



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“OBTENCIÓN DEL ÁCIDO TEREFTÁLICO A PARTIR DE LA GLICÓLISIS DEL PET E
HIDRÓLISIS DEL TEREFTALATO DE 2-BIS-HIDRÓXIETILO”.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

HUGO RODRIGO SEVILLA TREJO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX 2017



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: Profesor: Modesto Javier Cruz Gómez
VOCAL: Profesor: Carlos Cosio Castañeda
SECRETARIO: Profesor: Elizabeth Hernández Marín
1er. SUPLENTE: Profesor: Victor Barrera Guzmán
2° SUPLENTE: Profesor: Bruno Christian Landeros Rivera

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 212, EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Carlos Cosio Castañeda

SUSTENTANTE (S):

Hugo Rodrigo Sevilla Trejo

AGRADECIMIENTOS

A mi madre Yolanda Trejo Mejía por el cariño que me ha brindado y por todo el apoyo que recibí para lograr este sueño. Con todo mi cariño te dedico esta tesis mamá.

Al amor de mi vida Marcela Luna Luna por todas las veces que me impulso a seguir adelante y por creer en mí, aun en las circunstancias más difíciles. Sin ti esto no hubiera sido posible. TE AMO.

A mi hermano, amigo y compadre Edgar Sevilla Trejo por estar siempre conmigo y apoyarme en este gran paso de mi vida.

Al Dr. Néstor Noé López Castillo† por compartir su conocimiento conmigo en cada una de sus clases y al inicio de esta investigación.

Al Dr. Carlos Cosío Castañeda por todo el apoyo y tiempo que me brindo a lo largo de esta carrera. Gracias Chino.

Al Dr. M. Modesto Javier Cruz Gómez por darme la oportunidad de realizar este trabajo.

A los I.Q. Miguel Ángel Cruz Ríos y Luis Fernando Alcocer Márquez por sus consejos y sabidurías otorgados para este trabajo.

Al grupo de trabajo del laboratorio 212 Ema, Faby, Rodrigo, Evelin, Erick y a todos los demás que formaron parte de este gran equipo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por formar parte de la mejor casa de estudios y dejarme vivir experiencias inolvidables.

ÍNDICE

RESUMEN.....	10
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN.....	11
I.1 Objetivo general.....	13
I.2 Objetivos particulares.....	13
I.3 Hipótesis.....	13
CAPITULO II MARCO TEÓRICO.....	14
II.1 Historia del PET.....	14
II.2 Usos del PET.....	15
II.3 Polímeros.....	16
II.4 Termoplásticos.....	17
II.5 Reciclaje.....	17
II.5.1 Reciclaje primario.....	18
II.5.2 Reciclaje secundario.....	18
II.5.3 Reciclaje terciario.....	20
II.6 Procesos térmicos.....	21
II.7 Procesos químicos.....	22
II.7.1 Metanólisis.....	22
II.7.2 Hidrólisis del PET.....	24
II.7.3 Glicólisis.....	26
II.8 Hidrólisis del BHET.....	28
II.9 Aplicaciones del TPA.....	29
CAPÍTULO III METODOLOGÍA Y RESULTADOS.....	30
III.1 Reacción de glicólisis del PET.....	30
III.1.1 Tratamiento de las botellas de PET.....	31
III.1.2 Determinación de las condiciones óptimas de reacción.....	32
III.1.2.1 Desarrollo de la glicólisis del PET.....	32
III.1.2.2 Determinación de la temperatura de reacción.....	34

III 1.3 Purificación del BHET.	36
III.2 Reacción de hidrólisis del BHET.	37
III.2.1 Hidrólisis básica del BHET.	37
III.2.1.1 Determinación del tiempo de reacción de hidrólisis básica.	38
III.2.1.2 Determinación de la cantidad de catalizador para la reacción de la hidrólisis básica.	39
III.2.1.3 Purificación del ácido tereftálico.	40
III.2.2 Hidrolisis ácida del BHET.	41
III.2.2.1 Metodología.	42
III.2.2.2 Purificación del ácido tereftálico.	43
III.2.3 Hidrólisis neutra del BHET.	44
III.2.3.1 Determinación del tiempo de reacción de la hidrólisis básica. ...	44
III.2.3.2 Determinación de la cantidad de catalizador para la reacción de la hidrólisis neutra.	46
III.2.3.3 Purificación del ácido tereftálico.	48
CAPÍTULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	49
IV.1 Análisis de la glicólisis.	49
IV.1.2 Caracterización del BHET.	51
IV.1.2.1 Punto de fusión del BHET.	51
IV.1.2.2 FTIR del BHET.	52
IV.1.2.3 Cromatografía de gases del BHET.	54
IV.2 Análisis de la hidrólisis.	56
IV.2.2 Caracterización del TPA.	58
IV.2.2.1 Número de ácido.	58
IV.2.2.2 FTIR del TPA.	59
IV.2.2.3 Cromatografía de gases del TPA.	61
CAPÍTULO VI CONCLUSIONES.....	66
BIBLIOGRAFÍA.....	67
Anexo A. hojas de seguridad.	70
Anexo B. espectros de FTIR.	72
Anexo C. reportes del cromatógrafo.	77
Anexo D. Número de ácido.	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ejemplos del sistema de codificación de la SPI.

Tabla 2. Termoplásticos más usados.

Tabla 3. Reacción de glicólisis a 198°C y 0.77 bar.

Tabla 4. Producción de BHET al variar la temperatura.

Tabla 5. TPA obtenido a diferentes tiempos de reacción a 94°C y 9 g de NaOH.

Tabla 6. TPA obtenido al variar la cantidad de catalizador.

Tabla 7. TPA obtenido a diferentes tiempos de reacción a 94°C.

Tabla 8. TPA obtenido a diferentes tiempos de reacción a 200°C.

Tabla 9. TPA obtenido al variar la cantidad de catalizador.

Tabla 10. Puntos de fusión del BHET.

Tabla 11. Rendimientos de las diferentes hidrólisis.

Tabla 12. Pureza del TPA.

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Codificación de la SPI para el PET.

Figura 2. Esquema del reciclaje terciario.

Figura 3. Reacción de metanólisis del PET.

Figura 4. Reacción de hidrólisis del PET.

Figura 5. Mecanismo de reacción de glicólisis del PET.

Figura 6. Reacción de glicólisis del PET.

Figura 7. PET reciclado y lavado.

Figura 8. Sistema de reacción de la glicólisis.

Figura 9. Reactor Parr de 450 mililitros.

Figura 10. Lavado del BHET.

Figura 11. Reacción de hidrólisis del BHET.

Figura 12. Reacción de hidrólisis ácida del BHET.

Figura 13. Sistema de reacción para la hidrólisis ácida.

Figura 14. Productos de la hidrólisis ácida.

Figura 15. Reacción de hidrólisis neutra del BHET.

Figura 16. BHET obtenido por glicólisis.

Figura 17. FTIR de BHET producido.

Figura 18. FTIR de BHET comercial.

Figura 19. Reporte del cromatógrafo de la muestra de BHET.

Figura 20A. TPA obtenido por hidrólisis básica.

Figura 20B. TPA obtenido por hidrólisis ácida.

Figura 20C. TPA obtenido por hidrólisis neutra.

Figura 21A. Espectro del TPA producido por hidrólisis básica.

Figura 21B. Espectro del TPA producido por hidrólisis ácida.

Figura 21C. Espectro del TPA producido por hidrólisis neutra.

Figura 22A. Reporte del cromatógrafo de la muestra de TPA producido por hidrólisis básica.

Figura 22B. Reporte del cromatógrafo de la muestra de TPA producido por hidrólisis ácida.

Figura 22C. Reporte del cromatógrafo de la muestra de TPA producido por hidrólisis neutra.

Figura B1. FTIR de BHET producido por glicólisis a 198 °C.

Figura B2. FTIR de BHET producido por glicólisis a 240 °C.

Figura B3. FTIR del TPA producido por hidrólisis básica.

Figura B4. FTIR del TPA producido por hidrólisis ácida.

Figura B5. FTIR del TPA producido por hidrólisis neutra.

Figura C1. Reporte del cromatógrafo del BHET.

Figura C2. Reporte del cromatógrafo de la muestra de TPA producido por hidrólisis básica.

Figura C3. Reporte del cromatógrafo de la muestra de TPA producido por hidrólisis neutra.

ÍNDICE DE GRÁFICAS.

Gráfica 1. Producción de BHET al variar la temperatura.

Gráfica 2. TPA obtenido al variar la cantidad de catalizador.

Gráfica 3. Variación del tiempo de reacción.

Gráfica 4. TPA producido al variar el catalizador.

Gráfica 5. Comportamiento de la temperatura como función del tiempo.

Gráfica 6. Comportamiento de la presión como función del tiempo.

RESUMEN.

En el presente trabajo se recopilan las actividades realizadas en la investigación de la glicólisis del poli-(tereftalato de etileno) (PET) e hidrólisis del tereftalato de 2-bis-hidróxietilo (BHET) para obtener ácido tereftálico (TPA).

Para lo cual primero se realizó una depolimerización del PET mediante glicólisis a baja presión para producir BHET y se establecieron las condiciones óptimas de reacción para obtener un producto de alta pureza con un rendimiento aceptable. Posteriormente, el producto obtenido de la glicólisis se purificó por medio de un lavado con agua y se caracterizó a través de cromatografía de gases, espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y punto de fusión.

Una vez que se obtuvo el producto de la glicólisis, se llevó a cabo la hidrólisis básica a presión atmosférica para obtener TPA. Se estudiaron los parámetros de temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador para determinar las condiciones adecuadas de reacción. Se obtuvieron resultados aceptables pero no resultaron viables ya que el costo para este proceso es muy elevado y tiene un gran impacto ambiental.

Por esa razón se estudiaron las condiciones de reacción de la hidrólisis neutra y una vez establecidas estas condiciones se realizó una metodología para producir el TPA. Se determinó una técnica de purificación para obtener un producto de mayor pureza, la cual fue analizada por medio del número de ácido y por último se caracterizó el TPA mediante cromatografía de gases y FTIR.

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

Los residuos sólidos son aquellos materiales desechados debido a que ya no presentan una vida útil y principalmente son originados por cualquiera de las siguientes actividades: fabricación, transformación o consumo.

Un factor importante que afecta al entorno ambiental y que dificulta la calidad de vida de la sociedad, tiene que ver con los grandes volúmenes de residuos sólidos que se generan diariamente en el país y por el escaso o nulo tratamiento que reciben. Actualmente, en México la mayoría de los residuos sólidos se concentra en los rellenos sanitarios. Los rellenos sanitarios se definen como sitios adecuados para la disposición final de los residuos; son instalaciones en las que se aplican una serie de medidas para disminuir los efectos contaminantes de la concentración de desperdicios: selección de terrenos con suelo de baja filtración, protección del suelo con material impermeabilizante, recubrimiento cotidiano con tierra sobre cada capa de desperdicios, instalación de tubos para salida de gases y control de animales nocivos. Pero la realidad es que existe un gran número de tiraderos no controlados, siendo el principal origen de la degradación ambiental sobre todo en la periferia de las ciudades y a través de las aguas subterráneas que pueden recorrer miles de kilómetros. Esto significa que lo que sucede en un país no respeta las fronteras trazadas por el hombre.

En las últimas cuatro décadas, la generación de residuos sólidos por habitante se incrementó en 200% y su composición pasó de ser mayoritariamente orgánica a incluir una alta proporción de plásticos [1]. Con lo anterior hemos notado que los modelos de producción y los patrones de consumo actuales han provocado la crisis ambiental que el planeta sufre hoy.

Tan solo en nuestro país generamos anualmente 41 millones de toneladas de residuos sólidos, de las cuales, 800 mil toneladas son de PET [2].

Cabe señalar que cada botella de PET demora hasta 500 años en degradarse, por lo que reducir, reutilizar y reciclar este material contribuirá a reducir el deterioro del medio ambiente en el que vivimos.

El reciclaje consiste en obtener una nueva materia prima o producto, mediante un proceso fisicoquímico o mecánico, a partir de productos y materiales ya en desuso o utilizados. De esta forma, conseguimos alargar el ciclo de vida de un producto, ahorrando materiales y beneficiando al medio ambiente al generar menos residuos. El reciclaje surge no sólo para eliminar residuos, sino también para hacer frente al agotamiento de los recursos naturales no renovables del planeta ya que estos se agotan cada vez más rápido. Por lo que el hombre debe de pensar que siendo éstos recursos la base de muchos servicios, también debe de buscar la manera de administrarlos más adecuadamente considerando que son no renovables y que difícilmente o esperando mucho tiempo se podrían volver a obtener.

En México va en aumento la práctica del reciclaje químico de algún material plástico y actualmente existe interés en hacerlo a gran escala para la producción de materia prima y productos finales útiles [2].

Una forma de reciclar es mediante vías químicas. Las técnicas utilizadas por vía química producen un material diferente dependiendo del plástico a depolimerizar y del solvente utilizado, obteniendo materias primas que pueden ser otra vez utilizadas para producir plastificantes o resinas.

I.1 Objetivo general.

A partir de la reacción de glicólisis del poli-(tereftalato de etileno) y de la hidrólisis del tereftalato de 2-bis-hidróxietilo se logrará obtener ácido tereftálico.

I.2 Objetivos particulares.

- Determinar las condiciones adecuadas para la reacción de glicólisis del PET.
- Purificar y caracterizar el producto de la glicólisis.
- Llevar a cabo las reacciones de hidrólisis alcalina y neutra del tereftalato de 2-bis-hidroxietilo (BHET) y especificar las condiciones adecuadas para llevar a cabo dichas reacciones.
- Purificar y caracterizar el ácido tereftálico obtenido en la reacción de hidrólisis.

I.3 Hipótesis.

Si se realizan distintas reacciones de glicólisis e hidrólisis en las cuales se modifiquen los diferentes parámetros de la reacción, se podrán establecer las condiciones de reacción idóneas para obtener el mayor rendimiento.

CAPITULO II MARCO TEÓRICO

II.1 Historia del PET.

El PET es un polímero caracterizado por su gran ligereza y resistencia mecánica a la compresión y a las caídas. Presenta un alto grado de transparencia y brillo, conserva el sabor y aroma de los alimentos, es una barrera contra el O₂ y el vapor de agua, es reciclable, lo cual ha llevado a desplazar a otros materiales como por ejemplo, el PVC o el vidrio.

Fue patentado como un polímero para fibra por J. R. Whinfield y J. T. Dickinson en 1941.

Para llevar a cabo la recuperación de los envases de plástico como el PET se requirió del sistema de codificación de la SPI (Sociedad de Industrias de Plástico) el cual, es un medio para identificar los residuos de plástico de botellas y contenedores que usamos cotidianamente, tanto en casa como en la industria y es aceptado mundialmente. Esta codificación aparece en la base de los envases rodeado de tres flechas. En su interior aparece el número uno y en la parte inferior del mismo las siglas PET, como se puede observar en la figura 1. Tanto el número como las siglas hacen referencia a la composición química del plástico. En la tabla 1 se muestran algunos ejemplos del sistema de codificación de la SPI.



Figura 1. Codificación de la SPI para el PET.

Tabla 1. Ejemplos del sistema de codificación de la SPI.

Código	Siglas	Nombre
01	PET	Poli-(tereftalato de etileno)
02	HPDE	Poli-(etileno) de alta densidad
03	PVC	Poli-(cloruro de vinilo)
04	LDPE	Poli-(etileno) de baja densidad
05	PP	Poli-(propileno)
06	PS	Poli-(estireno)

II.2 Usos del PET.

En 1951 comenzó la producción comercial de fibra de poliéster. Los primeros envases de PET aparecieron en el mercado alrededor del año 1977 y desde su inicio hasta nuestros días el envase ha supuesto una revolución en el mercado y se ha convertido en el envase ideal para la distribución moderna.

Por esta razón, el PET se ha convertido hoy en el envase más utilizado en el mercado de las bebidas carbonatadas, aceites, aguas minerales, zumos, té, bebidas isotónicas, vinos, bebidas alcohólicas, salsas, detergentes y productos de limpieza, productos cosméticos, productos químicos, lubricantes y productos para tratamientos agrícolas. En forma de película, se emplea en contenedores alimentarios, láminas, audio / video y fotografía, películas "High-Tech", embalajes especiales, aplicaciones eléctricas y electrónicas. Además, existe un amplio sector donde este material se emplea en la construcción de diversos elementos tales como: fibra textil, alfombras, tuberías, perfiles, piezas inyectadas, construcción, automoción y otras aplicaciones de carácter técnico. Debido a esto presenta una demanda creciente en todo el mundo.

El PET tiene una gran versatilidad tecnológica que depende del producto a envasar, de las condiciones del mercado (climatología, temperatura, humedad, nivel de automatización y de la calidad del envasado, **condiciones de almacenamiento...**) y su **diseño** permite optimizar la masa del envase y adecuarlo a las necesidades requeridas. Por todas estas razones es necesario reciclar el PET y darle el tratamiento adecuado para reutilizarlo nuevamente.

II.3 Polímeros.

Los polímeros son grandes moléculas constituidas por unidades simples repetitivas. **El nombre es derivado del griego poly que significa "muchos", y mer que significa "parte"**. Están constituidos por más de 500 moléculas repetitivas unidas entre sí, las cuales reciben el nombre de monómeros **"parte simple"** y forman enormes cadenas de diversas estructuras [4].

El poli(tereftalato de etileno) es un polímero termoplástico perteneciente a la familia de los poliésteres. El PET puede ser depolimerizado químicamente para obtener monómeros que pueden ser utilizados para sintetizar nuevos polímeros con buenas propiedades para diversas aplicaciones [21].

En general, los polímeros están caracterizados por dos tipos de temperaturas de transición, la temperatura de fusión cristalina y la temperatura de transición vítrea. La temperatura de fusión cristalina es la temperatura de fusión del campo cristalino de una muestra de polímero. La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la cual el campo amorfo de un polímero toma las propiedades características del estado cristalino.

II.4 Termoplásticos.

Son polímeros que se ablandan y fluyen por acción del calor, una vez fríos se endurecen. A partir de cierta temperatura, inferior a la temperatura de descomposición, el material empieza a tener una mayor fluidez. Para que un polímero sea considerado como termoplástico es necesario que tenga una temperatura de fusión cristalina o una temperatura de transición vítrea superior a la del ambiente.

Los materiales termoplásticos presentan alta resistencia mecánica, resistencia al calor, resistencia al impacto y son de bajo costo. Los más utilizados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Termoplásticos más usados.

Poli-(tereftalato de etileno)
Poli-(etileno) de alta densidad
Poli-(etileno) de baja densidad
Poli-(propileno)
Poli-(cloruro de vinilo)
Poli-(estireno)

II.5 Reciclaje.

Debido a la necesidad de preservar nuestro planeta, ya desgastado y afectado por la contaminación, se buscaron alternativas de reutilización para algunos materiales. Reciclar significa reintegrar todos los desechos y desperdicios que generamos en nuestras vidas, a un ciclo natural, industrial o comercial mediante un proceso que permita llevarlo a cabo de una manera adecuada y limpia, con el fin de conseguir algún beneficio o producto final.

Existen tres tipos de reciclaje de plásticos: primario, secundario y terciario. El conocer cuál de estos tipos se debe usar depende de factores tales como la limpieza y homogeneidad del material, valor del material de desecho y la aplicación final que se le espera dar a este.

II.5.1 Reciclaje primario.

El reciclaje primario consiste en el aprovechamiento del desecho plástico de los diferentes termoplásticos con propiedades físicas y químicas muy similares a las del material original, estos residuos son generados en la propia industria generadora o por otras empresas transformadoras. Consiste en la transformación de los materiales termoplásticos provenientes de residuos industriales limpios y de fácil identificación, no contaminados por partículas extrañas, mediante tecnologías convencionales de procesamiento, en productos con características equivalentes a las de productos fabricados a partir de resinas vírgenes. Esos residuos están constituidos por artículos defectuosos, descartes provenientes de moldes o de sectores de corte y procesamiento. Se puede afirmar que en la práctica, el 100% de estos residuos se recupera, y la calidad de los artículos producidos con este material es en esencia la misma que la obtenida utilizando resinas vírgenes.

II.5.2 Reciclaje secundario.

El reciclaje secundario también considerado como reciclaje mecánico, consiste en la recuperación de plástico residual con propiedades que son inferiores a las del polímero original. Primero se requiere someterlos a una etapa previa de separación, clasificación, lavado y secado que permita mejorar la calidad de dichos materiales, para después ser reprocesados mediante uno o la combinación de dos o más procesos de transformación convencionales (extrusión, inyección, termoformado, etc.)

Los materiales que entran en este tipo de reciclaje provienen de plantas de clasificación, sistemas de recolección selectiva, clasificación informal. Están constituidos por los diferentes tipos de material y de resinas, lo cual exige una buena separación para que puedan ser reaprovechados.

Se designa como reciclaje secundario a la transformación de residuos plásticos de productos descartados en los residuos sólidos, donde los materiales no solo se componen de un material, sino que son una mezcla de ellos.

El principal problema de este proceso es la reducción en la masa molecular o la pérdida en la viscosidad de la materia por la presencia de contaminantes o bien como una consecuencia del reciclado múltiple o historia térmica del material, teniendo como resultado una reducción de propiedades mecánicas. Las mezclas de plásticos tendrán una viscosidad aparente menor (menor resistencia al flujo y menor caída de presión) y mayor energía elástica recuperable (mayor elasticidad aparente) que los polímeros puros [3].

Las principales causas de dicha reducción en la masa molecular, se pueden tratar de contrarrestar mediante la separación eficiente de materiales diferentes, el secado adecuado del material o bien el uso de diversos aditivos estabilizadores o antioxidantes.

El producto obtenido presenta propiedades inferiores al PET virgen y la imposibilidad de ser utilizado nuevamente en envases que estén en contacto con alimentos por el grado de contaminación que presenta [4].

II.5.3 Reciclaje terciario.

El reciclaje terciario puede tomar una ruta química o una ruta térmica dependiendo del polímero a tratar, ya que con esta forma de reciclar plásticos se pretende recuperar lo que se puso dentro de ellos: monómeros [5].

Para lograr que se rompan los polímeros producidos por adición como son los acrílicos, vinilos, fluoroplásticos y poliolefinas se requiere de un proceso térmico. Por otro lado, para los polímeros producidos por policondensación, como poliésteres, nylons y poliuretanos se necesita de un proceso químico para lograr depolimerizarlos.

En los epígrafes siguientes se muestran las diferentes alternativas que se contemplan para el tratamiento terciario de residuos plásticos y que se resumen en la figura 2.

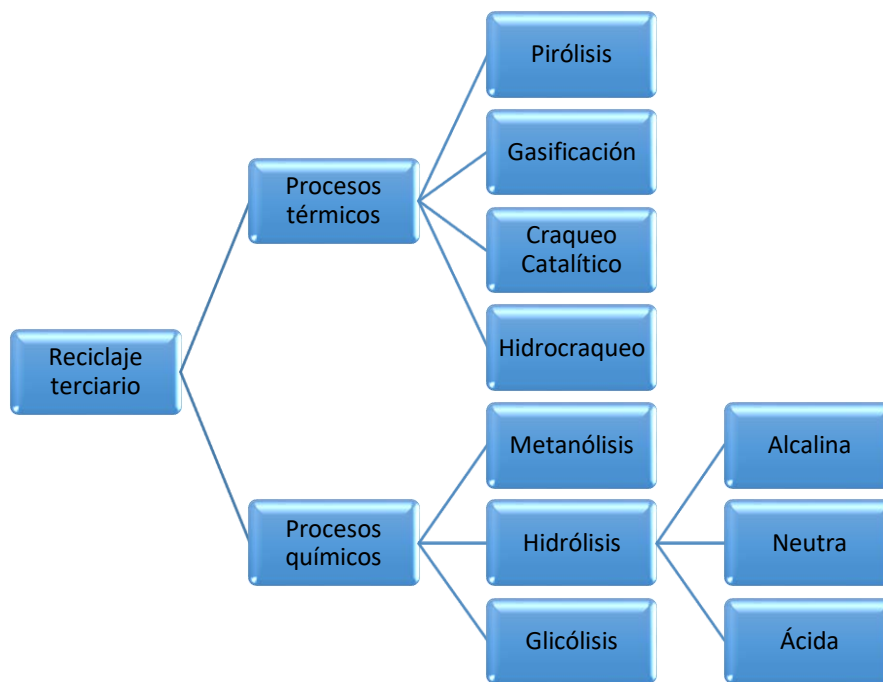


Figura 2. Esquema del reciclaje terciario.

II.6 Procesos térmicos.

Los polímeros producidos por poliadición requieren de técnicas más agresivas como lo es la pirólisis o también conocido como craqueo térmico. Esta técnica se basa en la ruptura de las cadenas poliméricas en atmósfera inerte a temperaturas comprendidas entre 400-800°C. El rendimiento del proceso de pirólisis depende fundamentalmente del tiempo de residencia, la temperatura, el tamaño de partícula alimentado al pirolizador y la atmósfera utilizada.

El proceso de gasificación consiste en el tratamiento térmico de los materiales a gasificar en presencia de una cantidad controlada de oxígeno y/o vapor de agua, inferior a la estequiométrica, de manera que se produzca una oxidación parcial de los mismos. Es una tecnología madura y ampliamente implementada industrialmente en el caso del carbón y algunas fracciones petrolíferas. Las principales aplicaciones de la gasificación se basan en la utilización del gas producido y la energía térmica que genera el propio proceso, además el calor puede transformarse en vapor y producir electricidad mediante un generador eléctrico conectado a la turbina.

Originalmente el craqueo se realizaba térmicamente (es decir, sin la utilización de catalizadores), pero los procesos catalíticos han desplazado casi completamente al térmico, debido a que se trabaja a presiones menores (en el craqueo térmico la presión de trabajo era alrededor de 20 bar, mientras que en el catalítico es entre 1 y 1.5 bar)

La técnica de craqueo catalítico consiste en promover la degradación de los plásticos por medio de un catalizador que casi siempre es un sólido y posee propiedades ácidas (zeolitas, sílice-alúminas, etc.). Las ventajas del uso de un catalizador para el reciclaje de los residuos plásticos pueden resumirse en que reduce significativamente las temperaturas y tiempos

de reacción, determinándose conversiones mayores con temperaturas y tiempos menores en comparación con el craqueo térmico [6].

El hidrocraqueo es un proceso de hidrogenación catalítica en el que materias primas de alta masa molecular son hidrogenadas y convertidas a productos con baja masa molecular. Este proceso consiste en la degradación de los polímeros mediante calentamiento en atmósfera de hidrógeno a elevadas presiones y en presencia de catalizadores bifuncionales capaces de promover también la hidrogenación de los productos. A nivel industrial, el principal proceso de hidrocraqueo de residuos plásticos era el Veba Combi Cracking Process, operado por la compañía alemana Veba Oel AG entre 1993 y 1999 [7].

II.7 Procesos químicos.

Los procesos químicos son una opción viable para el reciclado de polímeros formados por policondensación, ya que generalmente, es la vía química más adecuada para reciclarlos y obtener los monómeros deseados. Hay varios procesos de este tipo, por ejemplo, la metanólisis, glicólisis, hidrólisis, aminólisis y la oxidación, entre otros. Ya que las cantidades producidas de PET mundialmente se están elevando cada año aproximadamente 12.5% por año.

II.7.1 Metanólisis.

La metanólisis es la degradación de PET a Tereftalato de dimetilo y etilenglicol, utilizando metanol a altas presiones y altas temperaturas. Generalmente, esta reacción utiliza catalizadores de acetato de zinc, magnesio o cobalto.

A lo largo del tiempo han existido diversas técnicas de metanólisis, por ejemplo, en el procedimiento de Gruscheke [8]. El PET fue completamente (más del 99%) depolimerizado a tereftalato de dimetilo y etilenglicol

haciendo reaccionar PET fundido con metanol a 210 °C en ausencia de un catalizador.

También, se ha propuesto un nuevo proceso de metanólisis mediante el tratamiento de PET con metanol supercrítico. En este proceso, el PET puede ser completamente depolimerizado a tereftalato de dimetilo, etilenglicol y oligómeros por encima de 300 ° C a 11 MPa durante 30 minutos sin catalizador [9].

El proceso de metanólisis es utilizado por grandes fabricantes de PET, tales como Hoechst y Du Pont, así como fabricantes menores. La principal ventaja de este método es que una instalación de metanólisis puede estar situada en la línea de producción de polímeros, ya que el tereftalato de dimetilo producido tiene una calidad de producto idéntica a la Tereftalato de dimetilo virgen. Además, el etilenglicol y el metanol se pueden recuperar y reciclar fácilmente. De este modo, se utiliza PET residual que se origina en el ciclo de producción y los monómeros recuperados pueden reutilizarse en la fabricación de un polímero. Las desventajas del método incluyen el alto costo asociado con la separación y refinado de la mezcla de los productos de reacción (glicoles, alcoholes). Si el agua perturba el proceso, envenena el catalizador y forma diversos azeótropos. Sin embargo, la principal desventaja está asociada con la tendencia de todos los nuevos procesos de producción de PET a utilizar TPA en lugar de Tereftalato de dimetilo como materia prima. La reacción de metanólisis se muestra en la figura 3.

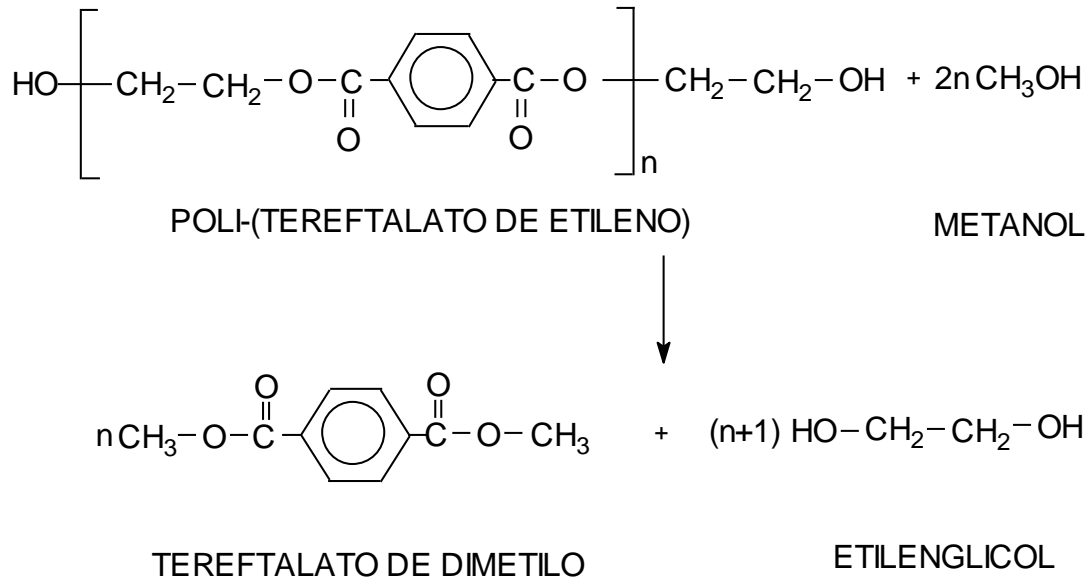


Figura 3. Reacción de metanólisis del PET.

II.7.2 Hidrólisis del PET.

La hidrólisis implica la despolimerización de PET a ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol mediante la adición de agua en ambientes ácidos, alcalinos o neutros. La hidrólisis puede utilizarse para producir PET virgen o puede convertirse en productos de mayor valor económico como el ácido oxálico [10].

Se han desarrollado diversos estudios sobre la hidrólisis del PET, como el que se realizó en un reactor con reflujo y agitación mecánica a una atmósfera de presión en un intervalo de temperatura de entre 88-140°C. La reacción se realizó en medio ácido utilizando ácido sulfúrico (10 N) y ácido fosfórico (2.5 N), permitiendo determinar que el tamaño de la hojuela de PET es importante en el rendimiento así como la temperatura de reacción [11].

Otro tratamiento que se le ha dado al PET reciclado es utilizando soluciones básicas que por lo general son hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio. Estas soluciones tienen una concentración

de entre 4-20%. Se han realizado investigaciones sobre este proceso, determinando que la temperatura es un factor muy importante y que debe de ser mayor a 200°C para que ocurra una depolimerización completa del PET, también se concluyó que la reacción es muy lenta [12].

Se ha demostrado que el hidróxido de amonio remueve las impurezas que tiene el PET, sin embargo, es de mayor costo comparado con el hidróxido de sodio (NaOH). El hidróxido de potasio ha presentado mayor actividad en la depolimerización del PET que el NaOH. La reacción es acelerada por medio de aminas, las cuales abaten la temperatura de saponificación y reducen el tiempo de tratamiento [13].

Otro camino para la obtención de TPA a partir de PET es la hidrólisis neutra en la cual la temperatura es un factor muy importante y generalmente esta reacción se realiza en un intervalo de temperatura de 150-250°C. Existen investigaciones que se han dedicado a analizar el efecto del catalizador en dichas reacciones para observar cómo influyen estos en el tiempo y rendimiento del producto. Por otro lado, existen investigaciones que reportan presiones de hasta 4 MPa y temperaturas de 300°C [14].

La hidrólisis no se utiliza ampliamente para producir TPA proveniente de PET reciclado, debido a que el costo asociado con la purificación del TPA reciclado es muy alto.

La reacción que se lleva a cabo para el PET mediante este proceso es la que se observa en la figura 4.

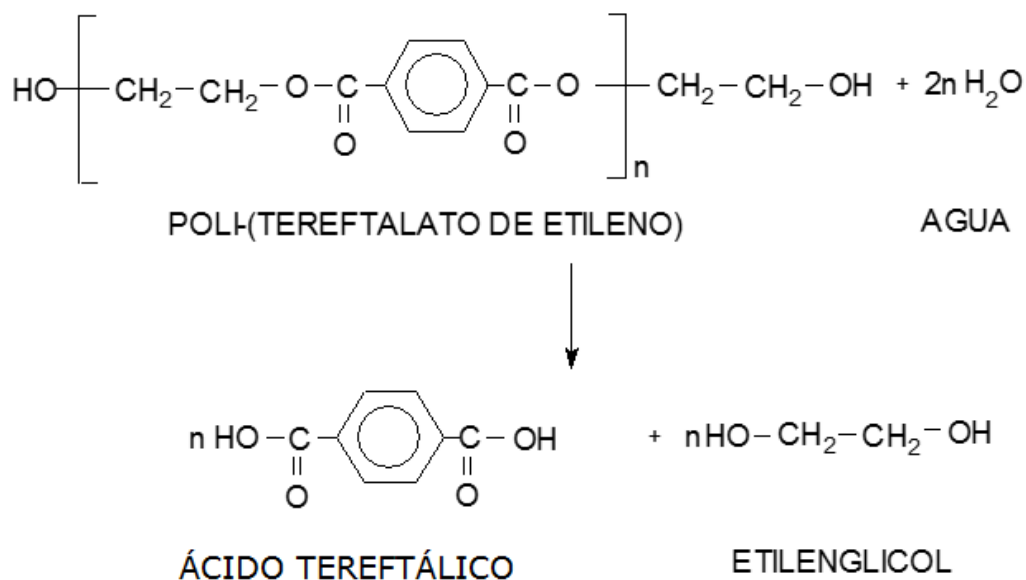


Figura 4. Reacción de hidrólisis del PET.

II.7.3 Glicólisis.

La reacción de glicólisis se lleva a cabo con etilenglicol y PET, obteniendo como producto principal BHET. Numerosos trabajos han sido publicados sobre la glicólisis de PET. Los estudios sobre la cinética de la glicólisis de PET han demostrado que la glicólisis sin un catalizador es muy lenta y la despolimerización completa de PET a BHET no puede alcanzarse. También, se determinó que se produce un producto final que contiene otros oligómeros además del monómero BHET. Esto causa dificultades en la purificación del monómero BHET, cuando es el producto deseado [15].

Los primeros catalizadores reportados para la glicólisis de PET son acetatos metálicos. Los investigadores Vaidya y Nadkarni fueron los primeros en utilizar el acetato de zinc en su trabajo relacionado con la síntesis de polioles de poliéster a partir de residuos de PET [16].

En 1989, Baliga y Wong investigaron más a fondo el uso de acetatos metálicos (zinc, manganeso, cobalto y plomo) como catalizadores.

Informaron que con el acetato de zinc (AcOZn) se obtuvieron los mejores resultados en las reacciones de despolimerización del PET.

Adicionalmente, observaron que el equilibrio entre el monómero BHET y el dímero se alcanza después de 8 horas de reacción con la temperatura a 190 °C.

Ghaemy y Mossaddegh verificaron los resultados obtenidos por Baliga y Wong, y asignaron un orden de actividad de los catalizadores ($Zn^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+}$) [17].

J. Chen y L. Chen estudiaron la cinética de la glicólisis de PET con catalizador de AcOZn a la misma temperatura, y descubrieron que el equilibrio entre el BHET monómero y el dímero se alcanzó después de dos horas, en contraposición a 8 horas de Baliga y Wong [18].

Mientras tanto, C. Chen estudió la glicólisis del PET utilizando AcOMn y descubrió que las mejores condiciones de reacción de la glicólisis para la misma temperatura era un tiempo de 1.5 horas con 0.025 mol / kg de PET [19]. G., Lu., M., Su. y Xi.; investigaron las condiciones óptimas de reacción a 196 °C, concluyendo que una reacción de 3 horas con una relación de 5 a 1 en masa etilenglicol / PET y una relación en masa de 0.01 de catalizador / PET pueden proporcionar un rendimiento de BHET del 85.6% [20].

Aunque las sales metálicas son eficaces para aumentar el rendimiento de glicólisis de PET, debe considerarse que sales de zinc y presumiblemente otras sales metálicas, tienen un efecto catalítico sobre la glicólisis de PET solamente por debajo de 245 °C. Las sales metálicas se ionizan formando un complejo con el grupo carbonilo del éster en PET. Este complejo facilita el ataque de etilenglicol en PET, que a su vez conduce a la formación de BHET como se muestra en la figura 5.

Cuando se encuentra en exceso el etilenglicol, hay una alta conversión de oligómeros con grupos terminales de éster metílico que en su mayoría son dímeros pero la concentración de BHET es la misma que la de Baliga y Wong [18].

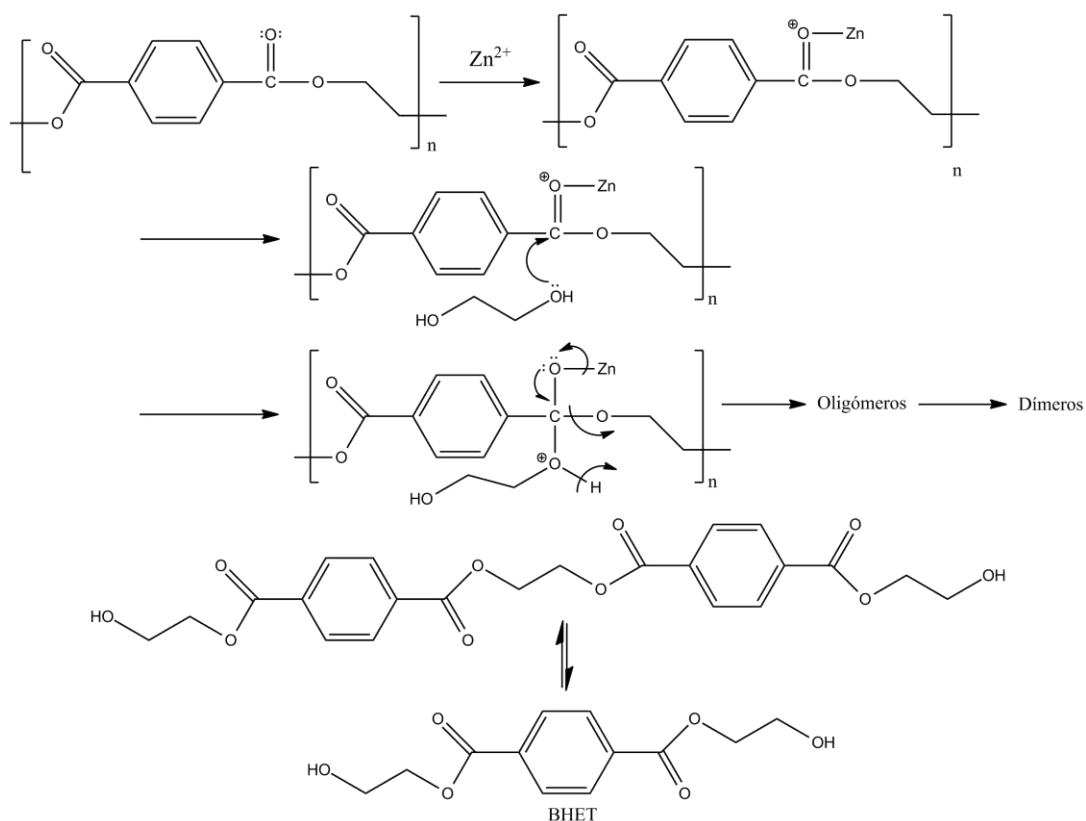


Figura 5. Mecanismo de reacción de glicólisis del PET [21].

II.8 Hidrólisis del BHET.

Esta reacción es muy similar a la hidrólisis del PET, debido a que se puede realizar en medio neutro, ácido y básico. Esta similitud se debe a que el BHET es un monómero que proviene del PET. Sin embargo, una las principales diferencias de esta hidrólisis es que no requieren temperaturas tan altas de reacción, ni tampoco condiciones drásticas de presión, lo cual permite que esta reacción sea más viable a nivel industrial debido al bajo costo del equipo y nivel de riesgo disminuiría considerablemente.

El agua que participa en esta reacción ataca al grupo éster del monómero, para producir TPA y dos moléculas de etilenglicol. Esta reportado que la temperatura de reacción de la hidrólisis del PET se encuentra entre los 80 y 90 °C y su tiempo de reacción oscila entre los 40 minutos y 1 hora [21].

II.9 Aplicaciones del TPA.

El ácido tereftálico es un ácido dicarboxílico aromático que generalmente es un polvo blanco, cristalino y se produce de la oxidación del p-xileno o como ya se mencionó anteriormente de la hidrólisis del BHET.

Entre sus principales aplicaciones se encuentra.

- Las películas de poliéster basadas en TPA que se utilizan en cintas de grabación de audio y vídeo, cintas de almacenamiento de datos, películas fotográficas, etiquetas y otros materiales en hojas.
- Industria farmacéutica: materia prima para medicamentos.
- Materia prima para la producción de poliésteres utilizados en la fabricación de recubrimientos en polvo e hidrosolubles.
- Para la saturación de poliésteres, pero también para la producción de poliamidas usadas para fibras extra resistentes.
- Es la materia prima principal para la fabricación de los plastificantes como el DOTP.
- Materia prima para la producción de PET, que es el principal derivado de la TPA. Este proceso consiste en la esterificación directa del TPA con el EG, que tiene agua como subproducto de eliminación.

CAPÍTULO III METODOLOGÍA Y RESULTADOS

En este capítulo se mostrarán los trabajos experimentales que se llevaron a cabo para esta tesis. Ya que uno de los temas principales de esta investigación es el estudio de la reacción de glicólisis del PET reciclado para la producción de BHET. El estudio de ésta reacción se basó principalmente en observar cómo influye la variación de presión, temperatura, el tiempo de reacción y el tipo de PET en la reacción de glicólisis. Para ello se partió del estudio realizado de la glicólisis del PET [22]. Y una vez determinadas las condiciones de reacción, se estableció una metodología para tratar el poli-(tereftalato de etileno) reciclado, con las técnicas químicas de depolimerización mencionadas anteriormente. Con esta reacción se obtuvo tereftalato de 2-bis-hidroxietilo. Una vez purificado este material, se utilizó para producir ácido tereftálico por medio de la reacción de hidrólisis y se estableció un procedimiento para purificar este producto. Se realizó hidrólisis básica, neutra y ácida para poder determinar cuál de ellas era la más viable y eficiente para la obtención de TPA de acuerdo a los objetivos. Como se puede ver, la metodología de la depolimerización puede tener varias direcciones dependiendo del fin que se pretenda alcanzar.

III.1 Reacción de glicólisis del PET.

La reacción de glicólisis es una técnica de depolimerización en la cual se utiliza monoetilenglicol en exceso a altas temperaturas para transformar un material o sustancia. Esta técnica es muy importante para esta investigación ya que a partir de este método se obtuvo la materia prima para producir el ácido tereftálico. La reacción de glicólisis que se llevará a cabo es la que se muestra en la figura 6.

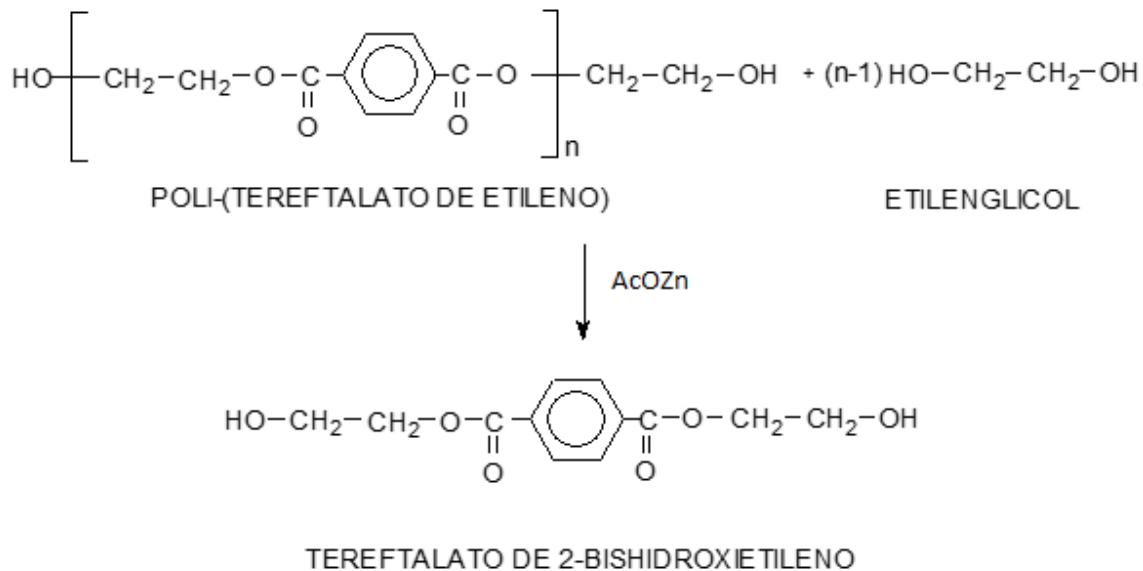


Figura 6. Reacción de glicólisis del PET.

III.1.1 Tratamiento de las botellas de PET.

En un inicio de la investigación se trabajó con PET proveniente de botellas de refrescos, excluyendo las botellas de color, que después se lavaron con agua y jabón para remover sustancias contaminantes, así como también las tapas y etiquetas. Posteriormente, fueron secadas a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez secas se cortaron en hojuelas de aproximadamente 1 x 1 cm (los trozos no deben de ser necesariamente del mismo tamaño).

Ya establecida la técnica se trabajó con PET que ya estaba lavado y cortado, por lo tanto, incluía PET de diversos colores como se muestra en la figura 7.



Figura 7. PET reciclado y lavado.

III.1.2 Determinación de las condiciones óptimas de reacción.

Para determinar las mejores condiciones de reacción primero se planteó la posibilidad de realizar la glicólisis a partir de PET transparente, a temperatura de reacción de 198 °C y presión atmosférica para producir su monómero y después hidrolizarlo para producir el TPA. Esta propuesta experimental se planteó después de hacer una investigación en la literatura, donde se ha reportado que la glicólisis del BHET puede ser realizada a una temperatura entre los 190 °C y 198 °C a presión atmosférica [3].

III.1.2.1 Desarrollo de la glicólisis del PET.

Para esta primera reacción se colocaron 47.7 g de PET previamente cortado, en un reactor Parr de 250 mililitros. Posteriormente, se le agregó 99.8 mililitros de etilenglicol, adicionándole 0.1 % de catalizador con respecto al PET, el cual es acetato de zinc. En cuanto a la concentración

inicial de reactivos, se consideró que el etilenglicol fuera 70 % en masa y el PET 30 % de la mezcla final. Esta relación se estableció por cuestiones mecánicas, ya que es más fácil bombear el producto. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 198 °C por un tiempo de tres horas y media. El sistema de reacción utilizado en este proceso, que se encuentra a presión atmosférica como se muestra en la figura 8.

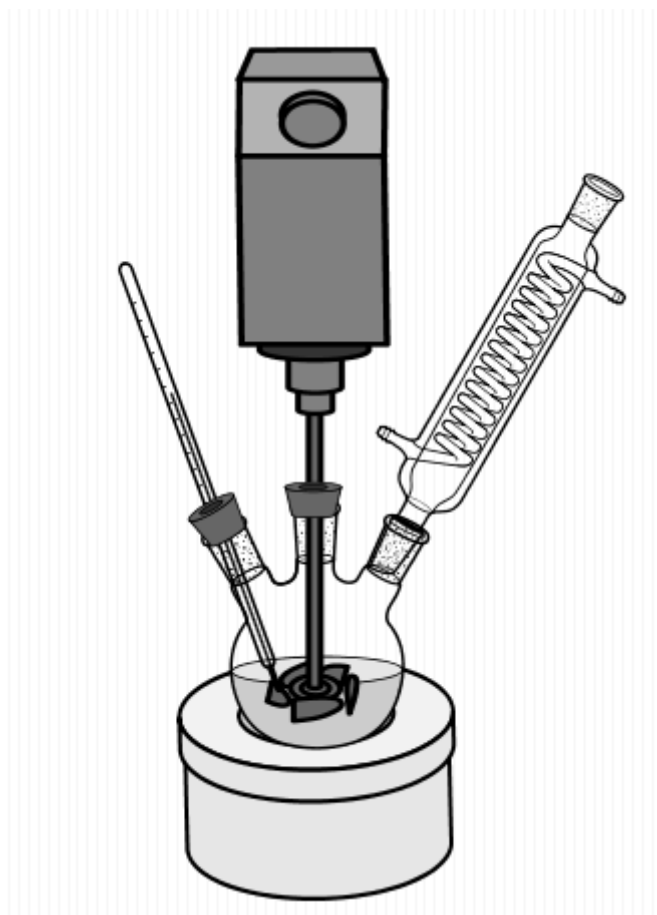


Figura 8. Sistema de reacción de la glicólisis.

Terminada la reacción se enfrió el reactor y se descargó el producto. Debido a que los resultados fueron satisfactorios, se realizó nuevamente la reacción aumentando el tamaño de la carga. También, se realizó una reacción cambiando el AcOZn por Tegokat debido a que este catalizador es utilizado en la industria para este proceso, esperando que los

resultados fueron más favorables al cambiar el catalizador. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Reacción de glicólisis a 198°C y 0.77 bar

Glicólisis	PET (g)	MEG (mL)	AcOZn (g)	Tegokat (g)	Rendimiento %
1	47.7	100	0.0477		96.06
2	200	420	0.2		95.99
3	47.7	100	-	0.0477	79.69
4	47.7	100	0.0477	-	96.44

Como se puede observar en la tabla 2, al cambiar el catalizador Tegokat el rendimiento es muy bajo comparado con las reacciones en donde se utilizó AcOZn, por lo tanto, no es conveniente utilizar dicho catalizador.

Después de establecer la técnica se realizaron una serie de experimentos para hacer más eficiente este proceso, modificando las siguientes variables: temperatura de reacción, tiempo de reacción y presión del sistema.

III.1.2.2 Determinación de la temperatura de reacción.

En esta parte de la experimentación se cambió el sistema de reacción por un reactor Parr de acero inoxidable, el cual resiste altas temperaturas y altas presiones. Este reactor se puede observar en la figura 9.

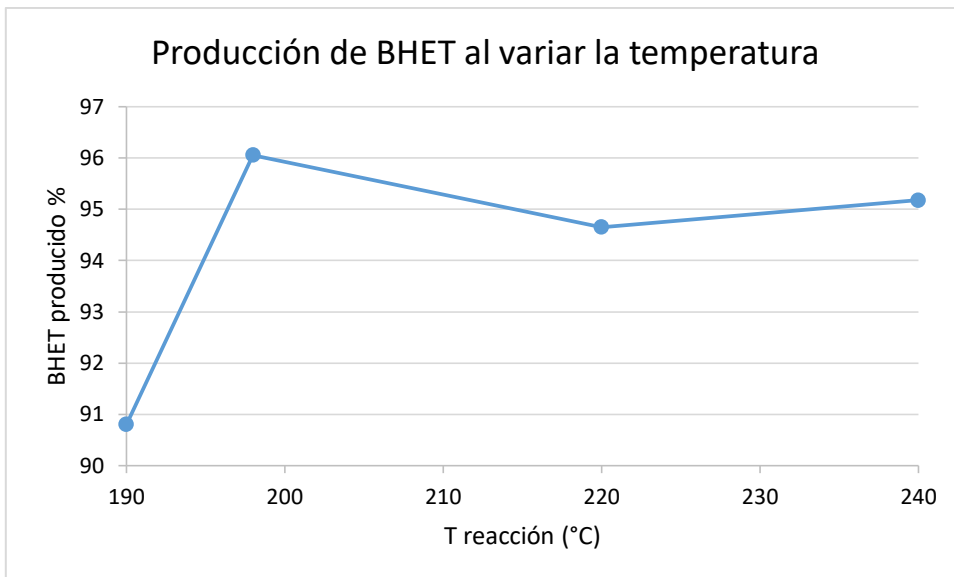


Figura 9. Reactor Parr de 450 mililitros.

Para determinar la temperatura adecuada de reacción, se fijaron las condiciones de carga de 47.7 g y la cantidad de catalizador de 0.0477 g quedando únicamente la temperatura por manipular. En la gráfica 1 se puede observar el comportamiento de la reacción y en la tabla 4 se muestra el porcentaje de BHET obtenido en cada una de las reacciones de glicólisis, primero se muestran los datos a una temperatura de 3.5 h en un sistema de reacción abierto y en las glicólisis 7 y 8 el tiempo de reacción es de 2 h en un sistema cerrado.

Tabla 4. Producción de BHET al variar la temperatura.

Glicólisis	T reacción (°C)	T reacción (h)	P (bar)	BHET producido %
5	190	3.5	0.77	90.8
6	198	3.5	0.77	96.06
7	220	2	0.97	94.65
8	240	2	1.96	95.18



Gráfica 1. Producción de BHET al variar la temperatura.

Como podemos observar, la temperatura adecuada para llevarse a cabo la reacción es a 240 °C, ya que tenemos una alta producción de BHET. A temperaturas menores se obtienen producciones altas también pero el tiempo de reacción es de 3.5 horas y es conveniente tener una conversión alta a un tiempo menor, como en la reacción donde la temperatura fue de 240 °C y un tiempo de 2 horas, es importante mencionar que la presión también aumenta debido a que la temperatura de reacción también aumenta.

III 1.3 Purificación del BHET.

Una vez terminada la reacción de glicólisis es necesario retirar el glicol producido durante la reacción para que el producto tenga una mayor pureza. Para lograr esto se requiere tres lavados con agua destilada a 90°C (ver figura 10). Posteriormente, se realiza un filtrado para separar el producto deseado y finalmente se lleva a una cámara de vacío para que el BHET se seque.



Figura 10. Lavado del BHET.

III.2 Reacción de hidrólisis del BHET.

Como ya se mencionó anteriormente, cuando en una reacción se utiliza agua en exceso a altas temperaturas para transformar un material o sustancia se le denomina hidrólisis. Uno de los objetivos centrales de esta investigación es la obtención de TPA a partir de la reacción de hidrólisis del BHET que se obtuvo previamente en la reacción de glicólisis. Para ello se realizaron tres tipos diferentes de hidrólisis, las cuales son básica, ácida y neutra.

A continuación, se muestra el desarrollo experimental empleado para las diferentes reacciones.

III.2.1 Hidrólisis básica del BHET.

Para la hidrólisis básica se necesitó determinar el tiempo de reacción adecuado y la cantidad de catalizador que se requería para obtener la mayor cantidad posible de TPA, por lo que se realizaron varias reacciones a diferentes tiempos, fijando las condiciones de carga y la temperatura

de reacción. La reacción que se lleva a cabo mediante este proceso es la siguiente:

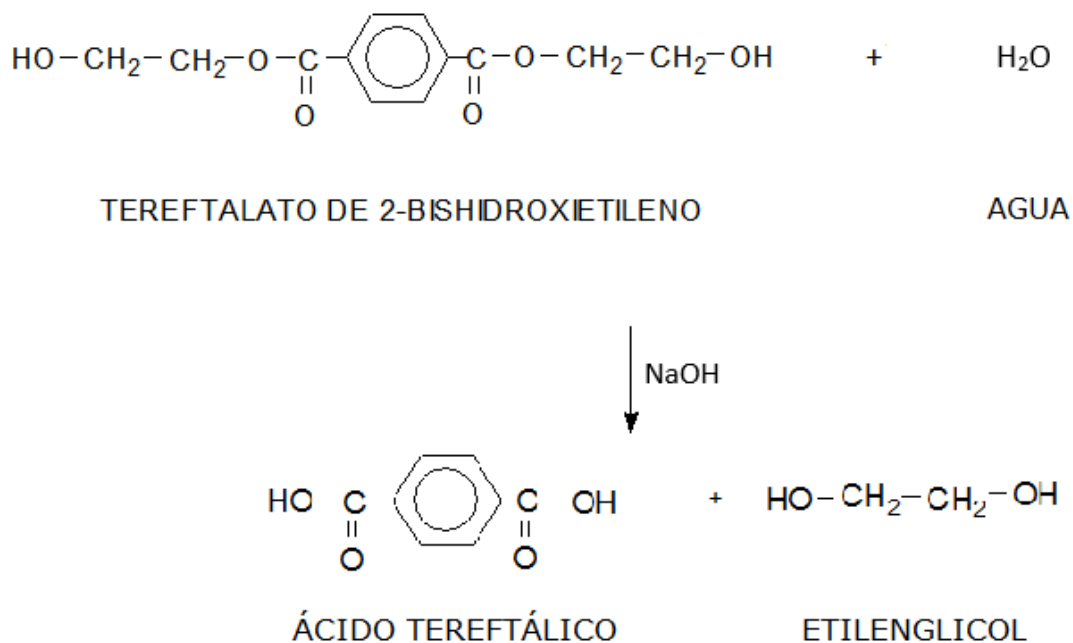


Figura 11. Reacción de hidrólisis básica del BHET.

III.2.1.1 Determinación del tiempo de reacción de hidrólisis básica.

Se colocan 30g de tereftalato de 2-bis-hidroxi-etilo en un reactor de tres bocas de 250 mL. Después, se le añadió el agua; la cantidad adicionada de agua se calculó considerando que la carga de BHET fuera del 30% en masa de la mezcla BHET-Agua, es decir, que se adicionan 70 g de agua a una carga de 30 g de BHET. Por último, se agregaron 9 g de hidróxido de sodio como catalizador.

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

Tabla 5. TPA obtenido a diferentes tiempos de reacción a 94°C y 9 g de NaOH.

No REACCIÓN	TIEMPO (min)	TPA (g)	RENDIMIENTO %
1	120	20.5	69.3
2	150	21.5	70.6
3	210	23.41	71.5

El tiempo de reacción se determinó de la siguiente manera: se llevó a cabo la reacción dando un tiempo de 2 horas una vez que se alcanzó la temperatura de reacción. Como resultado de esta reacción se obtuvo un rendimiento del 69.3 %; después se llevó a cabo la reacción durante 2.5 horas y se obtuvo un rendimiento de 70.6 %. Posteriormente, se dejó durante 3.5 horas, pero no se obtuvo un valor muy diferente a los anteriores. Se puede observar, esta manera de obtener el tiempo fue cuantitativa y basados en el rendimiento de la reacción. La mayor parte de la investigación se trabajó con un tiempo de dos horas de reacción ya que la variación en el rendimiento es muy significativa al aumentar el tiempo de reacción.

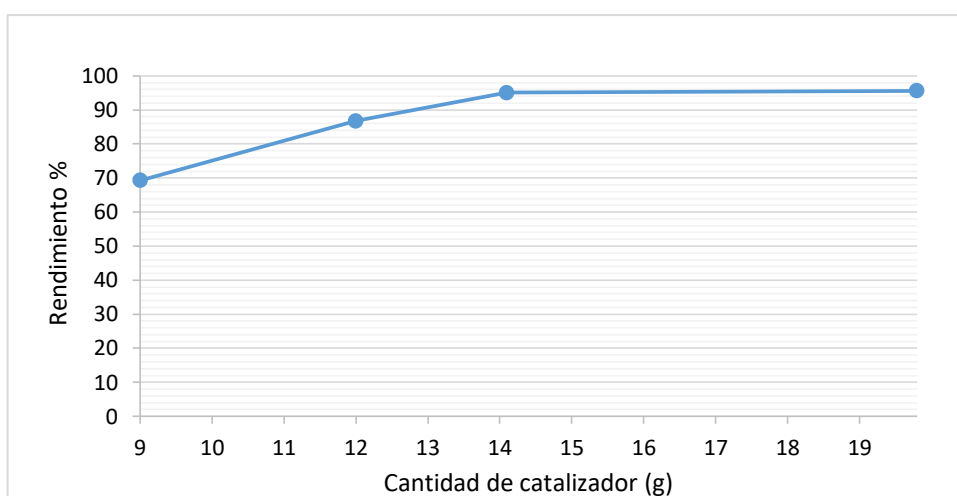
Para determinar la cantidad adecuada de catalizador, se realizaron experimentos similares a los que se hicieron para determinar el tiempo de reacción.

III.2.1.2 Determinación de la cantidad de catalizador para la reacción de la hidrólisis básica.

Con el tiempo de reacción fijo, la temperatura y la carga de 30 % agua y 70 % BHET, se procedió a observar el comportamiento de la reacción con el catalizador que, en este caso, es hidróxido de sodio obteniéndose los resultados que se observan en la tabla 6 y en la gráfica 2.

Tabla 6. TPA obtenido al variar la cantidad de catalizador a 94 °C

No REACCIÓN	CANTIDAD DE CATALIZADOR (g)	TPA (g)	PUREZA DEL TPA (%)	RENDIMIENTO %
1	9	20.5	70	69.3
4	12	18.47	92.2	86.8
5	14.1	19.02	98.2	95.1
6	19.8	20.8	95.8	95.6



Gráfica 2. TPA obtenido al variar la cantidad de catalizador.

Como podemos observar en la gráfica 2, la cantidad de catalizador adecuada es la de 14.1 g para obtener la mayor rendimiento posible de TPA.

III.2.1.3 Purificación del ácido tereftálico.

Una vez que se obtuvo el producto, que es una mezcla de TPA, agua, NaOH y glicoles; se tuvo que buscar una técnica para purificarlo y obtener TPA adecuado para que posteriormente se pueda caracterizar, para lo cual se realizó lo siguiente:

Se llevó a cabo un lavado de agua con HCl en frío con la idea de que el agua disolviera las impurezas y el HCl neutralizara al NaOH y por lo tanto

dejara al TPA puro; pero las pérdidas del producto eran demasiadas al filtrar la mezcla, por lo que se optó por realizar una cristalización. Para realizar la cristalización, se colocó el TPA en un vaso de precipitado en baño de hielo y se adicionaron 200 mL más de agua y 31 mL de HCl, este valor se calculó de acuerdo a la estequiometría de la reacción.

A los 120 minutos de estar en el baño de hielo se inició la filtración del producto, la cual se realizó en un embudo Buchner sobre un matraz Kitazato conectado a la línea de vacío. Previamente, antes de cada filtración, se agitó el matraz Erlenmeyer para tener un mejor lavado del TPA.

Por último, se secó el exceso de solvente y se obtuvo un TPA más limpio. De esta manera y con estos tres pasos, fue suficiente para obtener un producto puro.

III.2.2 Hidrolisis ácida del BHET.

Se realizó la hidrólisis ácida para buscar rutas alternas en la producción de TPA. Esta parte de la investigación se inició a partir de la información reportada por los investigadores T. Yoshioka, T. Sato y A. Okuwaki sobre sus estudios de la hidrólisis ácida del PET, en la cual utiliza H_2SO_4 a una concentración de 6M [13].

La reacción que corresponde a este proceso es la que se observa en la figura 12.

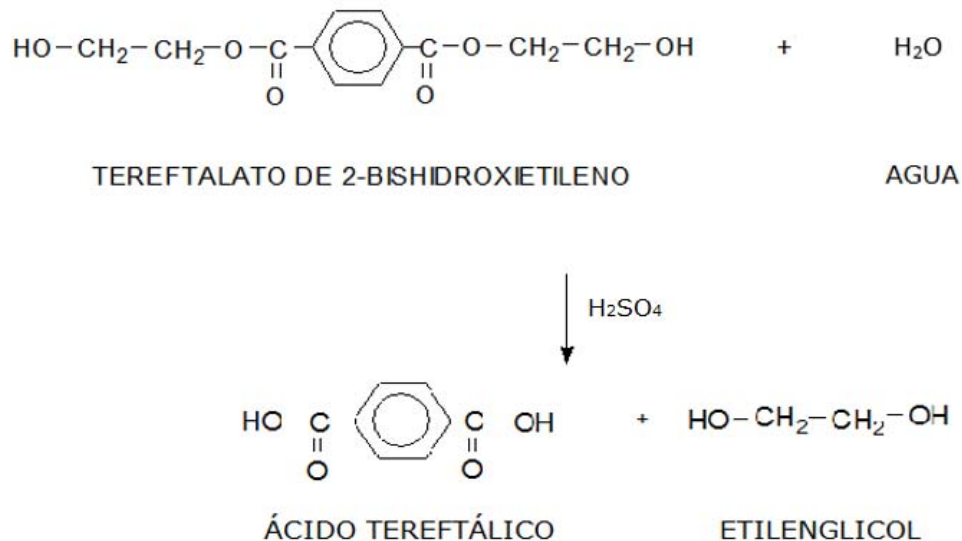


Figura 12. Reacción de hidrólisis ácida del BHET.

III.2.2.1 Metodología.

La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr de 450 mL, el cual se muestra en la figura 13. Se cargaron 30 g de BHET al reactor, adicionalmente se agregaron 70 mL de una solución de H₂SO₄ a una concentración 2M. Las condiciones de reacción a las cuales se realizó la hidrólisis fueron: 2.5 horas y temperatura de 132 °C, lo cual generó una presión de 20 bar.



Figura 13. Sistema de reacción para la hidrólisis ácida.

III.2.2.2 Purificación del ácido tereftálico.

Al finalizar la reacción se obtuvo un sólido de color amarillo y en la fase líquida había agua, H_2SO_4 y glicoles; la fase líquida tenía un color morado, estos productos se pueden observar en la figura 14. Para purificar el TPA se realizó lo siguiente:

Primero se filtró la mezcla que se obtuvo del reactor para separar la fase sólida, la cual, se lavó con 300 mL de agua y 19.5 g de NaOH formando la sal de tereftalato de sodio. A la fase líquida se le añadió ácido clorhídrico para que el TPA precipitara. Después, se filtró a vacío y se secó el exceso de solvente y se obtuvo un TPA más puro.



Figura 14. Productos de la hidrólisis ácida.

III.2.3 Hidrólisis neutra del BHET.

Esta reacción se llevó a cabo en dos sistemas de reacción diferente debido a que primero se realizó en un sistema abierto a presión atmosférica como se muestra en la figura 8. Después, se realizó la misma reacción solo que ahora se llevó a cabo en un reactor Parr de 450 mL, el cual es un sistema cerrado donde se utilizó una mayor presión. El sistema de reacción es el mismo que se utilizó en la hidrólisis ácida (figura 13).

La reacción que corresponde a estos experimentos es la misma para ambos, debido a que lo único que cambia son las condiciones de reacción. La reacción se muestra en la figura 15.

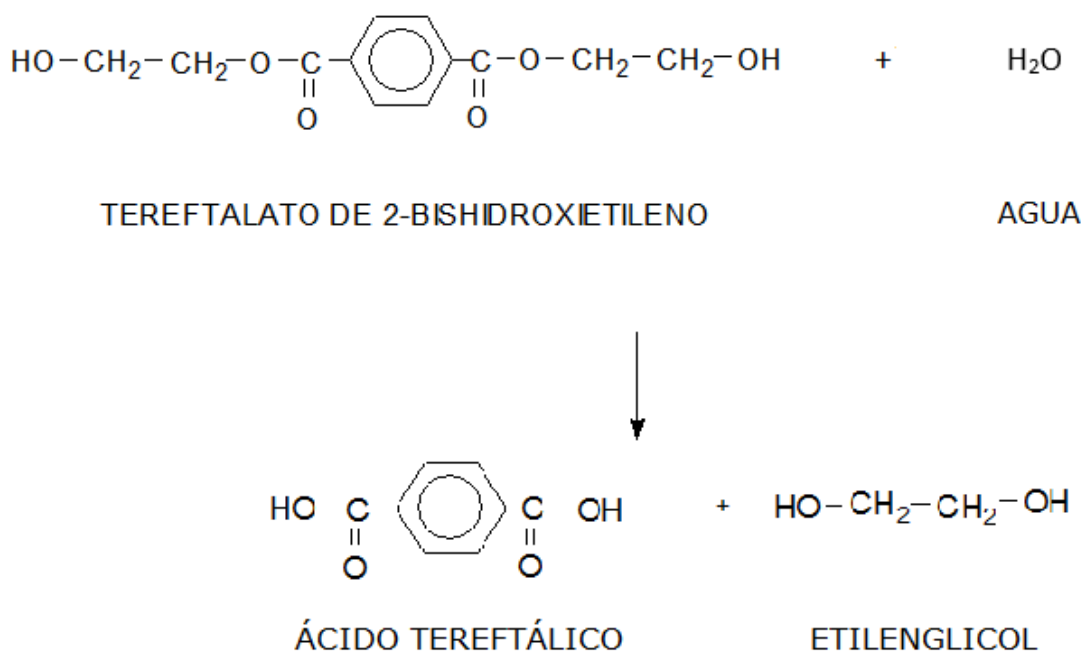


Figura 15. Reacción de hidrólisis neutra del BHET.

III.2.3.1 Determinación del tiempo de reacción de la hidrólisis básica.

Para determinar el tiempo de reacción adecuado, se realizaron una serie de experimentos a diferentes tiempos, fijando las condiciones de carga y la temperatura de reacción.

Se colocaron 35g de tereftalato de 2-bis-hidroxi-etilo (BHET) previamente obtenido de la glicólisis del PET, en un reactor de tres bocas de 250 mL (figura 8). Posteriormente, se le añade el agua; la cantidad adicionada de agua se calcula considerando como ya se había dicho que la carga de BHET es del 30% en masa de la mezcla BHET- Agua, es decir, el agua que se adiciona a una carga de 35 g es de 81 g.

Ya cargado el reactor se coloca en una mantilla de calentamiento por lo que se comenzó a incrementar la temperatura hasta llegar a la temperatura de 94 °C. Una vez terminada la reacción se enfría el reactor y se descarga el producto. En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos de tres reacciones realizadas a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 7. TPA obtenido a diferentes tiempos de reacción a 94°C

No REACCIÓN	TIEMPO (min)	RENDIMIENTO %
1	120	7.15
2	150	13.75
3	180	13.96

Debido a que el rendimiento obtenido fue muy bajo se realizó la misma reacción solo que ahora se le agregó AcOZn como catalizador y se realizó en un reactor Parr (ver figura 13) cambiando la temperatura de reacción a 200°C.

Tabla 8. TPA obtenido a diferentes tiempos de reacción a 200°C y con catalizador.

No REACCIÓN	TIEMPO (min)	RENDIMIENTO %
4	150	77.68
5	210	82.69
6	270	86.55



Gráfica 3. Variación del tiempo de reacción.

Como se puede observar en la gráfica 3 y en la tabla 8, el tiempo de reacción adecuado se encuentra entre 260 y 270 minutos a una temperatura de 200 °C.

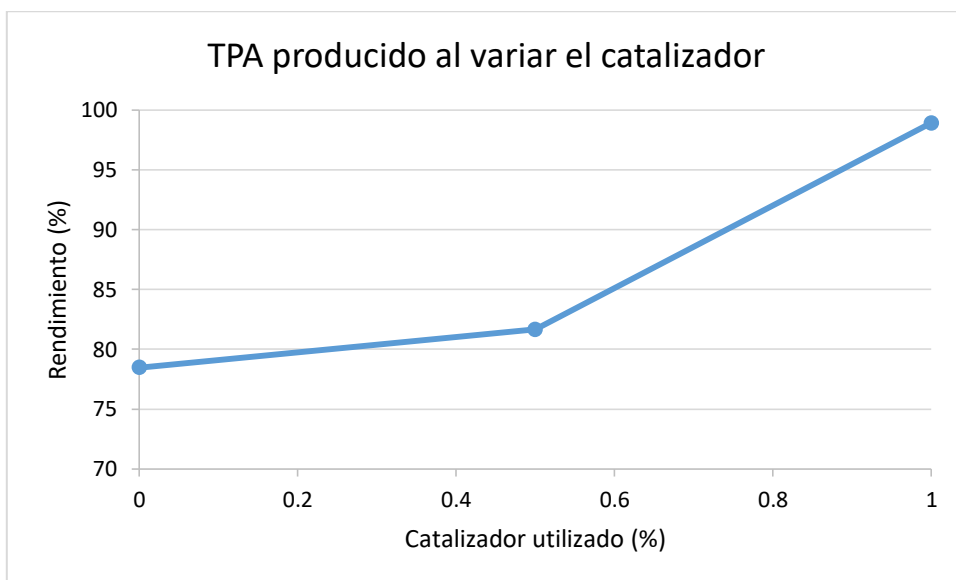
III.2.3.2 Determinación de la cantidad de catalizador para la reacción de la hidrólisis neutra.

Con el tiempo de reacción fijo, la temperatura y la carga, se procedió a observar el comportamiento de la reacción con el catalizador que en este

caso es acetato de zinc obteniendo los resultados que se observan en la tabla 9 y en la gráfica 4.

Tabla 9. TPA obtenido al variar la cantidad de catalizador a 200 °C y un tiempo de reacción de 3.5 h.

No REACCIÓN	CANTIDAD DE CATALIZADOR (%)	RENDIMIENTO %
7	0	78.47
8	0.5	81.65
9	1	98.92



Gráfica 4. TPA producido al variar el catalizador.

Como se puede observar en la gráfica 4, la cantidad adecuada de catalizador es el 1% con respecto al BHET. También, se observa en la gráfica que sin catalizador se lleva a cabo la reacción, esto es debido a que la temperatura activa la reacción; sin embargo, el catalizador ayuda para la formación del carbocatión que es producido por la acción de un metal que se encuentra dentro del monómero.

El efecto catalítico de la sal de zinc se atribuye a la desestabilización en la interfase polímero-agua en el proceso de hidrólisis.

III.2.3.3 Purificación del ácido tereftálico.

Durante la hidrólisis del PET, se forma EG y TPA como productos. A estas temperaturas el TPA es prácticamente insoluble. Debido a esto, la separación de TPA de la mezcla post-reacción no crea ningún problema; para lo cual se realizó lo siguiente:

1. Primero se realizó un lavado con agua en caliente con la idea de que el agua disolviera las impurezas; pero las pérdidas del producto eran demasiadas al filtrar la mezcla, por lo que se optó por realizar una cristalización. Por lo tanto, se colocó el TPA en un vaso de precipitado y se adicionaron 100 mL de agua en un baño de hielo.
2. A los 120 minutos de estar en el baño de hielo se inició la filtración del producto, la cual se realizó en un embudo Buchner sobre un matraz Kitazato conectado a la línea de vacío.
3. Se secó el exceso de solvente y se obtuvo un TPA más limpio. De esta manera y con estos tres pasos, se pensó que era suficiente para obtener un producto puro, pero tenía un poco de coloración, es decir no era completamente blanco.
4. Se realizó un último lavado con acetona, ya que este solvente extrae el color y con ello se obtuvo un TPA más blanco y puro.

CAPÍTULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos de las diferentes reacciones por medio de la caracterización de los productos obtenidos. Esta caracterización se realizó por medio de punto de fusión, espectroscopia infrarrojo, cromatografía de gases y número de ácidos.

IV.1 Análisis de la glicólisis.

El producto obtenido de esta reacción es el tereftálato de 2-bis-hidroxietilo, que es un sólido color blanco en forma de polvo como se ve en la figura 16.

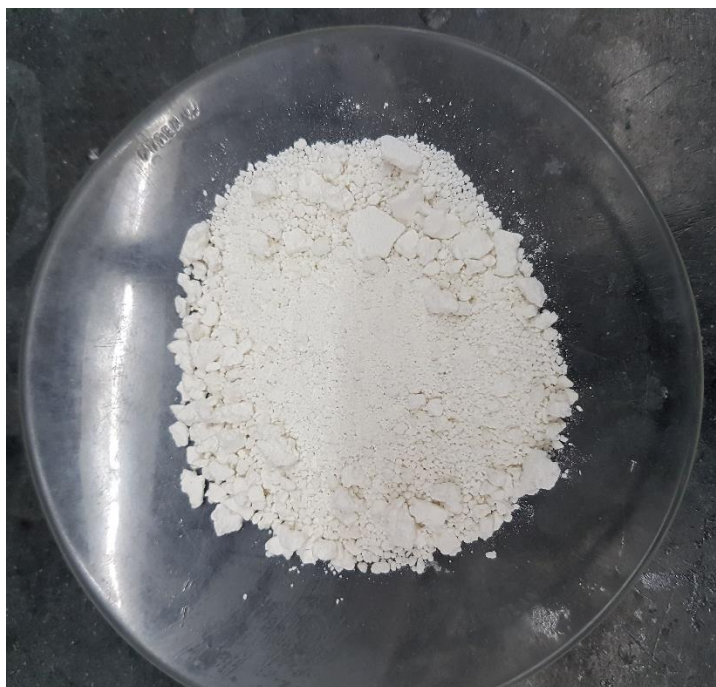
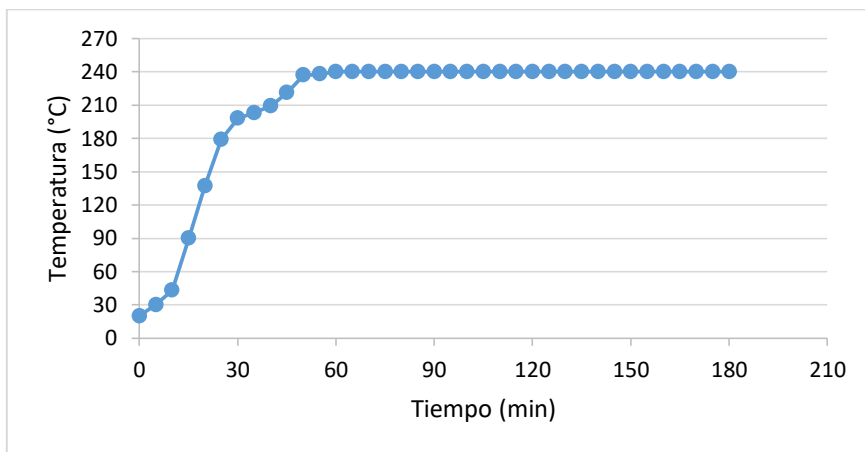


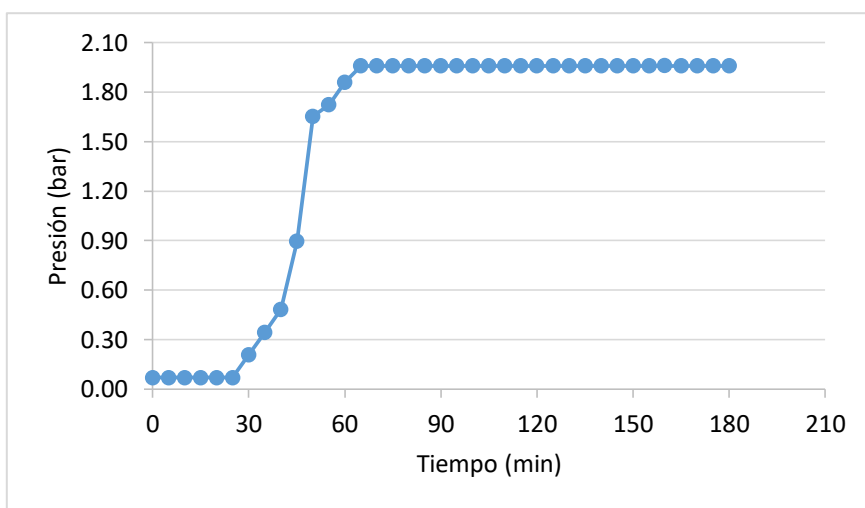
Figura 16. BHET obtenido por glicólisis.

El rendimiento de la reacción fue en promedio de 95 % en relación al esperado teóricamente, debido a pérdidas del producto en la etapa de purificación.

Los valores más altos que se obtuvieron en las diferentes reacciones respecto al rendimiento, fueron a una temperatura de reacción de 240 °C y una presión de 1.96 bar. Es importante mencionar que la etapa de estabilización del sistema se realiza en 1 hora aproximadamente y una vez transcurrido este tiempo se inicia la etapa de reacción, la cual tiene un tiempo de 2 horas, esto se puede observar en las gráficas 5 y 6.



Gráfica 5. Comportamiento de la temperatura como función del tiempo.



Gráfica 6. Comportamiento de la presión como función del tiempo.

Como se puede observar en las gráficas de temperatura y presión se reportan los valores promedio de todas las medidas. El comportamiento

que tienen las dos variables es muy parecido, se observa en las dos las etapas de estabilización y de reacción.

IV.1.2 Caracterización del BHET.

Una vez terminada la reacción, se realiza la caracterización del producto a través de las técnicas de cromatografía de gases, FTIR y punto de fusión. Con estas pruebas se determinó la pureza de nuestro producto y se identificó si efectivamente se obtuvo el producto deseado. A continuación, se muestra el análisis obtenido de cada una de las técnicas mencionadas anteriormente.

IV.1.2.1 Punto de fusión del BHET.

Para poder identificar el producto obtenido se realizó el punto de fusión de cuatro muestras de BHET, las dos primeras pertenecen a las reacciones en las que las condiciones de reacción fueron de 198°C y 0.77 bar; las otras dos muestras de BHET se obtuvieron cuando la temperatura fue de 240 °C y 1.96 bar. El intervalo de punto de fusión reportado en la literatura para el BHET es de 106-109 °C [20]. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Puntos de fusión del BHET.

No. de muestra	Punto de Fusión (°C)
1	109
2	108
3	106
4	108

De acuerdo a la tabla 10 el producto obtenido en las diferentes reacciones corresponde a BHET. Es importante resaltar que aunque las condiciones de reacción son diferentes en la muestra 3 y 4 con respecto a la 1 y 2, el

producto obtenido es el mismo ya que se encuentra dentro del intervalo establecido en la literatura.

IV.1.2.2 FTIR del BHET.

Se realizó la prueba espectroscópica de infrarrojo con el producto obtenido y se tomó como referencia un espectro de FTIR que se realizó a un BHET comercial de marca Aldrich. En la figura 17 y 18 se muestran los espectros para BHET respectivamente. En el anexo B se presentan los demás espectros.

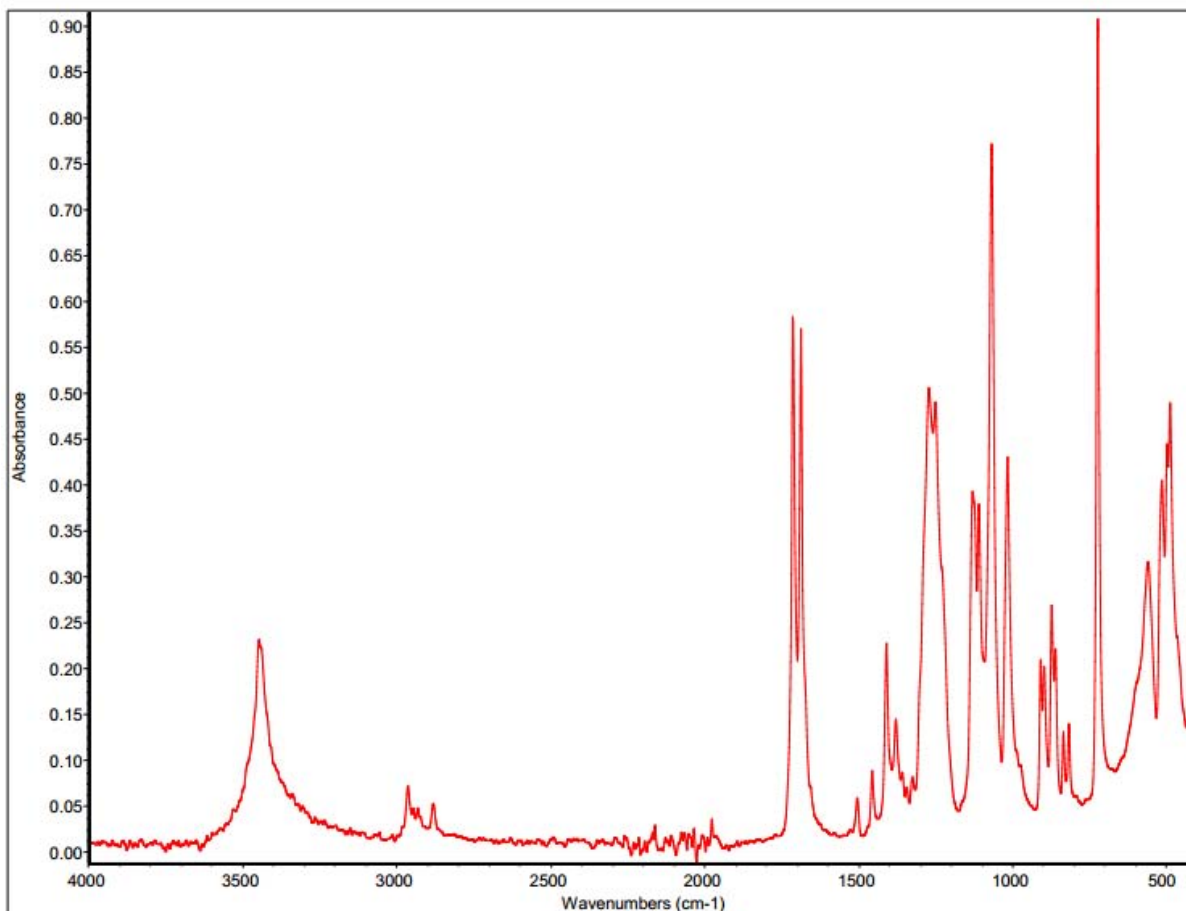


Figura 17. FTIR de BHET producido.

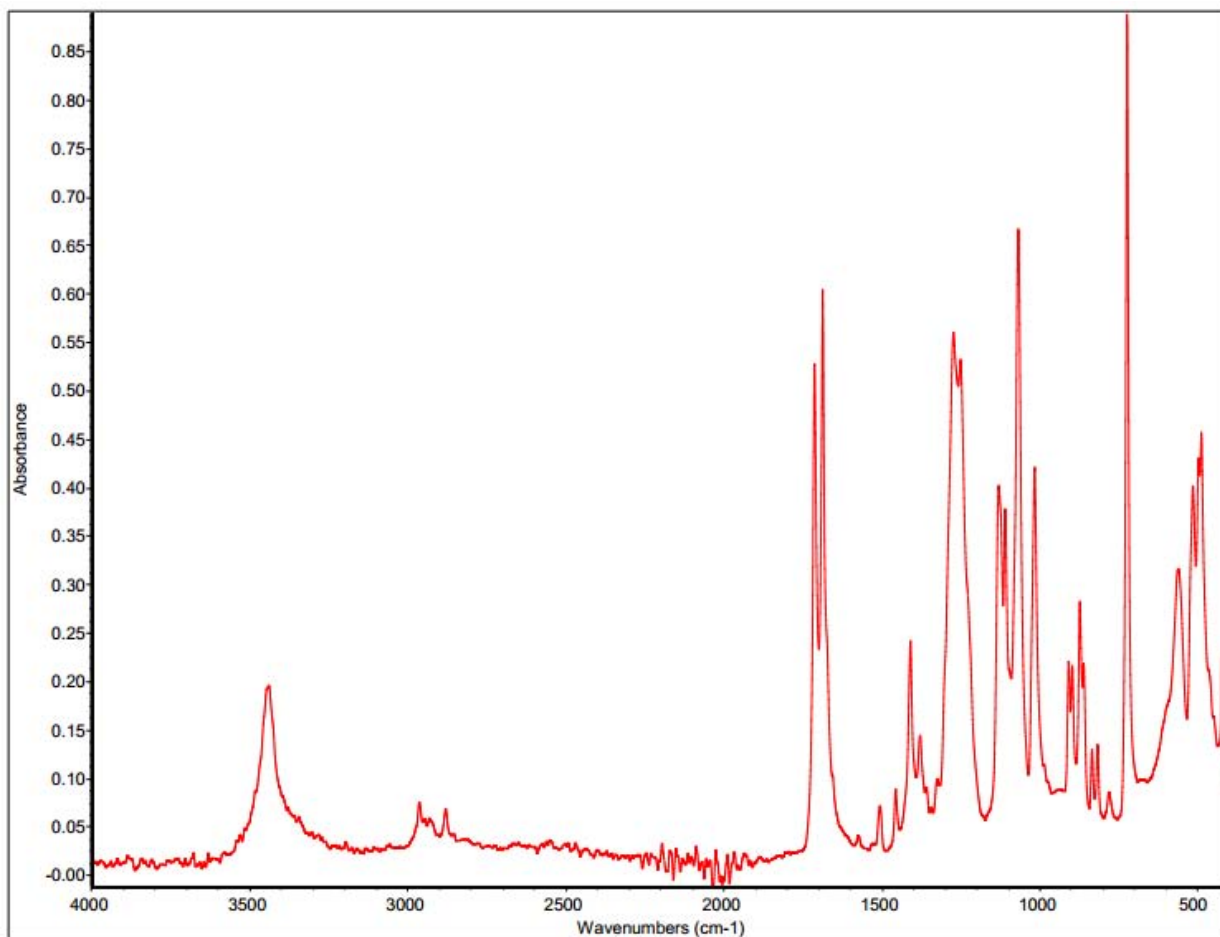


Figura 18. FTIR de BHET comercial.

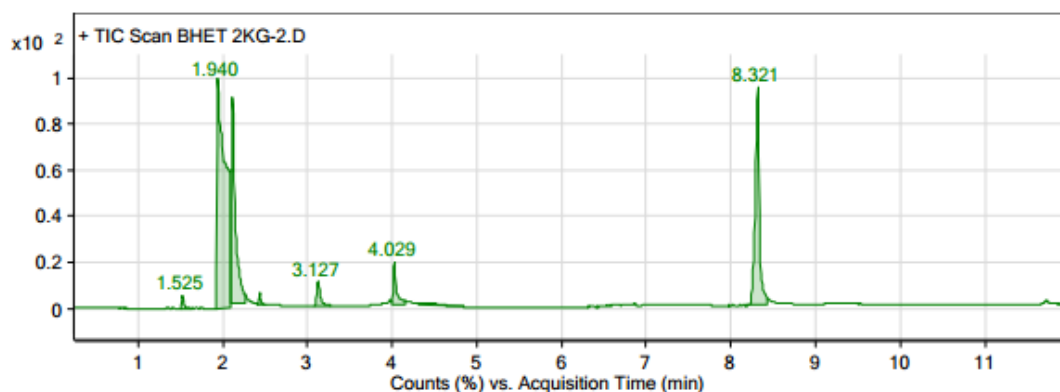
En todos los espectros se observa una banda entre 3400-3500 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento de los grupos O-H. En los productos obtenidos también se encuentran presentes las bandas correspondientes al estiramiento simétrico ($\nu_s\text{CH}_2$) y antisimétrico ($\nu_{as}\text{CH}_2$) del grupo metileno en 2870 y 2969 cm^{-1} respectivamente. Además para el metileno se evidencia la presencia de los modos de vibración de deformación correspondiente a la presencia de más de un grupo metileno $-(\text{CH}_2)_2-$ en aproximadamente 700 cm^{-1} [22].

También puede observarse la presencia de una banda alrededor de 1700 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento C=O. Los ésteres de ácidos aromáticos tienen dos bandas de absorción fuertes, una entre

1310-1250 cm^{-1} y otra entre 1150-1100 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de estiramiento C-O-C simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{C-O-C}$) y antisimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$) respectivamente.

IV.1.2.3 Cromatografía de gases del BHET.

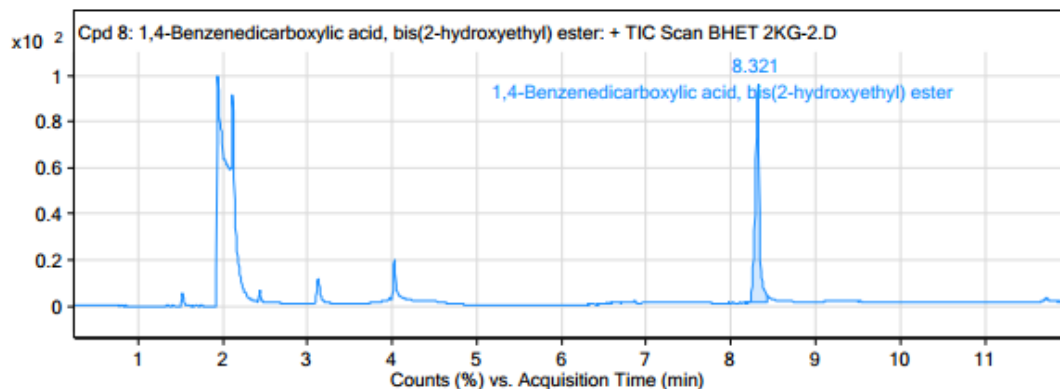
Ya que se tiene el producto purificado, se tomó una pequeña muestra para ser analizada en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies Modelo 7890B. El reporte que se obtuvo del cromatógrafo se muestra en la figura 19.



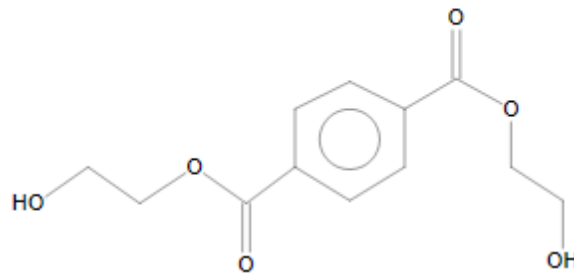
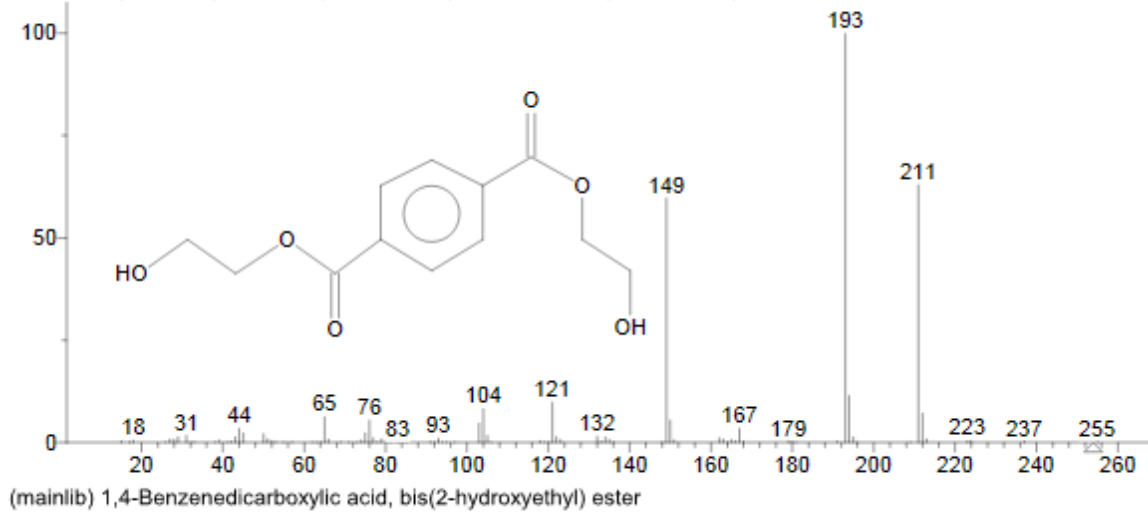
Integration Peak List

Peak	Start	RT	End	Height	Area	Area %
1	1.503	1.525	1.626	1060181.76	1592145.63	1.28
2	1.917	1.94	2.089	18528839.51	124157942.2	100
3	2.089	2.118	2.261	16623566.88	58430650.93	47.06
4	2.409	2.439	2.516	945312.01	1252986.06	1.01
5	3.08	3.127	3.276	2081531.63	6520036.12	5.25
6	3.994	4.029	4.154	3375328.47	8229776.98	6.63
7	4.314	4.403	4.845	237295.27	3499067.93	2.82
8	8.208	8.321	8.433	17533493.6	61202168.12	49.29

Compounds



Hit 1 : 1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-hydroxyethyl) ester
C₁₂H₁₄O₆; MF: 923; RMF: 923; Prob 97.5%; CAS: 959-26-2; Lib: mainlib; ID: 179934.



Name: 1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-hydroxyethyl) ester
Formula: C₁₂H₁₄O₆
MW: 254 Exact Mass: 254.079039 CAS#: 959-26-2 NIST#: 236445 ID#: 179934 DB: mainlib
Other DBs: TSCA, EINECS
Contributor: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum MS-IW-7461
InChIKey: QPKOBORKPHRBPS-UHFFFAOYSA-N Non-stereo

Figura 19. Reporte del cromatógrafo de la muestra de BHET.

En el reporte del cromatógrafo se observan 8 señales. La señal número 8 corresponde al BHET con un tiempo de retención de 8 minutos, las demás señales pertenecen al solvente utilizado, que en este caso es THF.

Además, se obtuvo un reporte de masa en el cual está presente el BHET con gran abundancia y se puede identificar por medio de su masa, la cual

es de 254 g/mol. Se logró obtener una comparación del producto obtenido con la base de datos incluida en la paquetería computacional del cromatógrafo teniendo como resultados una probabilidad del 97.5 %, lo cual nos indica que el producto obtenido es BHET.

IV.2 Análisis de la hidrólisis.

Los productos obtenidos de la hidrólisis básica, ácida y neutra son muy similares en apariencia: un polvo de color blanco que recibe el nombre de ácido tereftálico. Estos productos se pueden observar en las figuras 20A, 20B y 20C respectivamente.

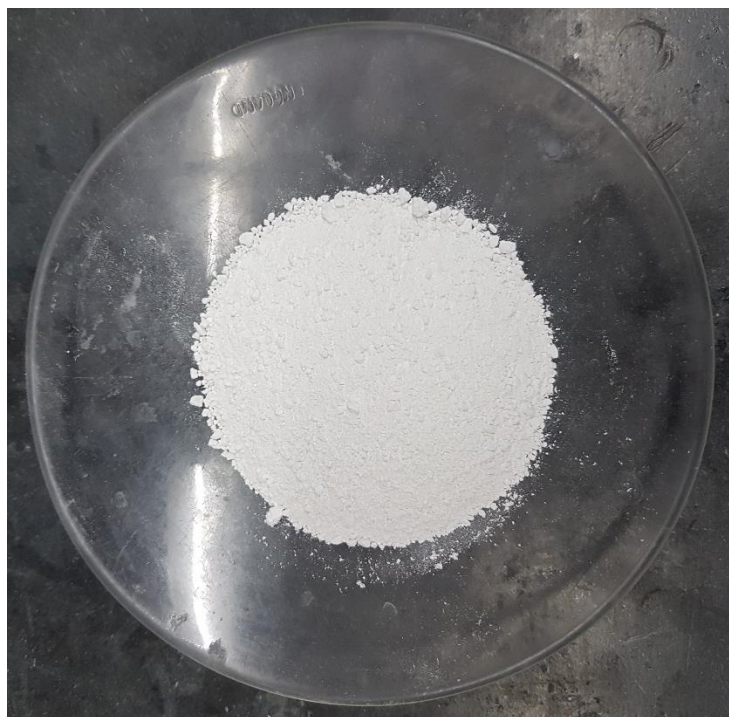


Figura 20A. TPA obtenido por hidrólisis básica.



Figura 20B. TPA obtenido por hidrólisis ácida.

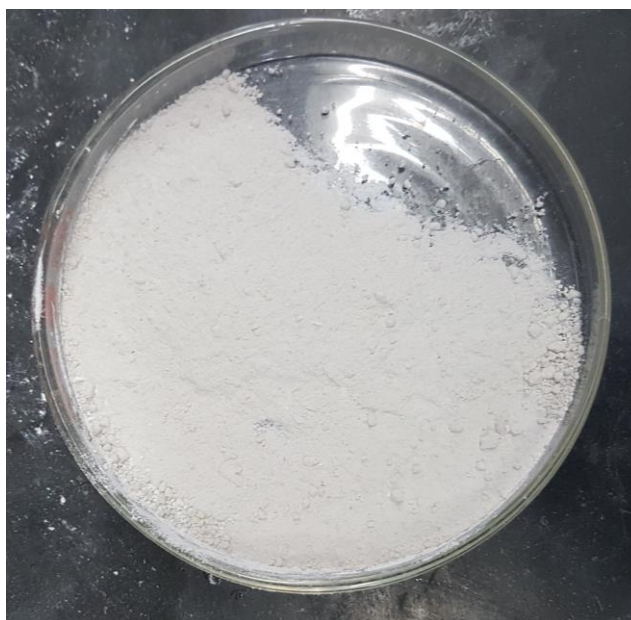


Figura 20C. TPA obtenido por hidrólisis neutra.

Haciendo una comparación de los tres tipos de hidrólisis con respecto al rendimiento de estas reacciones, se observa en la tabla 11 que la hidrólisis neutra es la que presenta un mayor rendimiento. Esta reacción se realizó

a una presión de 13.8 bar y una temperatura de reacción de 200°C por un tiempo de 4.5 horas.

Tabla 11. Rendimientos de las diferentes hidrólisis.

Tipo de hidrólisis	Rendimiento %
Básica	95.6
Ácida	88.8
Neutra	98.92

Es importante mencionar que no es recomendable llevar a cabo la hidrólisis ácida debido a que se trabaja con H₂SO₄ concentrado y al finalizar la reacción el reactor queda un poco dañado, además que es muy riesgoso operar reactores a alta presión cargados con ácido. También, aumentaría el costo de producción a nivel industrial ya que las primas de los seguros son muy costosas al utilizar estos reactivos.

IV.2.2 Caracterización del TPA.

Se realizó la caracterización del TPA obtenido de las diferentes hidrólisis a través de las técnicas de número de ácido, FTIR y cromatografía de gases, para poder determinar la pureza del producto, así como también para corroborar que el producto obtenido de las distintas hidrólisis es el producto deseado.

IV.2.2.1 Número de ácido.

La técnica número de ácido se utilizó para determinar la pureza del TPA, la cual consiste en una titulación que se describe de manera detallada en el anexo D.

En la tabla 12 se muestra la pureza que se obtuvo en la hidrólisis básica, ácida y neutra. En esta tabla se puede observar que en las tres hidrólisis

se obtiene un producto de buena pureza, pero el mejor resultado se obtiene con la hidrólisis neutra.

Tabla 12. Pureza del TPA.

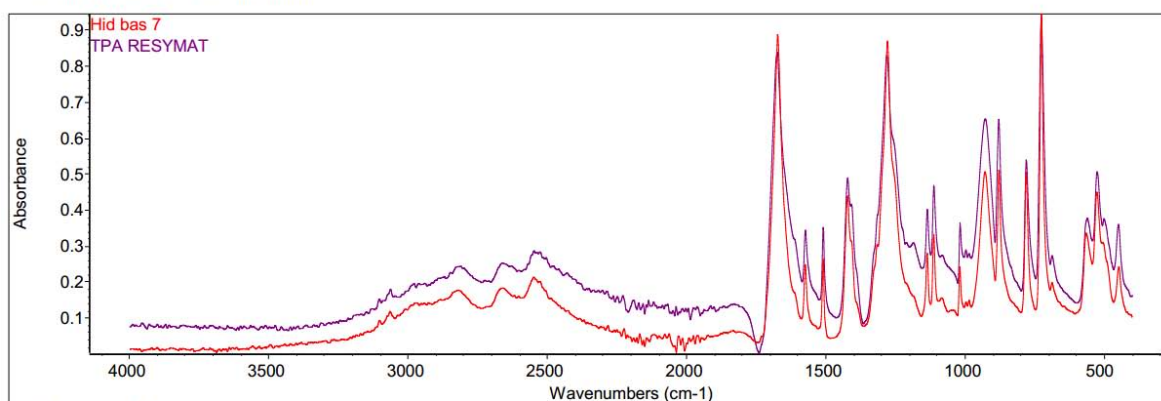
Tipo de hidrólisis	Pureza del TPA (%)
Básica	95.27
Ácida	94.95
Neutra	98.78

IV.2.2.2 FTIR del TPA.

Se tomó una pequeña muestra de TPA y se realizó la prueba espectroscópica de infrarrojo. Se utilizó como referencia un espectro de FTIR de TPA reportado en la literatura; para ser comparado con el que se obtuvo en cada una de las hidrólisis.

En las figuras 21A, 21B y 21C se muestra el índice de correlación del IR de TPA de referencia con el obtenido en la hidrólisis básica, ácida y neutra respectivamente.

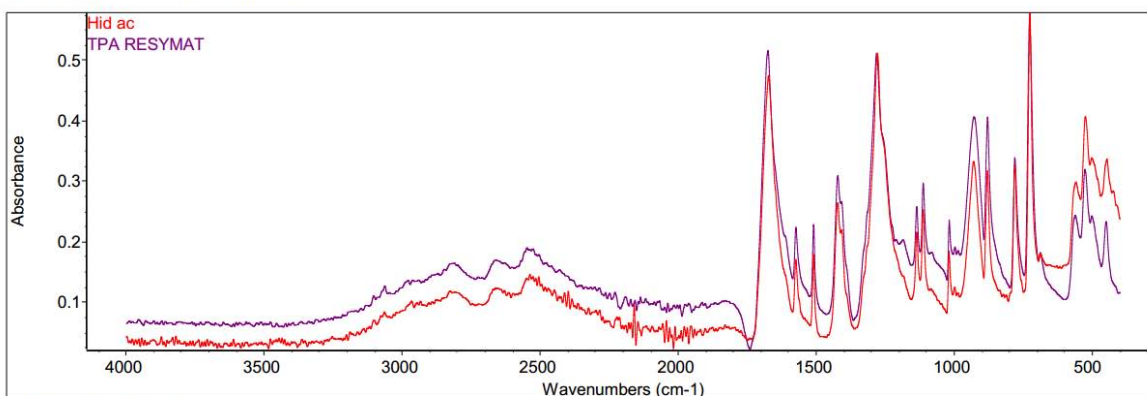
QCheck results for: Hid bas 7
Date: Mon Apr 24 12:14:07 2017 (GMT-06:00)



QCheck result details
Correlation: 0.9172
QCheck regions: 4000.0-400.0
Spectrum 1 title: Hid bas 7
Spectrum 2 title: TPA RESYMAT

Figura 21A. Espectro del TPA producido por hidrólisis básica.

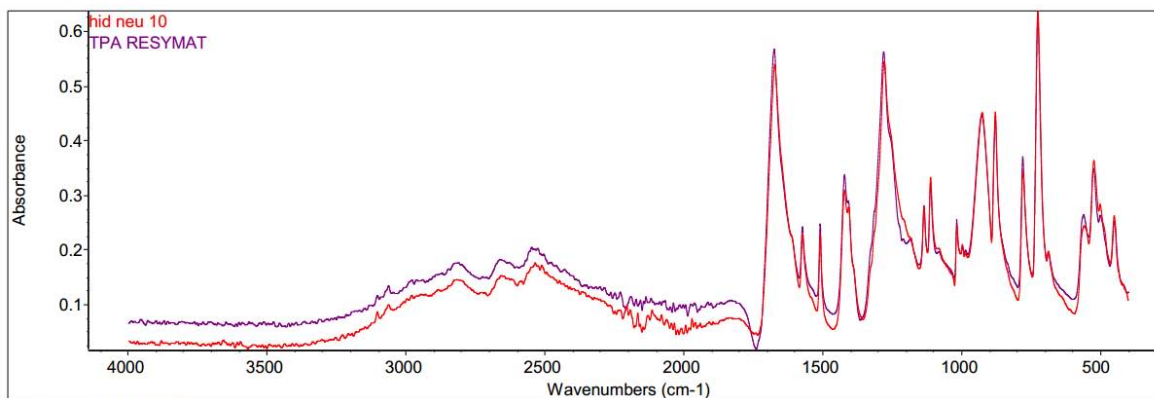
QCheck results for: Hid ac
Date: Mon Apr 24 12:18:09 2017 (GMT-06:00)



QCheck result details
Correlation: 0.9137
QCheck regions: 4000.0-400.0
Spectrum 1 title: Hid ac
Spectrum 2 title: TPA RESYMAT

Figura 21B. Espectro del TPA producido por hidrólisis ácida.

QCheck results for: hid neu 10
Date: Mon Apr 24 11:54:50 2017 (GMT-06:00)



QCheck result details
Correlation: 0.9616
QCheck regions: 4000.0-400.0
Spectrum 1 title: hid neu 10
Spectrum 2 title: TPA RESYMAT

Figura 21C. Espectro del TPA producido por hidrólisis neutra.

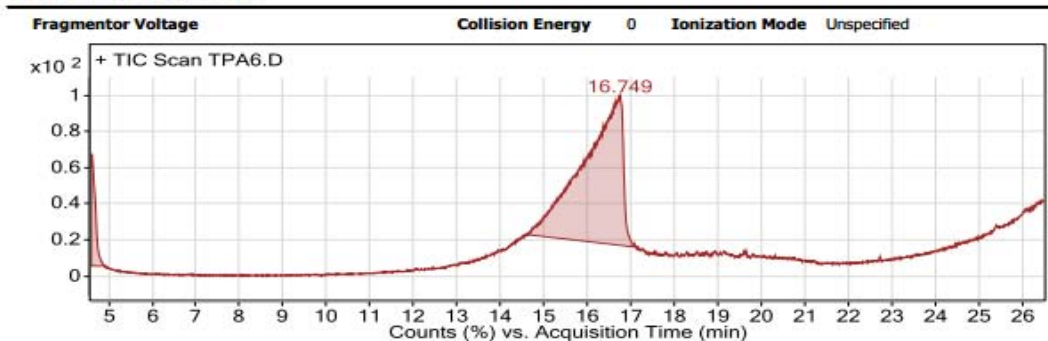
En los tres espectros se puede observar la presencia del grupo carbonilo en 1690 cm^{-1} y $790\text{-}840\text{ cm}^{-1}$. En 1574 y 1510 cm^{-1} se observan las bandas de estiramiento del anillo aromático, corroboradas con las bandas de desdoblamiento de $\text{C}=\text{C}$ alrededor de 731 cm^{-1} . También, se pueden ver las bandas típicas de extensión OH por encima de los 3000 cm^{-1} .

Al comparar los espectros obtenidos del producto de la hidrólisis con el del ácido tereftálico comercial proporcionado por la empresa RESYMAT, se puede ver claramente la similitud. Esto nos indica que la sustancia obtenida coincide con el ácido tereftálico. También, se puede observar que el TPA obtenido por la hidrólisis neutra es el más semejante al TPA comercial, en comparación con los productos obtenidos por hidrólisis básica o ácida. Ya que se obtuvo un índice de correlación del 0.96 con base al TPA comercial, mientras que en la hidrólisis básica y ácida el índice de correlación fue del 0.92 y 0.91 respectivamente.

IV.2.2.3 Cromatografía de gases del TPA.

Una vez purificado el producto, se tomó una pequeña muestra que se disolvió con piridina, ya que es uno de los pocos solventes en el que es soluble el TPA, debido que se necesita que la muestra sea completamente soluble para poder ser analizada en el cromatógrafo de gases. Ya preparada la muestra se realizó la cromatografía de gases a cada uno de los TPA obtenidos de las hidrólisis básica, ácida y neutra, los cuales se muestran en las figuras 22A, 22B y 22C respectivamente.

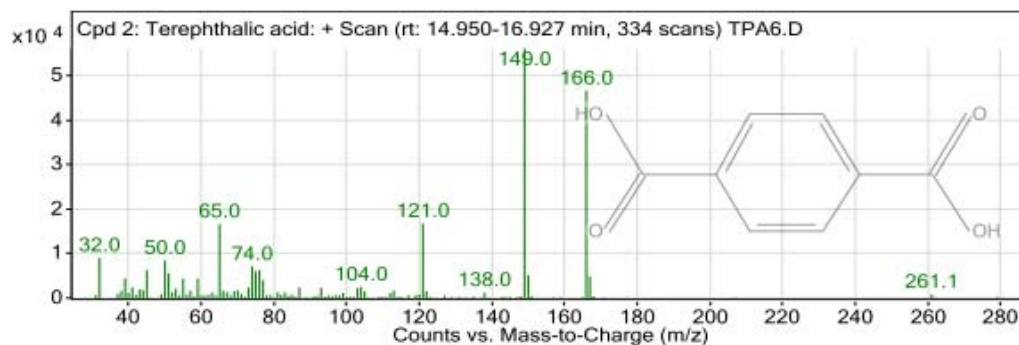
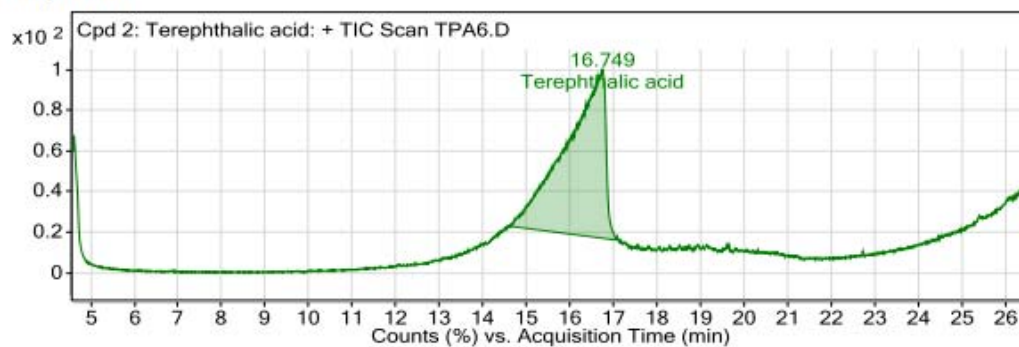
User Chromatograms



Integration Peak List

Peak	Start	RT	End	Height	Area	Area %
1	4.593	4.617	4.9	259358.5	1690322.12	7.73
2	14.637	16.749	17.129	351692.09	21861647.05	100

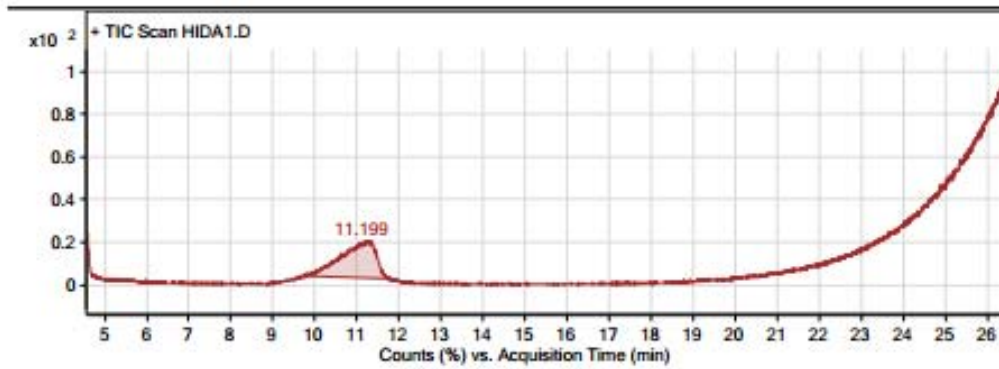
Compounds



--- End Of Report ---

Figura 22A. Reporte del cromatógrafo de la muestra de TPA producido por hidrólisis básica.

Qualitative Analysis Report



Integration Peak List

Peak	Start	RT	End	Height	Area	Area %
1	9.846	11.199	11.75	41119.37	2465281.64	100

Compounds

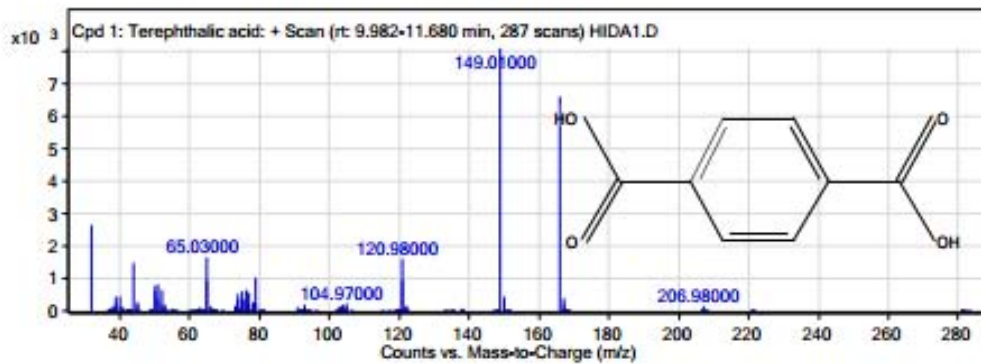
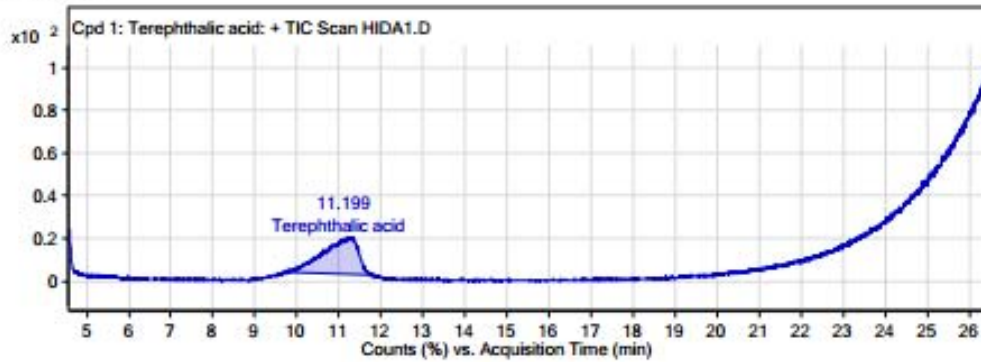
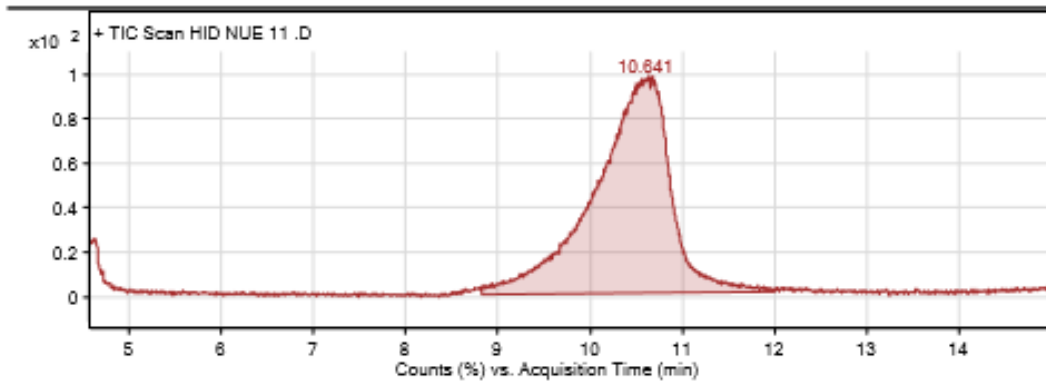


Figura 22B. Reporte del cromatógrafo de la muestra de TPA producido por hidrólisis ácida.

Qualitative Analysis Report



Integration Peak List

Peak	Start	RT	End	Height	Area	Area %
1	8.819	10.641	12	103457.14	5797950.88	100

Compounds

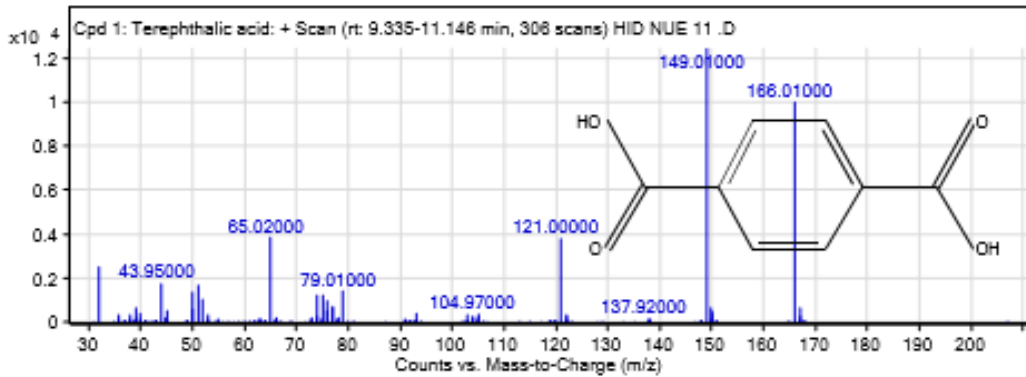
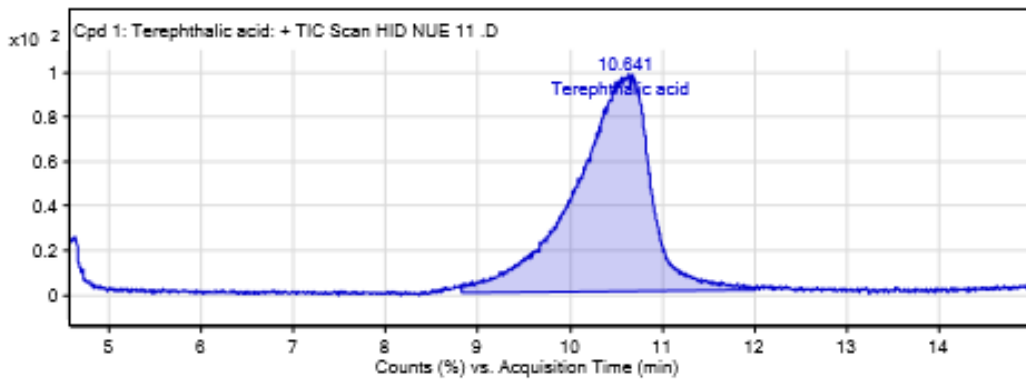


Figura 22C. Reporte del cromatógrafo de la muestra de TPA producido por hidrólisis neutra.

En los tres reportes se obtuvo un cromatograma y el espectro de cada señal, donde aparece principalmente TPA con un tiempo de retención de 16 minutos aproximadamente.

También, se obtuvo un reporte de masa en el cual está presente el TPA con gran abundancia y se puede identificar por medio de su masa la cual es de 166 g/mol. Los reportes correspondientes a los demás experimentos se pueden consultar en el anexo C.

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES

- ▲ La reacción de glicólisis del PET puede ser llevada a cabo a presión atmosférica a 198°C en presencia de un catalizador de zinc para obtener el BHET; sin embargo, el tiempo de reacción es de 3.5 horas.
- ▲ La glicólisis del PET también se puede realizar a presión de 1.96 bar y 240°C, utilizando como catalizador el 0.1% de AcOZn con respecto al PET y reduciendo el tiempo de reacción a 1.5 horas.
- ▲ Se obtuvo ácido tereftálico mediante una hidrólisis básica a presión atmosférica y a 198 °C por un tiempo de tres horas y media. Es importante mencionar, que aunque el rendimiento en esta reacción es muy satisfactorio, el proceso no es viable debido a que se utiliza una gran cantidad de NaOH provocando que el costo del proceso sea muy elevado comparado con la hidrólisis neutra.
- ▲ Se realizó la reacción de hidrólisis ácida del BHET, obteniendo como producto principal TPA. Sin embargo, este proceso no es recomendable a nivel industrial debido a que se trabaja con ácidos muy corrosivos, los cuales dañarían en poco tiempo al equipo.
- ▲ La hidrólisis neutra es el proceso más viable para los objetivos de esta investigación, ya que solo se utiliza el 1 % de catalizador con respecto al BHET, obteniendo rendimientos de hasta el 96.44 %. Además, esta reacción es de bajo impacto ambiental, debido a que no se utilizan sustancias corrosivas.
- ▲ Se purificó y caracterizó el ácido antes mencionado, logrando los mejores resultados durante la hidrólisis neutra obteniendo una pureza del 98.78 %.

BIBLIOGRAFÍA

1. Begley A. Use of Recycled Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations. USA, Agosto 2006. Odian, George. Principles of polymerization. John Wiley y sons, Inc. Staten Island, Nueva York. 2004.
2. Elizalde Segovia, Rodrigo. Determinación de las condiciones de reacción de la hidrólisis de poli-(tereftalato de etileno) y la esterificación de su producto para producir un plastificante. Tesis licenciatura, UNAM-Facultad de Química. México, 2016. Melissa Muñoz J., Cindy Altamiranda, Shirley Osorio H., Edgardo Meza F., Johana Rodriguez R. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis. Montevideo Uruguay. 2016. pp. 2.
3. López Castillo Néstor Noé. Reciclaje terciario del poli-(tereftalato de etileno). Técnicas químicas de depolimerización. Tesis de maestría, UNAM-Facultad de Química, México. 1995.
4. Odian, George. Principles of polymerization. John Wiley y sons, Inc. Staten Island, Nueva York. 2004.
5. Shelley, Suzanner, Fouky, Ken y Moore, Stephen. Plastics Reborn. Chemical Engineering, Julio 1992. pp. 30-35.
6. A. K. Panda, R. K. Singh, D. K. Mishra. Renewable Sustainable Energy Reviews. Vol. 14, Elsevier. USA. 2010. pp. 233–248.
7. J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, S. Abelló. Zeolite catalysts with tunable hierarchy factor by pore-growth moderators. Vol. 19, Wiley-vch. USA. 2009. pp. 3972–3979.
8. Andrej K. Poly(ethylene terephthalate) glycolysis under microwave irradiation. Vol. 10, John Wiley & Sons, Ltd. 1999. pp. 603--606
9. T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, Y. Takebayashi, C. Kamizawa, M. Tsugumi, M. Hongo. Kinetic study on depolymerization of poly(ethylene

terephthalate) with methanol at high temperature and pressure. *Kobunshi ronbunshu*. 1998. pp. 685–690.

10. Yoshioka, T., Ota, M., y Okuwaki, A. Conversion of a Used Poly(ethylene terephthalate) Bottle into Oxalic Acid and Terephthalic Acid by Oxygen Oxidation in Alkaline Solutions at Elevated Temperatures. Vol. 42. *Industrial y Engineering Chemistry*. Febrero 2003. pp. 675-679.

11. Mishra, S., Goje, A. y Zope, V. Chemical Recycling, Kinetics, and Thermodynamics of Hydrolysis Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste in Sulfuric Acid in Presence of Phosphoric Acid. *Polimer-Plastics Technology and Engineering*. Vol. 42. Enero 2007. pp. 581-603.

12. G. P. Karayannidis, A. P. Chatziavgoustis, D. S. Achilias. Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis. *Advances in Polymer Technology*. Vol. 21, Wiley periodicals Inc. Octubre 2002. pp. 250-259.

13. T. Yoshioka, M. Ota, A. Okuwaki. Kinetics of Hydrolysis of PET Powder in Nitric Acid by a Modified Shrinking-Core Model. *Industrial y Engineering Chemistry*. Japan. Noviembre, 1993. pp. 42, 675.

14. Campanelli JR, Kamal MR, Cooper DG J. *Applied Polymer*. Vol. 21, Wiley periodicals Inc. Enero 1994 pp. 1731.

15. Grzebienek, K. y Wesolowski, J. Glycolysis of PET waste and the Use of Glycolysis Products in the Synthesis of Degradable Co-polyesters. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. Vol. 12, Abril 2004. pp. 19-22.

16. Vaidya, U. y Nadkarni, V. (1987). Unsaturated polyesters from PET waste: Kinetics of polycondensation. *J. Applied Polymer*. Vol. 34, Wiley periodicals Inc. Julio 1987. pp. 235-245.

17. Ghaemy, M. y Mossaddegh, K. Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) fibre waste using ethylene glycol. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 90, A. Wiley Company. Diciembre 2005. pp. 570-576.
18. Chen, J. y Chen, L. The Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate). *J. Applied Polymer*. Vol. 73, Wiley periodicals Inc. Abril 1999. pp. 35-40.
19. Chen, C. Study of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. III. Further Investigation. *J. Applied Polymer Science*, Vol. 87, A. Wiley Company. Marzo 2003. pp. 2004-2010.
20. Xi, G., Lu, M., & Sun, C. Depolymerization of waste PET into monomer of BHET. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 87, No. 1. Enero 2005. pp. 117-120.
21. Melissa Muñoz J., Cindy Altamiranda, Shirley Osorio H., Edgardo Meza F., Johana Rodriguez R. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis. Montevideo Uruguay. 2016. pp. 2.
23. Yue Q.F.; Wang C.X.; Zhang L.N.; Ni Y.; Jin Y.X. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 96. 2011. pp. 399-403.

Anexo A. hojas de seguridad.

En el siguiente anexo se muestran los vínculos electrónicos de las hojas de seguridad más utilizadas en esta investigación.

TPA

- http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAIInfo/SigmaSAPQM/SP/EC/18/185361/185361-BULK_____ALDRICH_.pdf
- <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/terephthalicacid1661310021011?lang=es®ion=MX>

BHET

- http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAIInfo/SigmaSAPQM/SP/EC/46/465151/465151-BULK_____ALDRICH_.pdf
- <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/465151?lang=es®ion=MX>

MEG

- http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAIInfo/SigmaSAPQM/SP/EC/25/259527/259527-BULK_____SIAL_.pdf
- <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/12dimethoxyethane901211071411?lang=es®ion=MX&attrlist=Special%20Grade>

PIRIDINA

- http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAIInfo/SigmaSAPQM/SP/EC/27/270970/270970-BULK_____SIAL_.pdf
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/57648214>

NaOH

- <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/sodiumhydroxide4000131073211?lang=es®ion=MX>
- http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAI nfo/SigmaSAPQM/SP EC/79/795429/795429-BULK _____ SIGALD _____ .pdf

THF

- <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tetrahydrofuran721110999911?lang=es®ion=MX>
- http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAI nfo/SigmaSAPQM/SP EC/40/401757/401757-BULK _____ SIAL _____ .pdf

HCl

- <http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product Information Sheet/2/h1758pis.pdf>
- http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAI nfo/SigmaSAPQM/SP EC/H1/H1758/H1758-500ML-PW _____ SIGMA _____ .pdf

H₂SO₄

- http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COfAI nfo/SigmaSAPQM/SP EC/33/339741/339741-BULK _____ ALDRICH _____ .pdf
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/24860672>

Anexo B. espectros de FTIR.

Los siguientes espectros de BHET se obtuvieron de las glicólisis que se desarrollaron durante la investigación.

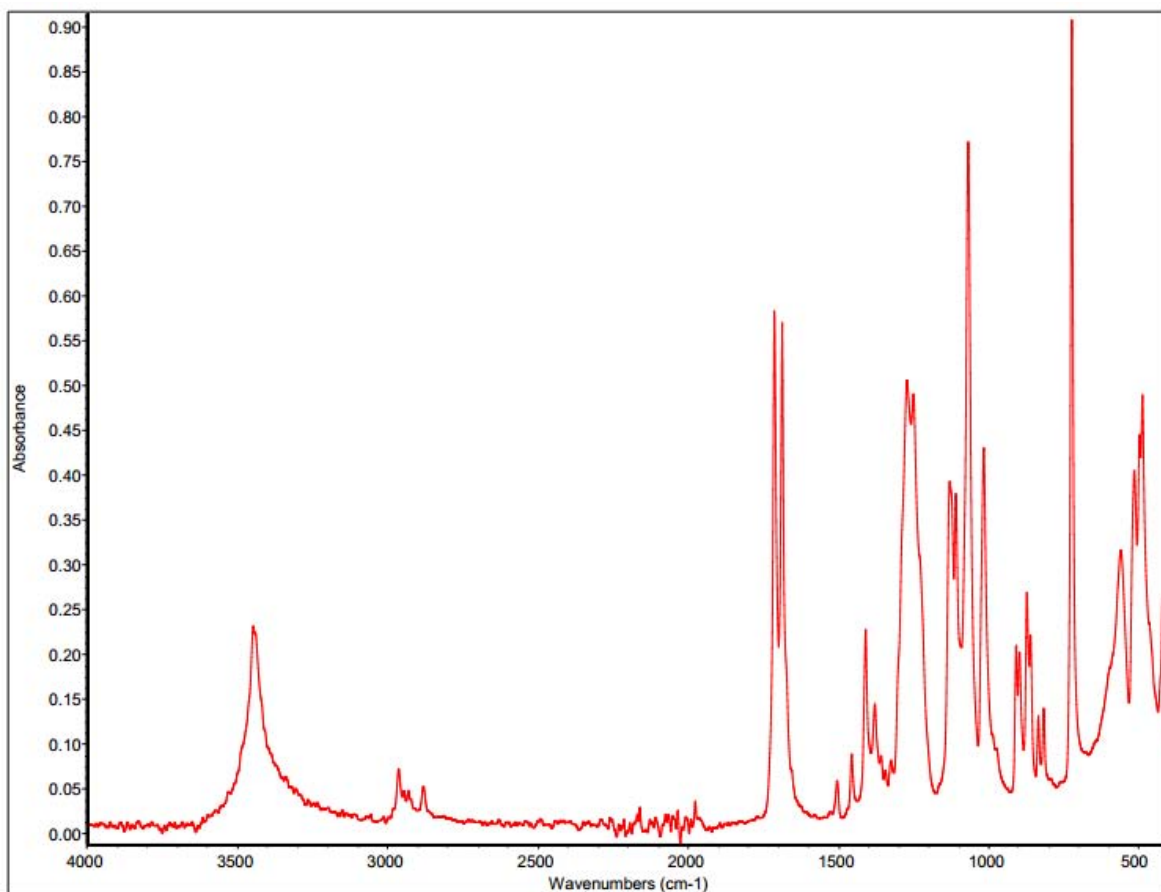


Figura B1. FTIR de BHET producido por glicólisis a 198 °C.

f

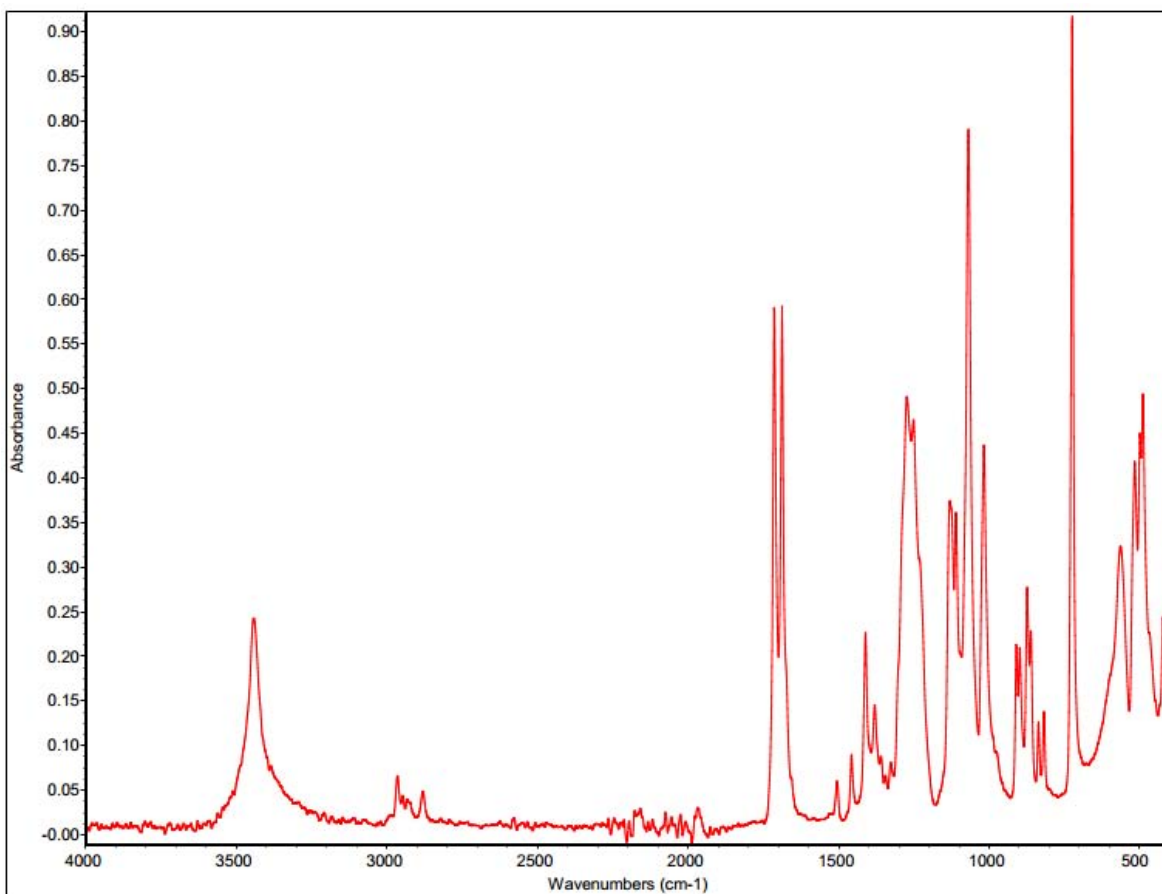


Figura B2. FTIR de BHET producido por glicólisis a 240 °C.

Se realizaron varias reacciones de hidrólisis de distintas maneras, en las siguientes figuras solo se mostrarán algunos de los FTIR obtenidos.

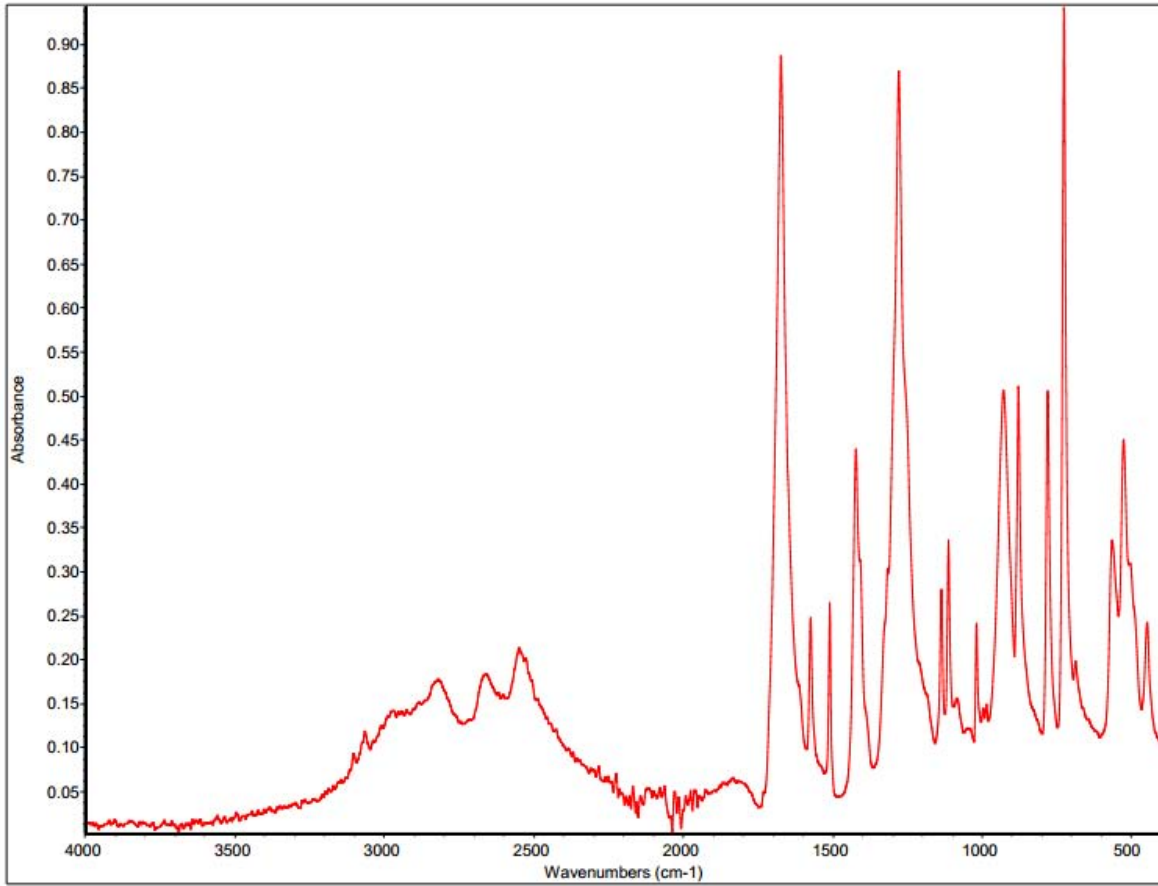


Figura B3. FTIR del TPA producido por hidrólisis básica.

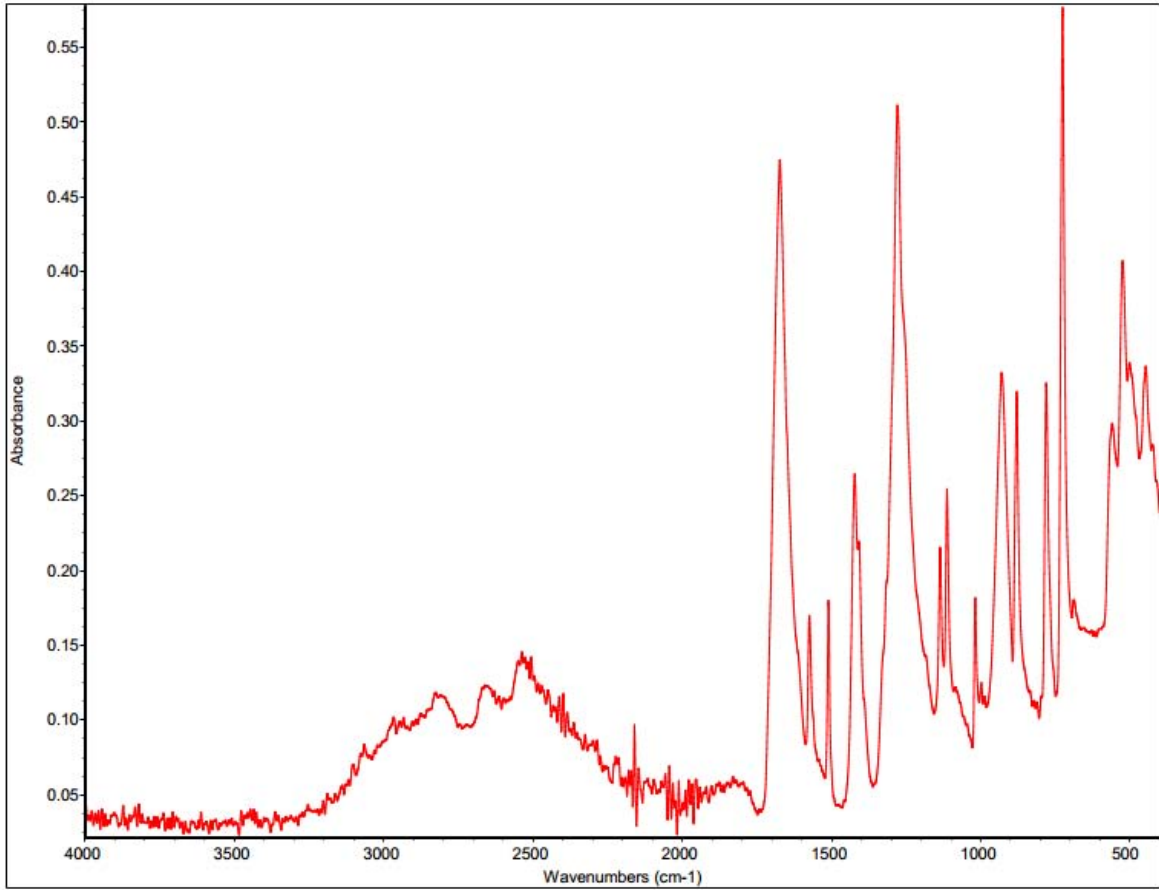


Figura B4. FTIR del TPA producido por hidrólisis ácida.

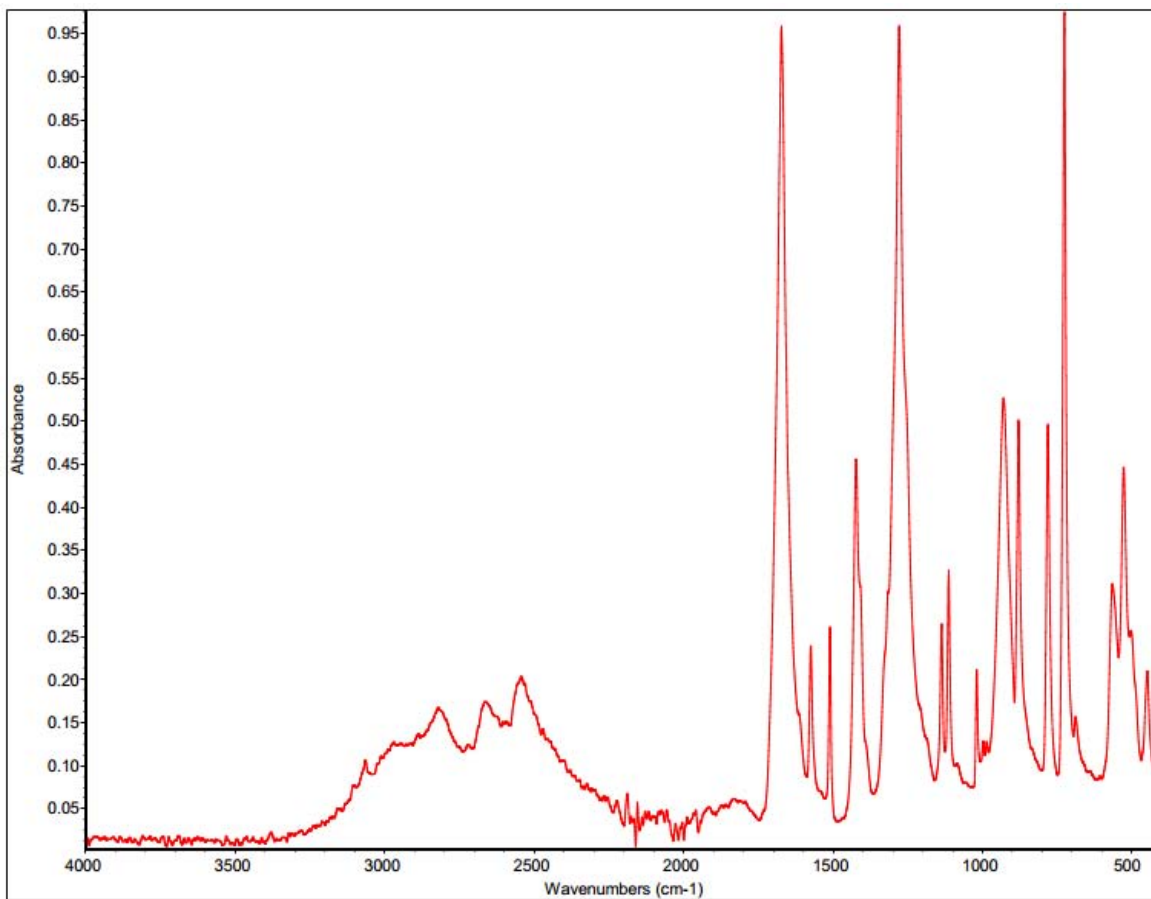


Figura B5. FTIR del TPA producido por hidrólisis neutra.

Anexo C. reportes del cromatógrafo.

En este anexo se muestran algunos de los reportes del cromatógrafo de BHET y TPA, los cuales se obtuvieron a partir de las reacciones de glicólisis e hidrólisis respectivamente.

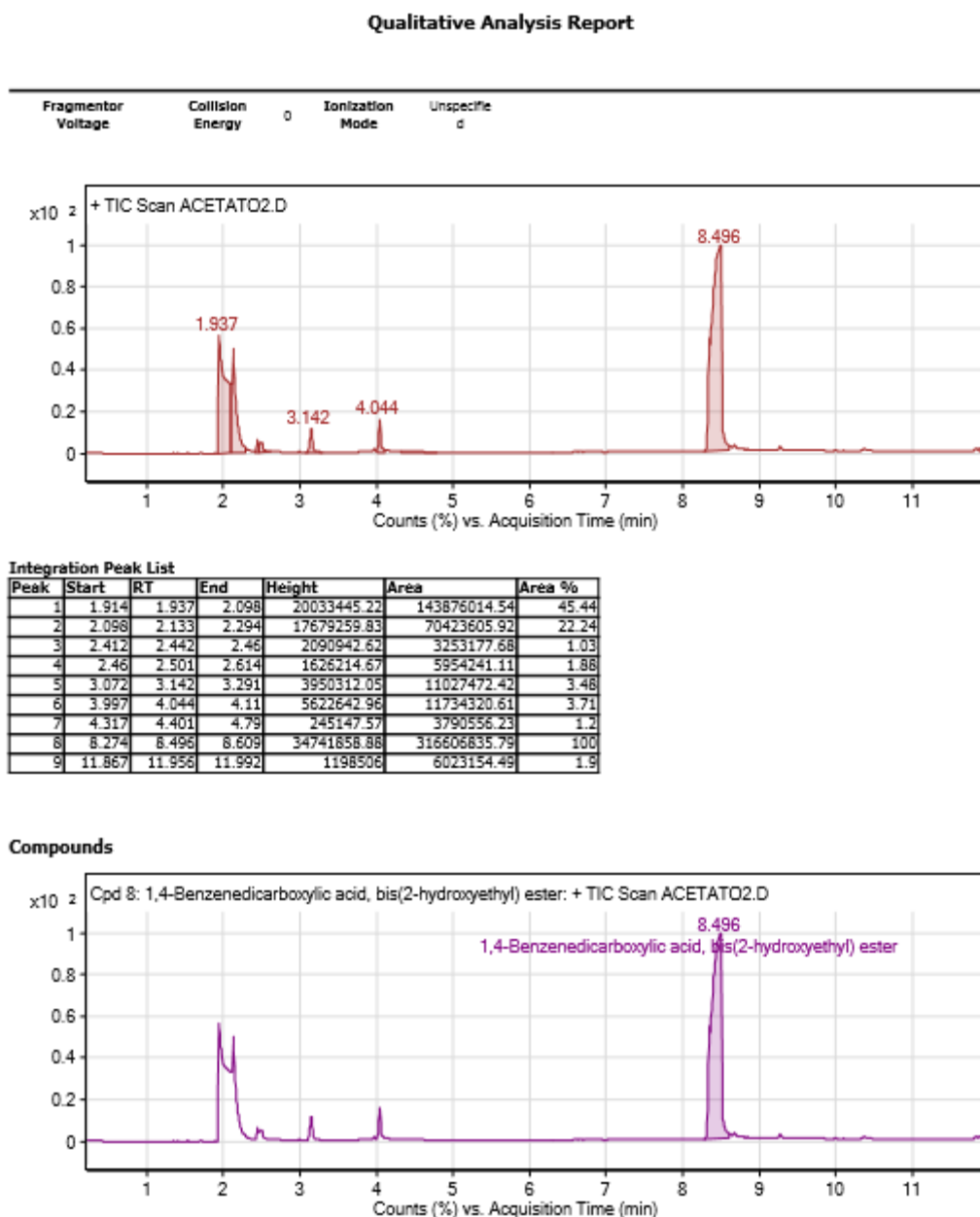
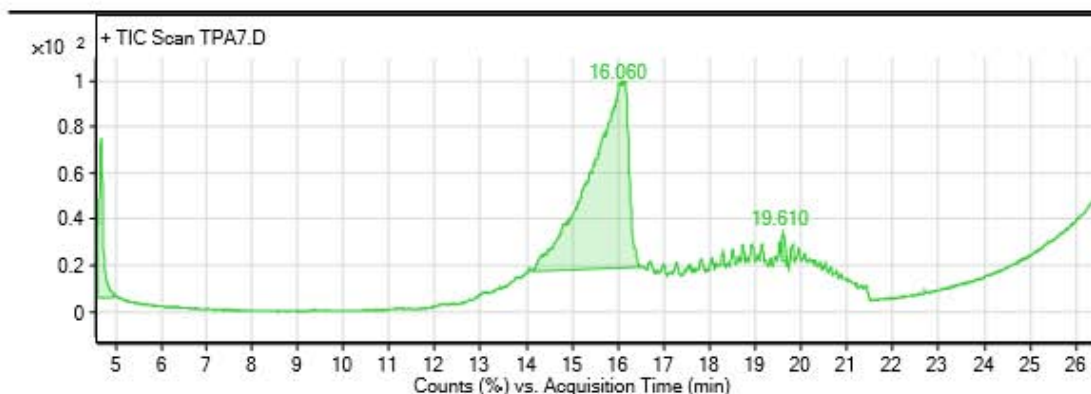


Figura C1. Reporte del cromatógrafo del BHET.

Qualitative Analysis Report



Integration Peak List

Peak	Start	RT	End	Height	Area	Area %
1	4.593	4.676	4.931	214883	1465551.81	10.04
2	14.108	16.06	16.467	250272.72	14597390.35	100
3	19.568	19.61	19.675	40845.23	169683.4	1.16

Compounds

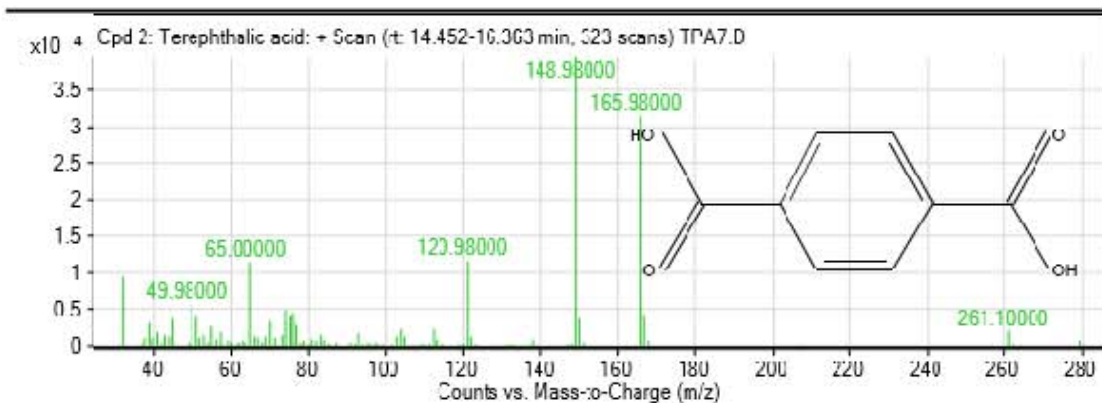
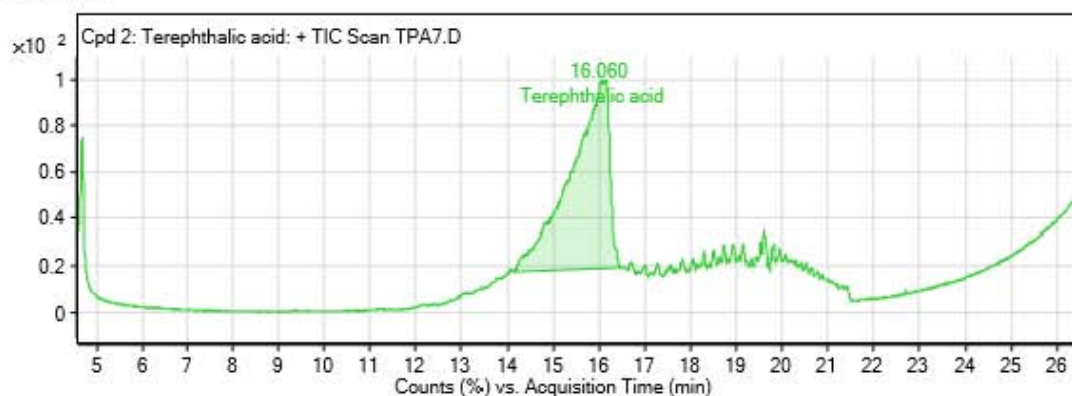
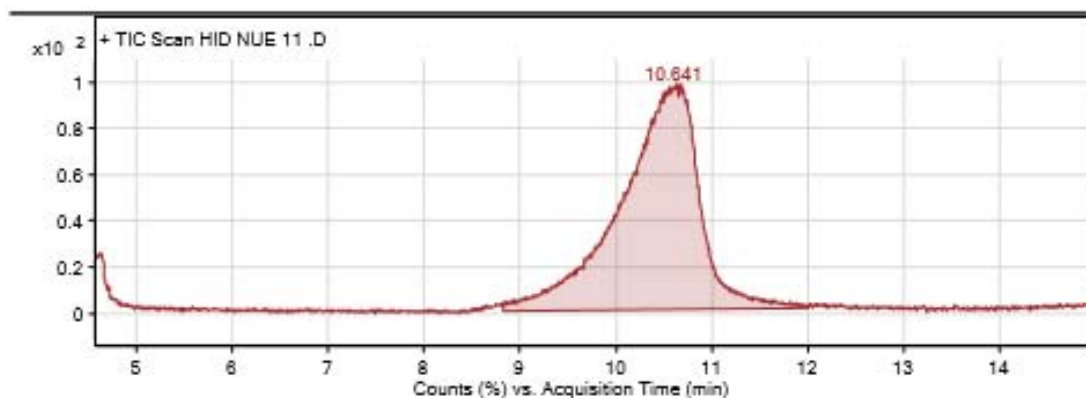


Figura C2. Reporte del cromatógrafo de la muestra de TPA producido por hidrólisis básica.

Qualitative Analysis Report



Integration Peak List

Peak	Start	RT	End	Height	Area	Area %
1	8.819	10.641	12	103457.14	5797950.88	100

Compounds

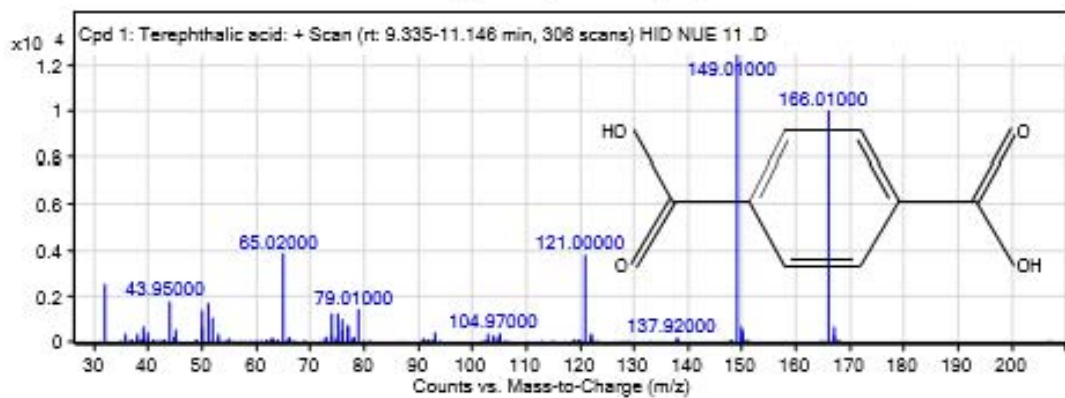
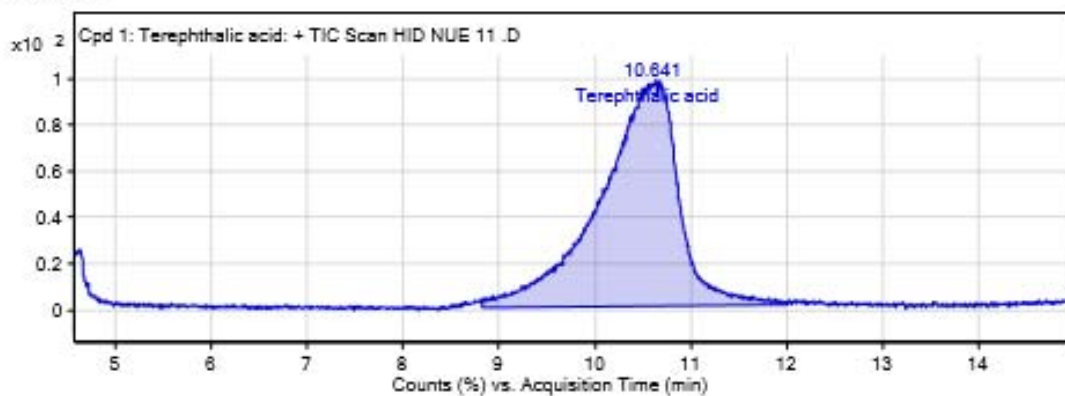
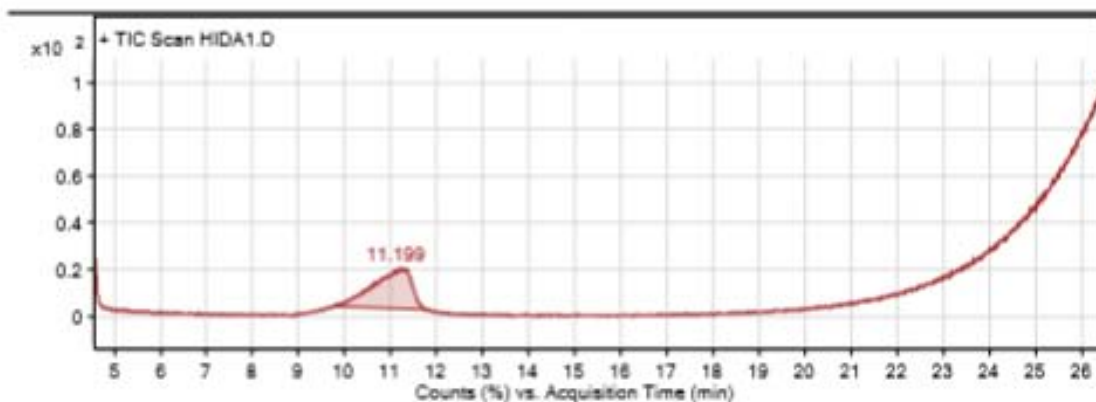


Figura C3. Reporte del cromatógrafo de la muestra de TPA producido por hidrólisis neutra.

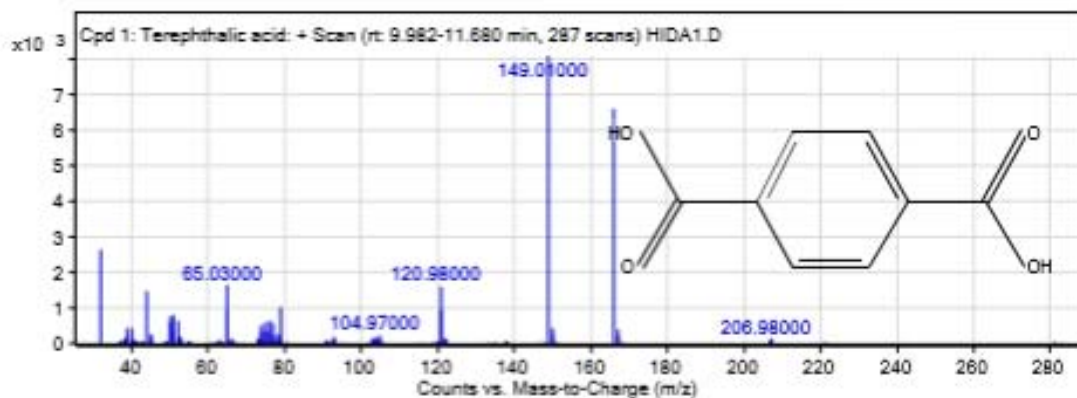
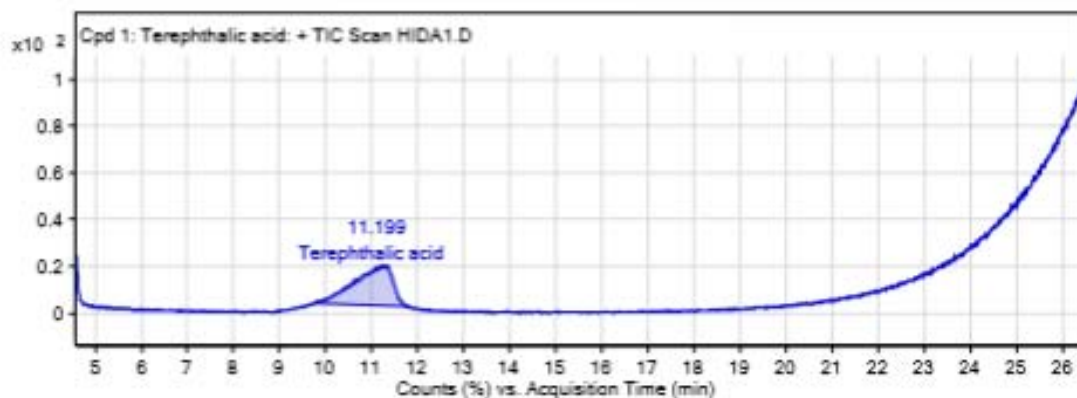
Qualitative Analysis Report



Integration Peak List

Peak	Start	RT	End	Height	Area	Area %
1	9.848	11.199	11.75	44119.37	2465281.64	100

Compounds



Reporte del cromatógrafo de la muestra de TPA producido por hidrólisis ácida.

Anexo D. Número de ácido.

En este anexo se menciona cómo se determinó el número de ácido del TPA. Posteriormente se muestra el procedimiento que se utilizó para calcular el porcentaje de pureza, el cual se realizó tal y como se describe en la norma ASTM D4662-0315030.

Primero se prepara la solución para realizar la titulación:

- **Se necesita una** disolución de hidróxido de sodio 0.1 N. En un matraz de bola se deben pesar 40 g de NaOH y se agregan 100 mL de agua destilada, hervida y fría, para después agitar y lograr una perfecta disolución, aforando a 1 L.
- Para la solución se requiere de fenolftaleína al 1% en solución de piridina, se disuelve 1 g de fenolftaleína en 100 mL de piridina.

La solución previamente preparada se debe estandarizar de la siguiente forma:

- **Pesar en un matraz Erlenmeyer** 4 g de biftalato de potasio (previamente se dejó secar por un tiempo 2 horas a 130 °C), agregar 50 mL de agua destilada, el agua debe de estar hervida y fría, agitar hasta una perfecta disolución, agregar de 5 a 8 gotas de indicador de fenolftaleína y titular con la solución de NaOH 0.1 N previamente preparada.

Una vez que se conoce la concentración real del NaOH, se realiza la titulación de la siguiente manera:

- En un matraz Erlenmeyer de 250 mL pesar alrededor de 0.4 g de ácido tereftálico y disolver en una solución de piridina-agua (50 mL de piridina más 50 mL de agua).

- Colocar el matraz en el equipo de ultrasonido hasta que la muestra se disuelva completamente y adicionar 8 gotas de indicador de fenolftaleína al 1% en piridina.
- Titular con la solución de NaOH 0.1 N hasta que vire de incoloro a rosa y que esta coloración permanezca por 20 segundos.

Utilizando la siguiente ecuación se determina el número ácido del TPA:

$$\text{Número ácido del TPA} = \frac{V \times N \times 56.1}{W_{AcTereftalico}}$$

Donde:

V = mL de solución de NaOH 0.1 N requeridos para la muestra.

N = Normalidad de la solución de NaOH 0.1 N.

W = g de Ac. Tereftálico.

56.1 = Masa molecular del KOH

Para calcular el porcentaje de pureza del TPA se utilizando la siguiente ecuación, la cual se describe en la norma ASTM D4662-0315030.

$$\% \text{pureza TPA} = \frac{V \times N \times 0.083 \times 100}{W_{AcTereftalico}}$$