



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ALTERNATIVAS PARA RECICLAR EL PET
DE DESECHO O BASURA, GRADO BOTELLA,
EN UN LABORATORIO DE
ENSEÑANZA EXPERIMENTAL

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

CÉSAR AUGUSTO FERNÁNDEZ GIJÓN



MÉXICO D.F.

2008

JURADO ASIGNADO

Presidente:	Prof: Yolanda Caballero Arroyo
Vocal:	Prof: Rosa Luz Cornejo Rojas
Secretario:	Prof: Maria Luisa Galicia Pineda
1er. Suplente	Prof: Rodolfo Torres Barrera
2do. Suplente	Prof: Katia Solorzano Maldonado

Lugar donde se desarrollo la tesis:

Laboratorio 2-B, Edificio A
Departamento de Química Orgánica
Facultad de Química, UNAM



M. en A. Rosa Luz Cornejo Rojas
Asesor



Dr. Ernesto Rivera García
Supervisor técnico



César Augusto Fernández Gijón
Sustentante

Agradecimientos.

Esta tesis se realizó gracias a la colaboración de estas grandes personas:

A la Facultad de Química.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales.

Al M. en C. Salvador López Morales por su colaboración en la cromatografía de permeación en gel.

Al IZ Gerardo Cedillo Valverde y la USAI por su ayuda en la resonancia magnética nuclear de ^{17}F y ^{13}C .

Al Z. Miguel Ángel Canseco Martínez por su valiosa ayuda en la espectroscopia de infrarrojo y en el análisis térmico.

Al Lic. Eric Arellano Cruz por su valiosa y desinteresada ayuda en el diseño de la tesis, gracias amigo.

A la Dra. Yolanda Caballero Arroyo por sus comentarios y observaciones muy atinadas.

Al Dr. Ernesto Rivera García por su asesoría técnica y colaboración en la realización de la tesis.

Y muy especialmente, a la M. en A. Rosa Luz Cornejo Rojas por la dedicación, tiempo invertido, esfuerzo, consejos y la paciencia que me tuvo en la realización de este proyecto. Muchas gracias.

Dedicatorias.

Este trabajo esta dedicado a todas las personas que han dejado huella en mi vida, por lo que la lista es muy amplia y si he omitido a alguien, no es porque no sean importantes para mi, sino que por un descuido de mi parte no los he mencionado. Así que empezemos.

Vaya que ya ha transcurrido mucho tiempo, pero es bueno que sigamos en contacto, mis amigos de la primaria Vanesa, Isis, Juan Carlos y Alberto cuantas aventuras vivimos.

Otra etapa importante fue la secundaria, que buenos partidos de fútbol contra los carteros, con mis amigos León, Christian, Juan Carlos, Aristarco, etc. Y mi amiga Olga que nos fuimos a encontrar de nuevo en la facultad.

Vaya si ya tenemos rato de conocernos y aunque antes nos llevábamos mejor, tuvimos excelentes tiempos (cuántas tonterías hicimos). A ustedes Héctor, Luis (Solillo), Luis Marco y Tony, lo bueno es que somos vecinos y nos vemos seguido. Y también a Santana y al Moy.

A mis compañeros del inglés, que creo que estamos pasando por lo mismo (titulación), a ustedes Trini, Ivonne, Ray y Meylan (es así?). Así como mis amigos que he hecho cuando he estudiado otros idiomas pero en especial a los del ruso, estuvimos tres años juntos, Leonardo, Alejandro y mamá Susana.

Haciendo una de las cosas que más me gusta, correr, donde aprendí que uno de continuar y no detenerse hasta llegar a la meta. En este deporte he conocido gente importante como Marcos, vamos por otra medalla y a Marilucy, que bueno que hicimos equipo.

A mis compañeros del laboratorio 2-B, bueno creo que fui muy poco, pero siempre prestaron la mejor de las disposiciones para ayudarme, mis compañeros Ana Cecilia, Ana Silvia, Rocío, Yasmine (que pequeño es el mundo), Elva (ahora compañera en la maestría), Gerardo y Héctor. También a la profesora Katia y a los laboratoristas, por su ayuda. Y a Yessica, tenemos poco de conocernos, pero algo me dice que solo es le comienzo.

Y ahora mis compañeros del laboratorio en el que hago mi tesis (si otra), apenas nos conocemos pero son muy chidos y ellos son Carla, Pancho, Ortencia, Vanesa, Rafa, Nelson, a ver que día vamos a correr y en especial Jess, gracias por tu ayuda, extrañaré escucharte cantar (en serio).

A todos los que tuvieron que ver en mi formación, la maestra Lolita, la maestra Celia (sí?) Franco, fue por ella que me dio cuenta que tenía que estudiar química, el profesor Pedraza. Y también a los excelentes profesores de la facultad como Milton, el ZTB Simón Ortega y al Dr. Fernando Cortes, gracias por permitirme colaborar con usted. También a mis entrenadores de atletismo, fútbol y Tae Kwon Do, aprendí mucho de ustedes.

Durante el primer semestre casi ni nos hablamos, pero después ya. Que buenos tiempos pase en las corcholatas con Alejandro, Juan Pablo, Víctor, Adrián, Manuel, Lorenzo y Said. Y también a todos mis compañeros de primer semestre, como Ángel y Mónica.

Vaya que nos divertimos mucho y cambie mucho gracias a mis amigos Carlos, Tap, Mora, Borrego de la prepa. Y al Betos, eres bien chido, ya sabes que tu secreto sobre el huracán está a salvo conmigo. A los demás no los he olvidado, pero aún no es momento para hablar de ustedes.

En esta faceta aprendí mucho sobre mis limitaciones y que el control de las cosas está en mis manos, también que todas tenemos una montaña que escalar, ¿Saben con qué suben las montañas?, con el corazón. Hay un dicho: "amigos en la montaña, amigos para toda la vida" Esta es dedicada para el Pollo, Sam (un Goya), David (excelente persona), Edgar, Mario, Leny, Macarrones, Clau, Gian, Ari (la omnipresente), pero en especial a Su, Salo, Robert, Nes y John, tenemos que regresar a Peña (jaja), que aventura.

Siempre me la paso muy bien con ustedes, no sé porque en un principio no les hablé, ¿o ustedes no me hablaron? A mis amigas Jack, Cecilia, Ana y Brenda, gracias por su amistad.

Y ahora a todos con los lleve una materia junta y ahora somos amigos (¿no?). A Judith, Fátima, gracias por tu ayuda en inorgánica, balances, ingeniería ... mejor gracias por tu ayuda en toda la carrera. A mis amigos los Oscars (Arellano y Espinosa), que yo pensé que no eran amigos, Hansel, Fernando, Isaías, Daniel, Bob, Aser, Jab, Osmar, vaya que son mucho y me temo que he de estar olvidando a alguien. También a Esteban, aunque nunca llevamos clases.

No podían faltar mis amigas de la carrera a las cuales apreció mucho y que son mejor conocidas como las Nusas que las integran Nancy, Vero, Ximena, Amparo, Karla, Adriana (que está desaparecida) y Diana, que me caes muy bien y te apreció mucho. También Melissa que es muy pero muy chida. Y por favor, ya ganen el torneo.

Al principio le tenía pavor, pero ahora me fascina. Y también he hecho excelentes amigos como Blanca, Pato, Araceli, Vicky, Sergio, Joel, Javier (pero hay un montón) Morales, Claudia (quién diría), pero en especial a Gus, todo un ejemplo y el forest Mich, a ver cuando vamos a las clases y de casería.

Y ahora mi familia, a mis tías Coco, Ursu, Angeles y mi tío Huicho, así como mis primas que las apreció mucho, Tamara, Bere, Amaranta (mi hija) perdón por casi no haberte visitado, pero he estado muy ocupado. A mis primos, Mauri, Luis y Mariano. Ojala y las diferencias se arreglen. También al Henruchó y a mi tío Tomás. Y también mis tíos Armando, Lulú y Ceci, que son excelentes y muy simpáticas personas.

A un persona excepcional, que siempre se preocupa por uno y el que he me ha enseñado mucho sobre la vida, a mi entrenador Raúl Porta.

Y ahora vaya que las conozca desde toda su vida, a mis hermanas, Rosalba y Cynthia, y mi hermano Christian, que no lo conozco desde toda su vida (es mayor), se las dedicó a ustedes porque a pesar de todas las diferencias que tenemos, los quiero. Y a mis padres, que siempre me han apoyado en todo, gracias.

Y a una persona que durante muchos años fue lo más importante para mí, pero nunca lo supo, te la dedicó a ti.

Y los que creyeron que los estaba olvidando, no fue así, como aprendí de una amiga. Todos ustedes han sido, son y espero que sigan siendo muy importantes en mi vida, les dedicó mi tesis a Patricia, que chistoso que apenas nos conocióramos; Roberto me caes muy chido y espero que sigamos llendo a fiestas; Mireille, ¿desde qué semestre fuimos juntos?, pero lo importante es que nos conocimos, para mis amigos Carlitos, la neta eres bien chido carnal, algo amargado (no es cierto) y Vania, vaya que me caes muy bien, por tu forma de ser, que buena que superé mi miedo a nadar y los conocí, espero que sigamos por mucho tiempo con nuestra amistad. Y mis mejores amigos Nico y Eric, que tiempos aquellos, ¿y quién se hubiese imaginado que terminaríamos siendo amigos?

Y finalmente la persona más importante en mi vida, por ti es mi forma de ser y muchas de mis creencias. Perdóname si en un principio te hice pasar muchos tiempos difíciles y que últimamente ya no he ido a visitarte, pero nunca te he olvidado. Gracias por ciarme y esta trabajo te lo dedico especialmente a ti, Mami.

When nature has work to be done,
she creates a genius to do it.

-Ralph Waldo Emerson





**Alternativas para reciclar
el PET de desecho o basura,**

**grado botella, en un laboratorio
de enseñanza experimental**

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABLAS	6
TABLA DE ABREVIATURAS	7
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	
a. Introducción	10
b. Objetivos	14
CAPÍTULO II: CONCEPTOS GENERALES	
a. Polímero	16
i. Definición	17
ii. Clasificación	18
iii. Polimerización	23
iv. Relación entre propiedades y estructuras	27
b. PET	29
i. Historia	29
ii. Tipos de PET	31
iii. Elaboración	32
iv. Estadísticas	35
v. Reciclaje del PET	39

CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL

a. Condiciones generales	42
b. Diagrama de proceso	43
c. Reacciones para sintetizar el polímero entrecruzado (PUC)	44
d. Técnicas experimentales	47

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a. Introducción	52
b. Glicólisis del PET para obtener el BHET	53
c. Síntesis del poliéster insaturado (PU)	62
d. Polímero entrecruzado (PUC)	75
e. Glicólisis del PET hasta el curado del PUC	75

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

a. Conclusiones	77
b. Recomendaciones	78

ANEXOS

A.1. Espectroscopia	80
A.2. Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET)	86

Referencias bibliográficas	90
-----------------------------------	----

Índice de figuras

Figura 1.	Consumo mundial de plásticos en el 2006	11
Figura 2.	Distribución del consumo mundial de plásticos en el 2006	13
Figura 3.	Consumo integral de la industria del plástico en el 2005 en México	13
Figura 4.	Modelo simplificado del polímero	17
Figura 5.	Esquema del proceso para fabricar botellas de PET	33
Figura 6.	Mercado del PET en México en el año 2003-2005	36
Figura 7.	Segmentación del mercado del PET en México en el año 2005	37
Figura 8.	Diagrama del proceso.	43
Figura 9.	Reacción de glicólisis del PET.	44
Figura 10.	Síntesis del poliéster insaturado lineal (PU)	45
Figura 11.	Síntesis del polímero entrecruzado (PUC)	46
Figura 12.	Diagrama de purificación del BHET	48
Figura 13.	Diagrama de la glicólisis del PET hasta el PUC	50
Figura 14.	IR del BHET	55
Figura 15.	RMN ¹ H del BHET	57
Figura 16.	RMN ¹³ C del BHET	60
Figura 17.a.	IR del PU 0	64
Figura 17.b.	IR del PU 1	64
Figura 17.c.	IR del PU 2	65
Figura 17.d.	IR del PU 3	65

Figura 18.a.	DSC del PU 0	67
Figura 18.b.	DSC del PU 1	67
Figura 18.c.	DSC del PU 2	68
Figura 18.d.	DSC del PU 3	68
Figura 19.a.	TGA del PU 0	70
Figura 19.b.	TGA del PU 1	70
Figura 19.c.	TGA del PU 2	71
Figura 19.d.	TGA del PU 3	71
Figura 20.	Resultados del GPC para los PU	73
Figura 21.	Espectro electromagnético	80
Figura 22.	Vibraciones de los átomos	81
Figura 23.	IR del BHET reportado en el AIST	86
Figura 24.	^1H del BHET reportado en el AIST	87
Figura 25.	^{13}C del BHET reportado en el AIST	88

Índice de tablas

Tabla 1.	Consumo integral de la industria del plástico en el 2005 en México	12
Tabla 2.	Tipos de polímeros de acuerdo a sus monómeros	19
Tabla 3.	Estructura de los polímeros	20
Tabla 4.	Reacciones químicas para la obtención del PET	34
Tabla 5.	Cadena productiva del PET en México en el 2005	38
Tabla 6.	Métodos de reciclaje químico del PET	40
Tabla 7.	Glicoles usados en la glicólisis del PET	44
Tabla 8.	PU sintetizados	45
Tabla 9.	PUC sintetizados	46
Tabla 10.	Adaptaciones en la glicólisis	54
Tabla 11.	Adaptaciones en la síntesis del PU	63
Tabla 12.	Resultados del GPC para los PU	73

Tabla de abreviaturas³⁴

ABS:	copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.
AF:	anhídrido ftálico.
AM:	anhídrido maleico.
BHET:	bis(2-hidroxiethyl) tereftalato.
BPO:	peróxido de bezoilo.
DEG:	dietilenglicol.
DSC:	calorimetría diferencial de barrido.
EG:	etilenglicol.
EP:	resina epóxica etileno-propileno.
FC:	fibra de carbono.
FT-IR:	espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.
GPC:	cromatografía de permeación de gel.
HDPE:	polietileno de alta densidad.
LDPE:	polietileno de baja densidad.
LLDPE:	polietileno lineal de baja densidad.
MF:	melamina-formaldehído.
PA:	poliamida.
PBT:	polibutilentereftalato.
PC:	policoncreto.
PE:	polietileno.
PET:	polietilén tereftalato.
PF:	resina de fenol-formaldehído.
PMMA:	polimetacrilato de metilo.
PP:	polipropileno.
PS:	poliestireno.
PTFE:	politetrafluor-etileno.
PU:	poliéster insaturado lineal.

PUC: polímero entrecruzado.
PUR: poliuretano.
PVC: policloruro de vinilo.
RMN: resonancia magnética nuclear.
SA: ácido sebásico.
SBS: copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno.
TPA: ácido tereftálico.
TPE: elastómero termoplástico.
T₁₀: temperatura a la cual se ha degradado el 10% del polímero.
T_g: temperatura de transición vítrea.
TGA: análisis termogravimétrico.
UF: urea formaldehído.



Capítulo I

Introducción y Objetivos

I.a. INTRODUCCIÓN

Cuando el hombre se volvió sedentario, creó los primeros depósitos de basura con lo cual empezó la contaminación del planeta. En el nacimiento de las civilizaciones no existían problemas graves de contaminación, porque la población, en comparación con el tamaño del planeta era, poco numerosa. Durante mucho tiempo la población era escasa y crecía lentamente. Para el siglo XVII hubo un aumento en la población debido a las mejoras en la agricultura.¹ En el siglo XVIII la revolución industrial fue el mayor cambio tecnológico, social, económico y cultural en la historia de la humanidad, trajo una serie de consecuencias a nivel mundial, como el crecimiento sostenido de la población y la creación de la producción en serie.² En el siglo XX, se descubrió la penicilina, un antibiótico que revolucionó la medicina, porque ayudó al tratamiento de enfermedades que antes se consideraban incurables.³ Estos sucesos y otros más hicieron que la población creciera, lo cual trajo consigo un aumento en la generación de desperdicios.

Actualmente existe un problema con los residuos plásticos que se generan a diario, debido a que los plásticos han substituido a las resinas naturales,⁴ por las propiedades que presentan y por sus usos y aplicaciones,⁵ esto quedó demostrado en la segunda guerra mundial, cuando la industria de plásticos mostró ser una fuente importante de substitutos en general de las resinas naturales.⁴ Por sus características los plásticos no representan un riesgo para salud, pero si son un problema para el medio ambiente por el tiempo que tardan en degradarse,⁵ aunado al consumo mundial de plásticos que en el año 2006 fue de 228 millones de toneladas⁶ (*véase fig. 1, pág. 11*), dentro del mercado mundial de plásticos existen varios tipos, el cual es dominado por 6 plásticos, los cuales se denominan “comodities”, los cuales son polietilén tereftalato (PET), polietileno

de alta densidad (HDPE), policloruro de vinilo (PVC), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP) y poliestireno (PS) (véase tabla 1, pág. 9).

En México el consumo de PET en el año 2005 fue de 738,000 toneladas (véase fig. 3 y 4, pág. 13), de las cuales solo se recicló el 7% de PET que se consumió en ese año,⁶ debido a la demanda que tiene por parte de la industria de bebidas gaseosas y agua embotellada. Para reciclar el PET existen varios métodos que se pueden clasificar en tres grandes grupos: reciclaje físico, químico y energético. El más viable económicamente es el físico, pero debido al alza en el precio del petróleo, el reciclaje químico puede volverse económicamente viable. El reciclaje químico es una forma de obtener materia prima para obtener nuevos polímeros a partir de residuos y siendo esta una forma para combatir los desechos que origina el ser humano. En este trabajo de tesis nos enfocamos en el reciclaje químico de las botellas incoloras de PET, por medio de la reacción de glicólisis, seguido de la polimerización de los productos resultantes de la glicólisis, para obtener un nuevo polímero entrecruzado.

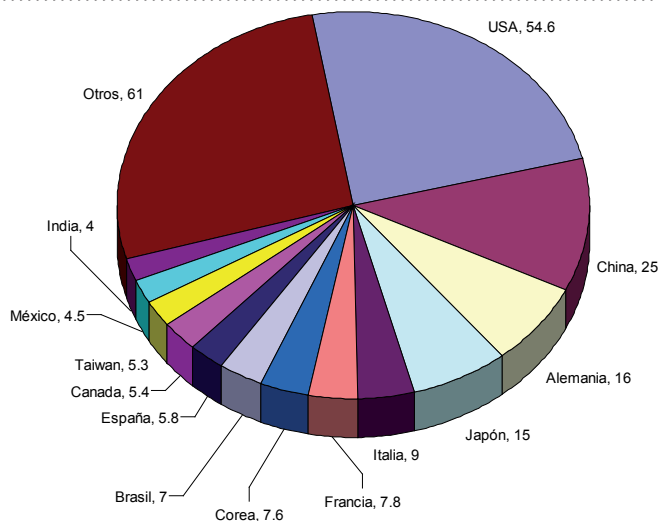


Fig. I. Consumo mundial de plásticos en el 2006.

	Plástico	Nombre	Miles Tona	%	Procesado
Comodidades	PP	POLIPROPILENO	830,000	85.4	Inyección 57% 1960 empresas
	PET	POLIETILÉN TEREFALATO	738,000		
	HDPE	POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD	678,000		
	LDPE	POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD	576,000		
	PVC	POLICLORURO DE VINILO	395,000		
	PS	POLESTIRENO	368,000		
	LLDPE	POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD	325,000		
	Subtotal		3,910,000		
Técnicos	ABS	COPOLÍMERO DE ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO	145,000	7.5	Extrusión 23% 770 empresas
	SBS	COPLÍMERO EN BLOQUE DE ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO	7,200		
	FC	FIBRA DE CARBONO	70,000		
	PA	POLIAMIDA	48,000		
	PMMA	POLIMETACRILATO DE METILO	30,000		
	PBT	POLIBUTILÉN TEREFALATO	7,500		
	TPE	ELASTÓMERO TERMOPLÁSTICO	24,200		
	FOM		8,500		
	Otros		5,500		
	Subtotal		345,900		
Termofijos	PUR	POLIURETANO	105,000	7.1	Soplado 11.5 % 385 empresas
	UF+MF	UREA FORMALDEHÍDO + MELAMINA-FORMALDEHIDO	33,500		
	EP	RESINA EPÓXICA ETILENO-PROPILENO	26,000		
	UP		63,500		
	SI		33,800		
	PF	RESINA DE FENOL-FORMALDEHIDO	21,200		
	Otros		41,100		
	Subtotal		324,100		
					Rotomoldeo 1.6 % 55 empresas
					Otros 6.9% 330 empresas

Tabla I. Consumo integral de la industria del plástico en el 2005 en México.

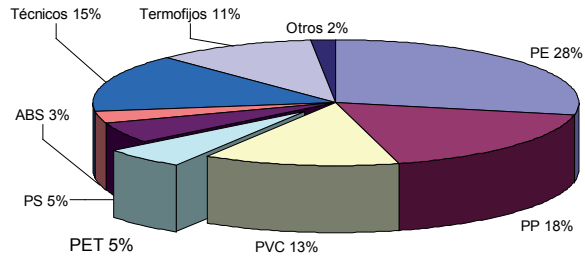


Fig. 2. Distribución del consumo mundial de plásticos en el 2006.

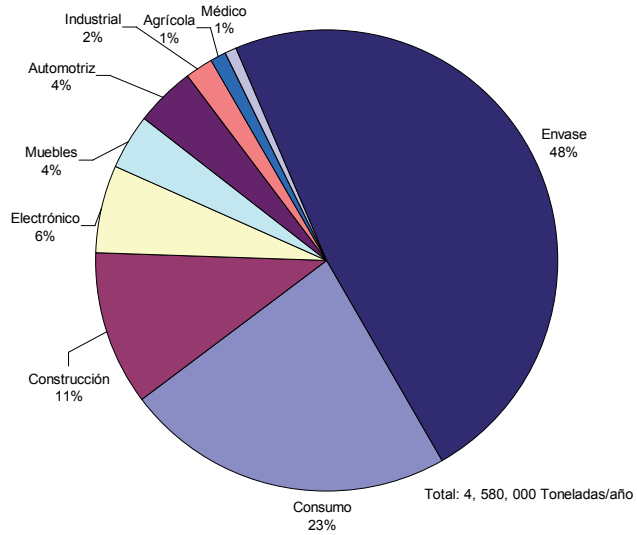
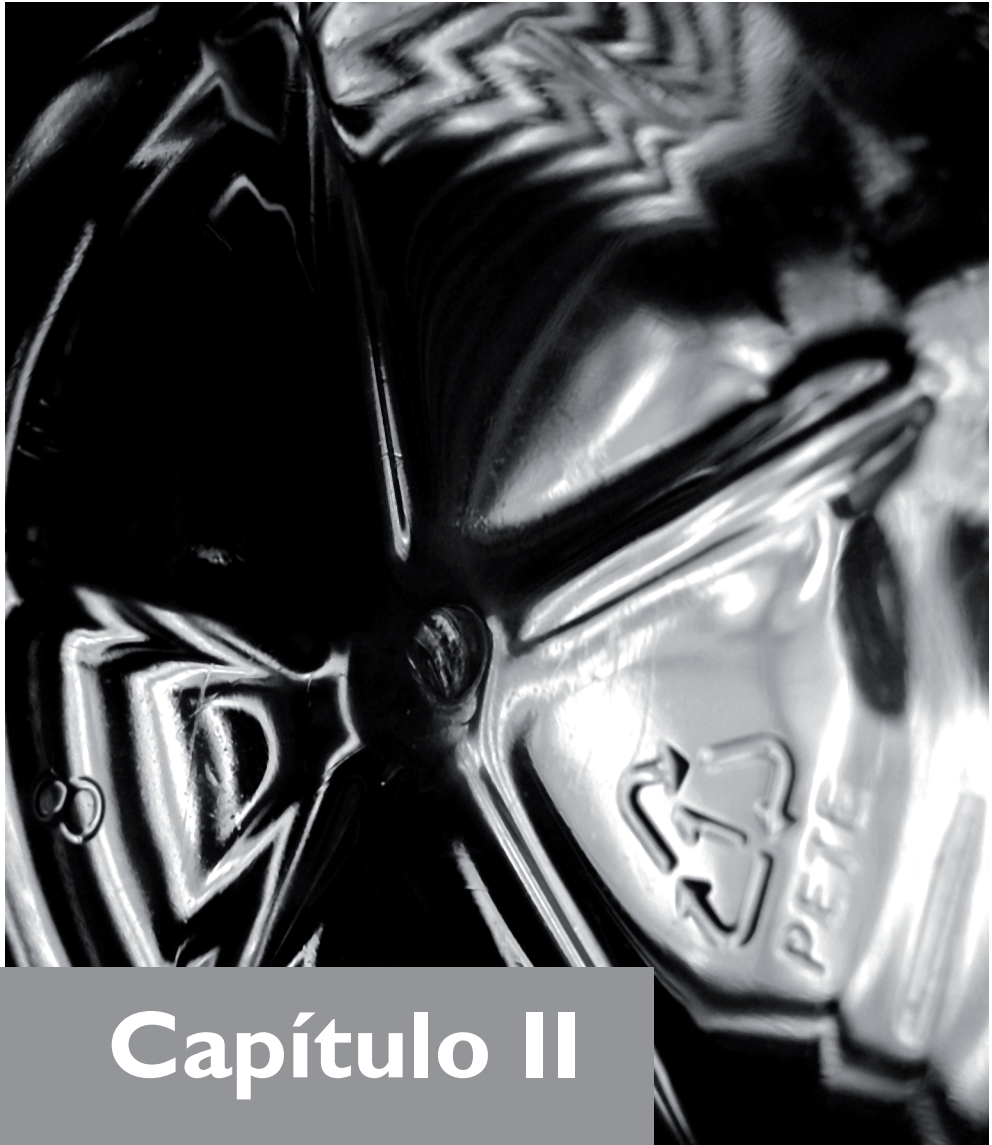


Fig. 3. Consumo integral de la industria del plástico en el 2005 en México.

I.b. OBJETIVOS

- Obtener un polímero entrecruzado a partir del polietilentereftalato (PET) de desecho, grado botella.
- Investigar en la literatura un método para obtener un polímero entrecruzado a partir de los productos obtenidos, de la glicólisis del (PET) de desecho, grado botella.
- Modificar la técnica para realizarla en un laboratorio de enseñanza experimental.



Capítulo II

Conceptos Generales

2.a. POLÍMEROS.

Los polímeros se han utilizado desde el crepúsculo de la civilización humana. Las herramientas prehistóricas se hacían de madera y celulosa, que son biopolímeros de la glucosa. La ropa se hacía de la piel de los animales, formada por proteínas, que son biopolímeros de los aminoácidos. Con el descubrimiento del fuego, se empezaron a hacer utensilios cerámicos y de vidrio, utilizando polímeros inorgánicos naturales.⁷ Sin embargo, fue hasta el siglo XIX que aparecieron los primeros polímeros sintéticos, siendo notable el celuloide.⁸ Siempre hemos vivido en una era de polímeros.⁹

Los primeros polímeros que se sintetizaron se obtenían a través de transformaciones de polímeros naturales. En 1839 Charles Goodyear realizó el vulcanizado del caucho. El nitrato de celulosa se sintetizó accidentalmente en el año 1846 por el químico Christian Friedrich Schönbein y en 1868 John W. Hyatt sintetizó el celuloide a partir de nitrato de celulosa.

El primer polímero totalmente sintético se obtuvo en 1909, cuando el químico belga Leo Hendrik Baekeland fabricó la baquelita a partir de formaldehído y fenol. Otros polímeros importantes se sintetizaron en años siguientes, por ejemplo el poliestireno (PS) en 1911 o el policloruro de vinilo (PVC) en 1912.

En 1922, el químico alemán Hermann Staudinger comienza a estudiar los polímeros y en 1926 expone su hipótesis de que se trata de largas cadenas de unidades repetitivas pequeñas unidas por enlaces covalentes. Propuso las fórmulas estructurales del PS y del polioximetileno, tal como las conocemos actualmente, como cadenas moleculares gigantes, formadas por la asociación mediante enlaces covalentes de ciertos grupos atómicos llamados “unidades estructurales”. Este concepto se convirtió en “fundamento” de la química macromolecular sólo a partir de 1930, cuando fue ampliamente

aceptado. En 1953 Staudinger recibió el Premio Nobel de Química por su trabajo.

Para el desarrollo de los polímeros se han hecho desarrollos importantes. Desde 1928 Wallace Carothers, trabajando en la empresa DuPont, desarrolló un gran número de nuevos polímeros: poliésteres, poliamidas, neopreno, etc. La Segunda Guerra Mundial contribuyó al avance en la investigación de polímeros; fue muy importante la obtención del caucho sintético. En los años 1950 el alemán Karl Ziegler y el italiano Giulio Natta desarrollaron los catalizadores de Ziegler-Natta y obtuvieron el Premio Nobel de Química en 1963. Y en 1974,⁸ otro Premio Nobel de Química fue concedido por sus estudios de polímeros a Paul Flory.

Hoy en día, cuando se habla de polímeros, generalmente se hace referencia a polímeros orgánicos sintéticos en vez de a biopolímeros orgánicos naturales como el ADN, la celulosa y las proteínas, o a polímeros inorgánicos como el vidrio y el hormigón.⁸

2. a. i. DEFINICIÓN.

Un polímero es una molécula de masa molecular elevada, la palabra polímero se deriva del griego poli y meros, que significan mucho y partes respectivamente.⁹

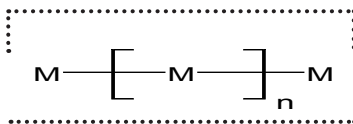


Figura 4. Modelo simplificado del polímero.

Cabe mencionar que las excelentes propiedades que poseen los polímeros se deben a su peso molecular promedio, que es una medida del tamaño de la cadena. Por ejemplo el polietileno, que se usa en las bolsas del súper, tiene una gran resistencia, en comparación con su monómero, el eteno, que es un gas, esto es debido a que se forma una cadena que posee unos 50,000 unidades repetitivas y es estable debido a las fuerzas intermoleculares débiles (fuerzas de Van der Waals) que tienen entre ellos los átomos que conforman el polímero.

2. a. ii. CLASIFICACIÓN

Existen diferentes formas de clasificar los polímeros, sin que estas sean excluyentes entre sí.⁸

Por su origen. Los polímeros se clasifican de acuerdo a su obtención. Los polímeros naturales existen en la naturaleza, por ejemplo, las proteínas, la celulosa, el hule o caucho natural, la quitina, lignina, etc. Además las biomoléculas que forman los seres vivos son macromoléculas de polímeros. Los polímeros semisintéticos se obtienen por transformación de polímeros naturales, por ejemplo, la nitrocelulosa, el caucho vulcanizado, etc. Los polímeros sintéticos se obtienen industrialmente a partir de los monómeros, por ejemplo, el poliestireno (PS) el cual se obtiene a partir del estireno, el policloruro de vinilo (PVC) el cual se obtiene a partir del cloruro de vinilo, el polietileno (PE) el cual se obtiene a partir del eteno, etc.

Por el tipo de monómero. En el caso de que el polímero provenga de un único tipo de monómero se denomina homopolímero y si proviene de varios monómeros se llama copolímero o heteropolímero.

Se da el nombre de copolímero convencionalmente a un polímero sintético, formado por o más monómeros, de acuerdo a como se ubican en la cadena principal pueden tener los siguientes diseños: alternado, bloque, aleatorio, injertado. Para lograr este diseño, la reacción de polimerización y los catalizadores deben ser los adecuados.

MONÓMERO: A Y B	HOMOPOLÍMERO	$\sim A - A - A - A - A - A - A - A - A \sim$
	Alternado	$\sim A - B - A - B - A - B - A - B - A \sim$
	Bloque	$\sim A - A - A - B - B - B - A - A - A \sim$
	HETEROPOLÍMERO	
	Aleatorio	$\sim A - B - B - A - B - A - A - B - A \sim$
Injertado	$\sim A - A - A - A - A - A - A - A - A \sim$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad B \quad \quad \quad B \quad \quad \quad B$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad B \quad \quad \quad B \quad \quad \quad B$ $\quad \quad \quad \sim \quad \quad \quad \sim \quad \quad \quad \sim$	

Tabla 2. Tipos de polímeros de acuerdo a sus monómeros.

Convencionalmente a los polímeros naturales se les llama heteropolímeros, los monómeros están distribuidos de diferentes maneras.

Por su estructura. Los polímeros pueden ser lineales, formados por una única cadena de monómeros, o bien ésta cadena puede presentar ramificaciones de mayor o menor tamaño. También se pueden formar entrecruzamientos provocados por el enlace entre átomos de distintas cadenas. Y también pueden ser en red. Sus propiedades dependen del grado de entrecruzamiento del polímero y de los monómeros que los forman.



Tabla 3. Estructura de los polímeros.

Por su composición química. De acuerdo a la composición química del monómero dentro del polímero.

En los polímeros vinílicos la cadena principal de sus moléculas está formada exclusivamente por átomos de carbono, por ejemplo el polietileno y el polipropileno.

Los polímeros estirénicos son los que incluyen al estireno entre sus monómeros, por ejemplo el poliestireno y caucho estireno-butadieno.

Los polímeros vinílicos halogenados son los que incluyen átomos de halógenos (cloro, flúor, etc) en su composición, por ejemplo el PVC y el politetraflour etileno (PTFE) o mejor conocido como teflón.

Los polímeros acrílicos se obtienen a partir del metacrilato de metilo, por ejemplo el Plexiglas.

Los polímeros orgánicos no vinílicos, además de carbono tienen átomos de oxígeno y/o nitrógeno en su cadena principal. Algunas subcategorías de importancia son los poliésteres que se obtienen a partir de la reacción de un diácido con un glicol, por ejemplo el Dacrón, el Mylar y el PET. Los policarbonatos se obtienen a partir de la reacción del bisfenol A con fosgeno, por ejemplo el Lexan. Las poliamidas que generalmente se obtienen a partir de la reacción entre diácidos y diaminas, por ejemplo el Nylon 6,6. Y los poliuretanos que se obtienen cuando un diol reacciona con un diisocianato.

Los polímeros inorgánicos son los que están basados en elementos diferentes al carbono, como azufre (polisulfuro) y silicio (silicona).

*Por su respuesta a la temperatura.*¹⁰ Una de las formas empíricas más sencillas de clasificar a los polímeros, consiste en calentarlos por encima de cierta temperatura, observando si el material funde y fluye o por el contrario se descompone, diferenciándose dos tipos de polímeros:

Termoplásticos, son moléculas bidimensionales que pueden ablandarse y fluir cuando se les aplica calor, cuando se enfrían vuelven a su estado original. Su estructura molecular presenta pocos ó ningún entrecruzamiento, por ejemplo el PMMA.

Termoestables, polímeros de red tridimensional que no pueden moldearse por calentamiento. Al calentarlos se degradan. Este comportamiento se debe a una estructura con muchos entrecruzamientos, que impiden los desplazamientos relativos de las moléculas, por ejemplo la bakelita.

*Por sus aplicaciones.*¹⁰ Atendiendo a sus propiedades y usos finales, los polímeros pueden clasificarse en:

Elastómeros. Son los polímeros que tienen propiedades elásticas. Las moléculas de cadena larga y amorfa se emplean como elastómeros. Para que pueda alargarse y vuelva su forma original, ciertas partes de la molécula del polímero deben poder moverse fácilmente, pero la cadena completa no debe de moverse, deben existir ciertos entrecruzamientos y conexiones entre las cadenas de polímero.¹⁰

Plásticos. Su uso final es el que determina las propiedades estructurales deseadas. Para el aislamiento eléctrico se deben emplear materiales de baja polaridad (por ejemplo, PE). Los plásticos transparentes deben ser de polímeros amorfos. Los plásticos para los que se requiere flexibilidad y fuerza deben tener un grado moderado de cristalinidad. Los plásticos son aquellos polímeros que, ante un esfuerzo suficientemente intenso, se deforman irreversiblemente, no pudiendo volver a su forma original. Hay que resaltar que el término plástico se aplica a veces incorrectamente para referirse a la totalidad de los polímeros.

Fibras. Son sustancias que deben tener una gran fuerza tensil. Las fibras textiles tienen también otros requisitos: la T_m debe ser superior a 200 °C para que la fibra no se funda al planchar y la T_g debe ser superior a la temperatura ambiente para que la fibra retenga dobleces pero no se arrugue. Generalmente las fibras son polímeros lineales cristalinos. Los enlaces intermoleculares se pueden aumentar mediante el entrecruzamiento. La fibra más utilizada es el poliéster Dacrón, Tyrelene, Kodol, Vycrón que se fabrican en cantidades anuales de 1.8 millones de toneladas.

Recubrimientos. Son sustancias cuyo objetivo principal es la protección. Consta de un polímero que se encuentra en un disolvente, ya sea un aceite secante o agua, al evaporarse el disolvente fomentan la reticulación con el oxígeno. Dando lugar a una película.⁹

Adhesivos. Son sustancias que combinan una alta adhesión y una alta cohesión, lo que les permite unir dos o más cuerpos por contacto superficial.

2. a. iii. POLIMERIZACIÓN.

La reacción por la cual se sintetiza un polímero a partir de sus monómeros se denomina polimerización.¹¹

Los términos de polímero de condensación y de adición fueron sugeridos por primera vez por Carothers en 1929, basándose en si la unidad repetitiva del polímero contiene los mismos átomos del monómero del que se partió originalmente.

Polímeros de adición. Las moléculas de los monómeros reaccionan entre sí, sin pérdida de ninguna molécula.¹²

Polímeros de condensación. Las moléculas de los monómeros se combinan, con la pérdida de alguna molécula simple como el agua.¹²

Flory modificó la clasificación, dando más énfasis a la cinética de la reacción que al hecho de liberar o no moléculas pequeñas.

Polímeros formados por crecimiento de cadena. La reacción de crecimiento de cadena necesita de un iniciador, por lo general es un radical libre, para comenzar el crecimiento. Este radical libre se combina rápidamente con un monómero, desplazando el electrón libre no apareado con una reacción de desproporción, lejos del radical añadido. Esta nueva cadena activa, que contiene un electrón no apareado se desplaza hacia el final de la cadena. Esto se produce una y otra vez formando eventualmente una cadena de polímero larga. Eventualmente la reacción en cadena se detiene, por el acoplamiento de dos cadenas o por la reacción con una impureza (como el oxígeno), o simplemente por agotamiento del monómero.

Tanto la longitud media de la cadena, como la distribución de peso molecular medio se mantienen aproximadamente constantes a lo largo de gran parte de la polimerización.

Polímeros formados por cinética escalonada. Se refiere a las polimerizaciones en las que el peso molecular del polímero aumenta de manera lenta y escalonada a medida que aumenta el tiempo de reacción.

Para esta reacción se requieren monómeros que tengan grupos reactivos, ya sean difuncionales para polímeros lineales o polifuncionales para polímeros entrecruzados, por ejemplo, un diácido con un diol, un ácido reacciona con un alcohol. Esta reacción continua en la matriz del monómero donde quiera que haya colisiones de moléculas con la funcionalidad correcta y que posean la energía de activación necesaria y la geometría apropiada. El efecto neto es la formación de moléculas de dímeros, trímeros, tetrámeros, hasta llegar a los polímeros de peso molecular deseado. Son reacciones de equilibrio que requieren la separación de los productos secundarios (H_2O , HCl , etc.) para mejorar el rendimiento, los pesos moleculares promedio no llegan a 100,000 y cada cadena crece a una velocidad relativamente baja.⁹

Existe una correlación importante pero no total entre los términos polímero de condensación y cinética escalonada y los términos polímero de adición y polímero de adición y cinética de crecimiento de cadena del polímero. La mayoría de los polímeros de adición se forman a partir de polimerizaciones con cinética de crecimiento de cadena, como el etileno, el estireno, propileno, etc. La mayoría de los polímeros de condensación se forman a partir de sistemas con cinética escalonada. Industrialmente esto incluye a los poliésteres, poliamidas, etc.⁹

Existen cuatro técnicas industriales empleadas en la polimerización de un monómero, la polimerización en masa, en solución, en suspensión y en emulsión. Cada una de estas técnicas tiene condiciones específicas y dan origen a polímeros con características diferentes.

La polimerización en masa es una técnica simple, homogénea, donde solo el monómero y el iniciador están presentes en el sistema. La polimerización sea iniciada térmicamente o por radiación, solo habrá monómero en el medio reactivo. Como no se tiene disolvente en el medio reactivo, esta técnica es económica y produce polímeros de un alto grado de pureza. Esta polimerización es altamente exotérmica, teniendo dificultades en el control de la temperatura y de la agitación del medio reactivo, que rápidamente se vuelve viscoso desde el inicio de la polimerización. La agitación durante la polimerización debe ser vigorosa para que haya la dispersión del calor de formación del polímero, evitando puntos sobrecalentados, que dan un color ama-

rillante al producto. Este inconveniente puede ser evitado usando inicialmente un pre-polímero (mezcla de polímero y monómero), que es producido a una temperatura más baja, con una baja conversión y condiciones moderadas. En camino al molde, se calienta el pre-polímero completándose la polimerización.

La polimerización en masa es muy usada en la fabricación de lentes plásticas amorfas, debido a las excelentes cualidades ópticas conseguidas en las piezas moldeadas, sin presión, como en el PMMA.¹³⁻¹⁴

La polimerización en solución, además del monómero y del iniciador, se emplea un disolvente que debe disolverlos, formando un sistema homogéneo. El solvente ideal debe ser barato, de bajo punto de ebullición y de fácil separación del polímero. Al final de esta polimerización, el polímero formado puede ser soluble o no en el disolvente usado. En el caso de que el polímero sea insoluble, se obtiene un lodo, el cual es fácilmente separado del medio reactivo por filtración. Si el polímero fuese soluble, se utiliza un otro solvente en el que el polímero sea insoluble, para precipitarlo en forma de fibras o polvo.

La polimerización en solución tiene como ventaja la temperatura homogénea debido a la fácil agitación del sistema, que evita el problema del sobrecalentamiento y la viscosidad. Pero el costo del disolvente y el retraso de la reacción son los inconvenientes de esta técnica. La polimerización en solución se utiliza principalmente cuando se desea aplicar la propia solución polimérica y se emplea bastante en policondensación. El peso molecular típico de un polímero en solución es de alrededor de 20,000 y el tamaño de partícula es típicamente de unos $10\mu\text{m}$.¹³⁻¹⁴

La polimerización en suspensión, también conocida como polimerización en perlas, por la forma como los polímeros son obtenidos, es una polimerización heterogénea donde el monómero y el iniciador son insolubles en el medio dispersante, en general el agua que además absorbe el calor liberado por la reacción.

La polimerización se pasa dentro de las partículas en suspensión, las cuales tienen tamaño medio entre 2 a 10 μm , donde se encuentran el monómero y el iniciador. La agitación del sistema es un factor muy importante en esta técnica, pues según la velocidad de agitación empleada, varía el tamaño de las partículas.

Además del monómero el iniciador y el solvente, también se adicionan agentes tensoactivos, sustancias químicas que auxilian en la suspensión del polímero formado, evitando la adhesión entre las partículas y la precipitación del polímero sin la formación de las perlas. La precipitación del polímero también puede ser evitada por la adición al medio reactivo de un polímero hidrosoluble, de elevado peso molecular, que aumente la viscosidad del medio. No obstante, la incorporación de estos aditivos al sistema dificulta la purificación del polímero resultante. En un polímero en dispersión el peso molecular es por lo común mayor de 100,000 con un rango de tamaño de la partícula de 50-1000 nm. Este proceso se utiliza comúnmente para producir muchos de los polímeros del tipo vinilo como el policloruro de vinilo, poliestireno, etc.¹³⁻¹⁴

La polimerización en emulsión es una polimerización heterogénea en medio líquido, que requiere una serie de aditivos con funciones específicas, como un emulsificante (generalmente un detergente), protectores, reguladores de tensión superficial, reguladores de polimerización (modificadores) y activadores (agentes de reducción). En esta polimerización, el iniciador es soluble en agua, mientras que el monómero es apenas parcialmente soluble. El emulsificante tiene como objetivo formar micelas, de tamaño entre 1 nm y 1 μm , donde el monómero queda contenido. Unas micelas son activas y la reacción de polimerización se realiza dentro de ellas, mientras que otras son inactivas (gotas de monómeros) y son la fuente de monómero. Conforme la polimerización ocurre, las micelas activas son suplidas con inactivas, que crecen hasta formar gotas de polímero, originando posteriormente el polímero sólido.

La polimerización en emulsión tiene una alta velocidad de reacción y conversión, además de un fácil control de agitación y temperatura. Los polímeros obtenidos con esta técnica presentan altos pesos moleculares, pero son de difícil purificación por la cantidad de aditivos adicionados. Esta técnica tiene gran importancia industrial, principalmente cuando se aplica directamente el látex resultante.¹³⁻¹⁴

2. a. iv. RELACIÓN ENTRE PROPIEDADES Y ESTRUCTURA.

Las propiedades microscópicas que posee un polímero dependen de la estructura microscópica que tienen los monómeros.

Peso molecular. La polimerización conduce a la formación de una mezcla de moléculas de diferentes pesos moleculares. Se refieren las propiedades a un peso molecular promedio y esto es lo que se entiende al hablar del peso molecular de un polímero. El peso molecular de un polímero es importante para determinar las propiedades físicas y, por lo tanto, la utilidad del polímero.¹⁰

Cristalinidad. Los polímeros no tienen las características cristalinas de otros compuestos orgánicos, pero muchos tienen regiones cristalinas microscópicas denominadas cristalitas. Un polímero regular que se empaquete en retículos cristalinos será altamente cristalino y, generalmente, será más denso, más fuerte y más rígido que un polímero similar con un grado de cristalinidad más bajo.

Los polímeros lineales son más cristalinos que los ramificados, porque es más fácil que se acomode y forme regiones cristalinas. La presencia de cadenas laterales voluminosas tiende a hacer amorfo a un polímero.⁷

Propiedades térmicas. A temperaturas bajas, los polímeros de cadena larga tienen estructura frágil vítrea. Son sólidos, no son flexibles y un impacto fuerte hace que se fracturen. Cuando se aumenta la temperatura, el polímero alcanza la temperatura de transición vítrea (T_g). A temperaturas superiores a la T_g , el polímero altamente cristalino se hace flexible y moldeable. Si la temperatura se sigue elevando, el polímero alcanza la temperatura de fusión cristalina (T_m). A esta temperatura las cristalitas se funden y las cadenas pueden deslizarse unas sobre otras.

Estas transiciones de fase sólo se aplican a los polímeros de cadena larga. Los polímeros con uniones cruzadas ó entrecruzamientos tienen mayor posibilidad de permanecer elásticos y de no fundirse hasta que la temperatura sea tan alta que el polímero comience a descomponerse.⁷

Solubilidad. Para que un disolvente disuelva un polímero es necesario que la energía de las interacciones disolvente-soluto sea suficientemente fuerte como para reemplazar la energía existente entre las moléculas de soluto-soluto. La cristalinidad disminuye la solubilidad de un polímero.

Los polímeros de red son prácticamente insolubles, algunos polímeros son capaces de hincharse, por exposición a un disolvente, porque el disolvente es capaz de penetrar en los espacios intermoleculares del polímero, pero incapaz de romper las fuerzas de atracción entre las moléculas del polímero.¹⁰

2. b. POLIETILENTEREFTALATO (PET).

Los poliésteres están hechos de sustancias químicas que se obtienen principalmente del petróleo. Contienen el grupo funcional éster en su cadena principal. A pesar de que los poliésteres existen en la naturaleza, el término poliéster generalmente se refiere a los poliésteres sintéticos (plásticos), entre los cuales se encuentran el policarbonato y el polietilentereftalato (PET), siendo éste uno de los polímeros más importantes.

Un ejemplo de un poliéster, es el que está formado sintéticamente con etilenglicol (EG) más ácido tereftálico (TPA), produciendo el PET. Como resultado del proceso de polimerización, se puede obtener el PET grado fibra, PET grado película o lámina, PET grado botella, PET grado ingeniería que por lo regular suele ir reforzado con fibra de vidrio, para dar mayor resistencia mecánica. Las resinas de poliéster también son usadas como matriz para la construcción de equipos o tuberías anticorrosivos.

2. b. i. HISTORIA.

Los químicos británicos John Rex Whinfield y James Tennant Dickson, empleados de Calico, patentaron el PET en 1941, quienes retomaron los avances que en esta materia realizara Wallace Carothers con sus investigaciones, y quien no llegó a vislumbrar el producto que surge del poliéster formado por el glicol y el ácido tereftalático. El PET es la base de las fibras sintéticas, como el poliéster, el Dacrón.

En 1941, Winfield y Dickson, junto con W.K. Birtwhistle y C.G. Ritchiethey crearon también una fibra derivada del poliéster, el Terilene (la cual fue manufacturada originalmente por ICI, la Imperial Chemical Industries) de la cual DuPont compró los derechos para Estados Unidos en 1945, para futuras investigaciones. DuPont en 1950, en la planta piloto en Seaford, Delaware, desarrolló el Dacron que es la segunda fibra del poliéster, una fibra con algunas modificaciones en la tecnología aplicada al Nylon. Las investigaciones de Du Pont condujeron a una larga lista de marcas, por ejemplo Mylar, en 1952, y a un poliéster extraordinariamente fuerte, la película de PET, que evolucionó paralelamente con el Dacron a comienzos de 1950.

El PET se comenzó a emplear en 1952 en forma de película para envasar alimentos. En 1976 Wyeth creó un contenedor de plástico más fuerte, usando el PET, con lo que resurgió debido a otra aplicación que se volvió en su principal mercado, la de los envases rígidos ligeros, nítidos, que pudo abrirse camino gracias a la aptitud particular que tiene este material para la fabricación de botellas para bebidas resistentes al oxígeno, como por ejemplo el agua mineral y los refrescos carbonatados.

El PET estaba asociado comúnmente con la ropa y los textiles, por ejemplo el Dacron, pero en los últimos años ha sido vinculado con el material para los refrescos y los envases de bebidas.

2. b. ii. TIPOS DE PET.

La etapa en la que se determina el grado del PET, es en la etapa de polimerización, una manera de conocer que las propiedades del polímero, es por medio de su viscosidad intrínseca. El PET se clasifica en diferentes grados, en base a su viscosidad intrínseca, a continuación los grados aparecen de menor a mayor viscosidad intrínseca.

Grado fibra. Presenta el menor peso molecular de los diferentes grados de PET. Tiene diversos grados de acuerdo al uso final que se le dé, textil o industrial. Se caracteriza por su elevada resistencia a la tensión y su resistencia a la abrasión.

Grado película y lámina. Presenta un peso molecular medio de los diferentes grados de PET. Se caracteriza por su alta resistencia a la tensión, elevada transparencia y brillo superficial, destacando la propiedad de actuar como barrera de gases.

Grado botella. Presenta el mayor peso molecular de los diferentes grados de PET. En su elaboración no requiere de aditivos, por lo que se considera completamente puro. Debido a su procesamiento las moléculas en el envase se acomodan en forma de red. Esta disposición da al material propiedades de alta resistencia mecánica así como baja permeabilidad a gases y vapores. Los envases obtenidos son ligeros, transparentes, brillantes y con alta resistencia a impactos. Tienen cierre hermético, no alteran las propiedades del contenido y no son tóxicos. Debido a estas propiedades, el PET ha desplazado a otros materiales y tiene una demanda creciente en todo el mundo. El PET permite que muchos productos lleguen al consumidor de forma higiénica y segura. Se usa principalmente en la industria alimenticia, por ejemplo, para envasar refrescos, agua purificada, aceite comestible, vinagre, cajeta, aderezos y miel. Al igual, se usa para envasar licores, medicamentos, limpiadores líquidos, productos para el aseo personal y agroquímicos, entre otros 35 (véase la fig. 3, pag. 13).

Grado ingeniería. Presenta el mayor peso molecular de los diferentes grados de PET. Tiene propiedades de brillantez y estructura cristalina. Es un material semirígido de gran resistencia a la deformación, tenacidad, alta estabilidad dimensional, bajos coeficientes de fricción y buena resistencia al impacto. Actualmente las resinas de PET grado ingeniería son formuladas por sus productores a partir del PET virgen o del PET grado botella.

2. b. iii. ELABORACIÓN.

El PET se fabrica a partir de dos materias primas derivadas del petróleo: etileno y paraxileno, los derivados de estos compuestos son etilenglicol (EG) y ácido tereftálico (TPA), ambos producidos por PEMEX. El EG y el TPA se ponen a reaccionar a temperatura y presión elevadas para obtener la resina PET en estado amorfo. La resina se cristaliza y polimeriza para incrementar su peso molecular y su viscosidad. Obteniendo la resina que se usa para fabricar envases. Una vez seca, se almacena para después ser procesada.

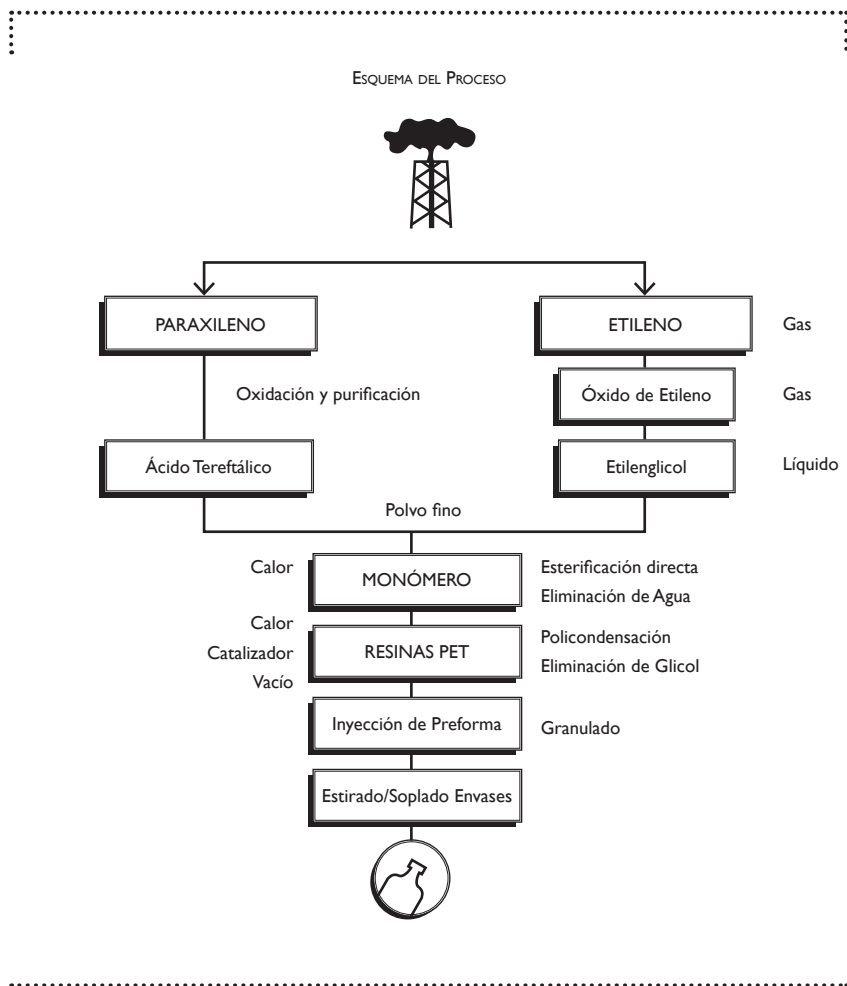


Fig. 5. Esquema del proceso para fabricar botellas.

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

ESTERIFICACIÓN	
Ácido tereftálico + Etlenglicol	→ Bis(2-hidroxietil) tereftalato + Agua
TRANSESTERIFICACIÓN	
Dimetil tereftalato + Etlenglicol	→ Bis(2-hidroxietil) tereftalato + Metanol
POLIMERIZACIÓN	
Bis(2-hidroxietil) tereftalato	→ PET + Etlenglicol

Tabla 4. Reacciones químicas para la obtención de PET..

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

La calidad final de un polímero sintético depende de la calidad de su monómero y dado que no es práctico purificar el monómero (BHET), la pureza química de su inmediato precursor es de gran importancia. En este contexto, el etilenglicol no presenta problema, pero el ácido tereftálico, al ser un sólido, limita la elección de la tecnología de purificación. El problema es resuelto al usar ácido tereftálico de gran pureza, se evita la necesidad de utilizar dimetil tereftalato, por lo que las fases del proceso quedan simplificadas.

Cuando la longitud de la cadena es suficiente, el PET se extruye a través de un dado para obtener un espagueti que se enfría en agua y una vez semisólido es cortado en un peletizador obteniendo así el granulado que presenta las siguientes características: es amorfo, posee un alto contenido de acetaldehído, presenta un bajo peso molecular. Estas características limitan el uso del PET en la fabricación de botellas, por lo que se hace necesario pasar el granulado por otro proceso conocido como polimerización en fase sólida. Durante este proceso, el granulado se calienta en una atmósfera inerte permitiendo que se mejoren sus propiedades, lo cual permite una mayor facilidad y eficiencia del secado y moldeado de la preforma o bien durante la producción y la calidad de la botella misma.³⁵

2. b. iv. ESTADÍSTICAS.

Debemos saber cual es la situación del PET en México, para lo cual se encontraron estadísticas del 2005. En México existe una capacidad de producir 990,000 toneladas de PET, la capacidad esta dividida en cuatro plantas, M&G, Invista, Eastman y Kimex. El consumo de PET es de 738,000 toneladas por año, de los cuales solo se reciclan 50,000 toneladas por año (véase la tabla 5, pag. 38). También se observa el comportamiento del mercado del PET del año 2003 a 2005 en

México, se observa que ha habido un incremento en la producción aunque la capacidad instalada se mantiene en 990,000 toneladas por año, también se incremento el consumo aparente, pero por otro lado hubo una disminución en la importación y exportación de PET (véase la fig. 6, pag. 36). Usos el PET en México durante el año 2005, su principal uso fueron los envases de refrescos y de agua purificada entre otros usos (véase la fig. 7, pag. 37).

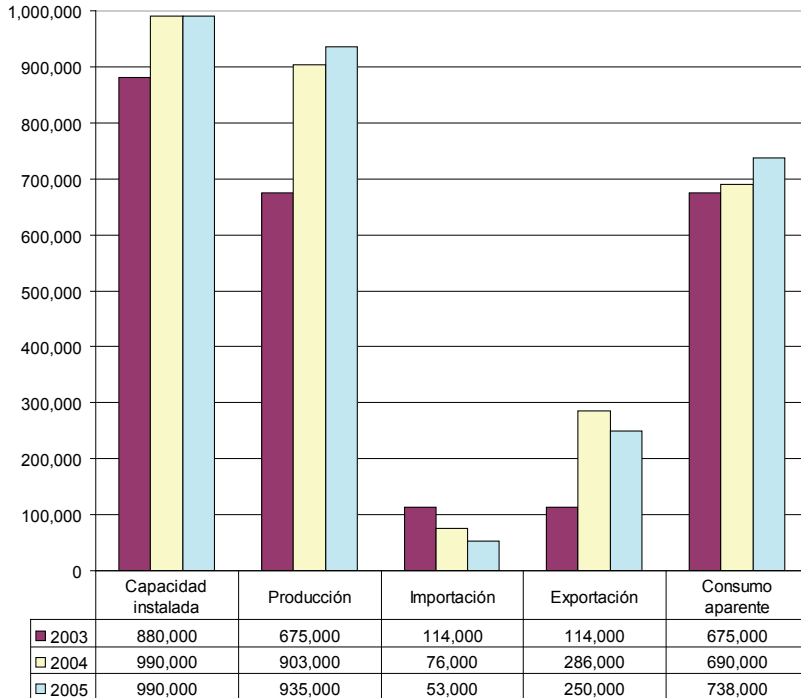


Fig. 6. Mercado del PET en México en el año 2003 –2005.

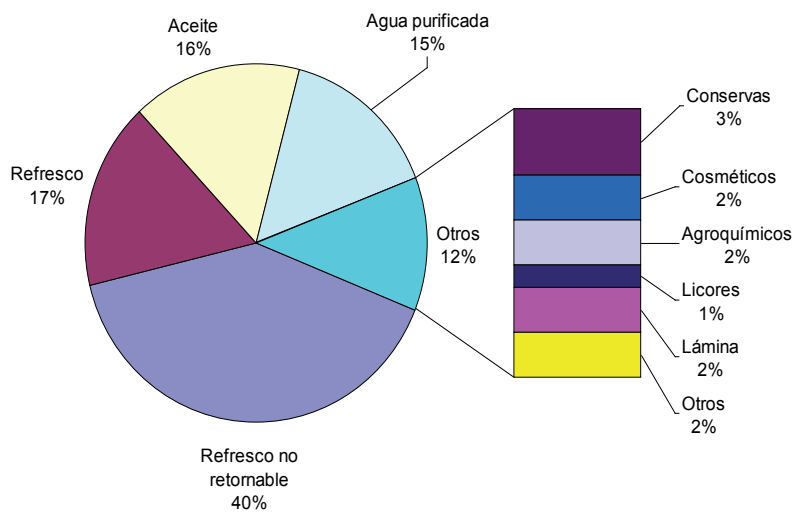


Fig. 7. Segmentación del mercado del PET en México en el año 2005.

<p>CAPACIDAD ÁCIDO TEREFTÁLICO</p> <p>PETROCEL 1'050,000 TON/AÑO</p>	<p>CAPACIDAD PET</p> <p>990,000 TON/AÑO</p> <p>- M&G 560,000 TON/AÑO</p> <p>- INVISTA 250,000 TON/AÑO</p> <p>- EASTMAN 120,000 TON/AÑO</p> <p>- KIMEX 60,000 TON/AÑO</p>	<p>PRINCIPALES DISTRIBUIDORES DE PET</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. ADLAND PLASTICS 2. BAMBERGER POLYMERS DE MÉXICO 3. GRUPO QUIMISOR 4. GEO CHEM 5. ITOCHU MÉXICO 6. POLYMAT 7. POLYROB INTERNACIONAL DE MÉXICO 8. QUIMI CORP INTERNACIONAL 9. STAR PLASTIC DE MÉXICO 10. VINMAR PLASTICHEM 	<p>CONSUMO PET 738,00 TON/AÑO</p> <p>EMPRESAS POR SECTOR</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>SECTOR</th> <th>CANTIDAD</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>- REFRESCOS</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>- AGUA</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>- FARMACÉUTICOS</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>- CONSERVAS</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>- LÁMINA</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>- OTROS</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>TOTAL</td> <td>115</td> </tr> </tbody> </table>	SECTOR	CANTIDAD	- REFRESCOS	15	- AGUA	50	- FARMACÉUTICOS	12	- CONSERVAS	10	- LÁMINA	8	- OTROS	20	TOTAL	115
SECTOR	CANTIDAD																		
- REFRESCOS	15																		
- AGUA	50																		
- FARMACÉUTICOS	12																		
- CONSERVAS	10																		
- LÁMINA	8																		
- OTROS	20																		
TOTAL	115																		
<p>CAPACIDAD ETILÉNGLICOL</p> <p>PEMEX 1'350,000 TON/AÑO</p> <p>IDESA 330,000 TON/AÑO</p> <p>POLIOLES 100,00 TON/AÑO</p>	<p>IMPORTACIÓN PET</p> <p>53,000 TON/AÑO</p>	<p>EXPORTACIÓN PET</p> <p>250,000 TON/AÑO</p>	<p>RECICLADO PET</p> <p>50,000 TON/AÑO</p>																
		<p>ASOCIACIONES APREPET ECOCE</p>																	

Tabla 5. Cadena productiva del PET en México en el 2005.

2. b. v. RECICLAJE DEL PET.

Reciclaje es un término empleado para describir el proceso de utilización de partes o elementos de un objeto, que todavía pueden ser usados, a pesar de pertenecer a algo que llegó al final de su vida útil. El reciclaje es la tercera medida para disminuir los residuos; la primera es la reducción del consumo y la segunda la reutilización.¹⁵

El reciclaje de los plásticos se divide en cuatro clases: el reciclaje primario es el reciclaje de los residuos de producción que nunca estuvieron expuestos al consumidor. El reciclaje secundario implica el lavado físico de los plásticos post-consumo mediante procesos físicos como el lavado, el vació, el tratamiento de calor. El reciclaje terciario implica el tratamiento químico, usualmente depolimerización del plástico, después vendrá la reconstitución del polímero. El reciclaje cuaternario implica la obtención de la energía a partir de la incineración del plástico. Todos los plásticos pueden tener el reciclaje primario, secundario y cuaternario, pero solo algunos plásticos que tienen enlaces lábiles, como los poliésteres, pueden ser reciclados mediante el reciclaje terciario.¹⁶

Reciclaje físico. Es el tratamiento más empleado en la actualidad para reciclar el PET. Primero el PET de desecho grado botella es separado de otros tipos de plásticos, después se tritura y lava, finalmente es secado y se lleva al extrusor, para obtener el PET grado fibra. El PET al ser reciclado físicamente se va degradando, disminuyendo su viscosidad intrínseca, pero aún así es apto para ser utilizado como PET grado textil, porque su viscosidad es mayor que al PET virgen grado textil.

Reciclaje químico. Es la depolimerización del PET en moléculas de menor peso molecular. Este reciclaje presenta la ventaja de poder volver a obtener el mismo polímero o el producto obtenido ser utilizado como materia prima. Entre los métodos más utilizados son la metanólisis, glicólisis e hidrólisis, debido a que son económicamente viables y la pureza de los productos obtenidos es alta.

RECICLAJE QUÍMICO DEL PET						
EVALUACIÓN	METANOLISIS	GLICÓLISIS	HIDRÓLISIS	AMINÓLISIS	AMONOLISIS	OTROS
1. FLEXIBILIDAD EN LA UTILIZACIÓN DE UNA VARIEDAD DE DESHECHOS	BAJO: DESHECHOS INDUSTRIALES BIEN DEFINIDOS (-)	MEDIO (±)	MEDIO (±)	MEDIO (±)	MEDIO (±)	BAJO Ó MEDIO (±)
2. CONDICIONES DE REACCIÓN	ELEVADAS CONDICIONES $T \leq 300^{\circ}\text{C}$ $P \leq 400\text{ MPa}$ SEPARACIÓN; PURIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS (-)	$T \leq 280^{\circ}\text{C}$ (+)	ÁCIDA $T \leq 100^{\circ}\text{C}$ BÁSICA $T \leq 250^{\circ}\text{C}$ NEUTRA $T \leq 300^{\circ}\text{C}$ $P \leq 4\text{ MPa}$ (±)	$T \leq 100^{\circ}\text{C}$ (+)	$T \leq 200^{\circ}\text{C}$ (+) $P \leq 2\text{ MPa}$ (±)	$T \leq 330^{\circ}\text{C}$ (+)
3. CONDICIONES DE SEGURIDAD	ELEVADAS (-)	CONVENCIONALES (+)	ELEVADAS (-)	MEDIAS (±)	MEDIAS Ó ALTAS (-)	CONVENCIONALES (+)
4. CORROSIVO Y/O TÓXICO	METANOL TÓXICO (-)	(+)	ÁCIDOS O BASES FUERTES (±)	AMINAS (±)	AMONIO (+)	(+)
5. ASPECTOS ECONÓMICOS	PARA INSTALACIONES DE GRAN ESCALA (+)	PARA INSTALACIONES PEQUEÑAS O MEDIAS (+)	(±)	?	(±)	(±)
6. VERSATILIDAD DE PRODUCTOS	BAJA: DMT, EG (-)	ALTA: MEZCLA DE OLIGOMEROS (+)	BAJA: TPA, EG (-)	?	BAJA: TPA DIAMIDA, EG (-)	BAJA Ó ALTA (±)
COMENTARIOS	INDUSTRIALMENTE APLICADO; GRANDES INSTALACIONES	COMERCIALMENTE APLICADO, PEQUEÑAS O MEDIAS INSTALACIONES	COMERCIALMENTE APLICADO ALTA PUREZA DEL TPA; GRANDES CANTIDADES DE DESHECHOS INORGÁNICOS ACUOSOS	?	ALTA PUREZA TPA DIAMIDA	ALGUNOS PUEDEN SER COMERCIALMENTE APLICADOS
ESCALA DE EVALUACIÓN: (+) POSITIVO, (-) NEGATIVO, (±) INTERMEDIO.						

Tabla 6. Métodos de reciclaje químico del PET.²⁸



Capítulo III

Parte Experimental

3.a. CONDICIONES GENERALES.

Para la realización del presente trabajo, se buscó en la literatura un método para reciclar químicamente el PET de desecho, grado botella. Se encontró el trabajo de Abdel-Azim²⁷ sobre el reciclaje del PET de desecho, grado textil, por medio de la glicólisis y con los productos obtenidos sintetizar el policoncreto (PC). Y también el trabajo de Karayannidis³¹ sobre la producción de productos secundarios de un valor agregado, como resinas alquílicas, derivadas de la glicólisis del PET.

El trabajo experimental que se realizó para la tesis fue hecho con la infraestructura del laboratorio de enseñanza experimental de Química Orgánica, de la Facultad de Química, edificio A, laboratorio 2-B.

Los productos obtenidos se caracterizaron con las siguientes técnicas analíticas: espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), cromatografía de permeación de gel (GPC), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los espectros de FT-IR se registraron en un espectrómetro Nicolet modelo 510P en pastillas de KBr para los compuestos sólidos. Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN de los compuestos en solución se corrieron en el espectrofotómetro Bruker Avance 400 operado a 400 y 100 MHz para ¹H y ¹³C respectivamente. La curva de distribución de pesos moleculares promedio se llevo a cabo en el equipo de cromatografía de permeación en gel (HPLC-GPC), Waters Alliance 2695 separation module, detector de índice de refracción Waters 2414, software empower. La estabilidad térmica (T₁₀) se determinó en el equipo TA Instruments modelo TGA 2950 operado de 20 °C a 500 °C. La temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó en el equipo TA Instruments modelo DSC 2910 operado de -20 °C a 150 °C.

3.b. DIAGRAMA DEL PROCESO.

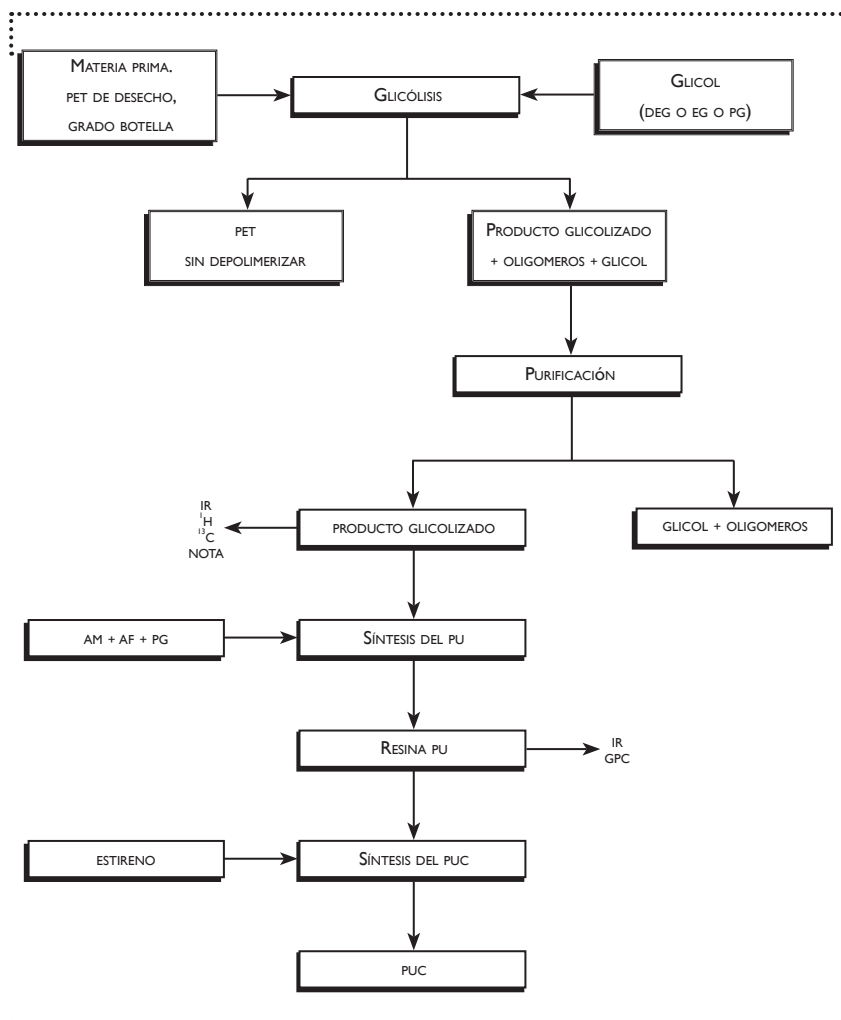


Fig. 8. Diagrama del proceso.

Abreviaturas de los compuestos: AM (anhídrido maleico), AF (anhídrido ftálico), BHET (bis(2-hidroxiethyl) tereftalato), EG (etilenglicol), PET (polietilentereftalato), PG (propilenglicol), PU (poliéster insaturado lineal) y PUC (polímero entrecruzado).
Abreviaturas de las técnicas analíticas: IR (espectroscopia de infrarrojo), ^1H (resonancia magnética nuclear de protón ó ^1H), ^{13}C (resonancia magnética nuclear de ^{13}C) y GPC (cromatografía de permeación de gel).

En este proceso se tienen tres reacciones importantes: glicólisis, síntesis del PU y síntesis del PUC, en las cuales se va obteniendo un intermediario, el cual es caracterizado.

Nota: solo se caracterizó el producto de la glicólisis con EG.

3.C. REACCIONES PARA SINTETIZAR EL POLÍMERO ENTRECruzADO (PUC).

Glicólisis

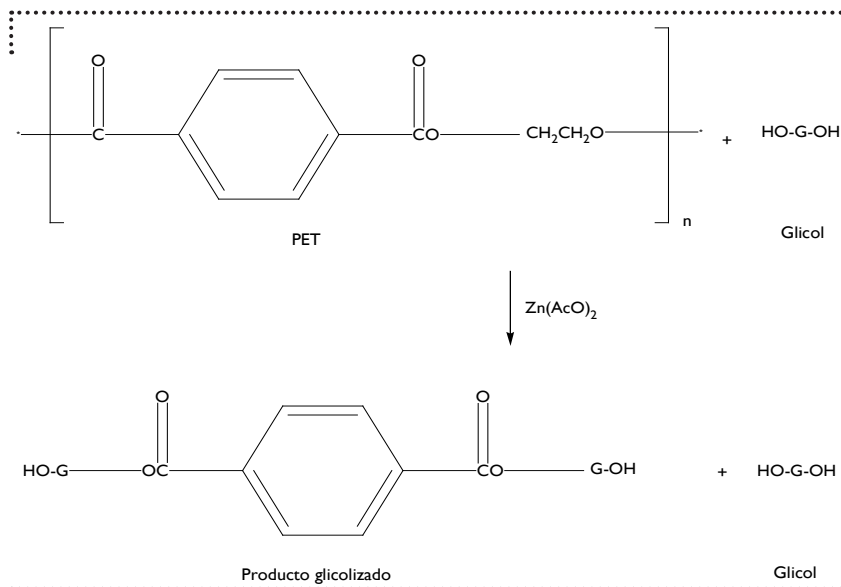


Fig. 9. Reacción de glicólisis del PET.

PRODUCTOS GLICOLIZADOS DEL PET DE DESECHO, GRADO BOTELLA			
MOLÉCULA BASE	GLICOL	ESTRUCTURA	PRODUCTO GLICOLIZADO
<p>ÁCIDO TEREFALICO (ACT)</p>	ETILENGLICOL (EG)		EG-ACT-EG
	PROPILENGLICOL (PG)		PG-ACT-PG
			PG-ACT-EG
	DIETILENGLICOL (DEG)		EG-ACT-EG
			DEG-ACT-DEG
			DEG-ACT-EG
			EG-ACT-EG

Tabla 7. Glicoles usados en la glicólisis del PET.

Síntesis del poliéster insaturado lineal (PU)

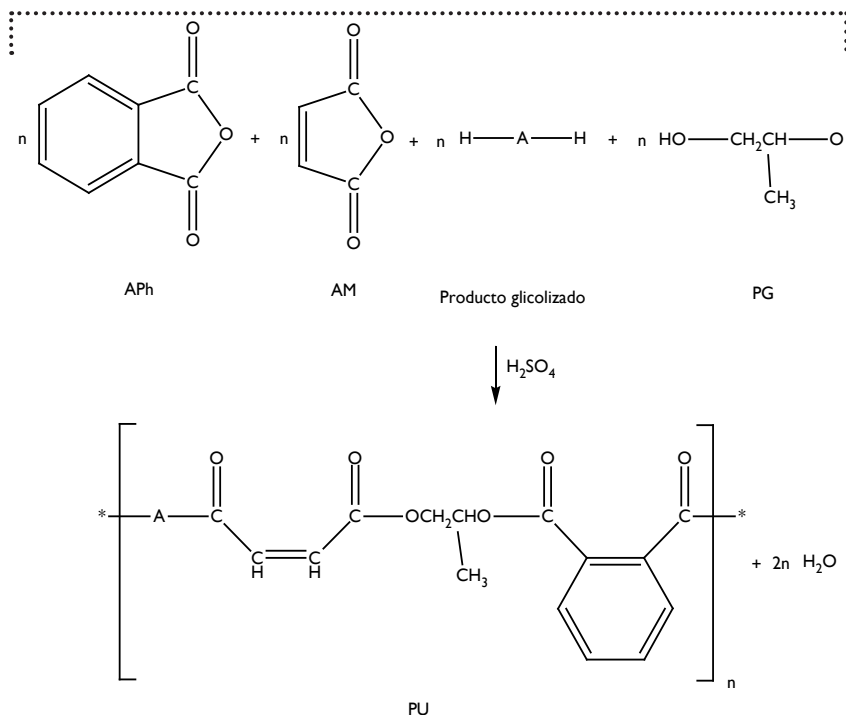


Fig. 10. Síntesis del poliéster insaturado lineal (PU).

POLIESTERES INSATURADOS LINEALES SINTETIZADOS		
PRODUCTO GLICOLIZADO	REACTIVOS ADICIONADOS	PU SINTETIZADO
DEG	AM + AF + PG	PU 0
EG-ACT-EG	AM + AF + PG	PU 1
PG-ACT-PG	AM + AF + PG	PU 2
PG-ACT-EG		
EG-ACT-EG		
DEG-ACT-DEG	AM + AF + PG	PU 3
DEG-ACT-EG		
EG-ACT-EG		

Tabla 8. PU sintetizados.

Síntesis del poliéster insaturado lineal (PU)

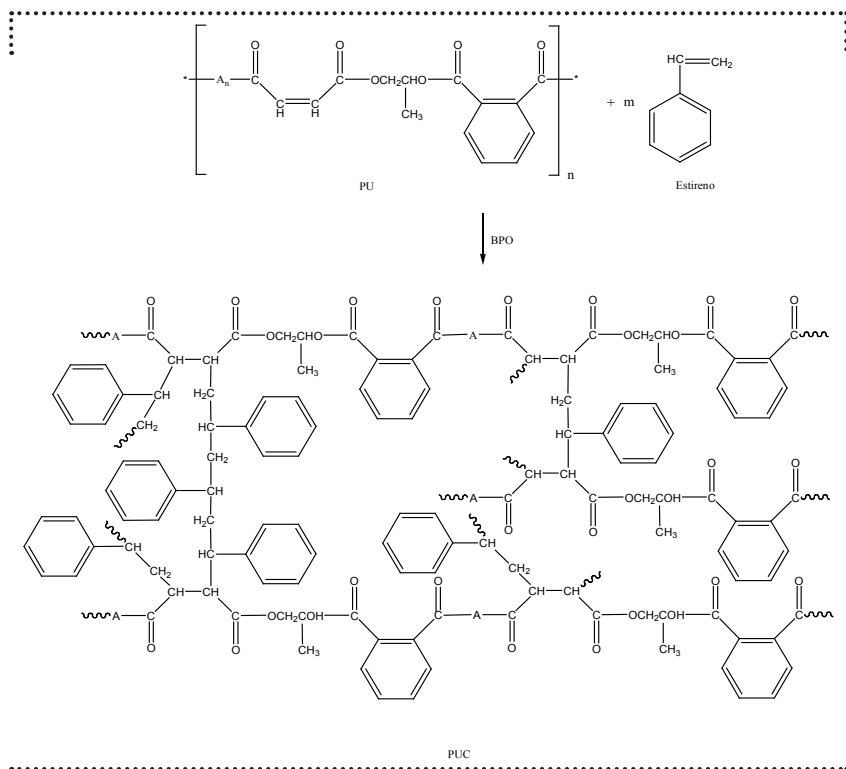


Fig. 9. Síntesis del polímero entrecruzado (PUC).

POLÍMEROS ENTRECruzADOS (PUC) SINTETIZADOS	
POLIÉSTER INSATURADO LINEAL (PU)	POLÍMERO ENTRECruzADO (PUC)
PU 0	PUC 0
PU 1	PUC 1
PU 2	PUC 2
PU 3	PUC 3

Tabla 9. PUC sintetizados.

3.d. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

Glicólisis del PET.

En un matraz bola de 25 mL, se adicionan 5g de PET de desecho, grado botella, incoloro y molido, 18 mL de EG y como catalizador el acetato de zinc al 0.5% en peso. Se pone a reflujo con agitación magnética, a la temperatura de ebullición de la mezcla por una hora y media, en una parrilla eléctrica. Al terminar se filtra en caliente para retirar el PET que no se depolimerizó y en la filtrado se tiene BHET y EG, la cual se deja enfriar para después filtrar al vacío y separar el BHET.

Esta reacción se repitió haciendo el mismo procedimiento, pero con la diferencia, que para la glicólisis del PET de desecho grado botella se usaron dos glicoles diferentes, el PG y el DEG, porque los PU que se sintetizan con BHET no son compatibles con el estireno, lo que se reporta en el trabajo de Halacheva.²⁹ Por lo que en cada reacción de glicólisis se obtienen diferentes productos, los cuales son llamados glicolizados.

Al final se encontró en la literatura el trabajo de Chen,³⁰ en el cual se estudian las variables que controlan el rendimiento de la glicólisis, para ciertas condiciones se puede tener un rendimiento muy alto, casi del 100%.³⁰

Purificación del BHET.

La masa obtenida de la glicólisis del PET se solubilizó en agua, en la primera fase con una relación en peso de 2 a 5, en la segunda fase con una relación en peso de 6 a 8, para eliminar el EG y oligómeros, finalmente obtener el BHET PURO.

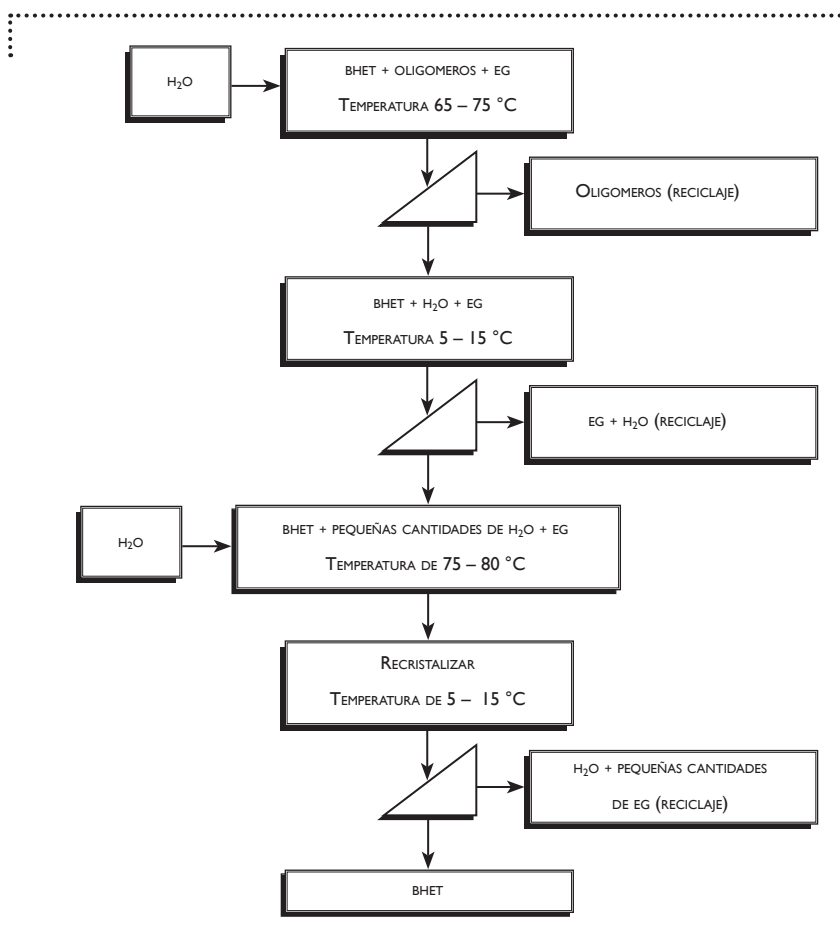


Fig. 12. Diagrama de purificación del BHET.

*Síntesis del poliéster insaturado (PU).*³¹

Primero se sintetizó un blanco usando el siguiente procedimiento. En un matraz de dos bocas, con un termómetro y un condensador, se adicionaron 7.61g (0.05 mol) de AF, 4.9g (0.05 mol) de AM, 4.1g (0.043 mol) de DEG y 4.41g (0.058 mol) de PG. Se pone agitación magnética y se pone a calentar durante tres horas, usando una parrilla eléctrica. Para destilar el agua, obteniéndose aproximadamente 1.5 mL, se adaptó un sistema de destilación a presión reducida, para extraer el agua. Finalmente, se deja que su temperatura disminuya hasta 100 °C y se le agregan 12.5 mL de estireno con hidroquinona para evitar que empiece a polimerizar, se disuelve perfectamente y se vacía en un molde.

Se sintetizan las resinas de poliéster insaturado, en lugar del DEG se usan los productos glicolizados obtenidos de la glicólisis del PET de desecho, grado botella, la síntesis de los PU se hace con las mismas relaciones molares y cantidades de reactivos que fueron descritos en la técnica.

*Curado del polímero entrecruzado (PUC).*³¹

La resina de poliéster insaturado que se encuentra disuelta en estireno con hidroquinona (inhibidor), se pone en un molde (lata de aluminio), y se agrega el BPO para iniciar la polimerización. Esta reacción de polimerización para obtener el polímero entrecruzado, va vía radicales libres y se conoce como curado. El curado del polímero se realiza a temperatura ambiente y se deja hasta que polimerice.

Glicólisis del PET hasta el curado del PUC.

En esta parte experimental se tenía como objetivo realizar todo el proceso completo, partiendo como se indica del PET hasta el PUC, para lo cual se realizó la glicólisis del PET de desecho, grado botella, con un control de la estequiometría para obtener la cantidad necesaria de EG y no un exceso para la fase del poliéster insaturado (PU).

En un matraz bola de 25 mL se agregan 7g de PET de desecho, grado botella, incoloro y molido, 4.2 mL de EG y el acetato de zinc como catalizador al 0.5 % peso. A la hora y media de reacción, la mezcla se filtra en caliente para eliminar el PET sin depolimerizar y los oligomeros de alto peso molecular, dejando el BHET, oligomeros de bajo peso molecular y un poco de EG. Para la síntesis del PU, se adiciona al matraz bola de 25 mL 7.61g de AM, 4.9g de AF y 4.41g de PG. Se pone a reflujo y para eliminar el agua que se produce durante la reacción, se pone un sistema de destilación a presión reducida y una columna vigreux, el sistema se mantiene a esas condiciones hasta que se destile 1.5 mL de agua. Finalmente, se disuelve la resina de poliéster insaturado en 12.5 mL de estireno con hidroquinona. Para el curado del polímero entrecruzado (PUC), se vacía la mezcla de reacción en un molde y se le agrega el iniciador (BPO). Se deja polimerizar a temperatura ambiente. A continuación se muestra un diagrama.

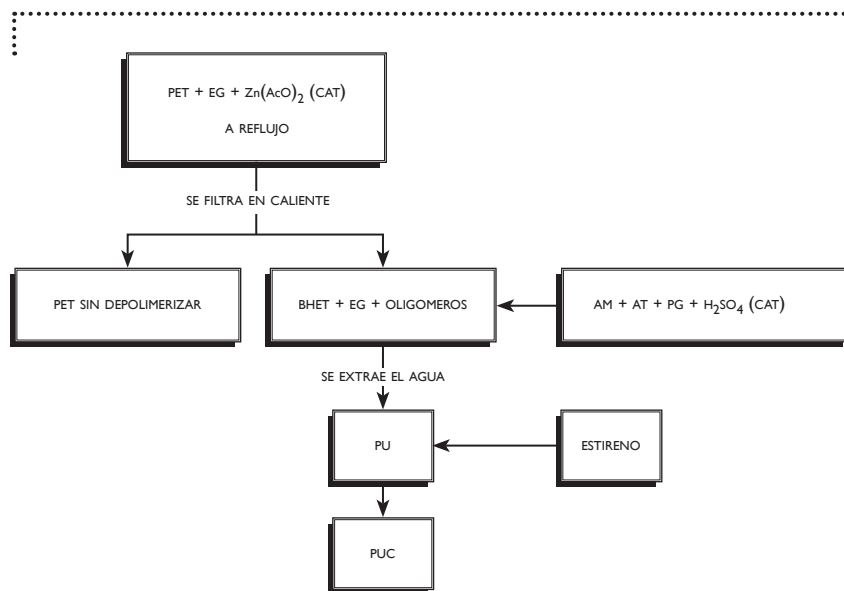


Fig. 13. Diagrama de la glicólisis del PET hasta el PUC.



Capítulo IV

Resultados y Discusión

4.a. INTRODUCCIÓN.

Como puede observarse el trabajo experimental que se realizó en esta tesis, se dividió en cinco partes:

Glicólisis del PET con etilenglicol, para obtener las condiciones experimentales óptimas: el mejor rendimiento en el mínimo de tiempo.

Glicólisis del PET con propilenglicol y con dietilenglicol, con el fin de que el poliésterinsaturado (PU), que se obtenía, fuera soluble en estireno.

La reacción de esterificación se hizo con cada uno de los productos de la glicólisis, adicionándoles: anhídrido ftálico, anhídrido maleico y propilenglicol para obtener el poliéster insaturado.

Curado del poliéster insaturado con estireno y peróxido de benzoílo, para obtener el poliéster entrecruzado

La reacción de esterificación y de curado, se hizo al mismo tiempo que un blanco, esto es un poliéster insaturado el cual no tenía PET reciclado, sino que todos los reactivos utilizados eran nuevos. Esta reacción se hizo con el fin de ir comparando los resultados obtenidos en cada paso con el poliéster insaturado, obtenido a partir de PET reciclado.

4.b. GLICÓLISIS DEL PET PARA OBTENER EL BHET.

Se realizó la reacción de glicólisis del PET con etilenglicol, obteniéndose como producto el BHET. El rango en el que fundió el BHET fue de [103-106] °C, esto nos dice que nuestro producto se encuentra puro y se compara en el reportado en la literatura (véase la tabla 10, pág. 54). Además de los espectros de IR, ^1H y ^{13}C , se encuentran reportados en la literatura. Se presentan en la tabla 10 en forma comparativa, las condiciones de reacción reportadas en el trabajo de Abdel-Azim²⁷ y las adaptaciones que se le hicieron a la técnica, para realizar esta reacción con el PET de desecho, grado botella, en el laboratorio de enseñanza experimental.

La reacción de glicólisis fue realizada con tres glicoles diferentes: dietilenglicol, etilenglicol y propilenglicol, (DEG, EG y PG), sin cambiar las condiciones de reacción.

En la glicólisis del PET de desecho, grado botella, se empieza a tomar el tiempo de reacción cuando comienza el reflujo. Se observa que la reacción se lleva a cabo, porque las hojuelas de PET van desapareciendo. Se realizó la reacción variando el tiempo y la relación PET:EG. Se observó que a la hora y media de reflujo se alcanza el mejor rendimiento, separándose por filtración, aproximadamente el 15% del PET sin depolimerizar, muy posiblemente porque la mezcla se satura. Las condiciones de reacción óptimas encontradas para la glicólisis del PET son las siguientes: poner a reflujo por 1.5 hr con una relación PET:EG de 1:16 en moles. Este resultado concuerda con los resultados que aparecen en el trabajo de Chen.³⁰

Tomando en consideración el trabajo de Abdel-Azim²⁷, que nos dice, que el poliéster insaturado (PI) obtenido con EG es insoluble en estireno. en esto se base a esto se hizo la glicólisis con propilenglicol y dietilenglicol.

GLICÓLISIS DEL PET		
	TRABAJO DE ABDEL-AZIM ²⁷	ADAPTACIÓN PARA EL LABORATORIO DE ENSEÑANZA EXPERIMENTAL
MATERIA PRIMA	PET DE DESECHO, GRADO TEXTIL	PET DE DESECHO, GRADO BOTELLA
GLICOL	DEG + PG. LA RELACIÓN EN PESO DE LA MEZCLA FUE VARIANDO EL PG DE 1.0 HASTA 0.35	1: EG 2: PG 3: DEG
PET:GLICOL	RELACIÓN PESO DEL GLICOL CON LA UNIDAD REPETITIVA DEL PET, DEL 65 AL 35%	RELACIÓN MOLAR DE LA UNIDAD REPETITIVA DEL PET CON EL GLICOL 1:16
CATALIZADOR	ACETATO DE MANGANESO	ACETATO DE ZINC
ATMÓSFERA	INERTE N ₂ A LA T ₁	PET DE DESECHO, GRADO BOTELLA
TEMPERATURA [°C]	T ₁ = 200 A REFLUJO T ₂ = 210 – 230 T ₃ = 100 T ₄ = AMBIENTE	T ₁ = 197 A REFLUJO T ₂ = 188 A REFLUJO T ₃ = 242 A REFLUJO
θ [hr]	θ ₁ = 4 θ ₂ = 3 θ ₃ = 1	θ _{1,2,3} = 1.5
PRODUCTO	VARIEDAD DE PRODUCTOS GLICOLIZADOS	1 = BHET 2,3 = VARIEDAD DE PRODUCTOS GLICOLIZADOS
RENDIMIENTO	NO VIENE REPORTADO	1, 2, 3 = 85%
PUNTO DE FUSIÓN [°C]	NO VIENE REPORTADO	1 = TEÓRICO: 105 * 1 = EXPERIMENTAL: 103-106 *

Tabla 10 . Adaptaciones en la glicólisis.

Abreviaturas de los compuestos: BHET (bis(2-hidroxietil) tereftalato), DEG (diethylenglicol), EG (etilenglicol), N₂ (nitrógeno), PET (polietilentereftalato), PG (propilenglicol).

*: solo se midió el producto de la glicólisis con EG, porque es el único que esta reportado en la literatura.

Caracterización.

El BHET, fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética protónica (^1H) y de carbono 13 (^{13}C).

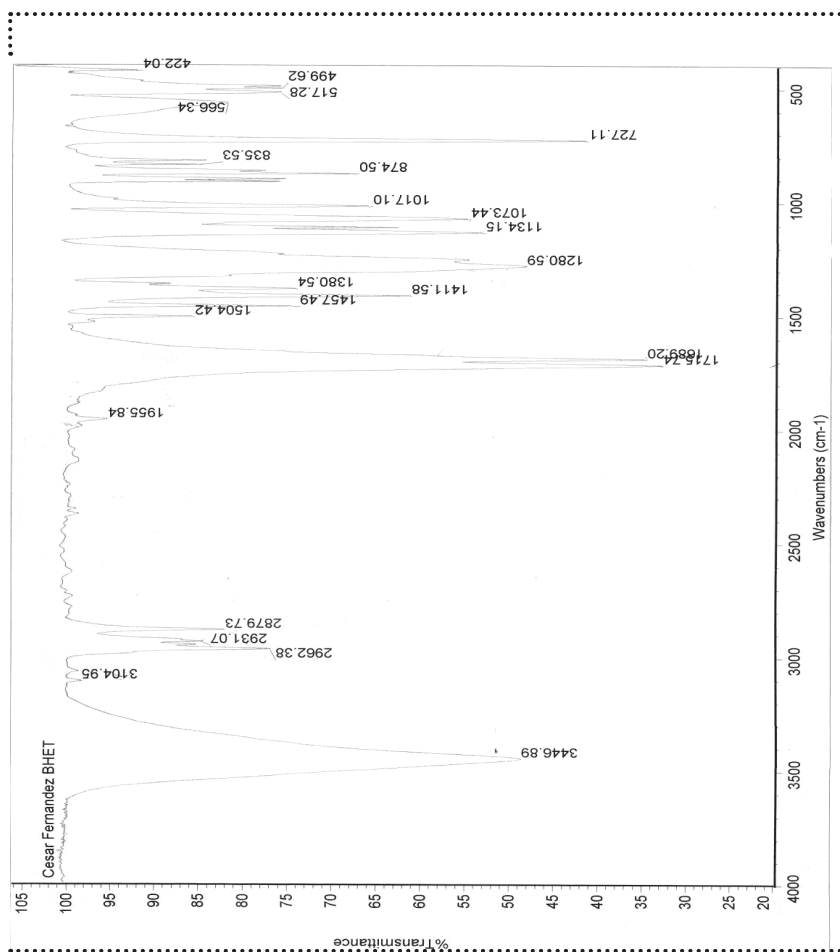


Fig. 14. IR del BHET.

En el espectro de IR se observan las siguientes señales de 3150-3500, 2879-2962, 1715, 1504 y 1105 cm^{-1} son debidas por los grupos -OH, -CH₂, C=O, grupo aromático y C-O de estiramiento, respectivamente. Las cuales son muy parecidas a las reportadas en el trabajo de Chen³⁰. En el espectro de la literatura (véase A.2., pag. 86) la señal del -OH sale más cercana al 3000 cm^{-1} y en el experimental, la señal esta más cercana al 3500 cm^{-1} , en el trabajo de Chen³⁰ explican que esto se debe a que el enlace en el hidrogeno es más fuerte entre las moléculas del BHET de la literatura, que al BHET experimental, con esto explican que se obtienen dimeros o trímeros.

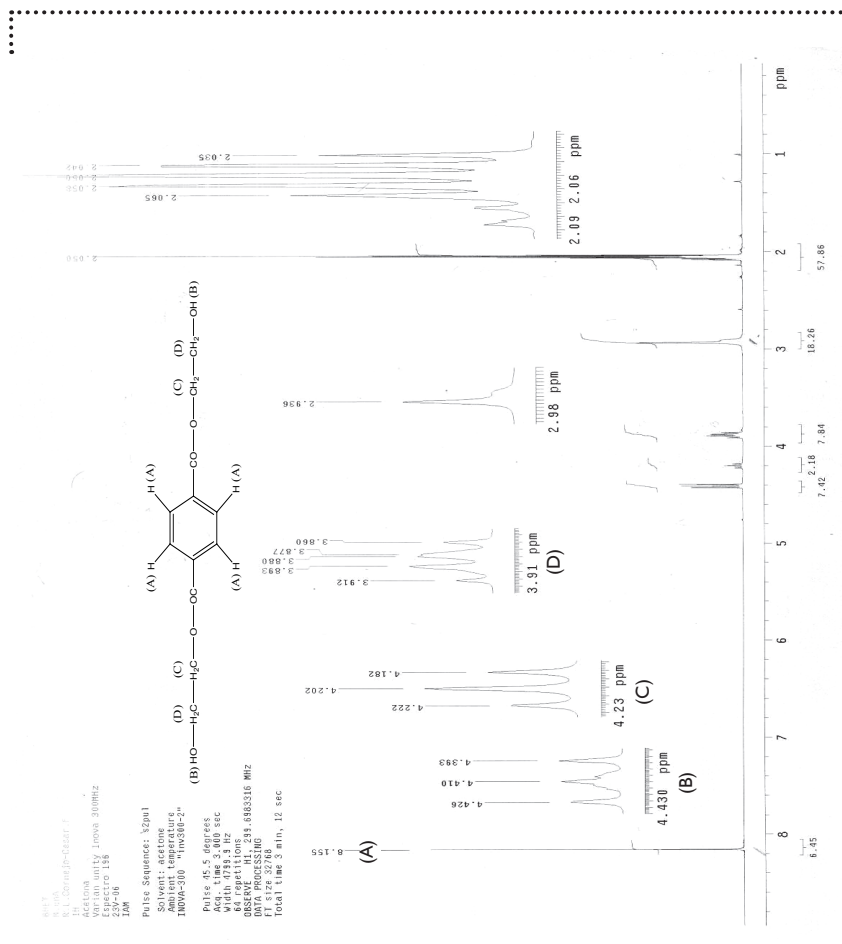


Fig. 15. RMN ¹H del BHET.

Para el espectro usamos como disolvente acetona. En el espectro se tienen 6 señales, lo que nos indica que tenemos 6 grupos diferentes de hidrógeno. De los cuales uno corresponde a la acetona (2.09 ppm). Pero el BHET solo tiene 4 hidrógenos equivalentes, por lo que una señal debe ser una impureza. Usando el software ACDLabs se calculo el desplazamiento químico para el BHET y el EG, en 2.98 ppm aparecen los hidrógenos del metileno de la molécula de EG.

En el espectro se observan los siguientes desplazamientos químicos: 8.15 (A), 4.43 (B), 4.23 (C) y 3.91 (D) ppm, de acuerdo al espectro del AIST³⁶ para el BHET (véase A.2., pag. 87), sabemos que el primer desplazamiento químico corresponde a los hidrógenos del grupo aromático, el segundo desplazamiento químico corresponde al hidrogeno que se encuentra unido al oxigeno, el tercer desplazamiento químico corresponde a los hidrogenos del metileno vecinos al grupo carbonilo y el cuarto desplazamiento químico corresponde a los hidrogenos del metileno vecinos al oxigeno. El único desplazamiento químico que presenta una variación grande con respecto al reportado en el AIST,³⁶ es el desplazamiento químico en 4.43 ppm (B), que debería salir en 4.93 ppm. Suponemos que esto es provocado por el desplazamiento químico del protón unido al oxigeno en la molécula del EG, que interacciona con el desplazamiento químico del protón unido al oxigeno en la molécula del BHET. Porque los ambientes químicos para estos protones que se encuentran unidos a un oxigeno son muy parecidos, sus vecinos en alfa y beta son los mismos ambientes, para el vecino en la posición gama varia un poco. Para la molécula de EG el vecino en gama es un oxigeno y ya no se tiene vecino en delta, pero para la molécula del BHET el vecino en gama también es un oxigeno que forma parte del grupo éster. Por esta razón los desplazamientos químicos salen en el mismo lugar.

En algunos desplazamientos aparecen las señales juntas y esto se debe por los acoplamientos del protón con sus protones vecinos. En 4.23 ppm aparece un triplete debido al acoplamiento de los protones unidos al grupo éster. En 3.91 ppm se presenta un multiplete debido al acoplamiento por los protones del metileno con el grupo hidroxilo. también aparece el desplazamiento químico del protón que esta unido a un oxígeno, pero en el glicol. En 8.15 ppm se muestra un singulete correspondiente a los protones del anillo aromático, que no tienen acoplamiento. En 4.43 ppm se observa un triplete en 4.43 ppm debido acoplamiento al protón del grupo hidroxilo, pero no hay que olvidar que es de la molécula del EG y del BHET. En 2.98, no nos interesa. Por último, en 2.06 ppm aparece el acoplamiento del disolvente, que fue la acetona.

Con la resonancia magnética de protón de acuerdo a las intensidades de las señales se sabe la proporción de los hidrógenos, para el caso del BHET, se debería tener la señal del protón del grupo aromático 4 veces más intensa que la señal del protón que esta unido al oxígeno y dos veces mayor a la señal de los hidrógenos de los metilenos, pero en nuestro espectro no aparece, esto a de ser provocado por la impureza (EG) que tiene esta metiendo interferencia.

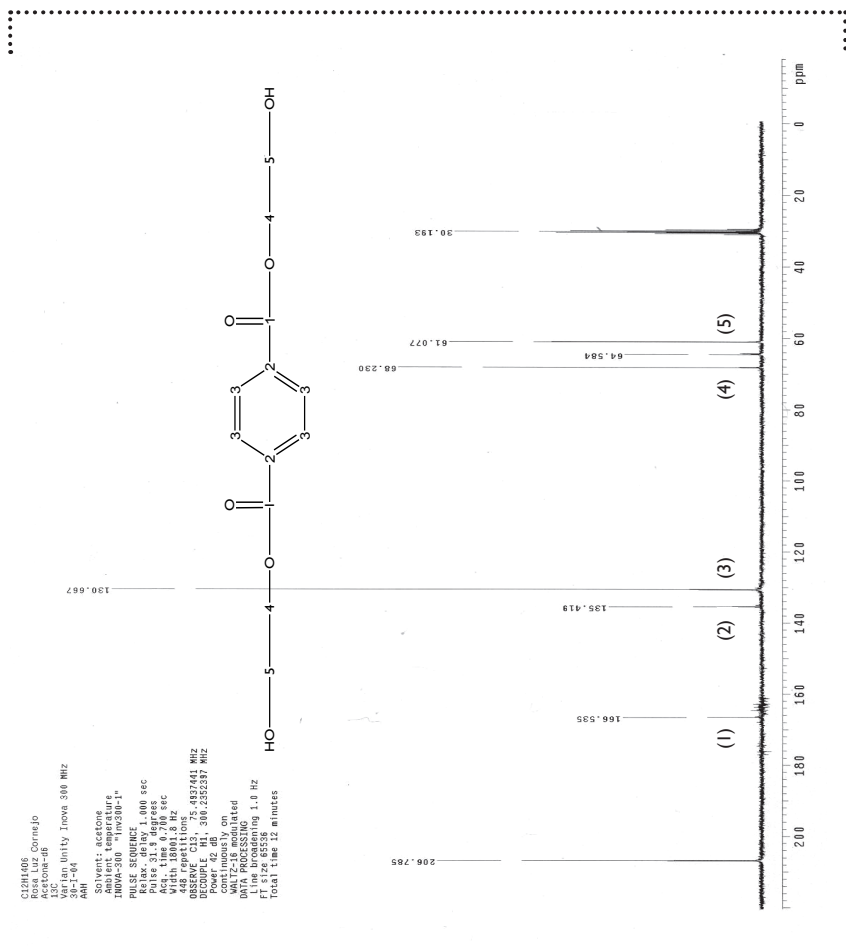


Fig. I6. RMN ¹³C del BHET.

En el espectro se tienen 8 señales, lo que corresponde a 8 grupos de carbonos diferentes, dos corresponden a la acetona (206.78 y 30.19 ppm), Pero el BHET tiene 5, una señal debe ser a una impureza. Usando el software ACDLabs para el BHET y EG, el carbono equivalente del EG aparece en 64.58 ppm.

Las 5 señales restantes nos dicen que dos corresponden a grupos alifáticos unidos a base de oxígeno, una al carbonilo y dos correspondientes al grupo aromático que esta para substituido con substituyentes idénticos. Los desplazamientos químicos son 165.132, 133.81, 129.42, 66.94 y 59.04 ppm, de acuerdo al espectro del AIST36 (véase A.2., pag. 88), sabemos que los desplazamientos químicos son provocados por los siguientes tipos de carbonos (1) carbonilo, (2) al carbono cuaternario del grupo aromático, (3) al carbono terciario del grupo aromático, (4) al carbono del metileno que esta unido al $-\text{COO}$ y finalmente (5) al carbono el metileno unido al grupo $-\text{OH}$.

4.c. SÍNTESIS DEL POLIÉSTER INSATURADO (PU).

En un principio se usó la técnica que viene reportada en el trabajo de Andel-Azim²⁷ para sintetizar el poliéster insaturado (PU), el cual se obtiene partiendo del producto de la glicólisis (glicolizado) más anhídrido maleico (AM) y ácido sebásico. Para sintetizar el PU, se usó como producto glicolizado el BHET al cual se le agregó AM, en una relación; 1:0.1. Al término de la reacción no se obtuvo un resultado favorable, porque se formaron dos fases.

Usando el trabajo de Karayannidis³¹ se logra sintetizar el PU sin que se formaran dos fases. En la siguiente tabla 11, se hace una comparación entre las condiciones de reacción del trabajo de Karayannidis³¹ y las adaptaciones que se hicieron a la técnica, para realizar la síntesis del PU en un laboratorio de enseñanza experimental.

Se sintetizó un blanco, como se indica en la literatura, el cual fue usado como referencia. El blanco es sintetizado a partir de materias primas que no provienen del PET reciclado, las sustancias usadas fueron: el DEG, el PG, el AF y el AM. Para los demás PU sintetizados, se substituyó el DEG por el producto que se obtiene de la glicólisis del PET.

Finalmente, podemos decir que los PU se pueden sintetizar a partir de los productos obtenidos en la glicólisis del PET de desecho, grado botella, debido a que al ser caracterizados y comparados con el blanco, los resultados eran semejantes.

En tabla 11 se hace una comparación de la técnica descrita en el trabajo de Karayannidis³¹ y las adaptaciones que le hicimos para realizar en un laboratorio de enseñanza experimental.

SÍNTESIS DEL POLIÉSTER INSATURADO (PU)		
	TRABAJO DE KARAYANNIDIS ³¹	ADAPTACIÓN PARA EL LABORATORIO DE ENSEÑANZA EXPERIMENTAL
MATERIAL	REACTOR DE 3 BOCAS CON UNA CALDERA DE RESINA EQUIPADO CON AGITACIÓN MECÁNICA, TERMÓMETRO, CONDENSADOR Y UN DESTILADOR COLECTOR CALIBRADO	MATRAZ BOLA DE FONDO PLANO DE DOS BOCAS, CALENTADO CON UNA PARRILLA ELÉCTRICA Y AGITACIÓN MAGNÉTICA. TERMÓMETRO, CONDENSADOR Y EQUIPO DE PRESIÓN REDUCIDA CON DESTILADOR COLECTOR
CONDICIONES	EL REACTOR FUE PURGADO POR 15 MINUTOS CON ARGÓN ANTES DE QUE SE ENCENDIERA EL CALENTAMIENTO	TODO SE REALIZÓ BAJO CONDICIONES ATMOSFÉRICAS
REACTIVOS	0.5 MOL DE AF 0.5 MOL DE AM 0.43 MOL DE DEG 0.58 MOL DE PG	0.05 MOL DE AF 0.05 MOL DE AM 0.043 MOL DE DEG 0.058 MOL DE PG
ATMÓSFERA	INERTE DE Ar A LA T.	AMBIENTE
TEMPERATURA [°C]	T _i = 200 A REFLUJO T _r = 90 – 100	T _i = 40 – 100 A REFLUJO Y PRESIÓN REDUCIDA T _r = 90 – 100 SIN PRESIÓN REDUCIDA
θ [hr]	θ _i = 9 θ _r = NECESARIO	θ _i = 2.5 θ _r = NECESARIO
AGUA COLECTADA [mL]	15	1.5
ESTIRENO AGREGADO [mL]	125	1.25
HIDROQUINONA AGREGADA [mg]	15	1.5

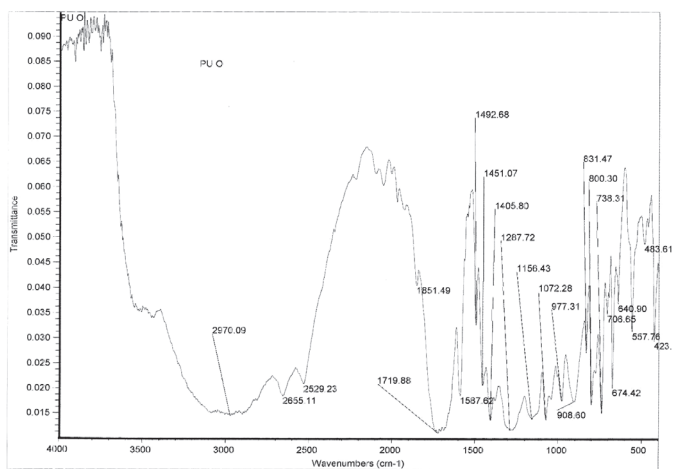
Tabla 11. Adaptaciones en la síntesis del PU.

Abreviaturas de los compuestos: AM (anhídrido maleico), AF (anhídrido ftálico), DEG (diétilenglicol), PG (propilenglicol) y PU (poliéster insaturado lineal).

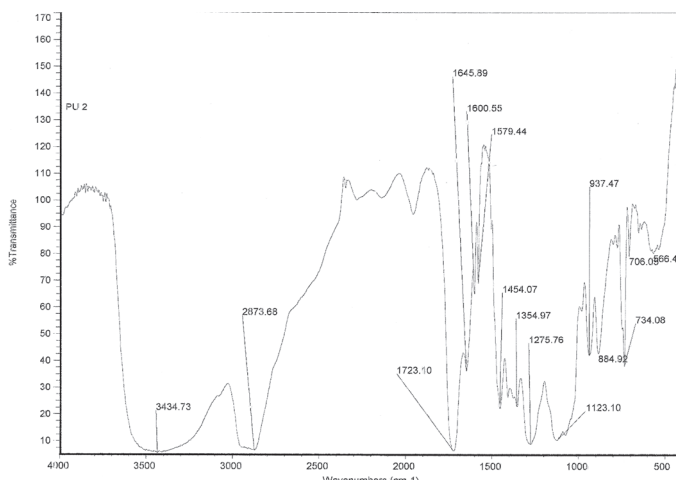
Nota, la misma técnica fue utilizada para sintetizar las resinas de PU, pero en vez de usar el DEG, se usaron los productos obtenidos de la glicólisis con propilenglicol y etilenglicol, conservando la misma relación molar entre los reactivos.

Caracterización.

Los PU sintetizados fueron caracterizados por medio de la espectroscopia de infrarrojo (IR).

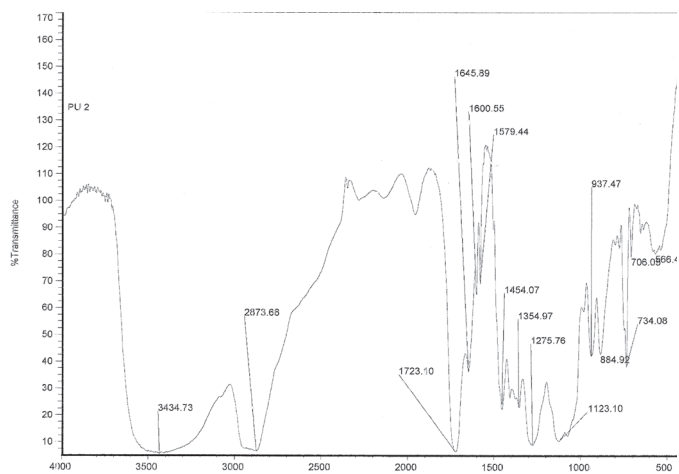


a. IR del PU 0.

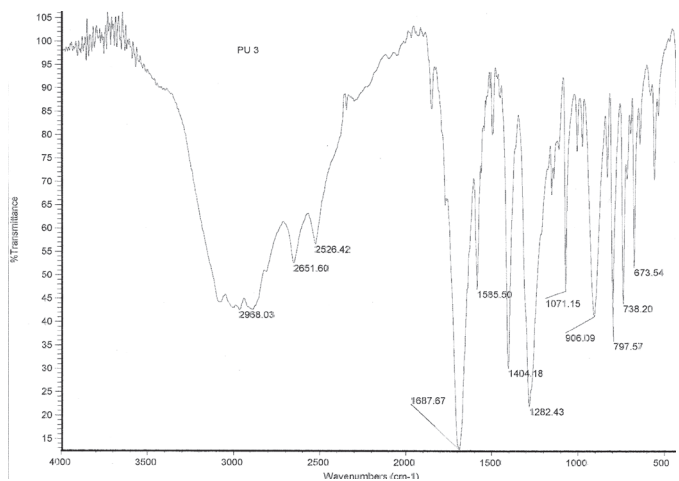


b. IR del PU 1.

Fig. 17. IR de los PU.



c. IR del PU 2.



d. IR del PU 3.

Fig. 17. IR de los PU.

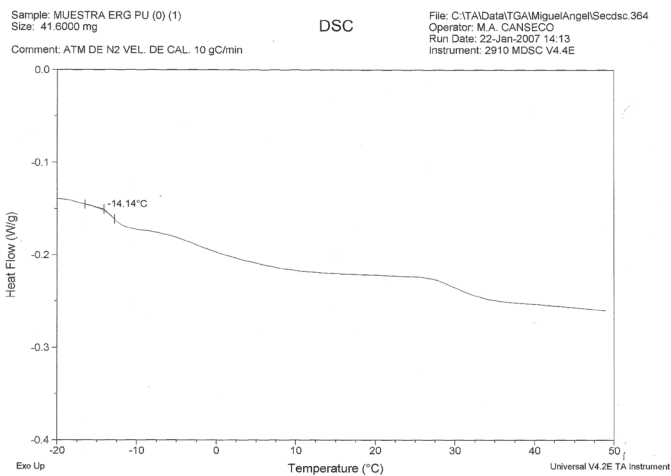
Los espectros de los poliésteres insaturados (PU) deben tener las mismas señales que el BHET, porque tienen los mismos grupos funcionales 3000-3500, 2850-3000, 1720, 1503 y 1100 cm^{-1} , las cuales son debidas por los grupos $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $\text{C}=\text{O}$, grupo aromático y $\text{C}-\text{O}$ de estiramiento.³⁰ La única diferencia es el doble enlace en el PU, el cual aparece en 1675 o 1660 cm^{-1} , dependiendo de su configuración en el espacio, *cis* o *trans*.

En la figura 17.a no se observa muy bien definidas las señales del $-\text{OH}$ y del $-\text{CH}_2$, el $\text{C}=\text{O}$ aparece en 1719 cm^{-1} , no se distingue la señal del grupo aromático, la región donde debería aparecer la señal del $\text{C}=\text{C}$, que es una banda ancha y la señal de la señal del $\text{C}-\text{O}$ no se observan en el espectro. En la figura 17.b no se alcanzan a distinguir las señales debidas a los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{CH}_2$, el $\text{C}=\text{O}$ aparece en 1718 cm^{-1} , no se distingue la señal del grupo aromático, en la región donde debería aparecer el $\text{C}=\text{C}$ esta una banda ancha y la señal del $\text{C}-\text{O}$ no se observa en el espectro. En la figura 17.c se distingue las señales del grupo $-\text{OH}$ que aparece en 3000-3500 cm^{-1} y el $-\text{CH}_2$ en 2873-3000 cm^{-1} , el $\text{C}=\text{O}$ aparece en 1723 cm^{-1} , no se distingue la señal del grupo aromático, finalmente en la región donde debería aparecer el $\text{C}=\text{C}$ esta una banda y la señal del $\text{C}-\text{O}$ no se observa en el espectro. En la figura 17.d la señal del $-\text{OH}$ se ve en la región del 3000-3500 cm^{-1} , la cual se ve muy cercana al 3000 cm^{-1} , el $-\text{CH}_2$ no se observa en el espectro, el $\text{C}=\text{O}$ aparece en 1687 cm^{-1} , pero eso corresponde a un carbonilo unido a un cloro, lo cual no puede ser, no se distingue la señal del grupo aromático, finalmente en la región donde debería aparecer el $\text{C}=\text{C}$ esta una banda y la señal del $\text{C}-\text{O}$ no se observa en el espectro.

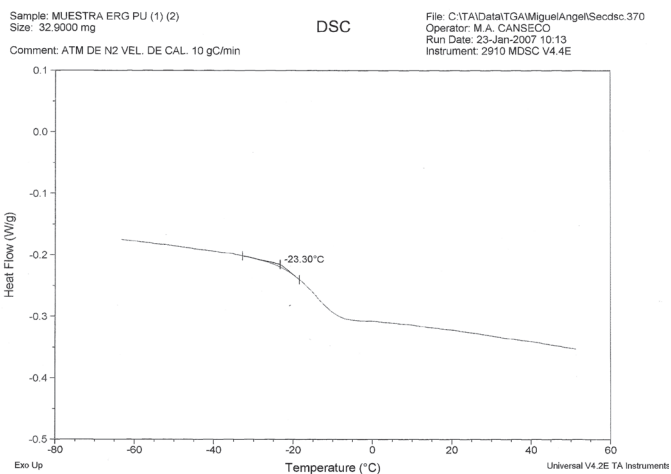
La información que nos proporcionó el IR sobre los PU no fue suficiente para corroborar que se obtuvo el producto deseado, esto se debe a que la muestra no se purificó y lo que quedó sin reaccionar, debe de estar interfiriendo en el espectro y cubriendo las señales que nos interesan.

Propiedades térmicas de los PU.

Las propiedades térmicas de los PU se determinaron por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA).

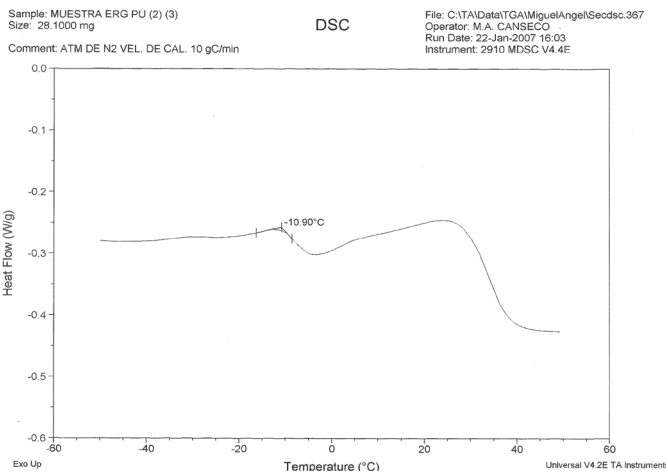


a. DSC del PU 0.

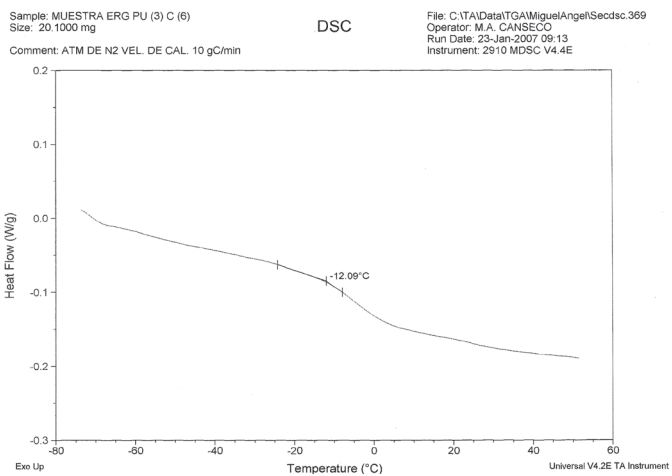


b. DSC del PU I.

Fig. I8. DSC de los PU.



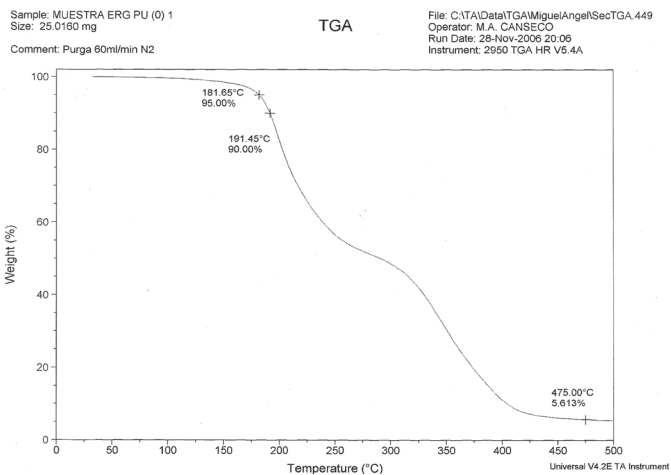
c. DSC del PU 2.



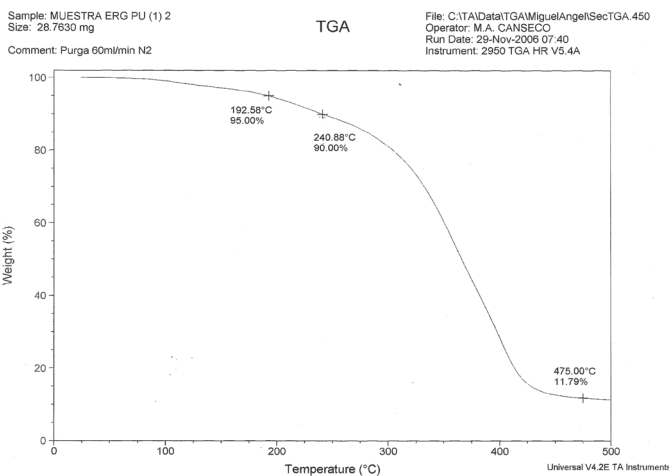
d. DSC del PU 3.

Fig. I8. DSC de los PU.

De las gráficas de DSC para los PU se obtienen los siguientes resultados, para el PU 0 la Tg es de $-14.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, para el PU 1 la Tg es de $-23.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, para el PU 2 es de $-10.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ y para el PU 3 es de $-12.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto nos dice que el polímero insaturado lineal sintetizado es flexible porque estamos por encima de su Tg. Pero también podemos ver que entre la figura 18.a y la figura 18.d las Tg son muy parecidas, como se mencionó con anterioridad, en la sección 3.c la síntesis de los PU. Para el PU 0 se usa el DEG y para el PU 3 se usa el producto glicolizado proveniente de la glicólisis del PET con DEG, se puede ver es que al haber agregado el ácido tereftálico al DEG, no repercute en la Tg, lo que importa es la longitud del glicol y también si está sustituido, porque el PU que tuvo mayor Tg, fue el PU 2 que proviene de la glicólisis del PET con PG.

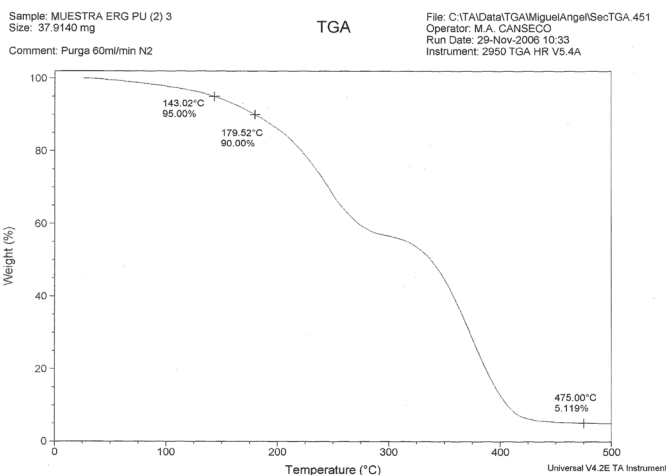


a. TGA del PU 0.

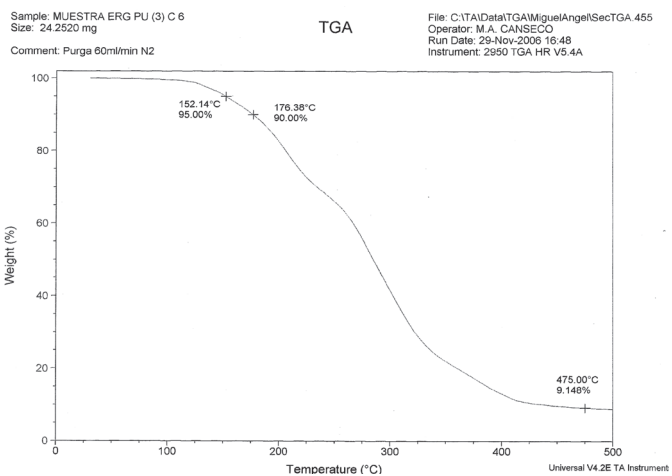


b. DSC del PU 3.

Fig. 19. TGA de los PU.



c.TGA del PU 2.



d.TGA del PU 3.

Fig. 19. TGA de los PU.

Se observa que en casi todos los PU sufren una degradación térmica a partir de los 130 °C hasta los 400 °C. Pero para el PU 0 la degradación térmica empieza en 150 °C y termina también en los 400 °C. Otro dato importante es la T_{10} , que es la temperatura a la cual el 10 % del polímero se ha degradado, para el PU 0 es de 191.4 °C, para el PU 1 es de 240.8 °C, para el PU 2 es de 179.5 °C y para PU 3 es de 176.3 °C. Y también el remanente que cada uno dejó a la temperatura de 475 °C, para el PU 0 fue de 5.6%, para el PU 1 fue de 11.7%, para el PU 2 fue de 5.1 % y para el PU 3 fue de 9.1 %. El PU con mayor estabilidad térmica fue el PU 1. También se observa que al aumentar la cadena del glicol disminuye la estabilidad del PU, a excepción del PU 0, que es el blanco y que tuvo menor estabilidad térmica que el PU 1.

Peso molecular promedio de los PU.

Para determinar el peso molecular promedio de los PU sintetizados, se les hizo una cromatografía de permeación en gel (GPC), usando tetrahidrofurano (THF) como eluyente a una velocidad de flujo de 0.5 mL/min y una temperatura de 35 °C. Se realizaron dos curvas de calibración por separado a las condiciones anteriormente descritas, utilizando estándares de poliestireno y polimetilmetacrilato. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

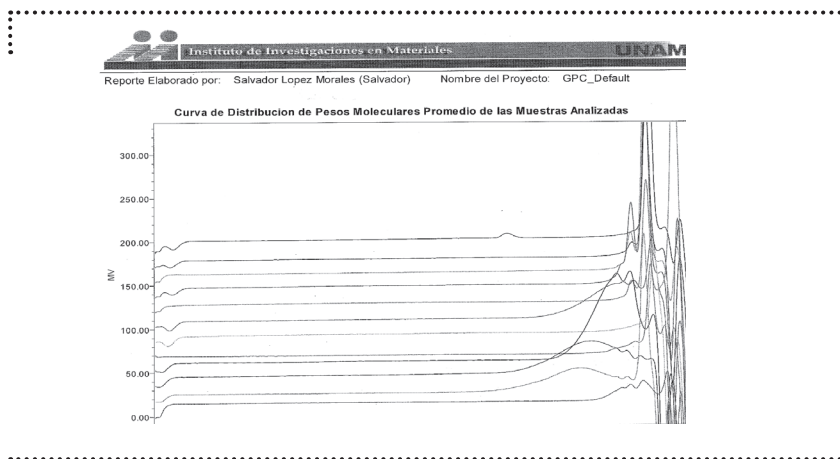


Fig. 20. Resultados del GPC para los PU.

Resultados de las Muestras Analizadas en GPC

	Nombre Muestra	Iny.	Tiempo de Retencion (min)	Mn	Mw	MP	Mz	PDI	Vial
1	ErnestoGDE	1	13.730	131	148		171	1.128	13
2	ErnestoPU (0)	1	11.917	654	2124	949	5474	3.248	2
3	ErnestoPU (1)	1	12.152	421	1163	627	2501	2.761	3
4	ErnestoPU (2)	1	12.982	204	334	112	584	1.643	4
5	ErnestoPU (3)	1	13.510						5

Tabla 18. Resultados del GPC para los PU.

En los resultados obtenidos del GPC se observa que el peso molecular de los PU no es muy grande, lo cual es el resultado que esperábamos, porque sintetizamos una resina y no queremos un PU con un elevado peso molecular. El Mw para el PU 0 fue de 2124, que al dividir Mw entre el peso que debería tener nuestra unidad repetitiva para el PU 0 (402), sabemos que la cadena tiene $n=5$. Pero también se obtiene una polidispersión de 3.2, como es un promedio, nos dice que se tienen cadenas muy largas y otras muy cortas, que al hacer el promedio nos da el peso reportado. El Mw para el PU 1 fue de 1163, que al dividir Mw entre el peso que debería tener nuestra unidad repetitiva para el PU 1 (454), sabemos que la cadena tiene $n=2$. Pero también se obtiene una polidispersión de 2.7, como es un promedio, nos dice que se tienen cadenas muy largas y otras muy cortas, que al hacer el promedio nos da el peso reportado. Para el caso del PU 2 y el del PU 3 no se obtuvieron resultados, se recomienda repetir estas reacciones y determinar su peso molecular promedio.

Otro punto para analizar, es la diferencia que se obtuvo entre las polidispersiones del PU 0 y del PU 1. Podemos decir que en el PU 1 las cadenas del polímero se parecen más en tamaño, por el valor de polidispersión que se obtuvo, en comparación con las cadenas que se tienen en el PU 0, que se encuentran más dispersas en tamaños.

Finalmente el peso molecular es importante en las propiedades mecánicas de los polímeros. Pero los PU que se sintetizaron son un intermedio, con el cual se obtiene un polímero entrecruzado, por lo que no se necesita que tengan un elevado peso molecular.

4.d. POLÍMERO ENTRECruzADO (PUC).

Se lograron sintetizar cuatro diferentes PUC. Los PUC se curaron en recipientes metálicos que se pueden desechar, debido a que el PUC tiene una estructura rígida, se clasifica como termofijo.

Los resultados obtenidos de los PUC fueron solo cualitativos. Después de un mes de curado a temperatura ambiente, para el PUC 0 se obtuvo un polímero de color blanco y rígido. Para el PUC 1 y PUC 2, se obtuvo de color negro y menos rígido que el blanco (PUC 0). Para el PUC 3, también se obtuvo un polímero de color negro, pero fue el que tuvo menor rigidez, al interaccionar con la espátula formaban hilos y fluía lentamente.

Las variaciones se deben al tipo de glicol usado en la glicólisis del PET, al variar el tamaño del glicol esto afecta al PUC que se sintetiza.

4.e. GLICÓLISIS DEL PET HASTA EL CURADO DEL PUC.

Se trató de obtener el PUC en un proceso continuo, sin tener que purificar el BHET, para ahorrar recursos y tiempo. La reacción de glicólisis se realizó con EG y se llevó a cabo sin ningún inconveniente. En la síntesis del PU, se tuvo un problema, no se pudo extraer el agua y la mezcla de reacción se volvió muy viscosa, este fenómeno nos indica que el peso molecular del PU es muy elevado, se tuvo que parar la reacción para evitar que el PU polimerizara en el matraz. Ya no se pudo sintetizar el PUC, porque el PU obtenido estaba muy viscoso.



Capítulo V

Conclusiones y Recomendaciones

5.a. CONCLUSIONES.

Tomando en consideración los objetivos planteados para este trabajo, junto con los resultados obtenidos, se considera que todos ellos se han cumplido.

- Se encontró en la literatura la técnica para sintetizar un polímero entrecruzado, usando como materia prima los productos obtenidos de la glicólisis del PET de desecho, grado botella.
- Se adaptó la glicólisis del PET para un laboratorio de enseñanza experimental. Se depolimerizó el PET de desecho, grado botella, usando tres diferentes glicoles, etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol.
- Se encontró un método para purificar el bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) y se caracterizó el monómero.
- Se adaptó la síntesis del poliéster insaturado (PU) para un laboratorio de enseñanza experimental. Se sintetizó un blanco y tres PU a partir de los productos obtenidos de la glicólisis del PET de desecho, grado botella.
- Se sintetizó el polímero entrecruzado (PUC), el blanco PUC 0 y tres PUC a partir del PET de desecho, grado botella.

5.b. RECOMENDACIONES.

El trabajo no se ha terminado en su totalidad y considero importante el concluirlo por el aporte que se da a la sociedad y al cuidado del medio ambiente. Entre las principales acciones que considero se deben realizar se encuentran las siguientes:

- Caracterizar las resinas de poliéster insaturado.
- Obtener las propiedades mecánicas del polímero entrecruzado (PUC). Y usar el DSC para determinar el comportamiento del curado del PUC.
- Trabajar en la condiciones de reacción en el proceso continuo para obtener el polímero entrecruzado (PUC).
- Obtener el policoncreto a partir del PET de desecho, grado botella.

El tema de reciclaje de PET de desecho, nos permite incursionar en el desarrollo de nuevos materiales, sin necesidad de utilizar materiales vírgenes; de difundir la idea de evitar tirar los plásticos, aumentando la cantidad de basura, que hoy en día es un problema mundial que puede llegar a destruir el planeta. Considero que el trabajo se debe continuar, para encontrar un método de obtención de materia prima para nuevos polímeros a partir de los viejos. También es necesario el apoyo de nuestras autoridades con subsidios para las personas que reciclen y el compromiso de la industria en recilar los desechos que ellos generen por post-consumo de sus artículos.



Anexos

A.I. ESPECTROSCOPIA.

La espectroscopia²⁰ de absorción, es una técnica analítica que se basa en la interacción de la materia y la luz, es la medida de la cantidad de luz absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de la luz. En general se irradia una muestra con una fuente de luz y se mide la cantidad de luz transmitida a varias longitudes de onda, utilizando un detector y registrando el fenómeno en un gráfico.

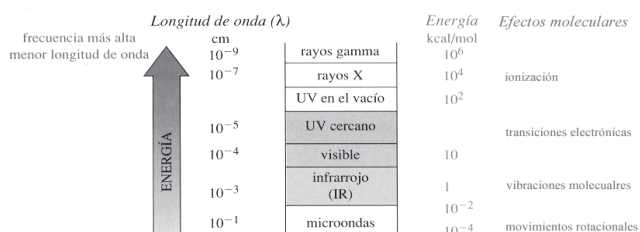


Fig. 21. Espectro electromagnético.

Espectroscopia infrarroja.

Espectroscopia infrarroja (IR)²¹ es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible.

La espectroscopia infrarroja funciona porque los enlaces químicos tienen frecuencias específicas a las cuales vibran correspondientes a niveles de energía. Para que un modo vibracional en una molécula sea activa al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. La frecuencia de las vibraciones están asociadas con un tipo particular de enlace.

Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Los átomos en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas.

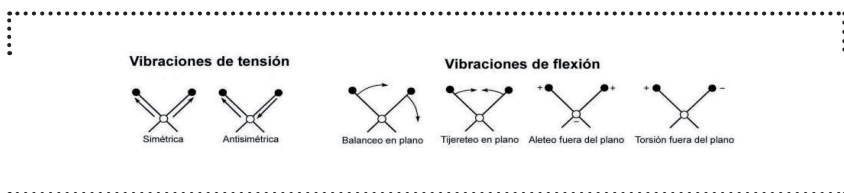


Fig. 22. Vibraciones de los átomos.

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe en el IR y permite una interpretación de los enlaces que están presentes en la molécula.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN),²² es una técnica empleada en la elucidación de estructuras moleculares. Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias (Hz). Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula. Para que se pueda emplear la técnica los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Los núcleos más importantes en química orgánica son: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N . Uno de los isótopos más útiles en la elucidación de estructuras es el ^1H , dando lugar a la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón. También es importante en química orgánica el ^{13}C , pero se trata de un isótopo poco abundante y presenta dificultades.

La técnica de RMN con transformada de Fourier (FT-NMR), funciona con la muestra (espines nucleares) sometida a un campo magnético externo constante. Se irradia la muestra con un pulso electromagnético de muy corta duración en la región de las radiofrecuencias, que llega a excitar sólo a los espines nucleares de un mismo tipo de núcleo atómico dentro de una molécula. En este momento, los espines se comportan como pequeños imanes polarizados, que comienzan a precesionar con su frecuencia característica en torno al campo magnético externo. A medida que los núcleos van regresando poco a poco a la situación inicial de equilibrio alineados con el campo magnético principal, la señal detectada va disminuyendo de intensidad hasta hacerse cero. Esta caída de la señal se conoce como caída libre de la inducción (Free Induction Decay o FID), es una onda que contiene todas las señales del espectro en una forma que es dependiente del tiempo. Esta onda puede convertirse en un espectro de señales en función de su frecuencia, para ello se utiliza una función matemática conocida como Transformada de Fourier, el resultado es lo que se conoce como un espectro de RMN.

Cromatografía.

La cromatografía²³ es una técnica analítica, que se basa en el principio de adsorción selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, usando una fase móvil que consiste en un fluido (gas, líquido, etc.) que arrastra a la muestra a través de una fase estacionaria (sólido o líquido fijado en un sólido). Los componentes de la mezcla interaccionan en distinta forma con la fase estacionaria y con la fase móvil. De este modo, los componentes atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades y se van separando. Después pasan por un detector que genera una señal. Las distintas técnicas cromatográficas se pueden dividir según cómo esté dispuesta la fase estacionaria.

Para el análisis de los resultados obtenidos para la tesis, se utilizó la cromatografía de permeación de gel (GPC),²⁴ que es una cromatografía líquida, que se utiliza para determinar los pesos moleculares de los polímeros. A continuación se describe la técnica.

En la cromatografía líquida, la fase móvil es un líquido y la fase estacionaria puede ser alúmina, sílice o resinas de intercambio iónico. Dependiendo de la relación carga/tamaño unos constituyentes de la mezcla serán retenidos con mayor fuerza sobre el soporte sólido que otros, lo que provocará su separación. Las sustancias que permanecen más tiempo, libres en la fase móvil, avanzan más rápidamente con el flujo de la misma y las que quedan más unidas a la fase estacionaria o retenidas avanzan menos y por tanto tardarán más en salir o fluir. Dándonos como información los pesos moleculares: M_n , M_w , M_p , M_z , así como el índice de polidispersión (PDI), que son parámetros importantes para caracterizar un polímero.

Calorimetría diferencial de barrido.

La Calorimetría de barrido diferencial (del inglés: Differential Scanning Calorimetry o DSC).²⁵ El programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante las transiciones (fusión, cristalización, sublimación, etc.). La DSC puede ser utilizada también para determinar cambios de fase más sutiles tales como las transiciones vítreas.

Las transiciones vítreas se presentan cuando se aumenta la temperatura de un sólido amorfo. Estas transiciones aparecen como una alteración en la línea base de la señal DSC registrada. Esto es debido a que la muestra experimenta un cambio en la capacidad calorífica sin que tenga lugar un cambio de fase formal. A medida que la temperatura aumenta, un sólido amorfo se hará menos viscoso, las moléculas pueden obtener suficiente libertad de movimiento para disponerse por si mismas en una forma cristalina. Esto es conocido como temperatura de cristalización (T_c). Esta transición de sólido amorfo a sólido cristalino es un proceso exotérmico y da lugar a un pico en la curva DSC. A medida que la temperatura aumenta, la muestra alcanza eventualmente su temperatura de fusión (T_m). El proceso de fusión resulta evidenciado por un pico endotérmico en la curva DSC. La capacidad para determinar temperaturas de transición y entalpías hace de las curvas DSC una herramienta valiosa para producir diagramas de fase para diversos sistemas químicos.

Análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico (TGA),²⁶ mide la cantidad y la razón de cambio del peso de un material como una función de temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. Las mediciones se utilizan, principalmente para determinar la composición de materiales y predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000°C. La técnica puede caracterizar materiales que experimentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación o deshidratación.

Para el caso de los polímeros nos da información sobre su estabilidad térmica. También para comparar la estabilidad térmica de los copolímeros (bloques contra aleatorio) y su composición. Así como para determinar la composición de las mezclas de polímeros.

A.2. BHET.

IR del BHET.

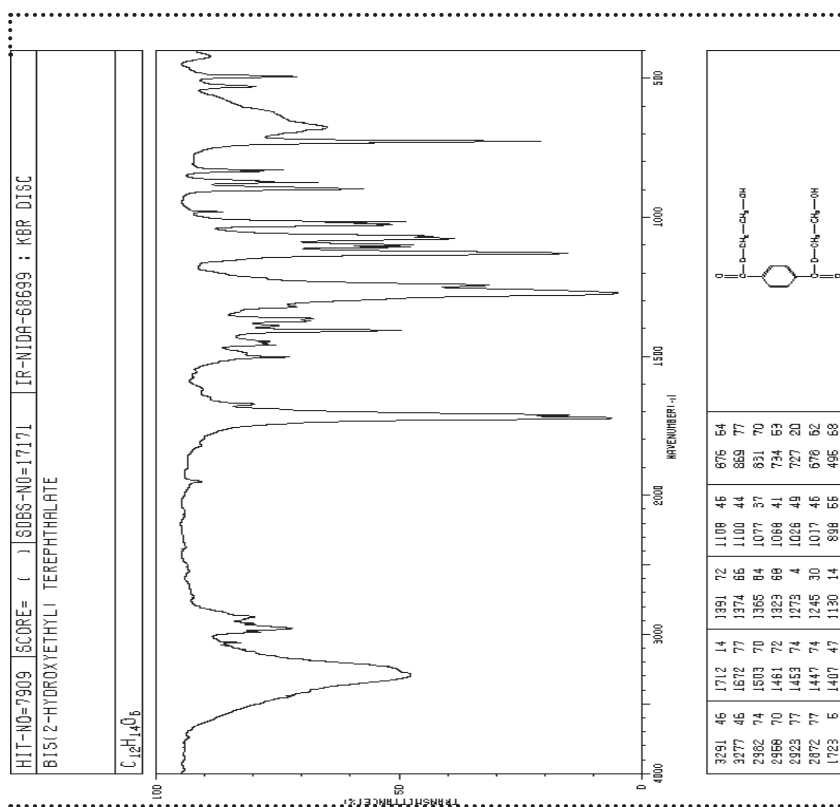


Fig. 23. IR del BHET reportado en el AIST.³⁶

Señales 3000-35000, 2850-3000, 1720, 1503 y 1100 cm^{-1} , las cuales son debidas por los grupos $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $\text{C}=\text{O}$, grupo aromático y $\text{C}-\text{O}$ de estiramiento.³⁰

^1H del BHET.

SDBS- ^1H NMR SDBS No. 17171 HSP-43-752 399.65 MHz
 C12H14O6 0.034g:0.5ml DMSO- d_6 bis(2-hydroxyethyl) terephthalate.

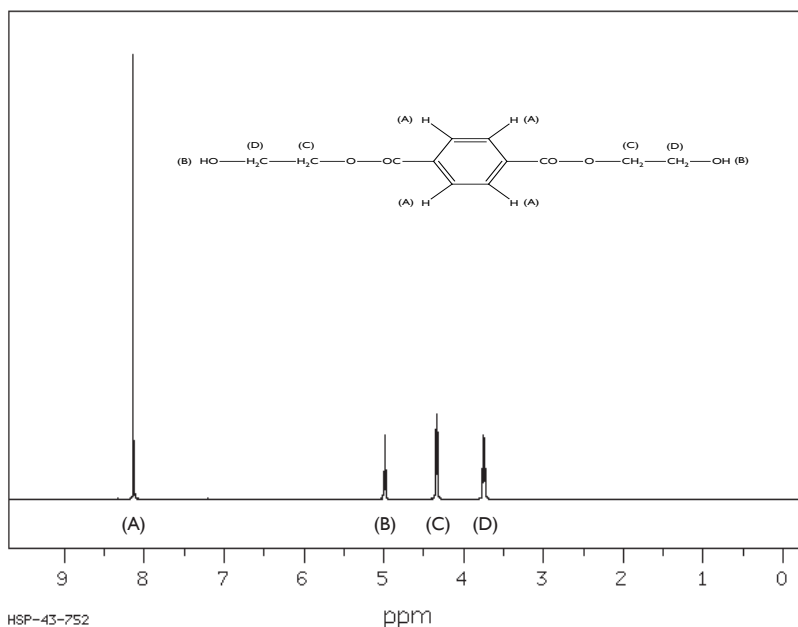


Fig. 24. ^1H del BHET reportado en el AIST.³⁶

En el espectro se observan los siguientes desplazamientos químicos: 8.137 (A), 4.99 (B), 4.339 (C) y 3.745 ppm (D). Estos desplazamientos químicos son provocados respectivamente, por los hidrógenos que pertenecen al grupo aromático (A), los hidrógenos que están unidos a un oxígeno (B), los hidrógenos que pertenecen al metileno (C) unidos a un oxígeno y a otro metileno, y por último los hidrógenos del metileno (D) unidos a otro metileno y a un grupo ester.

^{13}C del BHET.

SDBS- ^{13}C NMR SDBS No. 17171 CDS-02-672 22.53 MHz
 C12H14O6 0.034g:0.5ml DMSO- d_6 bis(2-hydroxyethyl) terephthalate.

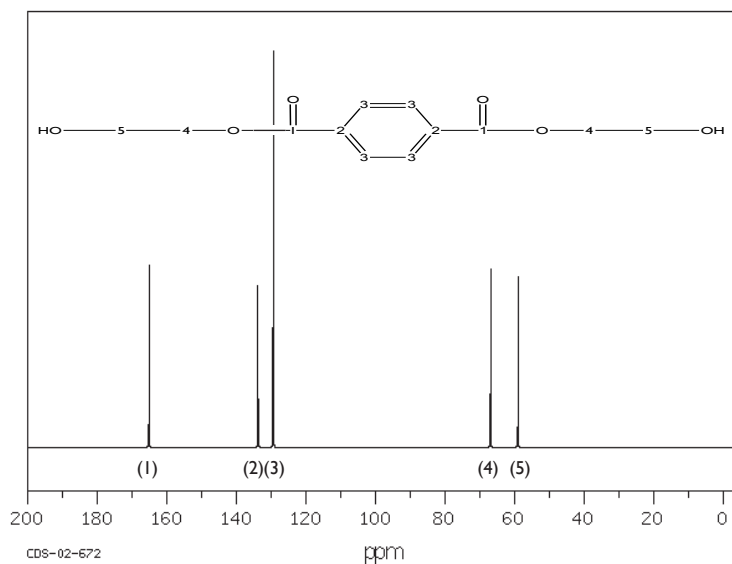


Fig. 25. ^{13}C del BHET reportado en el AIST.³⁶

En el espectro se tienen los siguientes desplazamientos químicos 165.132 (1), 133.81 (2), 129.42 (3), 66.94 (4) y 59.04 (5) ppm, los cuales corresponde a los siguientes carbonos equivalentes del carbonilo (1), los carbonos equivalentes del grupo aromático (2) unido al carbonilo, los carbonos equivalentes del grupo aromático (3), los carbonos equivalentes del metileno (4) unidos al -COO y finalmente los carbonos equivalentes del metileno (5) unidos al grupo -OH.



Referencias Bibliográficas

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. <http://html.rincondelvago.com/crecimiento-demografico.html>
2. http://es.wikipedia.org/wiki/Revoluci%C3%B3n_industrial
3. http://www.wikilearning.com/la_penicilina-wkccp-1672-3.htm
4. <http://www.aniq.org.mx/cipres/historia.asp>
5. <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetas/422/envases.htm>
6. <http://www.plastico.com.mx/pubEstadistica/estadisticas2006.htm>
7. Wade, L., QUÍMICA ORGÁNICA, PEARSON Prentice Hall, quinta edición, España, 2004.
8. <http://es.wikipedia.org/wiki/Pol%C3%ADmero>
9. Seymour, R. B., INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DE LOS POLÍMEROS, Reverté, España, 2002.
10. Rakoff, H., QUÍMICA ORGÁNICA FUNDAMENTAL, Limusa-Wiley, S. A., México, 1971.
11. <http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/polimerizacion.htm>
12. Morrison, R., QUÍMICA ORGÁNICA, Fondo Educativo Interamericano, S. A., E. U. A., 1976.
13. <http://html.rincondelvago.com/polimeros.html>
14. <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion>
15. <http://es.wikipedia.org/wiki/Reciclaje>.
16. Rader, C., PLASTICS, RUBBER AND PAPER RECYCLING, Ed. ACS Symposium series, 1995.
17. McMurry, J., QUÍMICA ORGÁNICA, Thomson, sexta edición, México, 2005.
18. Keller, R. J., THE SIGMA LIBRARY OF FT-IR SPECTRA, sigma chemical company, edition 1, vol. 2, E.U.A., 1986.
19. Pouchert, C. J., THE ALDRICH LIBRARY OF INFRARED SPECTRA, Aldrich chemical company, third edition, E.U.A., 1981.
20. <http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia>
21. http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_infrarroja
22. http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_resonancia_magn%C3%A9tica_nuclear
23. <http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatografia>

24. http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa_de_l%C3%ADquidos
25. http://es.wikipedia.org/wiki/Calorimetr%C3%ADa_diferencial_de_barrido
26. <http://www.imre.oc.uh.cu/intranet/Tecnicas%20de%20Análisis%20y%20sus%20Aplicaciones/An%Elisis%20Termogravim%99trico%202.ppt>
27. Abdel-Azim, UNSATURATED POLYESTER RESINS FROM POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) WASTE FOR POLYMER CONCRETE, *Polymer engineering and science*, vol. 36(24), 1996, 2973-2976.
28. Paszum, D., Spychaj, T., CHEMICAL RECYCLING OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997), 1373-1383.
29. Halacheva, N., Novakov, P., PREPARATION OF OLIGOESTER DIOLS BY ALCOHOLYTIC DESTRUCTION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE), *polymer*, vol. 36(4), 1995, 867-874.
30. Chen, C., Lo, Y., Mao, C., Liao, W., STUDIES OF GLYCOLYSIS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) RECYCLED FROM POSTCONSUMER SOFT-DRINK BOTTLES. 1. INFLUENCES OF GLYCOLYSIS CONDITIONS, *journal of applied polymer science*, vol. 80, 2001, 943-948.
31. Karayannidis, G., Achilias, D., Sideidou, I., ALKYD RESINS DERIVED FROM GLYCOLIZED WASTE POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE), *European polymer journal*, 41, 2005, 201-210.
32. Lu, M., Kim, S., UNSATURATED POLYESTER RESINS BASED ON RECYCLED PET: PREPARATION AND CURING BEHAVIOR, *journal of applied polymer science*, vol. 80, 2001, 1052-1057.
33. Farahat, M., MECHANICAL CHARACTERISTICS OF MODIFIED UNSATURATED POLYESTER RESINS FROM POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) WASTE, *polym. int.*, 51, 2002, 183-189.
34. <http://revistaplasticosmodernos/abreviaturas/abreviaturas.html>
35. www.aprepet.org.mx
36. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST).
<http://riodb01.ibase.aist.go.jp>