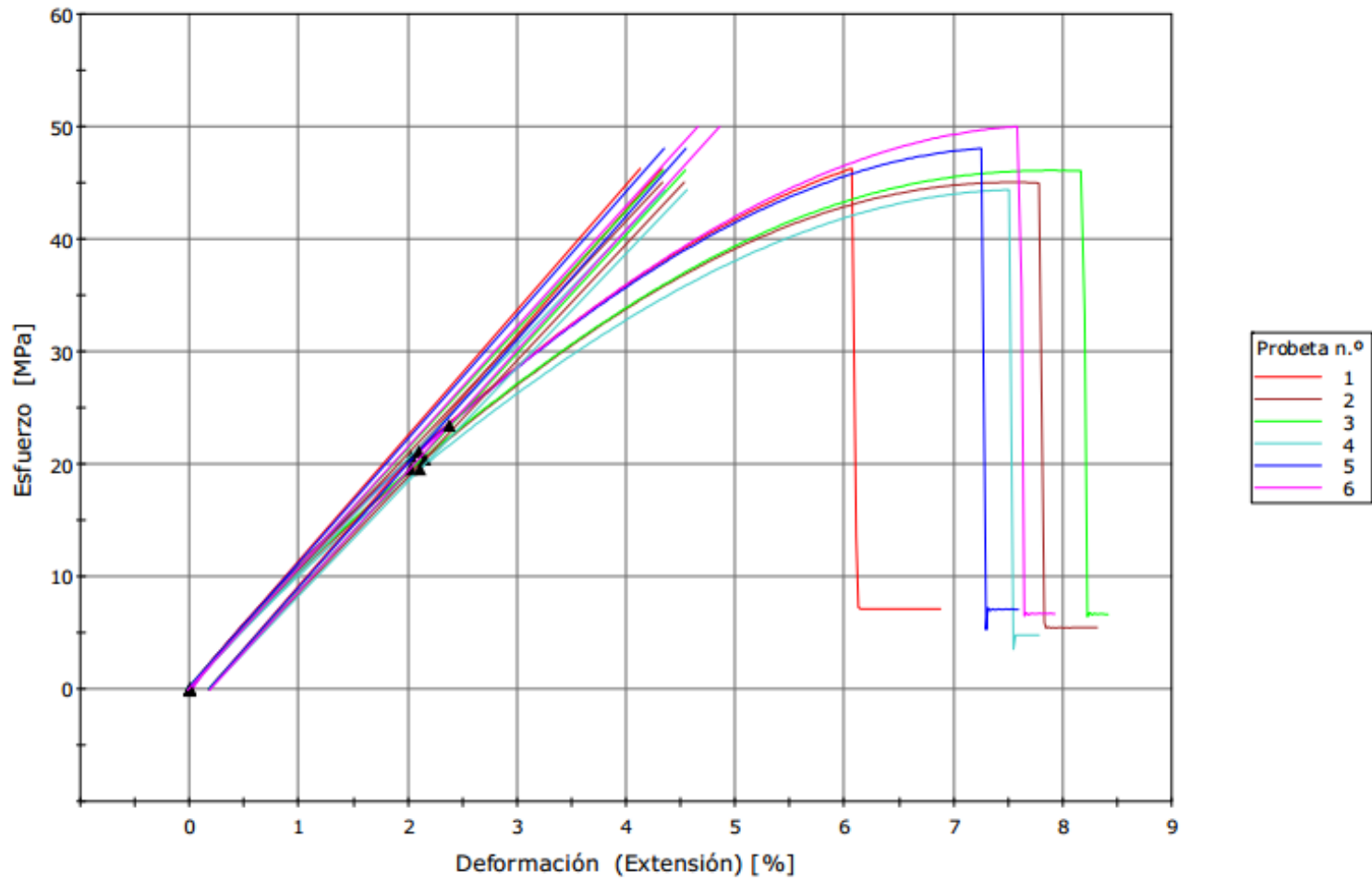
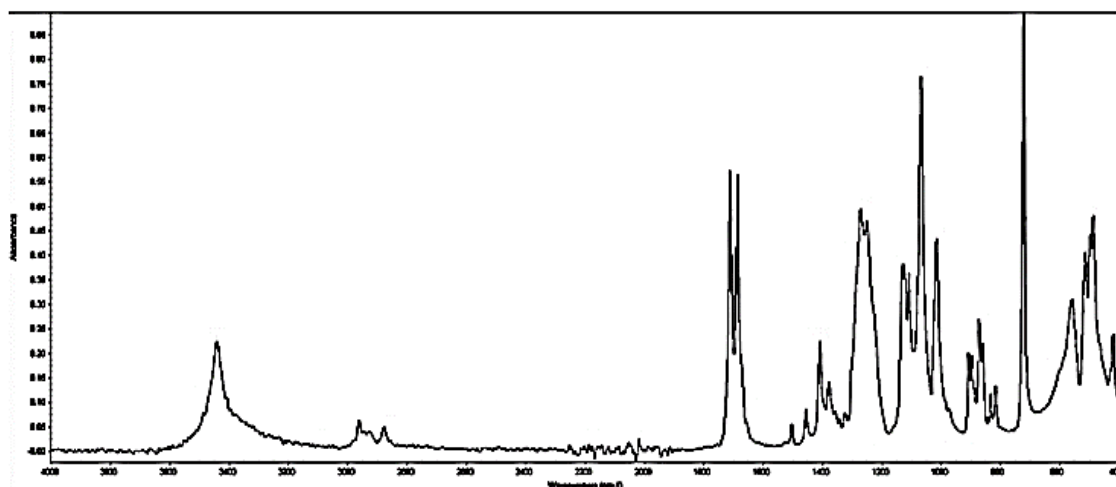
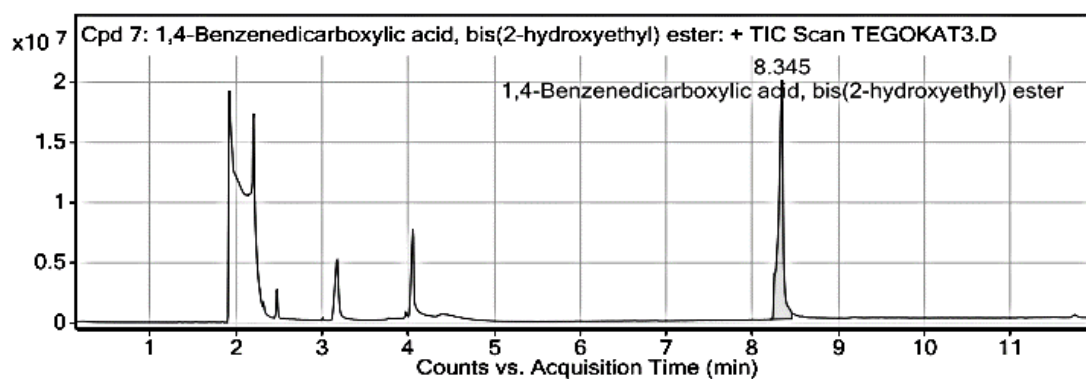


Figura 56. Deformación de la resina poliéster insaturada curada en función del esfuerzo.

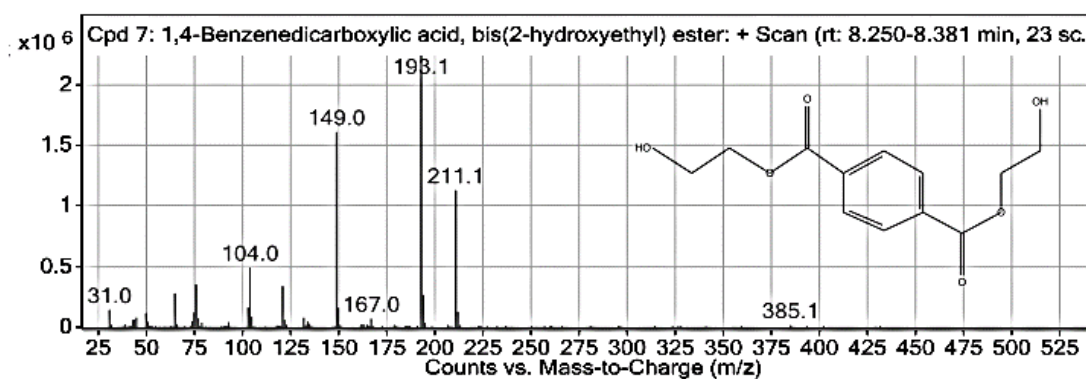
ANEXO B



a)

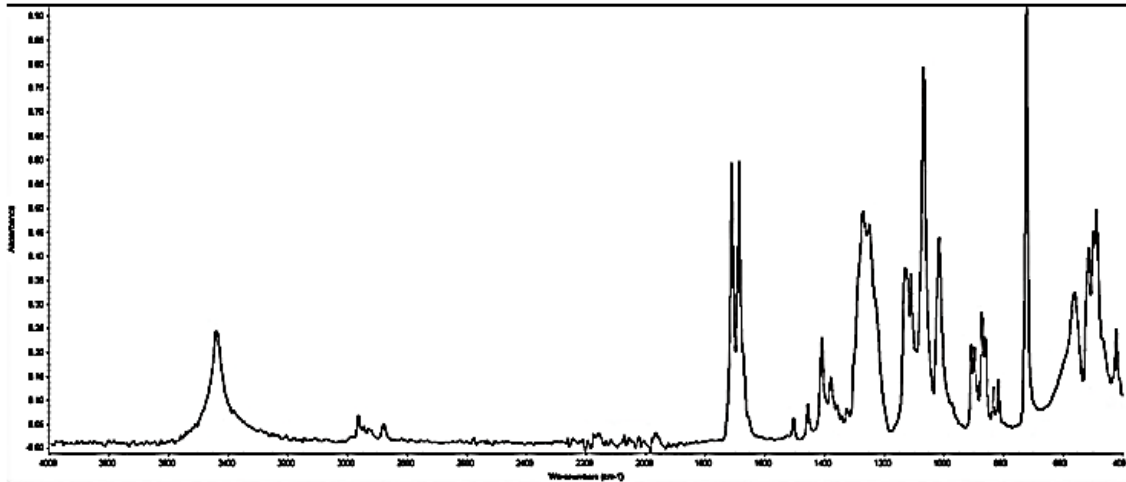


b)

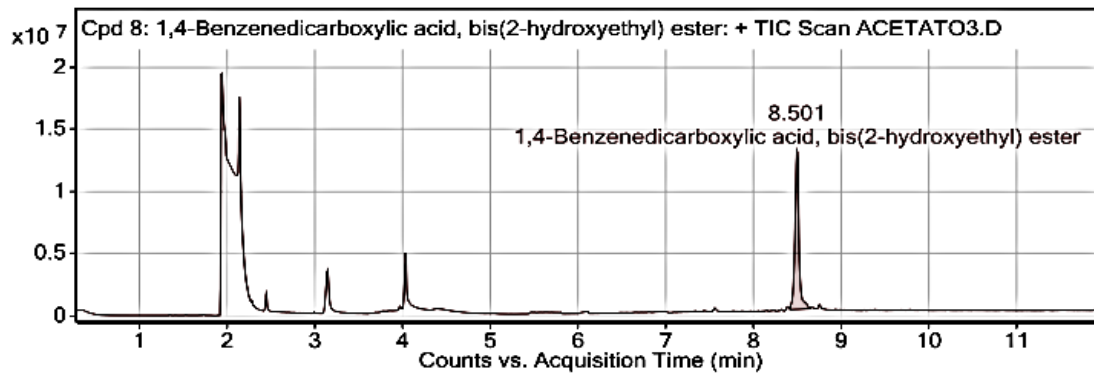


c)

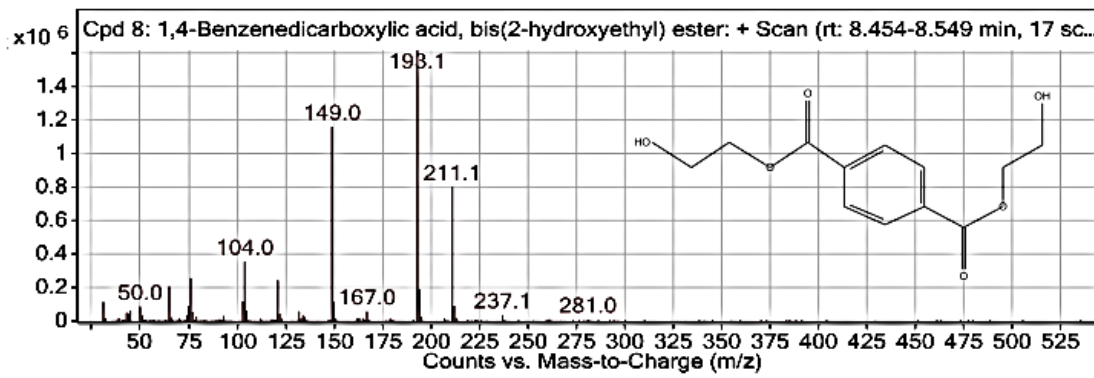
Figura 57. Espectro infrarrojo, cromatograma y espectro de masas de G-1.



a)

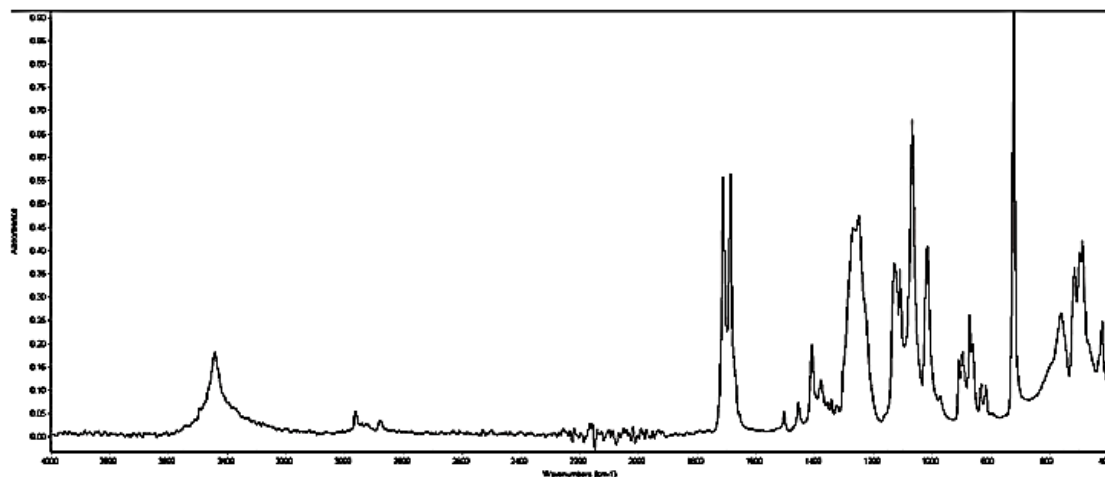


b)

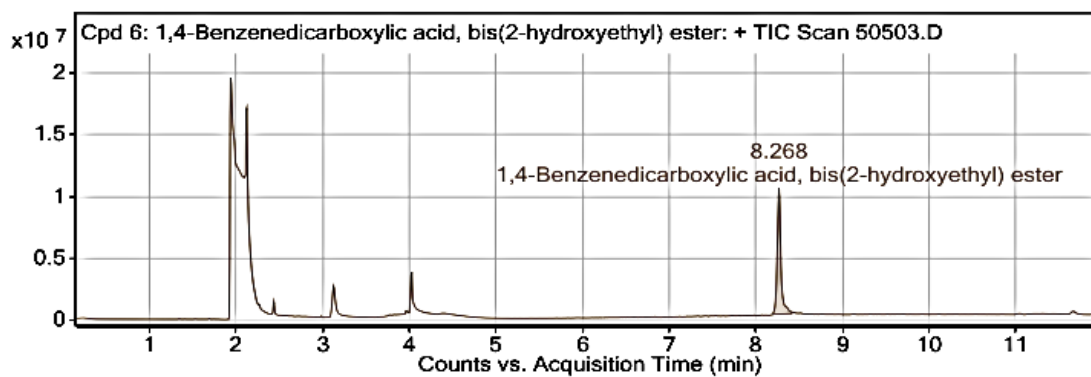


c)

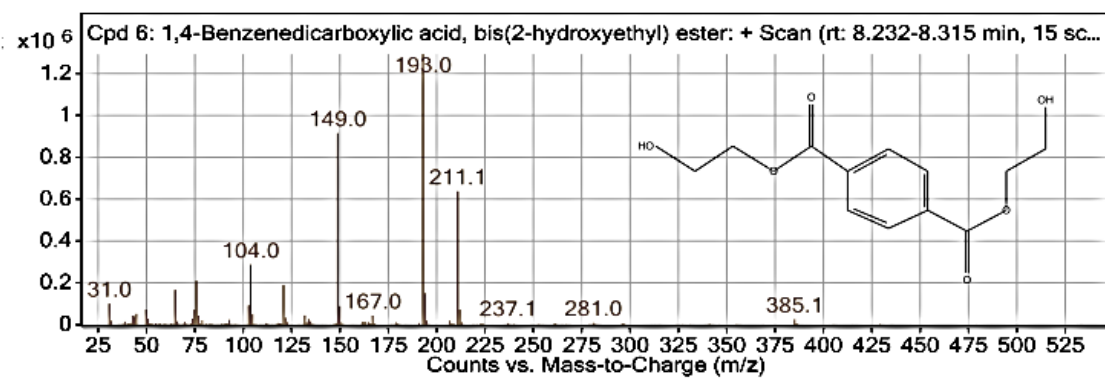
Figura 58. Espectro infrarrojo, cromatograma y espectro de masas de G-2.



a)

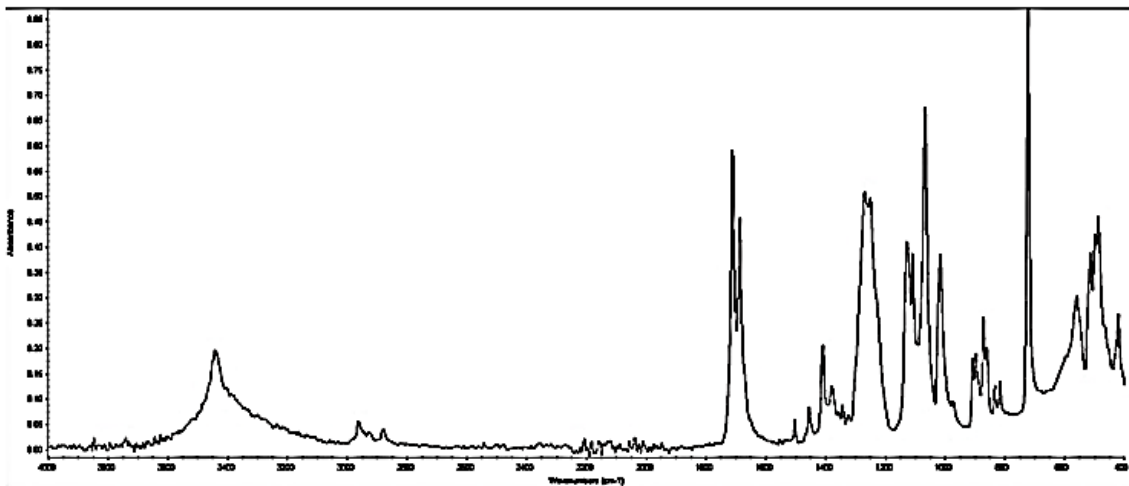


b)

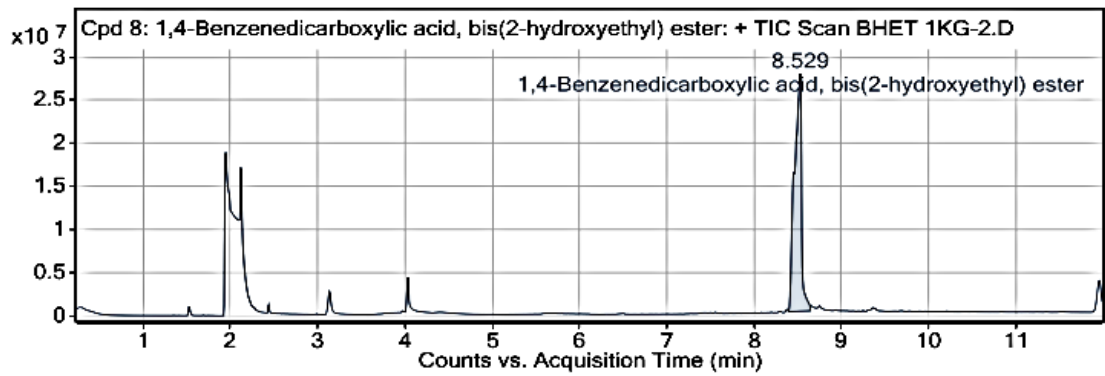


c)

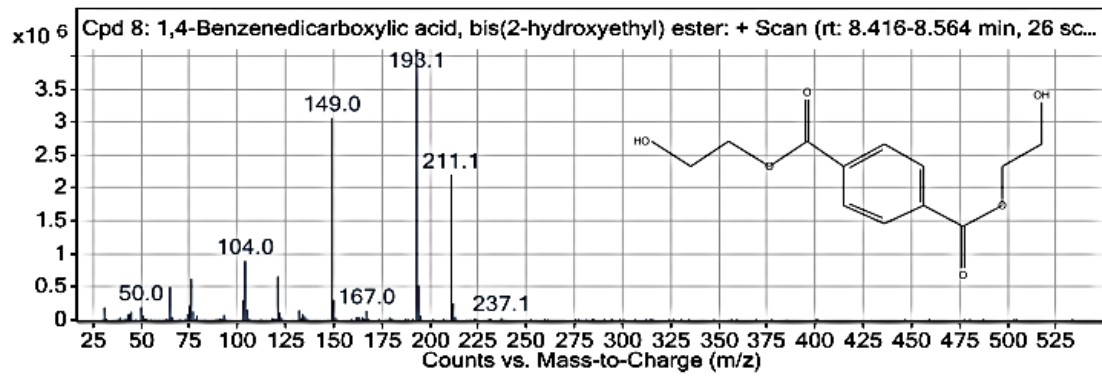
Figura 59. Espectro infrarrojo, cromatograma y espectro de masas de G-3.



a)

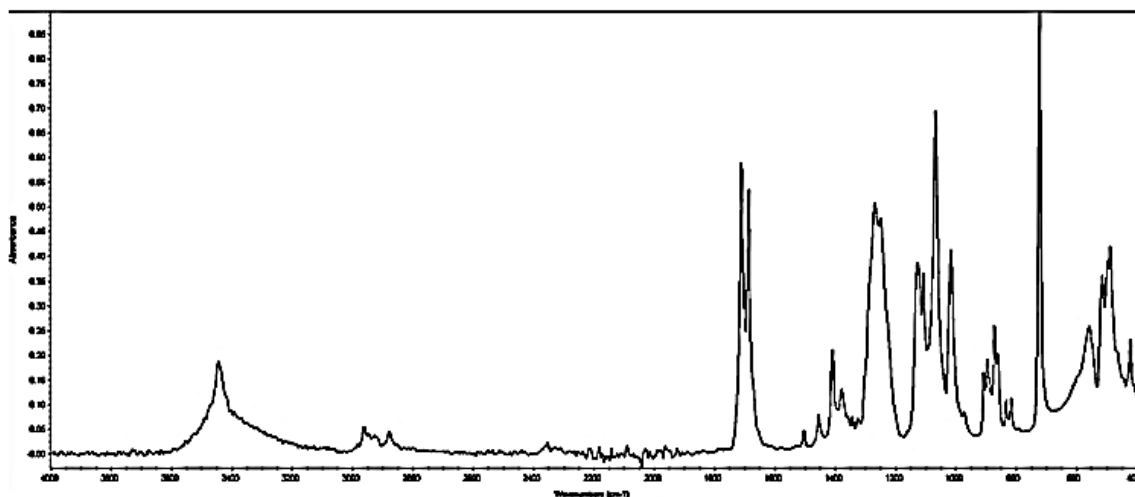


b)

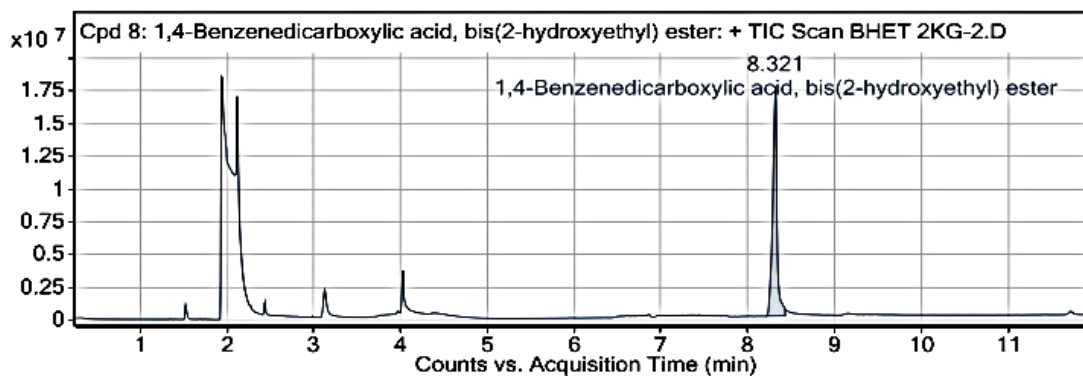


c)

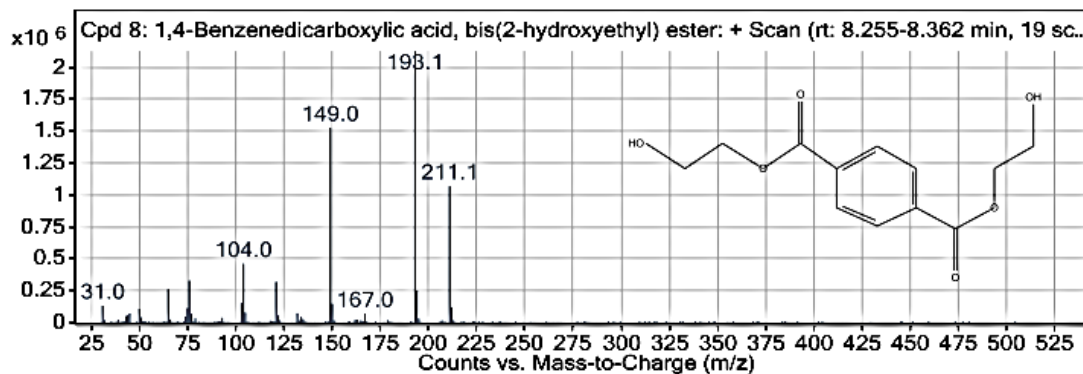
Figura 60. Espectro infrarrojo, cromatograma y espectro de masas de G-4.



a)



b)



c)

Figura 61. Espectro infrarrojo, cromatograma y espectro de masas de G-5.

APÉNDICE A

Tabla 58. Degradación térmica del PET y sus productos.

Polímero	Intervalo de temperatura (°C)	Compuestos
PET	900	CO, CH ₄ , CO ₂ , etileno, acetileno, etano, H ₂ O, propileno, etanal, acetona, propanal, etanol, benceno, tolueno, etilbenceno, estireno, p-viniltolueno, benzaldehído, p-etiltolueno, acetofenona, benzoato de metilo, benzoato de vinilo, benzoato de etilo, p-metilacetofenona, ácido bezoico, p-vinil benzoato de metilo, p-vinil acetofenona, benzoato de propilo, p-vinil benzoato de etilo, p-vinilbenzoato de vinilo, bifenilo, etilbenzoato de -1-hidroxilo, diacetilbenceno, p-vinil benzoato de acetilo, tereftalato de divinilo, tereftalato de etilvinilo, , ácido p-acetilbenzoico, tereftalato de metil-1-hidroxyetileno, benzoato de etileno
	20 a 500	CO, CH ₄ , CO ₂ , etano, cetena, acetaldehído, 1,4-dioxano, tolueno, benzaldehído, benzoato de vinilo, tereftalato de divinilo, ácido benzoico, ácido tereftaldehído, ácido tereftálico, tereftalato de metilhidroxietileno, cadenas cortas.

Propiedades térmicas y termodinámicas del PET:

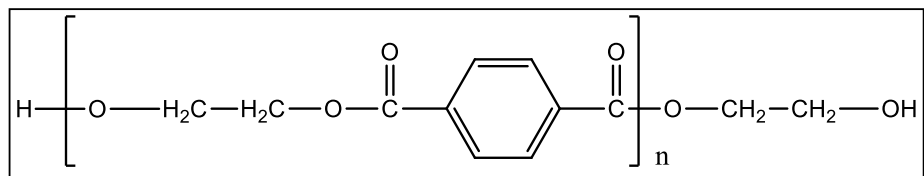
$$\Delta H_f = 2.69 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta S_f = 48.6 \frac{J}{mol K}$$

$$\Delta H_{comb} = -2.16 * 10^4 \frac{kJ}{kg}$$

PET		
T _g (°C)	Amorfo	67
	Cristalino	81
	Cristalino y orientado	125
T _m (°C)	Comercial	250
	Equilibrio	280

$$M_n = 16,000 \frac{g}{mol}, \quad M_w = 37,000 \frac{g}{mol}$$



n	PM	intervalo de Tm °C	
1	254.2	109	110
2	446.4	173	174
3	638.6	200	205
4	830.8	213	216
5	1023	218	220

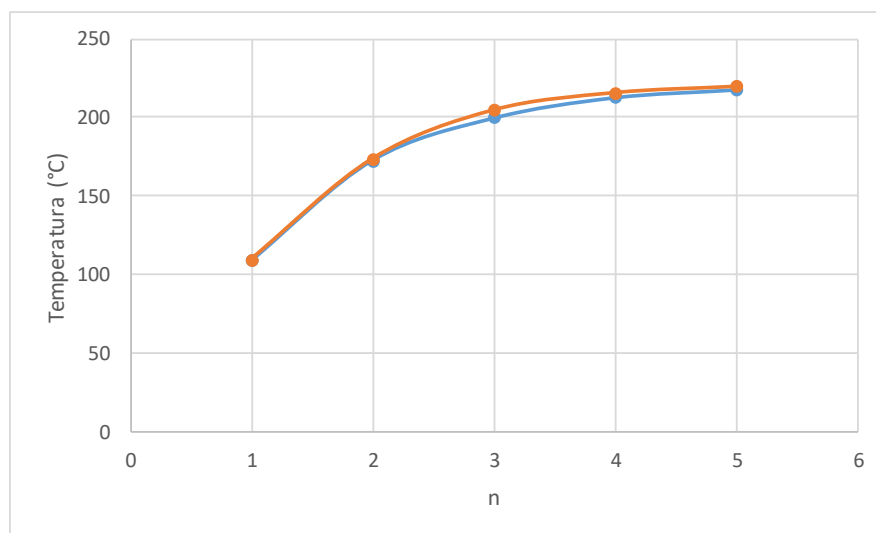


Figura 62. Temperatura de fusión del oligómero de PET en función de número de unidades repetitivas.

En la polimerización del PET, las constantes de equilibrio son usualmente consideradas como independientes de la temperatura, esto implica que el calor de reacción es cero. Como resultado de ello, la diferencia entre las entalpías entre los reactivos y productos para cada reacción también es cero (Tabla 52).

$$\Delta H_r = -0.758 \frac{J}{mol}$$

Tabla 59. Entalpías asociadas con los reactivos y productos para la reacción de formación de agua involucrando etilenglicol y ácido tereftálico.

Especies	Entalpía (J/mol)
<i>Reactivos</i>	
MEG	-4.09 E+05
TPA	-7.68 E+05
<i>Productos</i>	
MEG-TPA-MEG (T-MEG)	-2.56 E+05
TPA-MEG-TPA (T-TPA)	-6.56 E+05
Agua (w)	-2.65 E+05
<i>Entalpía de reacción</i>	
$h_{T-MEG} + h_{T-TPA} + h_w - (h_{MEG} + h_{TPA})$	-0.758

Equilibrio y cinética de la polimerización del PET:

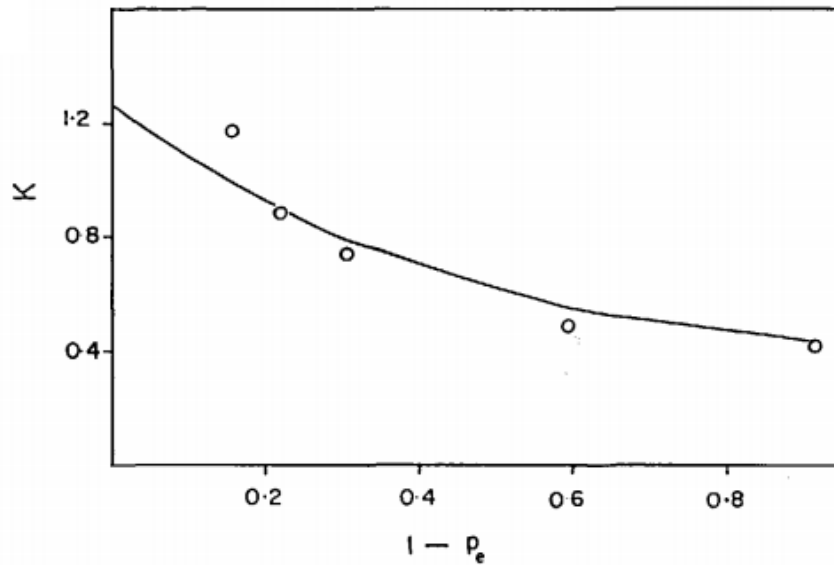


Figura 63. Constante de equilibrio de policondensación K a 262°C como función de 1-P_e donde P_e = conversión.

Tabla 60. Etapas de reacción de polimerización del etilenglicol con ácido tereftálico.

T= 555.15 K = 282 °C
 R= 1.99E-03 kcal/mol K

Etapa	Reacción	K equilibrio	E, energía de activación, kcal/mol	A, factor de frecuencia, L /mol	ki, L/mol min
1	$EG + TPA \rightleftharpoons tEG + tTPA + W$	2.5	17.6	1.00E+06	1.17E-01
2	$EG + tTPA \rightleftharpoons tEG + bTPA + W$	2.5	17.6	1.00E+06	1.17E-01
3	$tEG + TPA \rightleftharpoons bEG + tTPA + W$	1.25	17.6	1.00E+06	1.17E-01
4	$tEG + tTPA \rightleftharpoons bEG + bTPA + W$	1.25	17.6	1.00E+06	1.17E-01
5	$tEG + tTPA + tEG \rightleftharpoons bEG + tTPA + EG$	0.5	18.5	6.80E+09	3.51E+02
6	$tEG + bTPA + tEG \rightleftharpoons bEG + bTPA + EG$	0.5	18.5	6.80E+09	3.51E+02
7	$2 EG \rightleftharpoons DEG + W$	-	43.32	6.17E+11	5.31E-06
8	$tEG + tEG \rightarrow bDEG + W$	-	29.8	2.17E+09	3.96E-03

APÉNDICE B

En esta sección se calcula la entalpía del proceso de reacción de transesterificación del tereftalato de bis – 2 – hidroxietileno con 2 – etilhexanol para obtener el plastificante tereftalato de dioctilo.

Para el cálculo de la entalpía de reacción es necesario conocer ciertas propiedades de los compuestos participantes en la reacción, entre ellas están los calores específicos y las entalpías de cambio de fase. Sin embargo, no se tienen algunos de estos datos en la literatura, por lo que es necesario hacer una estimación de ellos por diferentes métodos. Las propiedades que faltaron fueron del BHET, pues para el MEG y el 2 – etilhexanol se encontraron en la literatura. En caso del DOTP, sus propiedades fueron calculadas en la tesis de maestría de Guzmán Gómez (2016). Los métodos para estimar las propiedades faltantes fueron los que se mencionan a continuación.

Métodos por contribución de grupos:

- Método de Benson (MB): Este método permite estimar la capacidad calorífica de un gas ideal a diferentes temperaturas. Con este método también se puede construir una ecuación polinomial que muestre la funcionalidad de esta propiedad con respecto a la temperatura. Además, permite estimar la entalpía de formación de gas ideal para una sustancia.

- Método de Constantinou y Gani (MCG): Es un método que nos permite conocer la temperatura crítica, el factor acéntrico y la temperatura de ebullición de los compuestos. Estas propiedades son de interés ya que son requeridas para el cálculo de otras propiedades.

- Método de Joback (MJ): El método de Joback permite estimar la entalpía de vaporización de líquidos a su temperatura normal de ebullición.

- Método de Goodman (MG): Es un método que proporciona la dependencia de la capacidad calorífica de un sólido con la temperatura.
- Método de Chickos (MC): La entalpía de fusión es una diferencia entre las entalpías molares del equilibrio de un líquido y un sólido a la temperatura de fusión y a 1 atm. El método de Chickos puede utilizarse para obtener resultados aproximados su la temperatura de fusión es conocida.

Por principio de estados correspondientes (PEC):

Este principio se basa en las propiedades del punto crítico de las sustancias ya que establece que ciertas variables adimensionales de todas las sustancias siguen un comportamiento muy parecido cuando se someten a valores idénticos de propiedades de estado adimensionales. El método proporciona una ecuación que relaciona la capacidad calorífica de la fase líquida con la temperatura.

A continuación, se muestran las tablas con las propiedades calculadas, así como los cálculos necesarios para cada método para obtener dichas propiedades.

Tabla 61. Propiedades requeridas para el cálculo de entalpía de reacción.

Propiedades requeridas para el cálculo de entalpía de reacción						
Propiedad	Unidades	Etilenglicol	2-etilhexanol*	BHET	DOTP*	Método de estimación
PM	g/mol	62.068	129.2279	254.24	390.564	**
ΔH_f^0	kJ/mol	-392.2	-88.31	-874.89	-839.73	MB
$\Delta H_{\text{vaporización}}$	kJ/mol	49.630	45.590	93.407	85.984	MJ
$\Delta H_{\text{fusión}}$	kJ/mol	**	**	29.982	**	MC
$T_{\text{fusión}}, T_f$	K	**	**	379.15	**	**
$T_{\text{ebullición normal}}, T$	K	470.50	455.00	688.46	679.65	MCG
Datos	**	Tabulados	Tabulados	Estimados	Estimados	**

*Los datos para el DOTP y 2-etilhexanol se obtuvieron del trabajo de tesis de maestría de Juvenal (Guzmán Gómez, 2016)

Tabla 62. Constantes para el cálculo de calor específico de gas ideal.

C_p^0 Gas Ideal				
$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$				
	Etilenglicol	2-etilhexanol	BHET	DOTP
	J/(mol K)	cal/(mol K)	J/(mol K)	J/(mol K)
Fuente	Reid	Reid	Poling	Poling
Método	Dato tabulado	Dato tabulado	Benson	Benson
Constantes para C_p				
a	35.69700	-3.58100	-37.58800	-49.31300
b	0.24832	0.20670	1.41310	2.40070
c	-1.50E-04	-1.26E-04	-7.000E-04	-1.10E-03
d	3.01E-08	3.07E-08	0	0

Tabla 63. Constantes para el cálculo de calor específico de líquido.

C_p Líquido				
$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$				
	Etilenglicol	2-etilhexanol	BHET	DOTP
	J/(kmol K)	J/(mol K)	J/(mol K)	J/(mol K)
Fuente	Perry	Perry	Poling	Poling
Método	Dato tabulado	Ruzicka-Domalski	PEC	PEC
Constantes para C_p				
a	35540	273.216	348.28	389.22
b	436.78	-0.71842	0.5622	1.2216
c	-0.18486	0.00264	0	0
d	0	0	0	0

Tabla 64. Método de Benson.

Entalpía de formación de gas ideal y C_p^0 Gas Ideal, Método de Benson							
Grupo i	$\overline{\Delta H_f^0} a T$		$\overline{\Delta C_p^0} a T$			BHET	
	kJ/mol		J/(mo lK)			Frecuencia, n_i	
	298.15 K	298.15 K	400 K	500 K	600 K	n_i	$n_i(\overline{\Delta H_f^0})_i$
CH ₂ —(C,O)	-33.91	20.89	28.67	34.74	39.47	4	-135.64
O—(C,CO)	-180.41	11.64	15.86	18.33	19.80	2	-360.82
HO—C	-158.56	18.12	18.63	20.18	21.89	2	-317.12
CO—(O,Cb)	-136.05	9.13	11.51	16.66	21.06	2	-272.09
Cb—H	13.81	13.56	18.59	22.85	26.37	4	55.24
Cb—Cb	20.76	13.94	17.66	20.47	22.06	6	124.56
Cb—CO	15.49	11.18	13.14	15.40	17.37	2	30.98
$\overline{C_p^0}(T) = \sum_{i=1}^N n_i [(\overline{C_p^0})_i](T)$						$\overline{\Delta H_f^0}(298.15 K) = \sum_{i=1}^N n_i [(\overline{\Delta H_f^0})_i]$	
						-874.89	

Tabla 65. Método de Constantinou y Gani.

Temperatura de ebullición, temperatura crítica y factor acéntrico Método de Constantinou y Gani				
Grupo k	t_{b1k} ,K	t_{c1k} ,K	ω_{1k} ,K	BHET Frecuencia, n_i
CH ₂ (2)	0.9225	3.4920	0.1470	4
CH ₂ O (2)	1.6249	6.0723	0.2180	4
COO (2)	2.6446	12.1084	0.0000	2
AC (3)	1.6254	14.6409	0.3340	2
ACH (2)	0.9297	3.7337	0.0270	4
Grupo j	t_{b2k} ,K	t_{c2k} ,K	ω_{2k}	
ACCOO	0.0835	-3.4235	0	2
$T_c = 181.128 \ln \left[\sum_{k=1}^N n_k(tc1k) + W \sum_{j=1}^M m_j(tc2j) \right]$			Tb	688.46
			Tc	866.09
			ω	1.0121
$T_b = 204.359 \ln \left[\sum_{k=1}^N n_k(tb1k) + W \sum_{j=1}^M m_j(tb2j) \right]$				
$\omega = 0.4085 \left\{ \ln \left[\sum_{k=1}^N n_k(\omega1k) + W \sum_{j=1}^M m_j(\omega2j) + 1.1507 \right] \right\}^{(1/0.5050)}$			Donde $W=1$	

Tabla 66. Método de Joback.

$\Delta H_{\text{vaporización}}$, Método de Joback				
Grupo k	h_{vk}		BHET	BHET
	cal/mol	kJ/mol	Frecuencia, n_k	$n_k(h_{vk})$, kJ/mol
CH ₂ (2)	532	2.226	4	8.904
COO (2)	2302	9.632	2	19.263
OH (1)	4021	16.824	2	33.648
=CH(ds) (2)	608	2.544	4	10.175
=C(ds) (3)	731	3.059	2	6.117
$\Delta \bar{H}_v = 15.3 + \sum n_k(h_{vk})$				93.407

Tabla 67. Método de Chickos.

$\Delta H_{\text{fusión}}$, Método de Chickos							
$\frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\text{J/mol}} = \frac{\Delta S_{\text{fus}}}{\text{J/(mol}\cdot\text{K)}} \left(\frac{T_m}{\text{K}} \right) = (T_m/\text{K})(a + b) \quad b = \sum_{i=1}^{ng} Ng_i \Delta s_i + \sum_{j=1}^{ns} Ns_j Cs_j \Delta s_j + \sum_{k=1}^{nf} Nf_k Ct_k \Delta s_k$							
Grupo	Cs	Ct = C ₂	Δs	Ng	Tipo Ns	Nf	$\Delta s \cdot N \cdot C$
>CH ₂	1	**	9.41	**	4	**	37.64
—CH _{Ar}	1	**	6.44	4	**	**	25.76 *
>C _r =	0.86	**	-11.72	**	2	**	-20.1584
—COO—	**	1	3.68	**	**	2	7.36
—OH	**	12.6	1.13	**	**	2	28.476
* En este término no se multiplica por Cs, por ser tipo Ng a=0, a es cero cuando no hay anillos no aromáticos t=2, hay 2 grupos funcionales					T _m =	379.15	K
					$\Delta S_{\text{fusión}}$	J/molK	79.078
					$\Delta H_{\text{fusión}}$	kJ/molK	29.982

Tabla 68. Método de Goodman.

C _p sólido, Método de Goodman					
$\frac{C_p}{J/(mol \cdot K)} = \frac{A}{1000} \left(\frac{T}{K} \right)^{0.79267} \quad A = \exp \left(6.7796 + \sum_{i=1}^N n_i a_i + \sum_{i=1}^N n_i^2 \beta_i \right)$					
Grupo	a _i	β _i	Frecuencia n _i	a _i (n _i)	β _i (n _i)
>CH ₂	0.11644	-0.00188	4	0.46576	-0.03008
Ar>C=	0.012958	0	2	0.025916	0
Ar—CH=	0.082478	-0.00033	4	0.329912	-0.00528
—COO—	0.13686	0	2	0.27372	0
—OH	0.10341	0	2	0.20682	0
				A=	3122.434

Tabla 69. Principio de Estados Correspondientes.

C _p Líquido, Método del Principio de Estados Correspondientes				
Temperatura K	C _p ⁰ Gas Ideal (T)	Tr	1-Tr	(ΔC _p ^L) PEC J/mol K
288.15	311.48	0.3327	0.6673	511.49
298.15	321.50	0.3442	0.6558	516.27
300.15	323.49	0.3466	0.6534	517.25
325.15	347.88	0.3754	0.6246	530.14
350.15	371.39	0.4043	0.5957	543.88
375.15	394.02	0.4332	0.5668	558.14
400.15	415.78	0.4620	0.5380	572.66
425.15	436.66	0.4909	0.5091	587.27
450.15	456.67	0.5197	0.4803	601.84
475.15	475.81	0.5486	0.4514	616.25
500.15	494.07	0.5775	0.4225	630.45
525.15	511.45	0.6063	0.3937	644.36
550.15	527.96	0.6352	0.3648	657.99
575.15	543.60	0.6641	0.3359	671.30
600.15	558.36	0.6929	0.3071	684.35
$\frac{\bar{C}_p^L - \bar{C}_p^0}{R} = 1.586 + \frac{0.49}{1 - T_r} + \omega \left[4.2775 + \frac{6.3(1 - T_r)^{1/3}}{T_r} + \frac{0.4355}{1 - T_r} \right]$ $T_r \equiv \frac{T}{T_c}$				

Una vez calculadas las propiedades necesarias requeridas se hizo el cálculo de la entalpía de formación estándar para cada compuesto. Para ello se proponen trayectorias individuales para cada sustancia para pasar de su fase de gas ideal a 25°C a su estado estándar a la misma temperatura.

Tabla 70. Trayectoria hipotética de cada compuesto.

$\Delta H_{\text{formación}}^{\text{S}} \text{ Líquido}$										
Compuesto	Calentamiento fase vapor		Condensación	Enfriamiento del líquido		$\Delta H_{\text{formación}}^{\text{S}} \text{ L}$				
MEG	De T (K)	Hasta T (K)	A T (K)	De T (K)	Hasta T (K)	kJ/kmol				
	298.15	470.5	470.5	470.5	298.15					
	$\Delta H_1 \text{ (kJ/mol)} = 1.90$		-49.63	$\Delta H_2 \text{ (kJ/mol)} = -30.27$		-453.07				
2-Etilhexanol	De T (K)	Hasta T (K)	A T (K)	De T (K)	Hasta T (K)	kJ/kmol				
	298.15	456	456	456	298.15					
	$\Delta H_1 \text{ (kJ/mol)} = 38.25$		-46.59	$\Delta H_2 \text{ (kJ/mol)} = -60.48$		-434.30				
DOTP	De T (K)	Hasta T (K)	A T (K)	De T (K)	Hasta T (K)	kJ/kmol				
	298.15	679.65	679.65	679.65	298.15					
	$\Delta H_1 \text{ (kJ/mol)} = 323.56$		-85.98	$\Delta H_2 \text{ (kJ/mol)} = -376.33$		-978.49				
BHET	De T (K)	Hasta T (K)	A T (K)	De T (K)	Hasta T (K)	kJ/kmol				
	298.15	688.46	688.46	688.46	379.15					
	$\Delta H_1 \text{ (kJ/mol)} = 187.45$		-93.41	$\Delta H_2 \text{ (kJ/mol)} = -200.55$		-981.39	A T (K)	De T (K)	Hasta T (K)	$\Delta H_{\text{formación}}^{\text{S}} \text{ S}$
	$\Delta H_3 \text{ (kJ/mol)} = -25.589$					379.15	379.15	298.15	kJ/kmol	
	$\Delta H_{\text{formación}}^{\text{S}} \text{ total de BHET} = -2181.56$			$\Delta H_{\text{formación}}^{\text{S}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_{\text{condensación}} + \Delta H_{\text{solidificación}} + \Delta H_f^0$						

$$\Delta H_{\text{condensación}} = -\Delta H_{\text{vaporización}}$$

$$\Delta H_{\text{solidificación}} = -\Delta H_{\text{fusión}}$$

Para el cálculo de las entalpías de calentamiento de fase vapor, enfriamiento de fase líquido y enfriamiento de fase sólido se utilizan los calores específicos de cada compuesto según el estado en que estén (gas ideal, líquido o sólido) y se obtiene su integral respecto a la temperatura.

$$\Delta H = \int_a^b C_p \text{ (gas ideal, líquido o sólido)} (T) dT$$

El cálculo de la entalpía de formación estándar para cada sustancia se hace sumando la entalpía de calentamiento de fase vapor, la de enfriamiento de fase líquido, la de enfriamiento de fase sólida, la entalpía de condensación, de solidificación y la entalpía de gas ideal en estado estándar.

Después de haber calculado la entalpía de formación estándar a 298.15 K de las sustancias, se puede evaluar la entalpía de reacción estándar a esta temperatura. Para es calcular la entalpía de reacción estándar se resta la entalpía de formación estándar de los reactivos multiplicados por su coeficiente estequiométrico a la entalpía de formación estándar de los productos multiplicados por su coeficiente estequiométrico.

$$\Delta \bar{H}_r^S = \sum_{\text{productos}} |v_i| (\Delta \bar{H}_{\text{formacion}}^S)_i - \sum_{\text{reactivos}} |v_i| (\Delta \bar{H}_{\text{formacion}}^S)_i$$

Por último se hace la corrección de la entalpía de reacción estándar ya que la reacción se lleva a cabo a temperatura diferente a la estándar, mediante la ley de Kirchhoff:

$$\Delta \bar{H}_r(456 \text{ K}) = \Delta \bar{H}_r^S + \int_{T_2}^{T_1} \Delta C_p dT$$

Haciendo los cálculos ya mencionados, se obtiene la Tabla 61, donde se puede observar que la entalpía de reacción de transesterificación del BHET con 2 – etilhexanol es de 1200.5 kJ/mol, lo cual nos indica que la reacción es endotérmica.

Tabla 71. Entalpía de reacción de transesterificación de BHET con 2 – etilhexanol.

Reacción de formación del Dioctil Tereftalato				
$2 C_8H_{18}O + C_{12}H_{14}O_6 \rightarrow C_{24}H_{38}O_4 + 2C_2H_6O_2$				
<div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> A B C D </div>				
Entalpía de reacción a partir de calores de formación estándar				
Sustancia		Coefficientes v_i	$(\Delta H_{\text{formación}}^S)_i$ kJ/mol	$v_i(\Delta H_f^S)_i$ kJ/mol
2-Etilhexanol	A	-2	-434.3	868.6
BHET	B	-1	-2181.6	2181.6
DOTP	C	1	-978.5	-978.5
Etilenglicol	D	2	-453.1	-906.1
			Suma	1165.6
$\Delta H^S(298.15 K) = \sum_{i=1}^4 v_i(\Delta H_f^S)_i$				
Corrección del ΔH de reacción por cambio de temperatura				
De T= 25 °C, calculado en la tabla anterior, a 183 °C (456 K).				
Como existe un cambio de fase del BHET se debe dividir en dos integrales, donde en el intervalo de 298.15 a 373.15 se usal el Cp de fase sólida del BHET y en el intervalo de 373.15 a 456 se usa el Cp de fase líquida del BHET.				
$\Delta H_r(456 K) = \Delta H_r^S(298.15 K) + \int_{298.15}^{373.15} (\Delta C_p)_i dT + \int_{373.15}^{456} (\Delta C_p)_i dT$ $(\Delta C_p)_i = \sum_{i=1}^{c=4} v_i C_{p_i}$				
Con este ajuste se obtiene que:				
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> $\Delta H_{\text{reacción}} = 1200.5 \text{ kJ/mol}$ </div>				