

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN

**“REACCIONES DE TEREFTALATO DE POLIETILENO  
CATALIZADAS CON UNA ARCILLA BENTONÍTICA”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**P R E S E N T A:**

**EDGAR ISRAEL ROMERO BURELA**

Asesor

Dr. José Guillermo Penieres Carrillo

Coasesor

Q. José Guadalupe García Estrada

Cuautitlán Izcalli, Estado de México

2015



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

U.N.A.M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
**ASUNTO: VOTO APROBATORIO**

**M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE**

**ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO  
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.**

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

**Reacciones de tereftalato de polietileno catalizadas con una arcilla bentonítica**

Que presenta el pasante: Edgar Israel Romero Burela

Con número de cuenta: 408051369 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura de Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

**ATENTAMENTE**

**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 06 de Mayo de 2015.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dr. René Miranda Ruvalcaba	
<b>VOCAL</b>	Dr. José Guillermo Penieres Carrillo	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
<b>1er. SUPLENTE</b>	M. C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo	
<b>2do. SUPLENTE</b>	Dra. Selene Lagunas Rivera	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

IHM/mmgm\*

# AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Petra y Gerardo, aunque forje mi propio carácter y personalidad soy en parte un reflejo de ustedes, cuando me miren podrán verse reflejados a sí mismos y ver lo mejor de ustedes en mí y las maravillosas personas que son. Gracias por su incansable apoyo. Este trabajo es por y para ustedes.

A mis hermanos:

Eloy e Iván, por impulsarme a terminar esta gran etapa de mi vida.

A mis asesores:

Dr. José Guillermo Penieres Carillo y José Guadalupe García Estrada, por todo el apoyo brindado. Por sus enseñanzas y paciencia, para que este trabajo pudiera llevarse a cabo.

Un agradecimiento a la Dra. Noelia Ceballos, no solo por su apoyo en la realización de este proyecto, sino por brindarme una gran amistad. Gracias por ser siempre sincera, por escucharme cuando lo necesite y por brindarme sus palabras de apoyo.

Y a cada una de las personas que estuvieron acompañándome durante todo este camino.

A todos... gracias.

“No es mal comienzo de amistad la risa, ni mucho menos; tampoco un mal final.”

Oscar Wilde

<b>ÍNDICE</b>	<b>3</b>
<b>Glosario</b>	<b>5</b>
<b>Objetivo General</b>	<b>6</b>
<b>Objetivos particulares</b>	<b>6</b>
<b>Introducción</b>	<b>7</b>
<b>Capítulo I Generalidades</b>	<b>8</b>
<b>1.1 Química verde</b>	<b>8</b>
<b>1.2 Los doce principios de la química verde</b>	<b>8</b>
<b>1.3 Química ambiental</b>	<b>10</b>
<b>1.4 Bentonita</b>	<b>12</b>
<b>1.4.1 Composición química y datos fisicoquímicos</b>	<b>14</b>
<b>1.5 Polímeros</b>	<b>15</b>
<b>1.6 Copolimerización</b>	<b>16</b>
<b>1.7 Generalidades del PET</b>	<b>18</b>
<b>1.7.1 ¿Qué es el PET?</b>	<b>18</b>
<b>1.7.2 Síntesis</b>	<b>19</b>
<b>1.7.3 Clasificación del PET</b>	<b>20</b>
<b>1.8 Propiedades fisicoquímicas y mecánicas</b>	<b>24</b>
<b>1.9 Reciclado y degradación</b>	<b>25</b>
<b>1.9.1 Reciclado físico</b>	<b>25</b>
<b>1.9.2 Reciclado químico</b>	<b>26</b>
<b>1.9.3 Degradación</b>	<b>27</b>
<b>1.9.4 Consumo de Productos Envasados en PET</b>	<b>28</b>
<b>1.9.5 Datos Estadísticos Sobre el PET</b>	<b>29</b>
<b>Capitulo II Parte Experimental</b>	<b>31</b>
<b>2.1 Materiales y equipo</b>	<b>31</b>

<b>2.2 Procedimiento general</b>	<b>31</b>
<b>2.2.1 Reacción PET/ácido <i>p</i>-aminobenzoico</b>	<b>31</b>
<b>2.2.2 Reacción PET /<i>o</i>-fenilendiamina</b>	<b>32</b>
<b>Capítulo III Resultados y discusión</b>	<b>33</b>
<b>Capítulo IV Conclusiones</b>	<b>55</b>
<b>Referencias</b>	<b>56</b>

## GLOSARIO

**PET (Tereftalato de polietileno)**

**APAB (Ácido *p*-amino benzoico)**

***o*-Fen (*o*-fenilendiamina)**

**RMN <sup>13</sup>C (Resonancia magnética nuclear de carbono)**

**RMN <sup>1</sup>H (Resonancia magnética nuclear de hidrógeno)**

**IR (Infrarrojo)**

**EM (Espectrometría de masas)**

# OBJETIVOS

## Objetivo general

Llevar a cabo la síntesis en un paso de co-oligómeros a partir del tereftalato de polietileno (PET) dentro del contexto de la química verde, empleando una arcilla bentonítica como catalizador y medio de reacción, sin el uso de disolvente y empleando energía térmica convencional.

## Objetivos particulares

- Realizar la hidrólisis del PET en presencia de ácido *p*-aminobenzoico y *o*-fenilendiamina para la síntesis de co-oligómeros del mismo, empleando una arcilla bentonítica como catalizador y medio de reacción.
- Purificar los compuestos obtenidos.
- Caracterizar los productos sintetizados mediante el uso de técnicas como la espectrofotometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y espectrometría de masas.

# INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la industria en general, se ve inmersa en un ritmo de producción para abastecer las necesidades de una población mundial en continuo crecimiento. La Química es una de las ciencias que contribuye a la mejora de la calidad y al bienestar de la humanidad, aportando ideas y soluciones en diferentes campos como son la salud, los alimentos, energía, nuevos materiales, etc. Sin embargo, los beneficios que produce no deben realizarse a expensas del ambiente.

Hasta hace algunos años se consideraba que el desarrollo tecnológico implicaba necesariamente un costo ambiental y un peligro potencial para los seres humanos, animales y vegetales. Del mismo modo, no se tenía conciencia de la posibilidad del agotamiento de los recursos naturales empleados como materias primas de los procesos de producción. Otro problema era la inadecuada disposición de desechos de manera directa e indiscriminada al aire, agua y suelo.

Por otro lado, el uso de plásticos está creciendo a pasos agigantados, propiciando que posteriormente estos materiales se conviertan en desechos, los cuales proporcionan un grave problema en la acumulación de la basura. Dentro de estos materiales, el polietilentereftalato, también llamado PET o PETE, es uno de los materiales termoplásticos más usados en la actualidad, y que, dada su resistencia a la biodegradabilidad, representa cada vez un problema mayor de contaminación física.

Para tratar de contribuir a la solución de estos problemas, el presente trabajo busca desarrollar nuevas alternativas de utilización de los desechos del PET, mediante un proceso de reciclado químico para la formación de compuestos derivados del mismo, con el empleo de una arcilla bentonítica como medio de reacción y con la disminución o eliminación del uso de disolventes para llevar a cabo las reacciones de degradación.

# CAPÍTULO I

## GENERALIDADES

### 1.1. Química Verde

La química verde ha surgido como un enfoque especial de la química, en general, y de la química orgánica, en particular. Se ve diferenciada de la química convencional en diferentes aspectos como son: utilización de productos de partidas naturales, reactivos inocuos, condiciones de reacción menos dañinas para el medio ambiente, etc., siendo posible aplicar sus principios en campos muy diversos. Su éxito se basa en que compatibiliza al mismo tiempo, los objetivos económicos de la industria, los de protección ambiental y el beneficio social.<sup>1</sup>

La consolidación de la química verde se produce en la década de los 90's y su definición fue establecida por P.T. Anastas y J.C. Warner en su libro "Green Chemistry: Theory and Practice" Oxford University Press, New York, 1998: "*La química verde consiste en la utilización de una serie de principios encaminados a reducir o eliminar el uso y generación de sustancias peligrosas, en el diseño, fabricación y aplicación de los productos químicos*". También los mencionados autores propusieron los "12 principios de la química verde" que sirven como una guía para desarrollar productos y procesos más benignos para el ambiente.

### 1.2. Doce Principios de la Química Verde<sup>2</sup>

#### I Prevención

*Es preferible evitar la producción de un residuo que reciclarlo, tratarlo o disponer de él una vez que se haya formado.*

#### II Economía atómica

*Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que se incorporen al máximo los reactivos en el producto final, minimizando la formación de subproductos, lo que favorece también al principio 1.*

### **III Uso de metodologías que generen productos de toxicidad reducida**

*Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, para el ambiente y los seres vivos, como parte de él.*

### **IV Generar productos eficaces pero no tóxicos**

*Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que tengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.*

### **V Reducir el uso de sustancias auxiliares**

*Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.) y, en el caso de que se utilicen, que sean lo más inocuos posible.*

### **VI Disminuir el consumo energético**

*Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambientes.*

### **VII Utilización de materias primas renovables**

*La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en lugar de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.*

### **VIII Evitar la derivatización innecesaria**

*Se evitará en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).*

## **IX Potenciación de la catálisis**

*Se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible), reutilizables preferentemente, en lugar de reactivos estequiométricos.*

## **X Generar productos biodegradables**

*Los productos químicos se diseñarán de tal manera que, al finalizar su función, no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.*

## **XI Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real**

*Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.*

## **XII Minimizar el potencial de accidentes químicos.**

*Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.*

### **1.3. Química Ambiental**

La química ambiental se puede entender como el estudio de la generación, transformación y dinámica de las sustancias químicas, agentes fisiológicos y biológicos en el ambiente.

La contaminación puede influir de manera diversa en la salud, la sobrevivencia o las actividades del ser humano y los organismos vivos, además de deteriorar el entorno ecológico y provocar su desequilibrio, por lo que, para evitarla, se deben generar medidas de prevención ambiental.

La contaminación es un deterioro ambiental que puede prevenirse al evitar la entrada de los agentes contaminantes al ambiente, mediante alguno de los siguientes mecanismos:

1. Evaluación del daño que sustancias químicas producirán al ambiente.
2. Implementación de tecnologías industriales probadas, seguras e inocuas.
3. Reciclado y reúso de sustancias peligrosas dentro de los procesos industriales, para evitar su entrada al ambiente.
4. Rediseño de tecnologías para que los contaminantes no sean emitidos o descargados al ambiente.
5. Reducción del uso innecesario y del volumen de desperdicios a partir de los recursos naturales y energéticos
6. Cambio en la dependencia de energéticos fósiles, que son recursos agotables (no renovables) y potencialmente contaminantes, a las fuentes de energías renovables y perennes: sol, viento, agua corriente y calor interno de la tierra.
7. Elaboración de productos a partir de materia reciclada.

La transformación de la materia y la energía ha sido la herramienta que el hombre ha utilizado a través del tiempo para su desarrollo científico y tecnológico, pero con ello ha incorporado a su entorno sustancias químicas, agentes físicos y biológicos que dañan y alteran el equilibrio ambiental, es decir, ha contaminado.

En este contexto, la química ambiental tiene como objeto analizar la generación, incorporación, distribución y transformación, de las sustancias químicas, agentes físicos, y biológicos en el ambiente, con el propósito de guardar el equilibrio entre los procesos de desarrollo que el ser humano genera y la armonía de la naturaleza; además de, en caso de que ésta se altere, generar alternativas de solución. Para todo ello es necesario conocer las propiedades físicas y químicas de las sustancias, los factores condicionantes del ambiente, ya sea acuático, atmosférico o edáfico, para establecer su presencia y persistencia en el ambiente. Asimismo, generar una capacidad de análisis para detectar la degradación del

ambiente y establecer soluciones que permitan controlar, mitigar o restaurar la calidad del ambiente que ha sido dañada.<sup>3</sup>

## 1.4. Bentonita

Las arcillas se caracterizan por la extremada finura de sus partículas, así como por la extensa variación en sus propiedades físicas, térmicas, de su composición química, mineral y estructural; estos materiales son rocas sedimentarias de aspecto dendrítico. Al respecto, las arcillas se consideran como una mezcla de materiales minerales que tienen la composición química de un ácido alumino-silícico, que por lo general está mezclado con una cantidad definida de arena, cuarzo y otros minerales, formando un conjunto que se hace plástico cuando se mezcla con agua.<sup>4</sup>

Específicamente la bentonita es una arcilla cuyo componente mayoritario es la montmorillonita.<sup>5</sup> La montmorillonita es un filosilicato constituido por capas laminares. Cada capa laminar está formada por la unión de dos unidades tetraédricas externas y una octaédrica interna (filosilicato de tipo 2:1 o también tetraédrica-octaédrica-tetraédrica, “t-o-t”), existiendo un espacio entre cada capa, el cual se denomina espacio intercapa o interlaminar.<sup>6</sup>

Cada unidad tetraédrica presenta un arreglo polimérico bidimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  unidos por tres vértices, a manera de formar anillos hexagonales. La unidad octaédrica es también un arreglo bidimensional, pero en este caso de octaedros de  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4$ . Ambas unidades presentan un átomo central. Las primeras tienen silicio y las segundas aluminio, figura 1. Es así como 9 capas de esta naturaleza forman un cristal de arcilla.

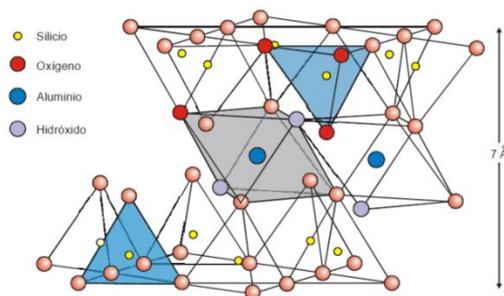


Figura 1. Estructura parcial de la Montmorillonita

En el retículo de las láminas “t-o-t” se producen muchas sustituciones isomorfas, es decir el reemplazo de iones de igual radio atómico, pero de distinta valencia, como son la sustitución de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ó  $\text{Fe}^{2+}$  en las capas octaédricas y la sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en las capas tetraédricas. Esto origina un desbalance eléctrico y aumenta notablemente la reactividad del mineral. Para lograr la neutralización eléctrica del mineral, diversos cationes se depositan en el espacio interlaminar.

Cuando el  $\text{Al}^{3+}$  del estrato octaédrico es totalmente reemplazado por  $\text{Mg}^{2+}$ , el mineral se llama saponita, y si el  $\text{Al}^{3+}$  es reemplazado por  $\text{Fe}^{3+}$  se llama nontronita. La montmorillonita pobre en  $\text{Mg}^{2+}$ , con gran sustitución del  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , se llama beidelita. Por esta razón los minerales que integran este grupo, pueden formar dos subgrupos: <sup>8</sup>

- Montmorillonitas aluminosas: montmorillonita y beidelita.
- Montmorillonitas magnésicas: hectorita y saponita.

Las fuerzas que asocian los constituyentes de las capas (cationes, oxígenos e hidroxilos) son de naturaleza iónica-covalente, de manera que el conjunto es muy estable.

Por el contrario, las fuerzas intermoleculares que unen capas sucesivas son mucho menos intensas (fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno), hecho que permite separar las diferentes capas como láminas superpuestas.<sup>7</sup> Así, los enlaces dentro de cada lámina son mucho más estables que los existentes entre láminas vecinas, es decir, estas últimas se unen entre sí por ligaduras débiles que son liberadas por simple hidratación, dejando una mayor superficie reactiva libre y produciendo un aumento del espaciado reticular y, por lo tanto, un hinchamiento del mineral. Este hecho se debe a la exfoliabilidad de estos minerales, que consiste sencillamente en separar entre sí las láminas contiguas.

### 1.4.1 Composición Química y Datos Fisicoquímicos

La composición química de estos minerales se suele expresar en términos del contenido de los óxidos básicos: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O y TiO<sub>2</sub>, entre otros, además de H<sub>2</sub>O; sin embargo, una descripción más significativa es la fórmula estructural en la que se precisa el grado de sustitución catiónica de las capas.

Por otro lado, el estudio sistematizado sobre transformaciones químicas mediante el empleo de reactivos soportados o intercalados en sistemas inorgánicos insolubles, ha permitido que la química preparativa contemple diferentes alternativas de síntesis. Esta modalidad de reacción se basa en cambios en fase heterogénea.

Un factor importante en la catálisis con sólidos inorgánicos es la presencia de sitios ácidos de Lewis y de Brönsted-Lowry en su superficie o interior poroso. Para el caso particular de las arcillas se ha explicado su actividad como catalizadores en reacciones con base a la acidez de Brönsted-Lowry, otorgada por los iones M ubicados en la zona de intercapas o, más comúnmente, por la disociación del agua relacionada con los cationes metálicos intercambiables, según el equilibrio que se muestra en la siguiente ecuación:



Este equilibrio depende de la naturaleza del ion metálico. Se establece que a mayor radio de carga del ion, éste estará más hidratado y, por lo tanto, se tendrá un ácido más fuerte. Así, una arcilla con Al<sup>+3</sup> como ion intercambiable, es más fuerte como ácido de Brönsted-Lowry que una arcilla con Na<sup>+</sup>.

Por otro lado, se pueden encontrar sitios ácidos de Lewis en los cationes metálicos estructurales expuestos y capaces de aceptar electrones de un ligante, aunque también los cationes metálicos intercambiables pueden funcionar como ácidos de Lewis. En este caso, las moléculas de agua son un factor que afecta la acidez de Lewis, ya que solvatan o están coordinadas con aceptores potenciales de electrones, de tal manera que si una arcilla puede actuar como ácido de Lewis para una molécula de agua, ésta puede ser removida para dejar esos sitios disponibles.

Una característica estructural de los aluminosilicatos es la existencia de grupos silanol ( $\text{SiO}_4$ ), algunos de los cuales son terminales. Con la deshidratación de una arcilla a temperaturas entre 200-400 °C, se llega a la formación de grupos siloxano ( $\text{O}_3\text{Si-O-SiO}_3$ ) y también de radicales sililoxi ( $\text{O}_3\text{Si-O}\cdot$ ) y de dímeros ( $\text{O}_3\text{Si-O-O-SiO}_3$ ). En ambos casos, el enlace silicio-oxígeno es excepcionalmente fuerte y los radicales sililoxi son especies oxidantes altamente reactivas.<sup>9</sup>

## 1.5. Polímeros

La palabra polímero se utilizó por primera vez en 1866. Los primeros polímeros se fabricaron de materiales orgánicos naturales provenientes productos animales y vegetales; el ejemplo más común es la celulosa. Mediante varias reacciones químicas, se modifica la celulosa convirtiéndose en acetato de celulosa que se utiliza para fabricar películas fotográficas (celuloide), hojas de empaque y fibras textiles; en nitrato de celulosa para plásticos y explosivos; en rayón (una fibra textil de celulosa) y en barnices. El primer polímero sintético fue un fenol formaldehído, un termoestable desarrollado en 1906, llamado baquelita.

Los polímeros son moléculas de cadena larga que se forman por polimerización, esto es por el enlace y enlace cruzado de diferentes monómeros.

Un monómero es el bloque constructivo básico de un polímero. La palabra mero, del griego *meros*, que significa parte, indica la unidad repetitiva más pequeña; su uso es similar al término “celda unitaria” en relación con las estructuras cristalinas de los metales.

En tanto, el término polímero significa “muchos meros” (o unidades) comúnmente repetidos cientos o miles de veces en una estructura de cadena. La mayor parte de los monómeros son materiales orgánicos en los cuales los átomos de carbono están unidos por uniones covalentes con otros átomos como el H, O, N, F, Cl, S y Si, a este proceso se le conoce como polimerización.<sup>10</sup> El primer polímero sintético fue desarrollado en 1906 llamado baquelita, que es un copolímero de fenol y formaldehído.

También, los polímeros se han producido de materiales orgánicos naturales provenientes de productos animales y vegetales; el ejemplo más común es la celulosa. Mediante varias reacciones químicas, se modifica la celulosa convirtiéndose en acetato de celulosa, que se utiliza para fabricar películas fotográficas (celuloide), hojas de empaque y fibras textiles; también se puede transformar en nitrato de celulosa, para plásticos y explosivos, en rayón (una fibra textil de celulosa) y en barnices.

## **1.6. Copolimerización**

La copolimerización consiste en la formación de macromoléculas a partir de dos o más monómeros de estructura química diferente. Esto conduce lógicamente a la obtención de una extensa gama de productos cuya naturaleza va a depender de:

- i. La naturaleza de los monómeros.
- ii. Las concentraciones relativas de los monómeros presentes.
- iii. La distribución de las secuencias, es decir, de la forma en la que se unan los monómeros durante el proceso de polimerización.

Por estos motivos, la técnica de la copolimerización constituye el método ideal para obtener polímeros que presenten determinadas características físicas útiles para aplicaciones específicas.

Las propiedades de los copolímeros varían según su peso molecular, microestructura, composición, distribución monomérica, entre otras, ya que estas características determinan el comportamiento y, consecuentemente, el uso que se les pueda dar a estos productos.

Actualmente se conocen innumerables copolímeros industriales en los que se ha logrado modificar de forma sustancial su solubilidad, características mecánicas, térmicas, ópticas, poder de teñido, etc.

Los copolímeros también se pueden clasificar atendiendo a la forma en que los monómeros están situados dentro de la estructura del copolímero.<sup>11</sup>

Estos pueden ser divididos en cuatro categorías: copolímeros de bloque, alternados, al azar y de injerto.

- Copolímeros de bloque (figura 2): Exhiben largas secuencias del mismo monómero, las secuencias se siguen unas a otras a lo largo de la cadena principal del polímero.

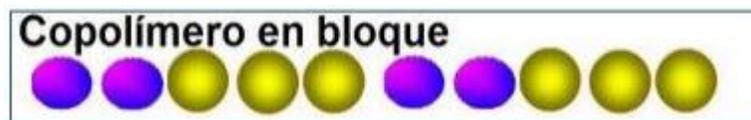


Figura 2. Copolímero en bloque

- Copolímero alternado (figura 3): Las unidades monoméricas se van alternando en las posiciones de la cadena.



Figura 3. Copolímero alternado

- Copolímeros al azar (figura 4): En estos copolímeros, los monómeros tienen secuencia sin un orden definido a lo largo de la cadena.

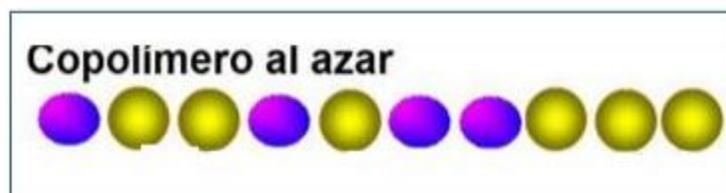


Figura 4. Copolímero al azar

- Copolímero de injerto (figura 5): Secuencias de un monómero están unidas a la cadena lineal del segundo tipo de monómero. El injerto puede ser distribuido regularmente o al azar a lo largo de la cadena. La mayoría de los copolímeros de injerto se forman por polimerización de radicales libres.<sup>12</sup>

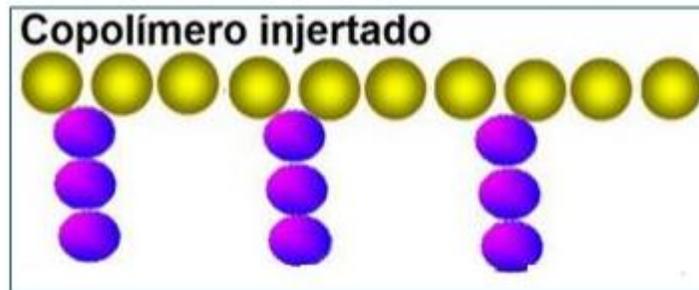


Figura 5. Copolímero de injerto

## 1.7. Generalidades del PET

### 1.7.1. ¿Qué es el PET?

El tereftalato de polietileno (PET), es un poliéster termoplástico y se produce a partir de dos compuestos principalmente: ácido tereftálico y etilenglicol, aunque también puede obtenerse utilizando dimetiltereftalato en lugar de ácido tereftálico.

El PET fue descubierto durante la segunda guerra mundial por el químico norteamericano Wallace Hume Carothers. Fue patentado en 1941 por los científicos británicos John Rex Whinfield y James Tenant Dickson, quienes fueron los primeros en desarrollar los primeros poliésteres saturados a partir de ácidos aromáticos. La primera aplicación fue la fibra textil, que reemplazó al algodón y al lino.

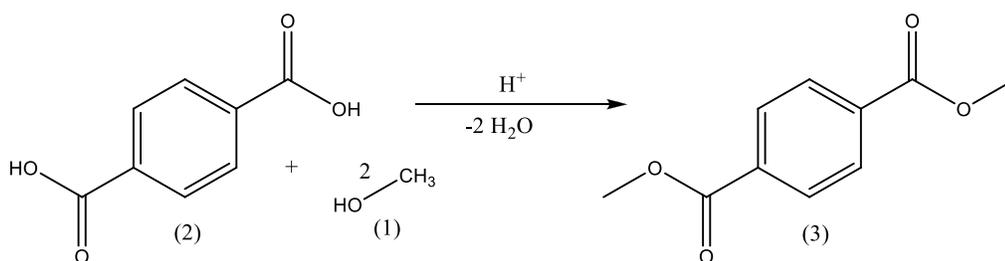
El PET es un plástico en forma de gránulos que se caracteriza por sus propiedades de resistencia mecánica, transparencia, barrera a gases, relación de costo, desempeño y a las diversas maneras en que se puede procesar. El PET en general, se caracteriza, por su elevada pureza, alta resistencia y tenacidad.

Actualmente el principal uso para la resina PET es la fabricación de envases para:

- Refrescos
- Agua purificada
- Aceite comestible
- Alimentos
- Medicinas
- Productos de limpieza
- Productos de aseo personal
- Cosméticos entre otros.

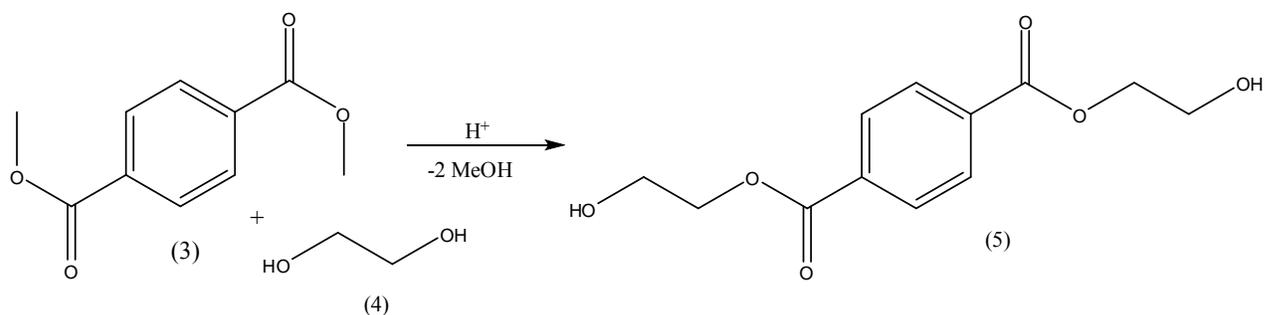
### 1.7.2. Síntesis

Industrialmente, la síntesis del PET se lleva a cabo en tres etapas. La primera de ellas consiste en una condensación entre metanol (1) y ácido tereftálico (2) para la formación de tereftalato de dimetilo (3). El catalizador de la primera etapa es un acetato de manganeso, zinc, calcio, cobalto, o de magnesio.



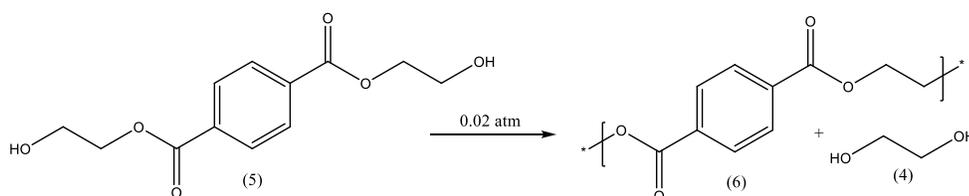
Esquema 1. Primera etapa de la síntesis de PET

Posteriormente en la segunda etapa, (3) se hace reaccionar con etilenglicol (4) en una relación de 1:1.7 a 0.02 atm y entre 160-230 °C, obteniendo tereftalato de bis-(2-hidroxietilo) (5) y metanol; este último, al calentarse alrededor de los 210°C, se evapora. Normalmente se añade óxido de antimonio (III) como catalizador de la segunda etapa; que por sí solo es ineficaz para la reacción de la primera etapa. El catalizador de la primera etapa a menudo se inactiva por la adición de un fosfito de alquilo o arilo, o fosfato.



Esquema 2. Segunda etapa de la síntesis de PET

La tercera etapa ocurre entre 260-300 °C bajo vacío a 0.001 atm. Entonces (5) se calienta hasta 270°C, y reacciona para dar el PET (6) y etilenglicol (4) como subproducto.<sup>13</sup>



Esquema 3. Tercera etapa de la síntesis de PET

### 1.7.3. Clasificación del PET

Al PET se le clasifica en cuatro grados, según sus aplicaciones o usos que éste pueda tener y a sus características de polimerización, en:

1. Grado fibra
2. Grado película y lámina
3. Grado botella
4. Grado ingeniería

Los diferentes grados de resina de PET se diferencian por su peso molecular. Los que presentan menor peso molecular se denominan de grado fibra, los de peso molecular medio son grado película y los de mayor peso molecular grado botella y grado ingeniería.

## **PET Grado Fibra**

Debido a su resistencia, el PET se emplea en telas tejidas y cuerdas (figura 6), partes para cinturones, hilos de costura y refuerzo de llantas. Su baja elongación y alta tenacidad se aprovechan en refuerzos para mangueras. Su resistencia química permite aplicarlo en cerdas de brochas para cinturas y cepillos industriales.

La resina de PET grado fibra absorbe la humedad del medio ambiente, por lo que el tratamiento previo de la resina implica la operación de secado, que se lleva a cabo mediante el uso de equipos especiales que usan aire seco para extraer la humedad del material dejándolo en un nivel óptimo para procesarse.



Figura 6. PET grado fibra

## **PET Grado Película y Lámina**

Se caracteriza por su alta resistencia a la tensión, elevada transparencia y brillo superficial, destacando por sus propiedades de barrera a gases, principalmente al  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ , así como al paso a los olores. Posee baja retención de humedad, no es tóxico y es inerte a la formación de hongos y bacterias, esto lo hace ideal en aplicaciones del sector de envase y empaque para laminaciones con aluminio, papel y otros plásticos útiles para prolongar la vida de anaquel de artículos perecederos.

Por sus excelentes propiedades de resistencia química a disolventes orgánicos, alcoholes y aceites, se utilizan en la fabricación de películas sensibilizadas para fotografía y rayos X (figura 7) y es apropiado para la metalización y tratamientos de impresión.



Figura 7. PET grado película

### **PET Grado Botella**

Es un producto que no requiere en su elaboración aditivos, por lo que se le considera completamente puro e inerte. Presenta excelentes propiedades de barrera a gases, especialmente al CO<sub>2</sub>, ideal para el almacenamiento de bebidas gaseosas (figura 8). Posee muy buena resistencia al impacto y a la tensión.



Figura 8. PET grado botella

## **PET Grado Ingeniería**

Presenta propiedades de brillantez y estructura cristalina. En su forma natural es un material fácilmente inflamable, funde y gotea; la flama permanece aún después de alejarla del contacto con el fuego, es de color amarillo y desprende humos negros de olor irritante.

Es un material semirrígido de gran resistencia a la deformación, tenacidad, alta estabilidad dimensional, bajos coeficientes estáticos y de fricción y de buena resistencia al impacto.

Actualmente las resinas de PET grado ingeniería son formuladas por sus productores a partir de PET virgen o grado botella. A este material grado ingeniería se le agregan tres tipos de sustancias: un agente nucleador para promover una cristalización rápida y uniforme, materiales orgánicos que modifican la estructura química del polímero y materiales, como la fibra de vidrio, que refuerzan la estructura de los productos moldeados (figura 9).<sup>14,15</sup>



Figura 9. PET grado ingeniería

## 1.8. Propiedades Físicoquímicas y Mecánicas

Dada la regularidad estructural que presenta la unidad repetitiva del PET, éste muestra una alta tendencia a cristalizar. La cristalinidad está relacionada con la polaridad de los grupos éster, ya que el átomo de oxígeno del grupo carbonilo (con carga parcial negativa) y el carbono (con parcial de carga positiva) se atraen mutuamente, permitiendo que los grupos éster de cadenas vecinas se alineen entre sí en una forma cristalina. No obstante, siempre coexiste una parte cristalina y otra amorfa, lo que está directamente en función de las condiciones de operación. Las propiedades del PET varían en función de la cristalinidad. En la tabla 1 se muestran algunas de las propiedades del PET.

Tabla 1. Propiedades Físicoquímicas y Mecánicas del PET

<b>Peso Molecular (de unidad repetida)</b>	192 g/mol
<b>Densidad Amorfo</b>	1.33-1.34 g/cm <sup>3</sup>
<b>Densidad Semicristalino</b>	1.45-1.51 g/cm <sup>3</sup>
<b>Absorción de agua-equilibrio</b>	0.7 %
<b>Absorción de agua-en 24 horas</b>	0.1 %
<b>Índice refractivo</b>	1.58-1.64 n
<b>Índice de oxígeno límite</b>	21 %
<b>Resistencia a la radiación</b>	Buena
<b>Solubilidad</b>	<i>o</i> -clorofenol Soluciones acuosas ácidas
<b>Punto de fusión</b>	250-260 °C
<b>Resistencia a la tracción hasta la deformación</b>	59 MPa
<b>Resistencia a la tracción hasta la rotura</b>	No rompe
<b>Alargamiento hasta la rotura</b>	No rompe
<b>Módulo de elasticidad en tracción</b>	2420 MPa
<b>Resistencia a la flexión</b>	86 MPa

Todas las propiedades mostradas en la tabla 1 le proporcionan características de:

1. Cristalinidad y transparencia, aunque admite cargas de colorantes.
2. Buen comportamiento frente a esfuerzos permanentes.
3. Alta resistencia al desgaste.
4. Buena resistencia química.
5. Buenas propiedades térmicas.
6. Muy buena barrera a CO<sub>2</sub> aceptable barrera a O<sub>2</sub> y vapor de H<sub>2</sub>O.
7. Compatible con otros materiales barrera que mejoran en su conjunto la calidad barrera de los envases y, por lo tanto, permiten su uso en mercados específicos.
8. Totalmente reciclable.
9. Aprobado para uso en productos que deban estar en contacto con productos alimenticios.

Las propiedades físicas del PET y su capacidad para cumplir diversas especificaciones técnicas, han sido las razones por lo que este material ha alcanzado un desarrollo relevante en la producción de fibras textiles y en la producción de una gran diversidad de envases, especialmente en la producción de botellas, bandejas, flejes y láminas.

## **1.9. Reciclado físico, químico y degradación**

### **1.9.1. *Reciclado físico***

Este tratamiento es el más utilizado en la actualidad para reciclar el PET. En México hay un gran número de empresas dedicadas a reciclar PET y que en su totalidad emplean el tratamiento físico para obtener PET como fibra.

Este tratamiento es sencillo y consiste principalmente en las siguientes etapas que se describen a continuación:

1. Se seleccionan las botellas del mismo color
2. Una vez seleccionadas se envían a la etapa de triturado y lavado de las mismas, eliminando en el proceso las etiquetas y papel adherido a la botella.
3. En la tercera etapa se separa el polietileno y polipropileno de las etiquetas y tapas lavadas en el paso anterior mediante decantación.
4. El material es secado y enviado a un excusor que calienta el material a una temperatura cercana a su punto de fusión, haciéndolo pasar por la boquilla del mismo y posteriormente el filamento formado es enfriado y peletizado para su almacenamiento y transporte.

### **1.9.2. Reciclado químico**

Para el reciclaje químico se han desarrollado distintos procesos. Dos de los más importantes son la metanólisis y la glicólisis, mismos que se han llevado a nivel industrial. Cuando el PET se despolimeriza, se separan las moléculas que lo componen y éstas se emplean para producir otra vez PET. Dependiendo de su pureza, este material puede usarse incluso para el envasado de alimentos. Ambos procesos se resumen a continuación.

**Reacción de metanólisis.** El proceso se realiza a temperaturas entre 160-300 °C y presiones hasta 7 MPa, usando como catalizador acetato de zinc, acetato de magnesio o acetato de cobalto, siendo el más usado el acetato de zinc. Usualmente se lleva a cabo en dos pasos: a) la metanólisis en sí, que produce tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol, y b) una purificación llevada a cabo por cristalización o destilación. Con la destilación se remueven las impurezas físicas y se obtiene como resultado un producto de alta pureza.

En la metanólisis se utilizan los procesos de batch o continuo. Los elementos principales del proceso de batch son una autoclave, un cristizador, u centrífuga y un sistema para la fundición y destilación del DMT obtenido. El proceso continuo requiere de equipos mucho más complejos, ya que necesita un abastecimiento permanente de materias primas a un reactor presurizado.

**Reacción de glicólisis.** El intervalo de temperaturas empleadas va de 180 a 250°C durante un periodo de 0.5 a 8 horas y como catalizador acetato zinc. Los productos de la despolimerización son el tereftalato de bis(hidroxiethyl) y el etilenglicol.<sup>16</sup>

### **1.9.3. Degradación**

La fragmentación de polímeros es una forma de degradación en la cual la molécula del polímero es segmentada en unidades de bajo peso molecular. Existen diferentes maneras de clasificar los tipos de degradación de acuerdo a los factores que intervienen y se enumeran a continuación.<sup>17</sup>

1. La degradación natural, considera al polímero sometido a la influencia de los elementos naturales o bien toma en cuenta los efectos del uso o las condiciones de aplicación sobre su vida útil.
2. La degradación acelerada, consiste en someter al material polimérico a condiciones climatológicas diferentes para las que fue diseñado, la cual va a repercutir en su tiempo de vida útil.
3. La degradación artificial, es un caso muy particular de envejecimiento y consiste en someter al material a condiciones de exposición controlada y se realiza en equipos o cámaras que simulan un clima natural.
4. La degradación física, engloba a todos los fenómenos que interaccionan con los polímeros, sin modificar la estructura química de los mismos; en este tipo de envejecimiento se consideran dos fenómenos: uno que implica transferencia de masa y otro en el que no la hay.
5. La degradación química, implica la modificación estructural del material polimérico expuesto a determinadas condiciones como pueden ser la luz, la temperatura en presencia o ausencia de oxígeno, disolventes, diferentes tipos de radiación y diversos microorganismos.<sup>17</sup>

### 1.9.4 Consumo de Productos Envasados en PET

El PET es uno de los materiales más utilizados para el empaque y embalaje de diversos productos. Por las características de este plástico, los envases son ligeros, transparentes, brillantes y con alta resistencia a impactos, tiene cierre hermético, no altera las propiedades del contenido y no son tóxicos. Es por ello que el PET ha desplazado a otros materiales y tiene una demanda creciente en todo el mundo.

En México, actualmente existen pocas plantas industriales que elaboran el polímero en gránulo (chip) de PET. Durante el año 2000 se produjeron en las plantas mexicanas 502,100 toneladas de PET, de las cuales se exportaron 75,000 toneladas, además se importaron 40,000 toneladas de este material. Se estima que en el año 2000 el consumo de PET a escala nacional fue de 467,100 toneladas. El crecimiento anual de la demanda de este material es de 13.1% (APREPET, Agosto 2001.)<sup>18</sup>

La composición del mercado de resina de PET en el año 2000 a escala nacional fue constituida de la siguiente manera.

Tabla 2. Porcentaje de uso de la resina de PET en México<sup>19</sup>

<b>Segmentos del mercado resina PET (2000)</b>	
<b>Segmento</b>	<b>Porcentaje de mercado</b>
<b>Refrescos</b>	52.80%
<b>Agua purificada</b>	14.90%
<b>Aceite</b>	14.50%
<b>Alimentos</b>	7.00%
<b>Cuidado personal</b>	2.20%
<b>Agroquímicos</b>	1.40%
<b>Licores</b>	0.30%
<b>Otros envases</b>	1.50%
<b>Otras aplicaciones</b>	2.40%
<b>Preforma exportada</b>	5.00%
	100%

### 1.9.5. Datos Estadísticos Sobre el PET

En la tabla 3 se resumen algunos datos estadísticos del PET para el año 2000; a pesar de ser datos de años pasados, se toman como referencia para conocer que la tendencia continua de uso del PET.

Considerando que de las 55,800 toneladas anuales de PET consumidas en el Distrito Federal, se recuperan alrededor de 20,500 t/año (tasa de recuperación del 36.7%) y que se registran en el Relleno Sanitario de Bordo Poniente 5,146 t/año, por lo que puede decirse que aproximadamente un 54% del PET se encuentra ya sea:

- a) En almacén para su distribución o venta, o
- b) Dispuesto inadecuadamente en cauces, calles o tiraderos clandestinos, figura 10.<sup>18</sup>

Tabla 3. Datos estadísticos del PET en México

<b>DISTRITO FEDERAL</b>	
<b>Demanda de PET</b>	55,800 t/año
<b>Envases de PET recuperados</b>	20,500 t/año
<b>Porcentaje recuperado para reciclaje</b>	36.7%
<b>ZONA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MÉXICO</b>	
<b>Demanda de PET</b>	124,000 t/año
<b>Envases de PET recuperados</b>	48,000 t/año
<b>Porcentaje recuperado para reciclaje</b>	38.7%
<b>A NIVEL NACIONAL</b>	
<b>Demanda de PET</b>	467,100 t/año
<b>Envases de PET recuperados</b>	71,300 t/año
<b>Porcentaje recuperado para reciclaje</b>	15.2%



Figura 10. Daño ambiental del PET

La proliferación en la producción de envases y embalaje contribuye a un serio problema para la gestión de los residuos urbanos y casi todos han debido legislar sobre ello. Algunos países han desarrollado medidas legislativas como la retornabilidad y la reglamentación en el uso de materiales para reciclado.

Gracias al desarrollo de la industria plástica, se ha podido contribuir a los cambios y avances de diversos sectores importantes, en los que se encuentran: el industrial, de alimentos, de farmacéuticos, los agrícolas y de comunicaciones.

El uso actual de los plásticos está creciendo a grandes pasos, propiciando a que posteriormente estos materiales se conviertan en desechos, los cuales proporcionan un grave problema en la acumulación de la basura. En este sentido, cabe mencionar que el PET es un residuo contaminante “físico”, es decir, que por sí mismo no es tóxico, pero los grandes volúmenes de desecho y su acumulación, provocan esos problemas ambientales.

Actualmente, a nivel mundial se está haciendo énfasis en los desechos generados por estos materiales, ya que su crecimiento se está incrementando en un gran porcentaje. El impacto ambiental que esto ocasiona, ha puesto en cuestión las ventajas de estos materiales como su resistencia a la degradación y a la economía de los mismos, es por eso que se hace énfasis en el cuidado del medio ambiente y de los recursos naturales por lo que los plásticos se enfrentan a un gran problema, proponiéndose como solución el reciclaje y las alternativas de uso de sus desechos.

# CAPITULO II

## PARTE EXPERIMENTAL

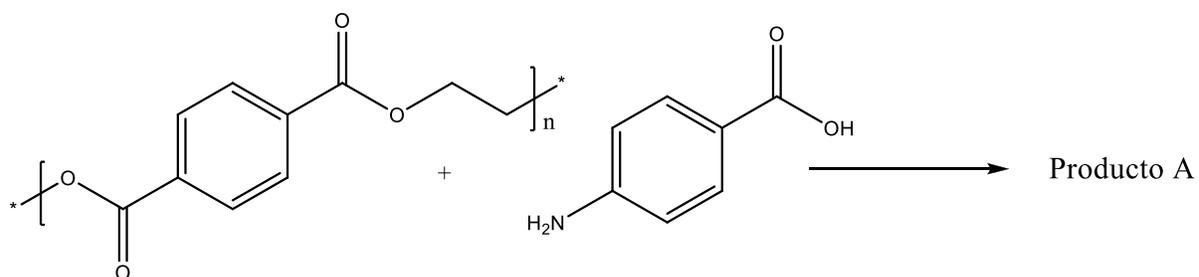
### 2.1. Materiales y Equipo

Todos los reactivos empleados fueron comerciales de marca Sigma-Aldrich. La arcilla bentonítica empleada es marca TONSIL<sup>®</sup>, S.A. de C.V. Ésta se activó previamente a su uso a 100-110 °C en estufa durante una hora.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H se obtuvo con un espectrómetro Varian EM-390 (300 MHz). Los desplazamientos químicos se dan en ppm con relación a tetrametilsilano, usando sulfoxido de dimetilo deuterado (DMSO-*d*<sub>6</sub>) como disolvente. Las siguientes abreviaturas se utilizan para las señales: s, simple; m, múltiple. La Espectrometría de Masas (EM) se realizó en un espectrómetro JEOL JMS-SX102A mediante la técnica de Impacto Electrónico (IE) a un potencial de ionización de 70 eV. El equipo empleado para la Espectrofotometría de Infrarrojo (IR) fue un aparato Perkin-Elmer 283B, utilizando la técnicas de pastilla de KBr o de película.

### 2.2. Procedimiento General

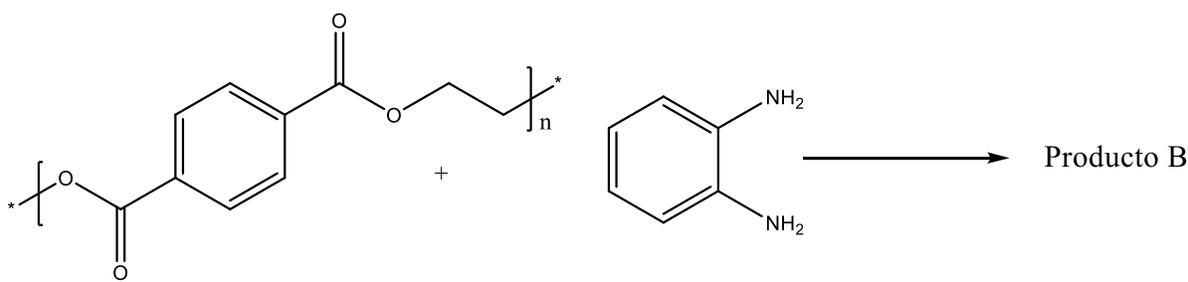
#### 2.2.1. Reacción PET/Ácido *p*-amino benzoico (APAB).



Esquema 4. Primera reacción de síntesis

Se pesaron 1.022 g (0.0074 moles) de APAB, 1.076 g (0.0056 moles) de PET (cortado en trozos pequeños) y 3.185 g de bentonita previamente activada en la estufa durante 1 h. Se colocó la mezcla de reacción en un matraz bola y se calentó a reflujo en una mantilla con agitación durante 2 h, alcanzándose una temperatura de 282 °C. Una vez pasado el tiempo de reacción, se extrajo el producto con etanol. Al filtrado se le realizó una cromatografía de capa fina y se purificó mediante placas preparativas en un sistema hexano/acetato de etilo, en proporción 5:95.

### 2.2.2. Reacción PET/*o*-fenilendiamina



Esquema 5. Segunda reacción de síntesis

Se pesaron 0.500 g (0.0046 moles) de *o*-fenilendiamina, 0.500 g (0.0026 moles) de PET (cortado en trozos pequeños) y 3 g de bentonita previamente activada en la estufa durante 1 h. Se colocó la mezcla de reacción en un matraz bola y se calentó a reflujo en una mantilla con agitación durante 1.5 h, alcanzándose una temperatura de 282 °C.

Pasado el tiempo de reacción, se extrajo el producto con etanol. Al filtrado se le realizó una cromatografía de capa fina y se purificó mediante placas preparativas en un sistema hexano/acetato de etilo, en proporción 5:95.

Una vez aislados y purificados los productos, éstos se caracterizaron por medio de técnicas espectroscópicas y espectrométricas convencionales (RMN <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C, IR y E.M.).

# CAPÍTULO III

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo al trabajo experimental realizado, se lograron sintetizar dos productos. El primero proveniente de la reacción entre el PET y el APAB (producto A), al que se le asignó la estructura mostrada en la figura 11.

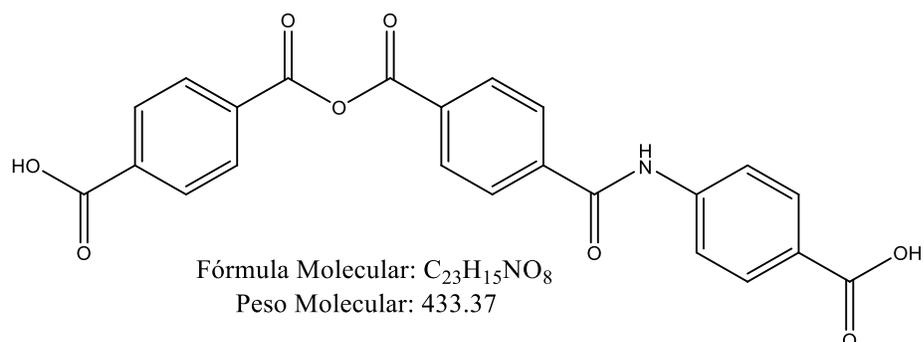


Figura 11. Estructura Ácido 4-(4-((4-carboxibenzoil)oxi)carbonil)benzamido)benzoico

El mecanismo de reacción propuesto para la formación del producto A, consta de dos etapas, las que pueden sucederse sin un orden definido. La primera puede ser una reacción entre dos moléculas de ácido tereftálico, provenientes de la degradación del PET, estos reaccionan entre sí mediante una deshidratación térmica para formar un anhídrido de ácido (figura 12); esta reacción es muy característica de estas moléculas a temperaturas de reacciones altas y tiempos prolongados.

La segunda reacción que se propone se lleva a cabo es entre el ácido *p*-aminobenzoico y una molécula de ácido tereftálico o ya sea del intermediario de la etapa 1, como se muestra en la figura 13.

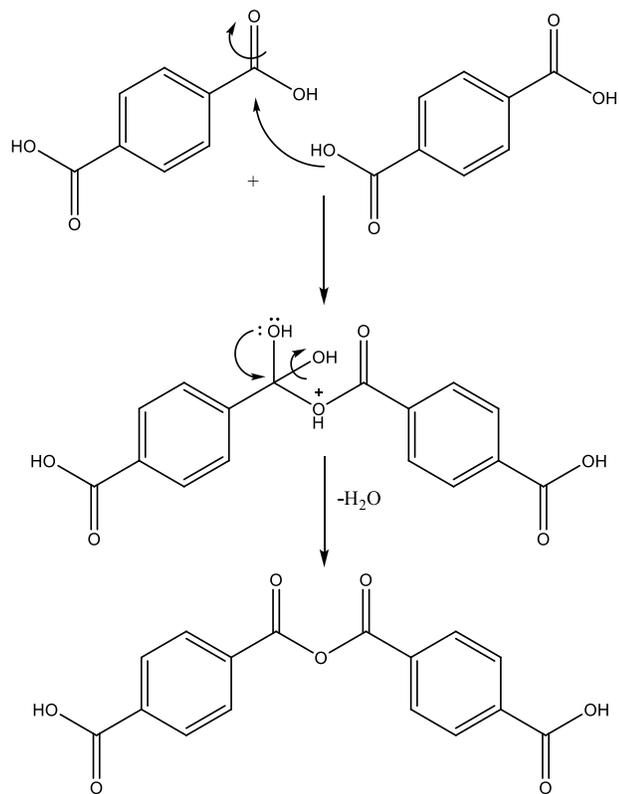


Figura 12. Mecanismo de reacción del producto A etapa 1.

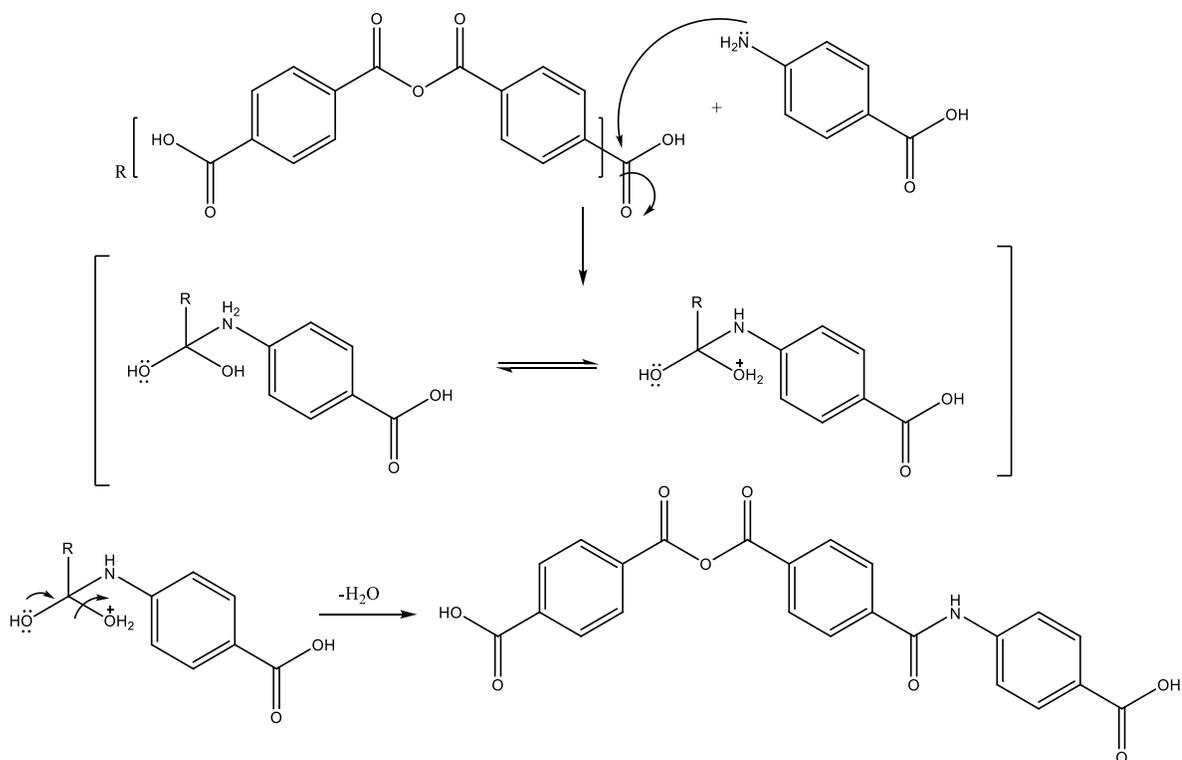
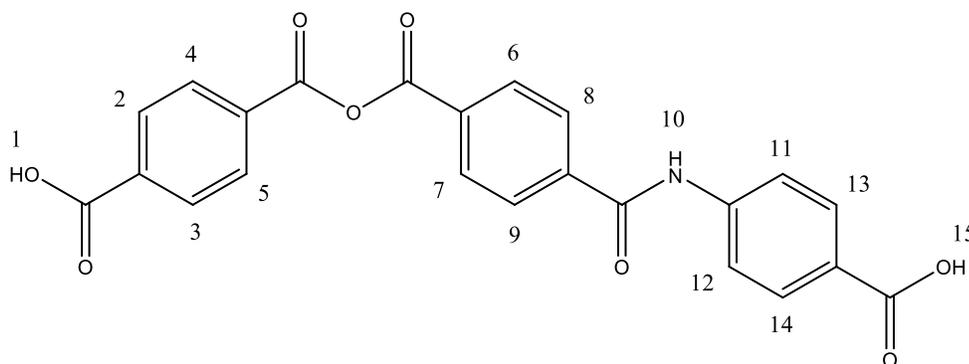


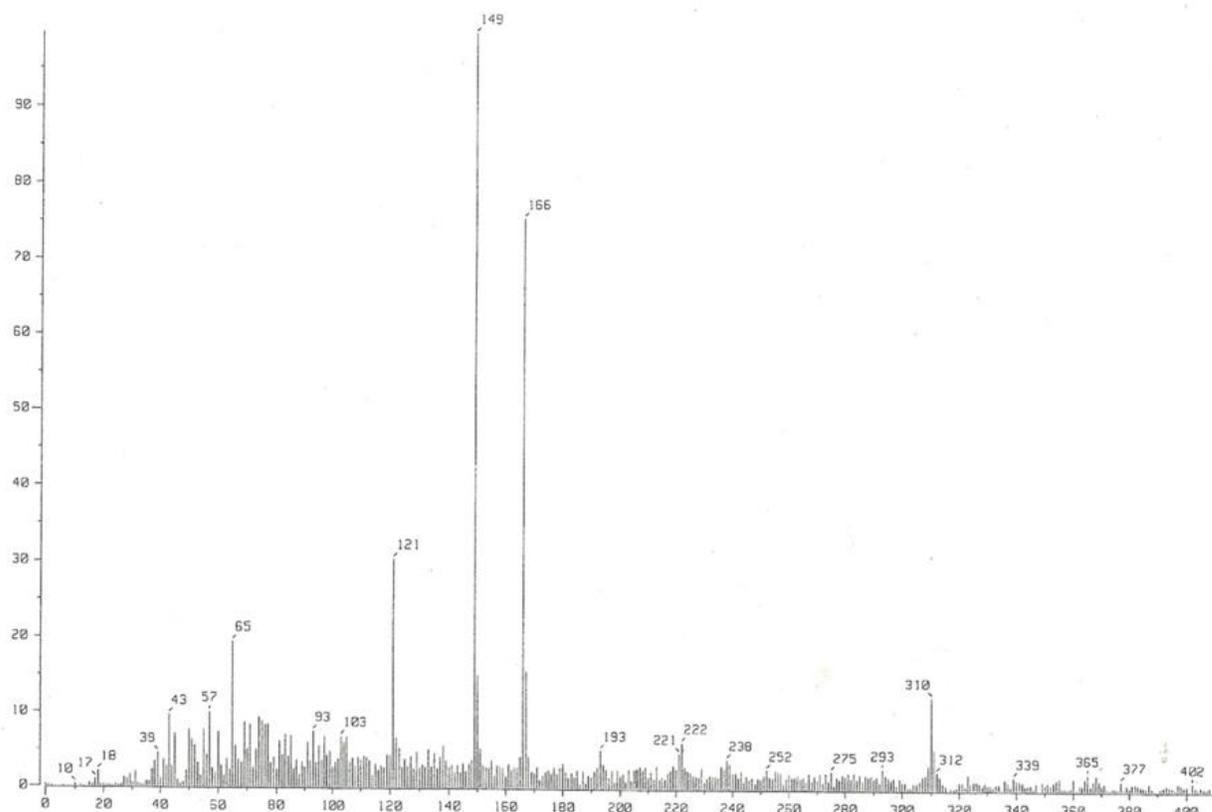
Figura 13. Mecanismo reacción producto A etapa 2

A continuación se presenta la asignación de ion molecular y pico base en EM y de señales en RMN <sup>1</sup>H.

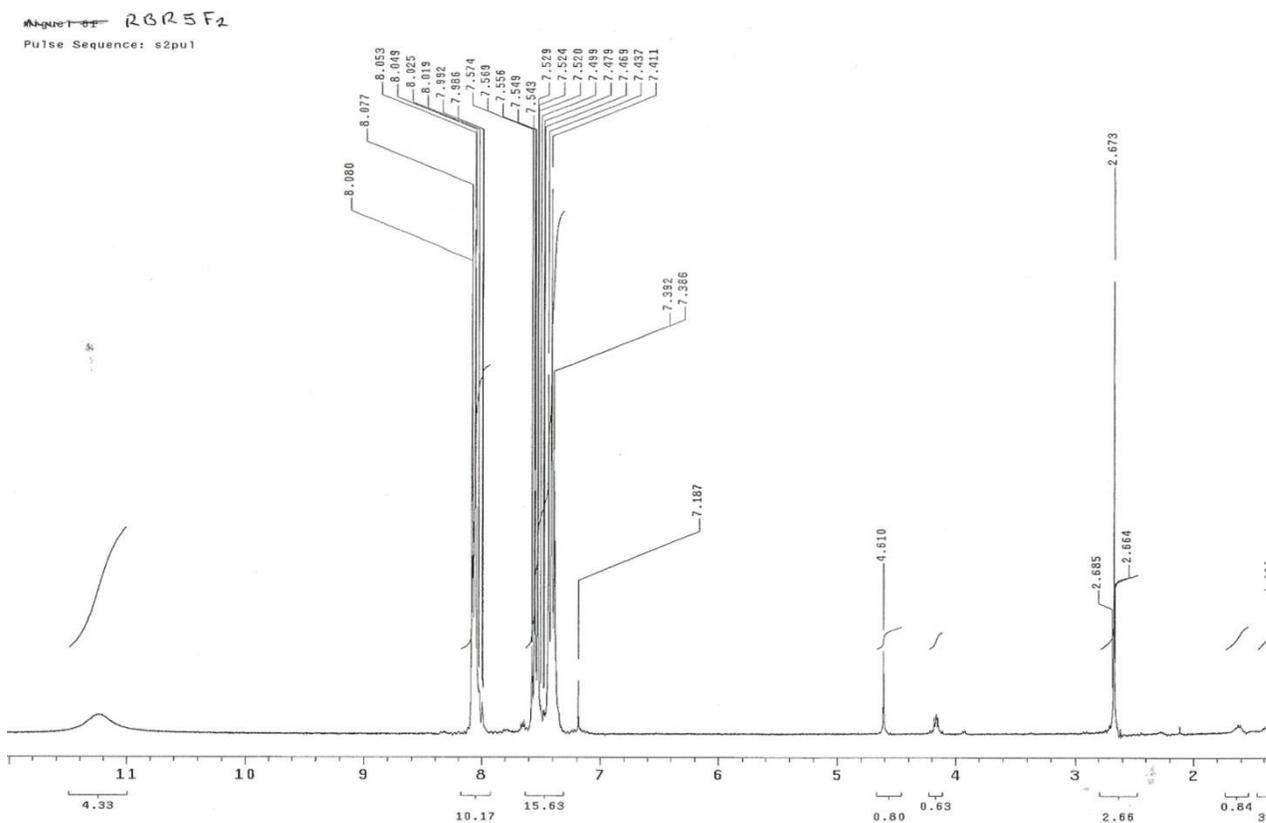
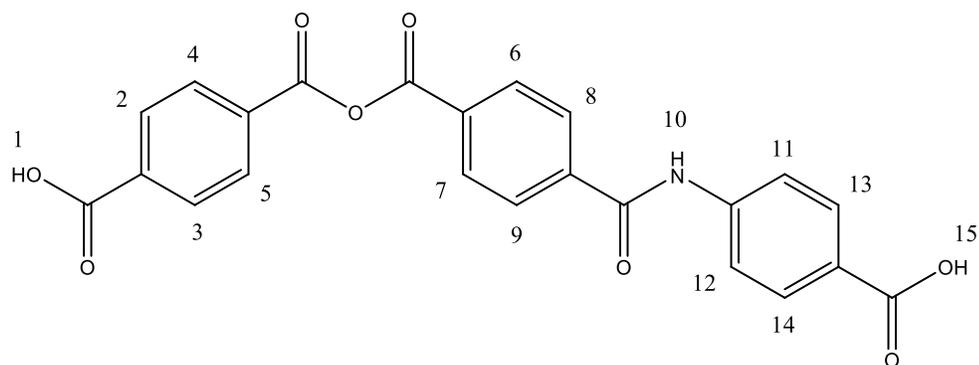


Fórmula Molecular: C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>8</sub>

Peso Molecular: 433.37

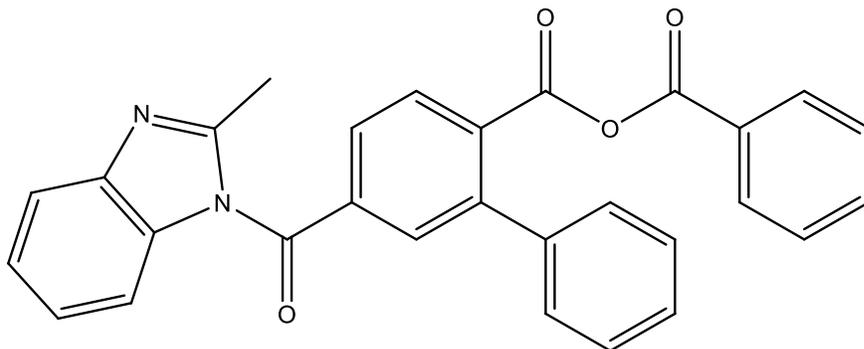


**EMIE (70 Ev) *m/z* (%ar):** 433.08 (15) M<sup>+</sup>, 149 (100). [C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>8</sub>]<sup>+</sup>



$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 11.22 (s, 2H, H<sub>1</sub>, H<sub>15</sub>), 8.08 (s, 1H, H<sub>10</sub>), 7.18-8.07 (m, 12H, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>, H<sub>9</sub>, H<sub>11</sub>, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub>).

El segundo producto obtenido fue proveniente de la reacción entre el PET y la *o*-fenilendiamina (producto B).



Fórmula Molecular:  $C_{29}H_{20}N_2O_4$   
 Peso Molecular: 460.14

Figura 14. Estructura del anhídrido 4-((2-metil-1*H*-benzimidazol-1-il)carbonyl)-2-fenilbenzoico

El mecanismo de reacción propuesto para la formación del producto B consta de 4 reacciones, la primera (figura 15) se lleva a cabo mediante un ataque nucleofílico del par de electrones libres del nitrógeno de la *o*-fenilendiamina al carbonilo del ácido tereftálico para la formación de la amida.

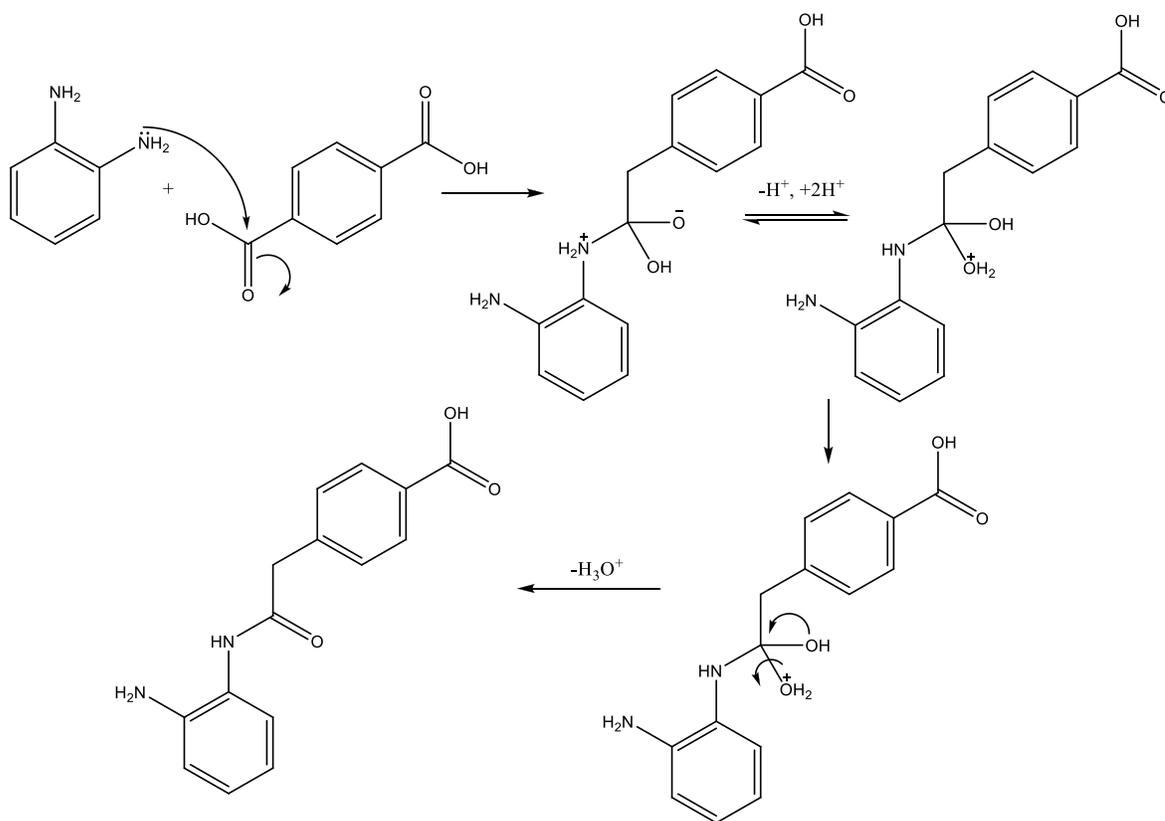


Figura 15. Primera reacción de formación del producto B

La segunda reacción efectuada es la deshidratación térmica de la molécula anterior formada que reacciona con el ácido benzoico proveniente de la degradación térmica del PET, formándose un anhídrido, figura 16.

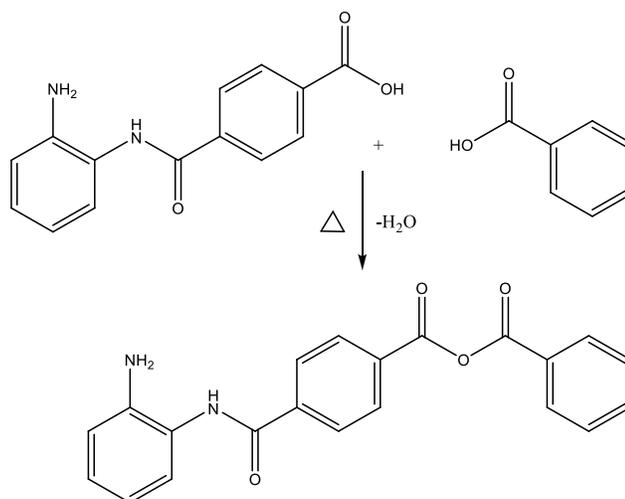


Figura 16. Segunda reacción de formación del producto B

La tercera (figuras 17 y 18) es la formación del benzimidazol, el cual se obtiene primeramente mediante la formación de la imina (formada a partir de la reacción entre acetaldehído, generado en la figura 21, con un grupo amino de la *o*-fenilendiamina) como se muestra en la figura 17.

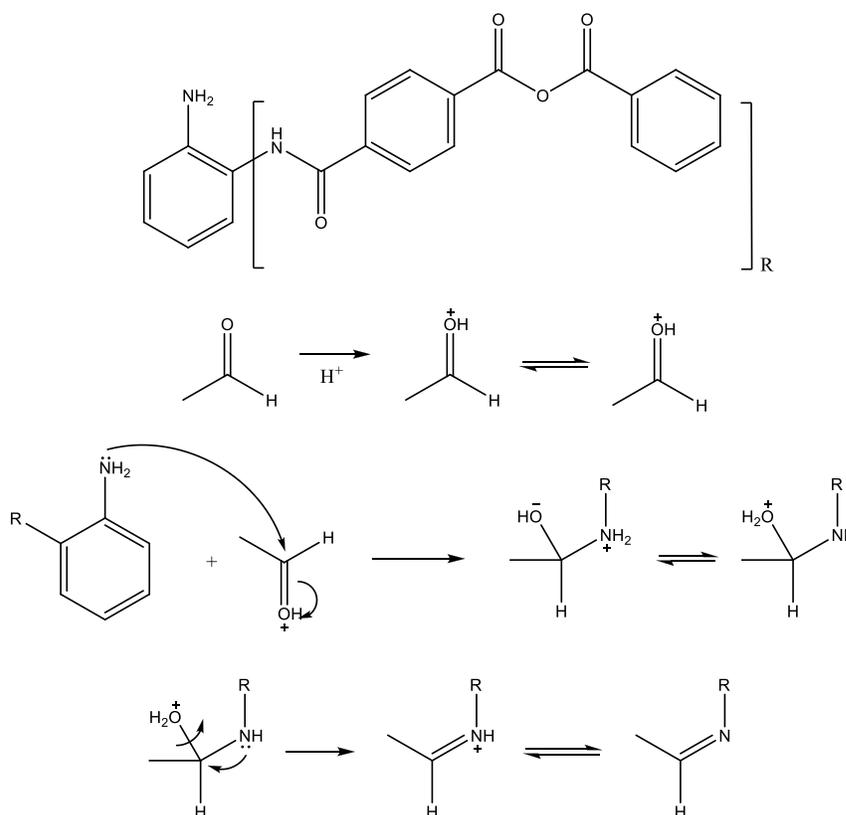


Figura 17. Tercera reacción de formación del producto B

Una vez formada la imina, se lleva la formación del benzimidazol mediante una adición Nucleofílica del otro grupo amino adyacente de la *o*-fenilendiamina, figura 18.

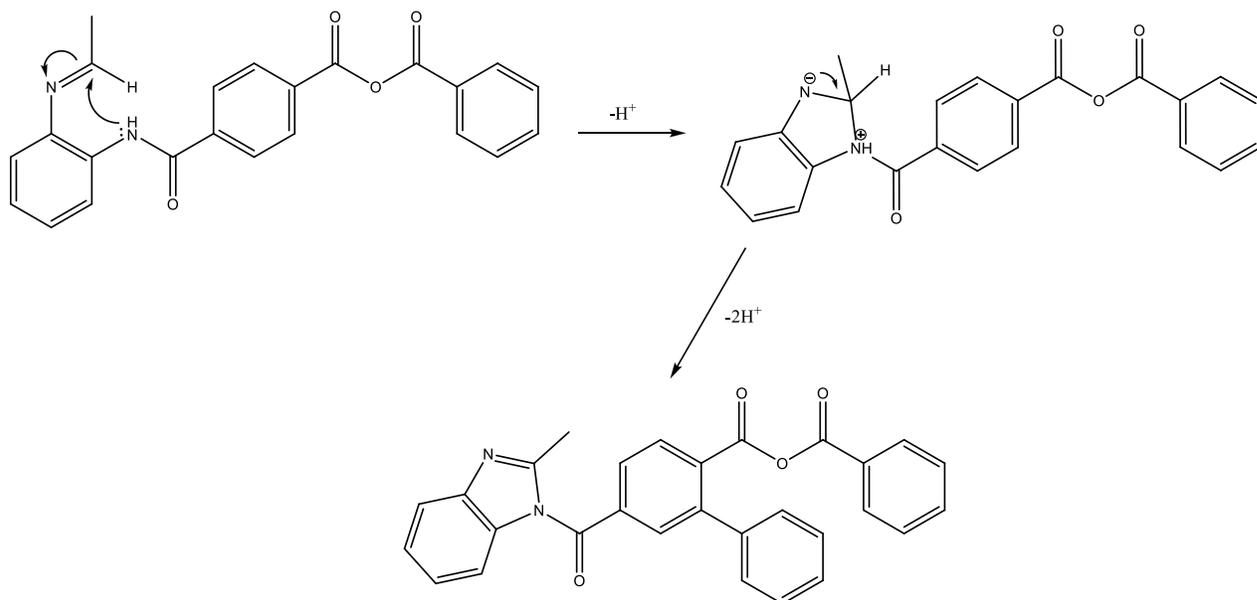


Figura 18. Formación del benzimidazol

La quinta reacción que se lleva a cabo es la formación del diario mediante una reacción de acoplamiento de radicales, figura 19.

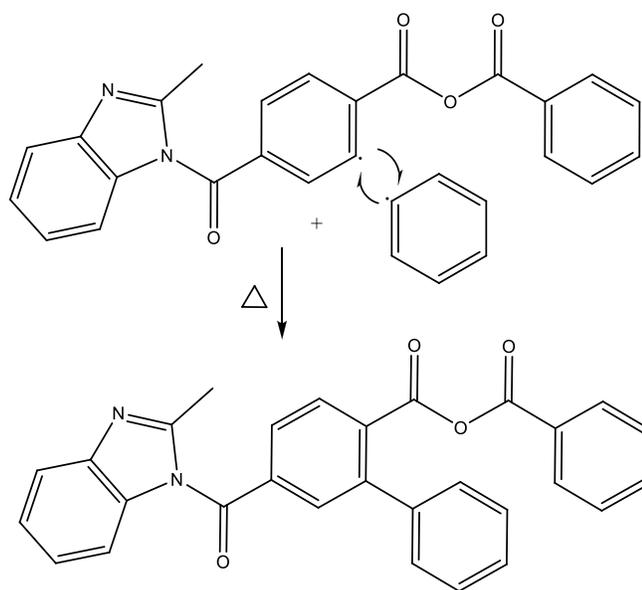
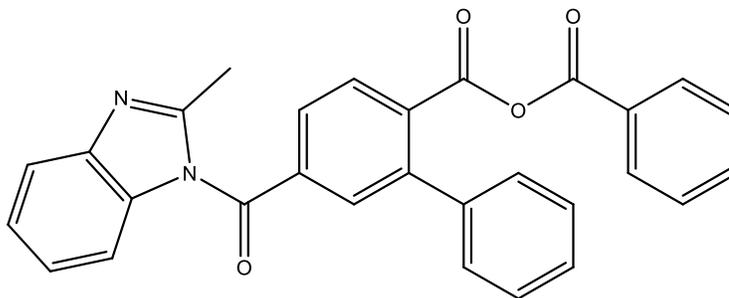


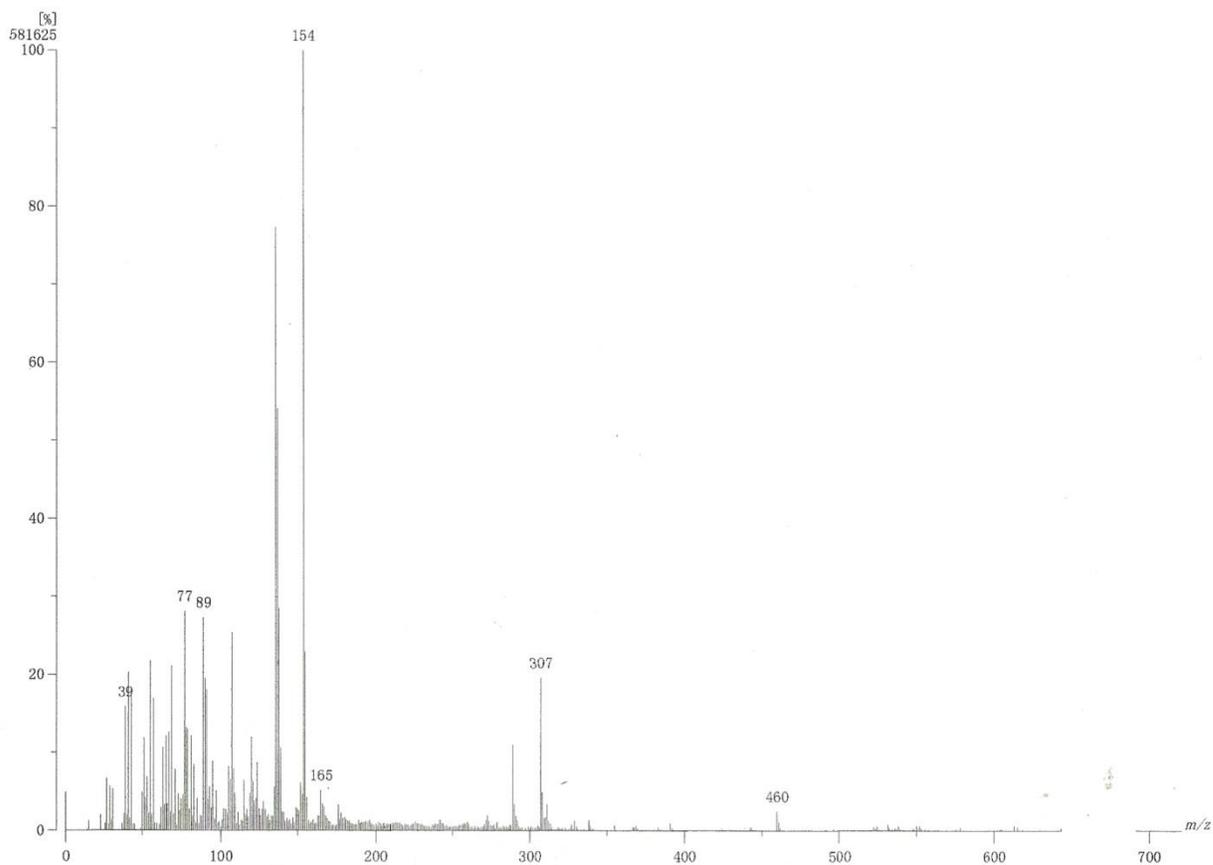
Figura 19. Quinta reacción de formación del producto B

De igual forma que el producto anterior, se presenta la asignación de ion molecular y pico base en EM y bandas en infrarrojo.

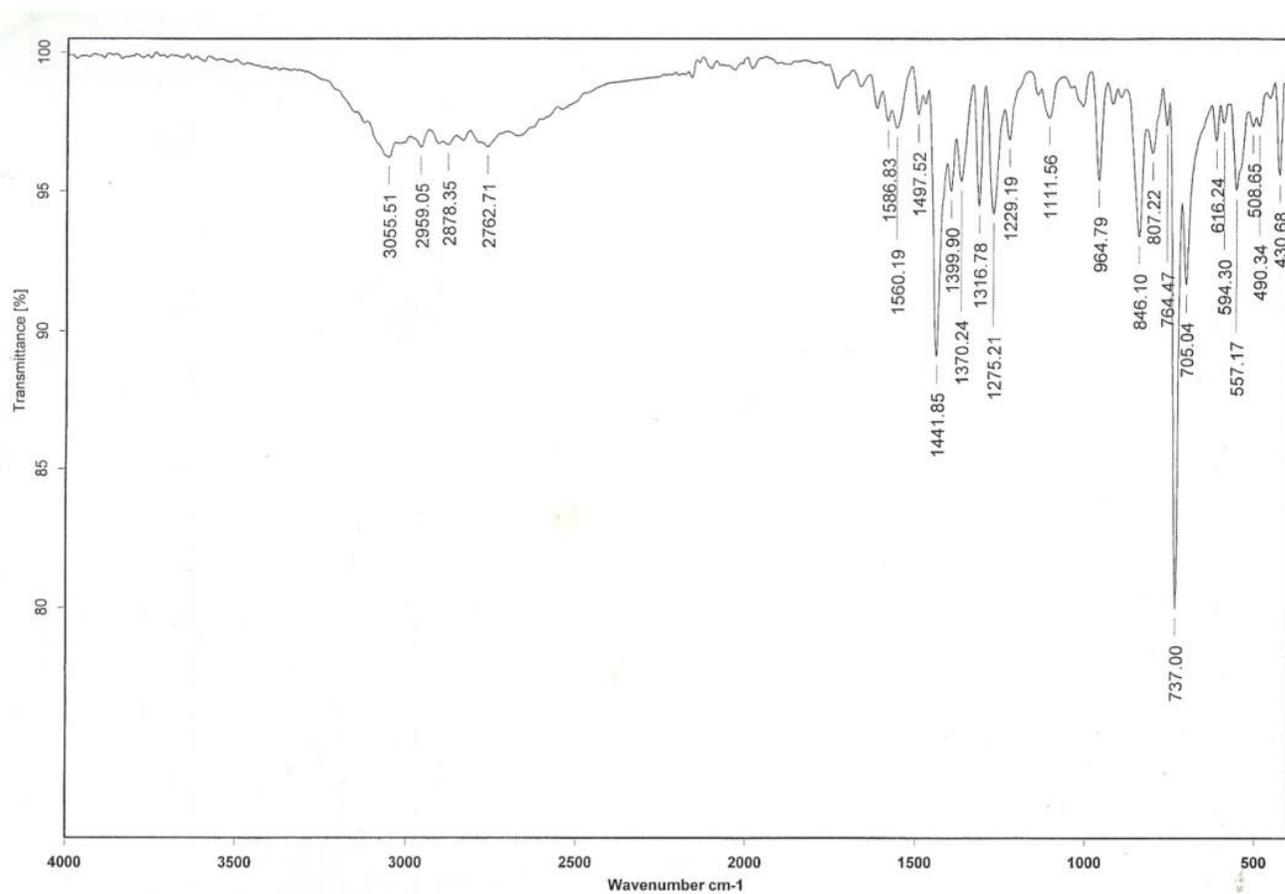
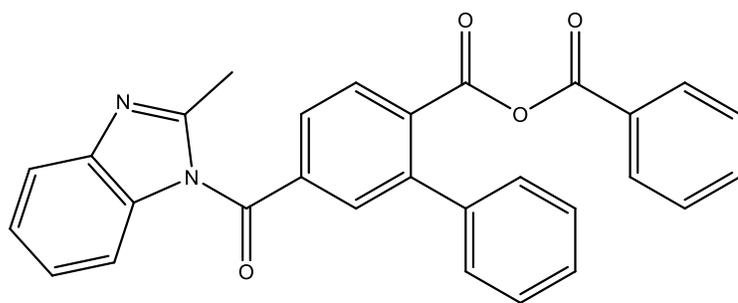


Fórmula Molecular:  $C_{29}H_{20}N_2O_4$

Peso Molecular: 460.14



**EMIE (70 Ev)  $m/z$  (%ar):** 460.14 (15)  $M^+$ , 154 (100)  $[C_7H_5O_2]^+$



**IR, (KBr, cm<sup>-1</sup>):** 3055 (Ar-H), 1630-1510 (N-C=O) 1050-900 (C-O-C) 1690-1580 (H-C=N)

En la tabla 5 se presentan los rendimientos de reacción y algunas propiedades físicas de A y B.

Tabla 5. Rendimiento de reacción y propiedades físicas de A y B

Producto	Apariencia	Masa (g)	% Masa	p.f (°C)	Solubilidad
A	Sólido color amarillo	0.246	13.2	103	Acetona DMSO
B	Sólido color vino	0.0412	4.12	-	Acetona

Como se puede observar en la tabla anterior, los porcentajes obtenidos de los productos obtenidos es demasiado bajo, sin embargo, es importante mencionar la formación del ácido tereftálico en un 42% de rendimiento (peso seco), el que fue identificado por cromatografía en capa fina empleando una muestra conocida del mismo.

El objetivo de esta investigación se enfocó en mayor parte a la síntesis de los copolímeros del PET, sin embargo, es también de consideración el uso alternativo de dicho polímero, y aunque los rendimientos no fueron altos, un porcentaje alto de ácido tereftálico se recupera, el cual es materia prima para la síntesis de nuevo PET.

Para proponer las estructuras de los productos obtenidos, nos basamos en las diversas estructuras que pueden formarse de la misma degradación térmica del PET, obtenidas de la literatura, en la cual se reportan con gran exactitud productos y porcentajes de la degradación térmica del PET, tomando los productos mayoritarios y complementando con las técnicas espectroscópicas es que fue posible obtenerlas. Así, la degradación térmica del PET que conduce a la producción de material volátil, se ha racionalizado en dos procesos de degradación, la reacción intramolecular de la cadena y una transferencia de hidrogeno  $\beta$ -C-H, como se muestra en la figura 20.<sup>20</sup>

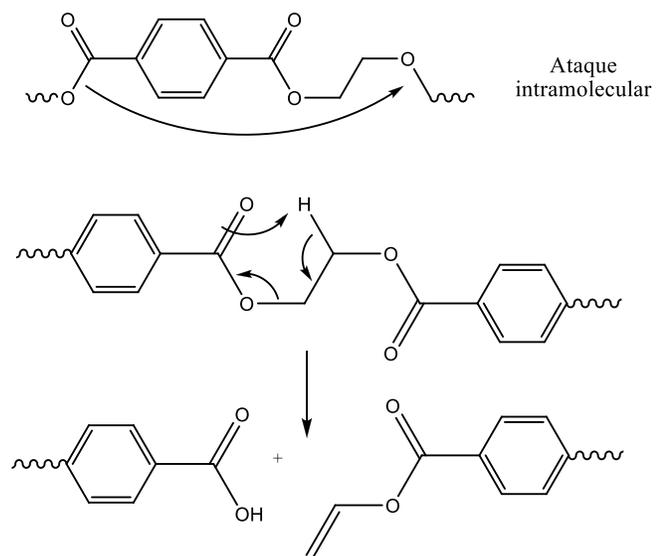


Figura 20. Mecanismo de la degradación térmica reportada en la literatura

Además se propone que los grupos terminales etilenglicol derivados del polímero conducen a la formación de acetaldehído, figura 21.<sup>15</sup>

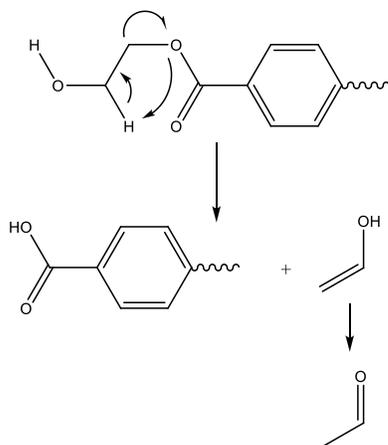


Figura 21. Degradación de un grupo terminal etilenglicol para la formación de acetaldehído y un grupo terminal ácido

Otro de los mecanismos de degradación encontrados es en el que se conduce a la formación de 1,4-dioxano y un ácido carboxílico terminal, como se muestra en la figura 22.

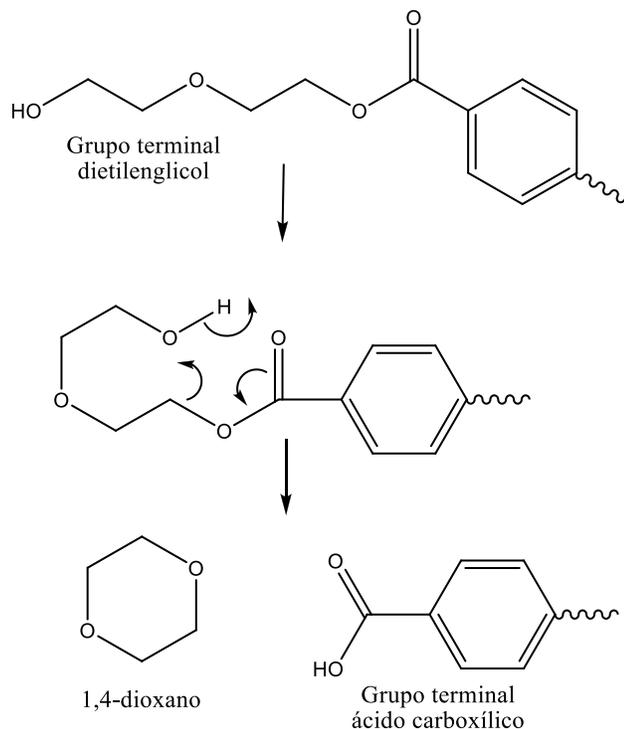


Figura 22. Degradación de un grupo terminal dietilenglicol para obtener 1,4-dioxano y un grupo terminal ácido carboxílico

La escisión de la cadena alifática en ambos enlaces se produce, con la subsecuente volatilización de las partes alifáticas. Esto es posible dado que el hidrógeno adyacente a los enlaces alifáticos del anillo aromático es ácido y probablemente lábil con la temperatura, y la eliminación de los sustituyentes del anillo aromático conduce a la formación de benceno.

El benceno presente reaccionaría de dos formas, la primera involucra una sustitución nucleofílica aromática y la segunda una adición Diels-Alder que conduce a la formación de bifenileno, molécula altamente estable y la cual aparece como un ion del patrón de fragmentación del producto B.

Como se observa en las figuras (20, 21, 22 y 23), la forma en que el monómero de PET puede romperse es diversa, dando como resultado un gran número de productos, entre los que se encuentran el ácido benzoico y el benzoato de vinilo mismo que a su vez mediante la ruptura de enlaces da a la formación de otra molécula de ácido benzoico y una de etino. Es con todas estas posibilidades que se llegó a la propuesta de las estructuras de los productos obtenidos, estableciendo cómo estas moléculas podrían reaccionar con los reactivos agregados en la reacción (ácido *p*-amino benzoico y *o*-fenilendiamina).

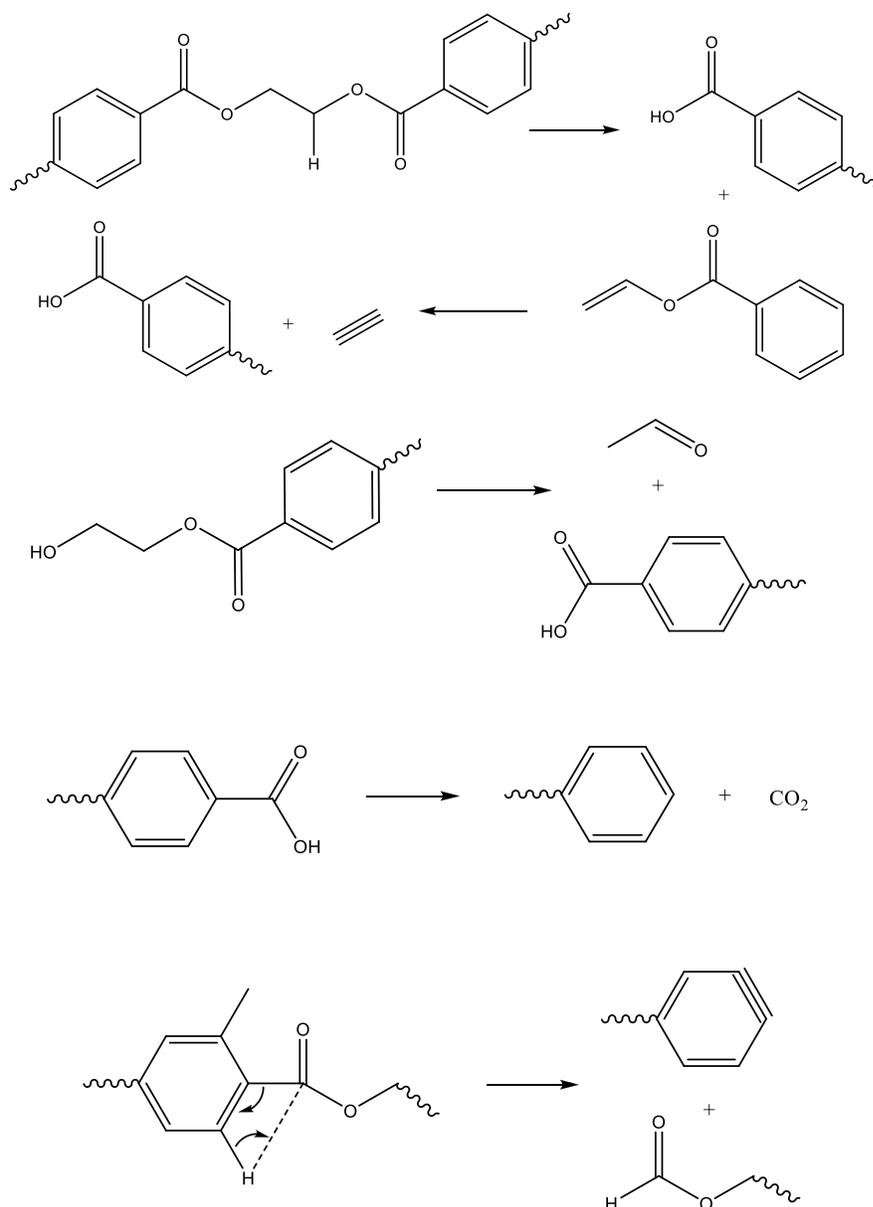


Figura 23. Posibles mecanismos de degradación propuestos para el PET<sup>20</sup>

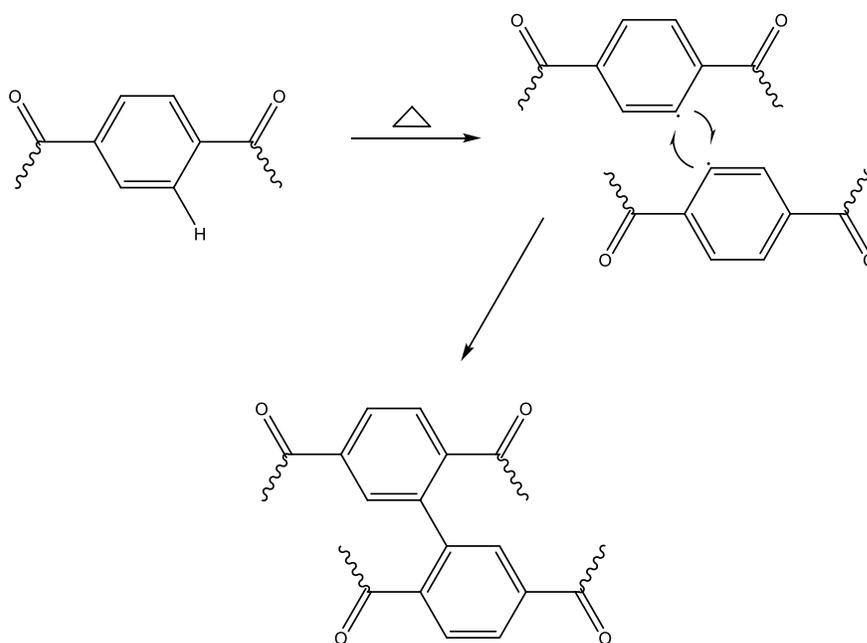


Figura 24. Posible mecanismo de formación de la red aromática en PET<sup>20</sup>

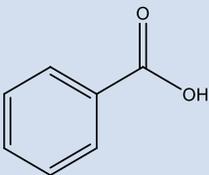
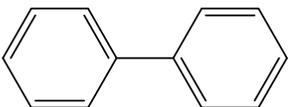
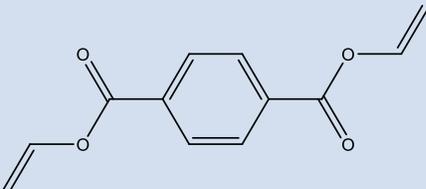
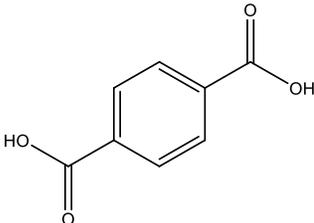
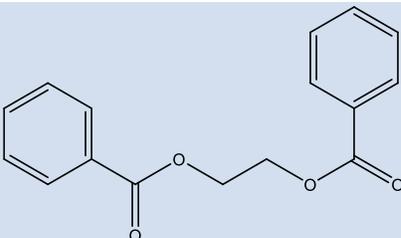
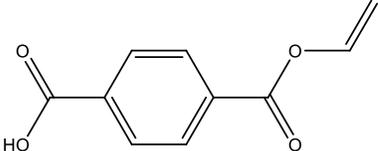
La técnica que más ayudó a proponer la estructura de los productos fue la de Espectrometría de Masas, ya que en ella se lograron observar picos con valores iguales a los productos publicados de la misma degradación térmica del PET, dando una información más precisa de qué productos de degradación del PET podrían reaccionar con el ácido *p*-aminobenzoico o la *o*-fenilendiamina, reduciendo así el número de posibilidades y haciendo más fácil su trabajo.

En tabla 6 se muestra de forma más detallada la cantidad de productos mayoritarios posibles de la pirólisis o degradación térmica del PET reciclado.

Tabla 6. Principales productos de degradación térmica del PET<sup>21</sup>

Nombre	Estructura	P.M (g/mol)	% Masa obtenida
Dióxido de carbono/acetaldehído	<chem>CO2</chem> / <chem>CC=O</chem>	44	33.61
1,3-Pentadieno	<chem>C=CC=CC</chem>	67	0.47
Benceno	<chem>c1ccccc1</chem>	78	2.76
Tolueno	<chem>Cc1ccccc1</chem>	91	0.38
Estireno	<chem>C=Cc1ccccc1</chem>	104	0.28
Fenol	<chem>Oc1ccccc1</chem>	94	0.07
3,3,5-Trimetil-1-hexeno	<chem>CC(C)C(C)(C)C=C</chem>	69	0.15
<i>d</i> -limoneno	<chem>CC1=CCC(CC1)C(=C)C</chem>	71	0.09
Benzoato de vinilo	<chem>C=CCOC(=O)c1ccccc1</chem>	105	3.69

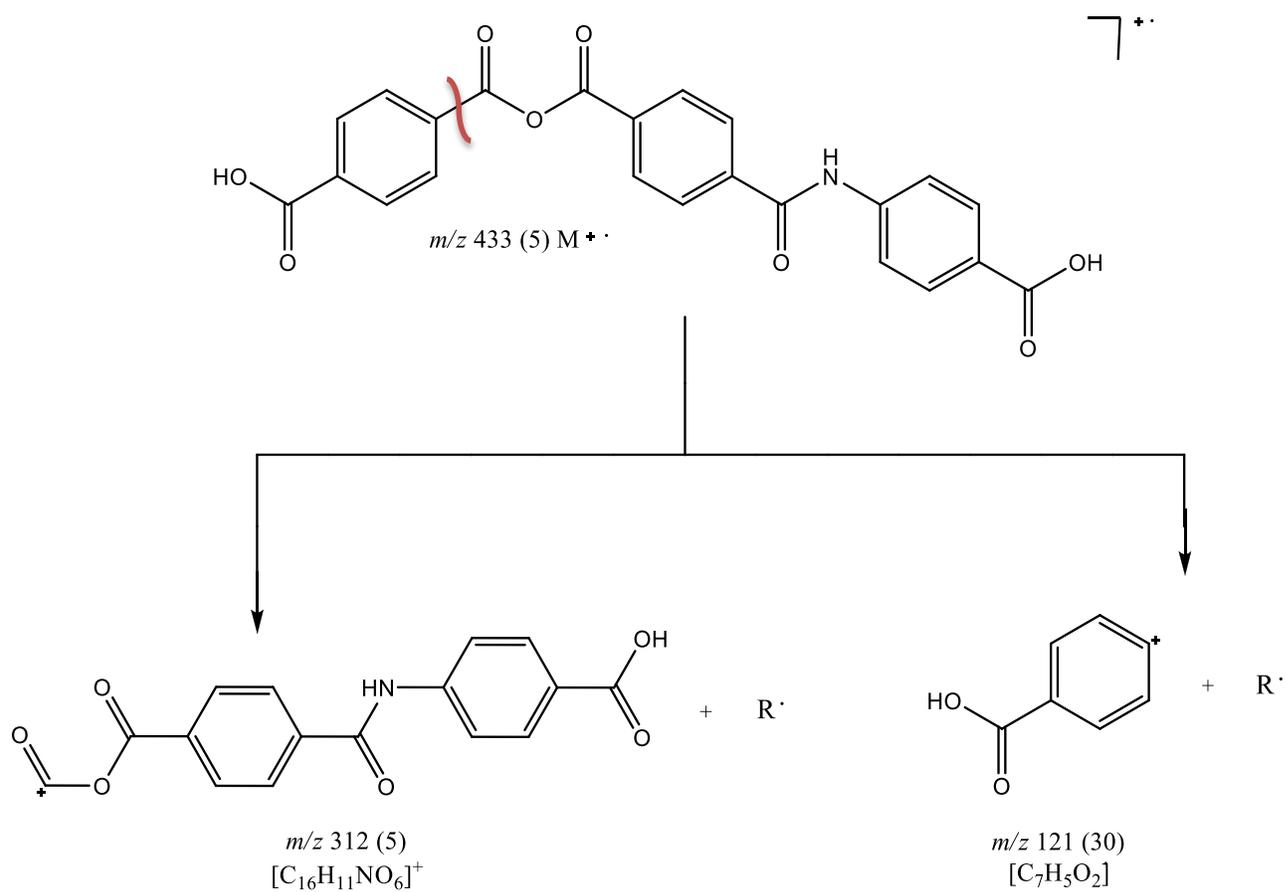
Tabla 6. Principales productos de degradación térmica del PET<sup>21</sup> (continuación)

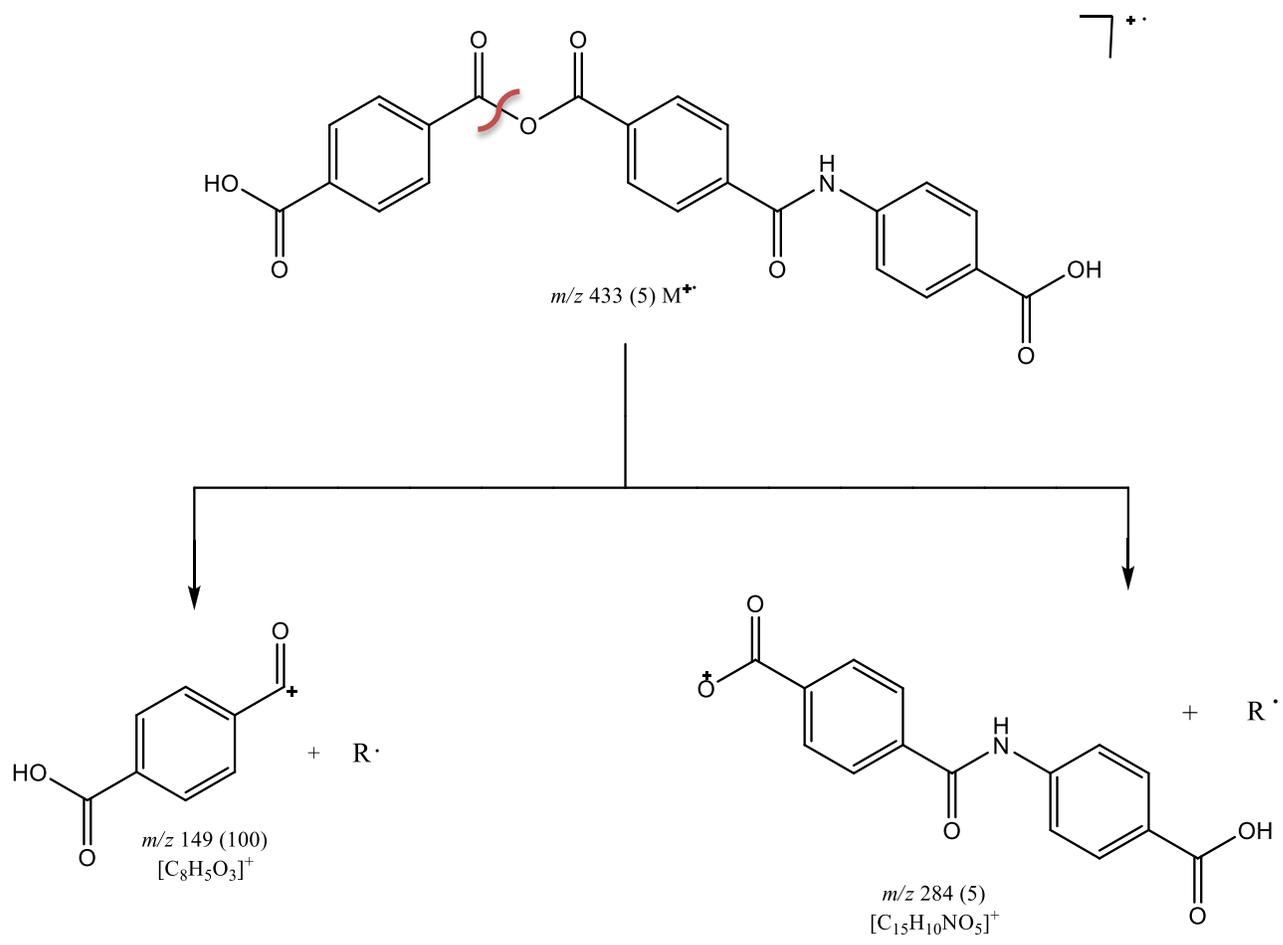
Ácido benzoico		105	17.45
Bifenilo		154	1.14
Tereftalato de divinilo		175	2.51
Ácido tereftálico		149	2.36
Dibenzoato de etileno		105	4.92
Ácido 4-(viniloxycarbonil)benzoico		149	14.11

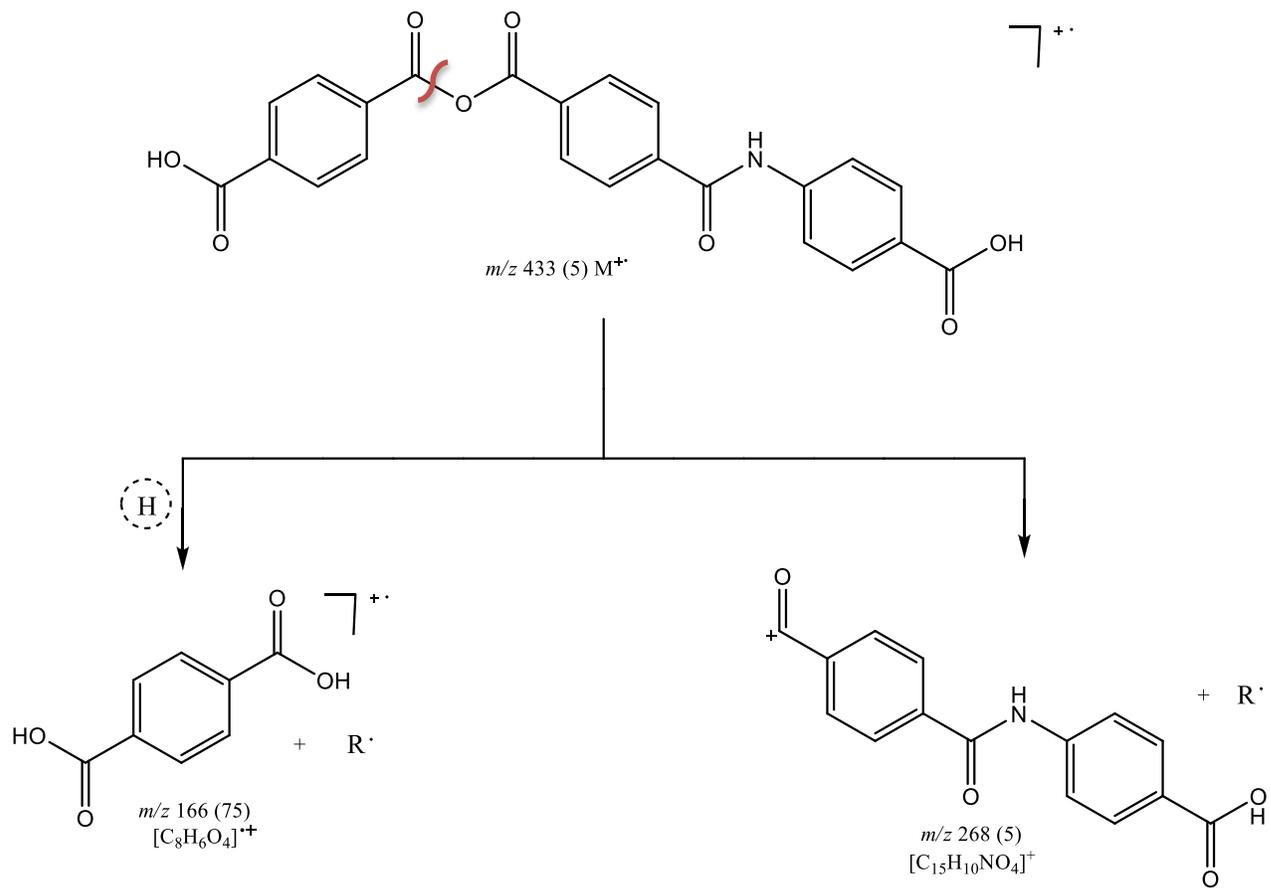
Es por lo anterior que se logró proponer la estructura de los productos obtenidos.

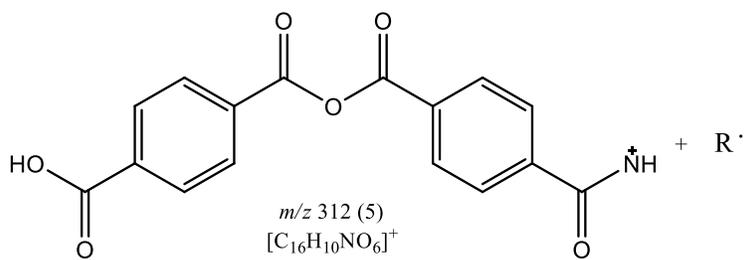
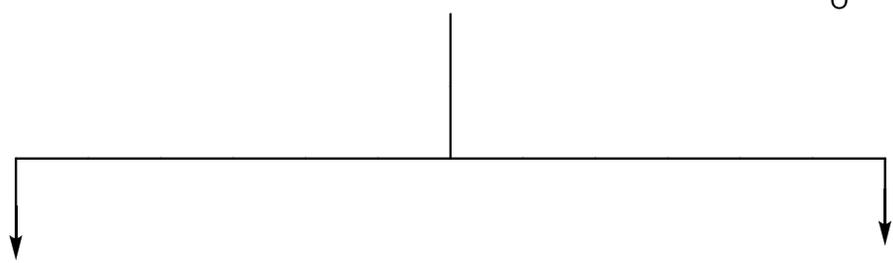
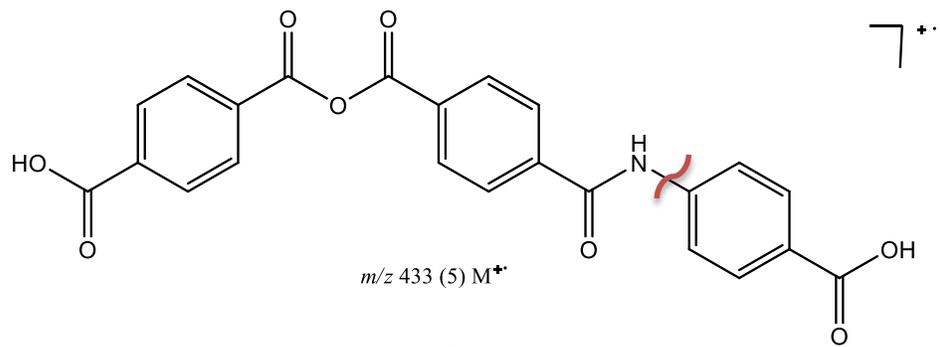
A continuación se muestran los patrones de fragmentación propuestos para la espectrometría de masas de los productos.

Patrón de fragmentación propuesto para el producto A:

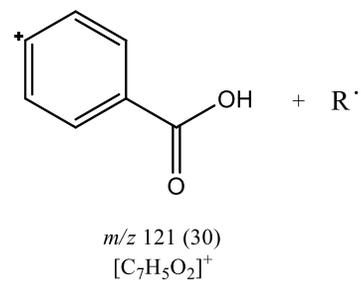




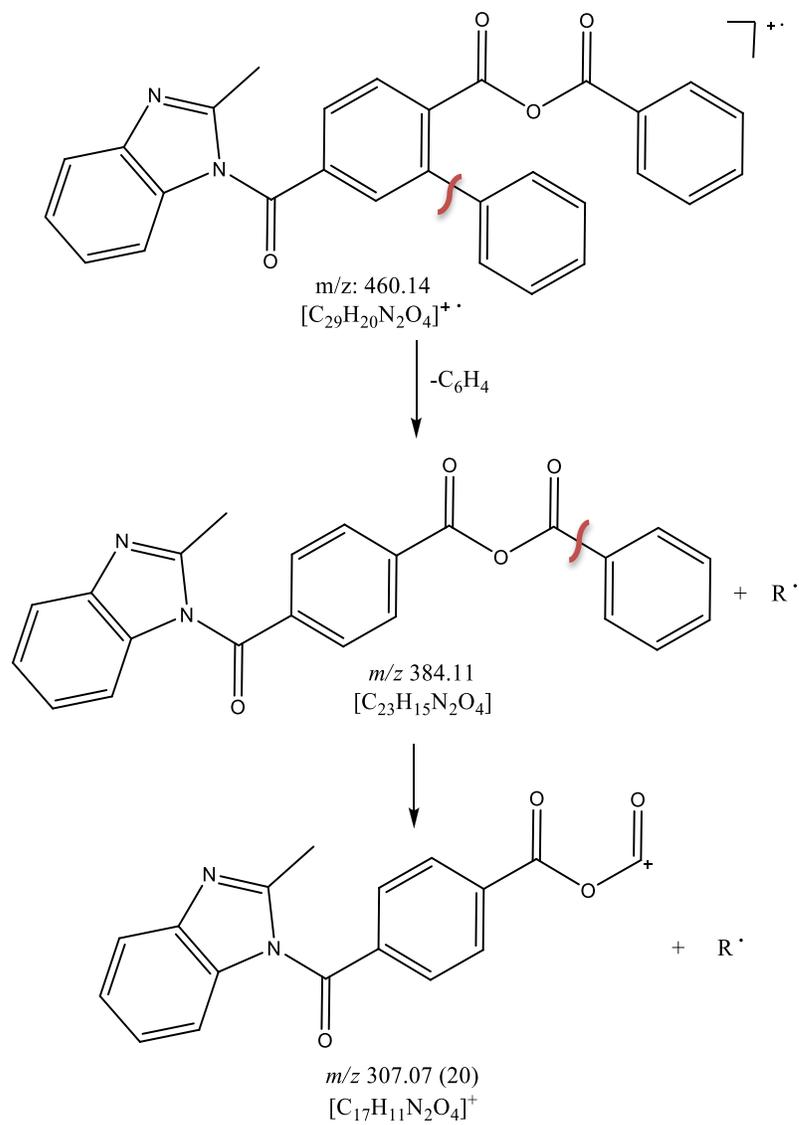


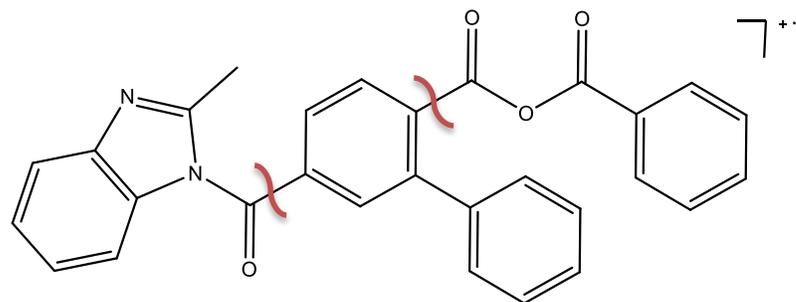


+ R<sup>•</sup>

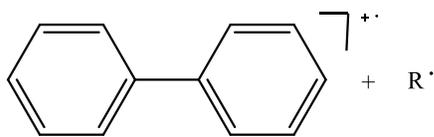
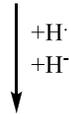


A continuación se muestran los patrones de fragmentación del producto B:





$m/z$  460 (5)  $M^{++}$



$m/z$  154 (100)  
 $[C_{12}H_{10}]^{++}$

## **CAPÍTULO IV**

### **CONCLUSIONES**

Se llevó a cabo la hidrólisis del PET mediante el uso de una arcilla bentonítica como catalizador y medio de reacción usando energía térmica convencional.

Se logró la síntesis en un solo paso de co-oligómeros de la degradación térmica del PET. Aunque los rendimientos de las reacciones son bajos, se demuestra de esta manera que es posible la síntesis de nuevos productos con posibles aplicaciones, provenientes de desechos plásticos como es el caso del PET, esto conduce a la utilización de estos desechos de una manera más amplia dándoles un uso como “reactivo” en la síntesis de nuevos productos.

A pesar de los rendimientos bajos obtenidos de los productos A y B, se generó la formación de ácido tereftálico, el cual es posible purificar y usar en nuevas reacciones o de igual forma en la producción de PET.

Todas las reacciones se guiaron bajo algunos de los principios de la química verde mediante el uso de la arcilla bentonítica como catalizador.

Se caracterizó cada producto mediante las técnicas espectroscópicas adecuadas. Aunque hubo una deficiencia en la obtención de todas las técnicas de caracterización usuales, fue posible proponer la estructura de los productos obtenidos.

Se propone la optimización de las reacciones, tiempo de reacción, fuente de energía, empleo de otro(s) catalizador(es), entre otras condiciones.

## REFERENCIAS

1. Miranda P., Ramírez P., León C., Santos S., Torralba M., Castillo Dionisia. (2006) *Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde*. Madrid. UNED Ediciones. p 11.
2. Anastas P., Warner J. (1998) *Química Verde: Teoría y Práctica*. New York. Eds. Oxford University Press p. 30.
3. Solis M., Amado L. (2003) *Principios básicos de contaminación ambiental*. México. Universidad Autónoma del Estado de México. p 62-64
4. Irwin, K. (1968) *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4573.
5. Moore D., Reynolds R. (1997) *X-Ray diffraction and the identification and Analysis of Clay Minerals* New York. Oxford University Press, p. 16, 229-258
6. Berry B., Dietrich R. (1983) *Mineralogy: Concepts, Descriptions, Determinations* San Francisco. 2nd. Ed., W.H. Freeman and CO, Londres
7. Romero I. (2002) *Nanocompuestos con polímeros*, Tesis de licenciatura UNAM, México.
8. Dominguez J., Montoya A., Galán L., Shiffer I. (1991). *Rev. Inst. Mex. Petr.*, 23. 52.
9. <http://www.alltheweb.com/Introduction to Heterogeneous catalysis> (fecha de consulta: 2 de febrero de 2015).
10. Kalpakjian S. (2002) *Manufactura, ingeniería y tecnología* México. Pearson Educación. p.178
11. Marvel S. (1962) *Introducción a la química orgánica de las macromoléculas de síntesis* Nueva York Editorial Reverté. p. 56, 57

12. Billmeyer F. (1962) *Ciencia de los polímeros*. Barcelona, España Editorial Reverté. p. 6.
13. Mark J. (1999) *Polymer Data Handbook*. Oxford, Inglaterra Oxford University Press
14. Morales R. (2003) *Estudio de factibilidad técnico económico para reciclado de PET* Tesis UNAM Facultad de Química.
15. Topete C. (1999) *Tecnologías de envasado utilizando resinas de PET* Curso de envase y embalaje de grasas y aceites. Asociación Americana de Soya.
16. Firas A., Dumitru P. (2005) *Recycling of PET*. *Eur. Polym. J.* p. 1453.
17. Uribe M., Mehrenberger P. (1996) *Los polímeros: Síntesis, caracterización, degradación y reología* Instituto Politécnico Nacional. México.
18. <http://www.aprepet.org.mx> (fecha de consulta : 2 de febrero de 2015).
19. <http://www.sma.df.gob.mx/rsolidos/04/01clave.pdf> Fecha de consulta: 2 de febrero de 2015
20. Holland B., Hay J.N. (2001) *The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy* *Polymer*, 1846.
21. Dimitrov N., Kratofil L., Ptiček A., Murgič Z. (2013) *Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography*, *Polym. Degrad. Stab.*, 97