



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

DEGRADACIÓN DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)
POR MEDIO DE LA REACCIÓN DE GLICÓLISIS, CON
ETILENGLICOL

TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

DANIEL ALBERTO SÁNCHEZ MEDINA



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA.

VOCAL: ROSA LUZ CORNEJO ROJAS.

SECRETARIO: YVONNE MARÍA ANTONIETA GRILLASCA RANGEL.

1er SUPLENTE: JUAN GÓMEZ DUEÑAS.

2do SUPLENTE: EMMA GONZÁLEZ CHIMEO.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

**Laboratorio 108, Edificio D, Laboratorio de Físicoquímica
Macromolecular, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma
de México**

ASESOR

Dr. Joaquín Palacios Alquisira

SUSTENTANTE

Daniel Alberto Sánchez Medina

ÍNDICE GENERAL.

INTRODUCCIÓN	i
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	
1.1. Definición del problema.....	2
1.2. Justificación	2
1.3 Antecedentes	3
1.3.1. Descripción del PET	3
1.3.2. Propiedades del PET.....	4
1.3.3. Tipos de reciclado de polímeros	5
1.3.3.1. Reciclado primario (recuperación del desecho industrial)	5
1.3.3.2. Reciclado secundario (reciclado mecánico)	6
1.3.3.3. Reciclado terciario (reciclado químico)	6
1.3.3.4. Reciclado cuaternario (recuperación de energía)	6
1.3.3.5. Reciclado de orden cero (reutilización del material).....	7
1.3.4. Reciclado químico de PET	7
1.3.5. Glicólisis.....	8
1.3.6. Glicólisis de PET	9
1.3.7. Bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET)	12

CAPÍTULO II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.1. Objetivo general.....	14
2.2. Objetivos particulares.....	14
2.3. Hipótesis.....	15

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

3.1. Metodología	17
------------------------	----

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Número de publicaciones relacionadas a la glicólisis de PET, por año	20
4.2. Factores que influyen en la reacción de glicólisis de PET con etilenglicol.....	21
4.3. Catalizadores empleados en la glicólisis de PET con etilenglicol.....	25
4.3.1. Sales/complejos metálicos	25
4.3.2. Compuestos nitrogenados	26
4.3.3. Líquidos iónicos	26
4.3.4. Compuestos del estado sólido.....	27
4.4. Termodinámica de la reacción de glicólisis de PET con etilenglicol.....	29
4.5. Cinética de la reacción de glicólisis de PET con etilenglicol	30
4.6. Mecanismo de reacción de la glicólisis de PET con etilenglicol	31
4.6.1. Mecanismo de reacción de la glicólisis de PET con catalizadores de sales/complejos metálicos	32

4.6.2. Mecanismo de reacción de la glicólisis de PET con catalizadores de urea	33
4.6.3. Mecanismo de reacción de la glicólisis de PET con catalizadores líquidos iónicos.....	34
4.6.4. Mecanismo de reacción de la glicólisis de PET con catalizadores del estado sólido.	35
4.7. Pruebas realizadas para caracterizar y determinar la pureza de BHET	36
4.7.1. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹ H)	37
4.7.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	38
4.8. Análisis de condiciones de reacción y rendimientos	40
4.9. Usos del producto de glicólisis de PET	46
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	
5.1. Conclusiones	52
GLOSARIO	
REFERENCIAS	

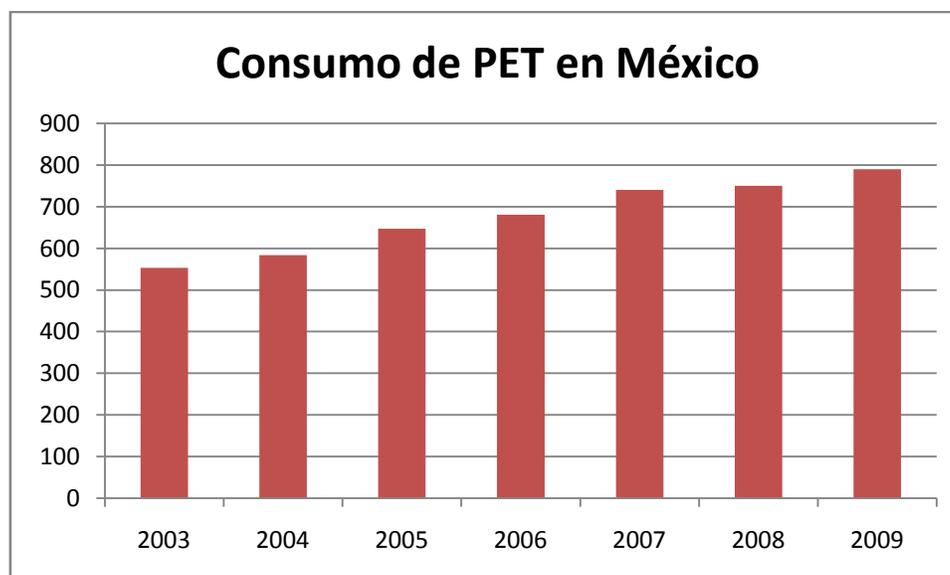
INTRODUCCIÓN.

El poli(tereftalato de etileno), mejor conocido como PET, fue patentado como un polímero para fibra por J. R. Whinfield y J. T. Dickson en 1941. La producción comercial de fibra de poliéster, comenzó en 1955; desde entonces, el PET ha presentado un continuo desarrollo tecnológico hasta lograr un alto nivel de sofisticación, basado en el espectacular crecimiento en la demanda del producto a escala mundial y a la diversificación de sus posibilidades de uso.

A partir de 1976, su uso se extendió a la fabricación de envases ligeros, transparentes y resistentes principalmente para bebidas. Esto es debido a su claridad, peso ligero y una permeabilidad selectiva de gases.

Las características de estabilidad física y química del PET, son de gran utilidad para estos productos fabricados a base de PET; sin embargo, esto hace que su degradación sea sumamente difícil (hasta 500 años) cuando se convierten en residuos, además de los grandes volúmenes que ocupan dentro de las celdas de disposición final.

En México, el PET se comenzó a utilizar para la fabricación de envases de bebidas a mediados de la década de los ochenta, y su uso ha tenido gran aceptación por parte del consumidor así como del productor, por lo que su uso se ha incrementado de manera considerable año tras año.



Gráfica I. Consumo de PET en México (miles de toneladas)(11).

En el 2009, con un consumo anual de 160 litros por persona, México se convirtió en el país que más consume bebidas en botellas de PET, entre las cuales, destacan las presentaciones de 600 mL, 1.5 L y 3 L. Así mismo, México es el segundo productor mundial de estos envases, solo por debajo de los Estados Unidos de América, produciendo en 2008, la cantidad equivalente a 15 mil millones de litros⁽¹¹⁾.

En los últimos años, el índice de reciclado de PET ha aumentado considerablemente. Esto se debe a que a partir de 2003, la Ley General de Prevención y Gestión Integral de Residuos, obliga a los mayores generadores de residuos (generación mayor a 10 toneladas anuales) a trabajar en su propio plan de manejo de residuos. Otro aspecto que influyó en el incremento del reciclado de PET en México, fue el incremento internacional en el precio de este material, así como el incremento en la demanda de este polímero por el mercado asiático.

Año	2002	2003	2005	2007	2009	2011
Toneladas	6,657	44,282	60,164	89,241	108,879	140,000
% (reciclado/ consumido)	8.8	13.6	15.8	20.5	23.9	31.5

Tabla I. Recuperación de PET, reportado por ECOCE(11,12).

Una parte del reciclado del PET, se lleva a cabo por medio de procesos mecánicos; otra parte es reciclada por medio del ataque solvolítico de los enlaces éster para producir monómeros, los cuales tienen una mayor versatilidad que el PET reciclado mecánicamente.

Tomando en cuenta lo anterior, se tienen razones suficientes para realizar el estudio de la reacción de despolimerización del PET por medio de la reacción de glicólisis, con etilenglicol.

Degradación de poli(tereftalato de etileno) por medio de la reacción de glicólisis, con etilenglicol.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.

1.1. Definición del problema.

El uso de PET como envase primario de agua purificada, bebidas saborizadas y bebidas carbonatadas, ha generado la acumulación de este material en los rellenos sanitarios de México. De las 755,000 toneladas de PET consumidas en México en 2011, el 31.5% se recuperó. Para incrementar la cantidad de PET recuperado en el país, se propone utilizar la degradación de este material por medio de la reacción de glicólisis con etilenglicol (EG), para la formación de bis(2-hidroxiethyl) tereftalato (BHET), el cual puede ser utilizado como materia prima para la elaboración de otros productos, como lo pueden ser resinas, colorantes, aditivos, entre otros.

1.2. Justificación.

En los últimos años, el incremento de la producción de PET grado botella, ha aumentado debido a las características de embalaje que ofrece, y a la gran aceptación que ha tenido en la comunidad mexicana. Aunado a este aumento en el consumo de PET, las cifras de reciclado de este polímero también se han incrementado, logrando, en 2011, reciclar el 31.5% de este material⁽¹¹⁾. Este aumento se debe, principalmente, a que la ley mexicana ha establecido normas para impulsar el reciclado de este material (Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos). Tomando en cuenta lo anterior, resulta útil estudiar la glicólisis de PET con etilenglicol, para proponer alternativas que ayuden

a incrementar el reciclado de este polímero; además, el producto mayoritario de la reacción, el BHET, puede ser utilizado en una gran variedad de productos y procesos, diferentes a la producción de PET.

Año	2002	2003	2005	2007	2009	2011
Toneladas	6,657	44,282	60,164	89,241	108,879	140,000
% (reciclado/ consumido)	8.8	13.6	15.8	20.5	23.9	31.5

Tabla 1.1. Recuperación de PET, reportado por ECOCE(11,12).

1.3. Antecedentes.

1.3.1. Descripción del PET.

El poli(tereftalato de etileno), conocido como PET, está compuesto de unidades repetidas de $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-)_n$. Es un polímero de policondensación que se produce comúnmente por la reacción de etilenglicol con ácido tereftálico o dimetil tereftalato (DMT)⁽¹⁸⁾ por transesterificación con etilenglicol.

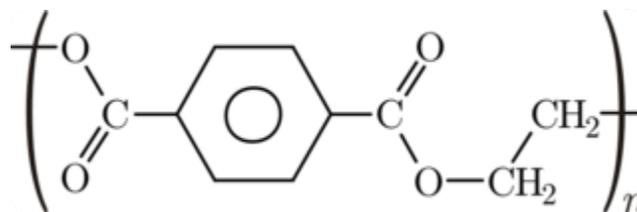


Fig. 1.1. Formula estructural del monómero de PET.

El proceso con DMT es un proceso de intercambio de ésteres de dos fases, entre el DMT y el etilenglicol. El primer paso es un intercambio de ésteres para producir bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) junto con pequeñas cantidades de oligómeros de mayor tamaño. Los reactivos son calentados a temperaturas que se incrementan de 150 a 210 °C y el metanol es continuamente destilado.

En el segundo paso, la temperatura es elevada a 270-280°C y la polimerización procede con la remoción del etilenglicol, la cual se facilita sometiendo el seno de reacción a presiones entre 66 y 133 Pa. El primer paso de la polimerización se da en solución. En el segundo paso, el polímero se encuentra fundido, ya que la temperatura de reacción se encuentra por encima de la temperatura de fusión del polímero⁽⁴²⁾.

1.3.2. Propiedades del PET.

El PET es un polímero que, debido a su elevada temperatura de fusión (270 °C), tiene buena resistencia mecánica, dureza y resistencia a la fatiga, a temperaturas entre 150-175 °C, así como también tiene una buena resistencia química, hidrolítica y hacia los disolventes.

Propiedad	Valor
Densidad específica (g/cm ³)	1.18
Temperatura de fusión, T _m (°C)	270
Temperatura de transición vítrea, T _g (°C)	78
Módulo elástico (kg/mm ²)	1200
Resistencia a la tensión (MPa)	54
Porcentaje de elongación	300
Resistencia a la flexión (MPa)	114
Resistencia a la compresión (MPa)	128
Viscosidad intrínseca (dL/g)	0.5
Peso molecular promedio (g/mol)	13x10 ³
Calor específico (kJ/kgK)	1.0
Entalpía de fusión (J/g)	33.61

Tabla 1.2. Propiedades físicas del PET(24,48)

1.3.3. Tipos de reciclado de polímeros.

1.3.3.1. Reciclado primario (recuperación del desecho industrial): El reciclado primario se refiere al reciclado “en planta” del material de desecho. Este proceso se mantiene como el más popular, ya que asegura simplicidad y bajo costo, porque solo se lidia con el reciclado de un solo tipo de desperdicio, limpio y descontaminado. El desperdicio reciclado es mezclado con materia prima virgen, para asegurar la calidad del producto.

1.3.3.2. Reciclado secundario (reciclado mecánico): En este tipo de reciclado, el polímero es separado de contaminantes asociados y puede ser rápidamente reprocesado en gránulos por una extrusión convencional. El reciclado mecánico incluye la selección y separación de los desperdicios, así como la reducción de tamaño. El polímero no es alterado durante el proceso. La principal desventaja de este tipo de reciclado, es el deterioro de las propiedades del producto en cada ciclo. Esto ocurre ya que el peso molecular promedio de la resina reciclada, es reducido debido a la reacción de rompimiento de cadenas, causada por la presencia de agua o algunas impurezas ácidas. Entre las estrategias para mantener el peso molecular promedio del polímero, se encuentran el secado intensivo, reprocesamiento con vacío o el uso de compuestos extendedores de cadena.

1.3.3.3. Reciclado terciario (reciclado químico): El reciclado químico ha sido definido como el proceso que lleva a la total degradación del polímero a monómeros, o a una despolimerización parcial a oligómeros y otras sustancias químicas. Los monómeros pueden ser, subsecuentemente, repolimerizados para generar el polímero original.

1.3.3.4. Reciclado cuaternario (recuperación de energía): La recuperación de energía se refiere a la recuperación del contenido energético del plástico, la cual consiste en la incineración del material. La incineración, como objetivo de recuperación de energía es, actualmente, el método más efectivo para reducir la cantidad de volumen de materiales orgánicos. Aunque los polímeros son, actualmente, la fuente de energía con mayor rendimiento, este método ha sido ampliamente acusado de ser ecológicamente inaceptable, provocando riesgos a la salud debido a las sustancias aéreas tóxicas como las dioxinas, que se generan durante la incineración.

1.3.3.5. Reciclado de orden cero (reutilización del material): Aparte de los tipos de reciclado ya mencionados, la reutilización directa de los materiales plásticos puede ser considerada como una técnica de reciclado de orden cero. En muchos países, es una práctica común el rellenar y reutilizar las botellas de PET. Sin embargo, esto se debe realizar con sumo cuidado, ya que las botellas de PET pueden absorber contaminantes que posteriormente pueden ser liberados en bebidas o alimentos, cuando éstas se rellenan; además, rellenar una botella de PET con bebidas con alto contenido de alcohol, puede provocar una degradación de las cadenas macromoleculares con resultados inesperados⁽³⁴⁾.

1.3.4. Reciclado químico de PET.

El reciclado de PET se lleva a cabo de diversas formas, pero debido a que es vulnerable al ataque solvolítico en los enlaces éster, ha surgido un gran interés en el reciclado químico o terciario del PET. Existe una gran variedad de agentes despolimerizantes, así como de productos obtenidos a partir de ellos. Daniel Paszun y Tadeusz Szychaj⁽³⁾, publicaron en 1997, un documento muy importante que hace una comparación entre los métodos de reciclado químico del PET. En este documento se muestran las ventajas del reciclado químico del PET, la base teórica de la separación del enlace éster, y un amplio espectro de agentes degradantes, así como los productos finales. Los procesos químicos aplicados en el reciclado de PET se encuentran divididos en seis grupos: metanólisis, glicólisis, hidrólisis, amonólisis, aminólisis y otros métodos.

En la tabla 1.2, se hace una evaluación entre los métodos químicos mayormente utilizados para despolimerizar el PET, mencionando sus 3 características principales: agente solvolítico, condiciones de reacción y productos mayoritarios.

Métodos de reciclado químico							
Características	Metanólisis	Glicólisis	Hidrólisis			Aminólisis	Amonólisis
			Ácida	Neutra	Básica		
Agente solvolítico	Metanol	Polialcoholes	Ácidos concentrados	Agua	Hidróxidos	Aminas	Amoníaco
Condiciones de degradación	P: 2-4 MPa T: 180-280 °C	P: 0.1-0.6 MPa T: 180-250 °C t: 0.5-8 h	[Ácido]: 3-13 M T: 70-190 °C t: 12-72 h	P: 1-4 MPa T: 200-300 °C PET:Agua (1:2 – 1:12)	[Hidróxido]: 4-20 % _{m/m} P: 1.4-2 MPa T: 210-250 °C t: 3-5 h	P: 2 MPa T: 100-170 °C t: 2-8 h	P: 2 MPa T: 120-180 °C t: 1-7 h
Productos mayoritarios	Dimetil tereftalato; etilenglicol	Bis(2-hidroxi-etil) tereftalato*	Ácido tereftálico; etilenglicol			Diamida de ácido tereftálico; diamida de etilenglicol	Amida de ácido tereftálico

*si el agente solvolítico es etilenglicol.

Tabla 1.3. Breve análisis de los diferentes métodos de reciclado químico del PET(18,43,52).

1.3.5. Glicólisis.

La glicólisis es un proceso particular de solvolisis, donde el agente solvolítico es un glicol. El término glicol es muy ambiguo, ya que es usado frecuentemente para nombrar al 1,2-etanodiol, en vez de llamarlo etilenglicol, así como también, para nombrar a cualquier polialcohol. La glicólisis se produce por una reacción de trans esterificación, la cual consiste en el rompimiento de un enlace éster por un grupo hidroxilo, por lo que se le podría considerar una reacción de alcoholisis. La diferencia entre ambas reacciones, radica en el producto final. En la alcoholisis, el producto final es un éster de alquilo (considerando como agente solvolítico un

monohidroxiálquilo), mientras que en la glicólisis, el producto final es un éster de α -hidroxiálquilo (considerando como agente solvolítico un dihidroxiálquilo)⁽³⁵⁾.

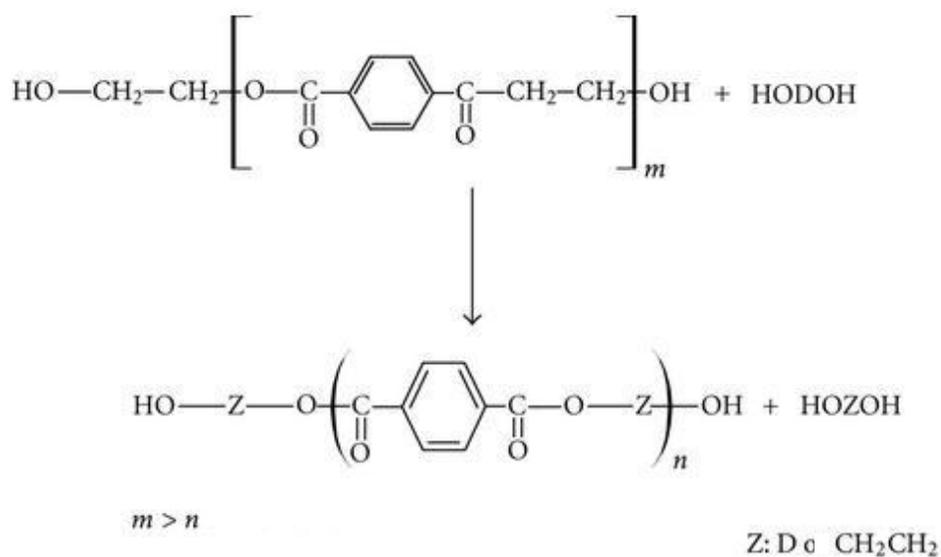


Fig. 1.2. Esquema de reacción de la glicólisis

1.3.6. Glicólisis de PET.

La glicólisis de PET, usando un exceso de etilenglicol, da como resultado la formación de la verdadera forma del monómero del PET, el bis(2-hidroxi)tereftalato (BHET), junto con otros oligómeros de bajo peso molecular. Este método de reciclado químico de PET es muy útil, ya que se pueden crear productos de valor agregado.

Esta reacción se ha analizado utilizando diferentes tipos de glicoles, entre ellos el etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y bisfenol A. Así mismo, los catalizadores

empleados usualmente son los acetatos metálicos –entre los que se encuentran el zinc, plomo, cobalto y manganeso- teniendo como el más común, el acetato de zinc. El rango de temperaturas para llevar a cabo la reacción de glicólisis es comúnmente, 190-275 °C.

El acetato metálico tiene dos propósitos. Durante la reacción, el intermediario de reacción puede ser regulado como un complejo formado en coordinación con el grupo carbonilo del éster, a la especie metálica. Esta coordinación incrementa el carácter positivo del grupo α -metileno adyacente al grupo carbonilo y facilita la eliminación del grupo saliente.

El segundo propósito de utilizar el acetato metálico, es para ayudar a minimizar las reacciones secundarias. La reacción secundaria más conocida es la formación de éteres en un sistema catalizado con ácido. Otras reacciones secundarias son la formación de trímeros cíclicos, aldehídos a través de la oxidación del glicol y la formación de dioxano por la ciclación del glicol. Todas estas reacciones secundarias pueden ser eliminadas con el uso de una apropiada temperatura de reacción, un ambiente inerte (atmósfera de nitrógeno o argón) y utilizando un catalizador de un acetato metálico.

Tal vez el aspecto de la reacción de glicólisis que más influye en la cinética y la formación del producto de reacción, es la concentración del glicol en el sistema cerrado. Se ha encontrado que para lograr la formación del monómero del PET, se necesita hacerlo reaccionar con un exceso de glicol.

Mientras la degradación de las cadenas de PET ocurre en la reacción, hay un equilibrio entre el monómero (BHET) y los oligómeros de mayor peso molecular y

el glicol. Mientras la concentración del glicol sea mayor, la reacción de formación de BHET se favorecerá.

La velocidad de reacción de glicólisis, depende de la presión, temperatura y la relación entre el glicol y el PET. Esto se representa como:

$$v \propto \frac{(P) * (T) * [EG]}{[PET]}$$

Ecuación 1.1.

donde [EG] es la concentración molar del etilenglicol y [PET] es definido como la concentración molar de PET, basado en una unidad molar del polímero.

Cuando la temperatura, presión y la concentración de PET se mantienen constantes, la ecuación se reduce a:

$$v \propto k[EG]^2$$

Ecuación 1.2.

Se ha encontrado que la depolimerización del PET es también catalizada por el etilenglicol. El etilenglicol actúa como catalizador, así como reactivo de la depolimerización.

El rompimiento de los enlaces éster, ocurre rápidamente al principio de la reacción. Después de esto, la reacción de equilibrio entre el BHET y los oligómeros, ocurre. La velocidad de esta reacción está controlada por la concentración de etilenglicol en el sistema. Esto lleva a la conclusión de que, bajo

condiciones moderadas de reacción, un exceso de glicol es necesario para depolimerizar al PET lo suficiente, para formar el monómero⁽⁵⁰⁾.

Además de utilizar glicoles para la reacción, se ha encontrado que también pueden ser utilizados oligoésteres, para formar productos de potencial interés para las áreas de formulación de poliuretanos, elastómeros termoplásticos y resinas de bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles⁽³⁷⁾.

1.3.7. Bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET).

El bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) es el monómero del PET, y se puede obtener como producto final de la glicólisis de PET con etilenglicol. Se obtiene en forma de polvo o cristales de color blanco, de punto de fusión comprendido entre 109-110 °C.

Así como puede ser obtenido de la degradación de PET, también se puede obtener mediante la reacción de esterificación de dimetil tereftalato o ácido tereftálico, con etilenglicol.

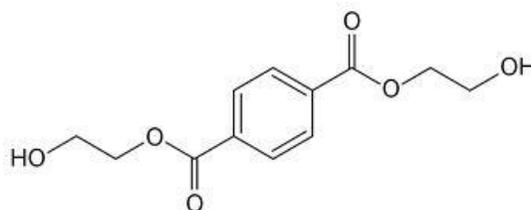


Fig. 1.3. Fórmula estructural del bis(2-hidroxietil) tereftalato.

Degradación de poli(tereftalato de etileno) por medio de la reacción de glicólisis, con etilenglicol.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS E HIPÓTESIS

CAPÍTULO II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.

2.1. Objetivo general.

Determinar las condiciones de reacción de glicólisis de PET con las que, actualmente, se obtiene el mayor rendimiento de degradación de PET a BHET, a través de una revisión bibliográfica.

2.2. Objetivos particulares.

- Identificar y discutir cuáles son los factores que influyen en la reacción de glicólisis de PET con EG.
- Discutir el mecanismo de reacción de la glicólisis de PET con EG, así como su ecuación de rapidez.
- Discutir la termodinámica y la cinética de la reacción de glicólisis de PET con EG.

2.3. Hipótesis.

De acuerdo con el análisis de los artículos recientes encontrados en la literatura química, será posible encontrar condiciones de reacción tales que, el rendimiento en la reacción de degradación de PET a BHET, sea mayor al 90%.

Degradación de poli(tereftalato de etileno) por medio de la reacción de glicólisis, con etilenglicol.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.

3.1. Metodología.

Para validar la hipótesis, se realizó una investigación exhaustiva en las bases de datos y revistas electrónicas a las que tiene acceso la Universidad Nacional Autónoma de México, así como en libros de la Facultad de Química.

Para ello, se consultó el banco de tesis de la Universidad Nacional Autónoma de México, en específico, de la Facultad de Química para buscar temas relacionados y así tener una guía para el trabajo escrito y los puntos importantes a considerar en el mismo.

Posteriormente, se accedió a los catálogos de la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM, para realizar la investigación en los recursos electrónicos, entre ellos, las bases de datos y las revistas electrónicas a las que tiene acceso la UNAM.

Las bases de datos consultadas fueron “Web Of Knowledge” (<http://apps.webofknowledge.com.pbidi.unam.mx>), proporcionado por Thomson Reuters, “ScienceDirect” (<http://www.sciencedirect.com.pbidi.unam.mx>) y “Scopus” (<http://www.scopus.com.pbidi.unam.mx>), proporcionados por Elsevier, “ProQuest” (<http://search.proquest.com.pbidi.unam.mx>), proporcionado por ProQuest, así como también “SciFinder” (<https://scifinder.cas.org/scifinder>), proporcionado por American Chemical Society, la cual fue consultada en las instalaciones de computación de la Facultad de Química de la UNAM.

Una vez dentro de estas bases de datos, se procedió a buscar los artículos que incluyeran las palabras “PET glycolysis”, obteniendo una gran cantidad de resultados, los cuales fueron delimitados hasta incluir únicamente los que se referían a reacción de glicólisis de poli(tereftalato de etileno).

El período de publicación de revistas a buscar, considerado inicialmente, fue de 5 años a la fecha; es decir, de 2008 a 2013. Sin embargo, se consideró que la cantidad de publicaciones encontradas no era lo suficientemente extensa para poder realizar un trabajo completo, así que se extendió este periodo 5 años más; de 2003 a 2013. No obstante, se incluyeron 4 artículos anteriores a estas fechas, los cuales, se consideró que tienen información relevante que ningún otro artículo incluido en el periodo seleccionado, contiene.

Degradación de poli(tereftalato de etileno) por medio de la reacción de glicólisis, con etilenglicol.

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y ANÁLISIS

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y ANÁLISIS.

4.1. Número de publicaciones relacionadas a la glicólisis de PET, por año.

A partir de 1996, el número de publicaciones relacionadas a la glicólisis de PET, ha sido superior a 2 por año, teniendo un incremento considerable a partir de 2005, con 12 publicaciones en comparación con las 5 realizadas en 2004. Esto podría estar relacionado al interés que se le dio al reciclado de PET, el cual se incrementó a mediados de la década pasada.

Como se puede observar en la gráfica 4.1, desde el 2005 hasta el 2012, el número de publicaciones se mantuvo con un número superior a 10 por año, a excepción de 2010, donde solo se realizaron 8 publicaciones. En lo que va de 2013, se han publicado 7 artículos relacionados al tema. Cabe destacar que más del 20% de los artículos referentes a este tema, son acerca de estudios con nuevos catalizadores, como alternativas al acetato de zinc, el cual es utilizado comúnmente para realizar esta reacción.



Gráfica 4.1. Número de publicaciones referentes al tema de estudio, por año.

4.2. Factores que influyen en la reacción de glicólisis de PET con etilenglicol.

Cheng-Ho Chen, et. al.⁽⁴⁹⁾, en su artículo del 2001, realiza un análisis factorial experimental de los factores que influyen en la glicólisis de PET con etilenglicol. Los factores analizados fueron la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador, en un medio de reacción donde se mantuvo constante la presión (atmosférica) y la relación molar PET:EG.

La secuencia de la importancia de los factores que influyen en la glicólisis de PET, en orden ascendente es: tiempo de glicólisis < temperatura de glicólisis < cantidad de catalizador.

Además, se realizó un análisis de la interacción de 2 factores, en la misma reacción, teniendo como resultado en orden ascendente: tiempo de glicólisis y temperatura de glicólisis < tiempo de glicólisis y cantidad de catalizador < temperatura de glicólisis y cantidad de catalizador.

Este estudio permite analizar que el factor que más influye en la glicólisis del PET, es la cantidad de catalizador.

El mismo Cheng-Ho Chen, en su artículo publicado en 2003⁽⁴⁶⁾, realiza un estudio cuantitativo del porcentaje de conversión de PET por medio de la glicólisis. Las variables que utilizó para analizar el porcentaje de conversión de PET por medio de la glicólisis, fueron el tiempo, la cantidad de catalizador empleado y la temperatura, como se muestra en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3.

Tiempo de glicólisis (h)	Conversión de PET (%)
0	0.00
0.5	54.20
1.0	98.48
1.5	99.47
2.0	99.96
2.5	100.00

Tabla 4.1. Conversión de PET en función del tiempo. T=190 °C, cantidad de catalizador de acetato de manganeso= 0.025 mol/kg de PET, [PET]:[EG] (1:6).

Moles de catalizador de acetato de manganeso por kilogramo de PET	Conversión de PET (%)
0	0.00
0.0025	15.21
0.0125	91.78
0.0250	98.48
0.0375	99.99
0.0500	100.00
0.0625	100.00
0.0750	100.00

Tabla 4.2. Conversión de PET en función de la cantidad de catalizador empleado. T= 190 °C, t= 1 h, [PET]:[EG] (1:6).

Temperatura de glicólisis (°C)	Conversión de PET (%)
110	0.00
130	3.12
140	5.86
150	8.92
160	17.86
170	35.16
180	68.46
190	98.48

Tabla 4.3. Conversión de PET en función de la temperatura. Cantidad de catalizador de acetato de manganeso= 0.025 mol/kg de PET, t= 1 h, PET:EG (1:6).

Otros estudios demuestran que el incremento de la temperatura no representa, necesariamente, un incremento en el rendimiento de BHET, como ocurrió en el experimento que Jiří Vitásek, et. al.⁽⁷⁾ mencionan en su artículo de 2012, ya que a

$T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\% \text{cat}_{\text{Acetato de zinc}} = 0.1\text{ \%}_{\text{w/w}}$, PET:EG (1:1), el rendimiento máximo de BHET obtenido fue de 32.5%, después de 2 horas de reacción.

El someter la reacción de glicólisis a presiones superiores a la atmosférica, permite llevar la temperatura de reacción a más de 400°C , lo cual conlleva a obtener buenos rendimientos de BHET, como lo mencionan Muhammad Imran, et. al.⁽²⁰⁾, en su artículo publicado en 2010. Sin embargo, el mantener esta reacción a estas condiciones, por tiempos superiores a 30 minutos, reduce el rendimiento de BHET considerablemente, ya que se forman epóxidos y se descomponen los grupos terminales hidroxilo del BHET; además, se forman dímeros y trímeros. Los epóxidos formados reaccionan con etilenglicol para formar dietilenglicol, lo que también genera una disminución considerable en el rendimiento de BHET.

Un factor que impide obtener una conversión total de PET a BHET, es el equilibrio que se da entre el monómero y el dímero del PET, lo cual demuestran Jon-Wu Chen y Leo-Wang Chen⁽⁵¹⁾ en el artículo que publicaron en 1999, ya que a $T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$, un exceso molar de EG en relación con PET, y la presencia de acetato de zinc como catalizador, hacen que el equilibrio entre el BHET y su dímero se alcance a las 2 horas de iniciada la reacción.

Una posible solución para favorecer la formación de BHET en la reacción de equilibrio, la dan G. Güçlü, et. al.⁽³¹⁾, ya que en su artículo del 2008, mencionan que el uso de xileno en el medio de reacción, favorece la glicólisis, debido a que el BHET y su dímero, formados en la reacción, son extraídos por este disolvente, lo que genera rendimientos de BHET, aproximadamente, de 80%.

4.3. Catalizadores empleados en la glicólisis de PET con etilenglicol.

De acuerdo a la investigación realizada, más del 20% de los artículos encontrados reportan el uso de diversos catalizadores para tratar de mejorar la reacción de glicólisis de PET con etilenglicol, por lo cual se agruparon estos artículos de acuerdo al tipo de catalizador empleado. Los catalizadores se clasificaron de acuerdo a su naturaleza química: sales/complejos metálicos, bases nitrogenadas, líquidos iónicos y compuestos del estado sólido.

4.3.1. Sales/complejos metálicos.

R. López-Fonseca, et. al.⁽²²⁾, en 2010, hace un análisis interesante acerca del efecto de catalizadores de $Zn(Ac)_2$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, Na_2SO_4 y K_2SO_4 , en la glicólisis de PET. Los rendimientos obtenidos, varían de acuerdo a la solubilidad de estas sales en etilenglicol.

Dos años antes, el equipo de Regis M. K. Prado⁽³²⁾, publicó un artículo en el que se analizó el efecto de catalizadores de acetatos y acetoacetatos de níquel, sodio, cobre, samario, cobalto, manganeso, plomo y zinc. Estos catalizadores no generaron buenos resultados, ya que los productos de la glicólisis fueron mezclas oligoméricas.

4.3.2. Compuestos nitrogenados.

En 2012, el equipo de Qian Wang⁽⁸⁾ realizó investigaciones usando urea como catalizador, obteniendo buenos resultados y utilizando un catalizador reutilizable, biodegradable y de bajo costo. En el proceso de degradación con este catalizador, los puentes de hidrógeno realizan el papel clave, ya que pueden activar el etilenglicol y promover la glicólisis de PET.

Un año después, Kazuki Fukushima, et. al.⁽²⁾ mencionan en su artículo que se pueden tener excelentes rendimientos, utilizando bases nitrogenadas en forma de amidinas cíclicas. Estos rendimientos se atribuyen a la basicidad de los compuestos utilizados, entre los cuales destacan el 1,5,7-triazobiciclo-[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 1,8-diazobiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y el 1,5-diazobiciclo[4.3.0]non-5-eno (DBN). En 2011, Kazuki Fukushima había estudiado únicamente el efecto del TBD⁽¹⁵⁾.

4.3.3. Líquidos iónicos.

Hui Wang, et. al.⁽²³⁾, utilizaron como objeto de estudio en su artículo del 2010, líquidos iónicos con contenido de hierro. Los líquidos iónicos tienen como principales propiedades, una baja volatilidad, alta estabilidad térmica, no son inflamables y además tienen una excelente conductividad iónica. El compuesto utilizado como catalizador en este artículo, es el tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazol ([bmim]FeCl₄). La parte orgánica de este líquido iónico funciona como ácido de Lewis, y la parte inorgánica, como base.

Otros autores que basaron sus estudios en líquidos iónicos, fueron Q.F. Yue, et. al.⁽¹³⁾, en 2011, quienes utilizaron el hidróxido, bicarbonato, cloruro y bromuro de 1-butil-3-metilimidazol, como catalizadores para la glicólisis de PET. El cloruro de 1-butil-3-metilimidazol fue, también, objeto de estudio para Hui Wang, et. al.⁽²⁹⁾ en 2009, en el cual analizaron el efecto de la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador en la glicólisis de PET con etilenglicol.

4.3.4. Compuestos del estado sólido.

En el trabajo de Feifei Chen, et. al.⁽³⁾ del 2013, se ofrecen alternativas al uso de catalizadores homogéneos. En este caso, los catalizadores utilizados son óxidos mixtos de Mg-Al, derivados de hidrotalcitas. La actividad catalítica de estos compuestos está relacionada con su basicidad. El compuesto que mejor papel catalítico desarrolló en los experimentos de Feifei Chen, fue la hidrotalcita de Mg-Al, cuando la relación molar de Mg:Al, fue 3:1 y fue calcinada a una temperatura de 500 °C.

Otros autores que han trabajado con catalizadores del estado sólido, son Minli Zhu, et. al.⁽⁹⁾, quienes realizaron investigaciones, en 2012, con óxidos de cobalto sulfatados (SC) y óxidos de cobalto sulfatados y modificados con zinc (SCZ). Estos catalizadores dependen de la temperatura de calcinación, ya que se modifican sus propiedades estructurales, su acidez y por ende, su actividad catalítica. El catalizador que mejor efecto tuvo en la reacción de glicólisis de PET, fue el SCZ calcinado a 300 °C (SCZ-300).

Ese mismo año, Minli Zhu y su equipo publicaron otro artículo⁽¹⁰⁾, en el cual revelan su estudio sobre catalizadores de óxidos de zinc sulfatados (S/Zn), óxidos de titanio sulfatados (S/Ti) y una mezcla de ambos óxidos, también sulfatada (S/Zn-Ti). Al igual que en el artículo mencionado en el párrafo anterior, los catalizadores dependen de la temperatura de calcinación. El catalizador con el que se obtuvieron los mejores rendimientos de BHET, fue el S/Zn-Ti calcinado a 300°C (S/Zn-Ti-300).

Otro tipo de catalizadores que se pueden utilizar para la glicólisis del PET, son las zeolitas (óxido mixto de aluminio y silicio), como lo mencionan S. R. Shukla, et al.⁽³³⁾ en su artículo del 2008.

En 2011, el equipo de Muhammad Imran⁽¹⁴⁾ estudió el efecto de dopar óxidos metálicos con nanopartículas y micropartículas de sílica para utilizarlos como catalizadores. Los nanocompuestos se comportan mejor que los microcompuestos debido a la mayor área superficial, estructura porosa y la existencia de numerosos sitios activos. El compuesto con el que se obtuvieron los mejores rendimientos de BHET, fue el óxido de manganeso dopado con nanopartículas de sílica (Mn_3O_4/SNP).

Para el 2013, el mismo Muhammad Imran⁽⁴⁾ realizó estudios con otro tipo de estructuras del estado sólido: las espinelas. Utilizó espinelas de $ZnMn_2O_4$, $CoMn_2O_4$ y $ZnCo_2O_4$ como catalizadores. Los factores que influyen en el rendimiento de estos catalizadores son el tipo de catión metálico, la coordinación (tetraédrica u octaédrica) de la estructura cristalina y la geometría de la espinela (tetragonal o cúbica). El compuesto que mejor rendimiento de BHET tuvo, fue el $ZnMn_2O_4$ tetragonal.

4.4. Termodinámica de la reacción de glicólisis de PET con etilenglicol.

Los parámetros termodinámicos de la reacción de la glicólisis, varían dependiendo de la temperatura, el tiempo de reacción, el catalizador usado y la cantidad del mismo, así como del tamaño de la partícula de PET. Ante esto, A. S. Goje y S. Mishra⁽⁴⁷⁾, realizaron el estudio termodinámico de la reacción de glicólisis de PET con etilenglicol. Las condiciones de reacción en las que se estudiaron los parámetros termodinámicos, fueron las siguientes: PET:EG (exceso de EG), t= 60 min, Zn(Ac)₂ como catalizador, %cat= 0.019%_{w/w}, presión atmosférica, tamaño de partícula de PET de 127.5 μm.

Temperatura (°C)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
160	-15.860	-52.660	-0.230
170	-18.834	-132.564	-0.669
180	-27.377	-167.237	-0.777
190	-35.357	-194.387	-0.837
200	-45.258	-227.858	-0.913

Tabla 4.4. Parámetros termodinámicos de la reacción de glicólisis de PET con EG(47).

Con estos datos, se puede apreciar que a las temperaturas trabajadas, la reacción de glicólisis de PET con EG, se lleva a cabo espontáneamente, es exotérmica y además, es reversible, ya que con el incremento en la temperatura, los valores de energía libre de Gibbs, entalpía y entropía, decrecen.

4.5. Cinética de la reacción de glicólisis de PET con etilenglicol.

Rubén López-Fonseca, et. al.⁽¹⁶⁾, estudiaron la cinética de la reacción de glicólisis de PET con etilenglicol en 2011, descubriendo que la reacción es de primer orden con respecto a todas las especies involucradas en la reacción. Esto puede ser representado con la siguiente ecuación:

$$-\frac{dC_{PET}}{dt} = k_1 C_{PET} C_{EG} C_{cat} - k_2 C_{cat} C_{BHET}$$

Ecuación 4.1.

donde k_1 es la constante de la reacción de glicólisis, k_2 es la constante de la reacción de polimerización y, C_{PET} , C_{EG} , C_{cat} y C_{BHET} son las concentraciones molares de PET, EG, catalizador y BHET, respectivamente.

Esto significa que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de las especies involucradas en la reacción.

En el mismo año, Mateus E. Viana, et. al.⁽¹⁷⁾ realizaron investigaciones en la velocidad de reacción y la energía de activación de la reacción utilizando acetato de zinc como catalizador. Para temperaturas menores a 180 °C, la energía de activación es de 99.6 kJ/mol; la velocidad de reacción está determinada por el proceso de transferencia de masa. Para temperaturas mayores a 180 °C, la energía de activación es de 41.7 kJ/mol; la velocidad de reacción está determinada por la disponibilidad de sitios activos en la cadena de PET, para que el etilenglicol reaccione.

4.6. Mecanismo de reacción de la glicólisis de PET con etilenglicol.

En este apartado, se presentan mecanismos de reacción de la glicólisis de PET con etilenglicol utilizando diferentes catalizadores, ya que el mecanismo de reacción es ligeramente diferente de acuerdo al tipo de catalizador usado.

Para ello, se presentan los mecanismos de reacción bajo la influencia de sales/complejos metálicos, urea (como base nitrogenada), líquidos iónicos e hidrotalcita (compuestos del estado sólido).

4.6.1. Mecanismo de reacción de la glicólisis de PET con catalizadores de sales/complejos metálicos.

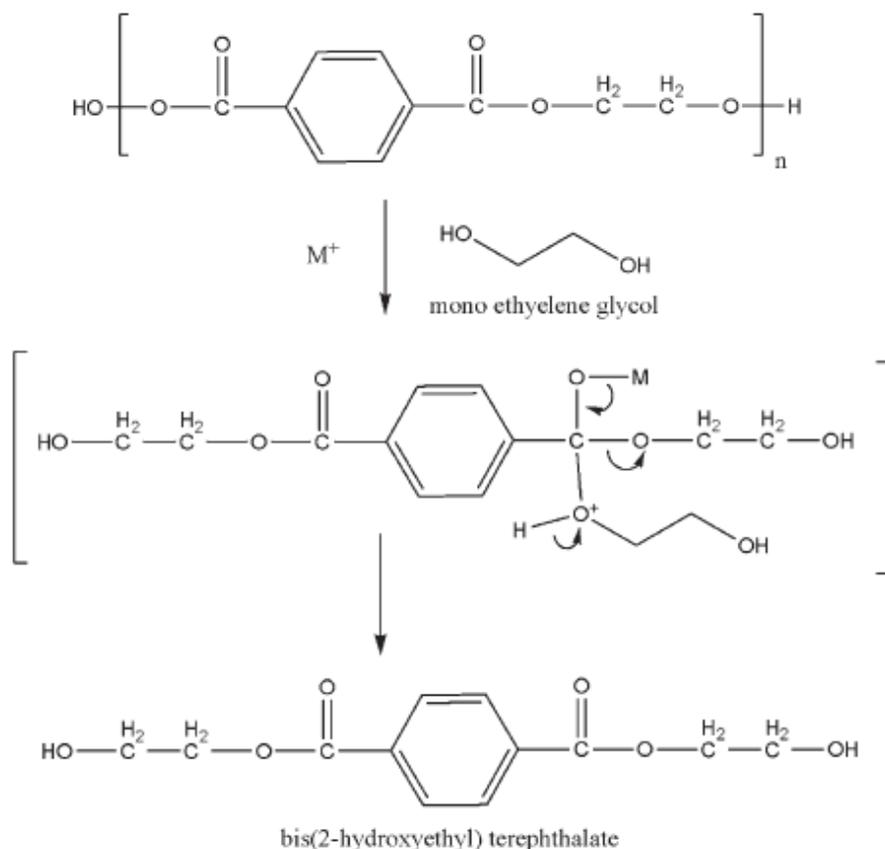


Fig. 4.1. Mecanismo de reacción de la glicólisis de PET con catalizadores metálicos(21).

En el mecanismo de reacción mostrado en la figura 4.1, se puede observar que el metal del catalizador, atrae la densidad electrónica del oxígeno del grupo carbonilo, desprotegiendo al carbono de este grupo funcional, lo que favorece un ataque nucleofílico por parte de un par de electrones desapareados del oxígeno de uno de los grupos hidroxilo del etilenglicol. Posteriormente, el oxígeno del grupo carbonilo recupera su densidad electrónica, lo cual incrementa la densidad

electrónica en el carbono del grupo carbonilo, favoreciendo el rompimiento del grupo éster del polímero, quedando como producto, un éster de etilenglicol.

4.6.2. Mecanismo de reacción de la glicólisis de PET con catalizadores de urea.

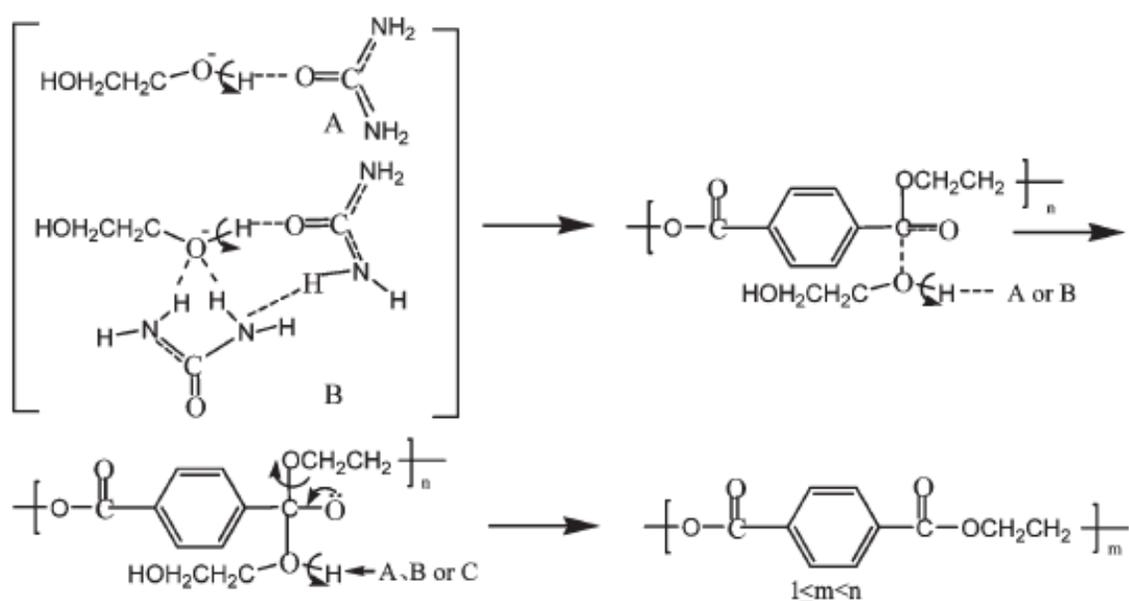


Fig. 4.2. Mecanismo de la degradación de PET catalizada por urea(8).

El mecanismo de reacción ilustrado en la figura 4.2, nos muestra el efecto de la urea como catalizador en la reacción de glicólisis de PET. El oxígeno del grupo carbonilo de la urea puede formar puentes de hidrógeno con el hidrógeno de uno de los grupos hidroxilo del etilenglicol, lo cual incrementa la densidad electrónica en el oxígeno del hidroxilo atacado. El oxígeno de alta densidad electrónica, ataca nucleofílicamente a uno de los carbonos del grupo carbonilo del PET. Este ataque produce que se rompa la cadena polimérica en el enlace éster, dando lugar así a la degradación del polímero.

La reacción también puede ser activada mediante el ataque del oxígeno de uno de los hidroxilos del etilenglicol hacia los hidrógenos de la urea, mientras se forma el mismo puente de hidrógeno mencionado en el párrafo anterior. La reacción de degradación procede de la misma manera, ya que activa al glicol.

4.6.3. Mecanismo de reacción de la glicólisis de PET con catalizadores de líquidos iónicos.

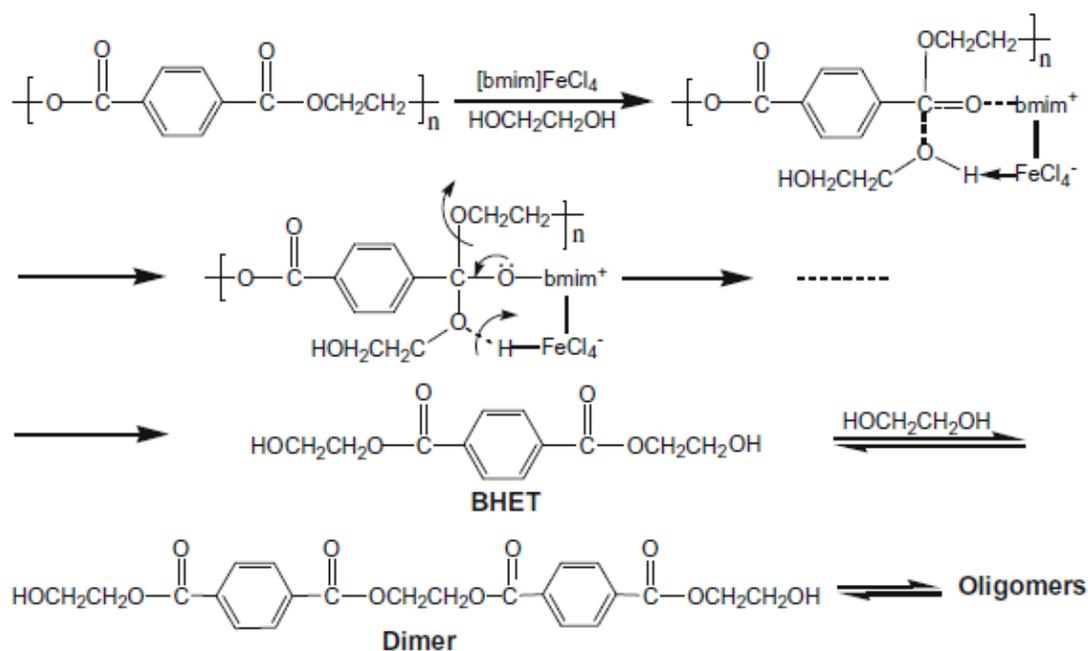


Fig. 4.3. Mecanismo de reacción de la glicólisis de PET catalizada por [bmim]FeCl₄(23).

En el mecanismo de reacción esquematizado en la figura 4.3, podemos observar que el catión del líquido iónico ataca electrofílicamente al oxígeno del grupo carbonilo del polímero del PET, mientras que el anión, ataca nucleofílicamente al hidrógeno de uno de los grupos hidroxilo del etilenglicol. Así, el carbono del grupo

carbonilo se desprotege electrónicamente y se vuelve más susceptible a un ataque nucleofílico por parte del oxígeno del hidroxilo que está siendo atacado simultáneamente. Esta acción genera el desprendimiento del grupo éster del polímero, por una sustitución con etilenglicol.

4.6.4. Mecanismo de reacción de la glicólisis de PET con catalizadores del estado sólido.

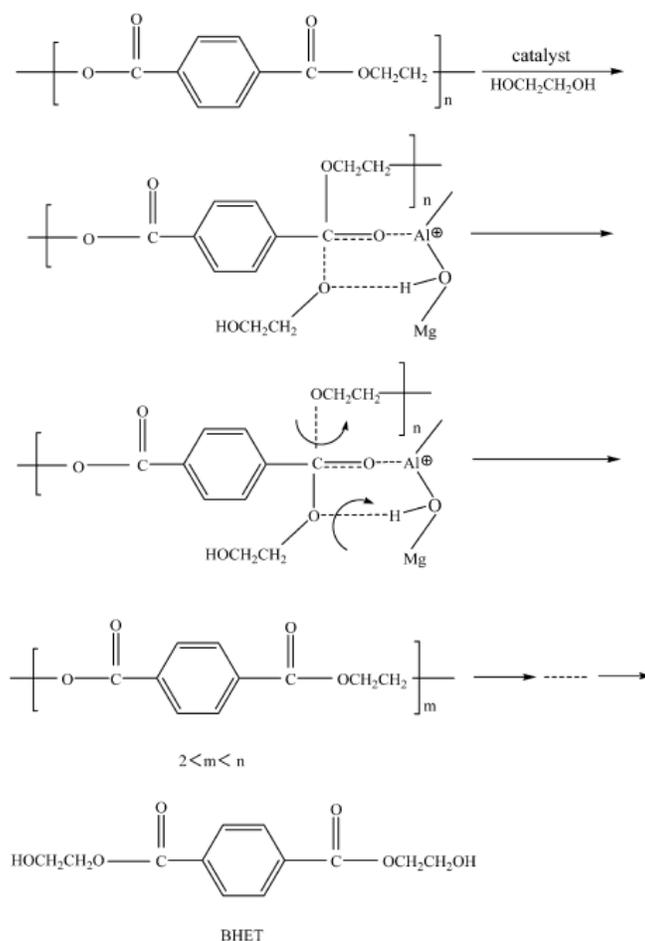


Fig. 4.4. Mecanismo de la glicólisis de PET utilizando catalizadores de óxidos mixtos de Mg-Al derivados de hidrotalcitas(3).

Como se puede apreciar en la figura 4.4, las hidrotalcitas generan una doble acción al momento de catalizar la reacción de glicólisis. Por un lado, un oxígeno de la hidrotalcita, forma puentes de hidrógeno con el hidrógeno de uno de los grupos hidroxilo del etilenglicol. Mientras esto sucede, el catión de aluminio del óxido, produce un ataque electrofílico sobre el oxígeno de un grupo carbonilo del polímero. Esto desprotege electrónicamente al carbono del carbonilo, el cual es atacado por el oxígeno del hidroxilo que, simultáneamente, está siendo favorecido electrónicamente por el puente de hidrógeno formado con la hidrotalcita. Como consecuencia de este ataque, se rompe el enlace éster y se degrada el polímero.

4.7. Pruebas realizadas para caracterizar y determinar la pureza de BHET.

En los artículos analizados previamente, solo dos pruebas son las más utilizadas para caracterizar y determinar la pureza del BHET obtenido mediante la reacción de glicólisis de PET. Se utiliza la resonancia magnética nuclear de protón para caracterizar el producto y comprobar que efectivamente sea BHET, mientras que se realiza un termograma por medio de la calorimetría diferencial de barrido, para determinar la pureza del producto final.

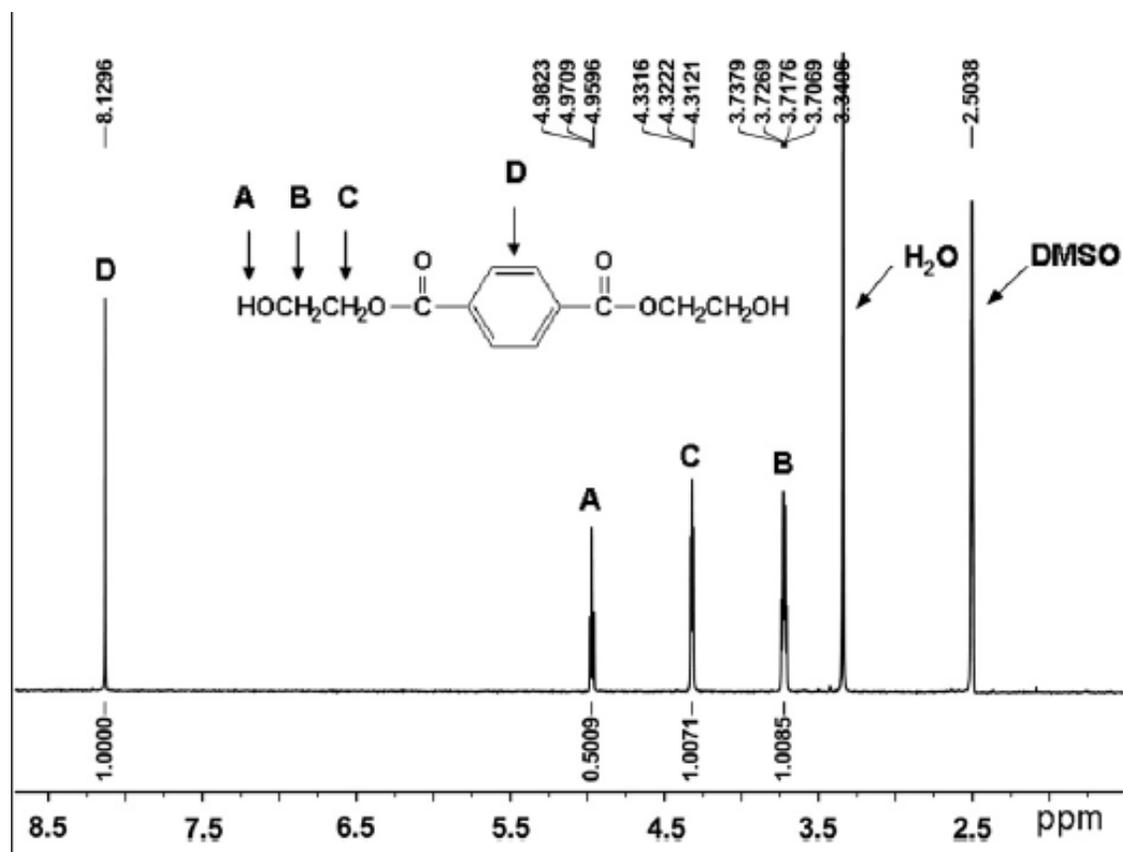
4.7.1. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H).

Fig. 4.5. Espectro RMN de protón del BHET(20).

En la figura 4.5, además del espectro RMN de protón del BHET, tenemos la fórmula estructural del BHET, de la cual podemos observar que este compuesto tiene simetría alrededor del anillo aromático, por lo que los protones similares de cada lado de la molécula, presentan resonancia a la misma frecuencia.

La señal a 3.7 ppm (pico B), representa los protones del grupo metileno adyacente al grupo hidroxilo, la cual integra a 1.0085, lo que equivale a 4 protones para este espectro. Las señales a 4.3 (pico C) y a 4.9 ppm (pico A), representan los protones del grupo metileno cercano al grupo éster y el protón del grupo hidroxilo, respectivamente. La señal a 8.13 ppm (pico D), muestra la presencia de cuatro

protones aromáticos en el anillo del benceno. Los picos de dimetil sulfóxido (DMSO) y de agua (H₂O), representan el solvente utilizado para la RMN y contaminación de agua, respectivamente.

4.7.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

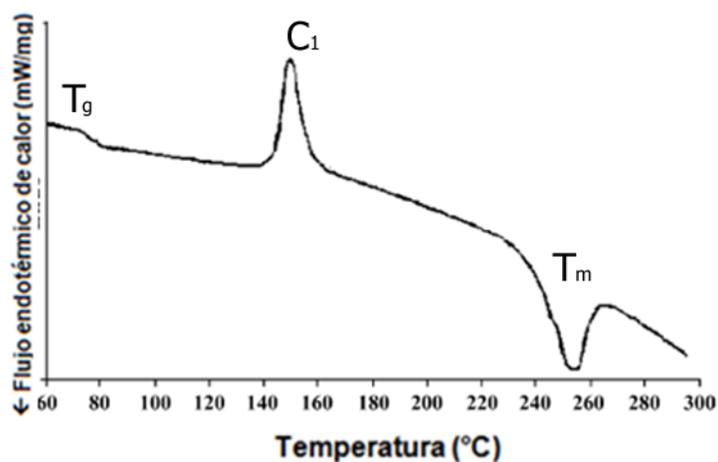


Fig. 4.6. Termograma por DSC del PET(41).

En la figura 4.6, el termograma nos muestra un ligero cambio de pendiente a los 80 °C, lo cual es la temperatura de transición vítrea de la fase amorfa del PET. En la región de 140-160 °C, se observa un pico exotérmico que corresponde a la cristalización de la fase amorfa. Finalmente, en la región de 240-270°C, se observa un pico endotérmico que corresponde a la temperatura de fusión del PET.

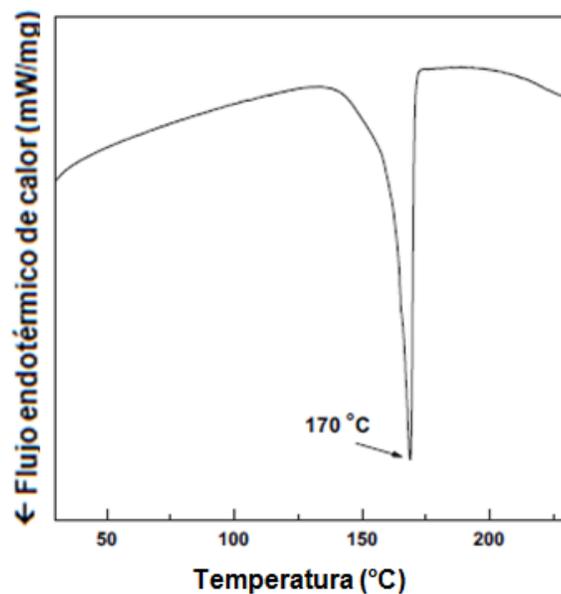


Fig. 4.7. Termograma por DSC de la fracción del dímero de BHET(20).

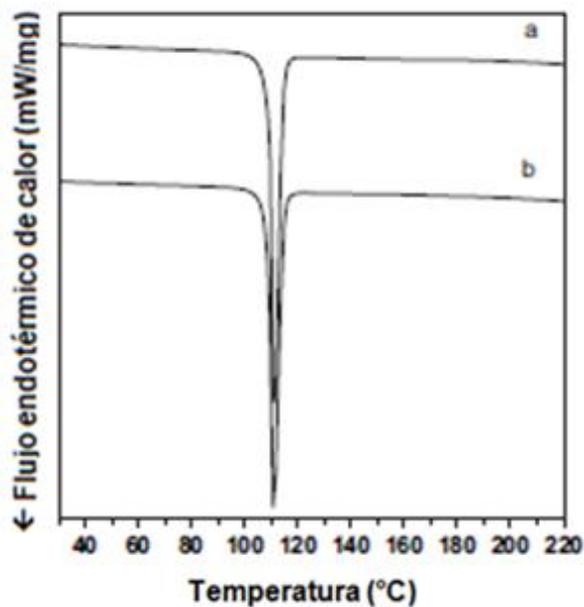


Fig. 4.8. Termograma por DSC de BHET. a) Muestra comercial. b) BHET formado por glicólisis(22).

En las figuras 4.7 y 4.8, se pueden observar picos endotérmicos a 170 °C y 110 °C respectivamente. Estos picos representan la temperatura de fusión de los compuestos. La temperatura de fusión del BHET es 109-110 °C y la del dímero de BHET es 170-174 °C⁽²⁸⁾.

4.8. Análisis de condiciones de reacción y rendimientos.

Los artículos encontrados, en los cuales se proponen nuevas vías para mejorar el rendimiento de BHET en la reacción de glicólisis de PET con etilenglicol, fueron analizados de acuerdo al rendimiento de BHET obtenido en sus experimentos, así como a la viabilidad de realizar este proceso.

Para ello, se realizó una tabla en la cual se mencionan los autores de las publicaciones, el objetivo de realizar el experimento, el rendimiento de BHET, las condiciones de reacción y un breve análisis sobre la reacción. Los experimentos están ordenados de manera descendente en relación al rendimiento obtenido de BHET.

Autores	Objetivo	%BHET	Condiciones	Análisis
Kazuki Fukushima, et. al. ⁽²⁾	Analizar el efecto de amidinas cíclicas como catalizadores.	98.9%	T= 190 °C PET:EG (1:16) %cat _{DBU} = 0.079% _{o/w/w} t= 6.5 min	El rendimiento es excelente, con tiempos de reacción muy cortos y condiciones de reacción ligeras.
Kazuki Fukushima, et. al. ⁽²⁾	Analizar el efecto de amidinas cíclicas como catalizadores.	98.5%	T= 190 °C PET:EG (1:16) %cat _{DBN} = 0.065% _{o/w/w} t= 8 min	El rendimiento es excelente, con tiempos de reacción muy cortos y condiciones de reacción ligeras.
Kazuki Fukushima, et. al. ⁽²⁾	Analizar el efecto de amidinas cíclicas como catalizadores.	94.9%	T= 190 °C PET:EG (1:16) %cat _{TBD} = 0.072% _{o/w/w} t= 8 min	El rendimiento es excelente, con tiempos de reacción muy cortos y condiciones de reacción suaves.
Muhammad Imran, et. al. ⁽²⁰⁾	Realizar la glicólisis a alta presión.	94%	T= 350 °C PET:EG (1:31) t= 75 min P= 2.49 MPa	El rendimiento de BHET es excelente, pero realizar este tipo de reacciones a altas presiones, requiere de equipos costosos.

Las reacciones fueron llevadas a presión atmosférica a menos que se indique lo contrario. El porcentaje en peso del catalizador es con respecto al PET.

Tabla 4.5. Análisis de condiciones de reacción y rendimientos.

Autores	Objetivo	% _{BHET}	Condiciones	Análisis
Muhammad Imran, et. al. ⁽⁴⁾	Analizar el efecto de zeolitas como catalizadores.	92.2%	T= 260 °C PET:EG (1:17.2) %cat _{ZnMn2O4} = 1% _{w/w} t= 60 min P= 5 atm	El rendimiento de BHET es excelente, sin embargo, se requirió de utilizar altas presiones para llegar a ello.
Muhammad Imran, et. al. ⁽¹⁴⁾	Analizar el efecto de compuestos del estado sólido dopados con micro y nanopartículas.	>90%	T= 300 °C PET:EG (1:11) %cat _{Mn3O4/SNP} = 1% _{w/w} t= 80 min P= 1.1 MPa	Se obtienen excelentes rendimientos utilizando estos compuestos como catalizadores. Sin embargo, el costo de elaboración de estos catalizadores es elevado.
Guoxi Xi, et. al. ⁽⁴⁰⁾	Determinar las mejores condiciones de glicólisis de PET a una T=196 °C a presión atmosférica.	85.6%	T= 196 °C PET:EG (1:15) %cat _{Acetato de zinc} = 1% _{w/w} t= 3 h	Se obtiene un muy buen rendimiento a condiciones de reacción fácilmente alcanzables en reactores de vidrio.
Feifei Chen, et. al. ⁽³⁾	Analizar el efecto de catalizadores derivados de hidrotalcitas.	81.3%	T= 196 °C PET:EG (1:5) %cat _{Hidrotalcita de óxido mixto de Mg-Al} = 1% _{w/w} t= 50 min	Se obtienen muy buenos rendimientos con esta alternativa a los catalizadores heterogéneos, la cual puede ser reutilizable y es amigable con el medio ambiente.

Las reacciones fueron llevadas a presión atmosférica a menos que se indique lo contrario. El porcentaje en peso del catalizador es con respecto al PET.

Tabla 4.5. Análisis de condiciones de reacción y rendimientos (cont.).

Autores	Objetivo	%_{BHET}	Condiciones	Análisis
Kazuki Fukushima, et. al. ⁽¹⁵⁾	Analizar el efecto de bases nitrogenadas como catalizadores.	78%	T= 190 °C PET:EG (Exceso de EG) %cat _{TBD} = 0.007% _{w/w} t= 3.5 h	El rendimiento es excelente, comparándolo con la poca cantidad de catalizador añadido. El tiempo de reacción, sin embargo, es alto.
Qian Wang, et. al. ⁽⁸⁾	Analizar el efecto de la urea como catalizador.	73.9%	T= 170 °C PET:EG (1:12.4) %cat _{Urea} = 0.1% _{w/w} t= 190 min	Se obtienen buenos rendimientos con un catalizador reutilizable, de bajo impacto negativo al medio ambiente y barato.
Minli Zhu, et. al. ⁽⁹⁾	Analizar el efecto de catalizadores sólidos ácidos.	72%	T= 180 °C PET:EG (1:17) %cat _{SCZ-300} = 0.003% _{w/w} t= 3 h	Se ofrece esta alternativa con rendimientos aceptables, teniendo en cuenta la cantidad de catalizador utilizado. El catalizador es completamente reutilizable, e incluso se observan mejores rendimientos de BHET con cada nueva corrida.
Minli Zhu, et. al. ⁽¹⁰⁾	Analizar el efecto de catalizadores sólidos ácidos.	72%	T= 180 °C PET:EG (1:17) %cat _{S/Zn-Ti-300} = 0.003% _{w/w} t= 3 h	Se ofrece esta alternativa con rendimientos aceptables, teniendo en cuenta la cantidad de catalizador utilizado. El catalizador es completamente reutilizable, e incluso se observan mejores rendimientos de BHET con cada nueva corrida.

Las reacciones fueron llevadas a presión atmosférica a menos que se indique lo contrario. El porcentaje en peso del catalizador es con respecto al PET.

Tabla 4.5. Análisis de condiciones de reacción y rendimientos (cont.).

Autores	Objetivo	% _{BHET}	Condiciones	Análisis
Q. F. Yue, et. al. ⁽¹³⁾	Analizar el efecto de líquidos iónicos como catalizadores.	71.2%	T= 190 °C PET:EG (1:31) %cat _{[bmim]OH} = 5% _{w/w} t= 2 h	El rendimiento es bueno y la cantidad de catalizador utilizada no es elevada.
S. R. Shukla, et. al. ⁽³³⁾	Analizar el efecto de zeolitas como catalizadores.	65%	T=196 °C PET:EG (1:6) %cat _{Zeolita} = 1% _{w/w} t= 7 h	El rendimiento no es lo suficientemente bueno, pero es factible utilizar las zeolitas como catalizadores heterogéneos en la glicólisis de PET.
R. López-Fonseca, et. al. ⁽²²⁾	Determinar el efecto de algunas sales metálicas como catalizadores.	64%	T= 196 °C PET:EG (1:7.6) %cat _{Acetato de zinc} = 0.0025% _{w/w} t= 1 h	Se podría llevar a cabo esta reacción por más tiempo para observar si se obtienen mejores rendimientos.
Hui Wang, et. al. ⁽²³⁾	Analizar el efecto de líquidos iónicos como catalizadores.	59.2%	T= 178 °C PET:EG (1:12.4) %cat _{[bmim]FeCl4} = 20% _{w/w} t= 4 h	El rendimiento es aceptable, aunque la cantidad de catalizador empleada es muy elevada en comparación con los otros experimentos. Sin embargo, es un catalizador amigable con el medio ambiente.

Las reacciones fueron llevadas a presión atmosférica a menos que se indique lo contrario. El porcentaje en peso del catalizador es con respecto al PET.

Tabla 4.5. Análisis de condiciones de reacción y rendimientos (cont.).

Autores	Objetivo	%BHET	Condiciones	Análisis
R. López-Fonseca, et. al. ⁽²²⁾	Determinar el efecto de algunas sales metálicas como catalizadores.	49%	T= 196 °C PET:EG (1:7.6) %cat _{Carbonato de sodio} = 0.0014% _{w/w} t= 1 h	Se podría llevar a cabo esta reacción con mayor cantidad de catalizador, y tiempo, para observar si se obtienen mejores rendimientos.
R. López-Fonseca, et. al. ⁽²²⁾	Determinar el efecto de algunas sales metálicas como catalizadores.	49%	T= 196 °C PET:EG (1:7.6) %cat _{Bicarbonato de sodio} = 0.0023% _{w/w} t= 1 h	Se maneja como una alternativa amigable al medio ambiente, pero no se tienen rendimientos lo suficientemente buenos.
Jiří Vitásek, et. al. ⁽⁷⁾	Depolimerizar PET para utilizar el producto en la formación de copoliésteres.	31%	T= 220 °C %cat _{Acetato de zinc} = 0.1% _{w/w} PET:EG (1:1) t= 2 h	El rendimiento de BHET es bajo debido a que no se utilizó un exceso de EG en la reacción, por lo que se favoreció el equilibrio entre el BHET y su dímero.
R. López-Fonseca, et. al. ⁽²²⁾	Determinar el efecto de algunas sales metálicas como catalizadores.	9%	T= 196 °C PET:EG (1:7.6) %cat _{Sulfato de sodio} = 0.0020% _{w/w} t= 1 h	Rendimientos muy bajos debido a que el catalizador tiene baja solubilidad en etilenglicol.

Las reacciones fueron llevadas a presión atmosférica a menos que se indique lo contrario. El porcentaje en peso del catalizador es con respecto al PET.

Tabla 4.5. Análisis de condiciones de reacción y rendimientos (cont.).

Autores	Objetivo	%BHET	Condiciones	Análisis
R. López-Fonseca, et. al. ⁽²²⁾	Determinar el efecto de algunas sales metálicas como catalizadores.	2%	T= 196 °C PET:EG (1:7.6) %cat _{Sulfato de Potasio} = 0.0024% _{w/w} t= 1 h	Rendimientos muy bajos debido a que el catalizador tiene baja solubilidad en etilenglicol.

Las reacciones fueron llevadas a presión atmosférica a menos que se indique lo contrario. El porcentaje en peso del catalizador es con respecto al PET.

Tabla 4.5. Análisis de condiciones de reacción y rendimientos (cont.).

4.9. Usos del producto de glicólisis de PET.

Existe una gran variedad de productos que se pueden elaborar a partir de los productos de glicólisis de PET con etilenglicol, principalmente, pero también con otros polialcoholes u oligoésteres. Se ha encontrado que las propiedades de estos productos son similares e, incluso, mejores, que las del producto original.

- Resinas alquidales: Este tipo de resinas, similares a las resinas poliéster, se elaboran a partir de poliácidos, polialcoholes y ácidos grasos. Se elaboran resinas alquidales con el producto de reacción de glicólisis de PET con etilenglicol, pentaeritritol, ácido ftálico y ácidos grasos. Las propiedades físicas y químicas de las resinas alquidales con PET, son similares a las resinas que no son fabricadas con PET. La resistencia a la degradación oxidativa de las resinas a base de PET, es mejor que la de las resinas formuladas sin el producto de la glicólisis de PET⁽³⁸⁾. Las propiedades de secado, dureza y resistencia a la abrasión, también son mejores que en las resinas sin el uso del producto de glicólisis⁽²⁶⁾.

- Hormigón: El producto de glicólisis de PET con dietilenglicol, es utilizado para hacer resinas poliéster que se mezclan con hormigón, para hacer el material más resistente a la compresión, a la temperatura y a la tensión, así como para hacer el material menos poroso⁽¹⁹⁾.
- Resinas de poliuretano: Se utiliza el producto de la glicólisis de PET con propilenglicol, trietilenglicol y poli(etilenglicol) (PEG400) para la elaboración de resinas de poliuretano. Las muestras basadas en el producto de la glicólisis con una relación de PET:glicol (1:10), poseen mejores propiedades térmicas, pero un menor valor de dureza en el recubrimiento, lo cual se atribuye al incremento en el tamaño del glicol en el polialcohol del oligoéster glicolizado. Los recubrimientos formados con estas resinas modificadas, tienen un desempeño muy bueno, el cual se ve influenciado por el tipo de glicol y la relación molar entre el glicol y el PET, en la reacción de glicólisis⁽⁵⁾.
- Colorantes: El producto de la glicólisis de PET con etilenglicol, es utilizado para elaborar colorantes orgánicos. Estos colorantes muestran buenas características de coloración, con propiedades de desempeño satisfactorias. Además, muestran un potencial para ser usados en la coloración de textiles de poliéster⁽²⁵⁾.
- Resinas amino alquidales: Se elaboran resinas alquidales a partir del producto de glicólisis de PET con propilenglicol. Éstas son mezcladas con resinas de urea formaldehído, de melamina formaldehído y una mezcla de las últimas dos mencionadas, para formar las resinas amino alquidales. No se han encontrado diferencias significativas en las propiedades de las

resinas amino alquidales a base de PET, con las que no llevan el producto de la glicólisis de este polímero entre su materia prima; sin embargo, las resinas amino alquidales a base de PET, son adecuadas para su fabricación en la industria de los recubrimientos horneados⁽²⁷⁾.

- Fibra de vidrio: El producto de la glicólisis de PET con etilenglicol, puede ser añadido, hasta en un 15% en peso, como un modificador que mejora las propiedades de la fibra de vidrio reforzada con este material. Además, se pueden utilizar mayores cantidades del producto de la glicólisis de PET sin una afectación seria a las propiedades mecánicas del producto terminado⁽⁴⁴⁾.
- Resinas poliéster: El PET puede ser glicolizado con polietilenglicol de diversos pesos moleculares, para hacer reaccionar los oligoésteres resultantes con aceite de ricino, obteniendo así, poliésteres con grupos hidroxilo funcionales. Estas resinas son curadas usando melamina formaldehído en una proporción 1:1. El resultado obtenido muestra que las propiedades del recubrimiento son influenciadas por el peso molecular del polietilenglicol y por la cantidad de PET usada en la glicólisis. Se obtiene un buen desempeño de la película formada, por lo que es viable utilizar el producto de la glicólisis de PET, para elaborar este tipo de resinas⁽³⁶⁾.
- Plastificante secundario de poli(cloruro de vinilo) (PVC): Los productos poliéster obtenidos a partir de la glicólisis de PET, pueden ser hechos reaccionar con ácido adípico, para formar resinas poliéster, las cuales pueden ser utilizadas como plastificante secundario, junto con diisooctilftalato (DOP), para la elaboración de PVC. Utilizando la resina poliéster elaborada a partir del producto de la glicólisis de PET como

plastificante secundario de PVC, se mejoran las propiedades mecánicas, la temperatura de transición vítrea y decrece la migración, significativamente⁽³⁹⁾.

- Resinas poliéster insaturadas: El producto de glicólisis de PET con etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol, es utilizado para elaborar resinas poliéster insaturadas, junto con anhídrido maléico y estireno. Los resultados muestran que el tipo de glicol tiene un efecto significativo en las características de la resina, antes y después de curar, como son la dureza y el punto de ablandamiento de la película formada. Las características de estas resinas, son similares a las elaboradas sin el producto de la glicólisis de PET⁽⁴⁵⁾.
- Resinas epóxicas: Los productos de la glicólisis de PET con etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol, pueden ser usados para reaccionar con epiclorhidrina, formando así, nuevos materiales epóxicos adecuados para la modificación de resinas epóxicas de bajo peso molecular. Las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica y química de las resinas epóxicas basadas en PET, dependen del tipo de glicol y el contenido de oligómeros en los productos de degradación. Se obtienen mejores propiedades en el material curado, en las resinas conteniendo cadenas largas del oligómero producto de la glicólisis de PET, que en aquellas que contienen el monómero o cadenas cortas del producto de la glicólisis de PET⁽²⁸⁾.
- Espumas de poliuretano: El producto de la glicólisis de PET con trimetilolpropano y pentaeritritol, forma oligómeros de polialcoholes, los cuales son adecuados para elaborar espumas de poliuretano. Estos oligómeros son hechos reaccionar con 2,4-toluendiisocianato, lo cual

produce diversos tipos de espumas de poliuretano. Las espumas de poliuretano a base de PET, tienen celdas pequeñas uniformes, en comparación con las que no utilizan el producto de glicólisis de PET, ya que estas últimas no contienen celdas uniformes e incluso algunas de ellas se encuentran cerradas. La temperatura de transición vítrea es mayor en las espumas a base de PET, que en las que no contienen el producto de glicólisis. Este tipo de espumas muestran buena absorción de aceites, por lo que se pueden utilizar para absorber derrames de petróleo; además, pueden ser reutilizadas de manera considerable⁽¹⁾.

- Resinas de urea formaldehído: Los productos de la glicólisis de PET pueden ser utilizados para mejorar las propiedades de las resinas de urea formaldehído, a través de su participación en la policondensación y reacciones de polimerización, con sus grupos hidroxilo terminales. Se mejoran las propiedades de adherencia de la película, así como la resistencia a la humedad, después de ser sumergida la película en agua⁽⁶⁾.

Degradación de poli(tereftalato de etileno) por medio de la reacción de glicólisis, con etilenglicol.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.

5.1. Conclusiones.

Se encontraron artículos con reportes de experimentos en los que se obtuvieron rendimientos de degradación de PET, a BHET, mayores a 90%, por lo que la hipótesis es cierta.

Se encontró que los factores que afectan a la glicólisis de PET con etilenglicol, son la temperatura, el tiempo de reacción, el catalizador, la cantidad de catalizador añadido, la relación molar entre el PET y el EG, la presión y -mencionado en pocos artículos- el tamaño de la partícula de PET.

De entre los catalizadores estudiados, se encontró que los catalizadores de amidinas cíclicas producen un excelente rendimiento de BHET en tiempos muy cortos. Utilizando otros catalizadores, el factor clave para alcanzar rendimientos mayores al 90%, es elevar la presión en el seno de la reacción.

La glicólisis de PET con etilenglicol, se puede llevar a cabo bajo condiciones de reacción suaves, teniendo como ejemplo de esto, las reacciones llevadas a cabo por R. López-Fonseca, et. al.⁽²²⁾; el producto de la reacción puede ser utilizado como materia prima para la elaboración de otros productos y, en algunos casos, puede mejorar las propiedades del producto original.

GLOSARIO.

Acidez: Cualidad de un ion o molécula de aceptar pares electrónicos.

Agente degradante: Compuesto que puede romper cadenas poliméricas.

Agente despolimerizante: Compuesto capaz de romper cadenas poliméricas.

Ataque solvolítico: Reacción química entre el disolvente y el soluto.

Basicidad: Cualidad de un ion o molécula de dar pares electrónicos.

Catalizador heterogéneo: Sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin participar en ella, encontrándose en una fase diferente a los reactivos.

Catalizador homogéneo: Sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin participar en ella, encontrándose en la misma fase que los reactivos.

Complejo metálico: Estructura molecular en la que un átomo o ion metálico, generalmente un catión, está rodeado por cierto número de aniones o moléculas dotadas de pares electrónicos libres.

Compuestos del estado sólido: Compuestos objeto de estudio de la química del estado sólido.

Estructura cristalina: Es el concepto que describe la forma como se organizan los átomos en el material.

Curar: Proceso que engloba la evaporación de disolvente y el entrelazamiento de cadenas poliméricas, en una resina.

Degradación: Reacción química en la cual, las moléculas complejas se descomponen en otras más simples.

Degradación oxidativa: Degradación que ocurre cuando las moléculas complejas reaccionan con el oxígeno.

Densidad específica: Es el término que se utiliza para describir su unidad másica.

Dímero: Molécula compuesta por dos unidades similares o monómeros enlazados, tanto por enlaces covalentes como no covalentes.

Dopar: Acción intencional de agregar impurezas sobre estructuras químicas.

Dureza: Cualidad de un recubrimiento para resistir acciones mecánicas.

Elastómero: Polímeros que muestran un comportamiento elástico.

Espinela: Mineral de fórmula química $MgAl_2O_4$.

Extendedor de cadena: Compuestos que se hacen reaccionar con polímeros segmentados para modificar las propiedades del polímero puro.

Extrusión: Acción de prensado, moldeado y conformado de una materia prima que, por flujo continuo con presión o empuje, se lo hace pasar por un molde encargado de darle la forma deseada.

Fase amorfa: Fase en la que el polímero no se encuentra cristalizado.

Hidrolítico: Relativo a, o que tiene la cualidad de producir la hidrólisis.

Hidrotalcita: Compuesto químico de geometría octaédrica, de fórmula $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$.

Líquido iónico: Fluido constituido exclusivamente por iones.

Migración: Transferencia de masa de materiales plásticos a otras sustancias.

Módulo elástico: Capacidad de resistencia a la deformación.

Monómero: Compuesto de bajo peso molecular cuyas moléculas son capaces de reaccionar entre sí o con otras para dar lugar a un polímero.

Oligoéster: Cadena de oligómeros que contiene un pequeño número de unidades repetidas de monómeros de éster.

Oligómero: Número finito de monómeros unidos entre sí por enlaces covalentes.

Permeabilidad: Capacidad que tiene un material de permitirle a un flujo que lo atraviese, sin alterar su estructura interna.

Peso molecular promedio: Peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra, dividido entre el número total de moléculas poliméricas en dicha muestra.

Plastificante: Aditivo que suaviza los polímeros a los que se añade.

Policondensación: Proceso de polimerización donde distintas sustancias reaccionan para crear uno o más monómeros, los cuales se unirán entre sí para formar un dímero, que por reacción con otros monómeros o dímeros, dará lugar al correspondiente polímero.

Polímero: Macromoléculas formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros.

Porcentaje de elongación: Capacidad que tiene un material para deformarse antes de llegar al punto de ruptura del mismo.

Punto de ablandamiento: Temperatura máxima a la cual un material puede ser manipulado sin deformación permanente.

Resina (sintética): Sustancia química elaborada artificialmente que endurece de manera irreversible, usualmente un plástico termoestable.

Resistencia a la compresión: Esfuerzo máximo que puede soportar un material bajo una carga de aplastamiento.

Resistencia a la fatiga: Esfuerzo máximo que puede soportar un material antes de romperse al ser sometido a esfuerzos repetidos.

Resistencia a la flexión: Medida de la resistencia de un elemento o miembro estructural a las fuerzas flectoras.

Resistencia a la tensión: Esfuerzo tensional por unidad de área a la que el material se rompe.

Resistencia hidrolítica: Resistencia para liberar monómeros en agua bajo condiciones específicas de contacto.

Resistencia mecánica: Oposición a los cambios físicos sometidos por fuerzas mecánicas.

Resistencia química: Resistencia del material a reaccionar con agentes químicos.

Solvólisis: Reacción de sustitución en la que el disolvente actúa como nucleófilo.

Temperatura de transición vítrea: Temperatura a la que se da una pseudotransición termodinámica en materiales vítreos, el cual pasa de ser un sólido amorfo a un líquido viscoelástico.

Termoplástico: Sustancia que puede ser deformada por la acción del calor y la presión, y que mantiene la nueva forma adquirida después de enfriarse.

Viscosidad intrínseca: Relación de la viscosidad reducida a la concentración, extrapolada a la concentración cero. Es una medida del peso molecular del polímero o el grado de polimerización.

Zeolita: Minerales aluminosilicatos microporosos que destacan por su capacidad de hidratarse y deshidratarse reversiblemente.

Referencias.

- 1) Ayman M. Atta, Witold Brostow, Tea Datashuili, Rasha A. El-Ghazawy, Haley E. Hagg Lobland, Abdul-Raheim M. Hasan, Jose M. Perez. Porous polyurethane foams base don recycled poly(ethylene terephthalate) for oil sorption. *Polymer International*. Vol. 62 (2013), pp. 116-126.
- 2) Kazuki Fukushima, Daniel J. Coady, Gavin O. Jones, Hamid A. Almegren, Abdullah M. Alabdulrahman, Fares D. Alsewalem, Hans W. Horn, Julia E. Rice, James L. Hedrick. Unexpected efficiency of cyclic amidine catalysts in depolymerizing poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry*. Vol. 51 (2013), pp. 1606-1611.
- 3) Feifei Chen, Guanghui Wang, Wei Li, Feng Yang. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) over Mg-Al mixed oxides catalysts derived from hydrotalcites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 56 (2013), pp. 565-571.
- 4) Muhammad Imran, Do Hyun Kim, Waheed A. Al-Masry, Asif Mahmood, Azman Hassan, Sajjad Haider, Shahid M. Ramay. Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 98 (2013), pp. 904-915.
- 5) Suzana M. Cakić, Ivan S. Ristić, Milena M-Cincović, Nada Ć. Nikolić, Olivera Z. Ilić, Dragan T. Stojiljković, Jaroslava K. B-Simendić. Glycolyzed products from PET waste and their application in synthesis of polyurethane dispersions. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 74 (2012), 115-124.
- 6) Hishim. A. Essawy, Magda E. Tawfik, Nadia H. Elsayed. Effect of addition of glycolysis products of poly(ethylene terephthalate) wastes to urea-formaldehyde resin on its adhesión performance to wood substrates and formaldehyde emission. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 123 (2012), pp. 2377-2383.

- 7) Jiří Vitásek, Václav Šašek, Irena Prokopová. PET from used beverage bottles: A material for preparation of biologically degradable copolyesters. *Journal of Polymers and the Environment*. Vol. 20 (2012), pp. 618-625.
- 8) Qian Wang, Xiaoqian Yao, Shaofeng Tang, Xingmei Lu, Xiangping Zhang, Suojian Zhang. Urea as an efficient and reusable catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes and the role of hydrogen bond in this process. *Green Chemistry*. Vol. 14 (2012), pp. 2559-2566.
- 9) Minli Zhu, Zengxi Li, Qian Wang, Xueyuan Zhou, Xingmei Lu. Characterization of solid catalysts and their reactivity in the glycolysis of poly(ethylene terephthalate). *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 51 (2012), pp. 11659-11666.
- 10) Minli Zhu, Shan Li, Zengxi Li, Xingmei Lu, Suojian Zhang. Investigation of solid catalysts for glycolysis of polyethylene terephthalate. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 185-186 (2012), pp. 168-177.
- 11) Elvira Schwane. Recycling policies and programmes for PET drink bottles in Mexico. *Waste Management & Research*. Vol 29 (2011), pp. 973-981.
- 12) ECOCE. Cifras del PET = Poli(Etilen Tereftalato). 2011.
<http://www.ecoce.org.mx/images/cifras1.png>
- 13) Q. F. Yue, C. X. Wang, L. N. Zhang, Y. Ni, Y. X. Jin. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 96 (2011), pp. 399-403.
- 14) Muhammad Imran, Kyoung G. Lee, Qasim Imtiaz, Bo-Kyung Kim, Myung Wang Han, Bon Gyoo Cho, Do Hyun Kim. Metal-oxide-doped silica nanoparticles for the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 11 (2011), pp. 824-828.

- 15) Kazuki Fukushima, Olivier Coulembier, Julien M. Lecuyer, Hamid A. Almegren, Abdullah M. Alabdulrahman, Fares D. Alsewailam, Melanie A. McNeil, Philippe Dubois, Robert M. Waymouth, Hans W. Horn, Julia E. Rice, James L. Hedrick. Organocatalytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry*. Vol. 49 (2011), pp. 1273-1281.
- 16) Rubén López-Fonseca, Itxaso Duque-Ingunza, Beatriz de Rivas, Laura Flores-Giraldo, José I. Gutiérrez-Ortiz. Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 168 (2011), pp. 312-320.
- 17) Mateus E. Viana, André Riul, Gizilene M. Carvalho, Adley F. Rubira, Edvani C. Muniz. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 173 (2011), pp. 210-219.
- 18) Vijaykumar Sinha, Mayank R. Patel, Jigar V. Patel. PET waste management by chemical recycling: a review. *Journal of Polymers and the Environment*. Vol. 18 (2010), pp. 8-25.
- 19) F. Mahdi, H. Abbas, A. A. Khan. Strength characteristics of polymer mortar and concrete using different compositions of resins derived from post-consumer PET bottles. *Construction and Building Materials*. Vol. 24 (2010), pp. 25-36.
- 20) Muhammad Imran, Bo-Kyung Kim, Myungwan Han, Bong Gyoo Cho, Do Hyun Kim. Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 95 (2010), pp. 1686-1693.
- 21) Navnath D. Pingale. Vikrant S. Palekar. S. R. Shukla. Glycolysis of postconsumer polyethylene terephthalate waste. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 115 (2010), pp. 249-254.

- 22) R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J. I. Gutiérrez-Ortiz. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 95 (2010), pp. 1022-1028.
- 23) Hui Wang, Ruiyi Yan, Zengxi Li, Xiangping Zhang, Suojiang Zhang. Fe-containing magnetic ionic liquid as an effective catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate). *Catalysis Communications*. Vol. 11 (2010), pp. 763-767.
- 24) Ali Reza Zahedi, Mehdi Rafizadeh, Seyed Reza Ghafarian. Unsaturated polyester resin via chemical recycling of off-grade poly(ethylene terephthalate). *Polymer International*. Vol. 58 (2009), pp. 1084-1093.
- 25) S. R. Shukla, Ajay M. Harad, Laxmikant S. Jawale. Chemical recycling of PET waste into hydrophobic textile dyestuffs. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 94 (2009), pp. 604-609.
- 26) G. Güçlü, M. Orbay. Alkyd resins synthesized from postconsumer PET bottles. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 65 (2009), pp. 362-365.
- 27) A. Torlakoğlu, G. Güçlü. Alkyd-amino resins base don waste PET for coating applications. *Waste Management*. Vol. 29 (2009), pp. 350-354.
- 28) Piotr Czub. Synthesis and modification of epoxy resins using recycled poly(ethylene terephthalate). *Polymers for Advanced Technologies*. Vol. 20 (2009), pp. 183-193.
- 29) Hui Wang, Yanqing Liu, Zengxi Li, Xiangping Zhang, Suojiang Zhang, Yanqiang Zhang. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids. *European Polymer Journal*. Vol. 45 (2009), pp. 1535-1544.
- 30) Irena Vitkauskienė, Ričardas Makuška. Glycolysis of industrial poly(ethylene terephthalate) waste directed to bis(hidroxyethylene) terephthalate and aromatic polyester polyols. *Chemija*. Vol. 19 (2008), pp. 29-34.

- 31) G. Güçlü, A. Kaşgöz, S. Özbudak, S. Özgüsmüş, M. Orbay. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes in xylene. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 69 (2008), pp. 2311-2319.
- 32) Regis M. K. Prado, Christine R. Nascimento, Chiaki Azuma, Marcos L. Dias. Short-time glycolysis of post-consumer PET catalyzed by different metal complexes. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. Vol. 24 (2008), pp. 183-198.
- 33) S. R. Shukla, Vikrant Palekar, Navnath Pingale. Zeolite catalyzed glycolysis of poly(ethylene terephthalate) bottle waste. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 110 (2008), pp. 501-506.
- 34) George P. Karayannidis, Dimitris S. Achilias. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). *Macromolecular Materials and Engineering*. Vol. 292 (2007), pp. 128-146.
- 35) Francis Pardal, Gilles Tersac. Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 91 (2006), pp. 2567-2578.
- 36) MR Patel, JV Patel, VK Sinha. Glycolyzed PET waste and castor oil-based polyols for two-pack coating systems. *Polymer International*. Vol. 55 (2006), pp. 1315-1322.
- 37) Gaël Colomines, Jean-Jacques Robin, Gilles Tersac. Study of the glycolysis of PET by oligoesters. *Polymer*. Vol. 46 (2005), pp. 3230-3247.
- 38) Kamile Ertas, Gamze Güçlü. Alkyd resins synthesized from glycolysis products of waste PET. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. Vol. 44 (2005), pp. 783-794.
- 39) S. Kiliç, T.B. İyim, S. Emik, S. Özgümüş. Recycling of waste PET: Usage as secondary plasticizer for PVC. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. Vol. 44 (2005), pp. 1379-1388.

- 40) Guoxi Xi, Maixi Lu, Chen Sun. Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxy ethyl terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 87 (2005), pp. 117-120.
- 41) M. Ghaemy, K. Mossaddegh. Depolimerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 90 (2005), pp. 570-576.
- 42) Odian, George. *Principles of Polimerization*. Wiley-Interscience. 4th ed. 2004, New York, USA, pp. 93-94.
- 43) Daniela Carta, Giacomo Cao, Claudio D'Angeli. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) by hidrolisis and glycolysis. *Environmental Science and Pollution Research International*. Vol. 10 (2003), pp. 390-394.
- 44) Ph. Radenkov, M. Radenkov, G. Grancharov, K. Troev. Direct usage of products of poly(ethylene terephthalate) glycolysis for manufacturing of glass-fibre-reinforced plastics. *European Polymer Journal*. Vol. 39 (2003), pp. 1223-1228.
- 45) V. Pimpan, R. Sirisook, S. Chvayjuljit. Synthesis of unsaturated polyester resin from postconsumer PET bottles: Effect of type of glycol on characteristics of unsaturated polyester resin. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 88 (2003), pp. 788-792.
- 46) Cheng-Ho Chen. Study of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. III. Further investigation. *Journal of Applied Polymer Sciences*. Vol. 87 (2003), pp. 2004-2010.
- 47) A. S. Goje, S. Mishra, Chemical kinetics, simulation and thermodynamics of glycolytic depolimerization of poly(ethylene terephthalate) waste with catalyst optimization for recycling of value added monomeric products. *Macromoleculuar Materials and Engineering*. Vol. 288 (2003), pp. 970-982.

48) Vite Loya Edith. Reciclado terciario de poli(tereftalato de etileno) activado via microondas. *Tesis Licenciatura Ingeniería Química.* Facultad de Química, 2003.

49) Cheng-Ho Chen, Chuh-Yean Chen, Yu-Wen Lo, Ching-Feng Mao, Wei-Tung Liao. Studies of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. II. Factorial experimental design. *Journal of Applied Polymer Science.* Vol. 80 (2001), pp. 956-962.

50) Michael David Weir. Spectroscopic characterization of PET glycolysis and surface molecular orientation of polymers. *Proquest Dissertations and Theses.* 2000, pp. 15-19.

51) Jong-Wu Chen, Leo-Wang Chen. The glycolysis of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science.* Vol. 73 (1999), pp. 35-40.

52) Daniel Paszun, Tadeusz Spychaj. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). *Industrial & Engineering Chemistry Research.* Vol. 36 (1997), pp. 1373-1383.