



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**GLICÓLISIS DEL TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET) POR DOS
MÉTODOS (QUÍMICA VERDE VS. QUÍMICA TRADICIONAL)**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

GEORGINA BETSABÉ MARTÍNEZ MARTÍNEZ



MÉXICO, D.F.

2016



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: YOLANDA CABALLERO ARROYO

VOCAL: ROSA LUZ CORNEJO ROJAS

SECRETARIO: ANA ADELA SÁNCHEZ MENDOZA

1er. SUPLENTE: KATIA SOLORZANO MALDONADO

2° SUPLENTE: JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Lab-2B, Laboratorio de Química Orgánica, Edificio A. Lab-108, Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular, Edificio D, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR

M. en A. Rosa Luz Cornejo Rojas

SUPERVISOR TÉCNICO

Dr. Joaquín Palacios Alquisira

SUSTENTANTE

Georgina Betsabé Martínez Martínez

Agradezco a ...

....mi hija, Omaxali Noxiuh, el regalo más hermoso que me ha dado el universo, el motivo de inspiración para lograr grandes cosas y de quien aprendo día a día .

....mi madre, Florinda, por sus sabios consejos y su amor incondicional, por ese apoyo que me ha brindado siempre.

....mi padre, Josafat, por enseñarme a ser fuerte y amar la naturaleza.

... mis abuelos, Emilia y Félix, por haberme enseñado gran parte de lo que soy.

...mi tío Guillermo, por su apoyo, cariño y esas palabras de experiencia, que me han servido .

...mis hermanos Francisco y Bricia, por su apoyo, abrazos y consejos en los momentos más importantes de mi vida.

....mi asesora, por quien siento una gran admiración y respeto, la Maestra Rosa Luz Cornejo, por su paciencia y apoyo incondicional, por acompañarme en cada parte de este proceso.

.....a mis demás maestros, el Dr. Joaquín palacios, a la Dra. Yolanda, la M. Katia, la M. Adela, por su amabilidad y apoyo para hacer posible terminar y llegar a esta meta.

....a mi amiga Fabiola, por esa amistad de tantos años y ese acompañamiento en la facultad.

....a mis demás amigos y esas personas a quienes admiro y de quienes aprendí y me enseñaron que los ideales se pueden alcanzar, red Gejuvenil, gracias.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción.....	1
------------------------	---

CAPITULO II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.1. Objetivo general.....	6
2.2. Objetivos particulares.....	6
2.3. Definición del problema.....	7
2.4. Justificación del problema.....	7
2.5. Preguntas de investigación.....	9
2.6. Hipótesis.....	9

CAPÍTULO III. GENERALIDADES

3.1. Química Verde a partir de una Química Tradicional.....	10
3.1.1. Ciclo de vida de los productos químicos.....	11
3.1.2. Costo de los residuos.....	12
3.1.3. Los doce principios de la Química Verde.....	14
3.1.4. Química Verde en México.....	15
3.2. Las microondas.....	19
3.2.1. ¿Qué es una onda?.....	19
3.2.2. Ondas electromagnéticas.....	20
3.2.3. Las microondas.....	21
3.2.4. Horno de microondas y su funcionamiento.....	22
3.2.4.1. Antecedentes históricos.....	22
3.2.4.2. Partes y funcionamiento de un horno microondas.....	23
3.2.4.3. Mecanismo de calentamiento vía microondas.....	25

3.2.4.4. Rotación dipolar.....	28
3.2.4.5. Conducción iónica.....	28
3.2.4.6. Calentamiento volumétrico.....	29
3.2.4.7. Constante dieléctrica.....	30
3.2.5. Ventajas de calentamiento con microondas.....	32
3.2.6. Diferencias entre calentamiento por microondas y convencional....	34
3.2.7. Las microondas en los procesos químicos.....	35
3.2.8. Microondas aplicadas en resinas poliméricas.....	37
3.3. Qué es un polímero y cómo se clasifican.....	40
3.3.1. Polimerización.....	42
3.3.2. Estructura de los polímeros.....	46
3.3.3. Propiedades de los polímeros.....	47
3.3.4. Principales ventajas y desventajas de los polímeros.....	48
3.4. ¿Qué son los plásticos?.....	49
3.4.1. Cuadro de clasificación de los plástico.....	51
3.5. (PET) Tereftalato de polietileno	52
3.5.1. Obtención del PET.....	52
3.5.2. Propiedades del PET.....	55
3.5.3. Proceso de fabricación de una botella de PET.....	57
3.5.4. Propiedades importantes de una botella de PET.....	60
3.5.5. ¿Qué significa reciclar el PET?.....	61
3.5.6. Métodos de reciclaje para el PET(tereftalato de polietileno).....	61
3.5.6.1. Reciclaje mecánico (primario).....	62
3.5.6.2. Reciclaje químico.....	63
3.5.6.3. Cuadro comparativo de reciclaje químico del PET.....	67

3.5.6.4. Recuperación energética	68
3.6. Empresas de reciclaje de PET en México	70

CAPÍTULO IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Introducción.....	75
4.2. Diagrama de metodología experimental.....	78
4.3. Propiedades de los reactivos involucrados en la reacción.....	79
4.4. Reactivos.....	80
4.5. Equipo experimental.....	81
4.6. Material de laboratorio.....	81
4.7. Procedimiento experimental.....	82
4.7.1. Parte experimental #1 y #2.....	82
4.7.2 Reacciones de Glicólisis de PET con ambos catalizadores.	87

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Resultados experimentales.....	90
-------------------------------------	----

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones.....	101
6.2. Recomendaciones.....	103

GLOSARIO

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1.1. INTRODUCCIÓN

Cuando hizo su aparición el hombre en la tierra comenzó a interactuar con su entorno, la Biósfera Terrestre. La población humana era por entonces muy escasa y los problemas medioambientales, inexistentes. Pronto la evolución de las culturas marcó el progreso de la humanidad. La agricultura y la ganadería fueron liberando al hombre de la dependencia directa de los recursos naturales. Las culturas más evolucionadas surgieron a partir de la aparición de la metalurgia y la alfarería. En ese momento las sociedades urbanas al ir creciendo comenzaron a tener dificultades con la generación del manejo de la basura. Los problemas para la eliminación de los residuos urbanos se agravaron fundamentalmente al no disponer de sistemas de recolección ni de lugares adecuados para su acopio. La Edad Media es un claro ejemplo de como las ciudades se encontraban carentes de las mínimas infraestructuras medioambientales: sociedad sin cultura, nula protección social y pobreza. Los restos de los alimentos, los excrementos y los residuos de todo tipo se arrojaban a las calles generalmente sin pavimento, en los terrenos sin edificar y en las cercanías de las ciudades. Esto trajo como consecuencia en los siglos XIV al XVII en Europa, la peste bubónica, donde murieron un tercio de sus habitantes. Es hasta finales del siglo XVIII e inicios del XIX, cuando llegaron desde Francia, las nuevas tendencias higienistas desarrolladas gracias a los avances científicos y prácticos de la medicina. Como consecuencia, con la política higienista, las ciudades se vieron sometidas a profundas transformaciones urbanísticas, se reorganiza el espacio urbano, se crea una planificación de infraestructuras municipales, cementerios, construcción de redes de alcantarillado, abastecimiento de aguas, hospitales y un sin número de servicios. La visión medioambiental estaba limitada en aquellos tiempos a lo relacionado con la salud de los ciudadanos.

Al correr de los años, la revolución industrial y el progreso junto con la utilización en gran escala de energía no renovable y la intensificación de la industria extractiva, causaron una gran explosión demográfica y las ciudades se encontraron con enorme crecimiento y un nuevo desequilibrio entre

infraestructuras y necesidades. La gestión de los residuos seguía siendo deficiente, limitándose a la retirada de los residuos urbanos de las calles de las ciudades y a su transporte fuera de ella, incluso era arrojada al mar. En el siglo XIX las autoridades se preocupaban más, por el buen abastecimiento e higiene del agua pues la mala calidad de ella traía consigo enfermedades como la fiebre amarilla, el cólera, el tifus pero no se percataban aún que las enfermedades también eran transmitidas en gran medida por la basura.¹

En México en la gran Tenochtitlán en la época prehispánica, el manejo de la basura era responsabilidad de los nobles y los monarcas, quienes no permitían que se tirara basura fuera de los mercados, el sistema de limpia se realizaba por mil hombres aproximadamente. En la época colonial, el Virrey Revillagigedo implementa la colecta de basura por medio de caballos con carretones, que pasaban por la ciudad para llevarla a un tiradero, según historiadores, a Santa María la Ribera. Este sistema se mantuvo hasta el México independiente con la diferencia que la colecta se hacía ahora dos veces por día, una por la mañana y una por la noche; quien tiraba basura en las calles era multado, las multas iban en ese tiempo desde 2 hasta 6 pesos. Para finales del siglo XIX, el número de carretones era de 80 y se distribuían por toda la ciudad, era labor de los ayuntamientos y la policía de salubridad la recolección de basura. Los sectores que abarcaban eran: limpia de calles, mercados, escuelas, hospitales, plazas públicas, cárceles etc. ²

El siglo XX es considerado por el surgimiento en desarrollos tecnológicos, científicos y médicos; y ha sido nombrado por mucha gente como la Era Urbana, debido a que se dieron migraciones masivas resultado de un sistema capitalista. Esto sucedió tanto en países industrializados como en países en vías de

¹ Eugenia M. Gutiérrez , Los Residuos Sólidos Peligrosos: ¿ un riesgo sin solución? Ciencias#20, Octubre de 1990 p.31-32

² Artemio de Valle Arispe, Historia de la Ciudad de México, Antología, México 1939, Ed. Pedro Robledo, p. 424 -427

desarrollo, tal es el caso de México. Gran parte de la población que era rural comienza a radicar en ciudades, transformando sus hábitos y costumbres a los de una población completamente urbana. A partir de las últimas décadas debido al crecimiento poblacional y tecnológico se origina un desequilibrio mundial en el medio ambiente.³

Los residuos urbanos de carácter orgánico, desechados de la alimentación, son poco relevantes en comparación con la creación de nuevos productos tales como el vidrio, el papel, el cartón y los plásticos, éstos últimos muy utilizados a nivel industrial debido a la versatilidad para fabricar una infinidad de productos que cubren las necesidades del ser humano. En México un porcentaje cercano al 70% se destina a la producción de envases de PET (tereftalato de polietileno) con respecto a envases fabricados con otro tipo de plásticos, campo que se ha desarrollado enormemente debido a la gran demanda, resultado del consumismo, experimentado por la comercialización, distribución y venta de los productos manufacturados y en el que nos centraremos para el desarrollo de esta tesis.

Preocupados mundialmente por esta situación se implementan, con ayuda de expertos, estrategias, informes, convenios, normas y leyes que ayuden a manejar esta situación. Intervienen organizaciones como el PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente), ONU (Organización de las Naciones Unidas), UNESCO (Organización de las naciones unidas para la educación, la ciencia y la cultura). En México, se promulgan leyes como LFPA (Ley Federal de Protección al Ambiente) posteriormente surge LGEEPA (La Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente).

En cuanto al manejo en México de los residuos sólidos urbanos, en el año de 1940 ya se hablaba de dos situaciones: Primero: reciclar o industrializar la basura por ser uno de los problemas de contaminación del suelo, aire y agua y segundo; que los tiraderos quedaran lo más apartado posible de la ciudad. Es hasta el año 2003

³ Alberto Lenz, El Desarrollo Urbano de México problemas y perspectivas, México 1984, Ed. UNAM, p.13,25,229,231,241

que entra en marcha la ley General de Prevención y Gestión Integral de Residuos Sólidos (LGPGIRS), aprobada en diciembre de 2002. Dicha disposición cuenta con la participación, supervisión, asesoría y evaluación de las secretarías de Obras y Servicios y del Medio Ambiente como SEMARNAT, la Dirección de Servicios Urbanos y la Dirección de Regulación y Gestión Ambiental de Agua, Suelos y Residuos. ⁴ Una de las grandes fallas al respecto es la falta de coordinación por parte de las instituciones involucradas para poder resolver la situación apremiante de un buen manejo y confinamiento de los residuos sólidos urbanos. Datos estadísticos confirman que los recipientes de PET son seguros para envasar bebidas y es por esto que se calcula que en 2007 se utilizaron 16.8 millones de toneladas de PET como envase para bebidas. Si consideramos que para una botella de 2L de refresco se utilizan tan sólo 35 gramos de la resina virgen para fabricarlo, estaríamos hablando de 480 mil millones de botellas, una cifra extraordinaria.

El problema radica en que, según la ONU, cuatro de cada cinco botellas de PET utilizadas van directamente a los basureros. Esto significa que solamente el 20% del PET utilizado se recicla y esto es verdadero para países con alta conciencia ecológica como Alemania (19%). El problema está en países como el nuestro, donde se estima que se recicla del 7% a 9%. Y esto es para la sociedad que más consume refresco en el mundo.⁵

El desarrollo del presente trabajo se enfoca principalmente en el estudio del polímero termoplástico PET (tereftalato de polietileno), se investigan nuevos métodos para reciclaje químico basado en los doce principios que establece la “Química Verde”.

⁴ <http://www.dof.gob.mx>

⁵ <http://www.ciceana.org.mx/contenido.php?cont=407>

La parte experimental de la tesis tiene la finalidad de proponer un proceso de bajo costo, vital para reciclar la resina polimérica.

El proceso se realiza con calentamiento vía microondas que suponemos tiene más ventajas que un calentamiento convencional en cuestión de ahorro en tiempo de reacción y costo energético. Se utilizan dos catalizadores para llevar a cabo la reacción: urea y acetato de zinc, ambos compuestos de baja toxicidad y amigables con el medio ambiente, se escoge el más adecuado, es decir el catalizador con el que se obtenga un porcentaje mayor en conversión de PET.

El PET y sus productos en México



Figura 1. Productos manufacturados con PET en México.
Fuente APREPET A.C.

CAPÍTULO II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.1.-OBJETIVO GENERAL: Cumpliendo con los principios que establece la “Química verde”, determinar experimentalmente el método más eficiente para degradar el PET por glicólisis y obtener una alta conversión de PET (tereftalato de polietileno), comparando dos tipos de calentamiento convencional y microondas y dos catalizadores urea y acetato de zinc.

2.2.-OBJETIVOS PARTICULARES:

- Establecer las variables de control que servirán para diseñar un método experimental favorable.
- Determinar qué tipo de calentamiento ya sea convencional o vía microondas es el adecuado para llevar a cabo el proceso de despolimerización del PET (tereftalato de polietileno) mediante glicólisis con etilenglicol.
- Elegir el catalizador que permita obtener una alta conversión de PET (tereftalato de polietileno) y rendimientos mayores de BHET bis(2-hidroxiethyl) tereftalato.
- Justificar bajo los 12 principios que establece la Química verde, porqué se eligió este método experimental.

2.3.-DEFINICIÓN DEL PROBLEMA:

Existen diversos métodos para reciclar al PET que van desde los más simples como el reciclaje mecánico, hasta los más complejos como el reciclaje químico donde los procesos son costosos, pero que gracias a este último método se puede reciclar al PET en su totalidad para obtener el monómero que lo origina el BHET bis (-2-hidroxietil) tereftalato, y que una vez obteniendo este monómero sirve para volver a fabricar nuevos productos. Se busca por tal motivo un proceso que sea económico y que cumpla con los principios fundamentales de la Química Verde. Para obtener un alto rendimiento de PET se trabaja con dos catalizadores y dos tipos de calentamiento el convencional y vía microondas; determinando además el efecto que tienen sobre la despolimerización del PET.

2.4.-JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

En México existen varias empresas que se dedican a reciclar por métodos primarios o mecánicos el PET y muy pocas empresas, que se dedican a reciclar químicamente la resina para convertirla en otros productos, esto se debe a dos factores muy importantes: el primero, no se tiene la infraestructura ni la tecnología necesaria, el costo es muy elevado para transformar la resina a escala industrial (actualmente empresas de capital extranjero, ya empiezan a contemplar la adquisición de la tecnología necesaria para este proceso) y segundo, se debe a la poca importancia que las autoridades de las entidades municipales y estatales le dan a la contaminación, esto implica el descuido durante varios años de los productores de resinas para envases plásticos, cuya finalidad es la reducción de sus costos de producción, sin contemplar los residuos que se podrían generar en la población, aunado al poco interés del ciudadano mexicano, que al no percatarse de que al consumir cualquier producto contenido en un envase de PET, es

responsable no solo de su contenido, sino del envase que lo porta, esta situación provoca no solo contaminar el ambiente de una sociedad, sino el desperdicio de un material que puede ser reutilizado en la fabricación de diversos productos.

Se debe tomar como ejemplo a los países más desarrollados que actualmente cuentan con tecnologías, normatividades y sobre todo una concientización en su población, en el manejo de residuos, para aprovechar al máximo un material como el PET.

Por tal motivo se investiga un método de reciclaje químico de bajo costo que sea amigable con el medio ambiente y que pueda ser de utilidad para investigaciones posteriores o para cualquier interesado en el impacto ambiental y pensado, porque no, para dar solución a una problemática que hoy en día no ha sido resuelta, en un mercado donde faltan muchas aportaciones para crear oportunidades hacia el desarrollo sustentable de una nación, que cuenta con un insumo potencial de reutilización desperdiciado y evitar así la explotación excesiva de los recursos naturales.

2.5.-PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN:

1) ¿Trabajando experimentalmente con los catalizadores urea y acetato de zinc para la despolimerización del PET qué catalizador es el más adecuado?

2) ¿De qué manera afecta la variación de la concentración del catalizador según sea el caso: urea o acetato de zinc a la reacción de despolimerización del PET al mantener fijo el tiempo?

3) ¿Qué relación existe entre la reacción de glicólisis en el proceso de despolimerización de PET al variar los tiempos de reacción manteniendo fija la concentración de catalizador según sea el caso: urea o acetato de zinc?

4) ¿Qué ventajas ofrece el uso del calentamiento vía microondas para llevar a cabo la reacción de despolimerización del PET en comparación con una reacción por calentamiento convencional?

2.6.-HIPÓTESIS

En la reacción de glicólisis del PET (tereftalato de polietileno) con etilenglicol, la variación de la concentración y el tipo de catalizador urea o acetato de zinc, así como el tiempo y el tipo de calentamiento vía microondas o convencional, son factores importantes para la despolimerización del PET. De ello dependerá la obtención de un porcentaje alto de conversión de PET y de su monómero BHET bis (-2-hidroxietyl) tereftalato precursor del PET.

CAPÍTULO III. GENERALIDADES

3.1. QUÍMICA VERDE A PARTIR DE UNA QUÍMICA TRADICIONAL

La percepción sobre la química adquiere básicamente dos formas: para la gente relacionada con la ciencia y la industria es vista como la solución a los problemas, un medio para desarrollar nuevos productos que beneficien directamente al ser humano. Para el ciudadano común, resulta algo peligroso que debe ser evitado a toda costa. Sin embargo, ninguno de estos dos puntos de vista es completamente correcto, ya que la química involucra todos los aspectos de la transformación de la materia y la energía. Es común que pensar que el desarrollo tecnológico tiene un costo ambiental necesario (Anastas 1998).⁶

Durante la revolución industrial se tenía la visión de que los recursos naturales eran infinitos y que el medio natural debía ser domesticado mediante la tecnología (McDonough 1998).⁷ Por el contrario, durante los últimos años, las cuestiones ambientales comenzaron a tener presencia en la opinión pública, lo que llevó a los gobiernos al reconocimiento del problema y de lo limitado de los recursos. Derivado de esto, se empezó a generar normatividad y con esto se iniciaron los primeros esfuerzos de la industria y la academia para desarrollar nuevos procesos y sustancias de menor toxicidad, con la finalidad de reducir la emisión de contaminantes y dar cumplimiento al marco normativo de reciente creación.

Durante el periodo previo al advenimiento de la legislación se acostumbraba la liberación de los contaminantes en forma directa en el aire, agua y suelo.

Por otro lado, se pensaba que el decremento en la concentración de los contaminantes en el medio era una solución suficiente para reducir los efectos de estas sustancias, lo que es conocido como "la dilución en la solución a la contaminación." (Anastas 1998)

⁶ Anastas, P.T. 1998. Green chemistry, theory and practice. Oxford University Press, New York.

⁷ McDonough, W. 1998. The next industrial revolution. The Atlantic Monthly 282(4): 82-92.

Posteriormente, con el avance en la normatividad y el conocimiento de los mecanismos de acción de los contaminantes en el medio, se generaron límites para la emisión de contaminantes al ambiente. La solución más adecuada para esto parecía ser el uso de equipos de control de emisiones que sirvieran como barreras para cumplir con los requerimientos de la ley.

Finalmente, con la elaboración de la ley de la prevención de la contaminación de los Estados Unidos de América en 1990, se comenzaron a buscar diferentes medios para prevenir la generación de contaminantes, entre ellos podemos mencionar controles de ingeniería, control de inventarios, optimización de procesos y el desarrollo de la Química Verde.

3.1.1. Ciclo de vida de los productos químicos

El concepto de ciclo de vida se introdujo para evaluar los atributos ambientales de los productos químicos, y considera cinco etapas básicas: premanufactura, manufactura, envío del producto, uso y fin de su vida útil. El resultado real de esto es contar con productos ambientalmente superiores, pero sin que se violen las normas de producto (Graedel 1999).⁸ El reto para los profesionales de la química sería entonces el desarrollo de nuevos productos, procesos y servicios que cumplan con los requerimientos sociales, económicos y ambientales. Para esto se requiere reducir el consumo de materiales y energía en los procesos, minimizar la emisión al ambiente de sustancias químicas peligrosas, maximizar el uso de recursos renovables y extender la durabilidad y el reciclaje de los productos (Clark 1999).⁹

⁸ Graedel, T. 1999. Green chemistry in an industrial ecology context. *Journal of Green Chemistry* 1(5): G126-G128.

⁹ Clark, J.H. 1999. Green chemistry: challenges and opportunities. *Journal of Green Chemistry* 1(1): 1-8.

CICLO DE VIDA DE LAS SUSTANCIAS QUÍMICAS



Figura 2 .Ciclo de vida de sustancias químicas

3.1.2. Costo de los residuos

Generalmente, dentro del costo de manufactura de un producto se tiene considerado el costo de las materias primas, así como el de tratamiento y disposición de los residuos. Tomando en cuenta que entre más peligroso es un residuo, más caro es el disponer de éste de manera adecuada. Es necesario tomar acciones para prevenir estos gastos desde el diseño mismo de los procesos utilizando los principios de la Química Verde (Anastas 1998).



Figura 3. El costo de los residuos
Fuente Clark 1999

3.1.3. Los doce principios de la Química Verde

La Química Verde propone el desarrollo de las metodologías para modificar la naturaleza intrínseca de los productos o procesos con la finalidad de reducir los riesgos que estos involucren tanto para el ambiente como para la salud humana.

Para comprender mejor esto, se enlistan a continuación sus doce principios:

- 1. *Prevención***
- 2. *Economía de átomos***
- 3. *Productos químicos intermedios menos tóxicos***
- 4. *Productos finales más seguros***
- 5. *Reducción del uso de sustancias auxiliares***
- 6. *Reducción del consumo energético***
- 7. *Uso de materias primas renovables***
- 8. *Reducción de residuos innecesarios***
- 9. *Uso de catalizadores***
- 10. *Diseño para la degradación***
- 11. *Desarrollo de tecnologías analíticas para la monitoreo en tiempo real***
- 12. *Minimización del riesgo de accidentes químicos***

1. Es preferible evitar la generación de un residuo que tratarlo o limpiarlo una vez formado.
2. Se deben desarrollar métodos que maximicen la incorporación de todos los materiales de un proceso en el producto final.
3. Cuando sea posible, se deben diseñar sustancias químicas que sean de baja o nula toxicidad para el ambiente o los seres humanos.
4. Las sustancias químicas se deben diseñar de manera que sean eficientes al mismo tiempo que tengan baja peligrosidad.
5. El uso de sustancias auxiliares (solventes, agentes de separación, etc.) debe ser evitado cuando sea posible y cuando no, se deben utilizar sustancias inocuas.

6. Se deben analizar, y de ser posible reducir, los requerimientos de energía dependiendo de sus impactos ambientales y económicos. Son preferibles los procesos a temperatura y presión atmosférica.
7. Las materias primas deben ser preferentemente renovables.
8. Cuando sea posible se debe evitar la derivatización innecesaria (protección /desprotección, modificaciones temporales de procesos físico -químicos, etc.).
9. El uso de catalizadores es preferible al uso estequiométrico de sustancias químicas.
10. Los productos químicos deben diseñarse para que al final de su vida útil no persistan en el ambiente y formen productos de degradación inocuos.
11. Es necesario el desarrollo de metodologías analíticas que permitan el monitoreo continuo de los procesos para verificar y controlar la formación de sustancias peligrosas.
12. Las sustancias utilizadas en los procesos químicos se deben seleccionar de manera que se minimice el potencial de ocurrencia de accidentes químicos (como explosiones e incendios).

3.1.4. Química Verde en México

En nuestro país se han realizado diversas actividades para el desarrollo de tecnología, así como para la optimización de procesos mediante el uso de sustancias químicas amigables con el ambiente, tanto por instituciones de investigación públicas como privadas, motivadas principalmente por incentivos económicos que se dan a través de los programas del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

En el sector industrial también se han desarrollado programas para la mejora de procesos o sustitución de sustancias peligrosas, con la finalidad de reducir la generación de residuos peligrosos, mejorar el rendimiento de los procesos,

eliminar gastos por el manejo de residuos y optimización del consumo de materias primas.

Existen concursos anuales para las empresas que quieran participar con el fin de incentivar la investigación y el desarrollo de energías limpias. Ésto se hace a partir de organizaciones extranjeras junto con la Embajada de Estados Unidos en México. Green Momentum, es uno de los organizadores del concurso, mientras que el denominado Cleantech Challenge México convoca a las empresas a presentar las tecnologías más innovadoras, han llegado a participar hasta 64 empresas de la república mexicana. Este certamen es un ejemplo de cooperación binacional entre México y Estados Unidos, que busca tender un puente binacional para emprendedores que permita vincular a ambos países en materia de energías limpias y, de paso, abrir mercados en los dos lados de la frontera.¹⁰

Algunas empresas mexicanas entre muchas más que trabajan con Química verde son:

AGROCONSAC

Power Tad de México S.A. de C.V.

Biofase plástico sustentable

Concreto Ecológico de México S.A de C.V

LUMINNOVA ecotecnología lumínica

¹⁰[http:// www.cleantechchallenge.org](http://www.cleantechchallenge.org)

De los principales esfuerzos realizados en México cabe destacar los siguientes:

1) *Química en Microescala*

El uso de microescala en la enseñanza de la química es una técnica que se basa en el respeto al medio ambiente, en la prevención de la contaminación acompañada por el uso de material pequeño de vidrio, la significativa reducción de reactivos (usando cantidades de micro/mililitros y miligramos) y, por consiguiente, de desechos. Es importante destacar que la microescala se ha implementado sin comprometer los estándares en educación ni el rigor analítico y sus técnicas son "amigables" con las aplicaciones industriales.

Entre sus grandes ventajas podemos mencionar la disminución en el riesgo de accidentes en el laboratorio, debido a la reducción de cantidades de reactivos utilizadas. Además, al acortarse los costos de operación en el laboratorio, permite ampliar las alternativas de reactivos a utilizar. También, admite sustituciones que favorecen la realización de reacciones en condiciones más suaves.

La Facultad de Química UNAM desde el año 1994 trabaja con técnicas a microescala .¹¹

¹¹ http://depa.fquim.unam.mx/sie/Documentos/Quimica_verde_y_microescla.pdf

2) Mesa Redonda para la Prevención de la Contaminación en México/Centro Mexicano para la Producción Más Limpia.

Una de las formas más exitosas para promover la introducción de estrategias de prevención de la contaminación en la gestión ambiental, así como de sus prácticas en las actividades económicas de los países han sido, sin lugar a dudas, la organización de mesas redondas de prevención de la contaminación (MRPCM 2004).

La Mesa Redonda de Prevención de la Contaminación en México (MRPCM) es una organización que difunde y promueve el concepto de PC (prevención de la contaminación); sus objetivos, estrategias, acciones, herramientas y beneficios de la implantación de la PC en el sector industrial y de servicios. Por medio de la vinculación y trabajo conjunto de estos y otros sectores involucrados como el académico, de investigación, de consultoría, gubernamental, no gubernamental y financiero, con el fin de lograr un desarrollo sustentable en México. Así mismo busca establecer un vínculo a mediano plazo con las mesas redondas de los Estados Unidos y Canadá, lo cual permitirá en un futuro cercano, avances y mejoras en la situación ambiental de la región de América del Norte (MRPCM 2004).

En este marco se establecieron cinco grupos de trabajo integrados por personas de los ámbitos académico, gubernamental, industrial y de servicios, entre otros, quienes trabajan en conjunto con las instituciones participantes para cumplir los objetivos de la Mesa Redonda.¹²

¹² MRPCM 2004. Mesa Redonda para la Prevención de la Contaminación en México. Casos de éxito. www.pcmexico.org/mrpcespanol/casos/doctos/casos.html.

3.2. LAS MICROONDAS

FUNDAMENTO TEÓRICO

La radiación por microondas es una forma de energía electromagnética situada en el rango de frecuencias (300 - 300.000 MHz) correspondiente a una longitud de onda en el rango de (1mm - 1m) dentro del espectro electromagnético.

Al incidir sobre un cuerpo la radiación de tipo microondas, se ve afectada la rotación de las moléculas de la sustancia que lo forma, mientras que su estructura molecular se mantiene inalterable. La energía de microondas consiste en un campo eléctrico y un campo magnético, aunque solamente el campo eléctrico transfiere energía en forma de calor a la sustancia con la que dicha radiación entra en contacto.¹³

3.2.1. ¿QUÉ ES UNA ONDA?

Una onda consiste en la propagación de una perturbación de alguna propiedad de un medio, por ejemplo, campo eléctrico o campo magnético, implicando un transporte de energía sin transporte de materia. El medio perturbado puede ser: aire, agua, un trozo de metal (material) e incluso, inmaterial como el vacío.

Una vibración puede definir las características necesarias y suficientes que caracterizan un fenómeno como onda. En una onda, la energía de una vibración se va alejando de la fuente en forma de una perturbación que se propaga en el medio circundante.

Existen distintos tipos de ondas, según su medio de propagación, su dirección y su periodicidad. Sin embargo, esta noción es problemática en casos como una onda estacionaria (por ejemplo, una onda en una cuerda bajo ciertas condiciones)

¹³ <http://www.tecnicaindustrial.es/tiadmin/numeros/66/75/a75.pdf>

donde la transferencia de energía se propaga en ambas direcciones por igual, o para ondas electromagnéticas/luminosas en el vacío, donde el concepto de medio no puede ser aplicado.¹⁴

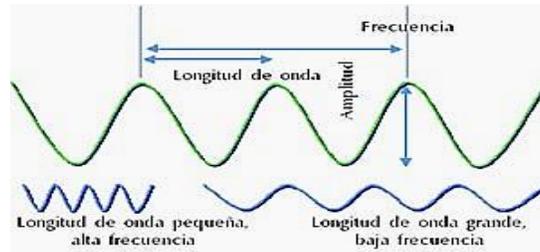


Figura 4 .Representación gráfica de una onda

3.2.2. ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS

Son aquellas ondas que no necesitan un medio material para propagarse. Incluyen, entre otras, la luz visible y las ondas de radio, televisión y telefonía.

Todas se propagan en el vacío a una velocidad constante, muy alta (300 000 km/s) pero no infinita. Gracias a ello podemos observar la luz emitida por una estrella lejana hace tanto tiempo que quizás esa estrella haya desaparecido ya, o enterarnos de un suceso que ocurre a miles de kilómetros prácticamente en el instante de producirse.

Las ondas electromagnéticas se propagan mediante una oscilación de campos eléctricos y magnéticos.

¹⁴ French, A.P. (1971). Vibrations and Waves (M.I.T. Introductory physics series). Nelson Thornes. ISBN 0-393-09936-9.

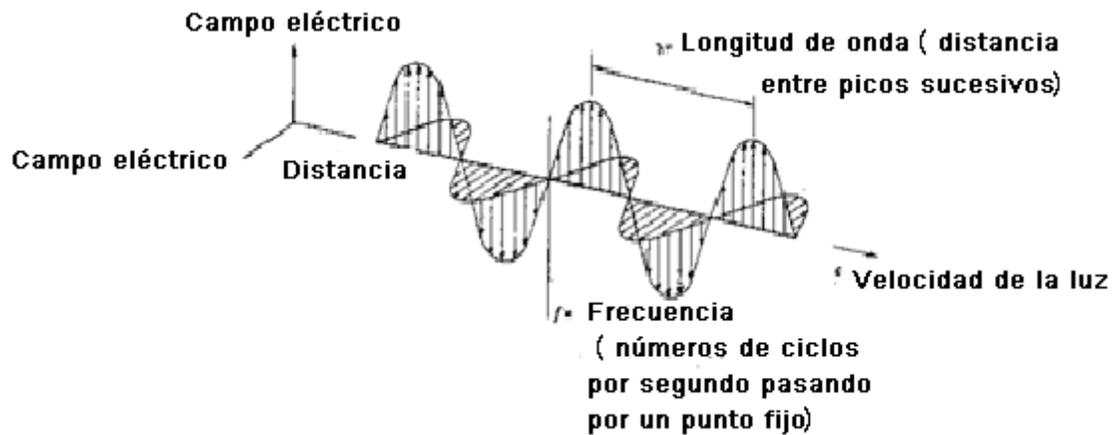


Figura 5. Onda electromagnética

3.2.3. LAS MICROONDAS

Son todas las ondas electromagnéticas que se encuentran en un rango de oscilación entre 300 MHz y 300 GHz y que poseen una longitud de onda de entre 1m y 1mm. Este rango de ondas se encuentra en las bandas de radiofrecuencia entre las UHF (ultra-high frequency - frecuencia ultra alta) 0,3–3 GHz, SHF (super-high frequency - frecuencia súper alta) 3–30 GHz y EHF (extremely-high frequency - frecuencia extremadamente alta) 30–300 GHz.

Estas ondas fueron anunciadas por James Clerk Maxwell en 1864 y fueron estudiadas y demostradas por el físico Heinrich Rudolf Hertz en 1888.

Los dispositivos basados en tubos de vacío operan teniendo en cuenta el movimiento balístico de un electrón en el vacío bajo la influencia de campos eléctricos o magnéticos, entre los que se incluyen el magnetrón, el klistrón y el girotrón.

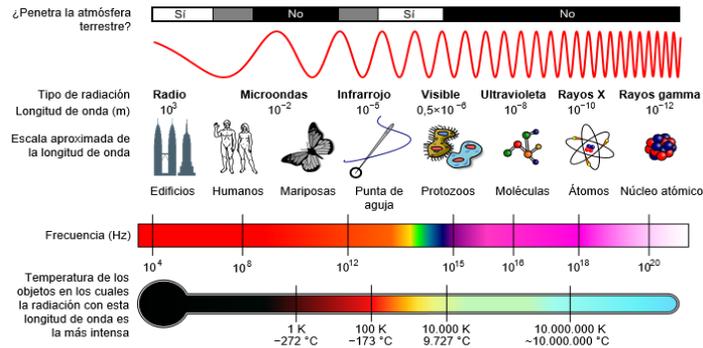


Figura 6. Espectro electromagnético

3.2.4. HORNO DE MICROONDAS Y SU FUNCIONAMIENTO

3.2.4.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Alrededor de 1946 el doctor Percy Spencer, ingeniero de la Raytheon Corporation en un concurso de proyectos de investigación se encontraba probando un nuevo tubo al vacío (magnetron) cuando observó que un chocolate en su bolsillo se había derretido, al ver esto pensó que la barra de chocolate había sido afectada por las ondas y decidió hacer otro experimento. Esta vez colocó semillas de maíz cerca del tubo y se alejó un poco, en pocos segundos vio como el maíz se movía, se cocía e hinchaba y saltaba esparciéndose por todo el laboratorio.

Esto lo llevó a realizar más experimentos (con huevos de gallina) junto a sus colegas, para él era un hecho que debía seguir estudiando, Spencer se iluminó

con una lógica conclusión científica: “lo acaecido a la barra de chocolate, a las palomitas de maíz y ahora al huevo, podía atribuirse a la exposición de baja energía de las microondas. Y si se podía cocinar tan rápidamente un huevo, ¿por qué no probar con otros alimentos?”. Así comenzó la experimentación, después agregó la caja metálica que mantendría las ondas dentro creando un campo electromagnético de mayor densidad. Spencer vio como cuando se le colocaba alimentos la temperatura del alimento aumentaba rápidamente. El doctor Spencer había inventado lo que iba a revolucionar la forma de cocinar y sentaba las bases de una industria multimillonaria: el horno de microondas.

A partir de ese momento Spencer se dedicó a ampliar su descubrimiento, para hacerlo práctico y de esta forma aseguró su comercialización. Los primeros hornos tuvieron poco éxito en el mercado sin embargo, mejora tras mejora, llegó a ser el horno de microondas que conocemos hoy en día.¹⁵

3.2.4.2. PARTES Y FUNCIONAMIENTO DE UN HORNO MICROONDAS

Un sistema de calentamiento por microondas está compuesto fundamentalmente por un generador de microondas, un aplicador o cavidad resonante de microondas donde se introduce el material a procesar, y un tramo de guía de ondas que conecta el generador con la cavidad. Se emplean guías de onda dado que la señal transportada es una portadora de alta potencia.

El generador habitual en las aplicaciones de calentamiento es el magnetrón, un dispositivo que permite elevar la potencia a frecuencia de microondas (figura 8).

La cavidad de un microondas es metálica y puede presentar una geometría de fabricación rectangular o cilíndrica.

¹⁵ http://es.wikipedia.org/wiki/Horno_de_microondas

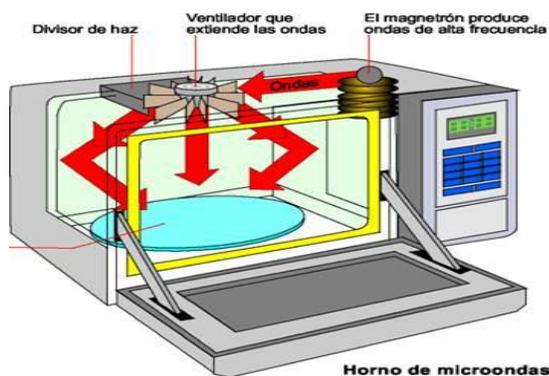


Figura 7. Horno de microondas

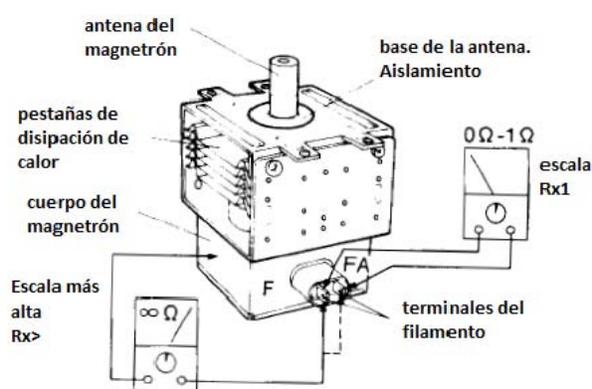


Figura 8. Magnetron

Adicionalmente, el sistema puede incorporar otros dispositivos como un circulador y una carga de agua, con el fin de evitar que las posibles reflexiones debidas a la desadaptación entre guía y cavidad puedan afectar al magnetrón, o se utilizan elementos móviles en el interior de la cavidad que bien desplacen el producto por ejemplo, platos giratorios que modifican las condiciones de contorno de la cavidad y provocan la excitación de distintos modos electromagnéticos en función del tiempo.

Los equipos de microondas requieren un sistema de ventilación, otros microondas para evitar una reducción en la velocidad de secado, cuentan con equipos de vacío que reducen la presión generada por el vapor de agua que sale del material que está siendo secado.

3.2.4.3. MECANISMO DE CALENTAMIENTO VÍA MICROONDAS.

Mientras que en un proceso convencional, por ejemplo empleando un baño de aceite, el calentamiento es dirigido a través de la sustancia pasando primeramente a través de las paredes del recipiente para finalmente llegar al disolvente y los reactivos, en el caso de la radiación microondas el acoplamiento con las moléculas se lleva a cabo directamente en el interior del medio, que puede ser un alimento, una disolución acuosa, o por extensión un determinado medio de reacción.

Dado que el proceso no es dependiente de la conductividad térmica del recipiente del material, el resultado es un supercalentamiento localizado de forma instantánea. Los dos mecanismos de transferencia de energía de la radiación microondas para conseguir el calentamiento de la muestra son la rotación dipolar y la conducción iónica.

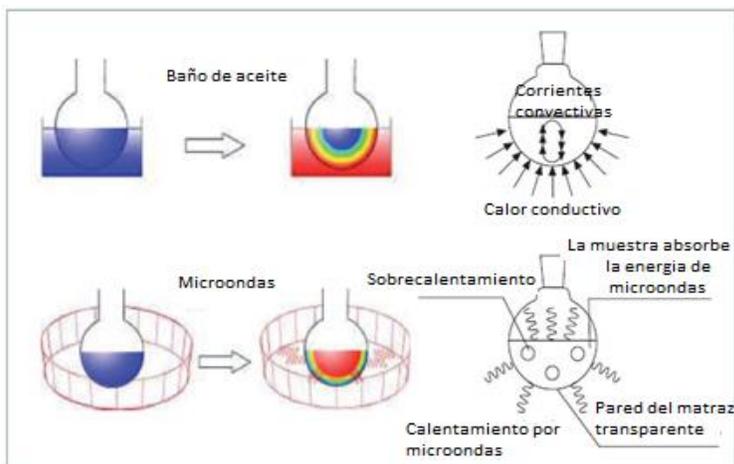


Figura 9. Mecanismos de calentamiento de una sustancia en contacto con la radiación por microondas y otra por calentamiento convencional.

Desde hace muchos años se conoce la posibilidad de calentar materiales mediante la aplicación de ondas electromagnéticas en la banda de microondas (2.45 GHz).. El origen de este calentamiento nace de la interacción del campo eléctrico con las moléculas o partículas que tienen una distribución de carga no nula, desplazándolas de lugar (fenómeno de conducción),o bien haciéndolas girar alrededor de su posición de equilibrio (fenómeno de polarización). Cuando el campo eléctrico cambia de dirección muy rápidamente, las partículas y moléculas intentan seguir estos cambios, desplazándose de un lado a otro del material, girando sobre sí mismas (ver figura 10). Estos movimientos provocan fricciones que generan calor en el interior del material.¹⁶

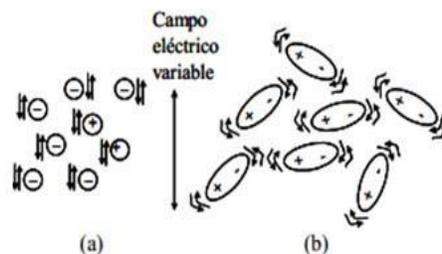


Figura 10. Efecto molecular en la interacción del campo eléctrico con la materia:
a) redistribución de la carga, b) redistribución dipolar.

Algunas sustancias presentes en los alimentos absorben la energía de las microondas en un proceso llamado calentamiento dieléctrico.

Las moléculas de otros materiales que no son polares, como la madera seca, la porcelana, la cerámica, el vidrio, entre otros, no se calientan como el agua, ya que no poseen la característica de tener facilidad de movimiento en sus moléculas (fricción).

Muchas moléculas (como las de agua) son bipolares, lo que significa que tienen una carga positiva parcial en un extremo y una carga negativa parcial en el otro, y por tanto giran en su intento de alinearse con el campo eléctrico alterno de las microondas.

Al rotar, las moléculas chocan con otras y las ponen en movimiento, dispersando

¹⁶ A.C. Metaxas, and R.J. Meredith, Industrial Microwave Heating. London: Peter Peregrinus Ltd., 1983

así la energía. Esta energía, cuando se dispersa como vibración molecular en sólidos y líquidos (tanto como energía potencial y como energía cinética de los átomos), lo hace en forma de calor.

El calentamiento por microondas puede provocar un exceso de calentamiento en algunos materiales con baja conductividad térmica, que también tienen constantes dieléctricas que aumentan con la temperatura.

La energía de microondas posee un bajo contenido energético en sus fotones (0.03 kcal/mol), al ser comparada con la energía de los enlaces químicos, que va de un intervalo de 20 a 80 kcal/mol se considera relativamente baja, en consecuencia, las microondas no podrían afectar directamente la estructura molecular. Por lo tanto, el efecto de la excitación de las moléculas por las microondas es puramente incremento de la energía cinética. Las microondas no contienen suficiente energía para provocar cambios químicos en los compuestos por ionización y se consideran como una radiación no ionizante.

Para lograr el efecto de las microondas, estas deben acoplarse directamente con las moléculas de la sustancia en exposición, llegando así a un rápido incremento de la temperatura. El resultado de esto es un calentamiento instantáneo de cualquier material que presente conducción iónica o rotación bipolar, que son los dos mecanismos fundamentales para la transferencia de energía de microondas hacia la materia. La rotación bipolar hace referencia a una interacción y las moléculas o especies polares intentan alinearse con la rapidez cambiante de dicho campo eléctrico, el movimiento y fricción entre las moléculas origina la transferencia de energía que se convierte en calor. La habilidad de acoplamiento está relacionada con la polaridad de las moléculas y su capacidad de alineamiento. La segunda forma de transferir esta energía es por conducción iónica; si existen especies iónicas o iones libres presentes en la sustancia, el campo eléctrico generará movimiento iónico cuando las moléculas intenten orientarse con el campo, causando así un rápido calentamiento. Esta forma de transferir energía ofrece una marcada ventaja sobre el calentamiento convencional, cabe mencionar que la conductividad térmica no es absolutamente necesaria para el calentamiento con microondas porque este es un proceso de

calentamiento volumétrico. Se puede considerar que las microondas provocan un calentamiento dieléctrico sobre compuestos con momento dipolo diferente de cero.

3.2.4.4. ROTACIÓN DIPOLAR.

La rotación dipolar es una interacción en donde las moléculas polares intentan alinearse sobre sí mismas a medida que el campo eléctrico de la radiación microondas cambia. El movimiento rotacional de la molécula intenta orientarse en la dirección del campo, consiguiendo de esta forma una transferencia de energía.

3.2.4.5. CONDUCCIÓN IÓNICA.

La conducción iónica se da cuando hay especies iónicas libres o iones libres presentes en la disolución. El campo eléctrico genera un movimiento iónico mediante el cual las especies intentan orientarse al cambio del campo eléctrico de la radiación microondas, y de forma análoga a la rotación dipolar se produce un supercalentamiento.

La temperatura de la sustancia también afecta a la conductividad iónica, dado que la temperatura incrementa y la transferencia de energía llega a ser más eficiente.

La radiación microondas no afecta a la energía de activación, pero proporciona la suficiente energía (casi de forma instantánea) para superar esta barrera y completar la reacción más rápidamente y con un mayor rendimiento respecto a los métodos de calentamiento convencionales.¹⁷

¹⁷ <http://www.tecnicaindustrial.es/tiadmin/numeros/66/75/a75>

3.2.4.6. CALENTAMIENTO VOLUMÉTRICO

El calentamiento volumétrico es aquel donde el campo electromagnético se acopla muy bien con la humedad que está distribuida por todo el volumen del material húmedo, como resultado directo del alto valor del factor de pérdida dieléctrica del agua. El vapor generado provoca un gradiente de presión que ayuda al proceso de secado, empujando al vapor de agua hacia la superficie. A diferencia del calentamiento convencional donde es necesario transportar el calor desde la superficie de secado hasta la capa interna húmeda. Otro fenómeno que se puede presentar es el calentamiento selectivo que se logra con la presencia de un componente dieléctrico dentro de una mezcla y es suficiente para generar calor y transferirlo a toda la mezcla, provocando un calentamiento volumétrico. En este tipo de calentamiento el gradiente de temperatura corre inversamente a la del calentamiento convencional. El calentamiento convencional emplea la aplicación de energía sobre la superficie y ésta es transportada al interior del material por conducción y para obtener el secado. La fuerza impulsora será la diferencial de presión parcial entre la superficie del producto y el aire (ΔP_{H_2O}), mientras que en las microondas se tiene esa misma fuerza impulsora acoplada con la diferencial de temperatura entre el material y el aire (ΔT)¹⁸

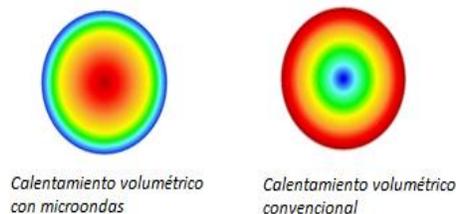


Figura 11. Diferencia de calentamiento volumétrico

¹⁸ Constant T, Perré P, Moyne C. Drying with Internal Heat Generation: Theoretical Aspects and Application to Microwave Heating. AIChE J. 1996; 42(2): 359-368.

3.2.4.7. CONSTANTE DIELECTRICA

Distintos materiales se comportan de forma diferente en presencia de las microondas. El comportamiento es descrito en términos de la constante dieléctrica. Si la polarización es muy baja (parte real de la constante dieléctrica), el proceso solo produce una diferencia de carga sin el calentamiento del material, pero si es alta, el producto se calienta rápidamente. Este proceso es expresado como la parte imaginaria de la constante dieléctrica referida como el factor de pérdida dieléctrica.

El grado de conversión de energía electromagnética en calor es dependiente de la permisividad ϵ^* número complejo, con una parte real y otra imaginaria.

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$$

La constante dieléctrica representa la habilidad de un material para polarizarse por efecto de un campo externo y proporciona una medición de la densidad energética de las microondas, y se expresa frecuentemente relativo a la permisividad en el vacío.

$$\epsilon' = \epsilon_r \epsilon_0$$

Mientras el factor de pérdida cuantifica la eficiencia en que la energía electromagnética se convierte en calor. En ocasiones se presentan pérdidas por efecto de inducción eléctrica (contribución de la conductividad eléctrica para generar calor), y se emplea entonces la tangente de pérdida ($\tan \delta$) para tener en cuenta dichas pérdidas.

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

El valor de $\tan \delta$ es fácilmente relacionado con la capacidad de calentamiento de los materiales, entre más alto mejor, mientras que materiales con factor de pérdida bajo se comportan como materiales reflejantes o transparentes. La aplicación inmediata es que cuando se lleva a cabo una reacción el calentamiento será más rápido en solventes con tangentes de pérdida altas, que en solventes no absorbentes.

La conversión de la energía electromagnética en energía térmica es realizada por las características electromagnéticas del material. Generalmente, cuando una frecuencia es utilizada para el proceso de calentamiento y las características de la dependencia de temperatura no se conocen, se puede obtener con base al comportamiento del material mismo.¹⁹

El factor de pérdida cambia con la temperatura del producto, y está relacionado con la frecuencia de relajación de los materiales.

Esta frecuencia de relajación se refiere al tiempo para que se absorba la energía y se emita por efecto del campo eléctrico. La frecuencia se incrementa con la temperatura de los materiales, y entonces la cantidad de energía convertida en calor por cada ciclo de rotación del dipolo, será óptima cuando la frecuencia de las microondas coincida con la frecuencia de relajación y en consecuencia la cantidad de microondas absorbidas por el material así como el factor de pérdida será diferente con la temperatura del material.

Para el agua su frecuencia de relajación es mayor que la frecuencia de las microondas, conforme se incrementa la temperatura se aleja todavía más de la frecuencia de las microondas, resultando en una menor absorción de la energía de las microondas. En cambio para moléculas grandes a temperaturas bajas su frecuencia de relajación es menor que la frecuencia de las microondas, pero conforme se incrementa su temperatura aumenta su frecuencia y se acerca a las microonda por lo que su absorción de energía de microondas se incrementa resultando en un mayor calentamiento.

Los materiales no polares (ejemplo; aire, teflón, cuarzo, vidrio) no pueden convertir la energía de microondas en calor. Las microondas pasan a través de estos materiales y no se debilitan. Sin embargo, existe literatura que apoya que un amplio número de plásticos incluyendo el PVC, rayón, nylon, PET y poliestireno pueden absorber las microondas.

La interacción entre los materiales inorgánicos y las microondas normalmente es

¹⁹ C, Mason T.J. Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. Chem. Eng. Process. 2010;(49):885–900.

muy débil. Los líquidos con enlaces covalentes no polares (llamados homopolares) no interactúan con las microondas porque no tienen momento dipolar, mientras que para la interacción entre los líquidos polares y microondas es particularmente fuerte.

La pérdida del factor dieléctrico de una mezcla homogénea puede ser calculada desde los dos factores de la sustancia pura.

Con respecto a la distancia de penetración de las microondas en el material, las medidas pueden ser de varios centímetros hasta varios metros, esto dependerá del contenido de humedad que contenga el material.^{20,21}

La modificación de las propiedades dieléctricas afecta la profundidad a la cual la energía de las microondas es disipada, por ejemplo el grosor de la capa que va a ser calentada y que se conoce como profundidad de penetración.

Para cada material la constante dieléctrica y la pérdida dieléctrica determina la profundidad de penetración de las microondas y la cantidad de energía absorbida efectivamente en el material.

3.2.5. VENTAJAS DE CALENTAMIENTO CON MICROONDAS

El mecanismo de acción de las microondas demuestra ampliamente su versatilidad en distintas áreas de investigación. La principal ventaja de las microondas está identificada en la reducción de los tiempos de proceso y en la calidad del producto final, sobre todo cuando se compara contra el calentamiento convencional.

²⁰ Metaxas AC, Meredith RJ. Industrial Microwave Heating. IET (The Institution of Engineering and Technology), London. 1986.

²¹ Kraszewski A. Prediction of the Dielectric Properties of a Two-Phase-Mixture, J. Micro. Power. 1977; 12(3): 215-222.

Las ventajas prácticas de la aplicación industrial con calentamiento vía microondas se pueden resumir en la lista que se menciona a continuación:

1. Tiene lugar un mecanismo de transferencia de energía en lugar de transferencia de calor, con las correspondientes ventajas económico-ecológicas.
2. Se produce un calentamiento selectivo y orientado del material.
3. El calentamiento es rápido, ya que se alcanzan mayores temperaturas, y por consiguiente velocidades de reacción más elevadas.
4. El calentamiento afecta directamente a las moléculas, lo que asegura una reducción de las reacciones secundarias, la síntesis de productos más puros y, por tanto, rendimientos más altos.
5. Los efectos térmicos son reversibles, ya que el calentamiento empieza desde el interior del material, lo que permite que la radiación de microondas presente una mejor eficiencia que los métodos de calentamiento convencionales.
6. Los líquidos iónicos solubles en agua absorben la radiación de microondas de forma muy efectiva y, por consiguiente, reacciones basadas en este tipo de sustancias pueden ser calentadas rápidamente mediante la radiación de microondas.
7. El calentamiento por radiación microondas resulta una eficaz vía alternativa a los métodos convencionales respecto al ahorro energético, mejor rendimiento de las reacciones y mayor pureza de los productos. Este proceso representa un sistema basado en la química verde adaptado a la sostenibilidad del medio ambiente.
8. Se utiliza menor cantidad de solventes para llevar a cabo las reacciones.

3.2.6. PRINCIPALES DIFERENCIAS ENTRE CALENTAMIENTO POR MICROONDAS Y CONVENCIONAL.

Calentamiento con microondas	Calentamiento convencional
El calentamiento se produce directamente dentro de la mezcla, es más homogéneo	El calentamiento se produce de la superficie hacia el interior, es menos homogéneo
No se requiere contacto físico con el contenedor.	El contenedor debe estar en contacto con la mezcla para provocar el calentamiento
Las ondas electromagnéticas provocan el calentamiento.	El calentamiento requiere una fuente térmica
El calentamiento es dieléctrico, volumétrico y selectivo.	El calentamiento es por conducción
Se calienta la mezcla mientras que el contenedor provoca pérdida de calor.	La transferencia de energía va del contenedor hacia la mezcla
Existe un calentamiento específico sobre moléculas con dipolo.	Los componentes de la mezcla se calientan por igual
La velocidad de calentamiento es mayor	La velocidad de calentamiento es menor
Se pueden obtener sobrecalentamientos	La temperatura máxima está limitada por el punto de ebullición de la mezcla
Tiempos de reacción más cortos	Tiempos de reacción grandes
Rendimiento alto	Rendimiento bajo
Menos productos secundarios	Productos secundarios altos
No requiere necesariamente un solvente para llevar a cabo la reacción	Difícil de realizar la reacción sin solvente
Amigable con el medio ambiente	Poco amigable con el medio ambiente
Mayor eficiencia y mayor eliminación de humedad	Menor eficiencia y baja eliminación de humedad

Tabla 1. Comparación entre el calentamiento convencional y por microondas ^{22,23,24,25}

²² Dwivedi S, Dubey R, Dwivedi A, Kaul S, Gupta P. Microwave Synthesis: A recent advancements in the field of synthetic chemistry. Chem Inform. 2010; (22):10-14.

²³ Sosnik A, Gotelli G, Abraham G. Microwave-assisted polymer synthesis (MAPS) as a tool in biomaterials science: How new and how powerful. Prog Polym Sci. 2011. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.12.001.

²⁴ C, Mason TJ. Microwave and ultrasonic processing: Now arealistic option for industry. Chem. Eng. Process. 2010; (49):885-900.

²⁵ Solanki HK, Prajapati VD, Jani GK. Microwave technology a potential tool in Pharmaceutical Science. Int. J. PharmTech. Res. 2010; 2(3):1754-1761.

3.2.7. LAS MICROONDAS EN LOS PROCESOS QUÍMICOS

Las aplicaciones de las microondas están creciendo en el área industrial. En síntesis orgánica se emplean como fuente de calor, al proporcionar la energía para cruzar la barrera energética y completar una reacción, provocando que muchos químicos cambien el calentamiento tradicional por las microondas. Se menciona el secado como una de las aplicaciones de las microondas a nivel industrial. Se plantean algunas aplicaciones particulares del uso de las microondas en el sector farmacéutico. Cada día se aplican más las microondas como una herramienta que ha abierto nuevas posibilidades de síntesis dando lugar a técnicas como MAOS (síntesis orgánica asistida por microondas), MAOS en fase sólida y MAPS (síntesis de polímeros orgánicos asistidos con microondas). El empleo de microondas en la industria farmacéutica está enfocado principalmente a la evaluación de productos farmacéuticos y a la utilización de modelos matemáticos que sirvan para acelerar y mejorar el proceso de secado. La combinación de microondas y vacío es la metodología con mayores aplicaciones, presenta un conocimiento cada vez más profundo del comportamiento de los equipos y avances importantes respecto a la seguridad en el manejo de esta tecnología. Las aplicaciones alternativas de las microondas siguen apareciendo para la modificación de la liberación de fármacos, control de la liberación e incluso en la fabricación y purificación de nanotubos con el objetivo de obtener materiales para usos biomédicos.²⁶

Finalmente la accesibilidad a esta tecnología incluso a escala industrial cada vez es mayor por lo que sus costos son competitivos con las tecnologías disponibles actualmente en el mercado.

El riesgo más imperceptible al usar equipos de microondas es la formación de áreas sobrecalentadas, por el impacto que pueden tener sobre la estabilidad del producto. Un criterio importante para seleccionar excipientes a utilizar con microondas es aquel que presente la mejor uniformidad de temperatura durante la exposición a las microondas.

²⁶ Foldvari M, Bagonluri M. Carbon nanotubes as functional excipients for nanomedicines: I. Pharmaceutical properties. *Nanomedicine: Nanotech. Biol. Med.* 2008; (4):173–182.

En la medida que se conozca más esta tecnología se irá incorporando en mayor número de procesos farmacéuticos y traerá beneficios en estabilidad, costo y producción de productos. El manejo de las microondas requiere aun la incorporación de sistemas de retroalimentación que aseguren un control de la temperatura de la muestra y eviten la aparición de zonas con alto calentamiento (hot spots), o daño a la calidad del producto. Intentos para mejorar este control se han hecho mediante curvas de potencia –tiempo y curvas de potencia-humedad.²⁷

Estas son algunas áreas con aplicación de calentamiento por microondas:

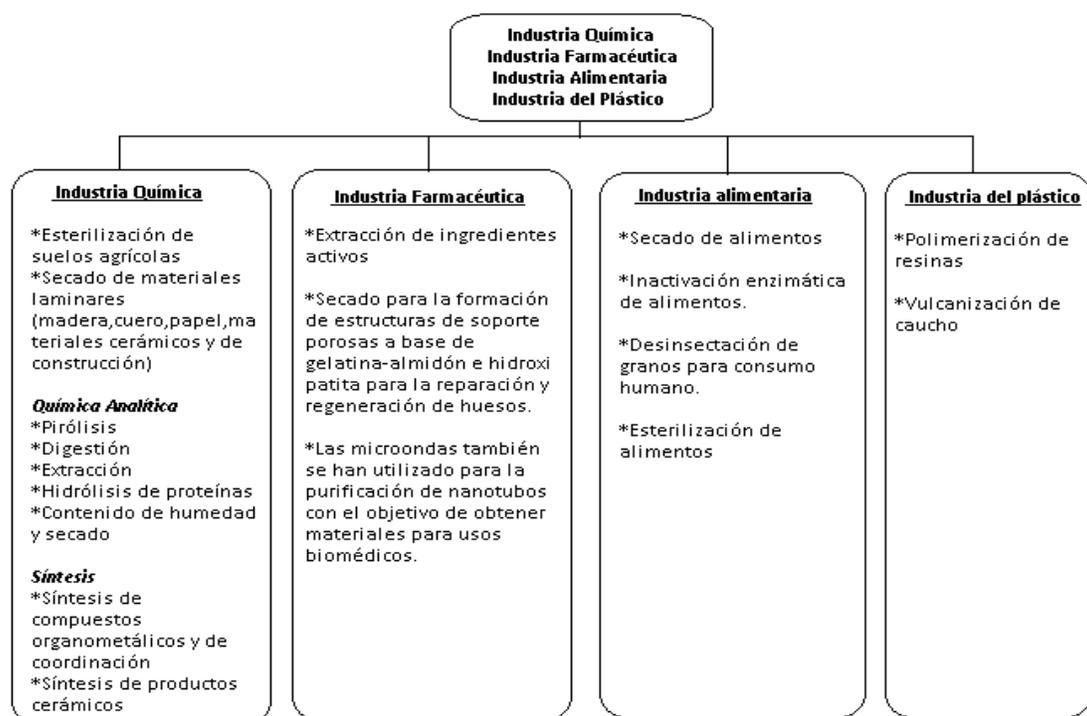


Figura 12. Esquema de algunas aplicaciones de las microondas^{28,29,30}

²⁷ Zhenfeng L, Raghavan GSV, Orsay V. Temperature and power control in microwave drying. J. Food Eng. 2010;97:478–483.

²⁸ Departamento de ciencia de los materiales universidad Simón Bolívar, Molecules 2007, 12,1399

²⁹ Sundaram J, Durance TD, Wang R. Porous scaffold of gelatin–starch with nanohydroxyapatite composite processed via novel microwave vacuum drying. Acta Biomaterialia. 2008; (4):932–942.

³⁰ Foldvari M, Bagonluri M. Carbon nanotubes as functional excipients for nanomedicines: I. Pharmaceutical properties. Nanomedicine: Nanotech. Biol. Med. 2008; (4):173–182.

3.2.8. MICROONDAS APLICADAS EN RESINAS POLIMÉRICAS

En la industria, el procesado de los polímeros generalmente se realiza por calentamiento; las nuevas líneas de investigación están tratando de desarrollar formas alternas de calentamiento, una de ellas consiste en la radiación electromagnética. En los últimos 15 años la radiación de rayos infrarrojos se ha utilizado para el curado de pinturas, sin embargo en el área de polímeros termoplásticos, el uso de ondas electromagnéticas como medio para calentar y posteriormente procesar el material, se encuentra actualmente en periodo de investigación.

El uso de la radiación de microondas en el procesado de polímeros ofrece un gran número de beneficios comparado con el procesado convencional, esto debido a que la penetración de las microondas en la mayoría de los polímeros es de 30 mm y por tanto es posible obtener una temperatura uniforme a lo largo de la muestra.

31

Aunque las ventajas son significativas, las aplicaciones comerciales en el procesado de polímeros son escasas, encontrándose entre estas últimas, el vulcanizado de algunos polímeros termofijos, el precalentamiento de hule para el sellado y la polimerización de muy pocos polímeros. Algunas razones por las cuales no se utiliza la tecnología del procesado por medio de microondas son:

- 1) La falta de conocimientos sobre el fenómeno.
- 2) El equipo inadecuado para la aplicación y generación de las microondas³².

³¹ J. C. Hedrick, D. A. Lewis, T.C Ward and J. E. Mcgranth. Electromagnetic processing of polymers: 1. Basic concepts and molecular design of the macromolecules Materials Reserch Society. E.U.A 1990. Vol 189 p. 422

³² David A. Lewis Microwave Processing of Polymers An Overview Materials Research Society..E.U.A.1992.Vol.269 p. 21

Tipos de reacciones más importantes promovidas por microondas

La radiación por microondas ha sido estudiada en los últimos años de forma efectiva en las siguientes reacciones

1. Polimerizaciones de crecimiento en etapas.
2. Polimerizaciones por apertura de anillo.
3. Polimerizaciones por radicales.
4. Modificaciones de polímeros.
5. Resinas termoestables.

Entre las diferentes reacciones descritas anteriormente, las basadas en apertura de anillo han despertado un gran interés sobre todo en dos compuestos muy comerciales, tales como la caprolactona y la caprolactama de gran uso mundial.

Uno de los principales procesos donde se emplea la polimerización por apertura de anillo es en la síntesis de nailon 6. El nailon 6 se obtiene a partir de una sola clase de monómero, la ϵ -caprolactama.^{33,34}

³³ Dariusz Bogdal, Aleksander Prociak (2007). "Microwave Enhance Polymer Chemistry and Techonology". Blackwell Publishing

³⁴ Fang, C. D. Simone, E. Vaccaro, S. J. Huang y D.A. Scola (2002). "Ring-Opening Polymerization of Caprolactam and Caprolactone via Microwave Irradiation". Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 40. pp. 2264-2275.

Algunas aplicaciones con microondas en las reacciones.

APLICACIÓN DE MICROONDAS EN LA SÍNTESIS Y/O MODIFICACIÓN DE PRODUCTOS POLIMÉRICOS
1.-Curado de resinas
2.-Reacciones de polimerización: a) Polimerización por condensación: -Poliámidas -Poliésteres b) Polimerización por radicales: -Clásica -Emulsión -Radical controlada c) Polimerización por apertura de anillo: -Poliésteres alifáticos (biodegradables)
3.-Síntesis de nanocompuestos
4.-Modificación de productos poliméricos a) Introducción de grupos funcionales -Almidones modificados (biodegradables)

Tabla 2. Aplicaciones de microondas en polímeros³⁵

³⁵ Departamento de ciencia de los materiales universidad Simón Bolívar Molecules 2007, 12,1399

3.3.- QUÉ ES UN POLÍMERO Y CÓMO SE CLASIFICAN

Son macromoléculas de elevado peso molecular (a partir de 10.000 unidades), están formadas por unidades estructurales que se repiten llamadas monómeros.³⁶

Existen 2 tipos de polímeros:

1) **Polímeros naturales:**

Proceden de seres vivos por ejemplo el algodón, la seda, el caucho natural, además de las proteínas y los polisacáridos.

2) **Polímeros sintéticos:**

Se obtienen por procesos químicos en laboratorios o industrias, como ejemplo: polietileno, nailon, policloruro de vinilo, tereftalato de polietileno etc.

De acuerdo al tipo de monómero que forma la cadena, tenemos:

1) **Homopolímeros:**

Macromoléculas formadas por repetición de unidades de un monómero.

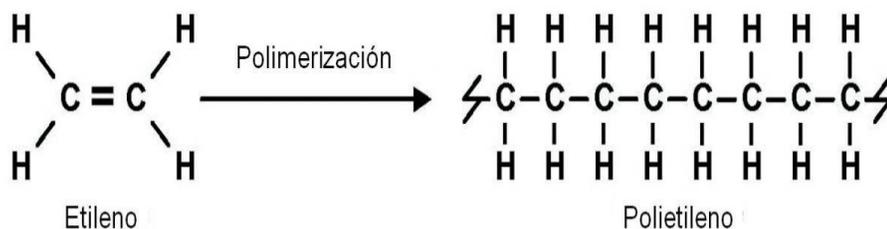
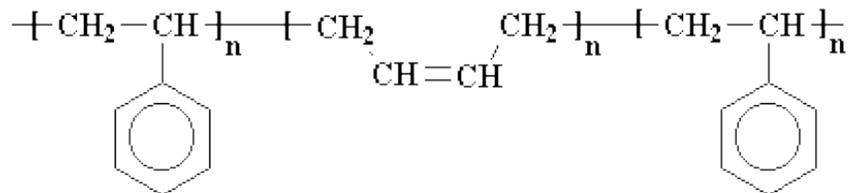


Figura 13. Homopolímero del polietileno

³⁶ <http://www.slideshare.net/abciencias/polimeros>

2) Copolímeros:

Macromoléculas formadas por dos o más *monómeros* distintos.



Poli(estireno-butadieno-estireno), conocido como caucho SBS

Figura 14. Copolímero del caucho SBS

Para el caso de los copolímeros existen diferentes tipos a continuación mostramos los siguientes:

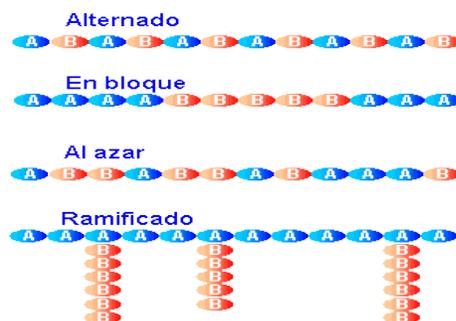


Figura 15. Tipos de copolímeros

ESQUEMA DE CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

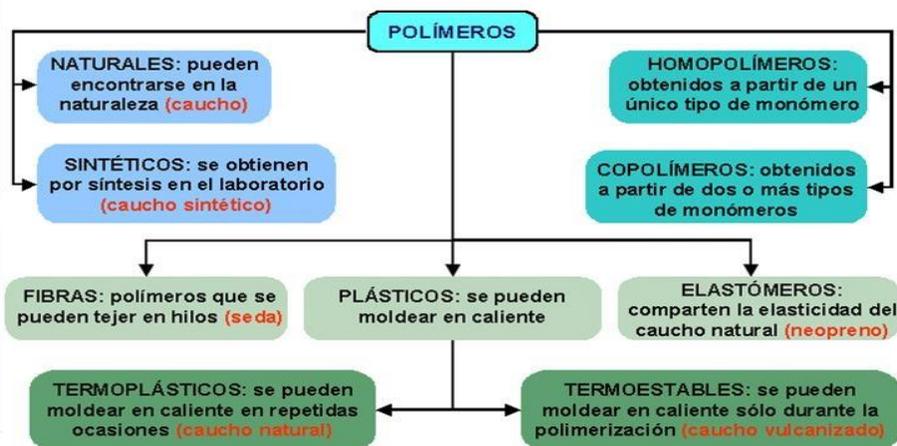


Figura 16. División de los polímeros

3.3.1.-POLIMERIZACIÓN

Para preparar un polímero, debemos enlazar entre sí una gran cantidad de monómeros de bajo peso molecular; los monómeros pasan por un proceso químico para unirse y formar un polímero, este proceso se denomina polimerización. la polimerización se puede llevar a cabo por adición o condensación. Existen dos tipos de reacciones de polimerización: adición y condensación. Consecuentemente, existen dos tipos de polímeros: polímeros de adición y polímeros de condensación.

A) Polimerización por adición:

Se forman por la unión sucesiva de monómeros que tienen uno o más enlaces dobles o triples y el proceso tiene tres fases, iniciación, propagación y terminación.

Los polímeros de adición se pueden obtener a través de:

- i) Polimerización catiónica
- ii) Polimerización aniónica
- iii) Polimerización vía radicales libres

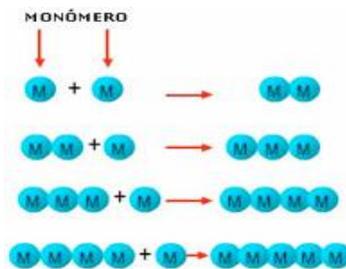


Figura 17. Polimerización por adición.

Por ejemplo, al monómero de etileno se le rompe el enlace covalente entre sus dos átomos de carbono dejando dos electrones desapareados. Esto atrae otro monómero de etileno, rompiéndole el enlace covalente y acoplándolo. Así puede continuar indefinidamente la reacción formando la cadena polimérica. La reacción termina cuando dos electrones no apareados de dos cadenas diferentes que están creciendo se encuentran, permitiendo que sus respectivas cadenas se acoplen.

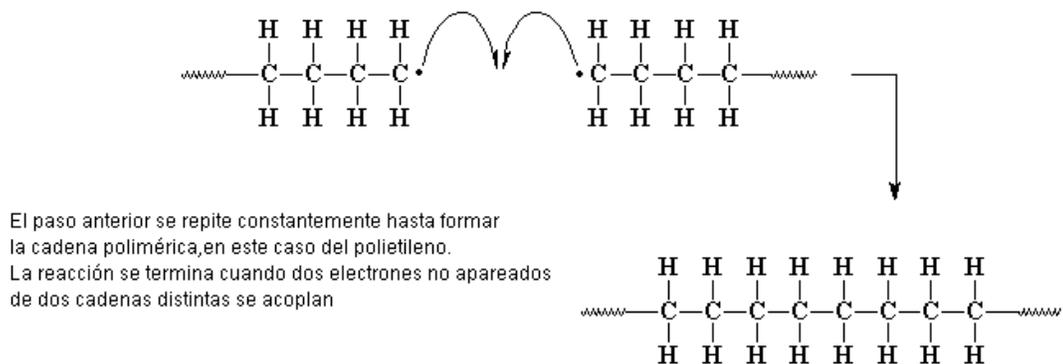
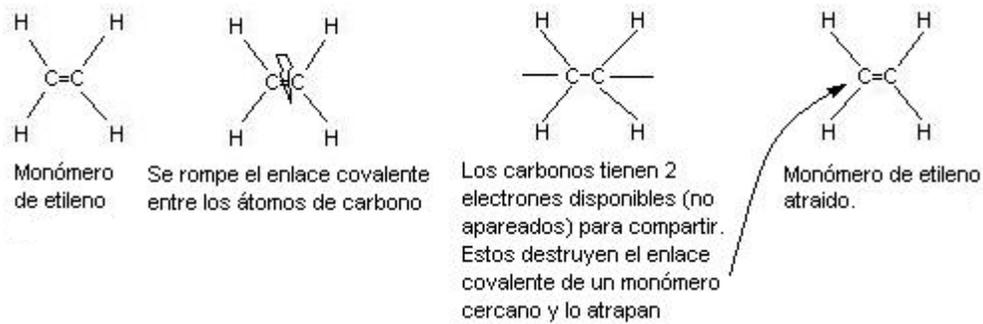


Figura 18. Polimerización de adición del Polietileno

B) Polimerización por condensación:

Dos monómeros reaccionan para formar un dímero, que a su vez, puede seguir reaccionando con otras moléculas por ambos extremos, alargando así indefinidamente la cadena polimérica y tiene las siguientes características:

- No se distinguen etapas
- Siempre se eliminan moléculas de bajo peso molecular, generalmente agua.

En la polimerización por condensación, no todos los átomos del monómero forman parte del polímero final. Para que los monómeros se unan, es necesario que una parte de ellos se pierda.

Para que haya un polímero de condensación debemos tener en la estructura del polímero un grupo funcional amida o éster. Las amidas se preparan a partir de un ácido carboxílico y una amina, mientras que los ésteres a partir de un ácido carboxílico y un alcohol. Por tanto, los monómeros correspondientes deben tener estos grupos funcionales.³⁷

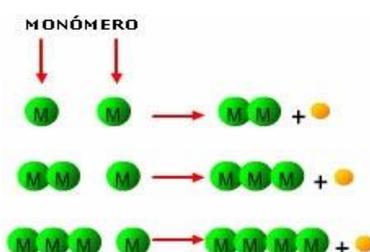


Figura 19. Polimerización por condensación.

Como ejemplo, en la obtención del Nailon 6,6 a partir de cloruro de adipilo y hexametilen diamina, cada átomo de cloro del cloruro de adipilo juntamente con uno de los átomos de hidrógeno de la amina, se unen formando HCl gaseoso. Debido a que ahora hay menos masa en el polímero que en los monómeros originales, decimos que el polímero está *condensado* con respecto a los monómeros. El subproducto, ya sea HCl gaseoso, agua o lo que fuere, se denomina *condensado*.

³⁷ <http://www.educarchile.cl/Portal.Base/Web>

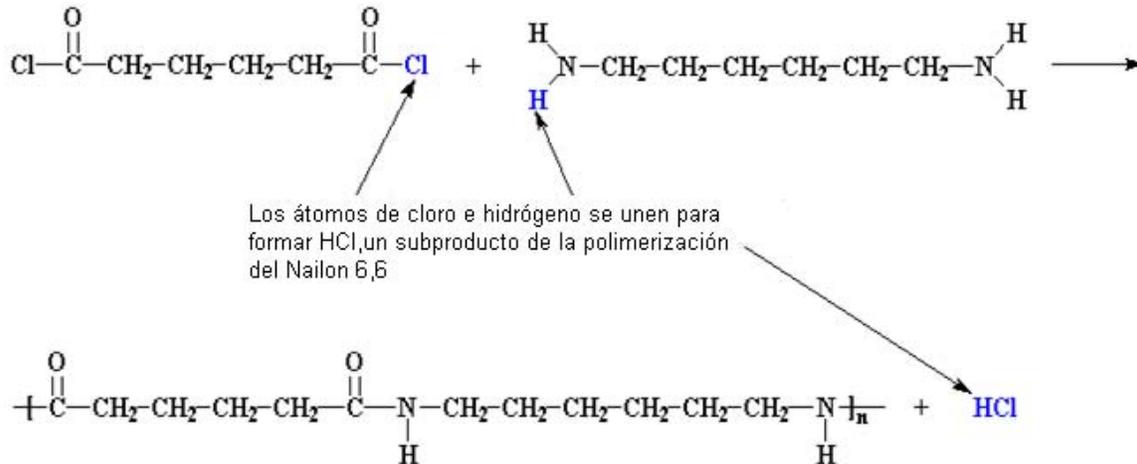


Figura 20. Reacción de condensación del Nailon 6,6

3.3.2. ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS

- **Polímero lineal:** Se forma cuando el monómero que lo origina tiene dos puntos de ataque, así la polimerización ocurre unidireccionalmente y en ambos sentidos. Generalmente son materiales blandos y moldeables, mientras que un material duro y resistente posee fuerte interacción entre las cadenas lineales.
- **Polímero ramificado:** El monómero que lo origina posee tres o más puntos de ataque, la polimerización se da tridimensionalmente, en tres direcciones en el espacio. Son materiales frágiles y rígidos. Sus formas pueden ser de: estrella, redes o dentritas.³⁸

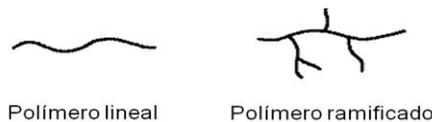


Figura 21. Estructuras poliméricas

³⁸ <http://www.slideshare.net/abciencias/polimeros>

3.3.3. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

Como características generales de un polímero tenemos las siguientes:

- **Bajo punto de fusión**, que permite procesarlo fácilmente para darle forma.
- **Baja densidad**, que los hace útiles en industrias como la automotriz por ser productos ligeros.
- **Pobre conductividad eléctrica y térmica**, permite usarlos como aislantes.
- **Poca reactividad química**, permite tenerlos en contacto con alimentos sin riesgos.

PROPIEDADES MECÁNICAS		
<p>1.- RESISTENCIA DE UN POLÍMERO</p> <p>Unidades: (MPa ó N/m²)</p> <p>Compresión: Soportan presión ejercida sobre ellos sin alterar su estructura</p> <p>Estiramiento: No se estiran con facilidad.</p> <p>Resistencia al impacto: No se destruyen al ser golpeados</p> <p>Flexión: Se doblan al ser golpeados.</p> <p>Torsión: Recuperan su estructura después de estar sometidos a la torsión.</p>	<p>2.- DUREZA DE UNPOLÌMERO</p> <p>Unidades: Existen tres métodos principales para medir la dureza de los materiales:método Brinnel, método Rockwell y método Vickers</p> <p>Rígidos: Resistentes, no sufren deformaciones, no son duros y se quiebran con facilidad.</p> <p>Flexibles: Soportan muy bien la deformación y no se rompen con facilidad.</p>	<p>3.-ELONGACIÓN DE UN POLÍMERO</p> <p>Unidades: (L/Lo)x100=%elongación</p> <p>Pueden estirarse entre un 50% hasta un 100% y volver a su longitud original sin romperse. Por lo general, hablamos de porcentaje de elongación, que es el largo de la muestra después del estiramiento (L), dividido por el largo original (L0), y multiplicado por 100.</p> <p>muestra después del estiramiento (L), dividido por el largo original (L0), y multiplicado por 100.</p>

Tabla 3. Principales propiedades mecánicas de los polímeros

Relación de las propiedades mecánicas, graficadas como resistencia a la deformación en función de la temperatura

A) Para un termoplástico amorfo:

- Son rígidos, duros y frágiles por debajo de Tg (temperatura de transición vítrea)
- Son flexibles por arriba de la Tg

B) Para un termoplástico cristalino:

-Disminuye levemente la resistencia hasta que funden en T_m

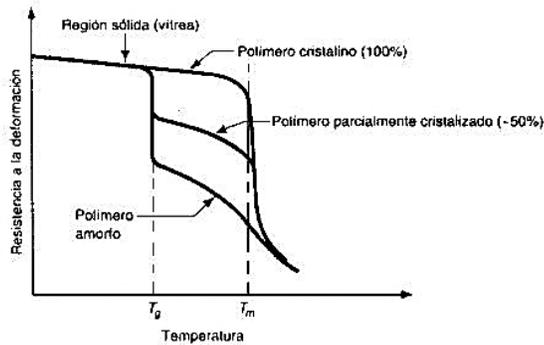


Figura 22. Curvas de esfuerzo- deformación típicas de los plásticos

3.3.4. PRINCIPALES VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS POLÍMEROS

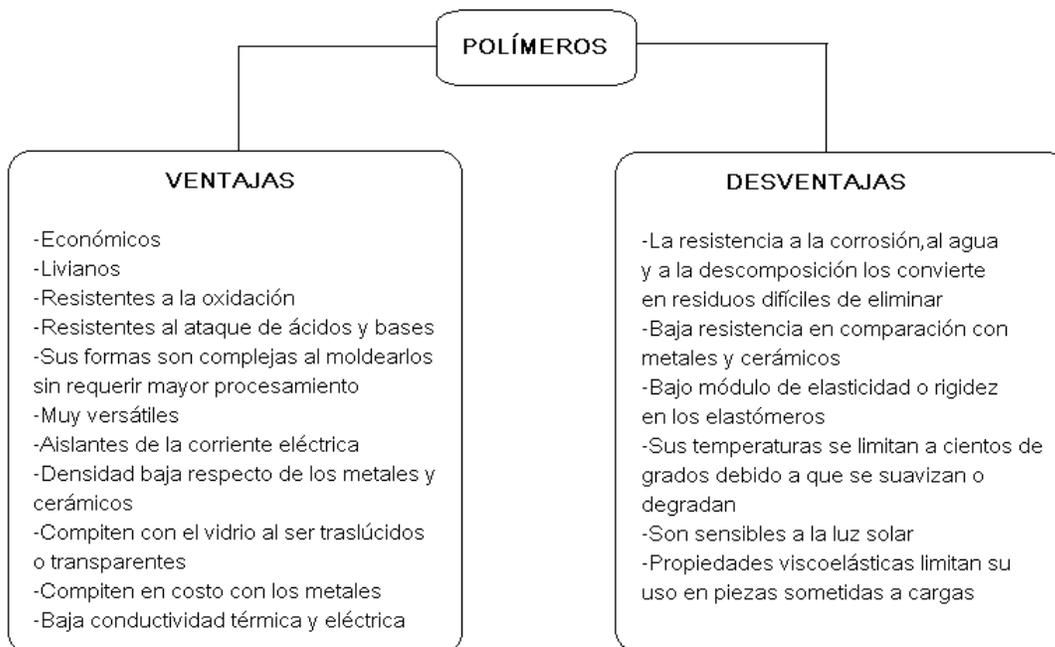


Figura 23. Cuadro comparativo de ventajas y desventajas de los polímeros

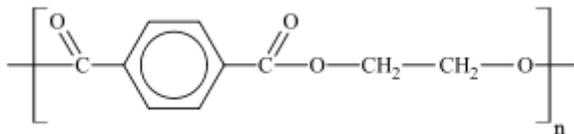
3.4. ¿QUÉ SON LOS PLÁSTICOS?

La palabra plástico, procede del griego plastikós, que significa “capaz de ser modelado”.

Se denominan plásticos a los materiales fabricados por síntesis química y que están formados por largas cadenas de moléculas llamadas polímeros (macromoléculas), que se forman por unión de monómeros (moléculas sencillas). Las materias primas utilizadas para su fabricación pueden ser de origen natural o compuestos orgánicos, las más importantes son: petróleo, carbón, celulosa, caucho, gas natural, etc. Todas estas materias llevan en su composición: carbono e hidrógeno y en casos concretos puede aparecer: oxígeno, cloro, azufre y nitrógeno; se dividen en 3 grupos:

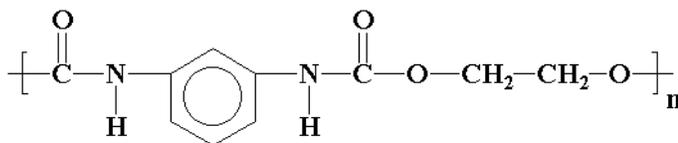
- a) **Termoplásticos:** Son materiales rígidos a temperatura ambiente, al aumentar su temperatura se vuelven blandos, esto se debe a que las macromoléculas están unidas por débiles fuerzas que se rompen con el calor. Una característica particular es que pueden fundirse y moldearse varias veces adoptando la forma inicial o nuevas formas que se conservan al enfriarse. La ventaja son reciclables.

Como ejemplo: el Tereftalato de Polietileno (PET)



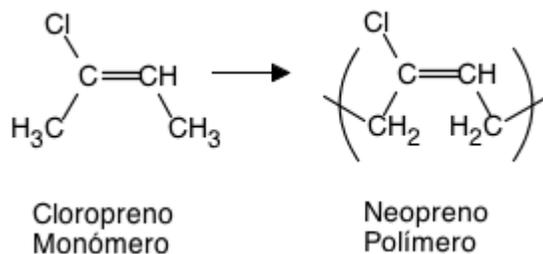
- b) **Termoestables:** Son materiales rígidos, frágiles y con cierta resistencia térmica. Una vez moldeados no pueden cambiar su forma, no se ablandan y al calentarse se descomponen químicamente. Son materiales insolubles e infusibles, si se incrementa la temperatura el polímero no funde, si no que se degrada. Desventaja, éste tipo de plásticos no pueden ser reciclados.

Como ejemplo: el poliuretano

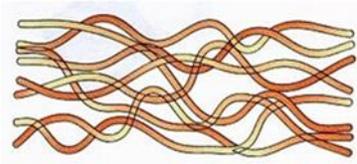


- c) **Elastómeros:** Son materiales que pueden ser deformados por aplicación de una tensión. Se estiran con facilidad y, en general, también resisten a la compresión. La deformación es reversible.³⁹

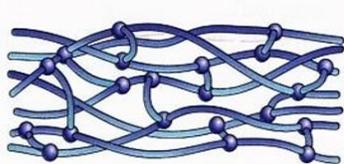
Como ejemplo: el Neopreno



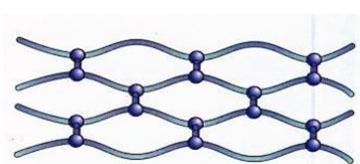
³⁹ <http://kerus.wordpress.com/>



Termoplásticos. Las cadenas entre sí están unidas por enlaces tan débiles que se rompen si el plástico se calienta.



Termoestables. Los enlaces son tan fuertes que no se rompen cuando se calienta el plástico.



Elastómeros. Al aplicar una fuerza, las cadenas se estiran lo que confiere a estos materiales gran elasticidad.

Figura 24. Diferentes tipos de enlaces en los plásticos

3.4.1. CUADRO DE CLASIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS

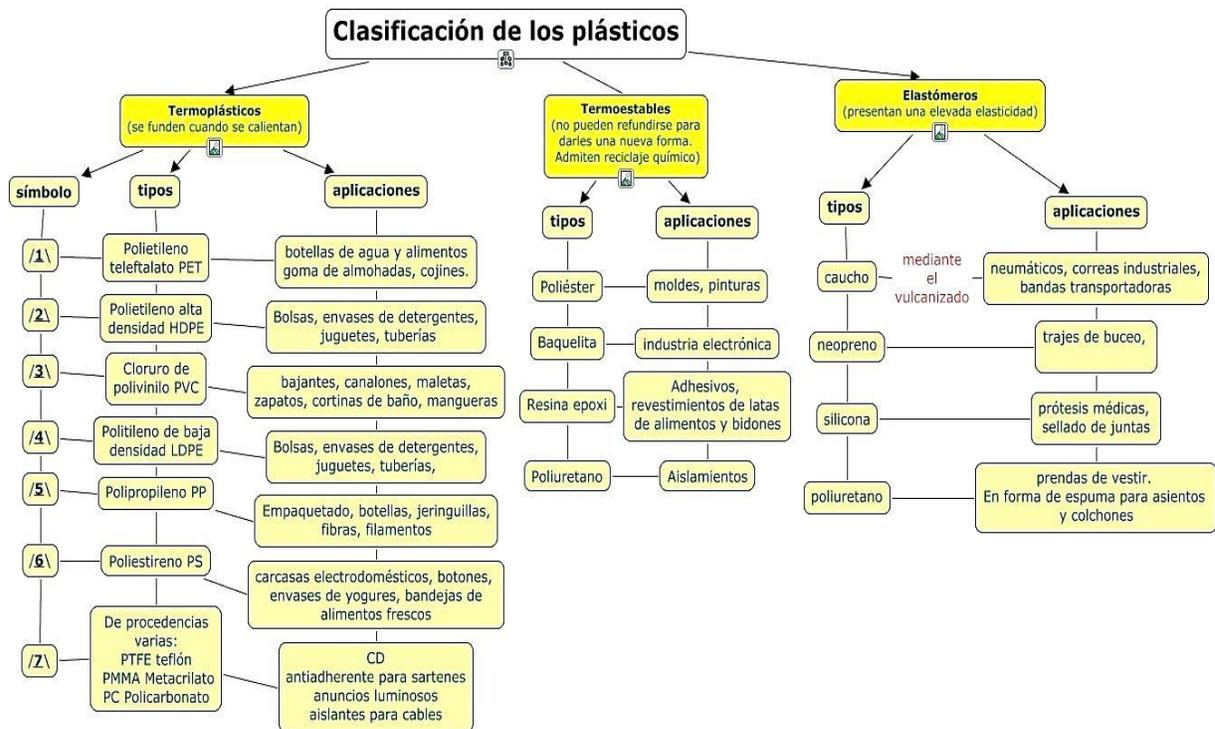


Figura 25. Clasificación de los plásticos

3.5. TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)

PET (Tereftalato de Polietileno) es un polímero plástico que se obtiene mediante un proceso de polimerización (reacción de policondensación) de ácido tereftálico y etilenglicol. Pertenece al grupo de materiales sintéticos denominados poliésteres. Es un polímero lineal, con un alto grado de cristalinidad y termoplástico en su comportamiento, estas características lo hacen apto para ser transformado mediante procesos de extrusión, inyección, inyección-soplado y termoformado. Este material debe ser rápidamente enfriado, con esto se logra una mayor transparencia. Las propiedades físicas del PET y su capacidad para cumplir diversas especificaciones técnicas han sido las razones por las que el material haya 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.⁴⁰

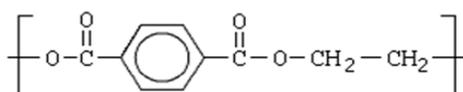


Figura 26. Estructura del monómero del PET

3.5.1. OBTENCIÓN DEL PET

El PET se fabrica a partir de dos materias primas derivadas del petróleo: etileno y paraxileno. Los derivados de estos compuestos (respectivamente, etilenglicol y ácido tereftálico) son puestos a reaccionar a temperatura y presión elevadas para obtener la resina PET en estado amorfo.

⁴⁰ http://www.anep-pet.com/index.php?option=com_content&view=article&id=6&Itemid=10

La resina se cristaliza y polimeriza para incrementar su peso molecular y su viscosidad. El resultado es la resina que se usa para fabricar envases. Su apariencia es la de pequeños cilindritos de color blanquizco llamados chips. Una vez seca, se almacena en silos o sacos para después ser procesada.



Figura 27. PET virgen en forma de Chips



Figura 28. Sacos de PET virgen

El ácido tereftálico se elabora a partir del paraxileno y el etilenglicol es el reactivo limitante en la reacción de esterificación para la producción de poliéster, que se obtiene a partir del óxido de etileno.

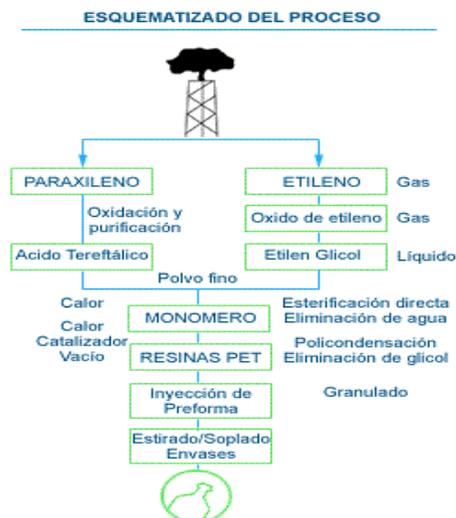


Figura 29. Esquema Obtención de PET

El camino más simple para la obtención del PET es la **reacción directa (esterificación)** del ácido tereftálico con etilenglicol formando un “monómero” BHET bis(-2-hidroxietil tereftalato), se somete a una **policondensación** para obtener un polímero de cadena larga que contiene cerca de 100 unidades repetidas.

Mientras que la reacción de esterificación tiene lugar a la eliminación de moléculas de agua como subproducto, la fase de policondensación que se efectúa en condiciones de alto vacío, libera una molécula de glicol cada vez que la cadena se alarga por unidad repetida. Conforme la cadena va alargándose, existe un aumento en el peso molecular que va acompañado por un aumento en la viscosidad de la masa y otras ventajas asociadas proporcionando así una mayor resistencia mecánica.

Una vez que la longitud de cadena es suficientemente larga, el PET se extruye a través de un dado de orificios múltiples para obtener un espagueti que se enfría en agua y una vez semisólido es cortado en el pelletizador obteniendo así un granulado que es amorfo y de bajo peso molecular.

Para mejorar el PET grado botella, es necesario pasar el granulado por otro proceso conocido como polimerización en fase sólida. Durante este proceso, el granulado se calienta, esto permite una mayor facilidad y eficiencia del secado, que será de gran utilidad para el moldeado de la preforma para la fabricación de la botella, mejorando la calidad.

La calidad final de un polímero sintético depende en gran parte de la pureza de su monómero.⁴¹



Figura 30. Fabricación del Tereftalato de polietileno

⁴¹ <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso04-05/pet/obtencionpet.html>

Reacción sintetizada del ácido tereftálico con etilenglicol para la obtención del PET

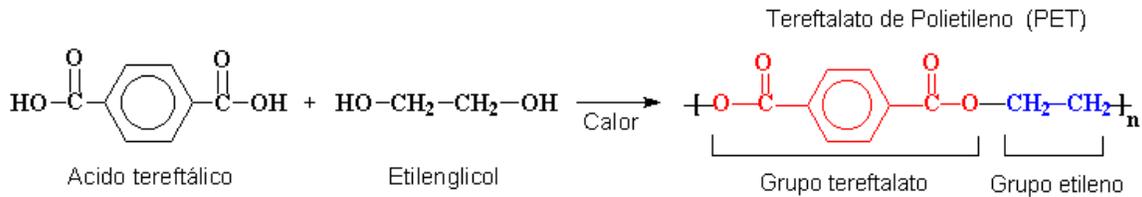


Figura 31.Reacción de obtención del PET

3.5.2. PROPIEDADES DEL PET (TEREFTALATO DE POLIETILENO)

PROPIEDADES GENERALES	
VENTAJAS	DESVENTAJAS
<ul style="list-style-type: none"> • Resistencia y rigidez elevadas • Elevada resistencia a la fluencia • Elevada dureza de la superficie • Muy apropiado para ser pulido • Elevada estabilidad dimensional • Buenas propiedades de fricción por deslizamiento y resistencia a la abrasión • Buen comportamiento como aislante eléctrico • Elevada resistencia a sustancias químicas • Muy apropiado para ser barnizado 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible a la hidrólisis • Sensible al calor • Sensible a la intemperie

Tabla 4. Propiedades del PET

PROPIEDADES MECANICAS A 23°C	UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES
Peso específico	gr/cm ³	D-792	53479	1.39
Resistencia a la tracción.(fluencia / rotura)	Kg/cm ²	D-638	53455	900 / --
Resistencia a la compresión (1 % y 2 %)	Kg/cm ²	D-695	53454	260 / 480
Resistencia a la flexión	Kg/cm ²	D-790	53452	1450
Resistencia al choque sin entalla	Kg.cm/cm ²	D-256	53453	> 50
Alargamiento a la rotura	%	D-638	53455	15
Módulo de elasticidad (tracción)	Kg/cm ²	D-638	53457	37000
Dureza	Shore D	D-2240	53505	85 - 87
Coefficiente de roce estático s/acero	--	D-1894	--	--
Coefficiente de roce dinámico s/acero	--	D-1894	--	0.20
Resistencia al desgaste por roce	--	--	--	Muy buena
PROPIEDADES TERMICAS	UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES
Calor específico	Kcal/Kg.°C	C-351	--	0.25
Temp. de flexión b/carga (18.5kg/cm ²)	°C	D-648	53461	75
Temp. de uso continuo en aire	°C	--	--	-20 a 110
Temp. de fusión	°C	--	--	255
Coef. de dilatación lineal de 23 a 100°C	por °C	D-696	52752	0.00008
Coef. de conducción térmica	Kcal/m.h.°C	C-177	52612	0.25
PROPIEDADES ELECTRICAS	UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES
Constante dieléctrica a 60 hz	--	D-150	53483	3,4
Constante dieléctrica a 1 khz	--	D-150	53483	3,3
Constante dieléctrica a 1 mhz	--	D-150	53483	3,2
Absorción de humedad al aire	%	D-570	53472	0,25
Resistencia superficial	Ohm	D-257	53482	> 10 a la 14
Resistencia volumétrica	Ohms-cm	D-257	53482	> 10 a la 15
Rigidez dieléctrica	Kv/mm	D-149	--	22
PROPIEDADES QUIMICAS	OBSERVACIONES			
Resistencia a hidrocarburos	buena			
Resistencia a ácidos débiles a temp. ambiente	buena			
Resistencia a álcalis débiles a temp. ambiente	buena			
Resistencia a productos químicos definidos	consultar			
Efecto de los rayos solares	algo lo afectan			
Aprobado para contacto con alimentos	aprobado			
Comportamiento a la combustión	arde con mediana dificultad			
Propagación de llama	mantiene la llama			
Comportamiento al quemarlo	gotea			
Color de la llama	amarillo anaranjado tiznado			
Olor al quemarlo	aromático dulce			

Tabla 5. Propiedades Fuente: <http://www.jq.com.ar/Imagenes/Productos/PET/dtecnicos/propiedades.htm>

3.5.3. PROCESO DE FABRICACIÓN DE UNA BOTELLA DE PLÁSTICO DE PET

Las botellas de plástico y otros envases en general se fabrican de la siguiente manera:

1) Secado

2) Cristalización

El cambio de estructura de los polímeros semicristalinos pasa de una estructura con disposición espacial desordenada (estructura amorfa, transparente a la luz) a una estructura uniforme y desordenada (estructura cristalina, opaca a la luz) que le confiere a la resina una coloración blanca lechosa. El proceso industrial consiste en un tratamiento térmico a 130- 160 °C, durante un tiempo que puede variar de 10 minutos a una hora, mientras el gránulo, para evitar su bloqueo, es mantenido en agitación por efecto de un lecho fluido o de un movimiento mecánico. Con la cristalización, la densidad del PET pasa de 1.33 g/cm³ del amorfo a 1.4 g/cm³ del cristalino.

3) Polimerización en estado sólido o Post-polimerización.

Esta es una fase ulterior de polimerización del PET. El granulo cristalizado se carga en un reactor cilíndrico en el interior y durante tiempos muy largos, es sometido a un flujo de gas inerte (nitrógeno) a temperatura elevada (sobre los 200 ° C).

Este tratamiento cebe una reacción de polimerización que hace aumentar posteriormente el peso molecular de la resina hasta alcanzar los valores idóneos para la fabricación de la botella. El aumento de la viscosidad intrínseca es directamente proporcional al aumento del peso molecular.

En esta reacción, mientras se ligan las moléculas, se forma la polimerización y de los reactores, se descarga PET de elevado porcentaje de cristalinidad con viscosidad Grado para Botella (“Bottle Grade”).

4) Formación de envases PET

Una vez realizado esto, la resina PET se presenta en forma de pequeños cilindros o chips. Estos se someten a un proceso de inyección para formar los envases. Primeramente se funden y se inyectan a presión en máquinas de cavidades múltiples; de las que se producen las preformas, que son recipientes aún no inflados y que sólo presentan la boca del envase en forma definitiva.

Después, las preformas son sometidas a un proceso de calentamiento preciso y gradual, posteriormente se colocan dentro de un molde y se les estira por medio de una varilla o pistón hasta alcanzar su tamaño definitivo, entonces se les infla con aire a presión hasta que toman la forma del molde y se forma el envase típico. Gracias a este proceso, las moléculas se acomodan en forma de red; esta disposición da al material propiedades de alta resistencia mecánica y baja permeabilidad a gases y vapores.

Resumiendo el cuarto paso, se utilizan tres métodos básicos:

i) Extrusión soplado.

La granza se vuelca en una tolva que desemboca en un tornillo sin fin. Este gira con la finalidad de calentar y unir el plástico. Cuando llega a la boquilla, se inicia la fase de inyección con aire comprimido que lo expande hasta tomar la forma de un molde de dos piezas. Una vez enfriado, el envase permanece estable y sólo resta cortar las rebabas.

ii) Inyección soplado. En primer lugar, se realiza la inyección del material en un molde como preforma. Posteriormente, se transfiere ésta al molde final y se procede al soplado con aire comprimido. En el momento en que se ha enfriado, se retira el envase extrayendo el molde.

iii) **Inyección-soplado-estirado.** El primer paso es el acondicionamiento de una preforma. Luego, se introduce en el molde y se pasa a la fase de soplado y estiramiento secuencial. Se espera a que se enfríe y se procede a la retirada del molde.



Figura 32. Proceso de producción de un envase de PET

3.5.4. PROPIEDADES IMPORTANTES DE UNA BOTELLA DE PET



Densidad amorfa	1,370 g/cm ³
Densidad cristalina	1,455 g/cm ³
Módulo de Young (E)	2800–3100 MPa
Presión(σ_t)	55–75 MPa
Límite elástico	50–150%
notch test	3,6 kJ/m ²
Temperatura de transición vítrea	75 °C
Punto de fusión	260 °C
Vicat B	170 °C
Conductividad térmica	0,24 W/(m·K)
Coefficiente de dilatación lineal (α)	$7 \times 10^{-5}/K$
Calor específico (c)	1,0 kJ/(kg·K)
Absorción de agua (ASTM)	0,16
Índice de refracción	1,5750
Costo	\$2.50 ~ \$3.50/kg

Algunas características:

- Actúa como barrera para los gases, como el CO₂, humedad y el O₂.
- Es transparente y cristalino, aunque admite algunos colorantes.
- Liviano, permite que una botella pese 20 veces menos que su contenido.
- Impermeable.
- Levemente tóxico, recientemente se ha descubierto que las botellas que se usan para embotellar zumos de frutas ácidos liberan algo de antimonio(Sb), aunque por debajo de los límites que admite la OMS (20µg/L)
- Inerte (al contenido).
- Resistente a esfuerzos permanentes y al desgaste, ya que presenta alta rigidez y dureza.
- Totalmente reciclable.
- Superficie barnizable.
- Estabilidad a la intemperie

3.5.5. ¿QUÉ SIGNIFICA RECICLAR EL PET?

Reciclar, es el reproceso de los materiales para acondicionarlos con el propósito de integrarlos nuevamente a un ciclo productivo como materia prima. Entonces siguiendo ésta definición reciclar el PET significa utilizar algún método ya sea físico o químico para integrarlo nuevamente al ciclo productivo.

Existen tres maneras de aprovechar los envases de PET una vez que terminó su vida útil:

- 1) Someterlos a un reciclado mecánico
- 2) Reciclarlos por procesos químicos
- 3) Reciclarlos por un proceso energético.



Figura 33. Ciclo de una botella de PET

3.5.6. MÉTODOS DE RECICLAJE PARA EL (TEREFTALATO DE POLIETILENO) PET.

El reciclaje mecánico es la alternativa más desarrollada para recuperar los residuos plásticos, aunque a veces este tipo de reciclaje no es el más adecuado, debido a que están muy degradados, o porque se encuentran mezclados con todo tipo de sustancias por lo que su separación y limpieza no resultaría rentable

industrialmente hablando, no se obtendrían productos con buenas características y el rendimiento no lograría una eficiencia económica a través de una eficiencia ecológica.⁴².

En estos casos, existen otras opciones para alargar la vida de estos materiales a través de diferentes tipos de reacciones químicas. Estas opciones de recuperación se denominan reciclaje químico o valorización energética.

3.5.6.1. RECICLAJE MECÁNICO (PRIMARIO)

Consiste en triturar el material e introducirlo en una extrusora para fabricar granza reciclada y después transformarla mediante extrusión, inyección, etc. Éste tipo de reciclaje se considerará exclusivamente para aquellos productos procedentes del consumo. Las condiciones que se han de cumplir en un reciclaje mecánico son:

- 1) Plásticos no muy degradados en los procesos de transformación y/o utilización.
- 2) Una completa separación de los plásticos por tipos y para ello es conveniente una selectiva recolección de los mismos.
- 3) Ausencia de materiales o partículas extrañas que puedan dañar a los equipos de transformación o interfieran en las características físicas del producto.
- 4) Recolección en cantidades suficientes para la viabilidad industrial y económica del proceso.
- 5) Limpieza: acondicionamiento para obtener una materia prima adecuada, sin suciedad o sustancias que puedan dañar tanto a las máquinas como al producto final.
- 6) Clasificación: selección y separación de los plásticos. se han desarrollado varias técnicas de separación basadas en métodos físicos de diferente naturaleza: técnicas de flotación-hundimiento basadas en la diferencia de densidad, utilización de disolventes, técnicas espectroscópicas, técnicas electrostáticas, técnicas basadas en la incorporación de marcadores químicos y otras.
- 7) Trituración o molienda: obtención de un tamaño de grano adecuado mediante cuchillas de acero inoxidable.

⁴² Aguado, J.; Serrano, D.; Escola, J. M.; San Miguel, G. plásticos modernos, 570 (86), P.539, 2003.

8) Lavado: eliminación de cualquier tipo de suciedad o impureza mediante lavado, aclarado y centrifugación (secado). Seguidamente los residuos se vuelven a moler y a secar.

9) Obtención de granza: se realiza mediante un proceso de extrusión. El material se homogeneiza por fundición y, a continuación, se moldea la masa fundida en forma de filamentos. Tras la extrusión el plástico pasa a través de un filtro para eliminar los restos de contaminantes distintos a los plásticos y se corta en pequeños trozos con una hélice obteniendo la granza reciclada.

10) Posteriormente, el material se enfría con agua solidificándose en forma de “pellets”. La granza reciclada húmeda pasa por una centrifuga. Una vez que la granza está seca se pasa mediante una corriente de aire a una tolva, a través de la cual se van llenando los sacos.

3.5.6.2. RECICLAJE QUÍMICO

El reciclaje químico es un proceso que efectúa la descomposición del polímero para obtener los componentes de partida (monómeros). a partir de estos monómeros, y tras un nuevo proceso de polimerización, se obtienen nuevos materiales poliméricos.

Su aplicación es viable tanto a mezclas de distintos polímeros, lo que evita la separación por tipos reduciendo los costes de recolección y clasificación, como a polímeros termoestables.⁴³

El reciclaje químico puede realizarse mediante diferentes procesos que pueden clasificarse en :

1) Hidrogenación o hidrocraqueo.

Este tipo de proceso implica el tratamiento térmico del residuo plástico en

⁴³ Villoria, M. E.; Castillo, F.; Pico, m. P.; Solera, R. y Blanco, M. Ingeniería Civil, 146, p.55, 2007.

presencia de hidrógeno, normalmente a temperaturas moderadas (400-500 °C), y elevadas presiones (10-100 kpa).

En ellos se emplean catalizadores bifuncionales (con funciones de craqueo e hidrogenación) compuestos por metales de transición soportados sobre matrices ácidas.

El hidrocrqueo da lugar a la formación de productos altamente saturados que pueden usarse directamente como combustible o como materia prima en refinería. es un proceso versátil que permite el tratamiento de mezclas de plásticos y la obtención de hidrocarburos líquidos con rendimientos cercanos al 85 %. sin embargo, el uso de hidrógeno a altas presiones y temperaturas resulta costoso y requiere medidas de seguridad especiales .

2) Craqueo catalítico.

El craqueo catalítico de residuos plásticos presenta una serie de ventajas, como por ejemplo la posibilidad de trabajar a menores temperaturas de reacción (300-400 °C) gracias a la presencia de catalizadores. Además, una adecuada selección de los mismos permite controlar la distribución de los productos obtenidos.

3) Disolución.

Los procedimientos de disolución de los plásticos permiten recuperar los polímeros purificados eliminando los materiales contaminantes contenidos en los desechos. Éstos procedimientos no implican la modificación química de las moléculas de los polímeros.

4) Aminólisis

En este proceso el polímero se encuentra en forma de polvo o fibra, la reacción se lleva a cabo con soluciones acuosas de aminas primarias como por ejemplo: metilamina, etilamina etanolamina, a condiciones de temperatura de 20°C-100°C, se ha llegado a utilizar n-butilamina anhidra como agente aminolítico a

temperaturas de 21°C. Como productos se obtienen amidas del TPA y EG.

5) Amonólisis

En una reacción con amoniaco anhidro en un medio de EG, se forma la amida TPA que se convertirá en el nitrilo del Ácido tereftálico y posteriormente en la p-xilenendiamina o el 1,4-bis(amino-etil)ciclohexano.

Las condiciones de presión para éste proceso es de 2 MPa, con temperaturas de 120°C-180°C de 1 a 7 hrs. Al término de la reacción, la amida se filtra, se enjuaga con agua y se seca a 80°C obteniendo una pureza del 99% y rendimiento cercano al 100%.

6) Hidrólisis

En este proceso se hidroliza el PET a ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol. Normalmente se realiza en medio básico (saponificación), lo que facilita el proceso, pero necesita una etapa de post-tratamiento para transformar el producto en monómeros utilizables. Este procedimiento permite tratar los desechos coloreados y mezclados. Existe también la hidrólisis en medio ácido y la hidrólisis en un medio neutro.

i) Hidrólisis en medio ácido: Los residuos molidos se mezclan con H₂SO₄ en concentraciones no menores al 87% en peso a temperaturas de 85°C-90°C.

ii) Hidrólisis en medio básico: A los residuos se les agrega NaOH en concentraciones del 4% al 20% en peso a temperaturas que van desde 210°C-250°C.

iii) Hidrólisis en medio neutro: Se utiliza agua o vapor, a presiones de 1.4 MPa y temperaturas de 200°C - 300°C.

7) Metanólisis

Es un proceso de tratamiento que consiste en la aplicación de metanol en el PET a altas temperaturas y bajas presiones. Este poliéster se descompone en sus moléculas básicas, incluidos el dimetiltereftalato (DMT) y el etilenglicol (EG), que pueden polimerizarse nuevamente para producir resina virgen.

8) Glicólisis

Se realiza principalmente con etilén glicol EG , aunque también pueden ser usados los dioles como dietilén glicol, propilén glicol y dipropilén glicol, a esta reacción se añade un catalizador como acetato de zinc en concentraciones de 0.5% en peso del contenido de PET, obteniéndose como producto final el bis(-2-hidroxietil) tereftalato BHET. Las condiciones en el proceso de reacción son menos severas que la metanólisis y la hidrólisis, la temperatura va desde 180°C-250°C con tiempos de reacción de 0.5-8 hrs. lo que reduce los costos económicos, aunque es menos eficaz que la metanolisis y la hidrólisis para el tratamiento de desechos coloreados y mezclados. Sin embargo es el segundo método más usado a nivel industrial y los productos de la reacción pueden utilizarse para recuperar PET o como precursores de espumas de poliuretano o poliésteres insaturados.

3.5.6.3. CUADRO COMPARATIVO DE LOS PRINCIPALES MÉTODOS DE RECICLAJE QUÍMICO DE PET.

METODOS DE RECICLAJE QUÍMICO DE PET						
Aspectos Evaluados	Metanólisis	Glicólisis	Hidrólisis	Aminólisis	Amoniólisis	Otros Métodos
Flexibilidad En la utilización de Residuos	Baja; sólo Residuos Industriales	Media	Media	Media	Media	Baja o media
Condiciones de Degradación	T ≤ 300°C P ≤ 4 MPa	T ≤ 200°C	Ácidas T ≤ 100°C Básicas, T ≤ 250°C Neutras, T ≤ 300°C P ≤ 4 MPa	T ≤ 100°C	T ≤ 200°C P ≤ 2 MPa	T ≤ 330°C
Condiciones de Seguridad	Requisitos altos	Normal	Requisitos altos	Media	Media o alta	Normal
Medios corrosivos o Tóxicos	metanol tóxico	inexistente	bases y ácidos fuertes	Aminas	amoniaco	Inexistente
Rentabilidad económica	sí, en gran escala	no, en pequeña y mediana escala	sí	Costo alto	sí	sí en ocasiones
Versatilidad del Producto	Baja; DMT,EG	Alta; mezclas oligoméricas.	Baja; TPA,EG	Baja	Baja,TPA, diamida, EG	Alta o baja
Comentarios	Aplicada en la industria: a gran escala	Aplicada a escala comercial pequeña o mediana	Aplicada a escala comercial TPA de alta calidad	Aplicada a escala comercial pequeña	Diamida de TPA de alta pureza	Algunos pueden ser aplicados a escala comercial

Tabla 6. Cuadro comparativo de los métodos de reciclaje químico

3.5.6.4. RECUPERACIÓN ENERGÉTICA

La recuperación energética es un proceso que se utiliza para obtener energía a partir de la combustión de residuos plásticos que no pueden ser tratados por medio de reciclaje mecánico o químico.⁴⁴

Este método es aconsejable en el caso de tener materiales plásticos deteriorados, sucios o mezclados con otros materiales difíciles de separar.⁴⁵

Los procesos de recuperación energética pueden clasificarse en:

1) Combustión (incineración).

La combustión directa o incineración en masa es el sistema más elemental y antiguo de recuperación energética de los RSU. Se define como un proceso exotérmico de oxidación completa de la materia a alta temperatura para convertirla en gas (principalmente dióxido de carbono y vapor de agua) y cenizas, además de calor, por lo que éste se convierte en el único componente energético útil del proceso. El comburente utilizado es el oxígeno.⁴⁶

Normalmente es difícil lograr una combustión completa, por lo que en los procesos de combustión reales se suelen originar cantidades diversas de partículas sin quemar que contienen carbono, así como escorias y alquitranes que disminuyen su eficiencia energética y causan problemas medioambientales si no se eliminan adecuadamente.

Actualmente es posible la destrucción térmica de los contaminantes orgánicos contenidos en los residuos mediante la incineración en hornos de lecho fluidizado, sobre todo, de los compuestos formados por dioxinas y furanos mediante una técnica controlada de incineración sin regiones frías ligada a la regulación de la potencia de la combustión a temperaturas superiores a 850 °C .

⁴⁴ Bermúdez Alvite, J.D. gestión de los residuos urbanos. situación actual y perspectivas futuras. Sogama. 2005.

⁴⁵ Fundación para la investigación y el desarrollo ambiental (fida).<http://www.fida.es/>

⁴⁶ Kiran, n.; Ekinci, E.; Snape, C.E. Resources, Conservation and Recycling, 29, p. 273, 2000.

2) Craqueo térmico.

Este tipo de proceso implica la ruptura de las cadenas poliméricas constitutivas de los residuos plásticos por acción del calor en ausencia de oxígeno. Normalmente, el producto de reacción es una mezcla heterogénea de hidrocarburos con una distribución muy amplia de tamaños moleculares. La proporción de hidrocarburos líquidos, gaseosos y sólidos es función de la temperatura a la que se desarrolla el proceso, que suele efectuarse entre 500 y 800 °C .

3) Despolimerización térmica

Este tipo de reciclaje químico agrupa las tecnologías que permiten la transformación de los polímeros en monómeros u oligómeros mediante aporte de calor, sin que un reactivo químico intervenga en las reacciones de ruptura de las cadenas. Incluye diversos procesos como la pirólisis de algunos plásticos, microondas o tratamientos a muy alta temperatura.⁴⁷

4) Pirólisis.

Se lleva a cabo bajo condiciones de reacción severas ($t^a > 450$ °C y elevados tiempos de residencia) ya que es necesario aportar grandes cantidades de calor para romper el enlace carbono-carbono. La ruptura de las cadenas tiene lugar a través de una reacción primaria con una velocidad suficiente, además se forman radicales a partir de reacciones secundarias menos selectivas que dificultan el control de esta reacción primaria.⁴⁸

Este proceso permite obtener los monómeros (etileno o propileno) pero en presencia de numerosos subproductos y con bajos rendimientos, por lo que se están dedicando grandes esfuerzos para poder emplear catalizadores en estas reacciones. Si no se aplican estas condiciones los polímeros se transforman en materias químicas de tipo petroquímico como el gas de síntesis o parafinas.⁴⁹

⁴⁷ "Recyclage chimique des matières plastiques". Ed. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME). Rapport final. 2002.

⁴⁸ Kaminsky, W.; Hartmann, F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, p. 331, 2000.

⁴⁹ Ray, R.; Thorpe, R.B. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5, Article A85, 2007.

5) Gasificación

Se entiende por gasificación aquel proceso que lleve implícita una combustión, con producción de monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno y metano en proporciones diversas según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso.

3.6. EMPRESAS DE RECICLAJE DE PET EN MÉXICO

Descripción de empresas con reciclaje químico.

Las empresas que a continuación se mencionan, participan en un determinado porcentaje con el reciclaje químico del PET. Esto debido a que se necesita de una gran inversión para su implementación, pero las ventajas que puede ofrecer son mucho mayores a las ofrecidas por el reciclaje mecánico, cuyo mercado es más limitado y donde más de 3500 empresas se ubican.⁵⁰

1) VORIDIAN COMPANY, INC.

Es una división de Eastman Chemical Company, que es la empresa líder a nivel mundial en la producción de PET para el mercado de empaque y embalaje, VORIDIAN se dedica a la producción y comercialización de polietileno, fibras de acetato y PET. Ubicada en Cosoleacaque Veracruz, la planta produce PET para abastecer al mercado sudamericano con capacidad de 140 mil toneladas anuales, (Medina, apoyo tecnológico con ideas grandes, 2004). Hay que destacar, que esta empresa produce más resina virgen para la fabricación de sus productos que reciclada. sin embargo, tratan de fabricar sus propias resinas. Eastman Chemical Company, realizará la fabricación de un nuevo grado de PET denominado Parastar, para entrar al mercado denominado “B2B” o “Bottle to Bottle” con tecnología química.

⁵⁰ Diseño estratégico de la cadena de suministro de una recicladora de PET en México, Uriel Humberto Durán Flores.

2) GRUPO MOSSI Y GHISOLFI DE MÉXICO S.A. de C.V.

Ubicada en Altamira Tamaulipas, de capital italiano, esta empresa produce PET para el área de empaque y embalaje alimenticio. Altamira cuenta con capacidad de 400 mil toneladas al año (Medina, Mossi y Ghisolfi de México, 2005). Hay que destacar que esta empresa no se dedica a la fabricación de resina para botella, su mercado es solo el de embalaje y participa con el reciclaje químico con una resina llamada REPETE® MAX, que se vende a Estados Unidos y que se mezcla en 10% con resina virgen para la fabricación de empaques de grado alimenticio.

3) INDUSTRIA MEXICANA DE RECICLAJE S.A. de C.V. (IMER)

Es la primera planta de reciclado de plástico PET (grado alimenticio) en México y la de mayor capacidad en América Latina. Gracias a la suma de esfuerzos de Coca-Cola de México, Coca-Cola Femsa y Alpla, la planta de reciclaje IMER fue inaugurada en 2005. Desde entonces, más de 12 mil toneladas de PET han sido procesadas. Se encuentra ubicada en Toluca, Estado de México, cuenta con capacidad de 25 mil toneladas anuales, además de un software de logística inversa denominado Numetrix/3, con el cual monitorean el flujo de las botellas desde su creación inicial en las plantas refresqueras hasta su retorno a la planta de reciclaje.

4) PROMOTORA AMBIENTAL S.A de C.V. (PASA) – AVANGARD

Probablemente sea el competidor más fuerte del momento a nivel nacional. Cotiza dentro de la Bolsa Mexicana de Valores, se dedican a la recolección de residuos industriales, comerciales y domiciliarios. Cuentan con estaciones de transferencia y rellenos sanitarios propios. A inicios de 2009 inauguraron su primera planta de reciclaje llamada PETSTAR para reciclaje mecánico, pero ya están buscando la adquisición de maquinaria europea para el reciclaje químico y vender resina grado alimenticio con valor agregado. Su principal proveedor es Avangard, quien tiene centros de acopio de PET a nivel nacional.

Descripción de empresas con reciclaje mecánico.

Estas empresas son de tipo formal e informal, y en el caso de que la recicladora propuesta elija tomar el reciclaje mecánico como su opción de operación, las empresas formales, formarían parte de su competencia. La siguiente descripción, se enfoca a analizar aquellas empresas que se podrían considerar como las más importantes dentro del Mercado, utilizando el proceso mecánico. Esto debido a su presencia dentro del sector del reciclaje, sus capacidades de producción y su diversidad de productos.

1) TECNOLOGÍA DE RECICLAJE S.A. de C.V.

Ubicada en Tecámac, Estado de México, transforma alrededor de 1000 toneladas al mes de desechos de PET. Cuentan con tres procesos de transformación, el primero es el denominado “planta de hojuela”, con producción aproximada de 800 toneladas al mes. El segundo proceso es el de “Fibra”, con producción aproximada de 700 toneladas mensuales. El último proceso donde se producen cerca de 120 toneladas cada mes, es el de “telas punzonadas o geotextiles no tejidos”.

2) ESSA RECICLADOS S.A. de C.V. (RECIMEX)

Ofrece un servicio a las personas que desean iniciar con una empresa de reciclaje de plásticos y también para las empresas que ya están operando. Realizan estudios de pre-factibilidad para quienes empiezan desde cero, pero también apoyan parcialmente en la realización de proyectos cuando así lo requieren. Son distribuidores autorizados de maquinaria para reciclaje de plásticos. Tienen convenios con laboratorios que realizan pruebas del material reciclado para verificar su calidad. Cuentan con capacitación al personal de esta industria y en general para la industria del plástico.

3) TRANSPAC MEXICO S.A. de C.V.

Esta empresa participa en el proyecto de construir 10 plantas de segregación de residuos en el país en los próximos 5 años, inaugurando en febrero de 2006 la primera de ellas en el municipio de Torreón, Coahuila. Tienen capacidad instalada para comercializar 15,000 toneladas de materiales reciclados mensuales. Cuenta actualmente con 4 Centros de Acopio propios y tiene alianzas con otros 4 más en la zona metropolitana de la Cd. de México y el interior del país. Se encuentra ubicada en el Distrito Federal y su planta de Residuos Sólidos Municipales en Durango.

4) RECYPET S.A. de C.V.

Cuenta con una planta de reciclado en el estado de Morelos y oficinas en el Distrito Federal. Cuenta con pacas de 250 Kg. ya sea con material mixto o separado por colores. Recypet cuenta con PET molido lavado o sucio. Acopian de basureros las botellas de plástico PET para su prensado, molienda y posterior comercialización a nivel nacional (Recypet S.A. de C.V., 2007). Cuentan con una capacidad mensual de 80 toneladas y mantiene alianzas con países como: China, Corea, Venezuela y Colombia.

5) RECICLADORA VAFIR S.A. de C.V.

La industria se encuentra en Puebla, se dedica a compactar BOPP (polipropileno biorientado), pelletizar BOPP, moler y lavar PET.

Del PET lavado y molido obtienen alrededor de 25,000 kilos por semana.

6) RECIPLAGS S.A. de C.V.

Se ubica en Aguascalientes. Sus productos están divididos en dos ramas: Plásticos Post consumo y Plásticos Post industrial. Entre sus principales clientes están: Nissan, Texas Instruments y Flextronics Industria.

7) RECIPLAST S.A. de C.V.

Se ubica en Cancún, Quintana Roo. Instaló contenedores en los sitios más convenientes de Cancún, con lo que logran que la sociedad participe en el cuidado del medio ambiente. Este programa se realiza gracias a la eficiente operación de Servicios Públicos Municipales. Los contenedores han sido donados por empresas socialmente responsables.

CAPÍTULO IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. INTRODUCCIÓN

El valor del mercado de reciclaje del PET en México supera 4,000 millones de pesos, lo que representa 10% del valor total de la industria del plástico, según cálculos de Carlos Saldate, presidente de los recicladores de la Asociación Nacional de Industrias del Plástico (ANIPAC). Actualmente, 180 empresas atienden esta industria, muchas de ellas, como PetStar, Morphoplast y Novapet, fueron fundadas en la última década, cuando se incrementó el consumo de envases de PET en nuestro país.⁵¹

De las 833,000 toneladas de PET que se recuperan de la basura cada año en México, más de la mitad se exporta a China y EU, debido a que estos dos países pagan hasta \$9.0 pesos por kilogramo del material, mientras que aquí sólo se pagan de \$2.50 ~ \$ 5.0 pesos por Kg. Ésta es la razón por la que en México se recicla solo alrededor de 15% del PET que se consume.

Además de precios más competitivos, algunos recicladores denuncian que, en muchas ocasiones, el PET se exporta a otros países bajo una fracción arancelaria poco controlada, aprovechando los contenedores que traen mercancía a México y que, de otra forma, regresarían vacíos a China. Esto representa una desventaja comercial importante para la industria del reciclaje en nuestro país.

Impulsar el reciclaje nacional del PET es una medida urgente, primero por lo que respecta a la limpieza pública y el manejo eficaz de la gestión integral de los residuos para evitar su acumulación en los rellenos sanitarios, y segundo porque es preciso transitar hacia una economía sustentable que ahorre materia prima y recursos energéticos.⁵²

Por tales motivos el desarrollo experimental de esta tesis está pensado para

⁵¹ <http://www.anipac.com>

⁵² <http://ecoce.mx/>

proponer un método de reciclaje químico que sea de bajo costo, que obtenga altos rendimientos de conversión de PET, que sea amigable con el medio ambiente y que sirva como referencia para investigaciones posteriores.

Consideraciones importantes para el proceso de despolimerización del PET

- ❖ Las hojuelas de PET que han sido lavadas y secadas para eliminar la humedad, son colocadas en un pequeño reactor junto con etilenglicol y el catalizador que corresponda (urea o acetato de zinc), según sea el caso para cada reacción.
- ❖ Las reacciones de despolimerización se realizan montando un dispositivo adaptado para ambos tipos de calentamiento, convencional y con microondas.
- ❖ Al final de las dos partes experimentales se concluye con un comparativo de ambos tipos de calentamiento “convencional y “microondas” para confirmar cual es el más adecuado para este proceso. Se podrá elegir el mejor catalizador que nos permita obtener el mayor porcentaje de conversión del PET y el mayor rendimiento del BHET (monómero precursor del PET).

El proceso experimental está dividido en dos partes que a continuación se mencionan:

Primera parte

Los parámetros a seguir para todas las reacciones que corresponden a esta primer parte experimental utilizando tanto el catalizador urea como acetato de zinc son las siguientes:

1.-Concentraciones variables del catalizador, manteniendo el tiempo de reacción constante.

- a) Para reacciones con calentamiento por microondas
- b) Para reacciones con calentamiento convencional

Segunda parte

Los parámetros a seguir para todas las reacciones que corresponden a esta segunda parte experimental utilizando tanto el catalizador urea como acetato de zinc son las siguientes:

1.-Concentraciones constantes del catalizador, variando los tiempos de reacción.

- a) Para reacciones con calentamiento por microondas
- b) Para reacciones con calentamiento convencional

4.2. DIAGRAMA DE METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

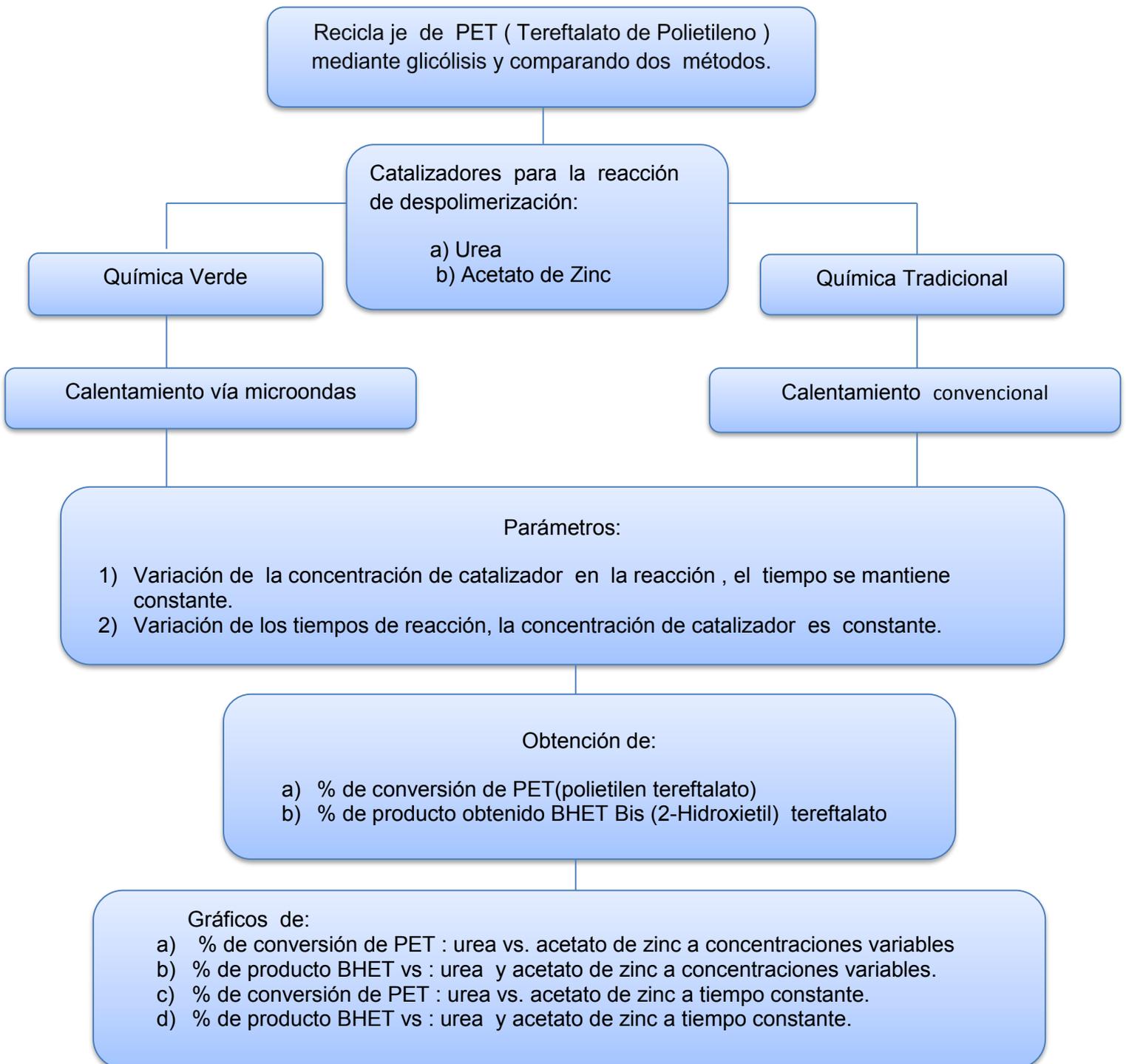


Figura 34. Metodología experimental

4.3. PRINCIPALES PROPIEDADES DE LOS REACTIVOS INVOLUCRADOS EN LA REACCIÓN.

PROPIEDADES	PET	ETILENGLICOL	UREA	ACETATO DE ZINC
Fórmula molecular	$(C_{10}H_8O_4)_n$	$C_2H_6O_2$	CH_4N_2O	$(CH_3COO)_2Zn$
Peso molecular	192 g/mol ⁻¹ (del monómero)	62,068 g/mol	60.06 g/mol	183.48 g/mol
Estado de agregación	sólido	líquido	Sólido	sólido
Apariencia	transparente	incoloro	Gránulos blancos	cristales blancos
Olor	inodoro	inodoro	amoníaco	Ligero olor a vinagre
Peso molecular promedio	30 000 – 80 000 g mol ⁻¹	N/A	N/A	N/A
Densidad	1,38 g/cm ³	1.116 g/cm ³	1,32 g/cm ³	1.735 g/cm ³
Densidad amorfa	1.37 g/cm ³	N/A	N/A	N/A
Densidad cristalina	1.45 g/cm ³	N/A	N/A	N/A
Límite elástico notch test	3,6 kJ/m ²	N/A	N/A	N/A
Presión(σ)	55–75 MPa	N/A	N/A	N/A
Punto de fusión	260°C - 265 °C	-13 °C	133 °C	237 °C
Punto de ebullición	N/A	197 °C	N/A	N/A
Viscosidad	N/A	1.61 x 10 ⁻² Pa·s ²	N/A	N/A
Temperatura de transición vítrea (Tg)	75 °C	N/A	N/A	N/A
Conductividad térmica	0,24 W/(m·K)	N/A	N/A	N/A
Constante dieléctrica K'	3.1	37,4 ε ₀ a 25 °C	N/A	N/A
Vicat B	170 °C	N/A	N/A	N/A
Tenacidad	alta	N/A	N/A	N/A
Resistencia al impacto	90 (Jm-1)	N/A	N/A	N/A
Resistencia química	En ácidos	N/A	N/A	N/A
Módulo de Young (E)	2800–3100 MPa	N/A	N/A	N/A
Coefficiente de dilatación (α)	7×10 ⁻⁵ /K	N/A	N/A	N/A
Calor específico	1,0 kJ/(kg·K)	N/A	N/A	N/A
Flash point	N/A	116°C	N/A	N/A
Absorción de agua (ASTM)	0.16	N/A	N/A	N/A
Índice de refracción	1.5750	1.4288 – 1.4308	N/A	N/A
pH	N/A	N/A	7.2	6.0 -7.0
Acidez	N/A	N/A	0.18 pKa	N/A
Solubilidad	N/A	En agua y etanol	En agua 108 g/100 ml (20 °C) y alcoholes	43 g/100 mL (20 °C)
Observaciones	Polimerización peligrosa: no ocurre.	Polimerización peligrosa: no ocurre.	Polimerización peligrosa: no ocurre.	Polimerización peligrosa: no ocurre.
Costo por kilogramo	\$12.00 (hojuelas limpias)	\$1,361.00	\$884.00	\$36,420.00

Tabla 7. Propiedades de los reactivos usados en el experimento

4.4. REACTIVOS

Para la realización de este experimento se recolectaron botellas de PET transparentes de 2L., se lavaron las botellas y secaron para después cortarlas en cuadros de aproximadamente 5x5 cm. para facilitar la molienda del plástico. Posteriormente las hojuelas fueron molidas en los equipos con especificaciones D-6 4502 Knives Foward , encontrados en el laboratorio de Ingeniería de la Facultad de Química UNAM , quedando hojuelas de 2 a 5 mm.

Como disolvente se utilizó etilenglicol, como catalizadores urea granulada y acetato de zinc.

Se utilizó un horno de microondas de uso doméstico adaptado para reacciones químicas, la potencia del horno es de 900 W. Se procedió a realizar la calibración de este horno antes de realizar las reacciones químicas para obtener un calentamiento más homogéneo.

Para evitar un sobrecalentamiento dentro del reactor donde se llevan a cabo las reacciones experimentales se utilizó aceite de coche, colocándose 500 mL en un vaso de precipitado dentro de la cavidad del horno.

Para el caso del calentamiento con parrilla eléctrica, con la finalidad de mantener constante la temperatura en el sistema de reflujo, se utilizó en el baño María aceite mineral,(nujol). Finalmente para lavar los productos obtenidos, agua destilada y hielo para la recristalización de los mismos.



Figura 35. Hojuelas de PET



Figura 36. Etilenglicol



Figura 37 .Acetato de zinc



Figura 38 .Urea

4.5. EQUIPO EXPERIMENTAL

Molino Knives forward modelo y máquina número D6-4502
Microondas de 900 W
Aparato de Fisher Johns
Trampas para vacío
Horno de secado
Balanza granataria

Tabla 8. Equipos utilizados

4.6. MATERIAL DE LABORATORIO

Parte experimental #1 Calentamiento con microondas	Parte experimental #2 Calentamiento convencional
1 matraz de bola de 25 ml. 1 columna vigreux 1 refrigerante con mangueras 1 T de destilación 1 tapón esmerilado 1 probeta de 10 mL 1 espátula 1 pipeta de 10 mL 1 matraz kitazato con manguera 1 embudo buchner con papel filtro 2 vasos de ppdo. de 50 mL 2 vasos de ppdo. de 100 mL 2 vasos de ppdo. 500 mL Cuba de plástico Charolitas de aluminio 1 microondas	1 matraz de bola de 25 ml. 1 refrigerante con mangueras 1 parrilla magnética con agitador 2 pinza de 3 dedos 1 soporte universal 1 columna vigreux 1 T de destilación 1 Colector 1 tapón esmerilado 1 termómetro con porta-termómetro 1 probeta de 10 mL 1 espátula 1 pipeta de 10 mL 1 matraz kitazato con manguera 1 embudo buchner con papel filtro 2 vasos de ppdo. de 50 mL 2 vasos de ppdo. de 100 mL Cuba de plástico Charolitas de aluminio

Tabla 9. Material utilizado

4.7. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La reacción de despolimerización del PET (tereftalato de polietileno) se llevó a cabo mediante el proceso de glicolisis, puesto que es el segundo método de reciclaje químico más utilizado a nivel industrial para la degradación de ésta resina y que empleando catalizadores adecuados se logra obtener una conversión cercana al 100% del PET con un rendimiento de BHET arriba de un 40%.

4.7.1. Parte experimental # 1 :

1.-Concentraciones variables del catalizador (urea o acetato de zinc), manteniendo el tiempo de reacción constante.

- a) Para reacciones con calentamiento por microondas
- b) Para reacciones con calentamiento convencional

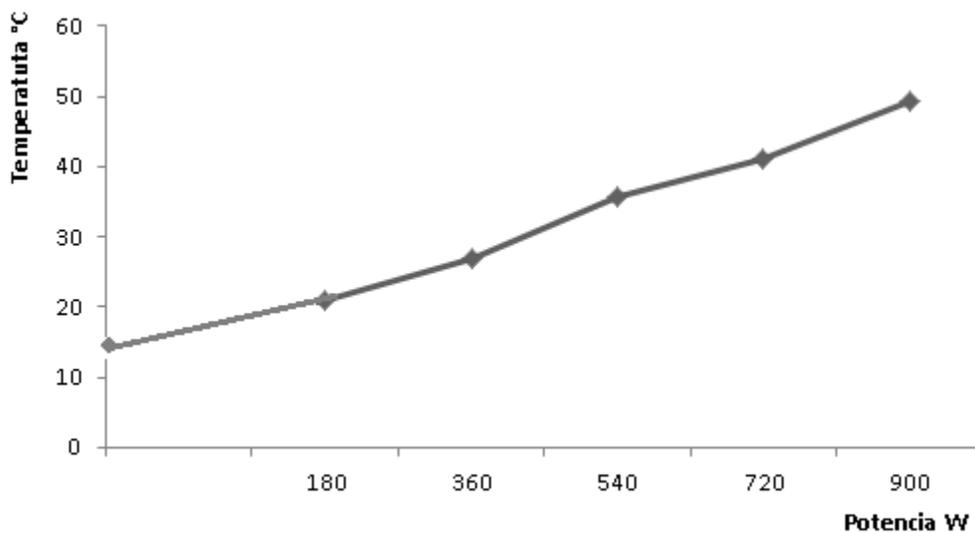
METODOLOGÍA

i) Calibración del microondas

- 1.-En un matraz Erlenmeyer medir un volumen de 500 ml. con agua destilada, medir la temperatura del agua dentro del matraz y registrarla.
- 2.- Programar el microondas con la potencia más baja a tiempo de 2 minutos y calentar el agua del matraz, una vez concluido el tiempo, medir la temperatura dentro del matraz y registrar.
- 3.- Realizar tres mediciones para sacar un promedio de temperatura.
- 4.- Repetir los pasos del 1 al 3 con cada potencia que indica el microondas.

T=17°C						
Potencia	W (watts)	Tiempo (min)	T₁ °C	T₂ °C	T₃ °C	T_{promedio} °C
0	0	2	17	17	17	17
Baja	180	2	21	21	21	21
Media baja	360	2	27	26	28	27
Media	540	2	34	37	36	35.6
Media alta	720	2	41	41	41	41
Alta	900	2	49	50	49	49.3

Tabla 10. Valores obtenidos para la calibración del microondas



Gráfica 1. Temperatura °C vs. Potencia del microondas W (watts)

Al analizar ésta gráfica se concluye que la temperatura del horno es directamente proporcional a la potencia del horno de microondas.

ii) Glicólisis de PET para la obtención de BHET Bis-(-2-hidroxietil) tereftalato, utilizando los catalizadores urea y acetato de zinc a diferentes concentraciones y tiempos constantes, esto aplica para:

- a) Reacciones con calentamiento por microondas
- b) Reacciones con calentamiento convencional

1.-Montar un dispositivo de calentamiento a reflujo utilizando columna vigroeux, adaptándolo al microondas una vez calibrado.

Para el caso de calentamiento convencional, al dispositivo a reflujo le será incorporado un baño María con aceite mineral (nujol), posteriormente calentar con parrilla eléctrica y agitación magnética.

2.-Colocar 1 gramo de hojuelas de PET (tamaño de 2 a 5 mm) dentro del matraz bola (ésta cantidad será constante para todos los experimentos).

3.-Medir 4 ml. de etilenglicol y verterlos en el matraz bola (ésta cantidad será constante para todos los experimentos).

4.-Pesar la cantidad de catalizador ya sea urea o acetato de zinc que se requiera para cada experimento y verterlo al matraz bola.

5.-Una vez teniendo todos los reactivos en el pequeño reactor (matraz bola), para el caso de calentamiento vía microondas, introducir el reactor al microondas a potencia media (540 W) y programarlo a los tiempos fijados para cada experimento.

6.-El horno de microondas deberá contener un vaso de precipitado con 500 ml. de aceite para motor, esto con la finalidad de evitar sobrecalentamiento en el pequeño reactor.

7.-Los hornos de microondas no pueden programarse por periodos de tiempo largos, se recomienda programarlo de 10 en 10 minutos, hasta completar el tiempo de reacción.

8.-Una vez terminado el tiempo de reacción, la muestra se saca del microondas, se deja enfriar un poco para luego filtrarlo por el método de filtración al vacío.

Para el caso de calentamiento convencional una vez concluido el tiempo de reacción, la muestra se saca del baño María, se deja enfriar un poco y se procede a filtrar al vacío.

9.- Tanto para el caso de calentamiento vía microondas como calentamiento convencional, el residuo que queda en el papel filtro es el PET que no reaccionó, se pasa a una charola de aluminio y se coloca en un horno de secado aproximadamente 3 días a una temperatura de 60°C. Pasado ese tiempo se pesa para poder sacar el porcentaje de conversión de PET.

10.- Para el caso del filtrado obtenido en el punto número 8, se vierte en un vaso de precipitado de 50 ml. y se calienta en una parrilla eléctrica hasta evaporar la mitad del contenido, posteriormente se deja enfriar y se coloca en un baño de hielo, se le agregan gotas de agua destilada fría hasta la aparición de unos cristales blancos como agujas o hasta la formación de un precipitado blanco y espeso.

11.- Una vez obtenido el paso 10, la muestra se filtra al vacío, lo que queda como residuo en el papel filtro es el BHET, se procede a colocarlo en una charola de aluminio y se introduce al horno de secado a temperatura de 60°C por tres días aproximadamente.

12.- Una vez secado el BHET se pesa para obtener el rendimiento y se mide su punto de fusión con ayuda de un aparato de Fisher Johns. Si el punto de fusión no se obtiene entre 106°C ~ 109°C, que es el punto de fusión descrito para el BHET, se recristaliza el BHET para purificarlo. Esto se hace agregando un poco de etilenglicol a la muestra, calentarlo hasta disolverlo y posteriormente repetir nuevamente el procedimiento desde el paso 10.

Parte experimental # 2 :

i) Glicólisis de PET para la obtención de BHET Bis-(-2-hidroxietil) tereftalato, utilizando los catalizadores urea y acetato de zinc a concentraciones constantes y tiempos variables, esto aplica para:

- a) Reacciones con calentamiento por microondas
- b) Reacciones con calentamiento convencional

Nota: El procedimiento experimental a seguir para esta segunda parte, es el mismo que el de la parte # 1.

Diagrama experimental

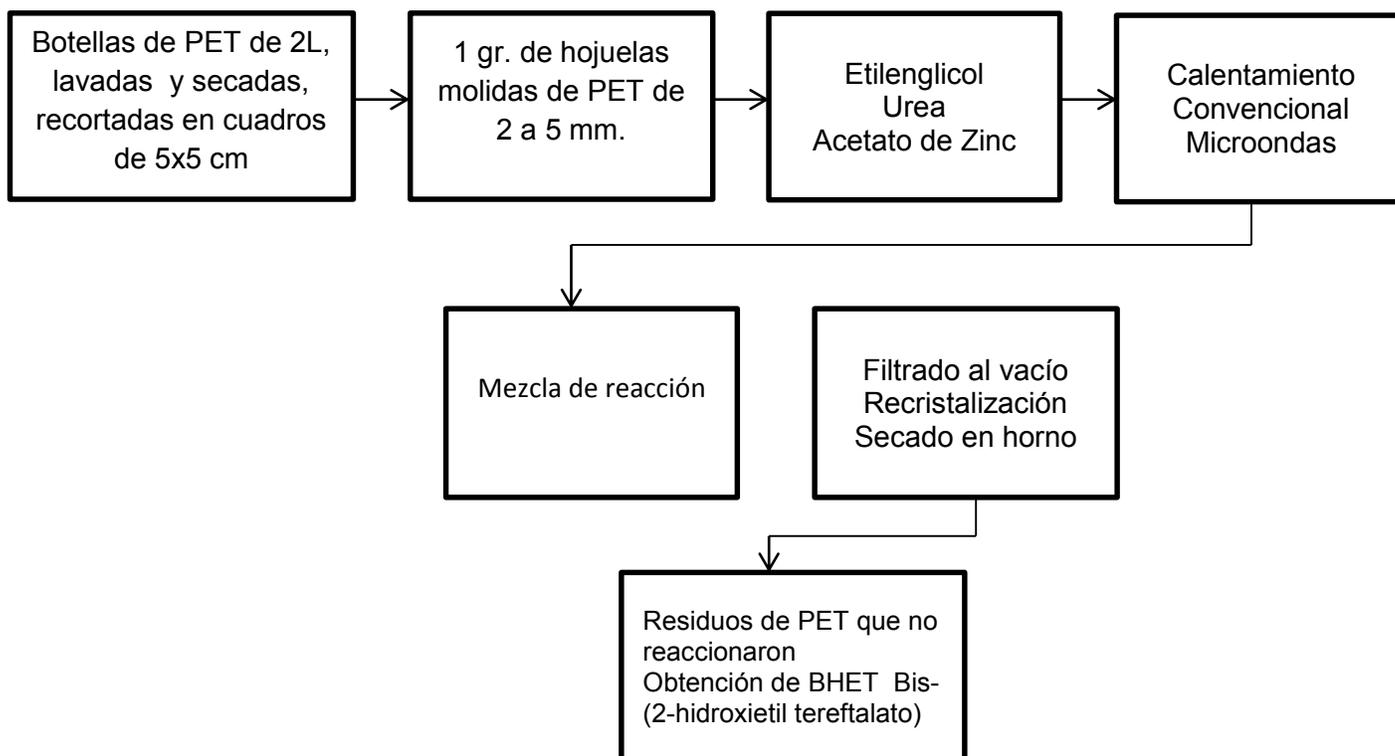


Figura 39. Diagrama experimental

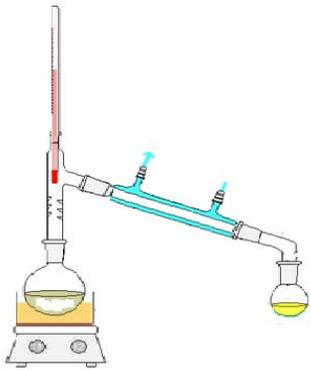


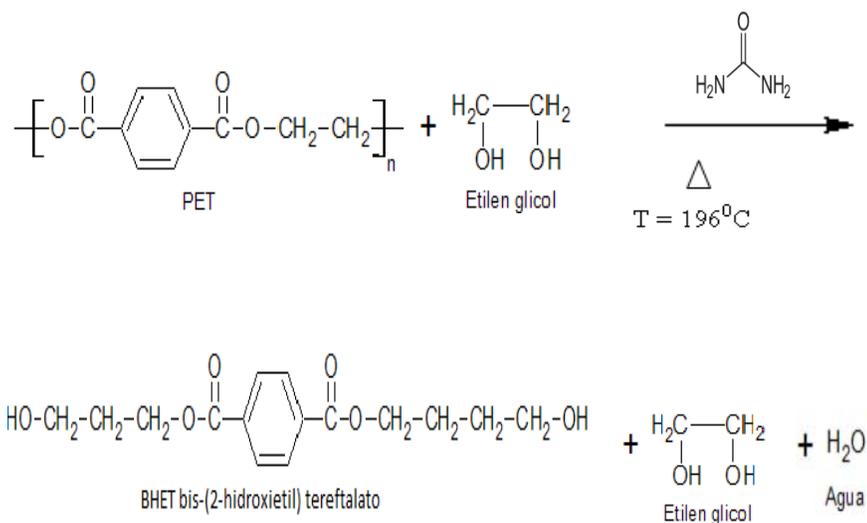
Figura 40. Dispositivo para calentamiento convencional



Figura 41. Dispositivo para calentamiento con microondas

4.7.2. REACCIONES DE GLICÓLISIS DE PET (TEREFTALATO DE POLIETILENO) CON LOS CATALIZADORES UREA Y ACETATO DE ZINC:

I) Reacción de glicólisis de PET con catalizador urea



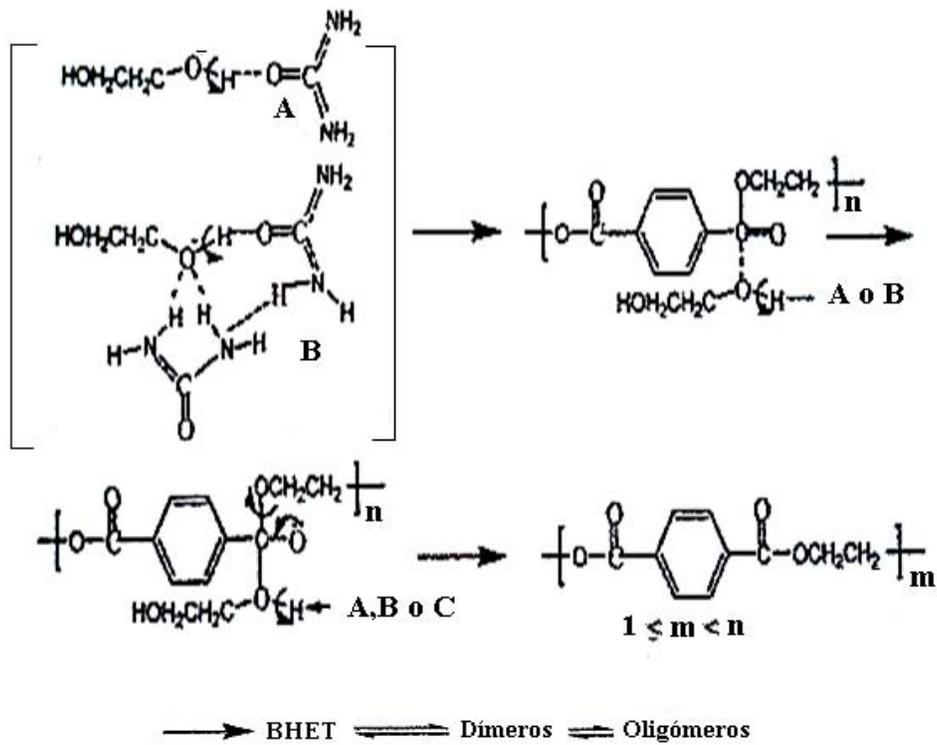
Datos

PET..... Masa Molar del monómero =192.168 g/mol

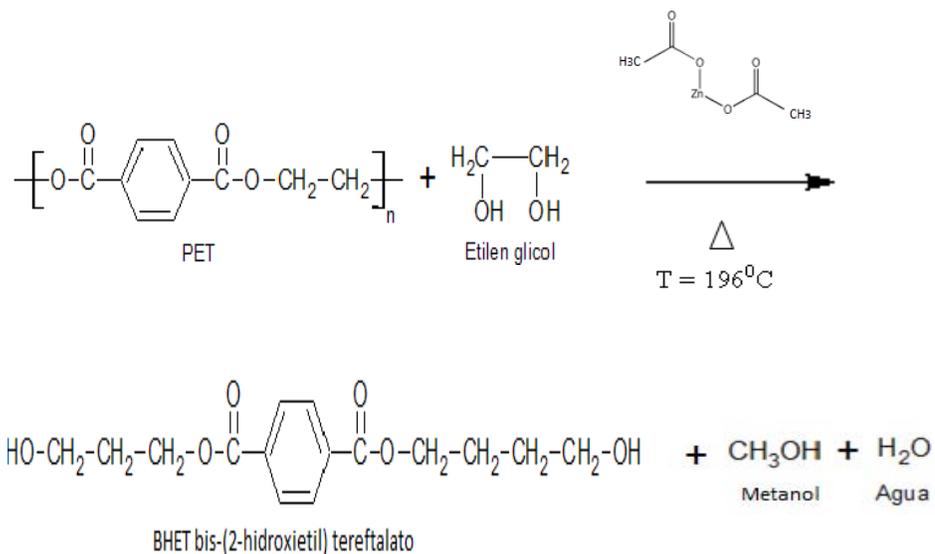
Etilenglicol..... Masa Molar = 62.1 g/mol

Urea.....Masa Molar =60.1 g/mol

BHET..... Masa Molar=254.24 g/mol



I) Glicólisis de PET con catalizador acetato de zinc



Datos

PET..... Masa Molar del monómero=192.168 g/mol

Etilenglicol..... Masa Molar = 62.1 g/mol

Acetato de zinc.....Masa Molar = 219.5 g/mol

BHET..... Masa Molar=254.24 g/mol

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. TABLAS Y GRÁFICAS EXPERIMENTALES

Datos	Experimento	Catalizador	PET	BHET	BHET	Urea	Etilenglicol	PET	BHET
	#	Conc.Urea (g)	Conversión %	obtenido %	p.fusión°C	% mol	% mol	% mol	% mol
Catalizador: UREA Concentración: variable Tiempo: 60 minutos Temperatura de reacción: 196°C PET: 1 g de hojuela molida Etilenglicol: 4 ml	1	0.2	5	0	NA	4.42	95.23	0.3453	0
	2	0.5	5	0	NA	10.36	89.30	0.0358	0
	3	0.8	21	0	NA	15.44	83.28	0.1494	0
	4	1.1	4	0	NA	20.28	79.48	0.0288	0
	5	1.4	2	0	NA	24.49	75.39	0.0140	0
	6	1.7	1	0	NA	28.27	71.66	0.0070	0

Tabla 5.1.1. Catalizador Urea a concentraciones variables, a tiempo constante y calentamiento convencional.

En la tabla anterior se muestran los resultados obtenidos con calentamiento convencional utilizando como catalizador urea a varias concentraciones, a tiempo constante de 60 minutos para cada reacción. La conversión de PET es muy baja, alcanzándose una conversión mayor en el experimento # 3. Pero aún con el 21% de conversión de PET no se logra obtener el BHET, sin embargo, se toma como referencia la concentración del catalizador de 0.8 g para mejorar la conversión de PET en las reacciones posteriores. (ver experimento # 3).

Interpretando los datos a través de un gráfico, observamos el comportamiento de la reacción teniendo un pico alto en conversión de PET que posteriormente decrece.

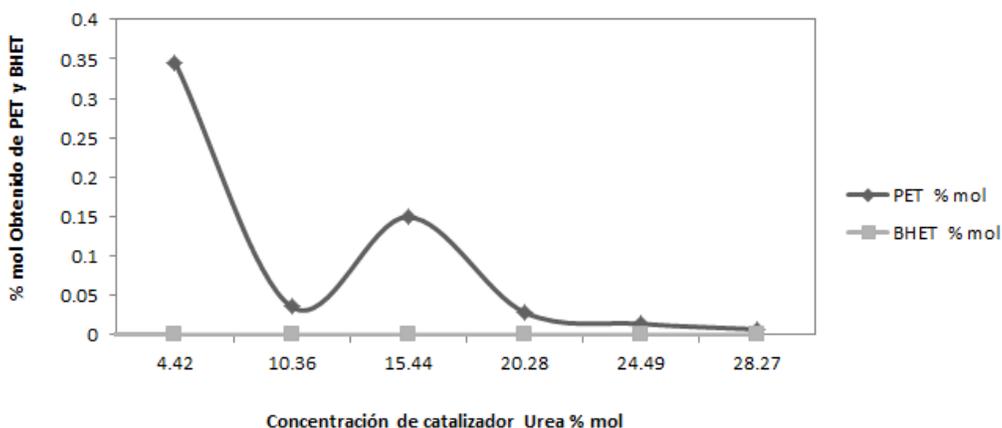


Fig.5.1.1. Efecto de la variación de la concentración de urea en la degradación de PET y obtención del BHET, condiciones de reacción: Calentamiento convencional, temperatura 196°C, PET (1.0 g), etilenglicol (4 ml), tiempo de reacción 60 minutos.

Datos	Experimento #	Catalizador Conc.Urea (g)	PET Conversión %	BHET obtenido %	BHET p.fusión °C	Urea % mol	Etilenglicol % mol	PET % mol	BHET % mol	Potencia Watts
Catalizador: UREA	1	0.2	53	4.0	98-100	4.27	91.9	3.53	0.20	540
Concentración: variable	2	0.5	65	68	98-100	1.13	2.60	3.92	3.10	540
Tiempo: 60 minutos	3	0.8	82	50	98-100	14.5	78.5	4.67	2.15	540
Temperatura de reacción: 196°C	4	1.1	92	31	98-100	19.1	74.6	4.98	1.26	540
PET: 1 g de hojuela molida	5	1.4	95	21	98-100	23.1	71.1	4.90	0.82	540
Etilenglicol: 4 ml	6	1.7	98	8.0	98-100	26.8	68.0	4.83	0.29	540

Tabla 5.1.2. Catalizador Urea a concentraciones variables a tiempo constante y calentamiento con microondas.

En el análisis de esta tabla, se puede diferenciar el calentamiento convencional con respecto al calentamiento por microondas; aun teniendo las mismas concentraciones de urea como catalizador, el porcentaje de conversión de PET es mayor en el calentamiento por microondas en comparación con el calentamiento convencional. En el calentamiento con microondas se ha logrado obtener el monómero BHET.

En la gráfica se observa el comportamiento tanto del catalizador con respecto a la conversión del PET como el rendimiento del BHET obtenido.

El punto que se eligió de referencia para mejorar la reacción es 0.5 de concentración de urea para obtener una conversión de PET arriba del 50% y del BHET por igual, arriba de 50% (ver experimento # 2).

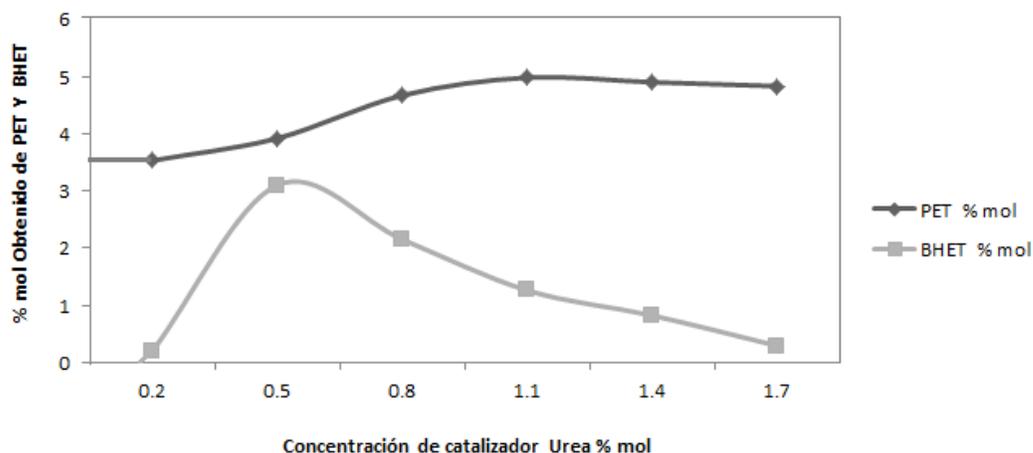


Fig. 5.1.2. Efecto de la variación de la concentración de urea en la degradación de PET y obtención del BHET, condiciones de reacción: Calentamiento con microondas, potencia 540 watts, temperatura 196°C, PET (1.0 g), etilenglicol (4 ml), tiempo de reacción 60 minutos.

Datos	Experimento #	Conc. Catalizador Acetato de Zinc (g)	Conversión de PET %	BHET obtenido %	p.fusión de BHET °C	Acetato de Zinc % mol	Etilenglicol % mol	PET % mol	BHET % mol
Catalizador: ACETATO DE ZINC Concentración: variable Tiempo: 60 minutos Temperatura de reacción: 196°C PET: 1 g de hojuela molida Etilenglicol: 4 ml	1	0.01	3	0	NA	6.349×10^{-3}	99.7	0.21	0
	2	0.02	3	0	NA	0.1265	99.6	0.21	0
	3	0.04	2	0	NA	0.2530	99.6	0.14	0
	4	0.06	1	0	NA	0.3793	99.5	0.07	0
	5	0.08	1	0.0038	100-109	0.5050	99.4	0.07	0.02
	6	0.10	0	0	NA	0.6311	99.3	0	0

Tabla 5.1. 3. Catalizador Acetato de zinc a concentraciones variables a tiempo constante y calentamiento convencional.

El catalizador acetato de zinc por calentamiento convencional, observamos que variando las concentraciones del catalizador a tiempo de 60 minutos, la reacción no se ha completado, la conversión de PET es demasiado baja y en cuanto a la obtención del monómero BHET se logra obtener muy poco, el experimento # 5 sirve de referencia para mejorar las siguientes reacciones.

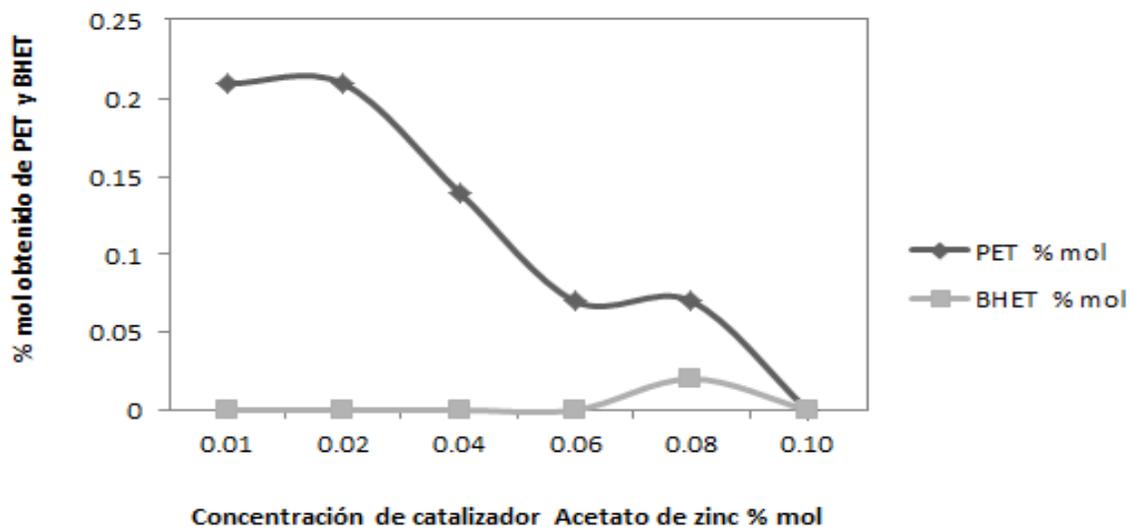


Fig. 5.1.3. Efecto de la variación de la concentración de Acetato de zinc en la degradación de PET y obtención del BHET, condiciones de reacción: Calentamiento convencional temperatura 196°C. PET (1.0 g), etilenglicol (4 ml), tiempo de reacción 60 minutos.

Datos	Experimento #	Conc. Catalizador Acetato de Zinc (g)	Conversión de PET %	BHET obtenido %	p.fusión de BHET °C	Acetato de Zinc % mol	Etilenglicol % mol	PET % mol	BHET % mol	Potencia Watts
Catalizador: ACETATO DE ZINC	1	0.01	45	29	100-102	0.0605	95.32	3.10	1.52	540
Concentración: variable	2	0.02	93	65	100-102	0.115	90.54	6.10	3.23	540
Tiempo: 60 minutos	3	0.04	98	75	100-102	0.2279	89.70	6.37	6.37	540
Temperatura de reacción: 196°C	4	0.06	93	58	100-104	0.3455	90.65	6.12	6.12	540
PET: 1 g de hojuela molida	5	0.08	95	43	100-102	0.4629	91.10	6.27	6.27	540
Etilenglicol: 4 ml	6	0.10	91	51	100-104	0.5773	90.88	6.00	6.00	540

Tabla 5.1. 4. Catalizador Acetato de zinc a concentraciones variables y tiempo constante, Calentamiento con microondas.

Los datos experimentales para estas condiciones de reacción, en el experimento #3, muestran que hay un porcentaje muy cercano al 100% en la despolimerización del PET, con un 75% de obtención del monómero BHET.

En la gráfica correspondiente, a partir del punto de concentración 0.04 en adelante, a estas condiciones de reacción, existe una línea de tendencia a permanecer constante, por lo tanto se trabajarán a estas condiciones de reacción para los experimentos posteriores.

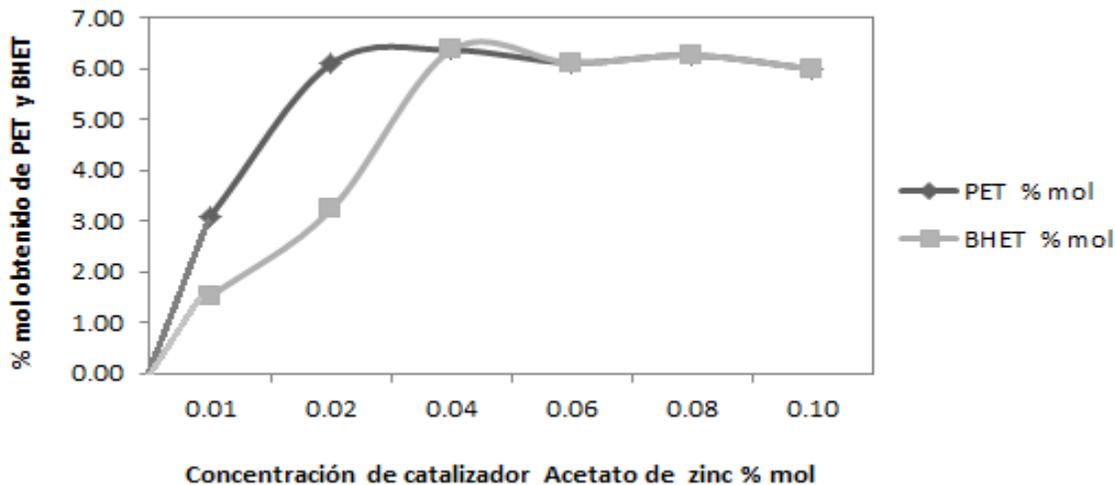


Fig.5.1. 4 Efecto de la variación de la concentración de Acetato de zinc en la degradación de PET y obtención del BHET, condiciones de reacción: Calentamiento con microondas, potencia 540 watts temperatura 196°C. PET (1.0 g), etilenglicol (4 ml), tiempo de reacción 60 minutos.

Datos	Experimento	Tiempo θ minutos	Conc. Catalizador Urea (g)	Conversión de PET %	BHET obtenido %	p.fusión de BHET °C	Urea % mol	Etilenglicol % mol	PET % mol	BHET % mol
Catalizador: UREA	#									
Concentración: Constante	1	60	0.5	5	0	NA	10.36	89.31	0.33	0
Tiempo: Variable	2	120	0.5	12	0	NA	10.31	88.91	0.77	0
Temperatura de reacción: 196°C	3	180	0.5	20	0	NA	10.26	88.45	1.28	0
PET: 1g de hojuela molida	4	240	0.5	27	34	100-102	10.00	86.63	1.69	1.61
Etilenglicol: 4 ml	5	300	0.5	35	62	100-102	9.86	85.07	2.16	2.89

Tabla 5.1.5. Catalizador Urea a concentración constante a tiempo variable y calentamiento convencional

En cuanto a calentamiento convencional, aún a esta variación de concentraciones no se ha logrado obtener el 50% de conversión de PET, se observa que en el experimento # 5 se alcanza la conversión más alta que es del 35 %, con un 62 % de BHET, el punto de fusión nos indica que el producto obtenido tiene impurezas. En cuanto a la gráfica la línea de tendencia es de orden creciente, esto se debe a que la despolimerización aún no se ha completado. Lo mismo sucede con la línea de tendencia del BHET.

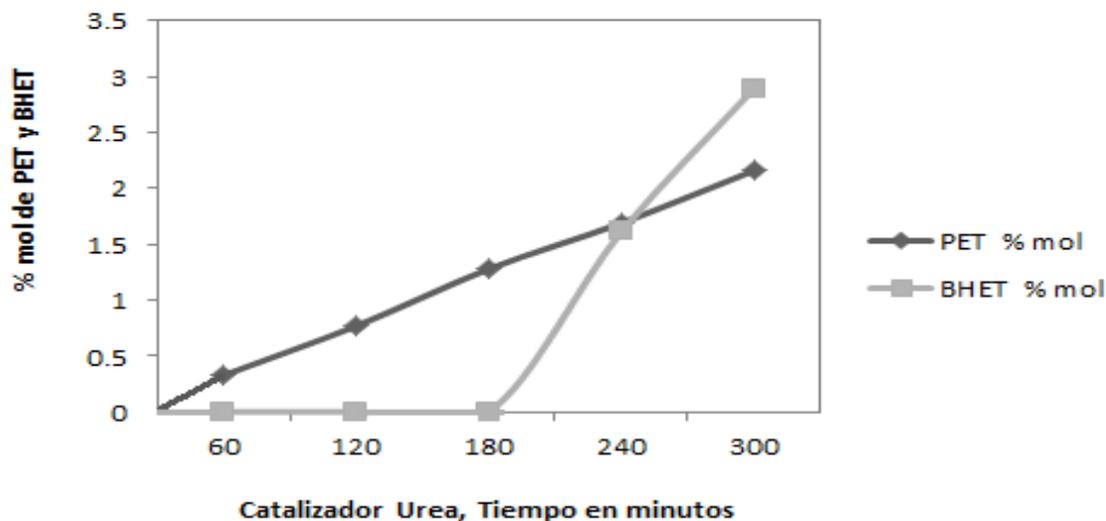


Fig. 5.1.5. Efecto de la variación del tiempo en la degradación de PET y obtención del BHET, condiciones de reacción: Calentamiento convencional, temperatura 196°C. PET (1.0g), etilenglicol (4 ml), concentración de urea 0.5 g

Datos	Experimento #	Tiempo θ minutos	Conc. Catalizador Urea (g)	Conversión de PET %	BHET obtenido %	p.fusión de BHET °C	Urea % mol	Etilenglicol % mol	PET % mol	BHET % mol	Potencia Watts
Catalizador: UREA Concentración: Constante Tiempo: Variable Temperatura de reacción: 196°C PET: 1 g de hojuela molida Etilenglicol: 4 ml	1	10	0.5	2	0	NA	10.38	89.48	0.12	0	540
	2	20	0.5	3	0	NA	10.37	89.43	0.19	0	540
	3	30	0.5	6	0	NA	10.35	89.25	0.38	0	540
	4	40	0.5	9	0	NA	10.33	89.08	0.58	0	540
	5	50	0.5	14	0	NA	10.29	88.79	0.90	0	540
	6	60	0.5	32	0	NA	10.18	87.78	2.03	0	540
	7	70	0.5	37	19	104-106	10.05	86.71	2.32	0.9	540
	8	80	0.5	51	27	98-100	9.93	85.63	3.16	1.26	540
	9	90	0.5	98	29	98-100	9.64	83.12	5.99	1.32	540
	10	100	0.5	100	91	104-106	9.36	80.74	5.85	4.02	540

Tabla 5.1.6. Catalizador Urea a concentración constante a tiempo variable y Calentamiento con microondas

Una vez fijando el parámetro de concentración del catalizador de urea como se observa en el experimento # 10, la concentración adecuada para este proceso es de 0.5 g. a un tiempo de 100 min., para lograr la despolimerización completa del PET es decir el 100% C con un 91% de BHET.

En la gráfica se observa que la línea de tendencia tanto para el PET como para el BHET, y llevándose a cabo el proceso de despolimerización en microondas, la reacción es lenta hasta llegar a un tiempo de 60 minutos, pasado este tiempo, es cuando comienza una despolimerización más rápida.

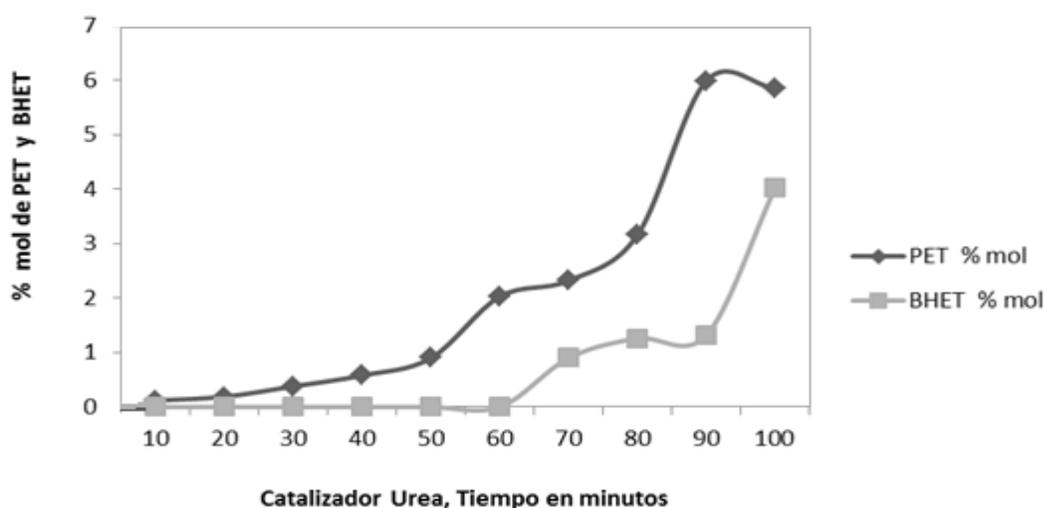


Fig. 5.1.6 Efecto de la variación del tiempo en la degradación de PET y obtención del BHET, condiciones de reacción: Calentamiento con microondas a potencia 540 watts, temperatura 196°C. PET (1.0 g), etilenglicol (4 ml), concentración de urea 0.5 g.

Datos	Experimento #	Tiempo θ minutos	Conc. Catalizador Acetato de Zinc (g)	Conversión de PET %	BHET obtenido %	p.fusión de BHET °C	Acetato de zinc % mol	Etilenglicol % mol	PET % mol	BHET % mol	Potencia Watts
Catalizador: ACETATO DE ZINC Concentración: Constante Tiempo: Variable Temperatura de reacción: 196°C PET: 1 g de hojuela molida Etilenglicol: 4 ml	1	10	0.03	54	0.38	98-100	0.018	96.19	3.76	0.02	540
	2	20	0.03	60	21	100-104	0.018	94.76	4.12	1.09	540
	3	30	0.03	69	30	98-100	0.017	93.74	4.69	4.69	540
	4	40	0.03	82	41	98-100	0.017	92.4	5.49	5.49	540
	5	50	0.03	91	68	98-100	0.017	90.62	5.98	3.37	540
	6	60	0.03	100	69	104-106	0.017	90.04	6.53	3.4	540
	7	70	0.03	100	92	104-106	0.160	89.03	6.45	4.49	540

Tabla 5.1.7. Catalizador Acetato de zinc a concentración constante a tiempo variable y calentamiento con microondas.

Con una concentración 0.03 g de acetato de zinc a un tiempo de 70 min. Se alcanza una conversión del 100% de PET y 92% de BHET.

En cuanto a la gráfica, la línea de tendencia nos indica a partir de qué punto se mantiene constante dado que la reacción de despolimerización ha finalizado.

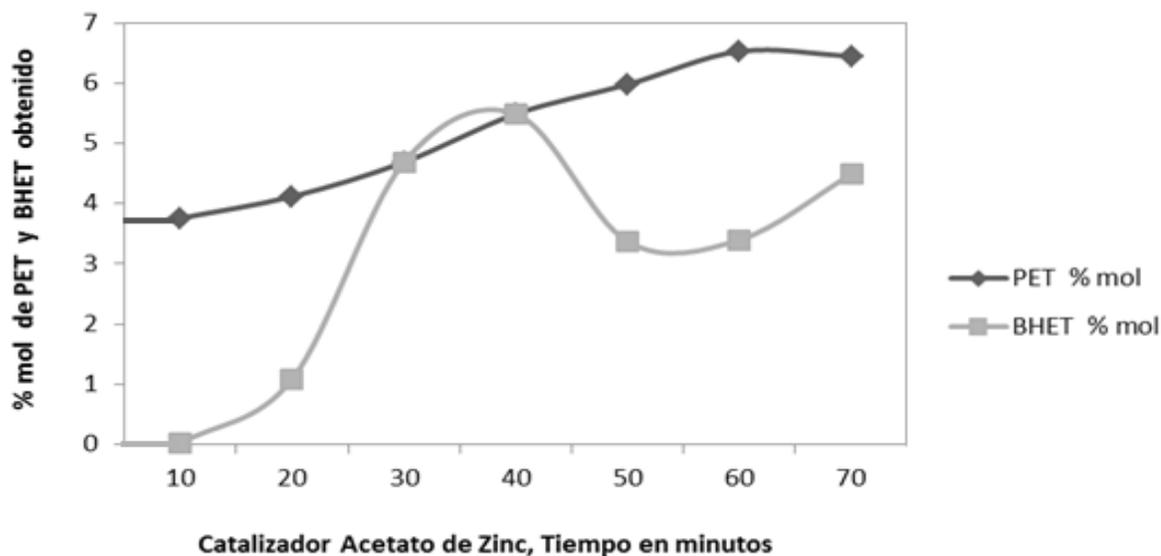


Fig. 5.1.7. Efecto de la variación del tiempo en la degradación de PET y obtención del BHET, condiciones de reacción: Calentamiento con microondas, potencia 540 watts, temperatura 196°C. PET (1.0g), etilenglicol (4 ml), concentración de acetato de zinc 0.03 g.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

El mejor catalizador para llevar a cabo la reacción de despolimerización es el acetato de zinc, aunque es más costoso como reactivo en comparación con la urea, finalmente es mejor puesto que las cantidades que se utilizan para las reacciones son muy bajas, como lo observamos en el experimento, únicamente se utilizó 0.03g para obtener una despolimerización del PET del 100%, mientras que la concentración de urea para alcanzar el 100% de despolimerización de PET fue de 0.5 g.

Con respecto al tipo de calentamiento el mejor es el calentamiento por microondas esto fue muy claro en todas las reacciones el ahorro de tiempo en las despolimerizaciones es significativo en comparación del calentamiento convencional, por ejemplo para el caso de despolimerización con urea:

La reacción en microondas finalizó en 100 minutos mientras que por calentamiento convencional la reacción finalizó en 300 minutos.

Para el caso de la despolimerización con acetato de zinc:

La reacción en microondas finalizó en 70 minutos mientras que por calentamiento convencional la reacción en 180 minutos apenas se lograba obtener un 34% de conversión de PET.

FOTOGRAFÍAS EXPERIMENTALES



Foto #1 Reacción de despolimerización

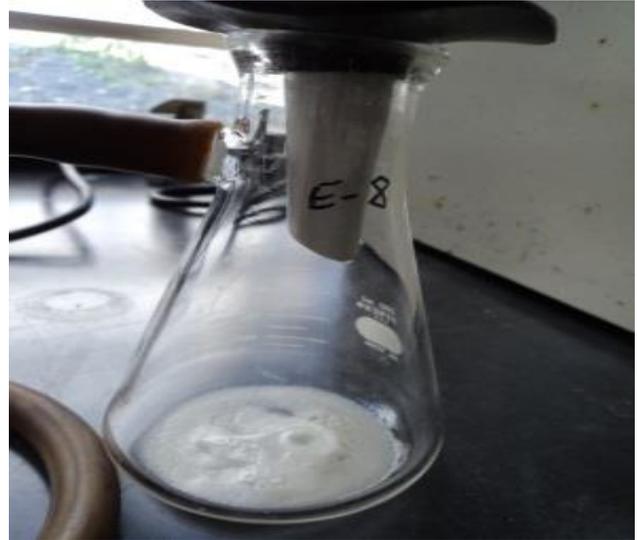


Foto # 2 Filtrado al vacío para obtener BHET

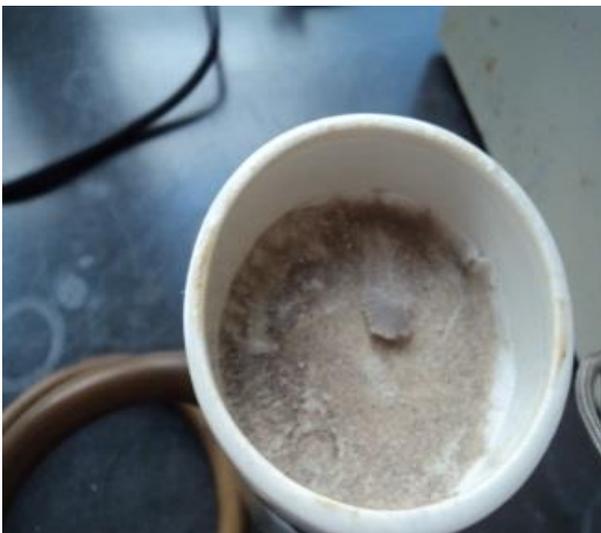


Foto # 3 PET húmedo que no reaccionó



Foto # 4 PET que no reaccionó y BHET obtenido

ESPECTROS IR

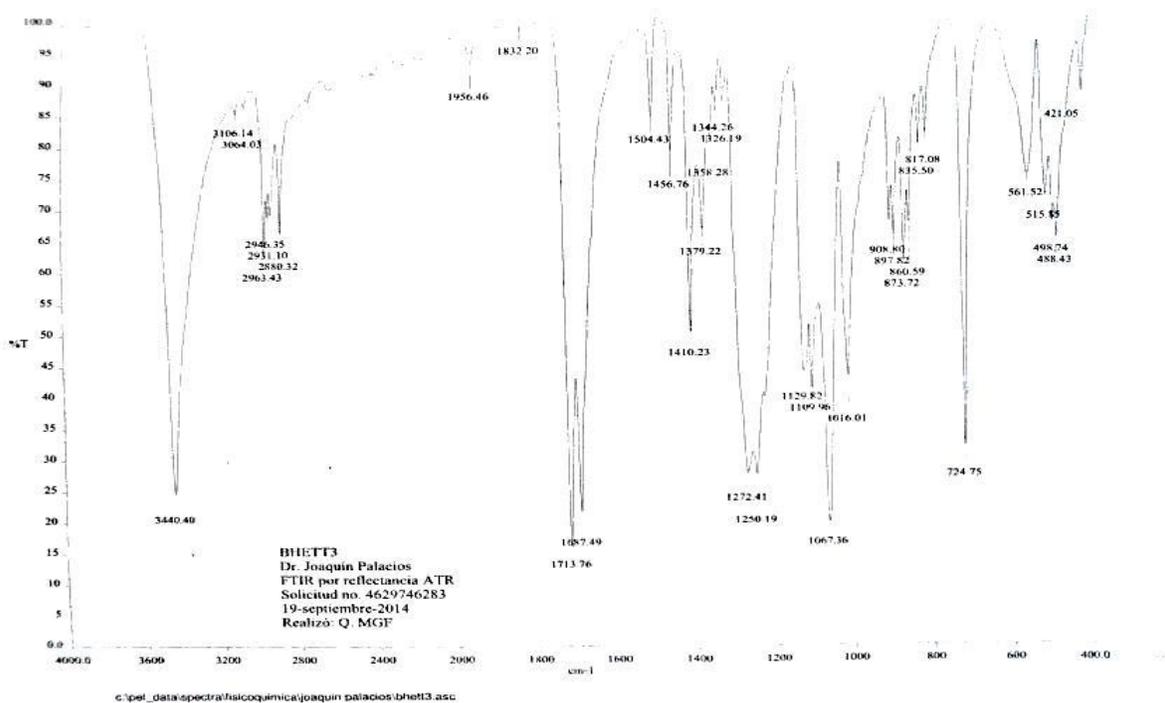


Figura 41. Espectro infrarrojo de BHET con catalizador Urea y calentamiento vía microondas.

En la figura anterior se muestra el espectro IR del BHET 2-(bis hidroxietil tereftalato), en el que se observa un pico en el $3440,40 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a grupos -OH de la molécula, así mismo el pico en $2963,43 \text{ cm}^{-1}$ indica el alargamiento asimétrico de grupos -CH_2 y los picos en $1713,76 \text{ cm}^{-1}$ y $1687,49 \text{ cm}^{-1}$ muestran la presencia de un éster aromático, finalmente en $1250,19 \text{ cm}^{-1}$ y $1272,41 \text{ cm}^{-1}$ se aprecia la vibración asimétrica del éster (C-O) y en $1129,82 \text{ cm}^{-1}$ y $1109,96 \text{ cm}^{-1}$ indican la vibración simétrica del éster. Las señales indicadas coinciden con todos los grupos funcionales que se encuentran en la molécula de BHET.

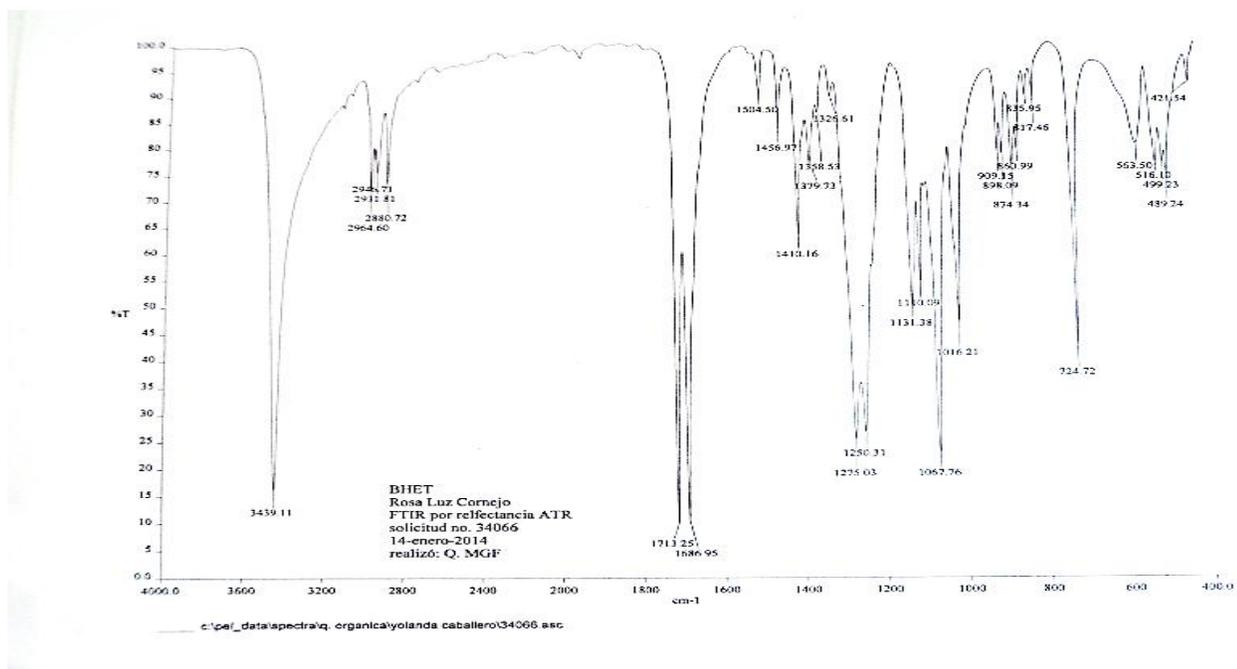


Figura 42. Espectro infrarrojo de BHET con catalizador Acetato de zinc y calentamiento vía microondas.

En la figura anterior se muestra el espectro IR del BHET 2-(bis hidroxietil tereftalato), en el que se observa un pico en el $3459,11 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a grupos -OH de la molécula, así mismo el pico en $2964,60 \text{ cm}^{-1}$ indica el alargamiento asimétrico de grupos -CH_2 y los picos en $1713,25 \text{ cm}^{-1}$ y $1686,95 \text{ cm}^{-1}$ muestran la presencia de un éster aromático, finalmente en $1250,31 \text{ cm}^{-1}$ y $1275,03 \text{ cm}^{-1}$ se aprecia la vibración asimétrica del éster (C-O) y en $1131,38 \text{ cm}^{-1}$ y $1110,09 \text{ cm}^{-1}$ indican la vibración simétrica del éster. Las señales indicadas coinciden con todos los grupos funcionales que se encuentran en la molécula de BHET.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

1.-El tamaño de la partícula de PET molido con el que se trabaja experimentalmente para ser degradado es muy importante, el adecuado con el que se trabajó experimentalmente fue de 5mm a 8 mm de longitud. Si el PET se muele hasta hacerlo polvo, al realizar la despolimerización y después al momento de obtener el monómero BHET, cuando se lleva a cabo el primer filtrado para separar los residuos de PET que no se degradó y obtener el BHET, ambos quedaran adheridos al papel filtro, no permitiendo su fácil separación.

2.- Se ha investigado que para la obtención del monómero del PET el BHET, la reacción debe realizarse con un exceso de solvente de etilenglicol. Al realizar dicha reacción con calentamiento vía microondas, la cantidad de solvente que se utilizó fue únicamente de 4 ml., lo que confirma que la reacción que se llevó a cabo mediante calentamiento con microondas para la obtención del BHET resulta favorable, por lo tanto cumple con lo establecido dentro de la química verde.

3.-Ambos catalizadores son buenos y amigables con el medio ambiente tanto la urea como el acetato de zinc, sin embargo el mejor catalizador fue el acetato de zinc, con menor cantidad de concentración de acetato de zinc 0.03g la reacción alcanzó el 100% de conversión de PET con un 91% de obtención de BHET, mientras que para la urea se utilizaron 0.5g para obtener el 100% de conversión de PET y un 92% de BHET.

4.-Con respecto a los dos tipos de calentamiento convencional y vía microondas, el mejor tipo de calentamiento es el calentamiento vía microondas, el tiempo de despolimerización es menor en comparación con el tiempo de calentamiento convencional. Haciendo un comparativo entre ambos calentamientos la relación es 1:3 es decir, por una hora de reacción en calentamiento por microondas, se requieren 3 horas en calentamiento convencional para llevar a cabo la reacción de despolimerización del PET.

5.-Para confirmar que en realidad se trataba del monómero BHET, se midió el punto de fusión de las muestras con un aparato de Fisher Johns y posteriormente se analizaron dos muestras por espectro infrarrojo, para determinar si estaban presentes los grupos funcionales que componen al BHET, dando como resultado la presencia de estos en los IR (espectro infrarrojo).

6.-El resultado fue satisfactorio, se logró obtener la despolimerización del PET y su monómero precursor BHET, se comprobó que a mayor constante dieléctrica del material, mayor interacción con las microondas. El mejor catalizador fue el acetato de zinc y que el mejor tipo de calentamiento por el menor tiempo de reacción, el bajo consumo de reactivos, la eficiencia de energía y calidad del producto es el calentamiento vía microondas, que cumple con los fundamentos que establece la "Química Verde".

6.2. RECOMENDACIONES

1.-Las hojuelas de PET con mejores resultados experimentales deben medir de 3 a 5 mm., si la reacción se hace con polvo de PET no se obtiene el BHET.

2.- Las hojuelas deberán estar completamente secas y libres de residuos e impurezas para no afectar las reacciones experimentales y de esta forma no alterar las mediciones.

3.- El horno de microondas debe calibrarse antes del procedimiento experimental.

4.-Para evitar sobrecalentamientos en el reactor y dentro del microondas es importante colocar un vaso con aceite de motor, que por su alto punto de ebullición, permite que la muestra dentro del reactor no absorba todas las microondas y se evite una explosión .

5.- En el montaje del dispositivo para el caso del calentamiento convencional, es aconsejable colocar un baño con aceite mineral (nujol) para mantener una temperatura del sistema mayormente constante y tener un mejor control de la misma.

GLOSARIO

Agente degradante: Compuesto que puede romper cadenas poliméricas.

Calentamiento dieléctrico: Calentamiento eléctrico en el que el calor se genera en las cargas dieléctricas y semiconductoras, bajo la acción de un campo eléctrico de alta frecuencia, comprendido entre 1 MHz y 300 MHz.

Constante dieléctrica: Es una propiedad macroscópica de un medio dieléctrico relacionado con la permitividad eléctrica del medio.

Copolímero: Es una macromolécula compuesta por dos o más monómeros o unidades repetitivas distintas, que se pueden unir de diferentes formas por medio de enlaces químicos.

Caqueo: Es un proceso químico por el cual se quiebran moléculas de un compuesto produciendo así compuestos más simples.

Despolimerización: Es tanto la reacción contraria a la polimerización como un mecanismo alternativo a una reversión, pero que disminuye el peso molecular de los polímeros.

Energía de activación: La energía de activación (E_a), es la energía mínima necesaria en un sistema antes de poder iniciar un determinado proceso, para que se produzca la reacción química dada..

Esferulitas: Aglomeraciones de cristales con forma de esfera y son del orden de 0.1 milímetros. Son visibles en microscopio óptico, utilizando luz polarizada.

Homopolímero: Son macromoléculas formadas por la repetición de unidades monómeras idénticas, es decir no contiene heteroátomos.

Líquidos homopolares: Son de tipo de enlace covalente no polar, no son buenos conductores de electricidad ni de calor.

MAOS: Síntesis orgánica asistida por microondas

MAPS: Síntesis de polímeros orgánicos asistidos con microondas

Monómero: Molécula simple, generalmente de peso molecular bajo, que forma cadenas lineales o ramificadas de dos, tres o más unidades.

Polímero: Macromoléculas compuestas por una o varias unidades químicas (monómeros) que se repiten a lo largo de toda una cadena.

Polimerización: Proceso por el que se unen los monómeros. Proceso mediante el cual las moléculas simples, iguales o diferentes, reaccionan entre sí por adición o condensación y forman otras moléculas de peso doble, triple, etc.

"en la polimerización por adición se agregan sucesivas moléculas de monómeros y en la polimerización por condensación una parte del monómero se elimina cuando se une a la molécula del polímero"

Química Verde: También denominada química sostenible, es una filosofía de la ingeniería química que estimula el diseño de productos y procesos que reduzcan al mínimo el uso y generación de sustancias peligrosas.

Reciclar: Someter materiales usados o desperdicios a un proceso de transformación o aprovechamiento para que puedan ser nuevamente utilizados.

Temperatura de transición vítrea: Temperatura en la que un polímero aumenta su densidad, dureza y rigidez, su porcentaje de elongación disminuye de forma drástica. Es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material.

TPA: Ácido tereftálico

Vicat B: Es la medición de la temperatura de reblandecimiento de los materiales que no tienen definido un punto de fusión, tales como plásticos. Para ello se sigue la normatividad ASTM D 1525 e ISO 306

BIBLIOGRAFÍA

- 1.-Eugenia M. Gutiérrez , Los Residuos Sólidos Peligrosos: ¿un riesgo sin solución? Ciencias#20, Octubre de 1990 p.31
- 2.-Artemio de Valle Ariape, Historia de la Ciudad de México, Antología, México 1939, Ed. Pedro Robnedo, p. 424 -427
- 3.-Alberto Lenz, El Desarrollo Urbano de México problemas y perspectivas, México 1984, Ed. UNAM, p.13, 25,229,231,241
- 4.- <http://www.dof.gob.mx>
- 5.- <http://www.ciceana.org.mx/contenido.php?cont=407>
- 6.- Anastas, P.T. 1998. Green chemistry, theory and practice. Oxford University Press, New York.
- 7.-McDonough, W. 1998. The next industrial revolution. The Atlantic Monthly 282(4): 82-92.
- 8.- Graedel, T. 1999. Green chemistry in an industrial ecology context. Journal of Green Chemistry 1(5): G126-G128.
- 9.- Clark, J.H. 1999. Green chemistry: challenges and opportunities. Journal of Green Chemistry 1(1): 1-8.
- 10.- [http:// www.cleantechchallenge.org](http://www.cleantechchallenge.org)
- 11.- http://depa.fquim.unam.mx/sie/Documentos/Quimica_verde_y_microescla.pdf
- 12.- MRPCM 2004. Mesa Redonda para la Prevención de la Contaminación en México. Casos de éxito.
- 13.-www.pcmexico.org/mrpcespanol/casos/doctos/casos.html.

- 14.-** French, A.P. (1971). Vibrations and Waves (M.I.T. Introductory physics series). Nelson Thornes. ISBN 0-393-09936-9.
- 15.-** http://es.wikipedia.org/wiki/Horno_de_microondas
- 16.-** A.C. Metaxas, and R.J. Meredith, Industrial Microwave Heating. London: Peter Peregrinus Ltd., 1983.
- 17.-** <http://www.tecnicaindustrial.es/tiadmin/numeros/66/75/a75>
- 18.-** Constant T, Perré P, Moyne C. Drying with Internal Heat Generation: Theoretical Aspects and Application to Microwave Heating. AIChE J. 1996; 42(2): 359-368.
- 19.-** C, Mason TJ. Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. Chem. Eng. Process. 2010;(49):885–900.
- 20.-** Metaxas AC, Meredith RJ. Industrial Microwave Heating. IET (The Institution of Engineering and Technology), London. 1986
- 21.-** Kraszewski A. Prediction of the Dielectric Properties of a Two-Phase-Mixture, J. Micro. Power. 1977; 12(3): 215-222.
- 22.-** Dwivedi S, Dubey R, Dwivedi A, Kaul S, Gupta P. Microwave Synthesis: A recent advancements in the field of synthetic chemistry. Chem Inform. 2010; (22):10-14.
- 23.-** Sosnik A, Gotelli G, Abraham G. Microwave-assisted polymer synthesis (MAPS) as a tool in biomaterials science: How new and how powerful. Prog Polym Sci. 2011. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.12.001.
- 24.-** C, Mason TJ. Microwave and ultrasonic processing: Now arealistic option for industry. Chem. Eng. Process. 2010; (49):885–900.
- 25.-** Solanki HK, Prajapati VD, Jani GK. Microwave technology a potential tool in Pharmaceutical Science. Int. J. PharmTech. Res. 2010; 2(3):1754-1761.

- 26.-** Foldvari M, Bagonluri M. Carbon nanotubes as functional excipients for nanomedicines: I. Pharmaceutical properties. Nanomedicine: Nanotech. Biol. Med. 2008; (4):173–182
- 27.-** Zhenfeng L, Raghavan GSV, Orsay V. Temperature and power control in microwave drying. J. Food Eng. 2010;97:478–483.
- 28.-** Departamento de ciencia de los materiales universidad Simón Bolívar, Molecules 2007, 12,1399
- 29.-** Sundaram J, Durance TD, Wang R. Porous scaffold of gelatin–starch with nanohydroxyapatite composite processed via novel microwave vacuum drying. Acta Biomaterialia. 2008; (4):932–942.
- 30.-** Foldvari M, Bagonluri M. Carbon nanotubes as functional excipients for nanomedicines: I. Pharmaceutical properties. Nanomedicine: Nanotech. Biol. Med. 2008; (4):173–182.
- 31.-** J. C. Hedrick, D. A. Lewis, T.C Ward and J. E. Mcgranth. Electromagnetic processing of polymers: 1. Basic concepts and molecular design of the macromolecules Materials Reserch Society. E.U.A 1990. Vol 189 p. 422
- 32.-** David A. Lewis Microwave Processing of Polymers An Overview Materials Research Society..E.U.A.1992.Vol.269 p. 21
- 33.-** Dariusz Bogdal, Aleksander Prociak (2007). “Microwave Enhance Polymer Chemistry and Techonology”.Blackwell Publishing.
- 34.-** Fang, C. D. Simone, E. Vaccaro, S. J. Huang y D.A. Scola (2002). “Ring-Opening Polymerization of Caprolactam and Caprolactone via Microwave Irradiation”.Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 40. pp. 2264-2275
- 35.-** Departamento de ciencia de los materiales universidad Simón Bolívar Molecules 2007, 12,1399

- 36.- <http://www.slideshare.net/abciencias/polimeros>
- 37.- <http://www.educarchile.cl/Portal.Base/Web>
- 38.- <http://www.slideshare.net/abciencias/polimeros>
- 39.- <http://kerus.wordpress.com/>
- 40.-[http://www.aneppet.com/index.php? 0](http://www.aneppet.com/index.php?0)
- 41.- <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso04-05/pet/obtencionpet.html>
- 42.- Aguado, J.; Serrano, D.; Escola, J. M.; San Miguel, G. Plásticos modernos, 570 (86), P.539, 2003
- 43.- Villoria, M. E.; Castillo, F.; Pico, m. P.; Solera, R. y Blanco, M. Ingeniería Civil, 146, p.55, 2007.
- 44.-Bermúdez Alvite, J.D. Gestión de los residuos urbanos Situación actual y perspectivas futuras. Sogama. 2005.
- 45.-Fundación para la investigación y el desarrollo ambiental (fida). <http://www.fida.es/>
- 46.- Kiran, n.; Ekinci, E.; Snape, C.E. Resources,Conservation and Recycling, 29, p. 273, 2000
- 47.-“Recyclage chimique des matières plastiques”. Ed. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME). Rapport final. 2002.
- 48.- Kaminsky, W.; Hartmann, F. Angew. Chem. Int. Ed., 39, p. 331, 2000.

49.- Ray, R.; Thorpe, R.B. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 5, Article A85, 2007.

50.- Diseño estratégico de la cadena de suministro de una recicladora de PET en México, Uriel Humberto Durán Flores.

51.- <http://www.anipac.com>

52.- Quian Wang, Xiaoqian Yao, Shaofeng Tang, Xingmei Lu, Xiangping Zhang, Suojiang 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.