



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
MATERIALES – POLÍMEROS

ESTUDIO CINÉTICO PARA LA CONVERSIÓN DE POLI(TEREFTALATO DE  
ETILENGLICOL (PET) DE DESECHO EN EL PLASTIFICANTE TEREFTALATO  
DE DIOCTILO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
HEIDY JANETTE FUMINAYA MARTÍNEZ

TUTOR  
DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ  
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F. ABRIL 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos

Secretario: Dr. Alfredo Maciel Cerda

Vocal: Dr. Alfonso Durán Moreno

1<sup>er.</sup> Suplente: Dra. Patricia Guadarrama

2<sup>do.</sup> Suplente: Dr. Modesto Javier Cruz Gómez.

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Facultad de Química, UNAM.

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

---

**FIRMA**

## AGRADECIMIENTOS

A mi familia (Socorro Martínez, Karina Fuminaya, Laura Fuminaya y Luciana Fuminaya) por ser mi mayor motivación para seguir adelante.

A mi tía Liliana Fuminaya Tirado y mi abuela Laura Tirado por recibirme en su casa y apoyarme en los momentos más difíciles.

Al Doctor Modesto Javier Cruz Gómez por su generosidad, por todo su apoyo y por compartir conmigo su conocimiento.

A Fabiola Alcántar por compartir conmigo su conocimiento.

Al CONACYT y al PAPIIT por su generosidad y por facilitarme los recursos para concentrarme en mis estudios.

A David Zuluaga Parodi por motivarme para ser cada día una mejor persona.

A Melisa Valenzuela por ponerle onda a mi examen de titulación y por ser tan chévere conmigo.

A Ángela Moreno porque sin tu apoyo esta tesis no sería posible aún.

A Rodrigo Buentello Martínez por ser “chato”.

A todos los mexicanos porque con sus aportes, personas como yo pueden estudiar y cumplir sus sueños.

## ÍNDICE

### ÍNDICE DE TABLAS

### ÍNDICE DE FIGURAS

### ABREVIATURAS

### SÍMBOLOS

## 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento del problema	1
1.2. Objetivos	5
1.2.1. Objetivo general	5
1.2.2. Objetivos específicos	5

## 2. MARCO TEÓRICO

2.1. Poli(tereftalato de etilenglicol)	6
2.1.1. Química del poli(tereftalato de etilenglicol)	6
2.1.2. Morfología	7
2.1.3. Botellas de refresco de PET	8
2.1.4. Películas de PET	8
2.1.5. Fibras de poliéster	9
2.1.6. Proceso de producción de poli(tereftalato de etilenglicol)	10
2.1.6.1. Proceso productivo	10
2.1.6.2. Catálisis	11
2.1.6.3. Aditivos	12
2.2. Reciclaje de PET	13
2.2.1. Reuso directo o reciclaje primario	14
2.2.2. Reciclaje mecánico-reprocesamiento de PET o reciclaje secundario	14
2.2.3. Reuso después de modificación o reciclaje terciario	14
2.2.3.1. Glicólisis	14
2.2.3.2. Metanólisis	15
2.2.3.3. Aminólisis	16
2.2.3.4. Amonólisis	16
2.2.3.5. Hidrólisis	17
2.2.4. Incineración o reciclaje cuaternario	17
2.3. Comportamiento deformacional de materiales plásticos	18
2.4. Principios de la modificación de las propiedades mecánicas por aditivos	21
2.4.1. Plastificación interna	21
2.4.2. Plastificación externa	22
2.4.3. Aspectos mecanístico y fenomenológicos de la plastificación	22
2.4.4. Clasificación de plastificantes de acuerdo a su compatibilidad y eficiencia de plastificación y su evaluación	23
2.5. Líquidos iónicos (IL)	25
2.5.1. Cloruro de 1-butil-3-metil imidazolio ([bmim]Cl)	27
2.5.1.1. Propiedades físicas	27

2.5.1.2. Información toxicológica	28
2.6. Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol	29
2.6.1. Química del proceso	29
2.6.2. Estequiometría	33
2.6.3. Cantidades de cada sustancia a cargar en el reactor con base en la estequiometría	33

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Optimización de la velocidad de calentamiento en el reactor de 2 litros	35
3.1.1. Variables experimentales	35
3.1.2. Materiales, equipos y reactivos	36
3.1.2.1. Materiales y equipos	36
3.1.2.2. Reactivos	36
3.1.3. Procedimiento	36
3.2. Efecto de la adicción de semilla de DOTP	38
3.2.1. Variables experimentales	38
3.2.2. Materiales, equipos y reactivos	39
3.2.3. Procedimiento	39
3.3. Optimización de la carga de reacción en un reactor de 500 mL	39
3.3.1. Variables experimentales	39
3.3.2. Materiales, equipos y reactivos	40
3.3.3. Procedimiento	40
3.4. Variación del tiempo de reacción en un reactor de 500 mL	40
3.4.1. Variables experimentales	40
3.4.2. Materiales, equipos y reactivos	41
3.4.3. Procedimiento	41
3.5. Pruebas de solubilidad	41
3.5.1. Materiales, equipos y reactivos	41
3.5.1.1. Materiales y equipos	41
3.5.1.2. Reactivos	41
3.5.2. Procedimiento	41
3.6. Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl o [bmim]Cl y Tegokat 250, en un reactor de 2 litros	41
3.6.1. Variables experimentales	42
3.6.2. Materiales, equipos y reactivos	42
3.6.3. Procedimiento	42
3.7. Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl en un reactor de 500 mL	42
3.7.1. Materiales, equipos y reactivos	42
3.7.2. Procedimiento	42
3.8. Purificación de los productos obtenidos en las reacciones de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol y Tegokat 250 como catalizador	43
3.9. Separación de los componentes de la mezcla obtenida como producto de la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl en un reactor de 500 mL	43
3.9.1. Destilación a vacío de 2-etilhexanol	43

3.9.1.1.	Materiales, equipos y reactivos	43
3.9.1.2.	Procedimiento	44
3.9.2.	Lavado y decantación	44
3.9.2.1.	Materiales, equipos y reactivos	44
3.9.2.2.	Procedimiento	44
3.9.3.	Evaporación	45
3.9.3.1.	Materiales, equipos y reactivos	45
3.9.3.2.	Procedimiento	45
3.9.4.	Filtración	45
3.9.4.1.	Materiales, equipos y reactivos	45
3.9.4.2.	Procedimiento	45
3.9.5.	Destilación a vacío de agua	46
3.9.5.1.	Materiales, equipos y reactivos	46
3.9.5.2.	Procedimiento	46
3.9.6.	Secado	46
3.9.6.1.	Materiales, equipos y reactivos	46
3.9.6.2.	Procedimiento	46
3.10.	Evaluación de la eficiencia de plastificación del DOTP obtenido	46
3.10.1.	Materiales, equipos y reactivos	47
3.10.2.	Procedimiento	47

#### **4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

4.1.	Optimización de la velocidad de calentamiento en el reactor de 2 litros.	48
4.1.1.	Perfil de temperatura	48
4.1.2.	Porcentaje de recuperación de EG	52
4.1.3.	Apariencia de los productos de reacción	53
4.1.4.	Caracterización por cromatografía de gases de los productos de reacción	54
4.2.	Efecto de la adición de semilla de DOTP	60
4.2.1.	Perfil de temperatura	60
4.2.2.	Porcentaje de recuperación de EG	63
4.2.3.	Apariencia de los productos de reacción	65
4.2.4.	Caracterización por cromatografía de gases de los productos de reacción	65
4.3.	Optimización de la carga de reacción en un reactor de 500 mL	66
4.4.	Variación del tiempo de reacción en un reactor de 500 mL	69
4.4.1.	Perfil de temperatura	69
4.4.2.	Porcentaje de recuperación de EG	69
4.4.3.	Apariencia de los productos de reacción	71
4.4.4.	Caracterización por cromatografía de gases de los productos de reacción	72
4.5.	Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl en un reactor de 2 litros	72
4.6.	Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl y Tegokat 250 en un reactor de 2 litros	74
4.7.	Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl en un reactor de 500 mL	75
4.8.	Purificación del DOTP obtenido en la reacción de transesterificación	81

degradativa de PET con 2-etilhexanol, catalizada con Tegokat 250	
4.8.1. Caracterización por cromatografía de gases de los productos purificados	82
4.8.2. Caracterización por espectroscopía IR de los productos purificados	82
4.8.3. Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los productos obtenidos	83
4.8.4. Evaluación de la eficiencia de plastificación del DOTP obtenido como producto de reacción	85
<b>5. MODELO MATEMÁTICO</b>	
5.1. Reacciones involucradas	87
5.2. Cinética química	90
5.3. Suposiciones	91
5.4. Balance de masa	92
5.5. Solución de las ecuaciones de balance	93
5.6. Procedimiento de solución del modelo	94
5.7. Resultados	94
5.7.1. Cálculo de los valores de la constante de reacción ( $k$ ) a diferentes temperaturas	94
5.7.2. Obtención de los parámetros de la ecuación de Arrhenius: Energía de activación ( $E$ ) y Factor de frecuencia ( $A$ )	95
5.7.3. Obtención de los valores de $G$ , $E_m$ y $Z$ a partir de las ecuaciones de balance de masa y los valores de $A$ y $E$ obtenidos	97
5.8. Análisis de resultados	98
<b>6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b>	
6.1. Conclusiones	101
6.2. Perspectivas	102
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	103
<b>ANEXO 1.</b> Parámetros de los métodos cromatográfico usados	I
<b>ANEXO 2.</b> Cromatogramas de los productos de reacción	IV
<b>ANEXO 3.</b> Espectros IR de los productos de reacción	XX
<b>ANEXO 4.</b> Datos del modelo matemático	XXII

## ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 2.1. Aditivos usados para producir PET grado botella.
- Tabla 2.2. Propiedades físicas del [bmim]Cl.
- Tabla 2.3. Cantidades de sustancias a ser cargadas con base en una carga total de reacción de  $y$  gramos.
- Tabla 3.1. Porcentajes en peso de reactivos cargados en las reacciones 2, 3 y 4.
- Tabla 3.2. Porcentajes en peso de reactivos cargados en las reacciones 1 y 4.
- Tabla 3.3. Porcentajes en peso de reactivos cargados en las reacciones 7, 8 y 9.
- Tabla 3.4. Tiempos de reacción de las reacciones 10, 11 y 12.
- Tabla 3.5. Porcentajes en peso de reactivos cargados en las reacciones: 10, 11 y 12; realizadas en un reactor de 500 mL.
- Tabla 3.6. Porcentajes en peso de reactivos cargados en las reacciones 5 y 6.
- Tabla 3.7. Porcentajes en peso de reactivos cargados en la reacción 13.
- Tabla 4.1. Propiedades fisicoquímicas de los productos purificados obtenidos en la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol.
- Tabla 4.2. Viscosidad de la resina plastificada con las diferentes muestras de DOTP.
- Tabla 5.1. Valores de la constante de reacción ( $k$ ) obtenidos para cada tiempo y temperatura de reacción.
- Tabla 5.2. Parámetros de la ecuación de Arrhenius.

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1. Estructura química del DOP (Fig. 1.1.A) y el DOTP (Fig. 1.1.B).
- Figura 2.1. Producción de PET vía transesterificación o esterificación.
- Figura 2.2. Proceso de polimerización continua.
- Figura 2.3. Comportamiento idealizado de plásticos.
- Figura 2.4. Espectro deformacional idealizado de termoplásticos.
- Figura 2.5. Cambios idealizados en el comportamiento deformacional de termoplásticos por la incorporación de aditivos.
- Figura 2.6. Eficiencia de plastificación del sebacato de dioctilo (DOS) relativa al DOP en compuestos de PVC plastificados.
- Figura 2.7. Cationes más comunes que componen los líquidos iónicos.  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  y  $R_4$  son cadenas orgánicas lineales: etil, propil, butil, pentil, hexil, etc.
- Figura 2.8. Aniones más comunes que componen los líquidos iónicos.
- Figura 2.9. Catión y anión que componen el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio.
- Figura 2.10. Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol.
- Figura 2.11. Mecanismo de la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, catalizada con Tegokat 250.
- Figura 2.12. Posible mecanismo de la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, catalizada con [bmim]Cl.
- Figura 3.1. Posición del reóstato con respecto al tiempo para las reacciones 2, 3 y 4.
- Figura 3.2. Sistema de reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol.
- Figura 3.3. PET usado como materia prima.
- Figura 3.4. Detalle de trampa de líquidos y dispositivo de separación.
- Figura 3.5. Sistema de destilación a vacío de 2-etilhexanol.
- Figura 3.6. Sistema de filtración a vacío.
- Figura 4.1. Perfil de temperatura de las reacciones 2, 3 y 4.
- Figura 4.2. Ajuste teórico de los datos experimentales de temperatura con respecto al tiempo, en un intervalo de 180° C a 223° C.

- Figura 4.3. Curva de la derivada de la temperatura con respecto al tiempo contra la temperatura, de las reacciones 2, 3 y 4.
- Figura 4.4. Perfil de temperatura para las reacciones 2, 3 y 4, en un intervalo de 180°C a 223°C.
- Figura 4.5. Velocidad de calentamiento óptima en términos de la posición del reóstato con respecto al tiempo.
- Figura 4.6. Porcentaje de recuperación de EG con respecto al tiempo de las reacciones 2, 3 y 4.
- Figura 4.7. Apariencia de los productos obtenidos en las reacciones 2, 3 y 4.
- Figura 4.8. Cromatograma del producto obtenido en la reacción 2.
- Figura 4.9. Espectro de masas para el tiempo de retención a 19.05 min, obtenido en el cromatograma del producto de la reacción 2.
- Figura 4.10. Cromatograma del DOTP comercial usado como muestra patrón.
- Figura 4.11. Espectro de masas del DOTP comercial usado como muestra patrón.
- Figura 4.12. Espectro de masas para el tiempo de retención de 13.23 min, obtenido en el cromatograma del producto de la reacción 2.
- Figura 4.13. Espectro de masas para el tiempo de retención de 13.52 min, obtenido en el cromatograma del producto de la reacción 2.
- Figura 4.14. Cromatograma de etilenglicol comercial usado como muestra patrón.
- Figura 4.15. Cromatograma del dietilenglicol comercial.
- Figura 4.16. Espectro de masas obtenido para el etilenglicol usado como muestra patrón.
- Figura 4.17. Espectro de masas del dietilenglicol comercial.
- Figura 4.18. Perfil de temperatura de las reacciones 1 y 4.
- Figura 4.19. Ajuste teórico de los datos experimentales de temperatura con respecto al tiempo, en un intervalo de 180° C a 223° C en la reacción 4 y de 180° C a 240° C en la reacción 1.
- Figura 4.20. Derivada de la temperatura respecto al tiempo contra el tiempo, de las reacciones 1 y 4.
- Figura 4.21. Porcentaje de recuperación de EG con respecto al tiempo de las reacciones 1 y 4.

- Figura 4.22. Apariencia de los productos obtenidos en las reacciones 1 y 4.
- Figura 4.23. Perfil de temperatura de las reacciones 7, 8 y 9.
- Figura 4.24. Apariencia de los productos obtenidos en las reacciones 8 (derecha) y 9 (izquierda).
- Figura 4.25. Trampa Dean Stark antes (Figura 4.25A) y después (Figura 4.25B) de las modificaciones.
- Figura 4.26. Perfil de temperatura de las reacciones 10, 11 y 12.
- Figura 4.27. Porcentaje de recuperación de EG con respecto al tiempo, para las reacciones 10, 11 y 12.
- Figura 4.28. Porcentaje de recuperación de EG total con respecto al tiempo en la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, en un reactor de 500 mL.
- Figura 4.29. Apariencia de los productos de las reacciones 10, 11 y 12 (de izquierda a derecha, respectivamente).
- Figura 4.30. Perfil de temperatura de la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, en un reactor de 2 litros y catalizada con [bmim]Cl.
- Figura 4.31. Perfil de temperatura de las reacciones 4 y 6.
- Figura 4.32. Porcentaje de recuperación de EG con respecto al tiempo de las reacciones 4 y 6.
- Figura 4.33. Perfil de temperatura de la reacción de transesterificación degradativa del PET con 2-etilhexanol, catalizada con [bmim]Cl, en un reactor de 500 mL.
- Figura 4.34. Apariencia de la mezcla antes (4.34A) y después (4.34B) del proceso de reacción de PET con [bmim]Cl como solvente y catalizador.
- Figura 4.35. Apariencia de los productos sólidos obtenidos: sólidos finos (Figura 4.35A) y sólidos gruesos (Figura 4.35B).
- Figura 4.36. Espectros IR de los productos sólidos obtenidos en la reacción de PET con 2-etilhexanol y [bmim]Cl.
- Figura 4.37. Imágenes de la superficie del PET usado como materia prima (Figura 4.37A), el producto sólido grueso (Figura 4.37B) y el producto sólido fino (Figura 4.37C).
- Figura 4.38. Posible mecanismo de la reacción de degradación de PET con [bmim]Cl.

- Figura 4.39. Cromatograma obtenido para la fase líquida recuperada después de la destilación del producto de la reacción 14.
- Figura 4.40. Espectro IR del [bmim]Cl puro (curva azul) y el [bmim]Cl recuperado en la reacción 14 (curva morada).
- Figura 4.41. Espectro IR para el producto de la reacción 3 después del proceso de purificación.
- Figura 5.1. Posible ruta de reacción (1) en la transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol.
- Figura 5.2. Posible ruta de reacción (2) en la transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol.
- Figura 5.3. Especies químicas presentes en el reactor de transesterificación degradativa en un tiempo  $t$ , después de iniciada la reacción.
- Figura 5.4. Grupos reactivos involucrados en la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol.
- Figura 5.5. Regresión lineal de los valores de  $\ln k$  vs  $1/T$ , obtenidos a partir de las ecuaciones de balance para la reacción 3.
- Figura 5.6. Regresión lineal de los valores de  $\ln k$  vs  $1/T$ , obtenidos a partir de las ecuaciones de balance para la reacción 1.
- Figura 5.7. Moles de etilenglicol producidas en función del tiempo.
- Figura 5. 8. Moles de especies involucradas en la reacción de transesterificación en función del tiempo de reacción.

## ABREVIATURAS

HDPE	Polietileno de alta densidad.
PET	Poli(tereftalato de etilenglicol).
DE	Proceso de esterificación directa.
IE	Proceso de esterificación de éster.
DMT	Tereftalato de dimetilo.
TPA	Ácido tereftálico.
EG	Etilenglicol.
BHET	Tereftalato de 2-bishidroxietilo
DP	Grado de polimerización.
CP	Polimerización continua.
IV	Viscosidad intrínseca.
EVA	Poli(etileno-co-acetato de vinilo).
PVC	Poli(cloruro de vinilo).
PBT	Poli(tereftalato de butilenglicol).
DOP	Ftalato de dioctilo.
DOTP	Tereftalato de dioctilo.
DOTP-PET	DOTP obtenido a partir de PET.
DOTP-TPA	DOTP obtenido a partir de TPA.
2-ethOH	2-etilhexanol.
[bmim]Cl	Cloruro de 1-butil-3-metil imidazolio.
POSTC –PET	PET postconsumo.
TGA	Termogravimetría.
<i>URPET</i>	Unidad repetitiva del PET.

## SÍMBOLOS

$\epsilon_{(t)}$	Deformación cortante.
$\sigma$	Esfuerzo.
$t$	Tiempo.
$E_0$	Módulo elástico.
$\eta_0$	Viscosidad newtoniana.
$\psi_{(t)}$	Función deformación a esfuerzo constante.
$E_{(v)}$	Módulo elástico del elemento de Voigt.
$\lambda$	Tiempo de retardación.
$E_g$	Moles de grupos $E_g$ .
$G$	Moles de etilenglicol.
$E_m$	Moles de grupos $E_m$ .
$Z$	Moles de grupos $Z$ .
$E$	Moles de 2-etilhexanol.
$G_0$	Moles iniciales de etilenglicol.
$E_{g0}$	Moles iniciales de grupos $E_g$ .
$Z_0$	Moles iniciales de grupos $Z$ .
$E_{m0}$	Moles iniciales de grupos $E_m$ .
$E_0$	Moles iniciales de 2-etilhexanol.
$v_{E_m}$	Volumen molar de grupos $E_m$ .
$v_E$	Volumen molar del 2-etilhexanol.
$v_Z$	Volumen molar de grupos $Z$ .
$v_G$	Volumen molar del etilenglicol.
$V$	Volumen de reacción.
$A$	Factor de frecuencia.
$T$	Temperatura.
$k$	Constante de reacción.
$E$	Energía de activación.
$R$	Constante del gas ideal.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Planteamiento del problema.

El poli(tereftalato de etilenglicol) (PET) es un polímero termoplástico lineal obtenido principalmente a partir de ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG); ambos derivados del petróleo. Aunque generalmente se asocia al embotellado de bebidas gaseosas, el PET tiene una infinidad de usos, en fibras, en películas de rayos X y fotográficas, entre otros. Debido a su alta resistencia a agentes químicos y atmosféricos, el PET es un material inerte que no se descompone ni produce gas metano en los tiraderos; por tanto, no crea directamente problemas ambientales. Sin embargo, es visto como un material nocivo debido a su sustancial fracción en volumen en las corrientes de desechos [Manas y Salil, 2009]. Sumado a esto, con el paso del tiempo, los aditivos y estabilizadores que contiene pueden pasar a formar parte de los lixiviados de los tiraderos, lo cual crea un peligro potencial para los acuíferos subterráneos [SEDESOL, 1993].

En México se reciclan 150 mil toneladas de PET de las 800 mil que se producen al año; correspondientes al 18% de PET total producido. En comparación con otros países de América Latina, México registra una recolección muy alta, pero con relación a la Unión Europea y Estados Unidos, el país muestra bajos niveles [Valadez, 2011].

Con el objetivo de enfrentar los problemas asociados a las altas cantidades de residuos de PET producidos, se ha impulsado el desarrollo de sistemas de aprovechamiento postconsumo de PET. Estos pueden ser clasificados en tres grupos: reciclaje mecánico, reciclaje químico y valorización energética. El reciclaje mecánico sólo involucra cambios físicos en el material y se obtiene un producto de propiedades inferiores al producto virgen. El reciclaje químico involucra cambios químicos como rompimiento de las cadenas de polímeros para obtener, ya sea, las materias primas iniciales o productos con valor agregado. La valorización energética o reciclaje cuaternario permite recuperar parte de la energía usada en el proceso productivo del PET, por medio de un proceso de combustión.

Podría decirse que existe una jerarquía entre las tecnologías de reciclaje de PET. Los criterios de clasificación más importantes son el grado de pureza del PET postconsumo (POSTC-PET) a ser procesado y la economía del proceso. Para el PET altamente limpio, el proceso más económico es reuso directo en extrusión. POSTC-PET menos limpio se puede reusar después de una etapa de modificación (degradación parcial, por ejemplo glicólisis) a un precio razonablemente bajo. POSTC-PET más contaminado deberá ser degradado en sus monómeros iniciales, los cuales pueden ser separados y repolimerizados después, eso sí, a mayor costo.

Finalmente, el POSTC-PET altamente contaminado deberá incinerarse o depositarse en un vertedero [Manas y Salil, 2009]. De lo anterior se infiere que el reciclaje químico tolera mayores niveles de contaminantes, respecto al reciclaje mecánico; por lo tanto, elimina la necesidad de un proceso de separación estricto de otros componentes de los residuos, lo cual es, junto con la recolección y el almacenamiento, el problema central del reciclaje del PET, y en general de todos los productos plásticos ligeros [SEDESOL, 1993].

Sumado a esto, con el reciclaje químico es posible obtener no sólo los monómeros iniciales sino también productos con precio competitivo, respecto a sus equivalentes manufacturados a partir de síntesis por métodos tradicionales. Por ejemplo, el PET puede ser usado para producir revestimientos de poliuretano [Saravari, Vessabutr y Pimpan, 2004], poli(tereftalato de butilenglicol) [Kulkarni, Avadhani y Sivaram, 2003], poliésteres insaturados, resinas alquídicas [Pardal y Tersac, 2006] y plastificantes [Gupta y Dupont, 1990; Gupta y Dupont, 1993; Thavornsetawat, Chuayjuljit y Pimpan, 2002; López, 1995].

Los plastificantes son aditivos que cuando se adicionan a un material, usualmente polímeros, mejora su procesabilidad, flexibilidad y elasticidad. Un plastificante puede disminuir el índice de viscosidad, la temperatura de transición vítrea, y el módulo elástico del producto sin alterar el carácter químico fundamental del material plastificado [Gächter y Müller, 1985]. Por ejemplo, el poli(cloruro de vinilo) (PVC) es el segundo polímero más usado en el mundo. Sin embargo, debido a su alta temperatura de transición vítrea (87°C), que a temperatura ambiente lo hace duro, quebradizo y difícil de procesar, este polímero sin aditivos no es adecuado para muchas aplicaciones. Los plastificantes permiten variar las propiedades mecánicas del PVC hasta el valor deseado para determinada aplicación.

Los plastificantes usados en la industria vinílica son, principalmente, diésteres de ácidos dibásicos y monohidroxi alcoholes y los más comunes son los ftalatos. El más usado es el ftalato de bis(2-etilhexilo), mejor conocido como ftalato de dioctilo o DOP. Su estructura es mostrada en la figura 1.1.A. Otro tipo de éster de ftalato usado como plastificante en la industria vinílica es el tereftalato de bis(2-etilhexilo) o DOTP [Gupta y Dupont, 1993]. Su estructura es mostrada en la figura 1.1.B.

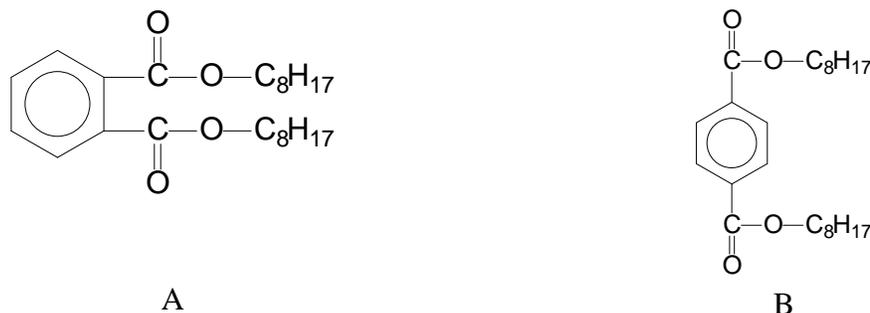


Figura 1.1. Estructura química del DOP (Fig. 1.1.A) y el DOTP (Fig. 1.1.B).

Thavornsetawat, Chuayjuljit y Pimpan (2002) sintetizaron DOTP a partir de TPA obtenido del reciclaje químico de botellas de POSTC-PET y estudiaron la posibilidad de usarlo como plastificante para PVC. Encontraron que las propiedades específicas del DOTP obtenido (densidad relativa, índice de refracción y número de ácido) son similares a las del DOP comercial usado como patrón. Al mismo tiempo, las pruebas de esfuerzo de tensión e índice límite de oxígeno (inflamabilidad) hechas a las formulaciones de PVC plastificadas con el DOTP obtenido y el DOP patrón, muestran que el DOTP presenta un desempeño aceptable respecto al DOP comercial. La desventaja de este proceso es que se requiere etapas de purificación del TPA antes de sintetizar el DOTP.

Gupta y Dupont (1990) patentaron un proceso para la producción de diésteres de tereftalato, mediante la reacción de un poliéster de tereftalato con un alcohol de alto peso molecular, en presencia de un catalizador. Se reportó que la temperatura del proceso puede variar entre 160°C y 260°C y la reacción se puede realizar en reactores convencionales de transesterificación a presión atmosférica o presiones moderadas.

Gupta y Dupont (1993) sintetizaron DOTP a partir de desechos de PET por el método de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol. El producto obtenido fue evaluado como plastificante en una formulación típica de PVC y comparado con DOP y DOTP comerciales. Se encontró que el DOTP obtenido a partir de desechos de PET es equivalente al DOTP comercial y que es mejor plastificante que el DOP comercial. Se encontró también que el DOTP es competitivo económicamente y puede ser producido en reactores comúnmente usados para producir DOTP a partir de TPA.

González (2011) realizó la síntesis de DOTP a partir de botellas de POSTC-PET, 2-etilhexanol y un catalizador de estaño. Propuso un modelo cinético para la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol y determinó los parámetros de la ecuación de Arrhenius: energía de activación y factor de frecuencia. Se observó que se pueden obtener altas conversiones y una calidad del producto aceptable con este catalizador; sin embargo, los tiempos de reacción

requeridos para obtener el DOTP a partir de PET fueron mayores que los requeridos para obtener el DOTP a partir de ácido tereftálico (TPA).

Una forma de mejorar los tiempos requeridos para la conversión de PET en DOTP es buscar mejores catalizadores para este propósito. Los líquidos iónicos han sido usados como catalizadores para la glicólisis de PET y se ha encontrado que algunos tienen un desempeño comparable a los catalizadores de transesterificación usados comúnmente [Hui, Zengxi, Yanqing, Xiangping y Suojiang, 2009]. Específicamente, el cloruro de 1-butil-3-metil imidazolio ([bmim]Cl) ha mostrado alto potencial como disolvente y catalizador para la degradación de PET. También se ha observado que éste puede ser reutilizado varias veces sin perder actividad catalítica [Hui, Zengxi, Yanqing, Xiangping y Suojiang, 2009].

La reacción de PET con 2-etilhexanol es también una reacción de transesterificación; por tanto, se cree que ésta también puede ser catalizada por líquidos iónicos, especialmente el [bmim]Cl. El [bmim]Cl es fácilmente recuperable de la mezcla de reacción y, como el PET es parcialmente soluble en éste, se cree que su presencia puede favorecer la cinética de la reacción.

En este trabajo se desea evaluar la actividad catalítica del [bmim]Cl en la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol. Dicha evaluación se hará tomando como patrón un catalizador de estaño que ya ha sido usado en estudios anteriores con desempeños aceptables [González, 2011]. Se describe un modelo matemático para la reacción de transesterificación degradativa de PET. Dicho modelo es capaz de determinar la constante de reacción y, a partir de ésta, los parámetros de la ecuación de Arrhenius: energía de activación y factor de frecuencia, con datos generados durante el proceso. Por último, se hace un análisis de los fenómenos involucrados en la cinética de reacción y se establecen las bases para su modelación, optimización y simulación.

## 1.2. Objetivos.

### 1.2.1. Objetivo general.

Sintetizar tereftalato de dioctilo a partir de residuos de PET y proponer un modelo matemático para la reacción.

### 1.2.2. Objetivos específicos.

- Establecer las condiciones de operación óptimas para realizar la reacción de PET con 2-etilhexanol y dihidroxicloruro de monobutilestaño como catalizador.
- Realizar la reacción de PET con 2-etilhexanol con cloruro de 1-butil 3-metilimidazolio ([bmim]Cl) como catalizador y las condiciones de operación óptimas establecidas cuando la reacción se realiza con el catalizador de estaño.
- Purificar, caracterizar y determinar las propiedades fisicoquímicas del producto obtenido.
- Evaluar la actividad catalítica del [bmim]Cl respecto a la del dihidroxicloruro de monobutilestaño.
- Proponer un modelo cinético para la reacción de PET y 2-etilhexanol, con el catalizador que presente mejor desempeño.

## CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

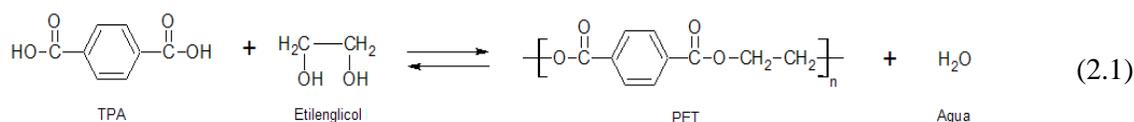
### 2.7. Poli(tereftalato de etilenglicol).

#### 2.7.1. Química del poli(tereftalato de etilenglicol).

PET es el acrónimo del poli(tereftalato de etilenglicol), el cual es un polímero perteneciente a la familia genérica de los poliésteres. El PET es formado por el ácido tereftálico (TPA), o el tereftalato de dimetilo (DMT), y el etilenglicol (EG); ambos derivados del petróleo [Ehrig, 1992].

El PET fue originalmente patentado y explotado por Dupont, durante la búsqueda de nuevos polímeros con aplicaciones en fibras. Las aplicaciones de fibras de poliésteres se han extendido tanto que el PET representa 50% de todas las fibras sintéticas manufacturadas. El PET es usado solo, o mezclado con algodón y lana para impartir mejor balance de lavabilidad/desgaste y aumentar la resistencia de los textiles. A finales de 1950, el PET fue usado por primera vez en películas. Su primer uso fue en películas para video, fotografía y rayos X, además de su uso en empaques flexibles. Más tarde, el PET fue modificado para ser usado en artículos extrudidos y moldeados por inyección; principalmente reforzados con fibra de vidrio. A principios de 1970, el PET fue estirado por técnicas de moldeo por soplado, las cuales produjeron las primeras estructuras tridimensionales orientadas, iniciando la rápida explotación del PET en forma de botellas ligeras, irrompibles y tenaces [Vijaykumar, Moyank y Jigar, 2010].

La polimerización del PET ocurre con el calentamiento del sistema, típicamente con un catalizador de antimonio y durante el proceso se remueve agua o metanol, según sea producido a partir de TPA o DMT, respectivamente. Hoy en día, la mayoría de los procesos de producción de PET usan TPA como materia prima. La reacción del TPA con el EG se muestra en la ecuación 2.1.



En la ecuación 2.1 se puede observar que ésta es una reacción reversible; en una dirección ocurre la esterificación y en la dirección contraria ocurre la depolimerización por hidrólisis. Comercialmente se producen copoliésteres, en los cuales se reemplaza una porción del TPA o EG con otro ácido dibásico o glicol o ambos, a fin de reducir la cristalinidad del PET.

La reacción de polimerización ocurre en dos etapas: la primera etapa comprende una reacción de esterificación, si la materia prima usada es TPA, o una reacción de transesterificación, si la materia prima usada es DMT. En ambos casos se obtiene un precursor de bajo peso molecular llamado tereftalato de 2-bishidroxietilo (BHET). En la segunda etapa, dicho precursor es politransesterificado para formar una resina de alto peso molecular (Ver Figura 2.1). El peso molecular de este polímero, medido por viscosidad intrínseca (IV), alcanza valores de 0.58-0.67 dL/g.

Inicialmente, éste fue el único grado de PET hecho y fue usado para producir Dacron<sup>TM</sup> y Terylene<sup>TM</sup>. Hoy, el PET grado fibra también es usado para películas orientadas y para PET reforzado con fibra de vidrio.

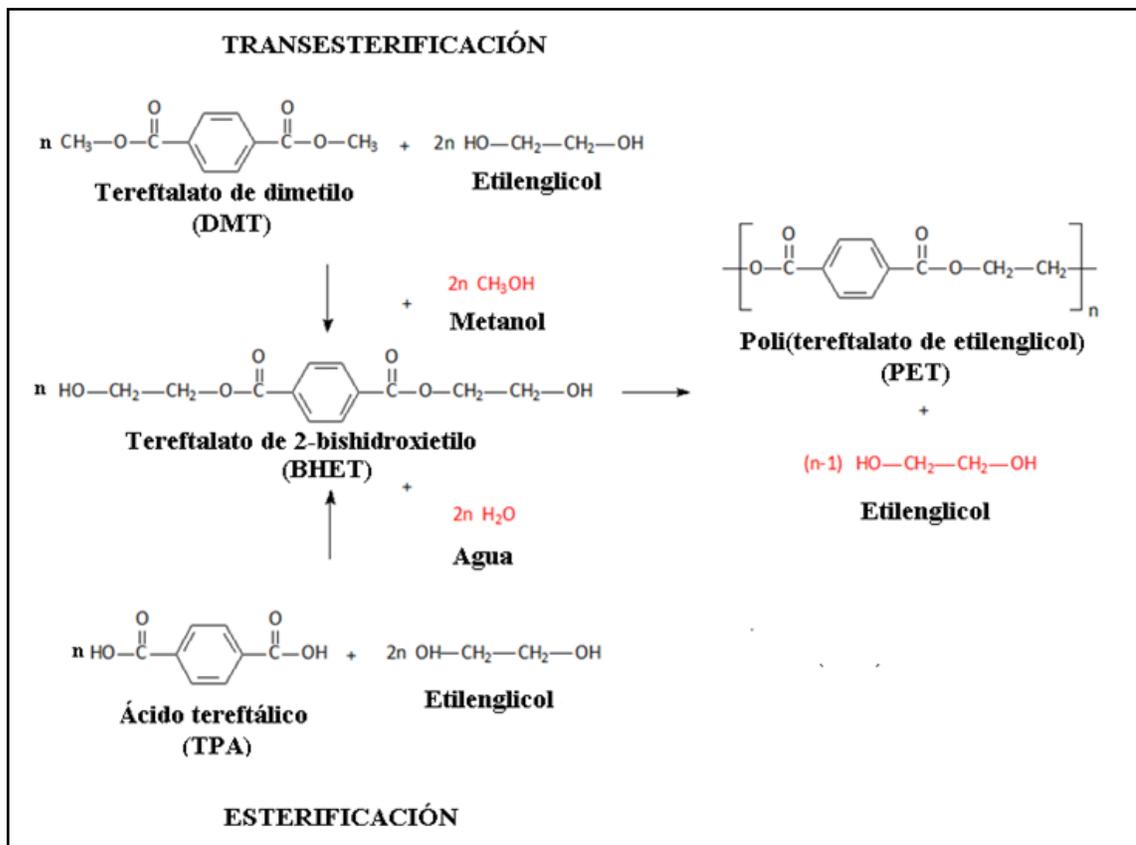


Figura 2.1. Producción de PET vía transesterificación o esterificación.

### 2.7.2. Morfología.

El PET existe en estado cristalino o en estado amorfo. En el estado cristalino, las moléculas son altamente organizadas y forman cristalitos, los cuales son regiones cristalinas que se extienden unos cientos de unidades de angstrom. La máxima cristalinidad que puede ser alcanzada es probablemente de 55%. La del PET grado botella está alrededor de 25%.

El estado cristalino es el estado normal del PET; sin embargo, se puede preparar deliberadamente PET amorfo por enfriamiento rápido de la resina fundida, de una temperatura de 260°C a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea (73°C). Al mismo tiempo, un enfriamiento lento de la resina fundida producirá un polímero cristalino.

La velocidad de cristalización del PET es de gran importancia en el procesamiento. La cristalinidad afecta de manera importante la claridad y procesabilidad del producto. Si el tamaño del cristal es lo suficientemente pequeño para minimizar la dispersión de luz, la claridad se puede alcanzar a pesar de la cristalinidad del polímero [Ehrig, 1992].

### 2.7.3. Botellas de refresco de PET.

El PET que se usa como contenedor de alimentos es el que requiere mayor peso molecular. La IV típica usada es mayor a 7 dL/g. Estos polímeros de alto peso molecular se producen en un proceso en fase fundida, el cual es llamado de “estado sólido”. Dicho PET también es usado para producir películas no orientadas y robustas.

Como se mencionó anteriormente, cuando se desarrollaron tecnologías de orientación biaxial, el PET comenzó a ser usado para producir botellas ligeras, irrompibles y tenaces [Vijaykumar et al., 2010]. Dicha tecnología permite fabricar estructuras tridimensionales de PET estiradas en una dirección y luego en otra perpendicular a la anterior. Aplicar estiramiento en dos direcciones a ángulos rectos produce orientación biaxial. El material orientado contiene cadenas alineadas apretadas en la dirección de la extensión. Así, se obtiene un PET fuerte porque las moléculas ahora trabajan juntas para soportar una carga que podría quebrar una cadena individual. No sólo la resistencia a la tensión del PET orientado es muchas veces mayor que la del material básico, sino también la resistencia al impacto, la resistencia química y la barrera a gases. Por tanto, las botellas de PET pueden ser más ligeras sin sacrificar su rendimiento [Giles y Bain, 2001].

Las excelentes propiedades del PET lo hacen ideal para el empaquetamiento de una gran cantidad de productos como bebidas, alimentos, medicamentos, cosméticos y químicos para agricultura. Entre ellas está su alta claridad, su pureza, su seguridad, su alta resistencia al impacto y a la tensión, su baja permeabilidad a gases y su peso ligero. Otra ventaja de las botellas de PET es que, gracias a que son fabricadas por moldeo por inyección, pueden fabricarse absolutamente cerradas y sin líneas de soldadura, lo que garantiza la ausencia de fugas. Estas también proporcionan flexibilidad de diseño, ya que pueden fabricarse botellas de todas las formas, medidas, colores y acabados de cuello. Por último, las botellas de PET tiene como ventaja el hecho de ser reciclables [Giles y Bain, 2001].

### 2.7.4. Películas de PET.

La producción de películas poliméricas por procesos de orientación ya era bien conocida antes de la aparición del PET, pues ya se había trabajado la producción de películas con poliestireno

y poliamidas. El PET resultó ser especialmente adecuado para producir películas con propiedades sobresalientes, a partir de procesos de orientación biaxial. Las películas de PET con bajo peso molecular y punto de fusión bien definido (características requeridas para obtener una película fuerte) proporcionan las propiedades reológicas ideales para la extrusión en fundido y la filtración del polímero. También, la inherente estabilidad química y térmica del PET permite reciclar sus desechos en el proceso de manufactura. Su estructura regular lineal permite al polímero formar una estructura ordenada a través de la orientación de las cadenas y de la cristalización; por lo cual, se obtiene una película fuerte y estable térmicamente. A todas las ventajas mencionadas anteriormente se le suma su bajo costo [Mark, Bikales, Overberg y Menges, 1986].

Las películas de PET no requieren el uso de resina de estado sólido. La IV típica usada para esta aplicación oscila entre 0.6 y 0.65 dL/g. Las películas están disponibles en una gran variedad de grados y son usadas en embalaje de películas fotográficas y de rayos X y como películas de grabación magnética en cintas de video y de computadora.

El reciclaje de películas de rayos X y fotografía ha sido usado por muchos años debido a su contenido de plata [Ehrig, 1992].

#### 2.7.5. Fibras de poliéster.

Aunque muchos derivados del PET han sido investigados para la fabricación de fibras de poliéster, éste sigue dominando la composición de las fibras comerciales de poliéster. Para obtener fibras de PET de propiedades adecuadas, un peso molecular promedio en número de 15000 es requerido. Menores pesos moleculares dan fibras discontinuas con baja tendencia a la desfilamentación (pelusas en la superficie de la fibra), mientras que mayores pesos moleculares dan fibras de alta resistencia para aplicaciones industriales.

Las fibras de poliésteres tienen alta recuperación elástica, particularmente a pequeñas deformaciones. El modulo elástico a bajas deformaciones de las fibras de poliéster estiradas es mucho mayor que para las correspondientes poliamidas. Una importante característica de los poliésteres es que sus propiedades mecánicas en estado húmedo son virtualmente inalteradas, respecto a las condiciones estándar. Las fibras de poliéster tienen excelente resistencia a ácidos, álcalis y ataques microbianos. La humedad almacenada en condiciones estándar está alrededor de 0.4%, lo cual contribuye a una alta resistividad eléctrica de las fibras y las hace vulnerables a electrificación estática.

Algunas fibras de PET comerciales contienen pequeñas cantidades de comonomeros para conferir propiedades específicas. Para incrementar la capacidad de teñido con tintes dispersos se adiciona ácido adípico, ácido isoftálico y dietilenglicol, los cuales incrementan el contenido de zonas amorfas en las fibras y, por ende, permite un acceso más fácil del tinte. Si se adicionan sales de sodio y ácido 5-sulfoisoftálico, se pueden crear sitios de adhesión para tintes iónicos. Para retardar la combustión se adicionan compuestos de bromo y fósforo. Se

pueden obtener propiedades higroscópicas por adición de materiales altamente absorbentes como el poli(etilenglicol) (PEG) y los sulfonatos orgánicos. Las propiedades antiestáticas son impartidas por adición de materiales disipadores de carga, tal como polietilenglicol (PEG), carbón y metal. La resistencia a la desfilamentación puede ser lograda por agentes de entrecruzamiento, los cuales reducen las propiedades de tensión. Sin embargo, la adición de comonomeros tiende a reducir la resistencia de las fibras y la estabilidad térmica, lo que en la mayoría de los casos es indeseable [Mark, et al, 1986].

#### 2.7.6. Proceso de producción de poli(tereftalato de etilenglicol).

##### 2.7.6.1. Proceso productivo.

Como se mencionó anteriormente, el PET es hecho por la ruta de esterificación directa (DE) de ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG), seguido por una etapa de policondensación (Figura 2.1), o por un proceso de intercambio de éster (EI) de tereftalato de dimetilo y etilenglicol, seguido de una etapa de policondensación. El proceso EI es comúnmente catalizado por manganeso o acetato de zinc y la policondensación por un catalizador basado en óxido de antimonio. Un estabilizador basado en fósforo es comúnmente adicionado para prevenir las reacciones de degradación con formación de color, durante el proceso de policondensación y subsecuente procesamiento.

La polimerización también se puede realizar en un proceso por lotes. Primero, en un reactor se realiza la etapa de DE o EI y se obtiene el tereftalato de 2-bishidroxietilo (BHET), comúnmente conocido como monómero. Luego de esto, el monómero es transferido al reactor de policondensación, para llevar a cabo el proceso de polimerización.

El PET es producido más comúnmente por polimerización continua (CP), como se muestra en la figura 2.2. El proceso CP convencional usa de tres a cinco reactores para la CP en fase fundida, un sistema de vacío, un reactor de alta polimerización (finisher), un triturador y reactor de polimerización de estado sólido. La química es similar al proceso por lotes pero la reacción es continua. El proceso de esterificación es llevado a cabo en un reactor y luego, el monómero producido (BHET) es transferido a un reactor de prepolimerización, donde la temperatura es aumentada y la presión disminuida. En este reactor se alcanza un grado de polimerización (DP) de 25-30. El prepolímero producido en la etapa anterior entra en un reactor de alta polimerización que opera a mayor temperatura y menor presión y se obtiene PET con un DP alrededor de 100. A menudo es necesario hacer polímero de mayor peso molecular que el que se puede alcanzar en estado fundido, ya sea porque la viscosidad del fundido es demasiado alta o porque las reacciones de degradación superan a las reacciones de policondensación y limitan el peso molecular. Por esta razón, se usa un reactor de polimerización en estado sólido (SSP). Para esto, el polímero que salen del reactor de alta polimerización primero es triturado, cristalizado para prevenir la sinterización y calentado con agitación a una temperatura de aproximadamente 20°C por debajo de la temperatura de fusión, en alto vacío o en gas inerte caliente. Los subproductos volátiles de la policondensación

escapan por difusión del vapor desde el sólido y son rápidamente removidos de la superficie de éste. Luego de esto, el polímero es introducido en el SSP, donde comúnmente se alcanzan un DP de 100 a 140 unidades repetitivas.

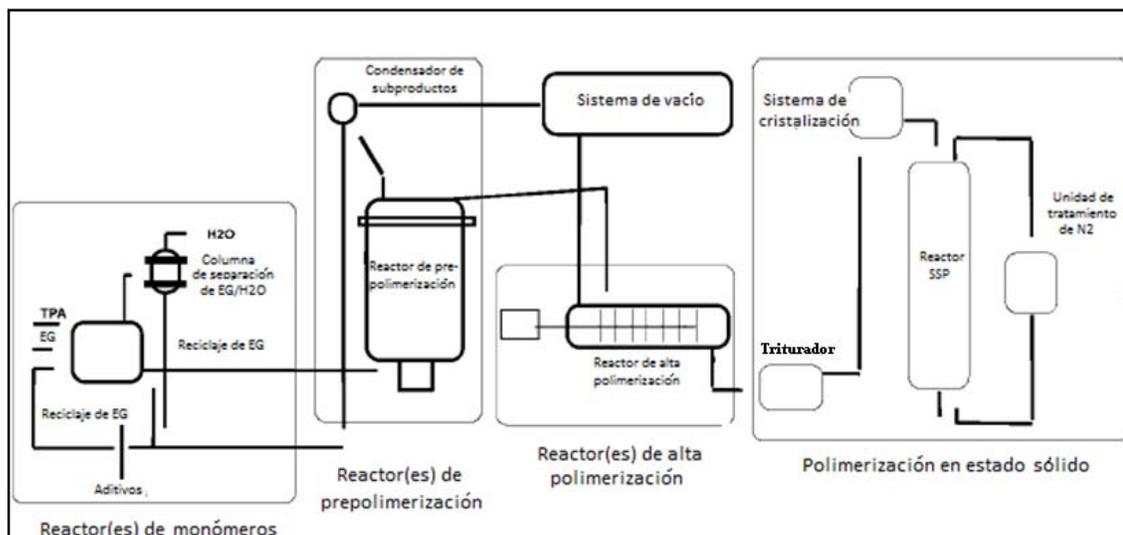


Figura 2.2. Proceso de polimerización continua [MacDonald, 2002].

Una nueva tecnología ha sido desarrollada por DuPont y tiene significativas ventajas respecto a la tecnología CP convencional. Esta tecnología, designada como NG3 (Next Generation Version 3) elimina la gran cantidad de reactores en la planta de fundido y, en vez de esto, usa un proceso continuo de dos recipientes [MacDonald, 2002].

#### 2.7.6.2. Catálisis.

Una gran cantidad de metales de transición ha demostrado tener una buena actividad catalítica para la policondensación de PET. El óxido de antimonio (y derivados de éste) ha sido elegido como el más adecuado porque ha demostrado tener buen balance entre actividad catalítica en presencia de estabilizadores basados en fósforo, calidad de color del producto final y costo. El óxido de germanio es también usado; sin embargo, su alto costo ha limitado su uso a nivel industrial, a pesar de su mejor actividad catalítica, respecto al óxido de antimonio.

Debido al interés por mejorar los procesos de producción de PET, se han estudiado catalizadores alternativos al antimonio que ofrezcan un balance entre confianza con las regulaciones para uso en alimentos, actividad, costo y calidad de color del producto obtenido. El titanio se presenta como una gran alternativa. Los catalizadores basados en titanio son muy activos en relación al antimonio. Sin embargo, aunque aumentan la velocidad de reacción, son sensibles a la desactivación en presencia de estabilizadores basados en fósforo. También son propensos a hidrólisis para formar oxoalcóxidos, los cuales tienen actividad reducida y aumentan la neblina en el polímero; por lo cual, se producen polímeros de color pobre. Muchas compañías han desarrollado sistemas de catálisis basados en titanio: Syntex, DuPont,

Akzo Nobel, Atochem y Hoechst y muchos otros han patentado en esta área [MacDonald, 2002].

#### 2.7.6.3. Aditivos [Thiele, 2007].

El principal objetivo de la modificación del PET por aditivos es alterar el comportamiento de cristalización, la temperatura de fusión, la unión y difusión del colorante, la transparencia y el color, la estabilidad térmica y oxidativa, la inflamabilidad y la permeación de gases.

Se pueden distinguir entre dos maneras de incorporar los aditivos en el polímero. La primera categoría incluye los aditivos que son alimentados directamente al proceso de producción o síntesis. Esto es necesario para garantizar una distribución homogénea o la reacción química de los aditivos con la matriz de poliéster. La segunda categoría contiene aditivos que son mezclados con el polímero durante el procesamiento.

La concentración promedio total de aditivos en los poliésteres está entre 0.0005% y 5% en peso, dependiendo de la aplicación final.

El aditivo más usado en la producción de PET grado botella es el ácido isoftálico y el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como agente opacante. Los demás aditivos están o en baja concentración o limitado para aplicaciones especiales.

Los aditivos para PET grado botella son muy diversos y sólo algunos de ellos son usados como recetas estándar en la producción a gran escala. Entre estos está el ácido isoftálico, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenglicol, la tinta seca azul, los estabilizantes basados en fósforo y los aditivos para proporcionar absorción IR.

En la tabla 2.1 se muestran los principales aditivos usados en la síntesis y procesamiento del PET grado botella.

Tabla 2.1. Aditivos usados para producir PET grado botella [Thiele, 2007].

Aditivo/Propiedad	Adición en el proceso	Adición en el procesamiento	Penetración en el mercado
Ácido isoftálico/Reduce la cristalinidad	Regularmente	No	Alta
1,4-ciclohexanodimetanol/Reduce la cristalinidad	Regularmente	No	Media
Dietilenglicol/ Reduce la cristalinidad	Regularmente	No	Media-alta
Tóner azul, colorante azul, verde y violeta o catalizador de cobalto/Ajustar el color	Regularmente	Posible	Alto
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> , diferentes tipos de P-éster/estabilizante, mejorar el color	Regularmente	Posible pero inusual	Alta, generalmente todas las botellas de PET contiene P.
Pentaeritritol/intensificador de la viscosidad del fundido.	Regularmente	Posible	Baja
Pigmentos basados en Fe/Cr/Si/ incrementa la absorción IR	Regularmente	Frecuentemente durante el moldeo por inyección.	Medio-alto
Blanqueante óptico/incrementa el color, incrementa L y ajusta a y b	Posible	Posible	Bajo
Aditivo de absorción UV/Absorbentes UV sintéticos como HALS-compuestos	Posible	Posible	Medio
Naftalatos/ modificador de absorción UV	Regularmente	Posible	Bajo
Colorantes insolubles o solubles en PET/ coloración	No	Regularmente	Alto
Compuestos que contienen grupos amida o imida, otros grupos funcionales "scavenger"	Posible en la mezcla fundida después de finalizar	Regularmente	-

## 2.8. Reciclaje de PET.

El mayor uso del PET es en el sector de fibras. El PET grado película y grado botella representa sólo alrededor del 10% de todo el volumen producido anualmente. Un gran porcentaje del PET producido: películas, plásticos y fibras, es reciclado por varios métodos y para varias aplicaciones, lo que hace del PET uno de los polímeros más reciclados (en volumen) en el mundo. Esto se debe a la facilidad que presenta el PET para ser reciclado por prácticamente todos los métodos de reciclaje, los cuales incluyen reuso directo, reuso después de modificación, recuperación de monómeros y otros intermediarios de bajo peso molecular, e incineración. El método de reciclaje se selecciona con base en la calidad del residuo, la economía del proceso y la conveniencia de operación [Manas y Salil, 2009].

### 2.8.1. Reúso directo o reciclaje primario.

Este método, también llamado reciclaje por reextrusión o recuperación en fundido, es usado para desechos de PET relativamente puros. Es decir, botellas limpias de PET o desechos generados durante el proceso de fabricación de PET.

Como la polimerización y la degradación del producto suceden de manera simultánea en el fundido, las condiciones de reacción deben de ser controladas cuidadosamente: temperatura, atmósfera ambiental, tiempo de retención en estado fundido, cantidad de impurezas, tipo de catalizador usado, estabilizadores, etc. Esto se hace para garantizar que se obtenga el peso molecular y la distribución de peso molecular deseada para su aplicación final.

El reciclaje por reúso es sin dudas el más económico de todos los procesos de reciclaje. Sin embargo, éste sólo puede ser aplicado a desechos de PET bien caracterizados, es decir, se debe conocer exactamente su composición química (catalizadores, estabilizadores e impurezas). Por tanto, este método es apropiado para recuperar desechos generados en producción y no debe ser aplicado en POSTC-PET [Manas et al, 2009].

### 2.8.2. Reciclaje mecánico-reprocesamiento de PET o reciclaje secundario.

El reciclaje mecánico o reprocesamiento se basa en un proceso de recuperación de plástico postconsumo a través de medios mecánicos, que involucra etapa de reducción de tamaño, lavado, secado y extrusión de material a ser reciclado. Con este método se obtiene materia prima de calidad aceptable, pero inferior a la del polímero original, para nuevos productos y procesos [Oromiehie y Mamizadeh, 2004].

### 2.8.3. Reúso después de modificación o reciclaje terciario.

Para el reciclaje de POSTC-PET con alto grado de contaminación se pueden usar procesos tecnológicos basados en la degradación por glicólisis, metanólisis o hidrólisis, entre otros.

#### 2.8.3.1. Glicólisis.

La glicólisis involucra la reacción de POSTC-PET con un glicol, generalmente etilenglicol, en un intervalo de temperaturas de 180-250°C, durante un tiempo de 0.5-8 horas. La reacción puede ser representada esquemáticamente por la ecuación 2.3; donde  $x$  es el número promedio de unidades repetitivas en el polímero y  $y$  es el número de unidades repetitivas en el producto.

Usualmente se adiciona un catalizador de intercambio de éster como acetato de zinc o litio para incrementar la velocidad de glicólisis. El reactor es operado a atmósfera inerte para prevenir formación de una mezcla explosiva de aire y vapores de glicol [Manas, et al., 2009].



## 2.8.3.3. Aminólisis.

La aminólisis es otro método de degradación química de PET, el cual ha sido poco explorado en comparación con otras técnicas.

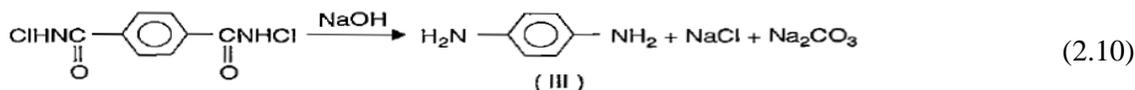
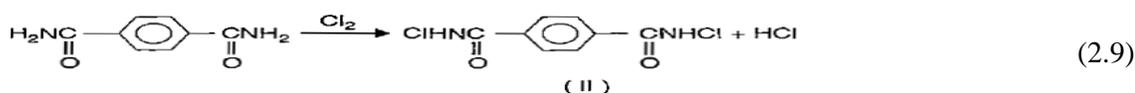
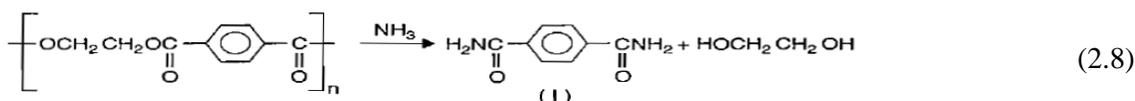
La depolimerización de POSTC-PET con diferentes aminas como alilamina, morfolina, hidracina y poliamidas, ha sido investigada por los laboratorios Polish. Los desechos de PET fueron tratados por 2 horas con un exceso de alilamina a 170°C a una presión de 2 MPa y se obtuvo N, N-bisalil tereftalamida como producto. Éste puede ser usado como un agente entrecruzante sólido a alta temperatura para poliésteres insaturados, debido a su alta temperatura de fusión (217-219° C).

La aminólisis completa de PET produce las correspondientes diaminas de TPA y EG. No existen reportes acerca de la utilización de dicho proceso a escala industrial en reciclaje de PET. Sin embargo, la aminólisis parcial ha encontrado aplicaciones en mejorar las propiedades del PET en la manufactura de fibras con propiedades de proceso definidas y ha sido objeto de estudio en numerosas publicaciones [Vijaykumar, et al, 2010].

## 2.8.3.4. Amonólisis.

Por amonólisis de POSTC-PET se puede obtener parafenilendiamina, la cual es una materia prima básica para el Kevlar (fibras de alto módulo elástico) y para tintes para el cabello de alto valor.

La química básica para este proceso es un rearrreglo de Hoffman modificado. La síntesis puede ser hecha por una vía que comprende tres etapas como las mostradas en las ecuaciones 2.8, 2.9 y 2.10 [Manas y Salil, 2009].



En la primera etapa, el PET granulado es suspendido en EG y tratado con amoníaco gaseoso a una temperatura de 100°C a 140° C. En esta reacción, el EG sólo actúa como un catalizador. La tereftalamida (I), obtenida como producto de la reacción, es insoluble en el medio y puede ser separada.

En la segunda etapa, la tereftalamida (I) es suspendida en agua y clorada vigorosamente. Se obtiene el tereftalato de bis(cloramida) (II). Éste es tratado con una solución de NaOH para obtener parafenilendiamina (III).

Un aspecto importante de este proceso es que la parafenilendiamina obtenida está completamente libre de sus isómeros orto y meta y su costo de producción es mucho menor que su precio en el mercado [Manas y Salil, 2009].

#### 2.8.3.5. Hidrólisis.

El PET puede ser completamente hidrolizado a altas temperaturas y presiones, en presencia o no de catalizadores ácidos o alcalinos, para regenerar los monómeros: TPA y EG [Manas y Salil, 2009].

Se ha generado un gran interés alrededor de este proceso debido a que es el único método que produce TPA y EG, monómeros a partir de los cuales el PET es producido con mayor frecuencia. Las mayores desventajas de este método son: el uso de altas temperaturas (200-250° C) y presiones (1.4-2 MPa) y los largos tiempos de reacción requeridos para completar la depolimerización. Al mismo tiempo, la hidrólisis no es usada comercialmente para producir PET reciclado para contacto con alimentos, debido al alto costo asociado con la purificación del TPA obtenido [Vijaykumar, et al., 2010].

La hidrólisis puede realizarse de tres maneras: hidrólisis alcalina, hidrólisis ácida e hidrólisis neutra. Mientras ambos sistemas, catalizados por ácidos y catalizados por bases, son completamente realistas, su utilidad sobre condiciones de producción prácticas genera controversias. Cuando se usa hidrólisis ácida, grandes cantidades de ácido son requeridas y los rigurosos requerimientos de resistencia a la corrosión de los equipos hacen cuestionable su rentabilidad. Al mismo tiempo, la recuperación simultánea de TPA y EG es difícil, poco económica y requiere el uso de disolventes halogenados, los cuales, son indeseables ecológicamente. Para el proceso de hidrólisis alcalina se requieren costosos procesos de filtración y precipitación, lo que determina fuertemente su rentabilidad. Así, a pesar de que la mayoría de los nuevos procesos industriales de síntesis de PET usan TPA y no DMT como materia prima, el método hidrolítico de reciclaje de PET no tiene muchas ventajas [Manas y Salil, 2009].

#### 2.8.4. Incineración o reciclaje cuaternario.

La incineración es el proceso de reciclaje más rentable para POSTC-PET con gran cantidad de impurezas y otros combustibles sólidos. El PET tiene un valor calorífico equivalente al del carbón (30.2 MJ/Kg); por lo cual, es apropiado para procesos de incineración. Sin embargo, como ocurre en otros plásticos, su combustión requiere de 3-5 veces más oxígeno que la incineración convencional y produce más hollín, por lo que se requieren equipos de incineración especiales para hacer frente a estos problemas. La incineración de películas

fotográficas implica problemas adicionales, debido a la formación de compuestos tóxicos halogenados por la presencia de haluros de plata [Manas y Salil, 2009].

La incineración de PET usualmente es llevada a cabo a temperaturas alrededor de 700°C. A temperaturas más bajas, se forman subproductos cerosos que dan lugar a obstrucciones, mientras que a temperaturas más altas, la cantidad de fracciones deseables de aromáticos mononucleares en el condensado decrece [Manas y Salil, 2009].

### 2.9. Comportamiento deformacional de materiales plásticos.

Debido a su compleja estructura molecular los materiales plásticos no se comportan como sólidos hookeanos en estado sólido, ni como líquidos newtonianos en estado fundido. Su comportamiento deformacional, más específicamente de los termoplásticos, puede ser considerado como un híbrido de dos estados: sólidos elásticos y líquidos newtonianos, razón por la cual frecuentemente son referidos como elásticoviscosos o viscoelásticos.

Es posible ilustrar el comportamiento viscoelástico de los plásticos por medio de modelos: normalmente un resorte representa el componente elástico y un amortiguador representa el comportamiento viscoso o componente newtoniano, como se muestra en la figura 2.3.

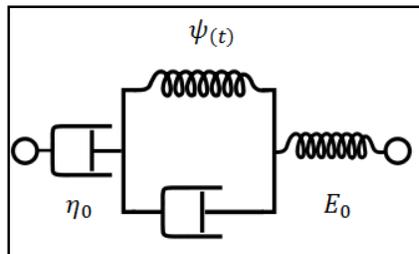


Figura 2.3. Comportamiento idealizado de plásticos [Mascia, 1974].

En dicho modelo, la deformación cortante  $\epsilon_{(t)}$  está dada por la ecuación 2.15.

$$\epsilon_{(t)} = \frac{\sigma}{E_0} + \sigma\psi_{(t)} + \frac{\sigma \cdot t}{\eta_0} \quad (2.15)$$

La deformabilidad o capacitancia ( $J = \epsilon/\sigma$ ) está dada por la ecuación 2.16:

$$J_{(t)} = J_0 + \psi_{(t)} + t/\eta_0 \quad (2.16)$$

Donde:

$\epsilon_{(t)}$ : Deformación cortante.

$\sigma$ : Esfuerzo.

$t$ : Tiempo sobre el cual la deformación es considerada.

$E_0$ : Módulo elástico. Su magnitud está relacionada con las fuerzas intermoleculares entre cadenas.

$\eta_0$ : Viscosidad newtoniana. Su magnitud está relacionada con el peso molecular, el entrecruzamiento entre cadenas y la flexibilidad intrínseca de las cadenas.

$\psi_{(t)}$ : Representa la función deformación a esfuerzo constante y está asociada con la deformación del resorte y del amortiguador en paralelo del medio en la figura 2.3 (elemento de Voigt). Se relaciona a parámetros moleculares ( $E_{(v)}$  y  $\lambda$ ), de acuerdo a la ecuación 2.17.

$$\psi_{(t)} = \frac{1}{E_{(v)}} \left( 1 - e^{-t/\lambda} \right) \quad (2.17)$$

En este caso,  $E_{(v)}$  está relacionado con la energía rotacional y la polaridad de los grupos en la cadena molecular y  $\lambda$  es un parámetro relacionado principalmente con la flexibilidad de la cadena y el espaciamiento libre alrededor de segmentos de cadenas moleculares.  $\lambda$  es normalmente llamado tiempo de retardación, y  $t$  es el tiempo sobre el cual la deformación es considerada [Mascia, 1974].

El modelo de la figura 2.3 puede ser usado para describir el comportamiento de termoplásticos en un amplio intervalo de temperaturas. A muy bajas temperaturas, las fuerzas moleculares predominan y determinan el comportamiento de los plásticos. Del mismo modo, si el tiempo de duración de la deformación es bajo, los dos últimos términos de la ecuación 2.16 pueden ser despreciados y el comportamiento se hace equivalente al de un material elástico, el cual es conocido como estado vítreo. A muy altas temperaturas y si se supone que el polímero no experimenta alguna descomposición térmica, las moléculas poseen altos niveles de energía interna y pueden experimentar movimientos brownianos; cuando se aplica un esfuerzo, las cadenas se enrollan y desenrollan instantáneamente, disipando la energía aplicada en forma de energía cinética. El comportamiento bajo estas condiciones se aproxima al de un líquido newtoniano y es determinado principalmente por el valor de  $\eta_0$  (la contribución más importante está dada por la longitud de cadena, entrecruzamientos de la cadena y flexibilidad intrínseca de la cadena. Por lo tanto, el primer y segundo término de la ecuación 2.16 puede ser despreciado).

A algún valor intermedio de condiciones de temperatura se puede encontrar que hay igual contribución de  $E_{(v)}$  (energía rotacional de enlace, polaridad) y  $\lambda$  (flexibilidad de la cadena), y el comportamiento deformacional se hace similar al de un material viscoelástico; por lo tanto, se dice que el polímero está en estado viscoelástico.

Esquemáticamente se puede representar la deformabilidad de los termoplásticos como una función de la razón  $t/\lambda$ , donde  $\lambda$  decrece con el incremento de la temperatura, debido al

incremento de la movilidad de las cadenas adquirida por las moléculas de polímero (Figura 2.4).

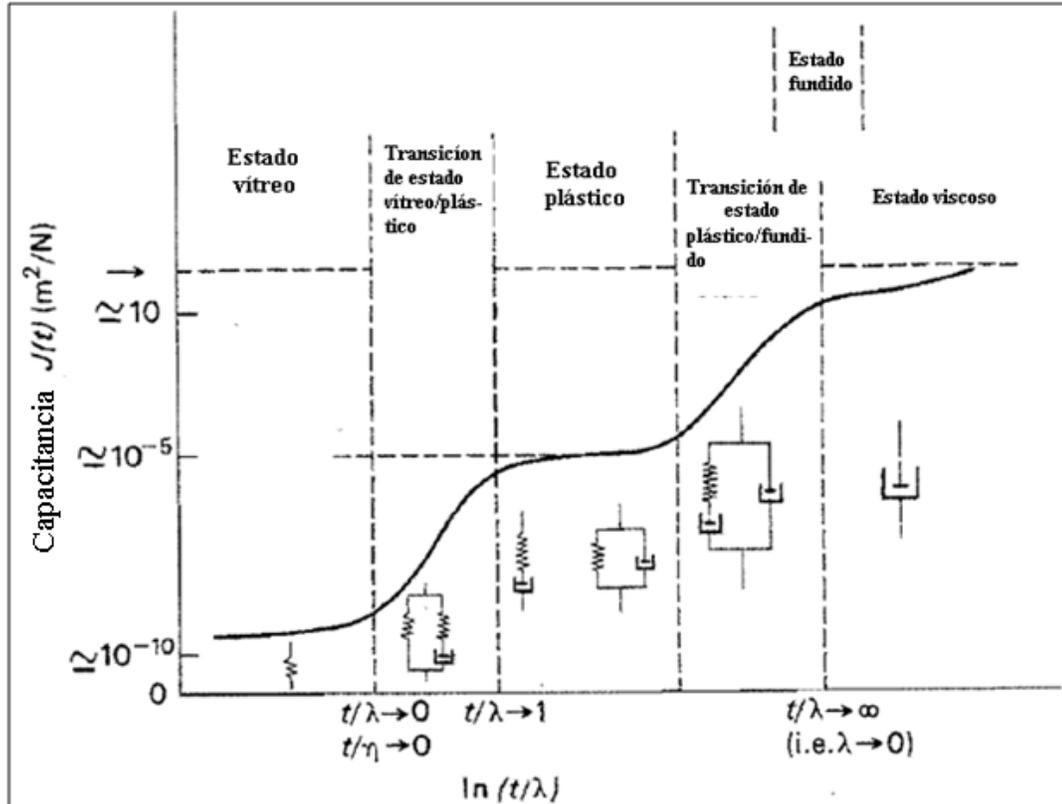


Figura 2.4. Espectro de deformación idealizado de termoplásticos [Mascia, 1974].

En la práctica, el estado viscoso o newtoniano en polímeros termoplásticos es poco usual. Esto se debe a las reacciones de degradación que se presentan cuando se procesan a altas temperaturas. Al mismo tiempo, éstos generalmente no son procesados a bajas velocidades de deformación porque este tipo de operación no es viable económicamente.

Los termoplásticos cristalinos muestran un comportamiento mucho más complejo que el descrito anteriormente y las transiciones de estado pueden abarcar una gama más amplia de temperaturas.

Las resinas termoestables tienen pesos moleculares considerablemente más bajos que los termoplásticos y su estructura no permite un mecanismo de orientación, debido al enrollamiento rápido de las cadenas. Por lo tanto, el estado plástico está ausente. Debido a esto, las resinas termofijas pueden existir sólo en estado vítreo y estado viscoso. En los casos en que el peso molecular es más alto, una transición de estado vítreo/fundido puede existir y ocupar un intervalo de temperatura moderado. Los plásticos termoestables que son altamente entrecruzados pueden existir sólo en estado vítreo y en un estado de transición vítreo/plástico [Mascia, 1974].

## 2.10. Principios de la modificación de las propiedades mecánicas por aditivos.

Los principales parámetros de sistemas poliméricos,  $E_{(v)}$  y  $\lambda$ , previamente descritos, pueden ser alterados por cambiar el entorno de las moléculas de polímero. Por ejemplo, por incorporación de aditivos solubles. Como resultado, la posición de los estados de transición relativos al tiempo (o velocidad) de aplicación del esfuerzo cambiará, como se muestra en la figura 2.5. Esto también se puede conseguir desde el proceso de síntesis del polímero. El fenómeno es normalmente conocido como plastificación y puede ser de dos tipos: plastificación interna y plastificación externa.

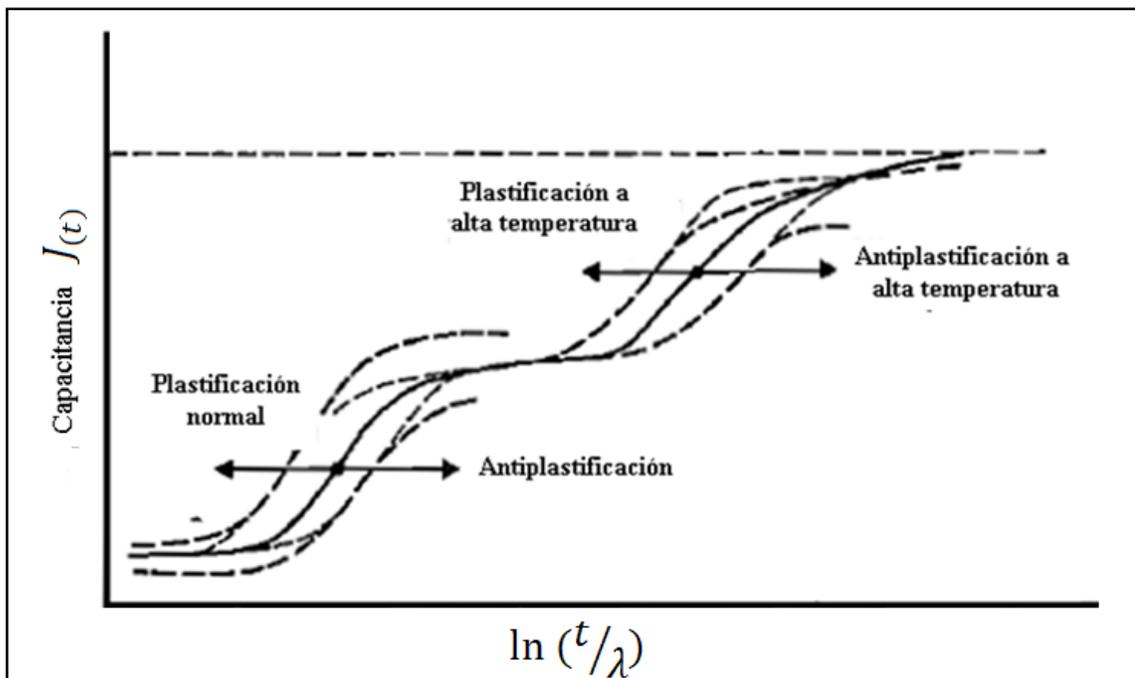


Figura 2.5. Cambios idealizados en el comportamiento deformacional de termoplásticos por la incorporación de aditivos [Mascia, 1974].

## 2.10.1. Plastificación interna.

La plastificación interna consiste en copolimerizar selectivamente un monómero, para el cual su homopolímero tiene alta temperatura de transición vítrea, con uno o varios monómeros, para los cuales sus homopolímeros tienen una sustancialmente baja temperatura de transición vítrea. La ventaja de los productos internamente plastificados radica en la fuerte combinación química de los segmentos duros y suaves, los cuales no pueden ser separados por extracción. Sin embargo, esta técnica es limitada porque cada copolímero es adecuado a ciertos requerimientos de flexibilidad. Las propiedades mecánicas de los materiales plastificados internamente dependen marcadamente de la temperatura y suelen tener insuficiente estabilidad dimensional a elevada temperatura [Gächter y Müller, 1985].

### 2.10.2. Plastificación externa.

Como se mencionó anteriormente, la plastificación externa se logra con la incorporación de aditivos llamados plastificantes.

Un plastificante es una sustancia que cuando es adicionada a un material mejora su procesabilidad, su flexibilidad y su elasticidad. Generalmente son incorporados en plásticos, resinas o elastómeros. Éstos pueden disminuir el índice de viscosidad, la temperatura de transición vítrea, y el módulo elástico del producto, sin alterar el carácter químico fundamental del material plastificado.

La gran ventaja de la plastificación externa es que permite la regulación del grado de plasticidad, ya que no existe un límite superior estequiométrico para el consumo de plastificante. Esto permite a un fabricante ajustar la flexibilidad de los polímeros básicos (PVC, mezclas de cauchos, derivados de la celulosa, recubrimientos) sobre un amplio intervalo. Entonces, las propiedades del producto son adaptadas a la aplicación; por ejemplo, para usar en climas fríos o calientes, para temperaturas de servicio normales o elevadas, o para artículos en contacto con aceites o combustibles. Una desventaja de la plastificación externa es la migración del plastificante fuera del material plastificado. Esto depende del medio de contacto pero nunca puede ser completamente evitado [Gächter y Müller, 1985].

Es posible distinguir entre dos casos ideales de plastificación:

- Plastificación en la cual la transición plástico/fundido se desplaza a una menor temperatura y es conocida como plastificación a alta temperatura. Los plastificantes capaces de producir este tipo de alteración en el comportamiento deformacional son ayudantes de procesamiento o lubricantes internos, cuya única función es ayudar al procesamiento del polímero, sin afectar sus propiedades en el intervalo de temperaturas de servicio.
- Plastificación en la cual se desplaza la transición vítreo/plástico a un intervalo de temperaturas por debajo de la temperatura de servicio del polímero; por lo cual, se reduce la rigidez (módulo) en varios órdenes de magnitud [Mascia, 1974].

### 2.10.3. Aspectos mecanístico y fenomenológicos de la plastificación [Mascia, 1974].

Claramente, un sistema de polímero plastificado exhibe un comportamiento deformacional que es gobernado por el promedio de espectros de tiempos de relajación, resultante de la interacción de las moléculas de plastificante y el polímero. Por lo tanto, es necesario que el plastificante exhiba un espectro de tiempos de relajación considerablemente menor que el del polímero. Esto inmediatamente sugiere que el plastificante debe estar en el estado líquido o, al menos, tener un peso molecular significativamente menor que el del polímero.

El primer requerimiento para que una sustancia pueda actuar como plastificante en una aplicación dada es que el polímero y el plastificante sean mutuamente solubles. Esto implica que los parámetros de solubilidad para ambos, polímero y plastificante, estén lo más cercanos posible y, por lo tanto, la polaridad y los parámetros de polarizabilidad estén bien balanceados. Usualmente, un balance de los componentes de las moléculas de plastificante relativas al polímero, polares, polarizables y no polares, determina su solubilidad mutua, mientras que sus características de relajación relativas son usadas para evaluar su habilidad para desplazar la temperatura de transición vítrea/plástico (eficiencia de plastificación). Note que la polaridad y polarizabilidad puede también afectar las características de relajación. Por lo tanto, la compatibilidad y eficiencia de plastificación deben ser consideradas conjuntamente.

#### 2.10.4. Clasificación de plastificantes de acuerdo a su compatibilidad y eficiencia de plastificación y su evaluación [Mascia, 1974].

Los tres principales tipos de fuerzas intermoleculares resultantes de los constituyentes de las moléculas de polímero, polar, polarizables y no polar, pueden ser subdivididas en tres tipos: dispersivas, dipolares y fuerzas inductivas. Estas fuerzas determinan los parámetros de solubilidad de moléculas y, por lo tanto, habrá compatibilidad si el balance de estas fuerzas en la unidad monomérica del polímero y las moléculas de plastificante es similar. Por lo tanto, muchos polímeros se disuelven en sus especies monoméricas.

Los plastificantes que son totalmente compatibles con el polímero son llamados plastificantes primarios. Ya que es difícil a nivel práctico obtener plastificantes que cumplan todos los requerimientos, cualquier plastificante capaz de exhibir compatibilidad superior a una razón 1:1 con el polímero puede ser incluido en esta clasificación.

Cualquier plastificante con una considerable baja compatibilidad; por ejemplo, una relación por encima de 1:3 con el polímero, es clasificado como plastificante secundario. Cuando se requieren formulaciones altamente plastificadas, los plastificantes secundarios son usados en mezcla con los primarios.

Finalmente, un aditivo que no es compatible con el polímero en una razón de al menos 1:20, pero exhibe una buena compatibilidad con plastificantes primarios o secundarios, tal que pueden ser usados en cantidades limitadas para propósitos de plastificación, son conocidos como plastificantes extendedores.

Los plastificantes extendedores son usados por razones especiales, por ejemplo, porque confieren retardación a la flama, propiedades antiestáticas, etc. Debe entenderse que un aditivo que actúa como plastificante primario para un tipo de polímero, puede que sólo sea usado como extendedor en otros polímeros.

Finalmente, los plastificantes pueden ser clasificados con base en su eficiencia de plastificación. La manera más exacta de expresar la eficiencia de plastificación es en términos de la disminución en la temperatura de transición vítrea, la cual es obtenida de la medición del módulo dinámico. Es posible usar un plastificante común, por ejemplo, ftalato de dioctilo (DOP), como un estándar y expresar la eficiencia de plastificación como la razón de los decrecimientos respectivos de la temperatura de transición vítrea (Figura 2.6).

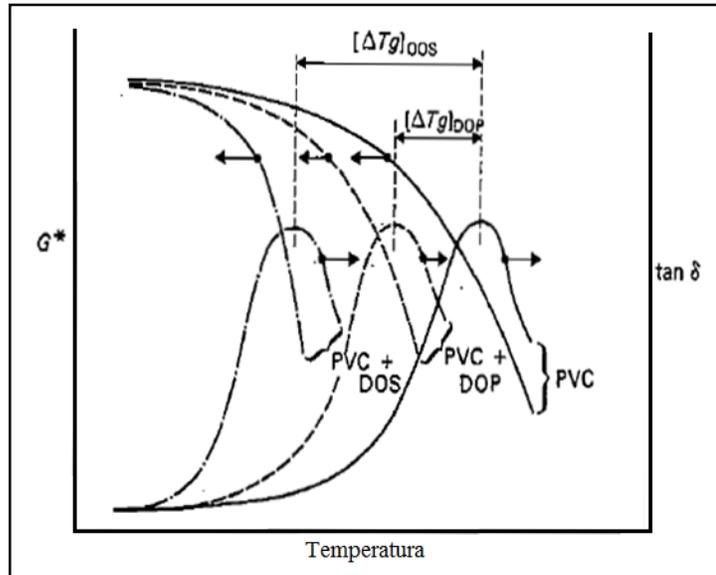


Figura 2.6. Eficiencia de plastificación del sebacato de dioctilo (DOS) relativa al DOP en compuestos de PVC plastificados [Mascia, 1974].

De acuerdo a la extensión en la cual es disminuida la temperatura de transición vítrea de un polímero base, los plastificantes externos pueden ser divididos dentro de dos tipos: plastificantes de propósitos generales y plastificantes de baja temperatura.

En el caso del PVC, ya que el estándar es de propósitos generales, un plastificante de baja temperatura tendrá una eficiencia de plastificación mayor que 1.

Normalmente un solo parámetro, tal como la disminución de la transición vítrea/plástico, no es suficiente para caracterizar la eficiencia de plastificación, pues no se tiene en cuenta la magnitud de los efectos en el módulo. Esto es particularmente importante para el caso de plastificantes a baja temperatura; por ejemplo, sebacato de dioctilo (DOS) en PVC; los cuales tienden a tener un efecto más pronunciado en las fuerzas intermoleculares que en la flexibilidad de cadenas. Entonces, la reducción de la razón de módulos determinada sobre un amplio intervalo de temperaturas puede constituir una mejor alternativa para medir la eficiencia de plastificación.

## 2.11. Líquidos iónicos (IL).

Por líquido iónico se conoce a compuestos que están formados exclusivamente por iones y que son líquidos a temperaturas moderadas (puede considerarse que su límite superior es de 100°C). Estos están formados por un anión y un catión, los cuales son muy asimétricos y voluminosos, por lo que presentan fuerzas atractivas anión-catión más débiles que las fuerzas que intervienen en las sales iónicas convencionales. Por lo general, poseen una estructura compuesta por un catión orgánico que contiene un heteroátomo (N o P), como los heterociclos hidrogenados, asociado a un anión mineral u orgánico de elevado tamaño. Esto le confiere propiedades físicas y químicas muy interesantes.

En la figura 2.7 se muestran los diferentes cationes y en la figura 2.8 se muestran los diferentes aniones con los que se pueden construir un gran número de líquidos iónicos al combinar cationes y aniones.

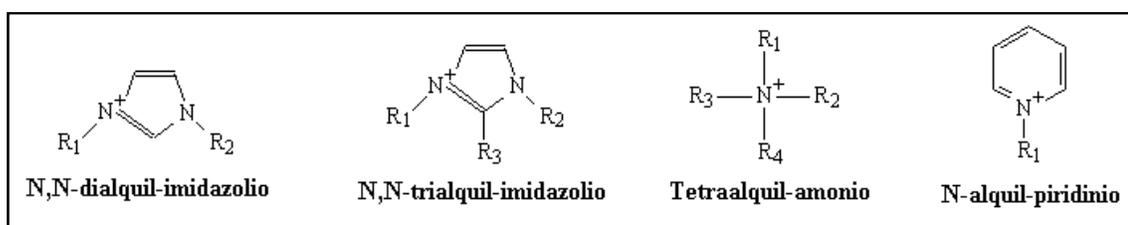


Figura 2.7. Cationes más comunes que componen los líquidos iónicos. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son cadenas orgánicas lineales: etil, propil, butil, pentil, hexil, etc.

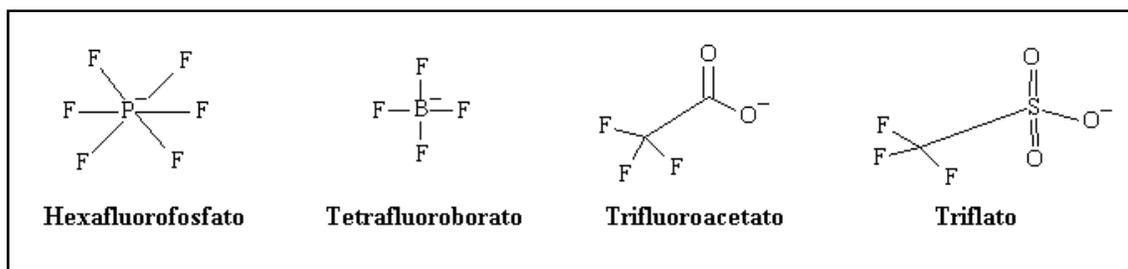


Figura 2.8. Aniones más comunes que componen los líquidos iónicos.

Al disponer de un gran número de aniones y cationes se puede elegir la combinación más apropiada para que se adapte a las exigencias de una determinada aplicación. El catión es el principal responsable del comportamiento químico y el anión aporta la mayor parte de las propiedades físicas [Salvador, 2008].

Las principales propiedades de los líquidos iónicos son: presión de vapor casi cero que permite usarlos en procesos a baja presión sin emitir gases contaminantes, una alta estabilidad térmica, bajo punto de fusión, alto grado de potencial para reacciones enantioselectivas, son buenos disolventes para una gran variedad de procesos químicos, buen medio para solubilizar gases como H<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, pueden ser inmiscibles en compuestos no polares y/o agua, su alto carácter iónico que mejora la velocidad en muchas reacciones, su solubilidad depende de

la naturaleza de los iones involucrados, sus propiedades fisicoquímicas pueden ser controladas por la selección adecuada del catión y/o anión, pueden ser almacenados sin descomposición por un largo periodo de tiempo.

Entre sus desventajas principales están su toxicidad potencial, su sensibilidad a la humedad, su difícil purificación y su alta viscosidad (de 1 a 3 órdenes de magnitud más alta que la de los disolventes convencionales).

Muchos líquidos iónicos son estables en condiciones de humedad y presencia de aire. Sin embargo, la mayoría de sales de imidazolio y amonio son hidrofílicas y si son usadas en recipientes abiertos se produce hidratación. La hidrofobicidad de un IL aumenta con el incremento de la longitud de sus cadenas alquílicas. Los líquidos iónicos que contienen halógenos generalmente muestran una estabilidad pobre en agua y se producen especies tóxicas y corrosivas cuando reaccionan con ésta, tales como HF y HCl.

La interacción entre el agua y los líquidos iónicos y su grado de carácter higroscópico es fuertemente dependiente de los aniones. Los aniones que más absorben agua son  $\text{BF}_4^-$  y los que menos absorbe son los  $\text{PF}_6^-$ . El  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  muestra mucha mayor estabilidad en presencia de agua y además tiene la ventaja de incrementar el carácter hidrofóbico. Sin embargo, la presencia de agua puede tener un efecto drástico en la reactividad de los líquidos iónicos y normalmente son utilizados después de procesos de secado.

El uso de líquidos iónicos como medio de reacción puede ofrecer una conveniente solución tanto a la emisión de disolventes como al problema de reciclaje del catalizador. Los líquidos iónicos que contienen cationes de imidazolio pueden ser usados como medio para algunas reacciones catalíticas, no sólo para facilitar la recuperación del catalizador, sino también para acelerar la velocidad de reacción y proporcionar selectividad. Numerosas reacciones químicas tales como: reacciones de esterificación, rompimiento de éster, condensación aldólica, protección de carbonilos, polimerización, hidrogenación, alquilación regioselectiva, reacción de Friedel-Crafts, dimerización, reacción de Diels Alder, entre otras, pueden ser llevadas a cabo en líquidos iónicos. Los líquidos iónicos también han sido evaluados como plastificantes no volátiles y como lubricantes internos y externos en muchos polímeros como el poli(metacrilato de metilo), el poli(cloruro de vinilo) y el poli(ácido láctico).

Hay un grupo de propiedades de los líquidos iónicos que es preciso conocer cuando se desea usarlos como medio de reacción: la densidad, la viscosidad, el punto de fusión y la estabilidad térmica.

La densidad de los líquidos iónicos en general es superior a la del agua. Esta puede modificarse si se cambia la longitud de la cadena del sustituyente del anillo imidazólico: la densidad disminuye a medida que aumenta el número de carbonos de la cadena.

Los IL, por su propia naturaleza, son mucho más viscosos que los medios de reacción convencionales y la viscosidad aumenta con el incremento de la longitud de la cadena del sustituyente imidazólico. El efecto de la temperatura en la viscosidad es mucho más complicada en los líquidos iónicos que en los disolventes convencionales, ya que ésta no puede ser descrita con la ecuación de Arrhenius.

El punto de fusión establece el límite inferior del intervalo de temperatura en el que se puede utilizar el líquido iónico como disolvente. La temperatura de fusión de estos compuestos varía de  $-90^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ .

La descomposición térmica define el límite superior del intervalo de temperatura en el que puede utilizarse. La estabilidad térmica se establece como la temperatura a la que se inicia el cambio en la curva de análisis termogravimétrico (TGA). Este criterio tiene la ventaja de ser reproducible y de sencilla determinación, pero con su aplicación no se garantiza que la descomposición del líquido iónico sea despreciable. Los experimentos gravimétricos isotérmicos aportan unos resultados más fiables para asegurar la estabilidad térmica, requisito imprescindible para operar a temperaturas próximas al límite medido por TGA.

Recientemente, la síntesis de líquidos iónicos funcionalizados (TSIL), o líquidos iónicos con funciones especiales de acuerdo a los requerimientos de una reacción específica, se han convertido en un campo atractivo, pues ofrecen la posibilidad de diseñar catalizadores apropiados para una reacción dada. Los TSIL frecuentemente cumplen el papel de disolvente, pero también de catalizador. Se han desarrollado TSIL con grupos activos catalíticamente y han sido aplicados con éxito en muchas transformaciones químicas. Este tipo de líquidos iónicos conservan las propiedades únicas de los IL; por tanto, pueden ser fácilmente reciclados y reusados como catalizadores homogéneos de pequeño peso molecular. Por ahora, las investigaciones realizadas en líquidos iónicos funcionalizados han sido enfocadas en la exploración de medios de reacción ácidos o básicos. El estudio de la acidez o basicidad de los líquidos iónicos es de gran importancia, ya que la eficiencia de muchos procesos depende de la acidez o basicidad del medio y puede ser controlada por éstos. La acidez o basicidad de líquidos iónicos es gobernada por la fuerza del catión, del anión o por la combinación del catión y del anión [Mallakpour y Dinari, 2010].

### 2.11.1. Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim]Cl).

#### 2.11.1.1. Propiedades físicas.

Este líquido iónico está formado por el anión cloruro y el catión 1-butil-3-metilimidazolio como se muestra en la figura 2.9.

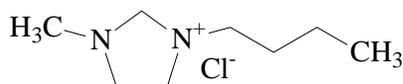


Figura 2.9. Catión y anión que componen el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio.

Sus principales propiedades se presentan en la tabla 2.2 [NTP, et al., 2004].

Tabla 2.2. Propiedades físicas del [bmim]Cl.

Propiedad	Información
Estado físico (20° C)	Sólido amarillento
Olor	“De disolvente”
Ph (20° C)	8
Punto de fusión (° C)	~55 ( $\geq 95\%$ de <i>producto puro</i> ) a 69
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.1 (líquido subenfriado a 25° C)
Viscosidad (20° C)	-
Soluble en	Acetona, acetonitrilo, acetato de etilo (caliente), alcohol isopropílico, cloruro de metileno y agua.
Inmiscible en	Hexano, tolueno.

Esta sal presenta un importante fenómeno de superenfriamiento: la solución que está a una temperatura inferior a su punto de congelación debe liberar suficiente energía para cambiar de estado físico. Este fenómeno es conocido como superenfriamiento. Cuando sucede la cristalización espontánea (aproximadamente entre los 10°C a -15°C) la energía acumulada se libera en forma de calor y la temperatura llega hasta el verdadero punto de congelación de la solución (aproximadamente de -4°C a 7°C). Aunque el punto de fusión del [bmim]Cl es de 65° C, puede mantenerse líquido a temperatura ambiente durante varios días. Si se le añade un microcristal de [bmim]Cl, éste acelera su cristalización espontánea, completándose en un periodo de una hora. La sal [bmim]Cl no es estable cuando se calienta a 120° C al aire libre, ya que el oxígeno la descompone. Por tanto, es necesario secarla en una atmósfera de nitrógeno [Berthod y Carda, 2003].

Huddleston J., et al. (2001) reportaron que la temperatura de descomposición térmica del [bmim]Cl, determinada por TGA, es de 254°C. Meine, Benedito y Rinaldi (2010) reportaron que la temperatura de descomposición térmica para esta misma sal, determinada por TGA, es de 291°C. Sin embargo, reconocieron que este dato debe ser interpretado con precaución, ya que algunos procesos de degradación no se manifiestan en pérdida de peso. Se realizó entonces un análisis gravimétrico isotérmico, donde se sometió una muestra del [bmim]Cl a una temperatura dada por 24 horas. Encontraron que la degradación del [bmim]Cl realmente inicia a 140°C.

#### 2.11.1.2. Información toxicológica.

No existe información específica de la persistencia en el ambiente de los líquidos iónicos. Aunque se sabe que con el uso de los líquidos iónicos se puede disminuir la emisión de compuestos orgánicos volátiles, la contaminación del agua puede ser incrementada porque muchos de estos disolventes tiene algún grado de solubilidad en agua y habrá un inevitable escape hacia ambientes acuáticos [NTP, et al, 2004].

La mayor ruta potencial de exposición es vía oral y dérmica. El empaqueo de grandes cantidades de polvo de [bmim]Cl puede provocar exposición vía ocular y por inhalación. El

[bmim]Cl causa irritación a los ojos, piel y sistema respiratorio (específicamente de la membrana mucosa de la boca, faringe, esófago y tracto gastrointestinal después de tragar). La inhalación del compuesto puede resultar en irritación de la membrana mucosa, tos y disnea [NTP, et al, 2004].

## 2.12. Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol.

### 2.12.1. Química del proceso.

La producción de tereftalato de dioctilo (DOTP) a partir de PET se lleva a cabo a partir de una reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol en presencia de algún catalizador de transesterificación. Algunos catalizadores tales como ácido p-toluenosulfónico u oxalato de estaño son preferidos [Gupta y DuPont, 1990].

La reacción puede ser esquematizada como se muestra en la figura 2.10. El PET reacciona con el 2-etilhexanol para producir DOTP y etilenglicol (EG) como subproducto. La reacción es endotérmica, por lo cual se debe adicionar calor al sistema de reacción. Se ha reportado que la temperatura óptima es 230°C [Gupta y DuPont, 1990]. En trabajos realizados anteriormente [González, 2011], se ha operado de manera no isotérmica con un aumento de la temperatura de temperatura ambiente hasta 240°C. La reacción se catalizó con dihidroxicloruro de monobutilestaño ((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Sn(OH)<sub>2</sub>Cl), conocido comercialmente como Tegokat 250 y se obtuvieron altas conversiones de PET en DOTP.

Como la reacción es reversible, se debe adicionar un exceso de alcohol para garantizar un desplazamiento del equilibrio hacia la producción de DOTP y EG. Esto también se hace para garantizar la disponibilidad de alcohol al interior del reactor, ya que su temperatura de ebullición en la mezcla de reacción (alrededor de 180°C) es inferior a la temperatura de operación. Al mismo tiempo, si se retira el EG se favorece la conversión de PET en DOTP, de acuerdo al principio de Le Chatelier [Gupta y DuPont, 1990]. Esto es viable desde un punto de vista práctico, debido a que el EG tiene un punto de ebullición en la mezcla inferior a la temperatura de reacción (se ha observado experimentalmente que está alrededor de 180°C).

Gupta y DuPont (1990) reportaron que cuando el punto de ebullición del alcohol usado en la reacción de transesterificación es más bajo que la temperatura de operación óptima, se debe adicionar cantidades adecuadas de producto final (DOTP), con el objetivo de aumentar el punto de ebullición del alcohol. González (2011) estudió el efecto de adicionar semilla de DOTP al inicio de la reacción y encontró que cuando se usa una semilla del 10% de la cantidad de DOTP que se espera obtener en la reacción (basado en la cantidad de PET inicial cargado) se observa un incremento en la velocidad de reacción.



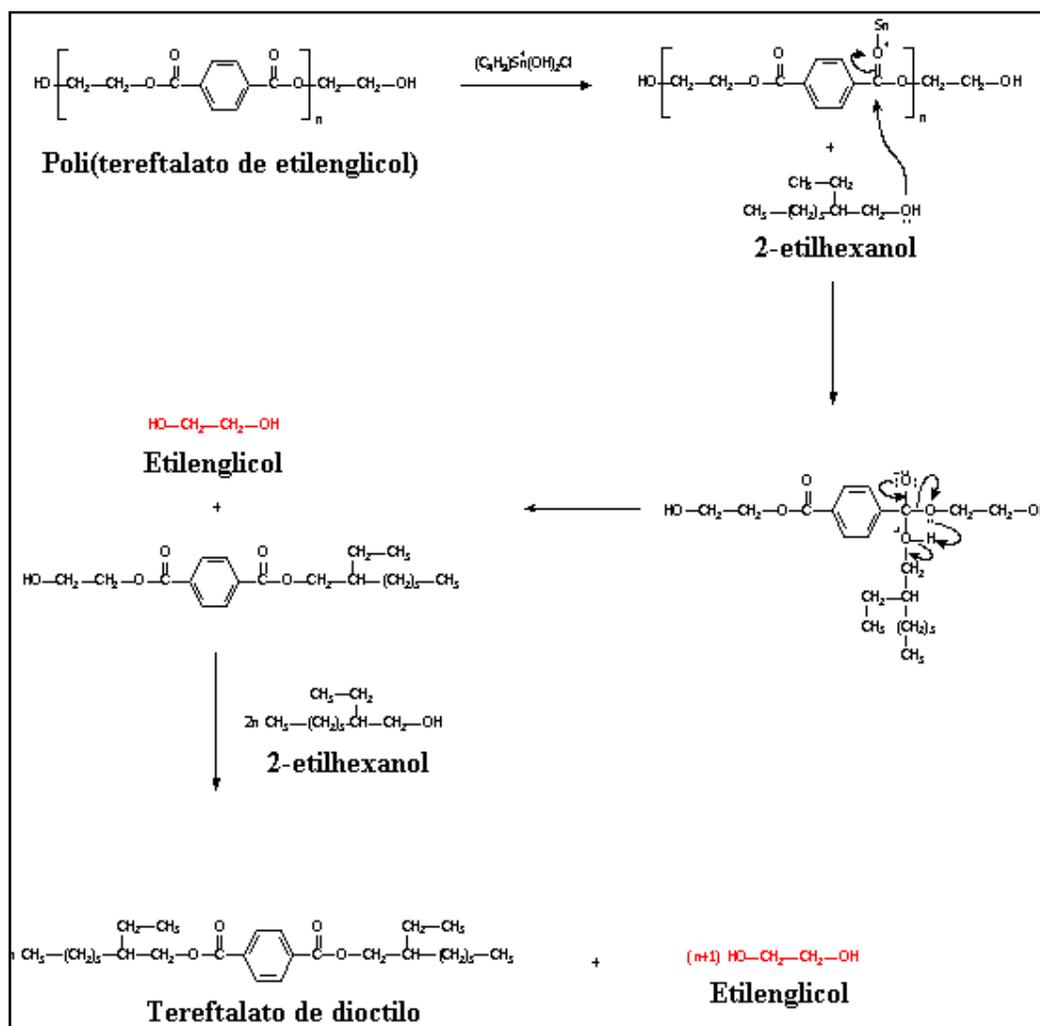


Figura 2.11. Mecanismo de la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, catalizada con Tegokat 250.

Como el oxígeno es mucho más electronegativo que el carbono, atrae hacia él los electrones, y deja al carbono con una carga parcial positiva; por lo cual, éste puede ser fácilmente atacado por un nucleófilo. En este caso, es atacado por los electrones libres del átomo de oxígeno en el 2-etilhexanol y se forma así un enlace covalente entre el oxígeno del alcohol y el carbono del grupo acilo. El oxígeno del alcohol queda con una carga positiva, mientras el oxígeno del doble enlace en el grupo carbonilo queda cargado negativamente, debido a que uno de los enlaces con el carbono se rompe.

Finalmente, el hidrógeno del grupo hidroxilo en el alcohol y el grupo  $-OR$  unido originalmente al carbono del carbonilo se elimina y se unen para formar la especie HOR.

Se han encontrado estudios que reportan la depolimerización de PET por glicólisis, catalizada con diferentes líquidos iónicos. Hui, et al. (2009) depolimerizaron PET con etilenglicol y

usaron como catalizadores diferentes líquidos iónicos: básicos, neutros y ácidos. Se observó que los líquidos iónicos básicos,  $[3a-C_3P(C_4)_3][Gly]$  y  $[3a-C_3P(C_4)_3][Ala]$ , y los líquidos iónicos neutros,  $[bmim]Cl$  y  $[bmim]Br$ , aceleran el proceso de glicólisis, pero cuando los líquidos iónicos ácidos,  $[bmim]H_2PO_4$  y  $[bmim]HSO_4$ , son usados, la conversión de PET disminuye respecto a la reacción hecha sin catalizador. También se observó que cuando la reacción es catalizada con  $[bmim]Cl$  la conversión de PET y la selectividad de BHET se incrementan con el aumento de la cantidad de éste.

Hui, Zengxi, Yanqing, Xiangping y Suojiang (2009) estudiaron la degradación de PET en  $[bmim]Cl$  y encontraron que se puede degradar el PET a condiciones de presión y temperatura relativamente bajas sin emisión de sustancias tóxicas. También se demostró que se puede recuperar fácilmente el líquido iónico de los productos de reacción.

Otros estudios realizados verifican que el  $[bmim]Cl$  es capaz de catalizar la reacción de transesterificación degradativa de PET con etilenglicol [Yue, Wang, Zhang, Ni y Jin, 2011; Hui, Ruiyi, Zengxi, Xiangping y Suojiang, 2010].

La glicólisis, al igual que la alcoholólisis, implica una reacción de transesterificación degradativa de PET; con un glicol en el caso de la glicólisis y un alcohol en el caso de la alcoholólisis. Por tanto, se cree que es posible catalizar con  $[bmim]Cl$  la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol y obtener DOTP y etilenglicol.

El mecanismo propuesto es como se muestra en la figura 2.12.

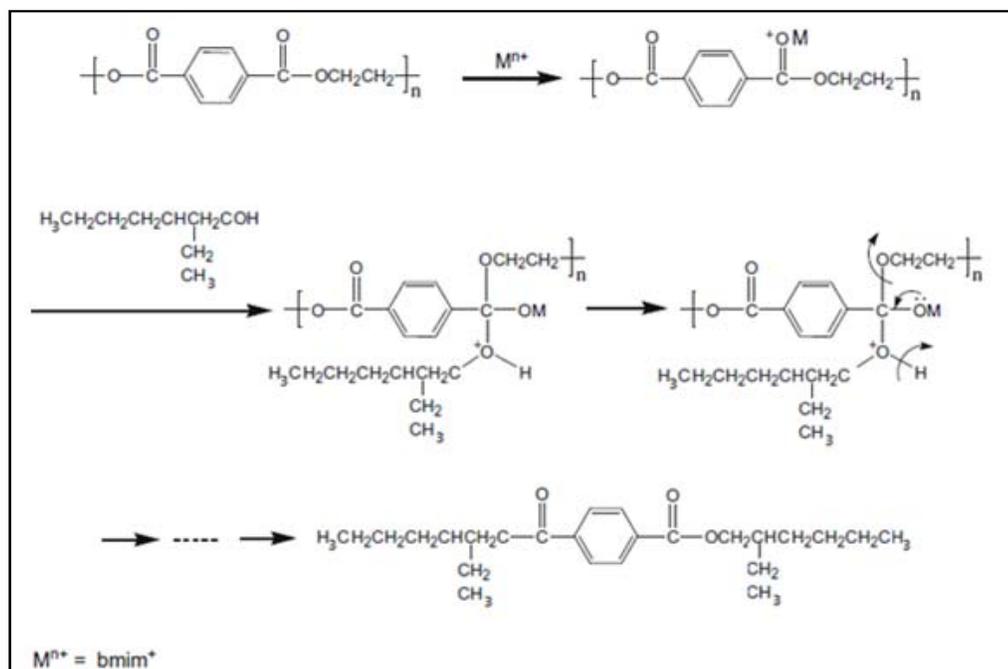


Figura 2.12. Posible mecanismo de la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, catalizada con  $[bmim]Cl$ .

El catión del líquido iónico interactúa con el oxígeno del grupo carbonilo en el éster del PET y entonces el oxígeno del grupo hidroxilo en el 2-etilhexanol ataca el carbonilo del grupo éster. El hidrógeno en el 2-etilhexanol se elimina. Entonces, los electrones en el oxígeno (-OM) se transfieren formando un grupo C=O. El enlace entre el carbono del carbonilo del éster y el oxígeno de la cadena original se rompe, y se elimina un grupo -OM- que se combina con el H<sup>+</sup>, para formar HOM.

### 2.12.2. Estequiometría.

La reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol (2 – *ethOH*) puede ser representada por la ecuación 2.18



Donde *URPET* se refiere a la unidad repetitiva del PET.

Se observa que se requieren  $2n$  moles de 2-etilhexanol (2-ethOH) para reaccionar con  $n$  *URPET* y producir  $n$  moles de DOTP y  $n+1$  moles de EG.

### 2.12.3. Cantidades de cada sustancia a cargar en el reactor con base en la estequiometría.

La relación en masa de 2-etilhexanol a PET que se debe cargar para obtener una relación estequiométrica exacta se puede calcular como se muestra en la ecuación 2.19.

$$\frac{\text{gramos de } 2 - ethOH}{\text{gramos de PET}} = \frac{2n \text{ moles } 2 - ethOH}{n \text{ moles } URPET} * \frac{n \text{ moles } URPET}{192n \text{ g } URPET} * \frac{130 \text{ g } 2 - ethOH}{1 \text{ mol } 2 - ethOH} = 1.35 \quad (2.19)$$

Si se desea cargar un 20% de exceso de alcohol, la relación de alcohol a PET es  $1.63 \frac{\text{g } 2-ethOH}{\text{g PET}}$ .

La cantidad de DOTP que se obtiene por cada gramo de PET reaccionado se calcula como se muestra en la ecuación 2.20.

$$\frac{\text{gramos de DOTP}}{\text{gramos de PET}} = \frac{n \text{ moles DOTP}}{n \text{ moles } URPET} * \frac{n \text{ moles } URPET}{192n \text{ g } URPET} * \frac{390n \text{ g DOTP}}{n \text{ moles DOTP}} = 2.03 \quad (2.20)$$

Como se mencionó anteriormente, se ha demostrado que es deseable adicionar una semilla de DOTP correspondiente a 10% del DOTP total que se obtendrá en la reacción. A continuación, se determina la cantidad de cada sustancia que se debe cargar en el reactor, en función de la carga total de reacción.

Sea  $x$  la masa de PET a ser cargada y  $y$  la masa total a cargar. Con base en la estequiometria de la reacción se puede calcular la cantidad de DOTP estequiométrico que se produciría, la

cantidad de DOTP a ser cargado y la cantidad de 2-etilhexanol a ser cargado, como función de la masa de PET a ser cargada, como se muestra en las ecuaciones 2.21, 2.22 y 2.23.

$$\text{DOTP producido} = 2.03x \quad (2.21)$$

$$\text{DOTP a ser cargado} = 0.203x \quad (2.22)$$

$$2 - \text{ethOH a ser cargado} = 1.63x \quad (2.23)$$

Entonces, para una carga total de  $y$  gramos, se cumple la relación mostrada en la ecuación 2.24.

$$y = x + 0.203x + 1.63x \quad (2.24)$$

La masa de PET a ser cargada, en función de la carga total, se puede calcular como se muestra en la ecuación 2.25.

$$x = \frac{y}{2.833} \quad (2.25)$$

Así, si se conoce la carga total de reacción se pueden calcular las cantidades de cada reactivo a ser cargados con las ecuaciones 2.22, 2.23 y 2.25. Lo anterior se resume en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Cantidades de sustancias a ser cargadas con base en una carga total de reacción de  $y$  gramos.

Sustancia	Cantidad a ser cargada (g)
PET	0.353y
2-etilhexanol	0.575y
DOTP	0.0716y

## CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

## 3.11. Optimización de la velocidad de calentamiento en el reactor de 2 litros.

## 3.11.1. Variables experimentales.

Con el objetivo de determinar la velocidad óptima de calentamiento, se hicieron tres reacciones de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol en un reactor de 2 litros. Las reacciones fueron nombradas como reacciones 2, 3 y 4.

La velocidad de calentamiento se controló de manera indirecta por medio del aumento en la posición de reóstato con respecto al tiempo, como se muestra en la figura 3.1.

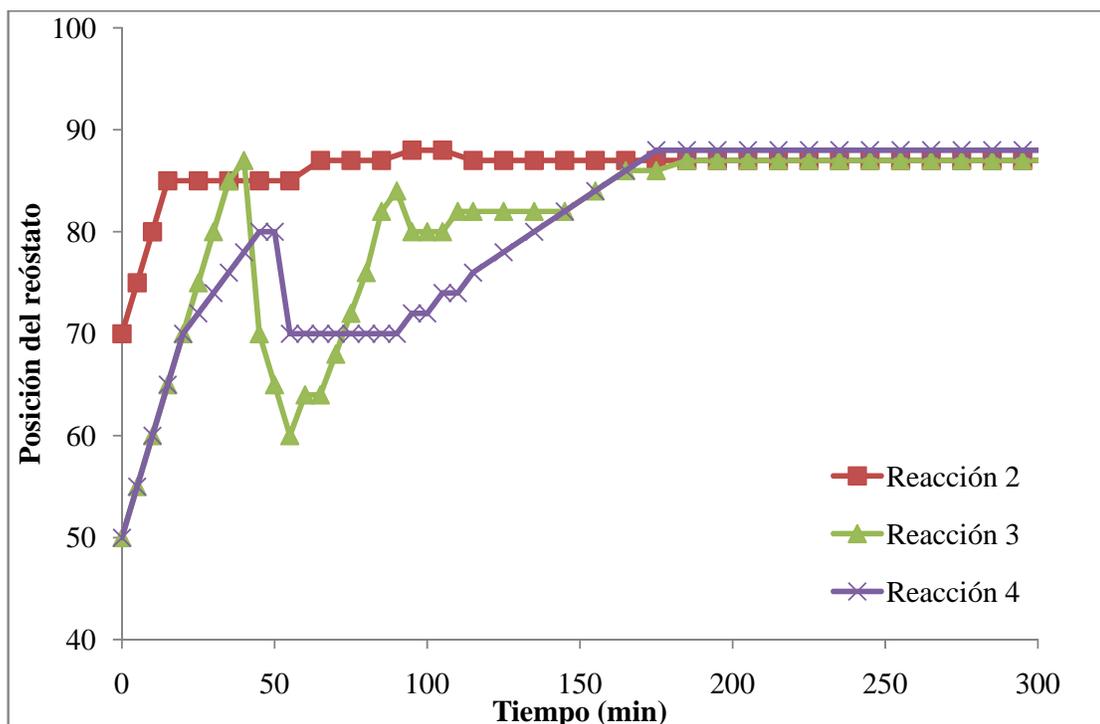


Figura 3.1. Posición del reóstato con respecto al tiempo para las reacciones 2, 3 y 4.

Las cantidades de sustancias cargadas en el reactor se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Porcentajes en peso de reactivos cargados en las reacciones 2, 3 y 4.

Sustancia	Reacción 2	Reacción 3	Reacción 4
PET	35	35	35
2-etilhexanol	58	58	58
DOTP	7	7	7
Tegokat 250	0.07	0.07	0.07
<b>Carga total (g)</b>	<b>1200</b>	<b>1200</b>	<b>1200</b>

La velocidad de agitación fue idéntica en todas las reacciones.

### 3.11.2. Materiales, equipos y reactivos.

#### 3.11.2.1. Materiales y equipos.

Un matraz de vidrio es acoplado a un sistema de agitación y un sistema de calentamiento. El sistema de calentamiento consta de una mantilla eléctrica y un reóstato que regula el flujo de calor hacia el sistema. Se instala una trampa de líquidos, un sistema de condensación, un termómetro y un sistema de alimentación de nitrógeno. Al interior de la trampa de líquidos hay un dispositivo de separación que promueve el contacto del etilenglicol con el agua de la trampa. El sistema de reacción se muestra en la figura 3.2.

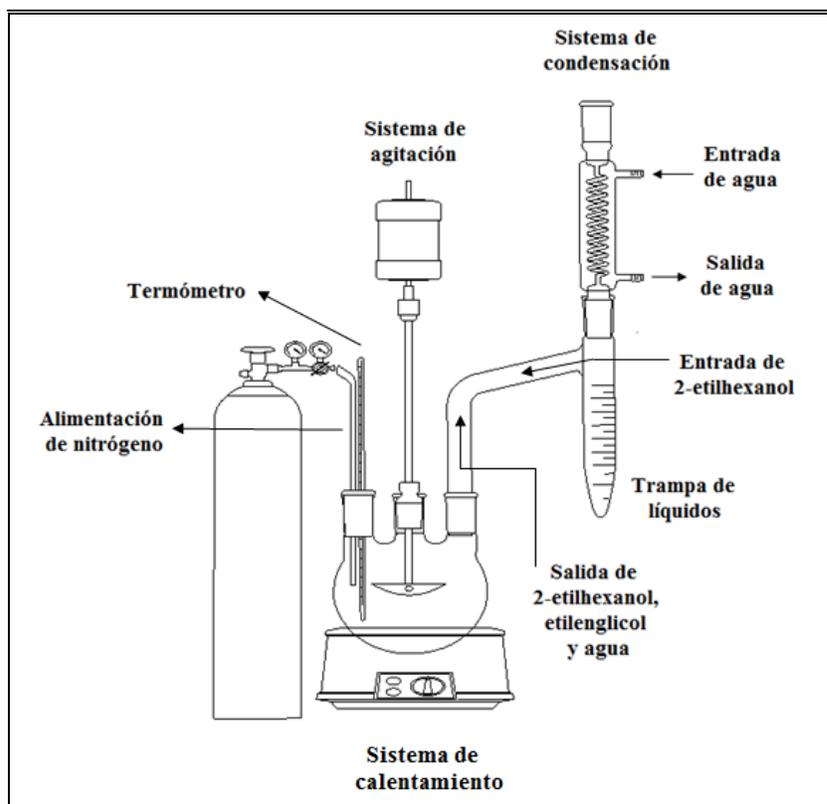


Figura 3.2. Sistema de reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol.

#### 3.11.2.2. Reactivos.

POSTC-PET grado botella triturado y sin proceso previo de lavado, como el mostrado en la figura 3.3 (contiene restos de etiquetas y pegamento), 2-etilhexanol, DOTP, [bmim]Cl y cloruro de dihidroximonobutilestaño (Tegokat 250). El 2-etilhexanol, el DOTP y el Tegokat 250 son suministrados por Resinas y materiales S.A de C.V (RYMSA), el [bmim]Cl es suministrado por Sigma Aldrich.



Figura 3.3. PET usado como materia prima.

### 3.11.3. Procedimiento.

Se carga un matraz de vidrio con las cantidades adecuadas de PET, 2-etilhexanol, DOTP y catalizador.

Se carga la trampa de líquidos con las cantidades apropiadas de agua y 2-etilhexanol. Como el agua y el 2-etilhexanol son insolubles, el 2-etilhexanol ascenderá al tope de la trampa y el agua permanecerá en el fondo como se muestra en la figura 3.4. Se debe señalar con un marcador para vidrio el nivel de la interfase 2-etilhexanol-agua, a fin de controlar el aumento de la fase acuosa (en la cual es soluble el etilenglicol).

Se inicia el suministro de nitrógeno a una presión de 7 psi. La boquilla que suministra el nitrógeno debe quedar justo sobre la superficie del líquido y debe observarse un burbujeo suave pero constante sobre ésta. Después de recubrir el reactor con una cinta aislante para evitar pérdidas de calor, se inicia la agitación y el calentamiento en la posición del reóstato apropiada en cada caso (Ver figura 3.1). Se inicia también la toma de datos cada cinco minutos: posición de reóstato y temperatura.

Cuando la temperatura alcanza los 180°C, se debe observar formación vapor al interior del reactor. Si hay reacción, éste será una mezcla de 2-etilhexanol y etilenglicol. El vapor se condensa y pasa a través del dispositivo de separación (Ver Figura 3.4) hasta el fondo de la trampa de líquidos. El EG, que es soluble en agua, se quedará en la fase acuosa produciendo un aumento en el nivel de ésta. El 2-etilhexanol ascenderá hasta el tope de la trampa y será recirculado al reactor a medida que su nivel aumenta.

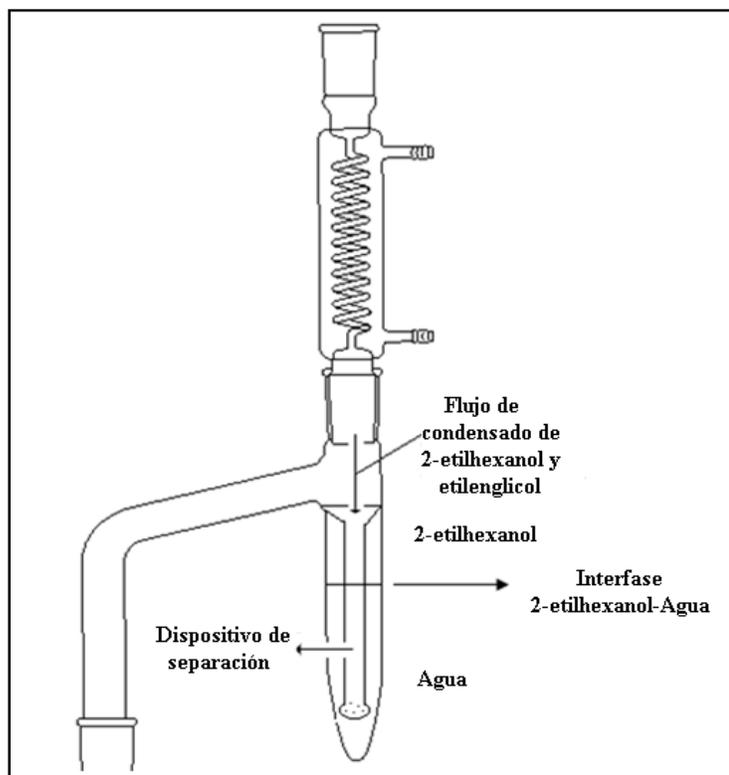


Figura 3.4. Detalle de trampa de líquidos y dispositivo de separación.

Aproximadamente una hora después de que comienza a aumentar el nivel de la fase acuosa, se retira parte de ésta hasta que la interfase se encuentra en el nivel inicial. Se debe reportar el volumen de fase acuosa retirado (corte), el tiempo en que se hace dicho corte y la temperatura.

Se permite el aumento de la temperatura hasta  $240^{\circ}\text{C}$ . Si no se observa ningún incremento de la temperatura, se retira 2-etilhexanol del reactor. Esto se hace extrayendo parte de la fase acuosa de la trampa. Así, el volumen de 2-etilhexanol que sale del reactor será igual al volumen de fase acuosa que sale de la trampa. En este trabajo se hace referencia a este procedimiento como corte subnivel.

Cuando la temperatura alcanza los  $240^{\circ}\text{C}$ , se mantiene constante en este valor durante 30 minutos. Luego de esto, se suspende el calentamiento. Cuando la temperatura desciende hasta  $100^{\circ}\text{C}$  se suspende la agitación y el flujo de nitrógeno.

### 3.12. Efecto de la adición de semilla de DOTP.

#### 3.12.1. Variables experimentales.

Para observar el efecto que tiene adicionar pequeñas cantidades de DOTP sobre la velocidad de reacción, se realizaron dos reacciones:

- a) Reacción 1: Al inicio de la reacción se cargó una cantidad apropiada de DOTP. En este trabajo se hace referencia a esto como adicción de una semilla de DOTP.
- b) Reacción 4: Se hizo sin adicionar semilla de DOTP.

Las carga total de reacción, velocidad de agitación y velocidad de calentamiento fueron iguales en ambas reacciones. Se usó la velocidad de calentamiento considerada como óptima en el experimento anterior.

Las cantidades de sustancias cargadas en el reactor se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Porcentajes en peso de reactivos cargados en las reacciones 1 y 4.

Sustancia	Reacción 1	Reacción 4
PET	38	35
2-etilhexanol	62	58
DOTP	-	7
Tegokat 250	0.075	0.07
<b>Carga total (g)</b>	1200	1200

### 3.12.2. Materiales, equipos y reactivos.

Los materiales, equipos y reactivos son idénticos a los usados en la sección 3.1.2.

### 3.12.3. Procedimiento.

El procedimiento es idéntico al usado en la sección 3.1.3.

## 3.13. Optimización de la carga de reacción en un reactor de 500 mL.

Debido al alto costo del [bmim]Cl y a los altos porcentajes en peso requeridos para catalizar reacciones de transesterificación con dicho catalizador [Hui, et al., 2009; Hui, Ruiyi, Zengxi, Xiangping y Suojiang, 2010] se decidió escalar la reacción de 2 litros a 500 mL.

### 3.13.1. Variables experimentales.

Se realizaron tres reacciones: 7, 8 y 9, en un reactor de 500 mL con diferentes cargas de reacción. Se usó Tegokat 250 como catalizador. Lo anterior se hizo con el objetivo de determinar la carga total de reacción que permita un control adecuado del nivel de espuma dentro del reactor.

Los resultados obtenidos se usaron para diseñar el experimento que se hizo con [bmim]Cl como catalizador.

Las cantidades de sustancias cargadas en el reactor se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Porcentajes en peso de reactivos cargados en las reacciones 7, 8 y 9.

Sustancia	Reacción 7	Reacción 8	Reacción 9
PET	35	35	35
2-etilhexanol	58	58	58
DOTP	7	7	7
Tegokat 250	0.08	0.08	0.08
<b>Carga total (g)</b>	300	200	250

### 3.13.2. Materiales, equipos y reactivos.

Los materiales, equipos y reactivos son idénticos a los usados en la sección 3.1.2.

### 3.13.3. Procedimiento.

El procedimiento es idéntico al usado en la sección 3.1.3.

## 3.14. Variación del tiempo de reacción en un reactor de 500 mL.

### 3.14.1. Variables experimentales.

Se realizaron tres reacciones de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con Tegokat 250 en un reactor de 500 mL (reacción 10, 11 y 12). Las reacciones fueron realizadas bajo las mismas condiciones de velocidad de calentamiento, velocidad de agitación y carga total de reacción pero a diferentes tiempos de reacción.

Los tiempos de reacción usados en cada caso se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Tiempo de reacción de las reacciones 10, 11 y 12.

Reacción	Tiempo de reacción (min)
10	725
11	550
12	1110

Las cantidades de sustancias cargadas en el reactor se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Porcentajes en peso de reactivos cargados en las reacciones 10, 11 y 12, realizadas en un reactor de 500 mL.

Sustancia	Porcentaje en peso
PET	35
2-etilhexanol	58
DOTP	7
Tegokat 250	0.08
<b>Carga total (g)</b>	250

#### 3.14.2. Materiales, equipos y reactivos.

Los materiales, equipos y reactivos son idénticos a los usados en la sección 3.1.2.

#### 3.14.3. Procedimiento.

El procedimiento es idéntico al usado en la sección 3.1.3.

### 3.15. Pruebas de solubilidad.

Se realizaron pruebas de solubilidad del [bmim]Cl en 2-etilhexanol y DOTP a fin de determinar la forma en que posiblemente se separaran las fases en una mezcla de estos tres componentes.

#### 3.15.1. Materiales, equipos y reactivos.

##### 3.15.1.1. Materiales y equipos.

Se usan probetas graduadas de 1 mL para hacer las mezclas y una varilla de vidrio como sistema de agitación.

##### 3.15.1.2. Reactivos.

DOTP, 2-etilhexanol, [bmim]Cl. El 2-etilhexanol y el DOTP son suministrados por Resinas y Materiales S.A de C.V (RYMSA). El [bmim]Cl es suministrado por Sigma Aldrich.

#### 3.15.2. Procedimiento.

Se toman 3 mL de [bmim]Cl y se adicionan en un tubo de ensayo. Se marca el nivel del líquido. Posteriormente, se adicionan 3 mL de 2-etilhexanol o DOTP, según el caso, y se agita. Se observa si hay formación de dos fases. De ser así, se observa si hay algún cambio en el nivel de la interfase y algún cambio de color entre las fases, respecto al [bmim]Cl y 2-etilhexanol (o DOTP) puros.

### 3.16. Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl o [bmim]Cl y Tegokat 250, en un reactor de 2 litros.

Con el objetivo de evaluar el desempeño del [bmim]Cl como catalizador en la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, se hicieron dos reacciones. En una de ellas se adicionó [bmim]Cl como catalizador (reacción 5). En la otra, una mezcla de [bmim]Cl y Tegokat 250 (reacción 6).

## 3.16.1. Variables experimentales.

Las cantidades de sustancias cargadas en el reactor se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Porcentajes en peso de reactivos cargados en las reacciones 5 y 6.

Sustancia	Reacción 5	Reacción 6
PET	35	35
2-etilhexanol	57	57
DOTP	7	7
Tegokat 250	-	0.07
[bmim]Cl	0.59	0.59
<b>Carga total (g)</b>	1208	1209

## 3.16.2. Materiales, equipos y reactivos.

Los materiales, equipos y reactivos son idénticos a los usados en la sección 3.1.2.

## 3.16.3. Procedimiento.

El procedimiento es idéntico al usado en la sección 3.1.3.

3.17. Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl en un reactor de 500 mL.

Con el objetivo de evaluar el desempeño del [bmim]Cl como disolvente y catalizador en la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, se realizó una reacción en presencia de [bmim]Cl a altos porcentajes en peso (reacción 13). Las cantidades de cada sustancia cargadas en el reactor se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Porcentajes en peso de reactivos cargados en la reacción 13.

Sustancia	Reacción 13
PET	27.6
2-etilhexanol	45.1
DOTP	5.6
[bmim]Cl	21.6
<b>Carga total (g)</b>	319

## 3.17.1. Materiales, equipos y reactivos.

Los materiales, equipos y reactivos son idénticos a los usados en la sección 3.1.2.

## 3.17.2. Procedimiento.

El procedimiento es idéntico al usado en la sección 3.1.3.

3.18. Purificación de los productos obtenidos en las reacciones de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol y Tegokat 250 como catalizador.

Después de finalizada la etapa de reacción de transesterificación de PET con 2-etilhexanol, se debe purificar el producto obtenido a fin de retirar el 2-ethOH remanente; el exceso y aquel que no haya alcanzado a reaccionar; así como los posibles subproductos de bajo peso molecular formados. También se realizan etapas destinadas a obtener un producto bajo las especificaciones adecuadas para ser usado como plastificante para PVC, tal como color, pH y porcentaje de volátiles. La purificación consta de etapas de destilación a vacío, decoloración, neutralización, lavado, deshidratación y filtración. El procedimiento seguido en este trabajo es idéntico al descrito por González (2011).

Se llevó a cabo un proceso de purificación del DOTP obtenido como producto de la reacciones 3, 4, 11 y 12.

3.19. Separación de los componentes de la mezcla obtenida como producto de la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl en un reactor de 500 mL.

Se llevó a cabo un proceso de separación de los componentes de la mezcla obtenida en la reacción 13. Dicho proceso comprende etapas de destilación a vacío, lavado, decantación, evaporación, filtración y secado.

3.19.1. Destilación a vacío de 2-etilhexanol.

Con el objetivo de retirar el 2-etilhexanol remanente y posibles subproductos de volatilidad relativamente baja, se debe destilar a vacío el producto de reacción.

3.19.1.1. Materiales, equipos y reactivos.

Un matraz de vidrio de 3 bocas que contiene el producto de la reacción fue acoplado a un sistema de agitación continua y a un sistema de condensación a vacío. La presión se midió con un manómetro. Se usó un termómetro con una capacidad de medida de, al menos, 200°C y una precisión de 1°C. El matraz fue calentado por una mantilla eléctrica conectada a un reóstato para regular el flujo de calor hacia el sistema. El sistema de destilación se observa en la figura 3.5.

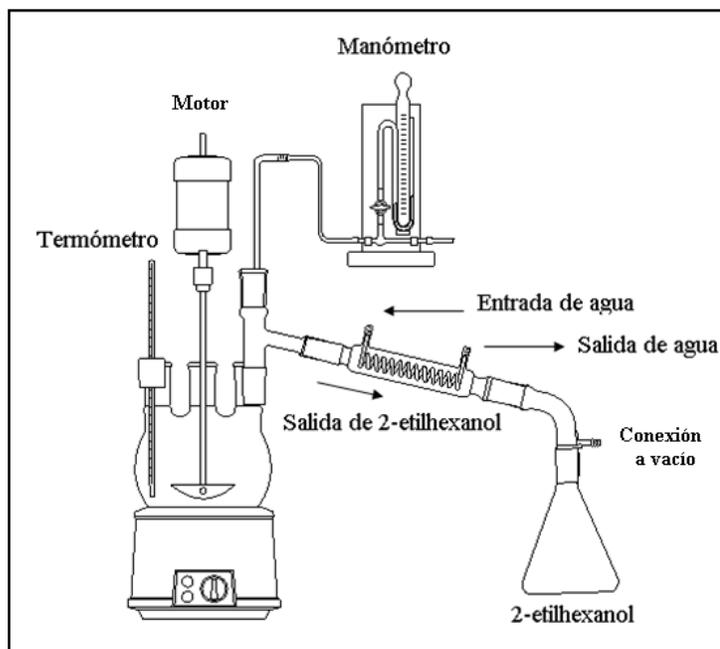


Figura 3.5. Sistema de destilación a vacío de 2-etilhexanol.

#### 3.19.1.2. Procedimiento.

Se carga el matraz con el producto a destilar. Se conecta el vacío y se verifica que la presión dentro del sistema disminuya hasta presión negativa. Se inicia la agitación y el calentamiento en la máxima posición del reóstato y se permite el aumento de la temperatura hasta 100°C. Se mantiene esta temperatura hasta que no se observa condensación de 2-etilhexanol. Una vez finalizado el proceso de destilación, se suspende el calentamiento y, cuando la temperatura haya bajado hasta 50°C, se apaga el vacío y la agitación.

#### 3.19.2. Lavado y decantación.

Después de retirar el 2-etilhexanol, el producto se lava con agua para separar por decantación el PET que no reaccionó.

##### 3.19.2.1. Materiales, equipos y reactivos.

Se debe disponer de un matraz de 2 litros y dos vasos de precipitados de 2 litros. Para hacer el lavado se usa agua del acueducto.

##### 3.19.2.2. Procedimiento.

Después de la destilación, el producto contenido en el matraz, y libre de 2-etilhexanol, es diluido en 2 litros de agua y agitado vigorosamente. Se deposita la mezcla en un vaso de precipitado de 2 litros y se agita. Finalmente, se decanta la suspensión para separar los sólidos gruesos que se encuentran en el fondo del vaso de precipitados.

### 3.19.3. Evaporación.

La suspensión acuosa debe ser sometida a un proceso de evaporación para reducir la cantidad de agua y así facilitar el proceso de filtración posterior.

#### 3.19.3.1. Materiales, equipos y reactivos.

El sistema de evaporación es idéntico al de la figura 3.5.

#### 3.19.3.2. Procedimiento.

Se carga el matraz con el producto a destilar. Se inicia la agitación y el calentamiento en la máxima posición del reóstato. Se permite el aumento de la temperatura hasta 100°C. Se mantiene esta temperatura hasta que no se observe condensación de agua. Una vez finalizado el proceso de destilación, se suspende el calentamiento y, cuando la temperatura haya bajado hasta 50°C, se apaga la agitación.

### 3.19.4. Filtración.

Con el objetivo de separar la fracción sólida y la fracción líquida, se filtra a vacío la mezcla obtenida después del proceso de evaporación.

#### 3.19.4.1. Materiales, equipos y reactivos.

Papel filtro, filtro de porcelana, Erlenmeyer con entrada a vacío.

#### 3.19.4.2. Procedimiento.

Se introduce el papel filtro en el filtro de porcelana. El filtro de porcelana se instala sobre el Erlenmeyer. Se conecta el Erlenmeyer a vacío y se adiciona lentamente la mezcla. Al final del proceso de filtración se obtiene una fracción acuosa y una fracción sólida. El sistema usado se muestra en la figura 3.6.

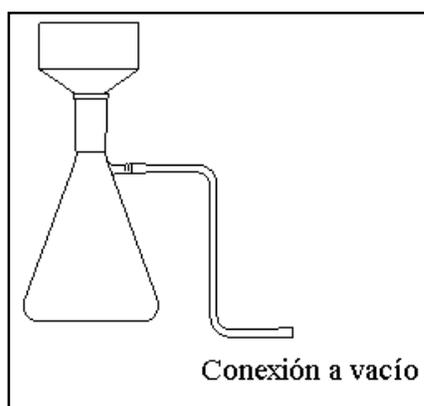


Figura 3.6. Sistema de filtración a vacío.

#### 3.19.5. Destilación a vacío de agua.

La fracción líquida obtenida después del proceso de filtración contendrá, aparte del agua que se usó para lavar el producto, el líquido iónico. Para recuperar el líquido iónico, la fracción líquida se somete a un proceso de destilación a vacío.

##### 3.19.5.1. Materiales, equipos y reactivos.

El sistema de destilación a vacío es idéntico al usado en la figura 3.5.

##### 3.19.5.2. Procedimiento.

El procedimiento es similar al seguido en la sección 3.8.1. En este caso se permite el aumento de la temperatura hasta 80°C. El vacío se suspende cuando la temperatura desciende hasta 50°C.

#### 3.19.6. Secado.

La fracción gruesa de PET, obtenida después del proceso de decantación, y la fracción fina de PET, obtenida después del proceso de filtración, se someten a un proceso de secado con el objetivo de retirar la humedad.

##### 3.19.6.1. Materiales, equipos y reactivos.

Horno eléctrico con una temperatura mínima de 120°C, un termómetro y un desecador.

##### 3.19.6.2. Procedimiento.

Los sólidos obtenidos después de la etapa de decantación y filtración son colocados sobre bandejas de papel aluminio e introducidos en el horno a una temperatura de, al menos, 100°C, durante dos horas. Luego de esto, se sacan del horno, se introducen en el desecador y se dejan enfriar. Cuando los sólidos estén fríos, se pesan y se introducen nuevamente en el horno a 100°C. Después de una hora, se repite el proceso de enfriamiento en el desecador y se pesan nuevamente. Si el peso se mantiene constante se termina el proceso; de lo contrario, se repite el proceso de secado-enfriamiento-pesado.

#### 3.20. Evaluación de la eficiencia de plastificación del DOTP obtenido.

Con el objetivo de evaluar la eficiencia de plastificación del DOTP obtenido en las reacciones 3, 4, 11 y 12, se prepararon formulaciones de PVC con cuatro muestras de DOTP: DOTP comercial (producido a partir de TPA y suministrado por RYMSA), el DOTP purificado obtenido en la reacción 3, el DOTP purificado obtenido en la reacción 4 y una mezcla del DOTP obtenido en la reacción 11 con el DOTP obtenido en la reacción 12, ambos

purificados. Las formulaciones, mejor conocidas como plastisoles, fueron hechas con una relación 1:2 de DOTP a resina.

Se pretende evaluar la eficiencia de plastificación del DOTP obtenido en las diferentes reacciones, respecto a la del DOTP obtenido a partir de TPA.

#### 3.20.1. Materiales, equipos y reactivos.

Cuatro matraces Erlenmeyer de 100 mL, varilla de agitación, horno eléctrico con termómetro, 4 moldes de aluminio, balanza digital con capacidad de medida de, al menos, 0.1 g, resina de PVC y DOTP puro, ambos suministrados por Resinas y Materiales S.A de C.V (RYMSA).

#### 3.20.2. Procedimiento.

Se pesan 50 g de DOTP y se vierten en un matraz Erlenmeyer. Se pesan 100 g de resina de PVC. Se adicionan lentamente los 100 g de PVC al DOTP con agitación continua. Cuando la mezcla sea homogénea, se mide la viscosidad aparente de las mezclas con un viscosímetro Brookfield. El análisis de viscosidad se hace bajo norma ASTM D-4878-98.

Finalmente, se vierte la mezcla en un molde de aluminio, se hace una torta y se introduce en el horno eléctrico a 150°C por 20 minutos. A los 20 minutos se retira el molde del horno y se deja enfriar a temperatura ambiente.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1. Optimización de la velocidad de calentamiento en el reactor de 2 litros.

#### 4.1.1. Perfil de temperatura.

En la figura 4.1 se muestra el perfil de temperatura obtenido para las reacciones 2, 3 y 4.

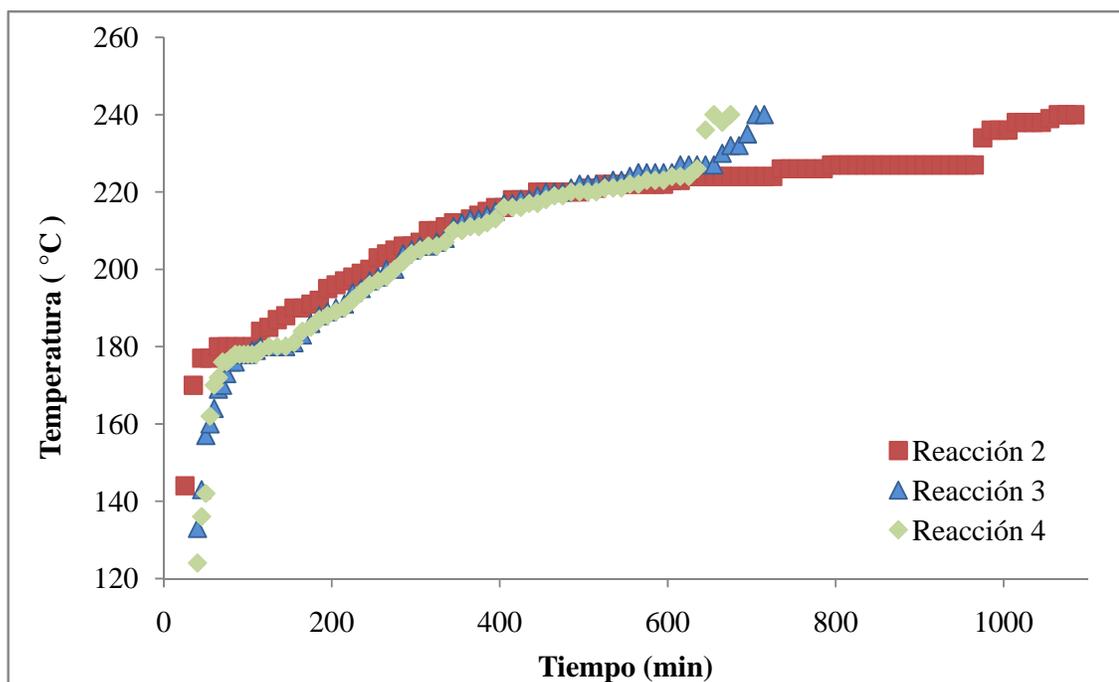


Figura 4.1. Perfil de temperatura de las reacciones 2, 3 y 4.

En la figura 4.1 se puede observar que a altos tiempos de reacción hay un cambio drástico de la pendiente de la curva de temperatura contra tiempo en todas las reacciones. Dicho cambio corresponde al momento en el cual se comienza a extraer parte del 2-etilhexanol cargado en el reactor. Esto se hace retirando parte del agua disponible en la trampa de líquidos; por lo cual, queda un volumen vacío en ésta. Cuando el 2-etilhexanol se condensa y asciende hasta el tope de la trampa llena dicho volumen. Así, la cantidad de éste en el interior del reactor decrece por una cantidad igual a la cantidad de agua extraída. El objetivo de hacer dicha extracción es promover el aumento de la temperatura.

Al retirar 2-etilhexanol de reactor, se cambian las condiciones de reacción (volumen y masa total de reacción, concentración de reactivos y productos y temperatura); por esto, los datos obtenidos desde el momento en que se hace la primera extracción de 2-etilhexanol son ignorados para los análisis posteriores.

En la figura 4.1 también se puede observar que la curva de temperatura contra tiempo de la reacción 2, estuvo por encima de la curva de las reacciones 3 y 4 al inicio de la reacción. Después de 204°C aproximadamente, la temperatura siguió una trayectoria prácticamente idéntica a la de las demás reacciones (omitiendo la zona de cambio de pendiente de las reacciones).

Se hizo un ajuste de los datos experimentales de temperatura contra tiempo a funciones polinomiales (Ver figura 4.2). Para esto se tomaron los datos en un intervalo de 180°C a 223°C. Se eligió este intervalo porque a 180°C inicia la reacción y a 223°C se hace la primera extracción de 2-etilhexanol en la reacción 4.

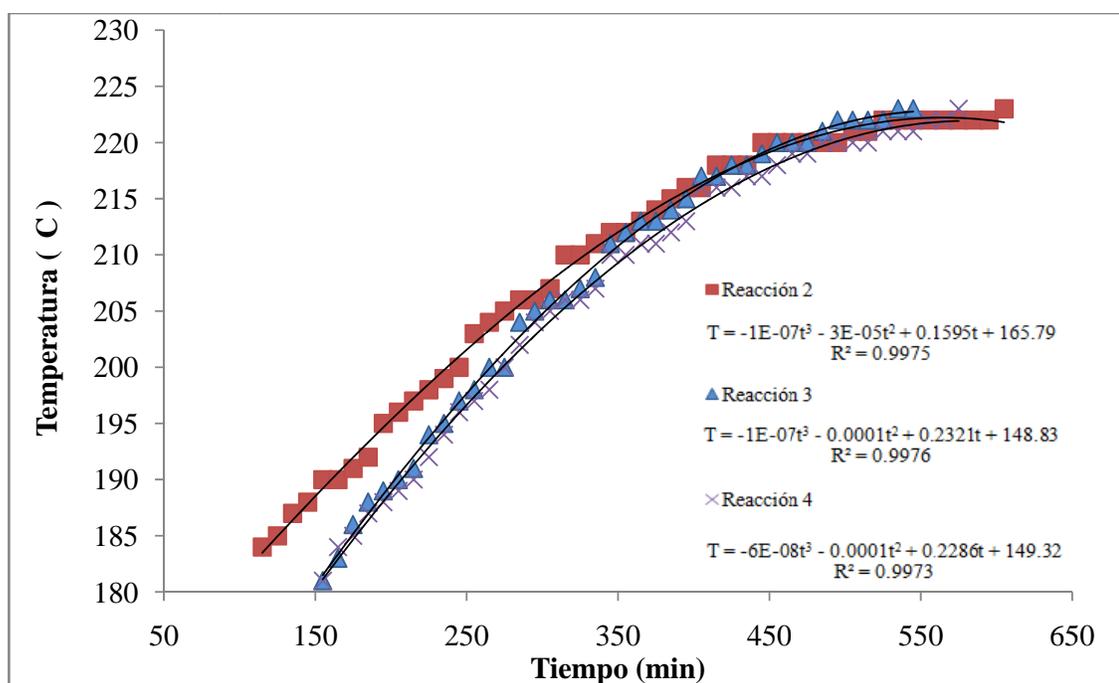


Figura 4.2. Ajuste teórico de los datos experimentales de temperatura con respecto al tiempo, en un intervalo de 180°C a 223°C.

Con las ecuaciones obtenidas en cada caso se calculó la derivada de la temperatura con respecto al tiempo. Los resultados se muestran en la figura 4.3.

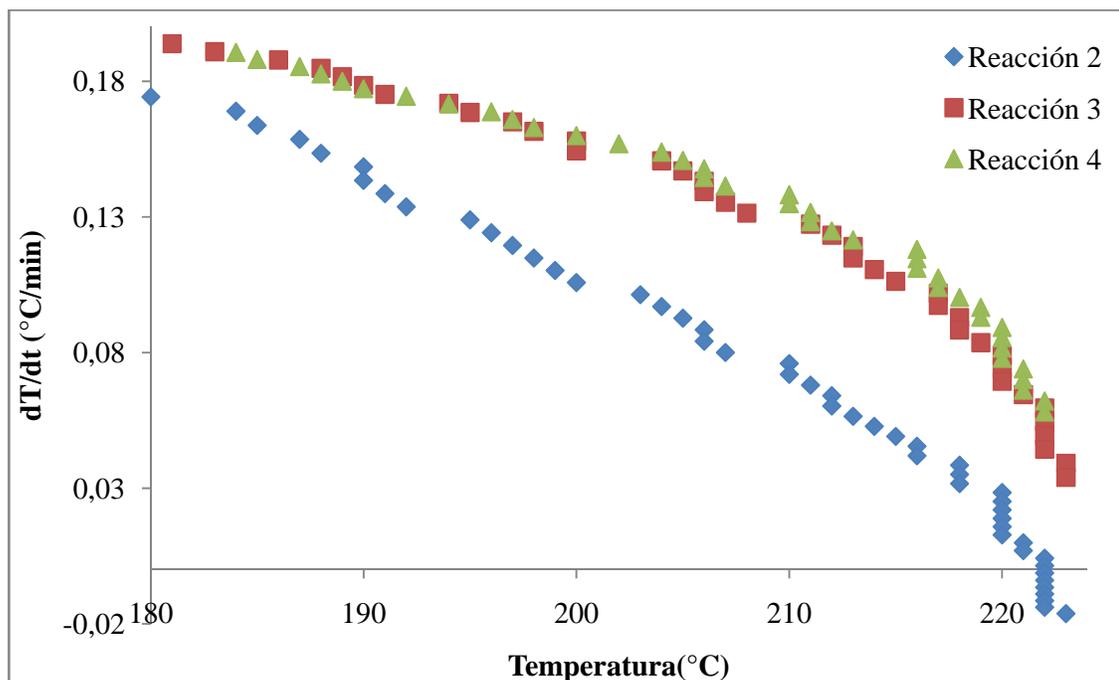


Figura 4.3. Curva de la derivada de la temperatura con respecto al tiempo contra la temperatura, de las reacciones 2, 3 y 4.

En la figura 4.3 se puede observar que la razón de cambio de la temperatura con respecto al tiempo fue menor en la reacción 2, respecto a las demás reacciones, para todos los valores de temperatura. De lo anterior se puede concluir que, en la etapa inicial de reacción, la curva de temperatura con respecto al tiempo está por encima de la curva de las reacciones 3 y 4, no debido a que presente una mayor razón de cambio de la temperatura, sino a que se alcanzó más rápidamente la temperatura de  $180^{\circ}\text{C}$ , que es la temperatura a la cual se inicia la reacción.

De acuerdo a lo anterior, para posteriores análisis, se decide tomar el tiempo cero como el tiempo al cual la temperatura alcanza los  $180^{\circ}\text{C}$ . Las curvas de temperatura contra tiempo con dicha modificación son como se muestra en la figura 4.4.

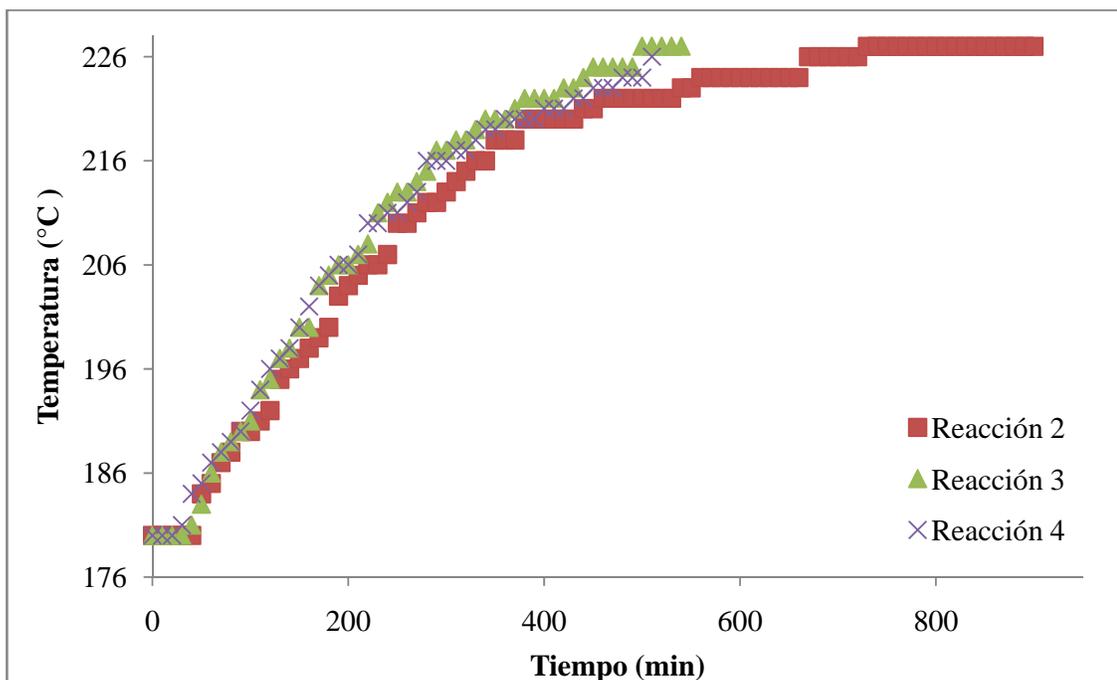


Figura 4.4. Perfil de temperatura para las reacciones 2, 3 y 4, en un intervalo de 180°C a 223°C.

En la figura 4.4 se puede observar que al inicio, el perfil de temperatura es muy similar en todas las reacciones. A mayores tiempos de reacción, el cambio de la temperatura con respecto al tiempo en la reacción 2 es ligeramente menor, respecto a las de las demás reacciones. En las reacciones 3 y 4 la tendencia sigue siendo muy similar. Esto es congruente con lo observado en la figura 4.3, que sugiere que la razón de cambio en las reacciones 3 y 4 es casi idéntica, mientras que en la reacción 2 es menor.

En la reacción 2 se tuvieron muchos problemas para controlar el nivel de espuma dentro del reactor y evitar derrames de la carga de reacción hacia la trampa de líquidos. Por ende, se decidió realizar la reacción 3 con un aumento de la posición del reóstato con el tiempo menor al de la reacción 2 (Ver figura 3.1). En esta reacción también se presentaron problemas para controlar la espuma dentro del reactor y los derrames de la carga de reacción. En varias ocasiones fue necesario bajar drásticamente el calentamiento. En la reacción 4, el aumento de la posición del reóstato fue todavía más lento que en la reacción 3. Esta vez se logró un control adecuado de la formación de espuma dentro del reactor.

De acuerdo a lo anterior, se puede concluir que aumentar la velocidad de calentamiento no favorece el aumento de la temperatura después que se ha alcanzado la temperatura de reacción y que, por el contrario, dificulta el control del nivel de espuma dentro del reactor. Entonces, las condiciones óptimas de velocidad de calentamiento, en términos de la posición del reóstato en el tiempo, para la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, bajo las condiciones de reacción usadas son las mostradas en la figura 4.5.

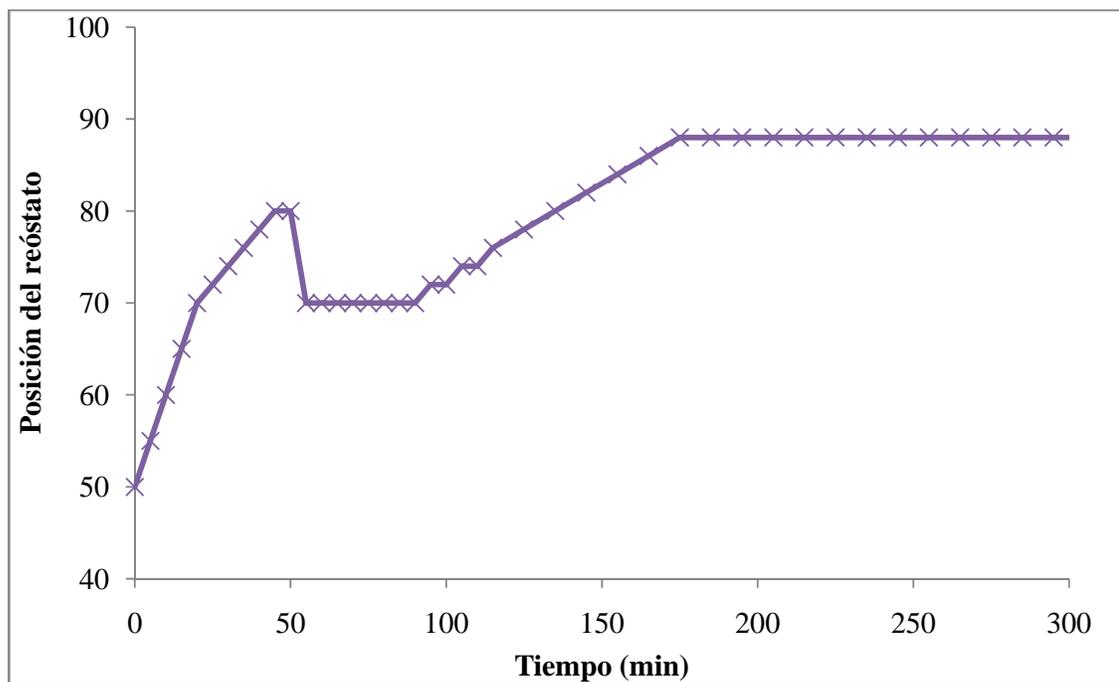


Figura 4.5. Velocidad de calentamiento óptima en términos de la posición del reóstato con respecto al tiempo.

#### 4.1.2. Porcentaje de recuperación de EG.

En la figura 4.6 se muestra el porcentaje de recuperación de etilenglicol, para las reacciones 2, 3 y 4. Este porcentaje fue calculado en base a la cantidad de EG estequiométrica que se espera recuperar. Para hacer dicha grafica se tomó el tiempo cero a una temperatura de 180°C.

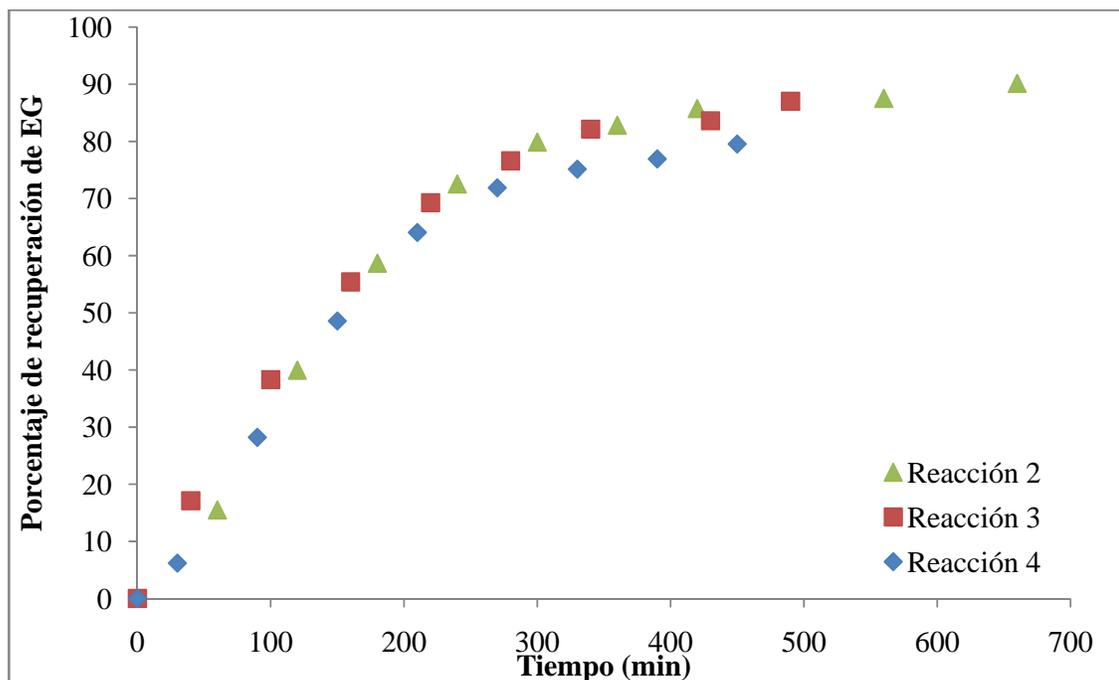


Figura 4.6. Porcentaje de recuperación de EG con respecto al tiempo de las reacciones 2, 3 y 4.

En la figura 4.6 se puede ver que la curva de la reacción 2 siguió una trayectoria muy similar a la curva de la reacción 3. También se observa que la curva de reacción 4 siguió una trayectoria similar a la de las demás reacciones hasta 300 minutos aproximadamente. A tiempos mayores, ésta estuvo por debajo de la curva de las demás reacciones.

El porcentaje de recuperación de EG en el tiempo está directamente relacionada con la conversión de PET en DOTP. Por tanto, se puede afirmar que la conversión con respecto al tiempo de las reacciones 2 y 3 fue muy similar e independiente de la velocidad de calentamiento.

La reacción 4 presentó, a altos tiempos de reacción, una desviación del comportamiento observado en las reacciones 2 y 3. Claramente, ésta desviación no está relacionada con las diferencias en la velocidad de calentamiento; pues, como se observa en la figura 4.1, la posición del reóstato a altos tiempos de reacción, se iguala en todas las reacciones.

#### 4.1.3. Apariencia de los productos de reacción.

La apariencia de los productos obtenidos en las reacciones 2, 3 y 4 se muestra en la figura 4.7.



Figura 4.7. Apariencia de los productos obtenidos en las reacciones 2, 3 y 4.

En la figura 4.7 lo primero que se puede observar es que, aunque la conversión de PET en DOTP no fue de 100% (como se observa en la figura 4.7), el producto no presenta restos de PET sólido. Lo anterior sugiere que la mayor parte del PET sufrió, al menos, una disminución en su peso molecular; tal que, los oligómeros formados son solubles en el producto obtenido.

También se puede ver que la reacción 2 presentó una fuerte coloración café, mientras las reacciones 3 y 4 presentaron una coloración verde.

Es importante anotar que en la reacción 2 el tiempo de reacción fue significativamente largo, respecto a las reacciones 3 y 4. Sumado a esto, se debió suspender y reiniciar la reacción al día siguiente. Esto implica calentar nuevamente la mezcla hasta la temperatura a la que se suspendió la reacción. Las reacciones 3 y 4, en cambio, se hicieron sin suspender el proceso.

De acuerdo a lo anterior, se cree que la coloración café observada en el producto de reacción 2 se debe a una exposición de la mezcla a altas temperaturas, por periodos de tiempo significativamente largos. Esto promueve la descomposición térmica de la mezcla y, por ende, la formación de carbón.

La coloración verde que presentan los productos de reacción 3 y 4 se cree que se debe a aditivos incorporados durante el procesamiento de éste. Esta hipótesis está basado en los resultados obtenidos en trabajos realizados anteriormente [Alcántar, 2012], donde se demuestra que cuando la reacción para obtener DOTP a partir de PET es realizada con PET virgen no se presenta la coloración verde, sino que se obtiene DOTP transparente, de aspecto muy similar al DOTP obtenido a partir de TPA.

#### 4.1.4. Caracterización por cromatografía de gases de los productos de reacción.

Se analizaron por cromatografía de gases los productos de reacción. El cromatograma del producto de la reacción 2 se muestra en la figura 4.8.

Las condiciones del método usado para analizar ésta y todas las muestras procedentes (a menos que se indique lo contrario) se muestran en el Anexo 1 (Método 1).

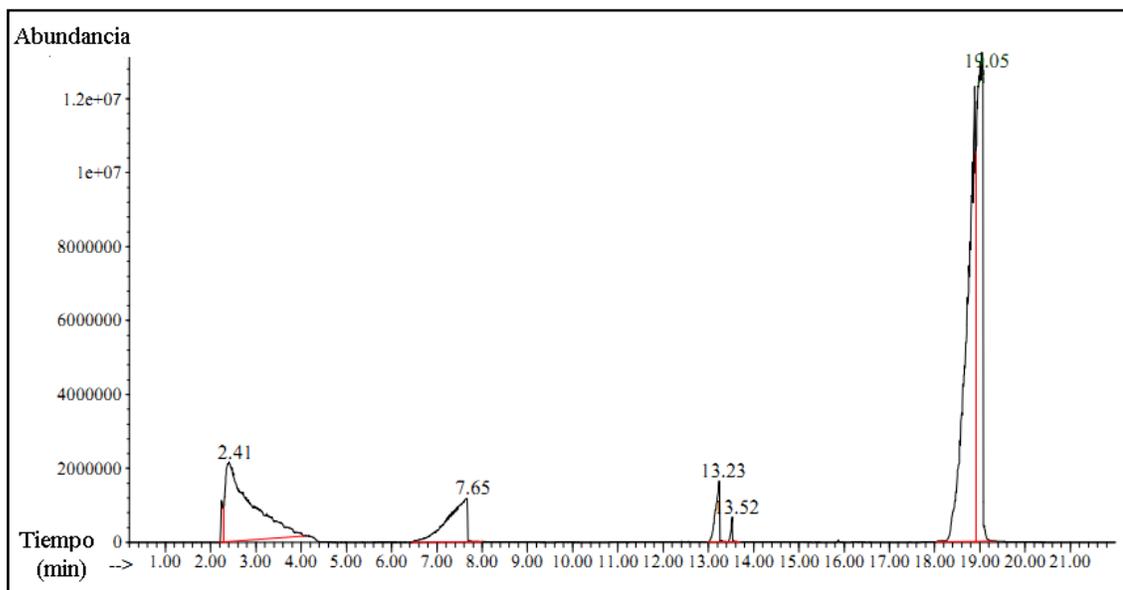


Figura 4.8. Cromatograma del producto obtenido en la reacción 2.

En el cromatograma obtenido para el producto de la reacción 2 se observan cinco picos: 2.41 min, 7.65 min, 13.23 min, 13.52 min y 19.05 min. El pico a 2.41 min corresponde a la acetona que fue el disolvente usado para preparar la muestra. El pico a 7.65 min corresponde al 2-etilhexanol. Se esperaba que el producto de reacción tuviera algo de 2-etilhexanol, ya que éste es adicionado en exceso. El pico a 19.05 min se cree que corresponde al DOTP. Su espectro de masas se muestra en la figura 4.9.

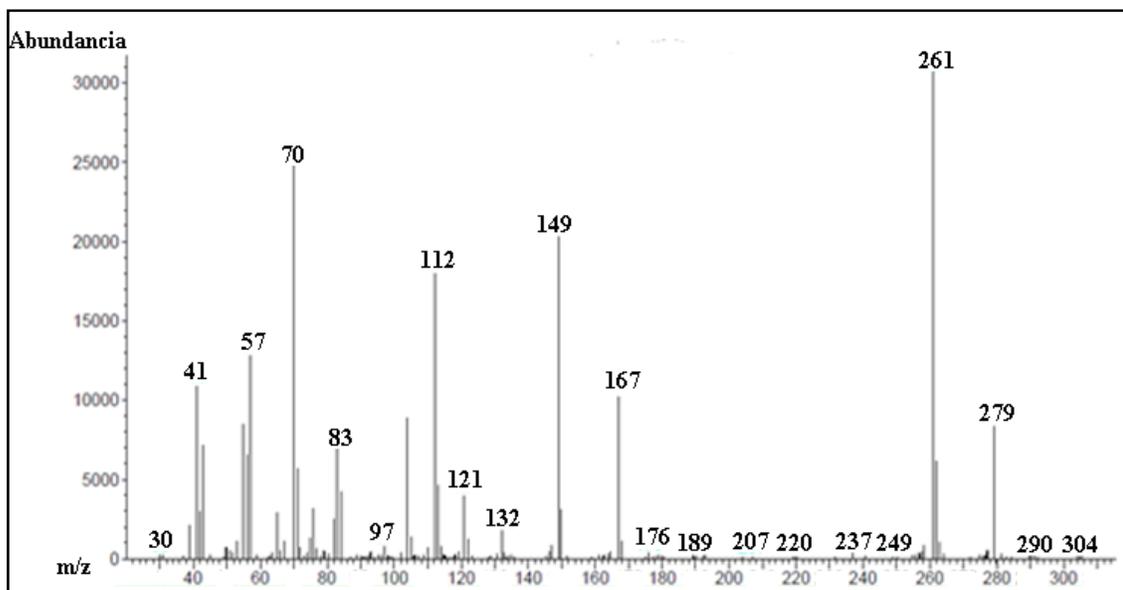


Figura 4.9. Espectro de masas para el tiempo de retención a 19.05 min, obtenido en el cromatograma del producto de la reacción 2.

Para verificar esto, se analizó por cromatografía de gases una muestra de DOTP comercial de alta pureza. Se identificó su tiempo de retención y espectro de masas. El cromatograma obtenido para el DOTP comercial se muestra en la figura 4.10.

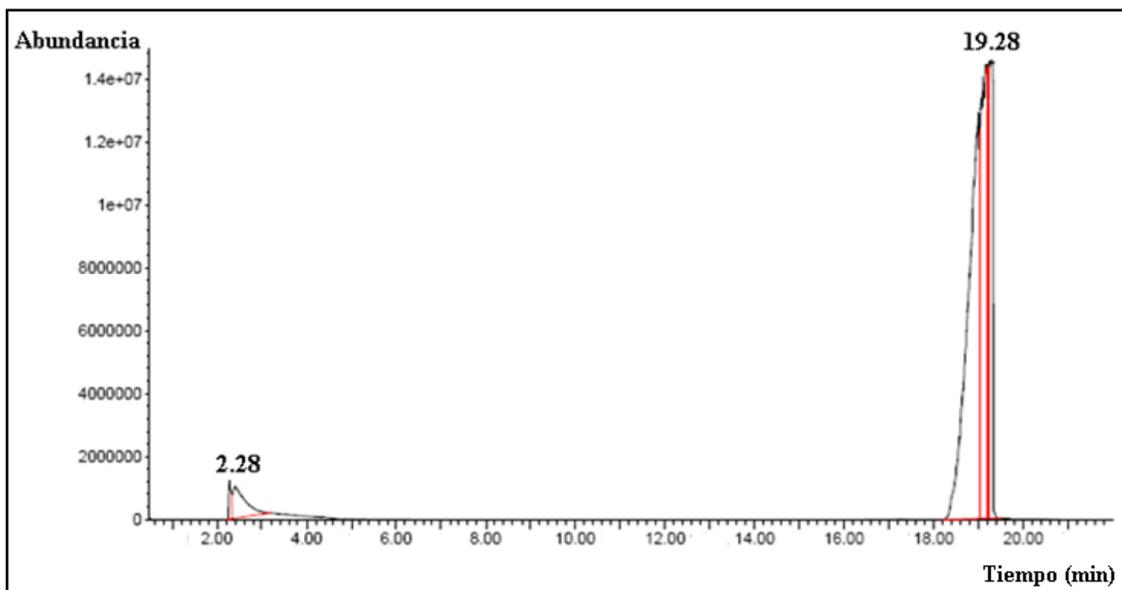


Figura 4.10. Cromatograma del DOTP comercial usado como muestra patrón.

En la figura 4.10 se puede observar que el tiempo de retención del DOTP está alrededor de 19.28 min. El pico que se observa a 2.28 min corresponde a la acetona que fue usada como disolvente.

El espectro de masas obtenido para el DOTP comercial se observa en la figura 4.11.

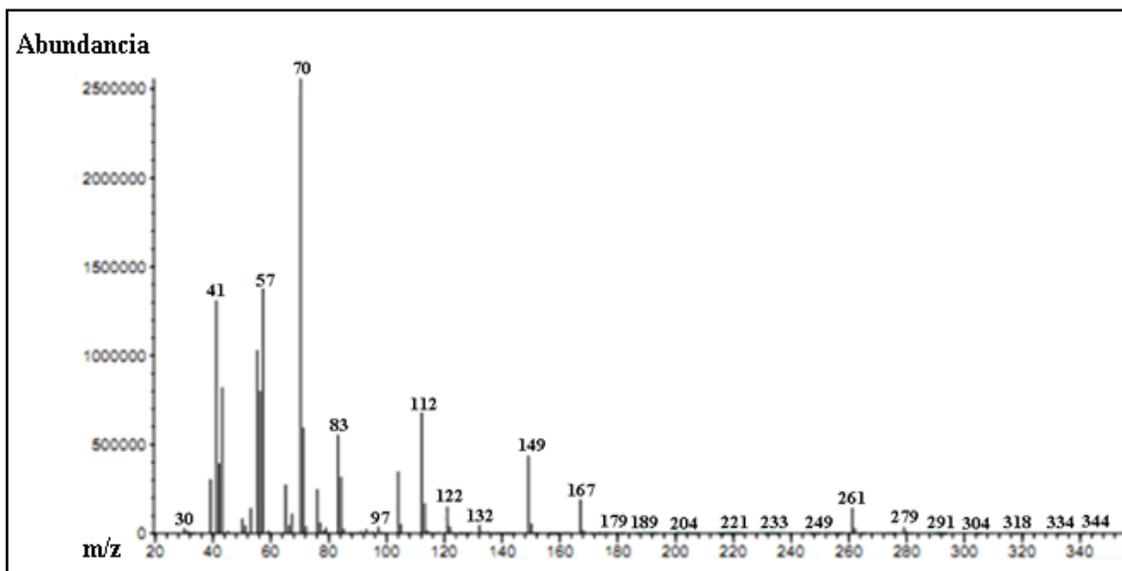


Figura 4.11. Espectro de masas del DOTP comercial usado como muestra patrón.

La espectroscopía de masas consiste en el bombardeo de las moléculas de una muestra a analizar por un haz de electrones de alta energía. Este haz ioniza y rompe la molécula en fragmentos. La masa de los fragmentos y su abundancia proporcionan información sobre la estructura de la molécula. Esta información es resumida en su huella de fragmentación o espectro de masas. Si dos muestras de la misma sustancia son sometidas a un análisis de espectroscopía de masas bajo las mismas condiciones, se debe obtener la misma huella de fragmentación para las sustancias. Por lo tanto, es posible identificar muestras por comparación con patrones de referencia.

De lo anterior, y por comparación del espectro de masas de la sustancia con un tiempo de retención de 19.05 min en la reacción 2 (Ver figura 4.9), con el espectro de masas obtenido para el DOTP comercial (Ver figura 4.11), se puede concluir que dicha sustancia es DOTP.

Los espectros de masas de los picos obtenidos a 13.23 y 13.52 min en el cromatograma del producto de reacción 2 se observan en la figura 4.12 y 4.13, respectivamente.

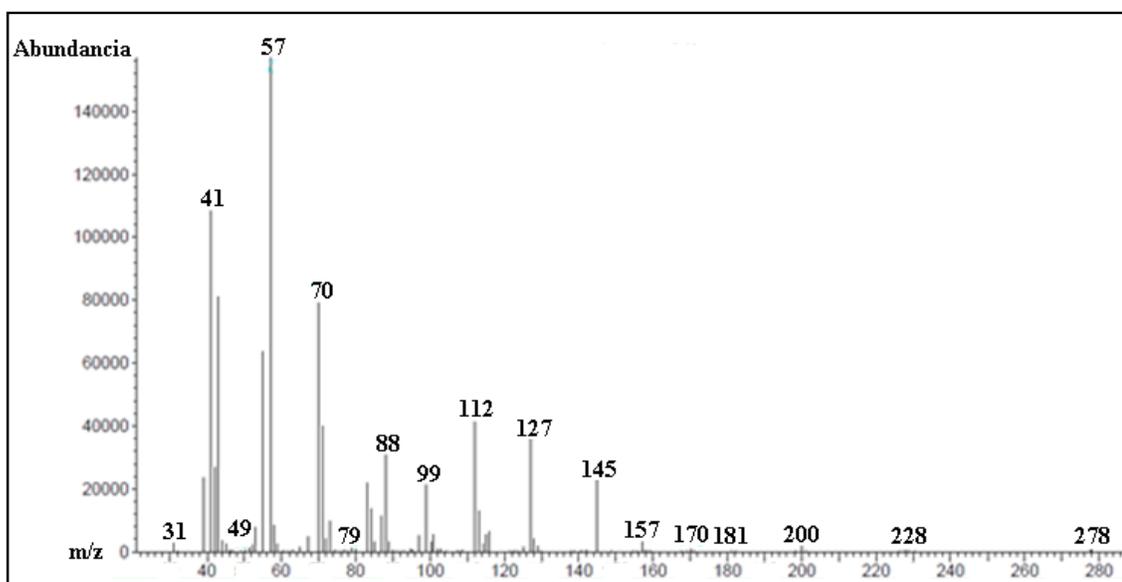


Figura 4.12. Espectro de masas para el tiempo de retención de 13.23 min, obtenido en el cromatograma del producto de la reacción 2.

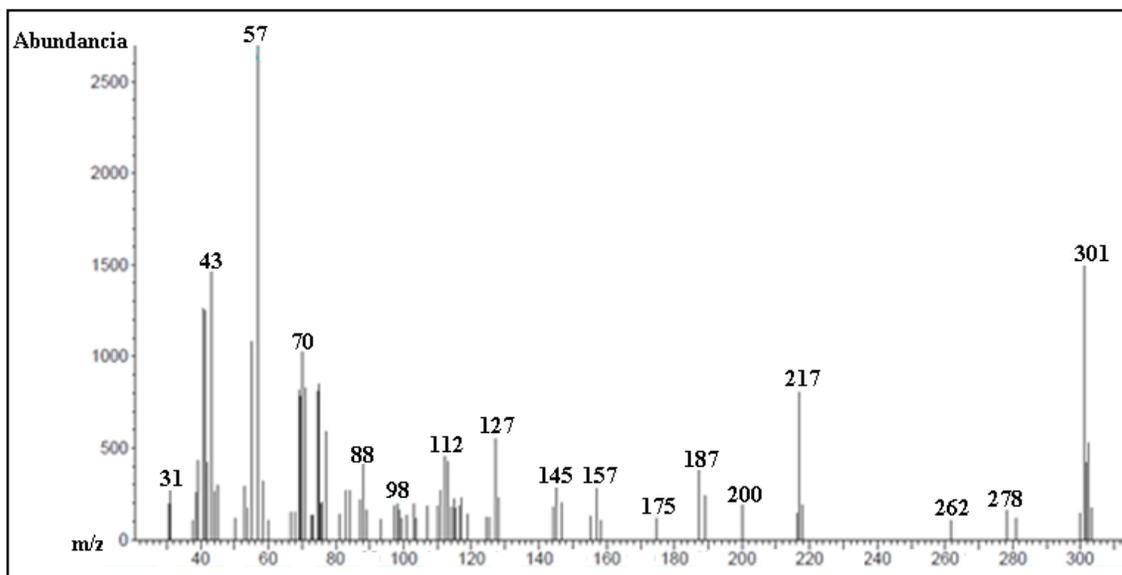


Figura 4.13. Espectro de masas para el tiempo de retención de 13.52 min, obtenido en el cromatograma del producto de la reacción 2.

Con el objetivo de verificar si alguno de los picos obtenidos a 13.23 min y 13.52 min en el cromatograma del producto de reacción 2 corresponde al etilenglicol, se analizó por cromatografía de gases una muestra patrón de etilenglicol comercial. El cromatograma obtenido se muestra en la figura 4.14.

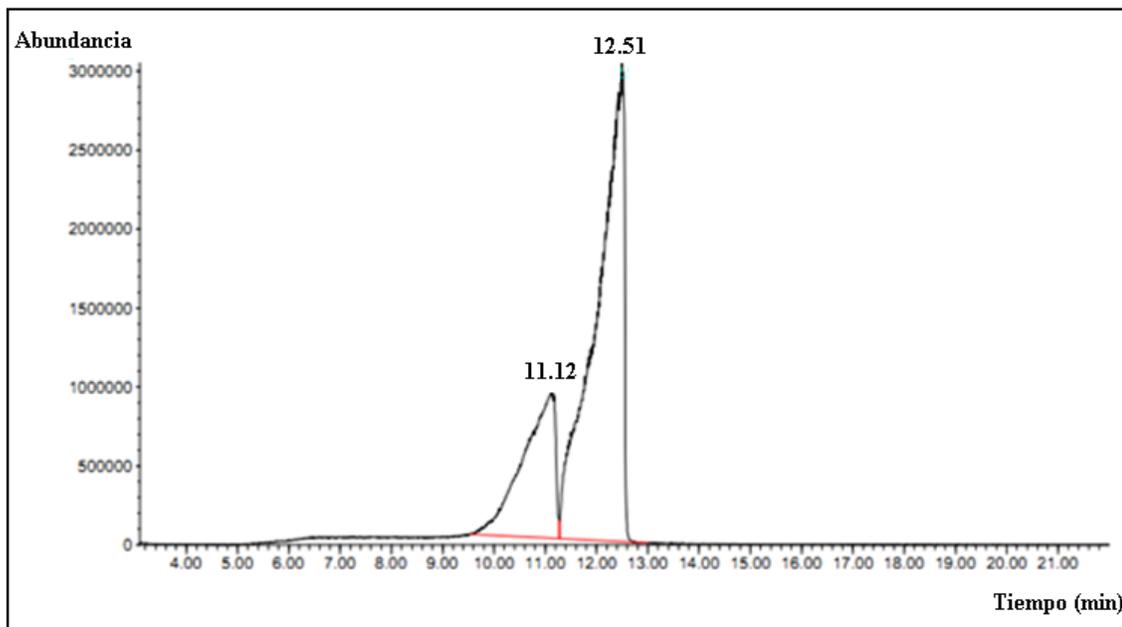


Figura 4.14. Cromatograma de etilenglicol comercial usado como muestra patrón.

En el cromatograma de la figura 4.14 se puede observar que aparecen dos picos, lo cual indica la presencia de dos compuestos. El pico a 11.12 min corresponde al tiempo de retención del

etilenglicol. El pico a 12.51 min corresponde al dietilenglicol. Esto se verificó después de hacer el cromatograma de dietilenglicol comercial, como se muestra en la figura 4.15.

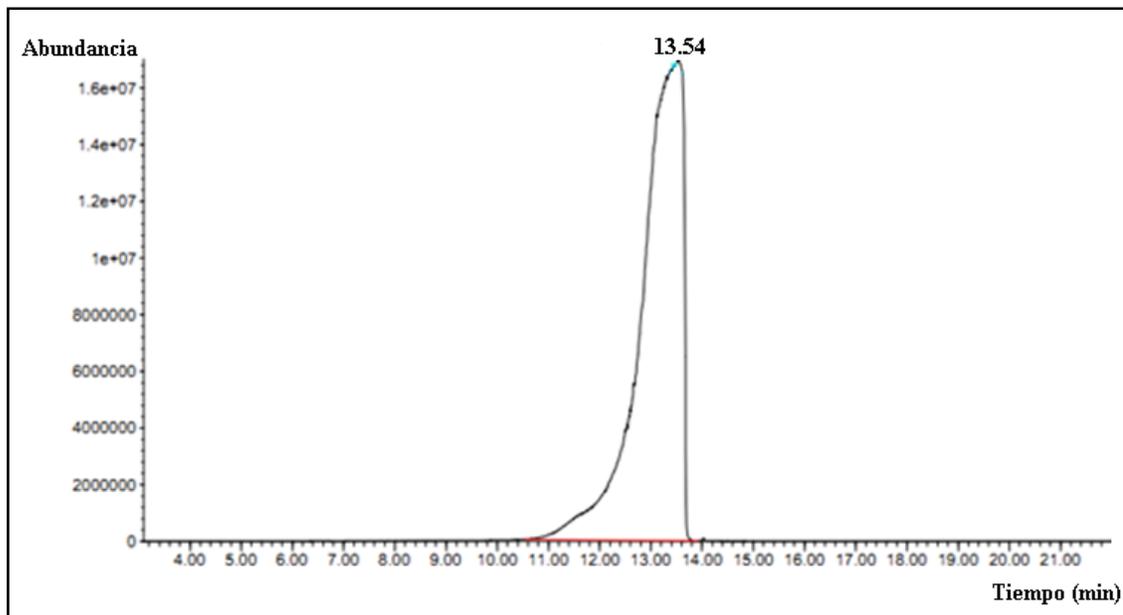


Figura 4.15. Cromatograma del dietilenglicol comercial.

El espectro de masas para el etilenglicol (pico a 11.12 min en la figura 4.14) se muestran en la figura 4.16.

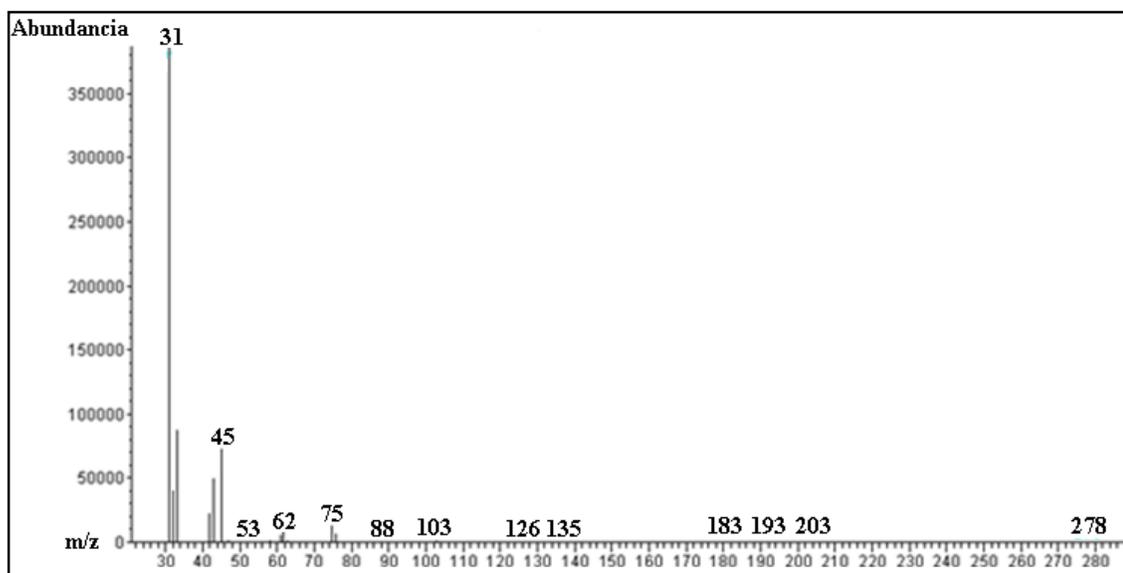


Figura 4.16. Espectro de masas obtenido para el etilenglicol usado como muestra patrón.

Se puede ver que el tiempo de retención del etilenglicol y los tiempos de retención de las sustancias desconocidas en el cromatograma del producto de reacción 2 son distintos. Por

tanto, puede concluirse que no son de etilenglicol. Esto puede verificarse también de observar que los espectros de masas de las tres sustancias son bastante diferentes. (Ver figuras 4.12, 4.13 y 4.16). Al mismo tiempo, se verifica que la extracción de EG se está realizando de manera óptima.

Se observó que el tiempo de retención del dietilenglicol es muy similar al tiempo de retención de los productos desconocidos. Sin embargo, de comparar el espectro de masa de las sustancias desconocidas (mostrados en las figuras 4.12 y 4.13) con el del dietilenglicol comercial (mostrado en la figura 4.17), se ve que son muy diferentes. Por tanto, se puede concluir que ninguna de las sustancias desconocidas es dietilenglicol.

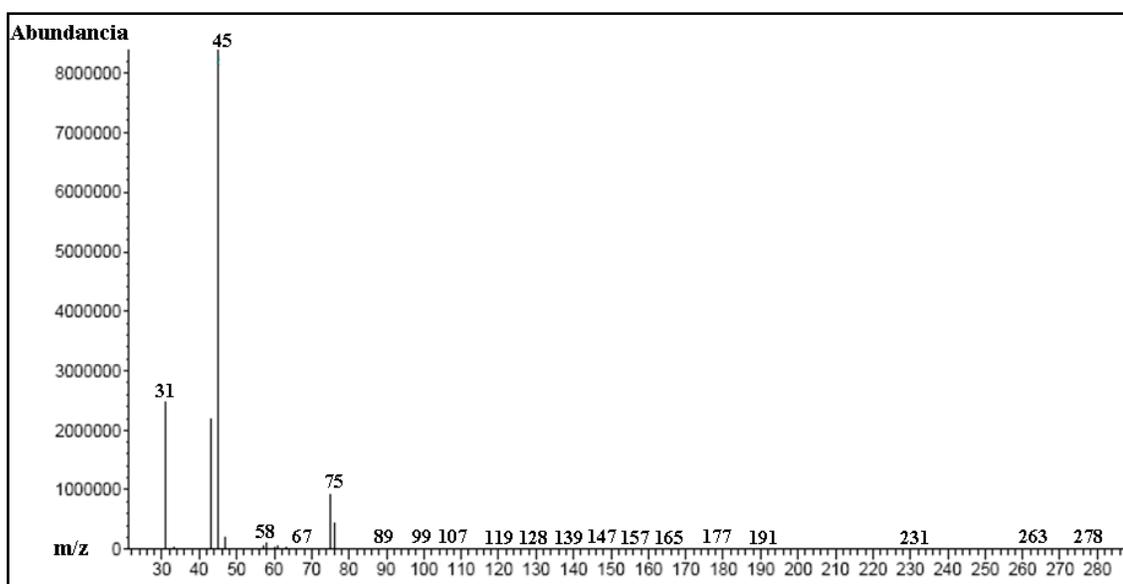


Figura 4.17. Espectro de masas del dietilenglicol comercial.

También se observó que los espectros de masa de las sustancias desconocidas son similares entre sí. De los espectros puede deducirse que ambas sustancias poseen un peso molecular elevado y se cree que pueden tratarse de un subproducto de reacción de peso molecular similar al DOTP (aunque ligeramente menor). Se cree que el pico a 13.23 min puede tratarse de tereftalato de dihidroxietilo. La sustancia con un tiempo de retención de 13.52 min posiblemente es bencen dicarboxilato de 1-(2-etilhexil)-4-(hidroxietilo).

Los cromatogramas de los productos de reacción 3 y 4 también presentan el pico de la acetona, el 2-etilhexanol y el DOTP. Sin embargo, a diferencia del cromatograma de la reacción 2, estos sólo presentan un pico alrededor de 13.5 min (13.47 min en el cromatograma del producto de reacción 3 y a 13.50 min en el cromatograma del producto de reacción 4) que, de acuerdo a su espectro de masas, parece ser bencen dicarboxilato de 1-(2-etilhexil)-4-(hidroxietilo) (Ver Anexo 2).

## 4.2. Efecto de la adición de semilla de DOTP.

## 4.2.1. Perfil de temperatura.

En la figura 4.18 se muestra el perfil de temperatura obtenido para la reacción 1 y la reacción 4.

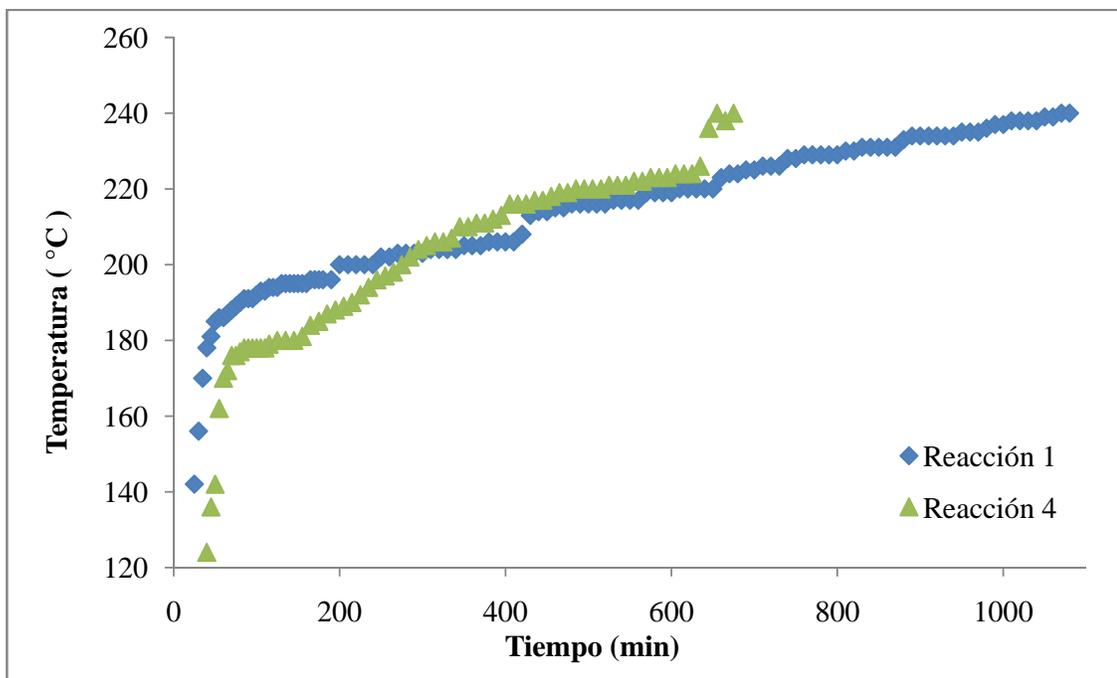


Figura 4.18. Perfil de temperatura de las reacciones 1 y 4.

Se puede observar que el perfil de temperatura de la reacción 1 presenta una tendencia muy diferente a la observada en la reacción 4. En la reacción 1 se alcanzó más rápido una temperatura de 180°C y no se presentó alrededor de este valor una razón de cambio de la temperatura con respecto al tiempo igual a cero.

Es importante anotar que en la reacción 1, al igual que en la reacción 4, se observó formación de condensado alrededor de 180°C. Aunque se esperaba que la presencia de DOTP en la mezcla inicial de reacción disminuyera su presión de vapor, se observó que éste no tiene un efecto muy significativo.

Las curvas de temperatura contra tiempo obtenidas para las reacciones 1 y 4 fueron ajustadas a ecuaciones polinomiales de grado 3. Se tomaron los datos desde una temperatura de 180°C (que es la temperatura a la cual inicia la reacción) hasta una temperatura de 223°C en la reacción 4 (que es la temperatura a la cual se hace la primera extracción de 2-etilhexanol) y una temperatura de 240°C en la reacción 1 (Ver figura 4.19).

Es importante anotar que en la reacción 1 no fue necesario realizar extracciones de 2-etilhexanol del interior del reactor para promover el aumento de la temperatura.

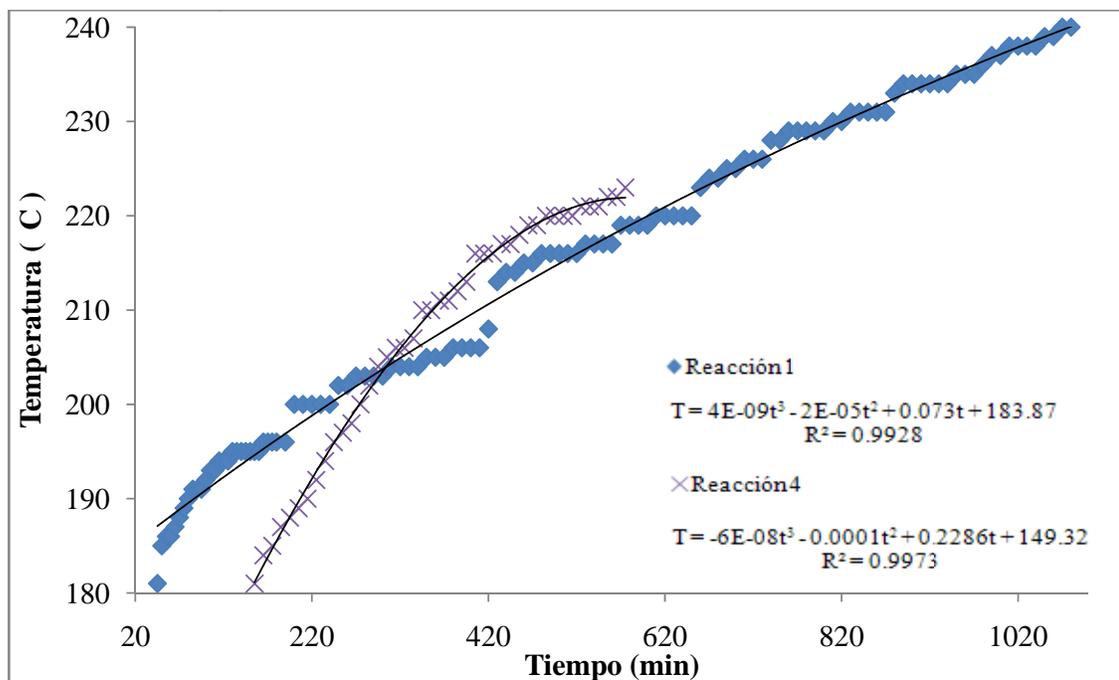


Figura 4.19. Ajuste teórico de los datos experimentales de temperatura con respecto al tiempo, en un intervalo de 180°C a 223°C en la reacción 4 y de 180°C a 240°C en la reacción 1.

En la figura 4.20 se muestra la derivada de la temperatura con respecto al tiempo contra el tiempo de reacción. La derivada fue calculada con la ecuación obtenida en el ajuste experimental.

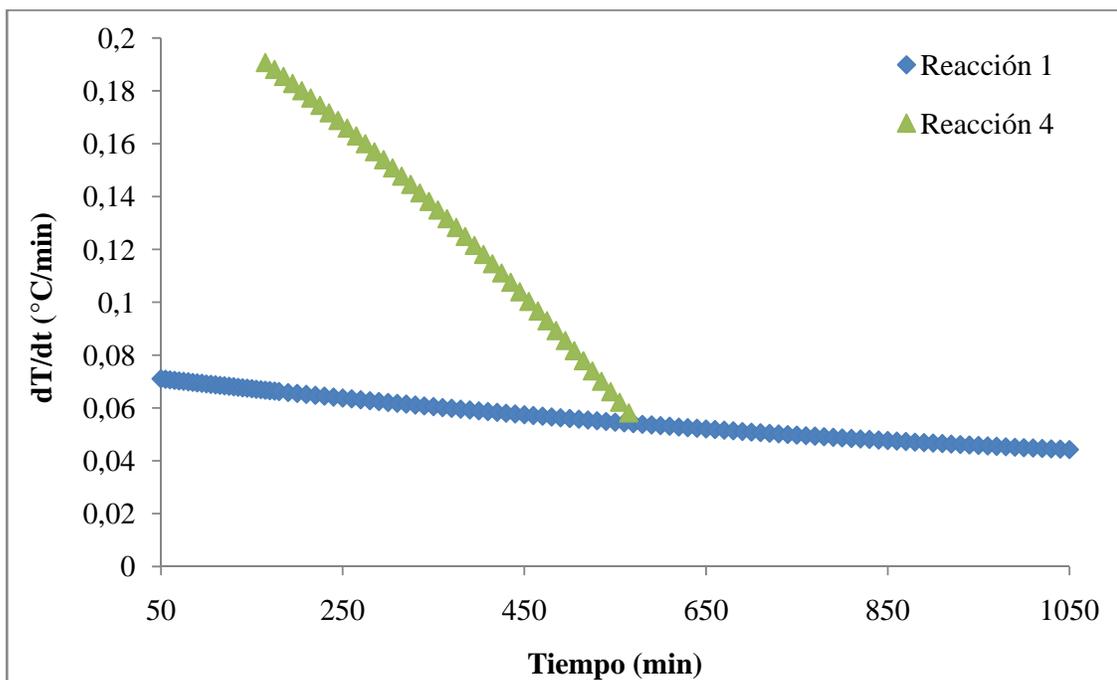


Figura 4.20. Derivada de la temperatura respecto al tiempo contra el tiempo, de las reacciones 1 y 4.

En la figura 4.20 se observa que, a bajos tiempos de reacción, la razón de cambio de la temperatura con respecto al tiempo es mucho menor en la reacción 1, respecto a la 4. Sin embargo, ésta decae de manera mucho más lenta que en la reacción 4. Esto explica porqué al final de la reacción se igualan los perfiles de temperatura.

#### 4.2.2. Porcentaje de recuperación de EG.

En la figura 4.21 se muestra el porcentaje de recuperación de EG con respecto al tiempo de reacción para las reacciones 1 y 4.

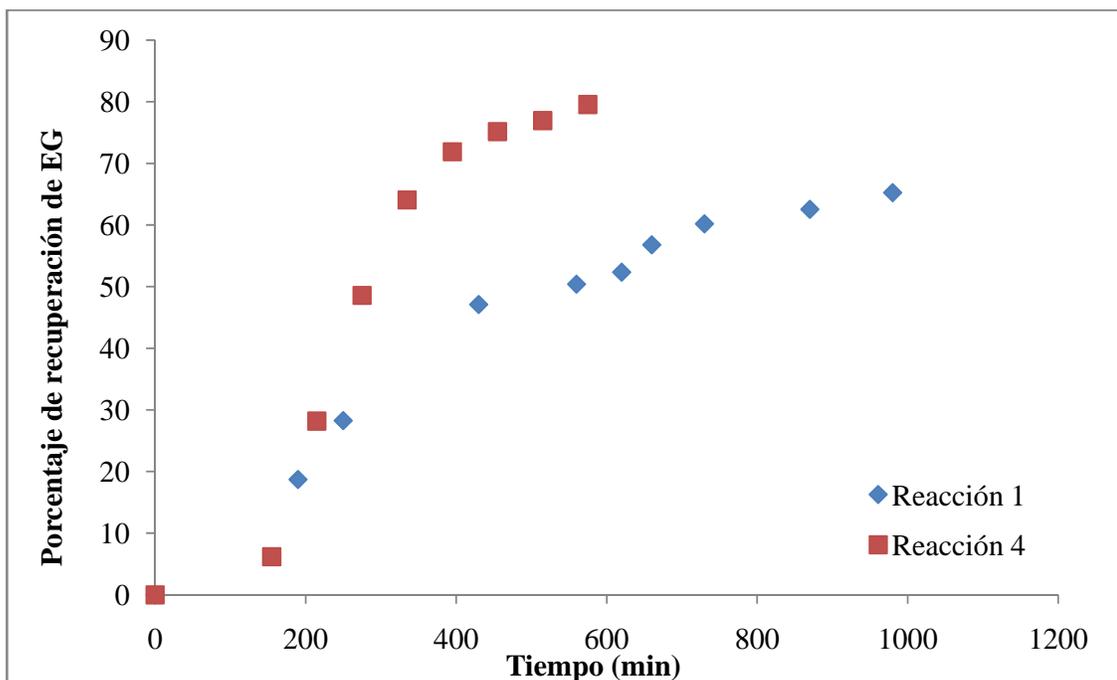


Figura 4.21. Porcentaje de recuperación de EG con respecto al tiempo de las reacciones 1 y 4.

Si se observa la figura 4.21, se puede ver que la pendiente de la curva de porcentaje de EG con respecto al tiempo de la reacción 4 es inicialmente alta y decae rápidamente en la etapa final de reacción. En cambio en la reacción 1, la pendiente es más pequeña y decae de manera menos drástica que en la reacción 4. Se observa también que la máxima velocidad de recuperación de EG se da al inicio de la reacción en ambas reacciones. Al mismo tiempo, se puede ver que el porcentaje de recuperación de EG fue mucho menor en la reacción. De lo anterior se puede concluir que adicionar semilla de DOTP aumenta significativamente la velocidad de reacción en la etapa inicial de reacción.

Si la presencia de DOTP en la mezcla disminuye su presión de vapor y, por tanto, aumenta la concentración de 2-etilhexanol en la mezcla, se favorece la conversión de PET en DOTP. Sin embargo, la principal razón del aumento en la velocidad de reacción se debe a que la presencia de DOTP en la mezcla favorece la solubilidad del PET en ésta. Al aumentar la solubilidad del PET en la mezcla, aumenta la concentración de éste en la fase líquida, que es donde sucede la reacción de transesterificación.

Al mismo tiempo, en ambas reacciones se observó que cuando aumentaba la temperatura se lograba una disolución total del PET en la mezcla. Esto explica porqué el aumento en la velocidad de reacción es importante sólo en la etapa inicial.

Se debe tener en cuenta que las moles iniciales de PET y 2-etilhexanol fueron ligeramente mayores en la reacción 4, respecto a la reacción 1. Esto tiene como consecuencia un aumento en la velocidad de reacción (la cual depende de las concentraciones iniciales y la

temperatura). Sin embargo, la diferencia en las concentraciones de los reactivos de las reacciones 1 y 4 son muy pequeñas; por tanto, su efecto sobre la velocidad de reacción puede ser despreciado.

#### 4.2.3. Apariencia de los productos de reacción.

La apariencia de los productos obtenidos se muestra en la figura 4.22.



Figura 4.22. Apariencia de los productos obtenidos en las reacciones 1 y 4.

De observar la apariencia de los productos de reacción se puede ver que el producto de la reacción 1 se descompuso significativamente. Esto se debe no sólo a su alto tiempo de reacción, sino también a que se suspendió y reinició la reacción en varias ocasiones.

Lo anterior indica que se debe controlar el tiempo de reacción hasta un valor óptimo que permita obtener una conversión de PET en DOTP aceptable sin descomposición térmica del producto.

#### 4.2.4. Caracterización por cromatografía de gases de los productos de reacción.

Se analizaron los productos de reacción por cromatografía de gases. Los resultados obtenidos para los productos de reacción 1 fueron muy similares a los obtenidos en el producto de reacción 4. (Ver anexo 2). Se observaron cuatro picos a tiempos de retención de 2.40 min, 7.46 min, 13.21 min y 19.04 min.

El pico a 2.40 minutos corresponde a la acetona, la cual fue usada para diluir la muestra. El pico a 7.46 minutos corresponde al 2-etilhexanol. El pico a 19.04 min corresponde al DOTP. Esto puede verificarse de observar su espectro de masas (Ver anexo 2) y compararlo con el espectro de masas del DOTP comercial (Ver Figura 4.12). El pico a 13.21 minutos es un subproducto de la reacción, que de acuerdo a su espectro de masas, (Ver anexo 2) puede tratarse de tereftalato de dihidroxietilo.

## 4.3. Optimización de la carga de reacción en un reactor de 500 mL.

En la figura 4.23 se muestran los perfiles de temperatura obtenidos para las reacciones 7, 8 y 9, con una carga de reacción de 300 g, 200 g y 250 g, respectivamente. Se usaron las mismas condiciones de agitación y diferentes velocidades de calentamiento.

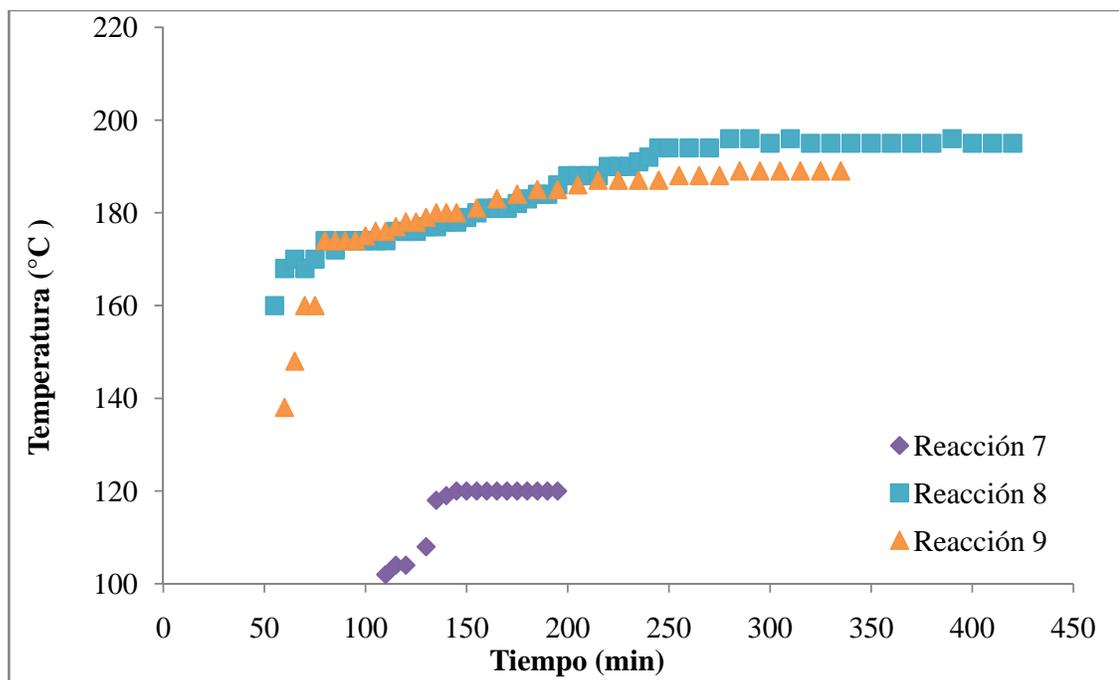


Figura 4.23. Perfil de temperatura de las reacciones 7, 8 y 9.

Se puede observar que en la reacción 7, a partir de 120°C fue imposible aumentar la temperatura de reacción. Cuando se intentaba aumentar la posición del reóstato a más de 80 unidades, se producía un intenso burbujeo dentro del reactor y varias veces se expulsó parte de la carga de reacción hacia la trampa. Como la temperatura no llegó hasta 180°C (que es la temperatura a la cual inicia la reacción) no hubo conversión de PET en DOTP. Esto se verificó en la apariencia de la carga de reacción antes y después del proceso (la cual no sufrió ningún cambio significativo), así como por el hecho de que no se haya obtenido ninguna recuperación de EG. Debido a esto, se decidió disminuir la carga total de reacción de 300 g a 200 g en la reacción posterior.

La reacción 8 fue realizada con una carga total de 200g. Se logró un aumento de la temperatura hasta 195°C. A partir de esto no fue posible aumentar la temperatura, a pesar que se esperaron 2.33 horas. No se observó formación de EG; sin embargo, cuando se observó la apariencia del producto de reacción se hizo evidente la conversión de PET en productos (Ver Figura 4.24). También se observó que dicha apariencia era muy similar a la de los productos obtenidos en las reacciones anteriores (en las cuales se verificó la formación de DOTP).

Para verificar si había condensación de 2-etilhexanol, se retiró agua de la trampa. Se observó que el nivel de 2-etilhexanol al interior de ésta no aumentó; por lo cual, se concluyó que el vapor formado en el reactor no estaba siendo extraído de éste y, posteriormente, condensado. Se observaron evidencias de que todo el vapor que salía del reactor se devolvía a éste en fase líquida antes de llegar al condensador. Lo anterior sugiere que el vapor formado en el reactor no poseía suficiente energía para salir del reactor hacia el condensador. Para superar este inconveniente se decidió aumentar el flujo de nitrógeno y así propiciar la salida de los vapores por arrastre. Sin embargo, esto no fue una solución adecuada pues se observó que se transfería calor por convección al nitrógeno y se disminuía la temperatura de reacción. Se decidió entonces aumentar la carga de reacción de 200g a 250g y así propiciar un flujo de vapor mayor hacia el condensador.

La reacción 9 se realizó con una carga total de 250g. La temperatura aumentó hasta 189°C, luego de lo cual no se observó ningún otro cambio. Se observó que, al igual que en la reacción 8, no se obtuvo recuperación de EG ni formación de condensado de 2-etilhexanol. Sin embargo, la apariencia del producto de reacción sugería la conversión de PET en DOTP (Ver figura 4.24).



Figura 4.24. Apariencia de los productos obtenidos en las reacciones 8 (derecha) y 9 (izquierda).

Se analizaron por cromatografía de gases los productos obtenidos en las reacciones 8 y 9.

En ambos productos se observaron tres picos a tiempos de retención de 2.50 min, 8.10 min y 18.65 min. El pico a 2.50 min corresponde a la acetona, que fue el disolvente usado para preparar la muestra. El pico a 8.10 min corresponde al 2-etilhexanol. El pico a 18.65 min corresponde al DOTP (Ver anexo 2). No se observó ningún pico que sugiriera la presencia de EG.

De lo anterior se puede concluir que hubo conversión del PET en DOTP. Al mismo tiempo, si hubo conversión de PET en DOTP, también hubo producción de EG. Sin embargo, éste no estaba dentro del reactor ni pudo ser recuperado por condensación. La única explicación

posible para este fenómeno es que el sistema presentara una fuga por la cual el 2-etilhexanol y el EG salieron hacia el medio ambiente.

Para solucionar los inconvenientes presentados se hicieron las siguientes modificaciones:

- Se cambiaron todas las conexiones del reactor para asegurar que no existe ninguna fuga en el sistema.
- Se decidió modificar la trampa de líquidos para disminuir la trayectoria que debe cruzar el vapor antes de llegar al condensador y así lograr la extracción y condensación de éste. Las modificaciones hechas se muestran en la figura 4.25.

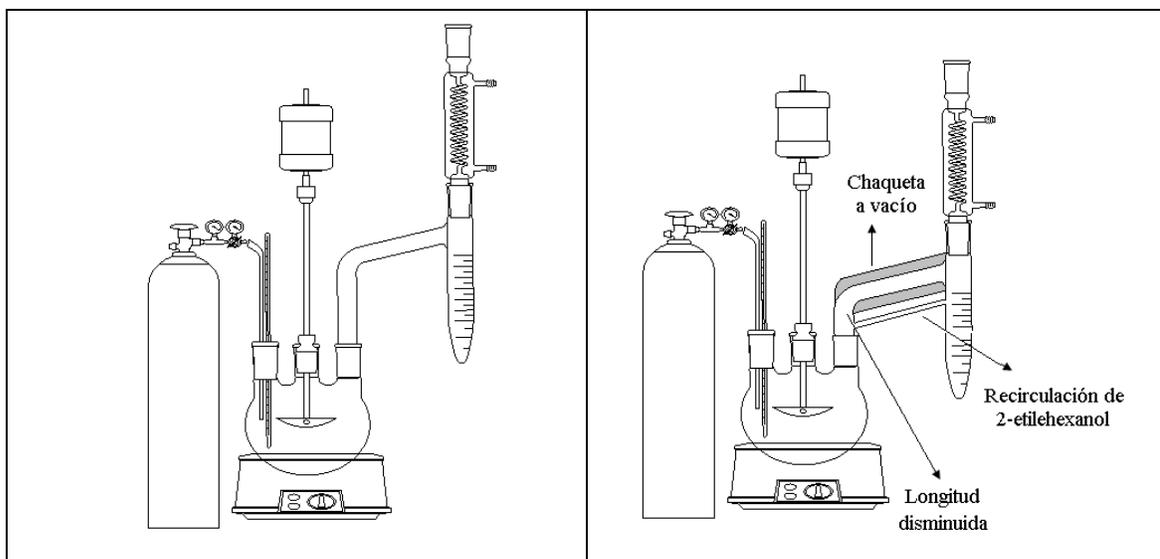


Figura 4.25. Trampa Dean Stark antes (Figura 4.25A) y después (Figura 4.25B) de las modificaciones.

Como se puede observar en la figura 4.25, se disminuyó significativamente la longitud del brazo que se conecta al reactor. También se dispuso un tubo para hacer la recirculación de 2-etilhexanol (frio) hacia el reactor, sin entrar en contacto con el vapor que sale de éste. Además de esto, se le hizo una chaqueta a vacío al tubo que conecta las dos partes de la trampa para así evitar pérdidas de calor con el ambiente.

Se concluyó que 250g es la carga de reacción óptima para un reactor de 500 mL, ya que ésta es la carga más grande que permite un adecuado control del nivel de espuma dentro del reactor.

## 4.4. Variación del tiempo de reacción en un reactor de 500 mL.

## 4.4.1. Perfil de temperatura.

En la figura 4.26 se muestra el perfil de temperatura de la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol en un reactor de 500 mL y una carga total de 250 g. Los datos fueron tomados en un intervalo de 180°C a 201°C en la reacción 10, de 180°C a 200°C en la reacción 11 y de 180°C a 218°C en la reacción 12. La temperatura final en todos los casos corresponde a la temperatura a la cual se realiza la primera extracción de 2-etilhexanol.

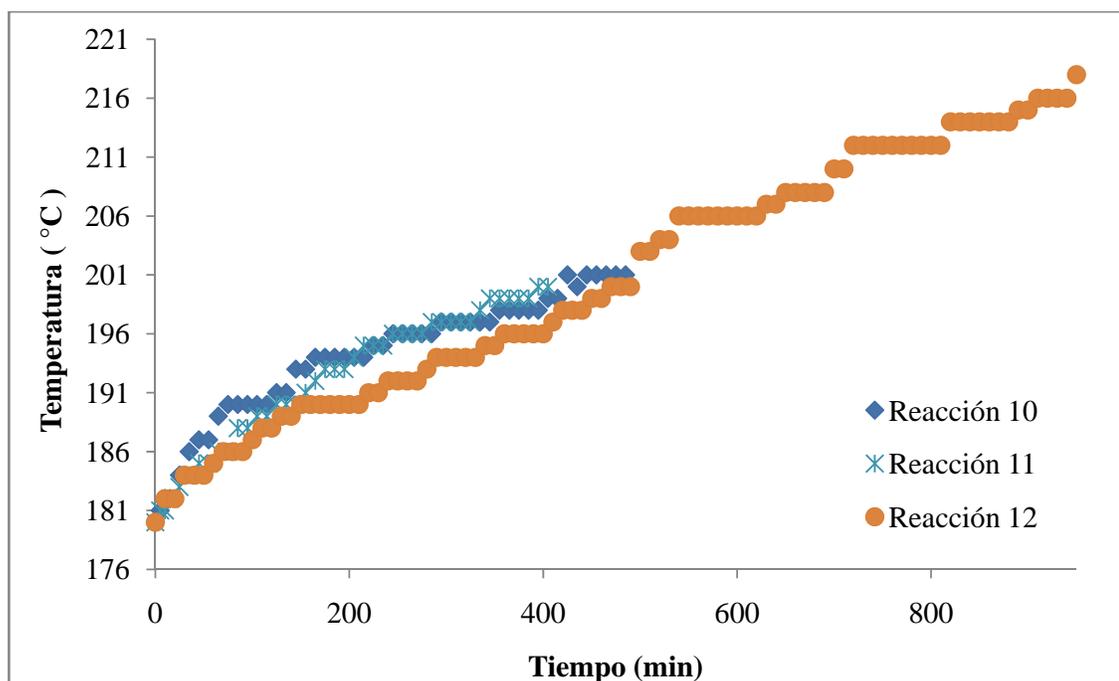


Figura 4.26. Perfil de temperatura de las reacciones 10, 11 y 12.

Se observa que, al inicio de la reacción, la temperatura siguió una trayectoria muy similar en todas las reacciones. Después de los 190°C, la reacción 12 presentó una leve desviación respecto a las demás reacciones. Sin embargo, se puede decir que ésta es el perfil de temperatura típico en una reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol en un reactor de 500 mL.

En la figura 4.26 también se puede observar que la temperatura a lo largo de la reacción cambia sólo 20°C. Por tanto, se puede hacer un tratamiento cinético isotérmico con una temperatura promedio.

## 4.4.2. Porcentaje de recuperación de EG.

En la figura 4.27 se muestra el porcentaje de recuperación de EG en el tiempo de las reacciones 10, 11 y 12.

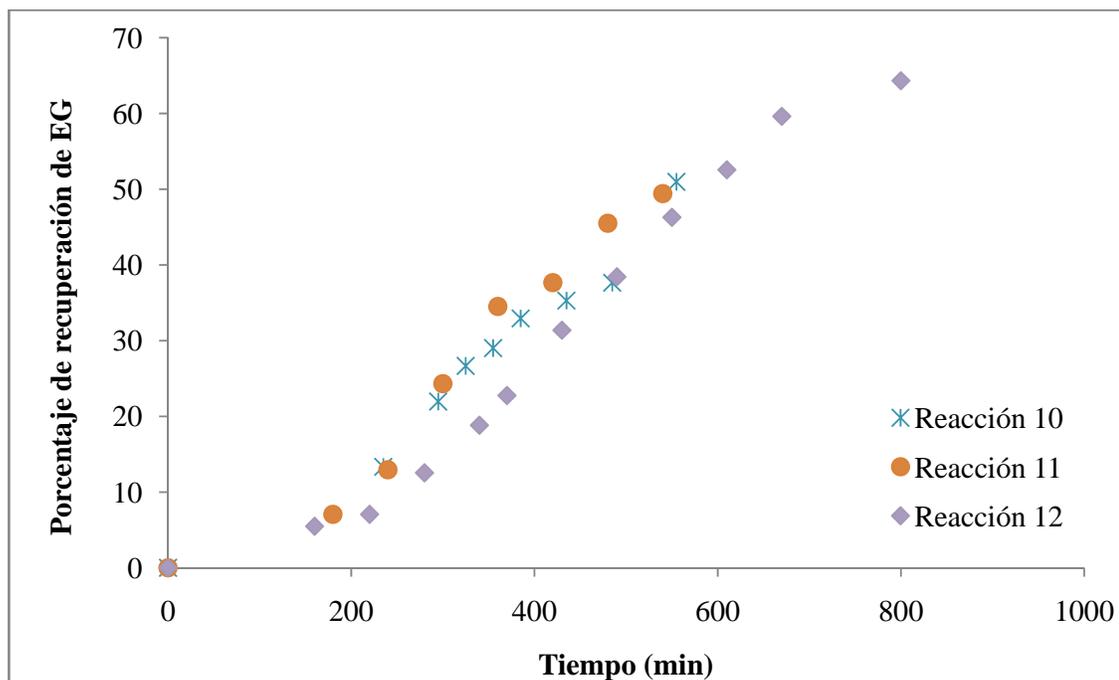


Figura 4.27. Porcentaje de recuperación de EG con respecto al tiempo, para las reacciones 10, 11 y 12.

Se puede observar que las reacciones 10 y 11 siguieron una trayectoria muy similar. En la reacción 12 se presentó una leve desviación de este comportamiento, tal como se observó en el perfil de temperatura. También se puede ver que, en todas las reacciones, la pendiente de la curva de porcentaje de EG contra tiempo, inicialmente aumenta con el tiempo de reacción y después disminuye. Esto sugiere que hay un tiempo intermedio donde la producción de EG es máxima, a diferencia de lo que se observó en el reactor de 2 litros donde la producción de EG máxima se observa al inicio de la reacción (Ver figura 4.6).

En la figura 4.28 se muestra una curva de porcentaje de recuperación de EG total contra el tiempo de reacción.

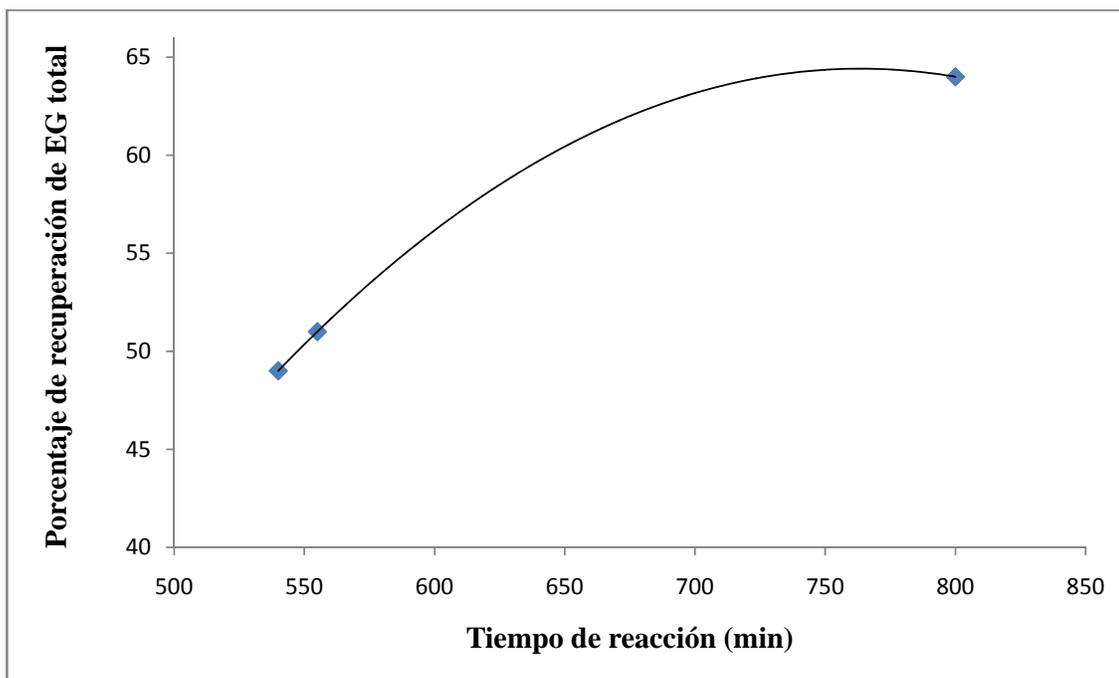


Figura 4.28. Porcentaje de recuperación de EG total con respecto al tiempo en la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, en un reactor de 500 mL.

En la figura 4.28 se puede ver que el porcentaje de recuperación de EG aumenta cuando aumenta el tiempo de reacción. Sin embargo, se puede ver que la pendiente de la curva decae significativamente a medida que aumenta el tiempo. Lo anterior indica que la reacción se aproxima al estado de equilibrio.

#### 4.4.3. Apariencia de los productos de reacción.

La apariencia de los productos de las reacciones 10, 11 y 12 se muestran en la figura 4.29.



Figura 4.29. Apariencia de los productos de las reacciones 10, 11 y 12 (de izquierda a derecha, respectivamente).

En la figura 4.29 se puede ver que el producto de la reacción 10 presentó una coloración café, a diferencia de las demás reacciones que presentan una coloración verde. Se cree que dicha coloración se debe a que el producto sufrió descomposición térmica durante el proceso de reacción.

Se observa también que la reacción 10 presenta una coloración más oscura que la reacción 12, a pesar de que su tiempo de reacción fue menor. Se cree que la mayor descomposición térmica de la reacción 10 se debe a que fue suspendida en tres ocasiones y, por lo tanto, fue necesario calentarla tres veces hasta la temperatura de reacción. Lo anterior indica que enfriar y calentar la mezcla de reacción en repetidas ocasiones tienen un efecto más importante en el deterioro del color del producto que los altos tiempos de reacción y debe ser evitado.

#### 4.4.4. Caracterización por cromatografía de gases de los productos de reacción.

Se analizaron por cromatografía de gases los productos de reacción obtenidos.

Para la reacción 10 se observaron tres picos. Está presente el pico de la acetona a 2.47 min, el pico del 2-etilhexanol a 7.42 min y el pico del DOTP a 18.93 min. No se observó ningún pico que sugiera la presencia de etilenglicol en el producto de reacción (Ver anexo 2).

Para la reacción 11 se observan cuatro picos. El pico a 2.48 min corresponde a la acetona, el pico a 7.42 min corresponde al 2-etilhexanol, el pico a 18.89 min corresponde al DOTP y el pico a 13.47 min corresponde a bencen dicarboxilato de 1-(2-etilhexilo)-4-(hidroxietilo). Esto se concluye de acuerdo a su espectro de masas (Ver anexo 2).

El cromatograma de la reacción 12 se realizó con un método de análisis diferentes al usado en las muestras anteriores (Ver anexo 1: Método 2); por lo cual, los picos se obtuvieron desplazados respecto a los picos observados en los cromatogramas obtenidos con el Método 1 para las mismas sustancias. Se observan 5 picos. El pico a 2.778 min corresponde al 2-etilhexanol y el pico a 8.8833 min corresponde al DOTP. El pico a 6.159 min presenta un espectro de masas muy similar al espectro de masas correspondiente al pico que se observó alrededor de 13.5 min en las reacciones anteriores (Ver anexo 2). De acuerdo a lo anterior, se concluye que dicha sustancia se trata de bencen dicarboxilato de 1-(2-etilhexilo)-4-(hidroxietilo). Para los picos obtenidos a 8.145 min y 8.664 min se puede observar que sus espectros de masas son muy similares al espectro de masas del DOTP. Esto indica que corresponden a los isómeros meta y orto del DOTP.

#### 4.5. Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl en un reactor de 2 litros.

En la figura 4.30 se muestra la variación de la temperatura con el tiempo, para la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl (reacción 5).

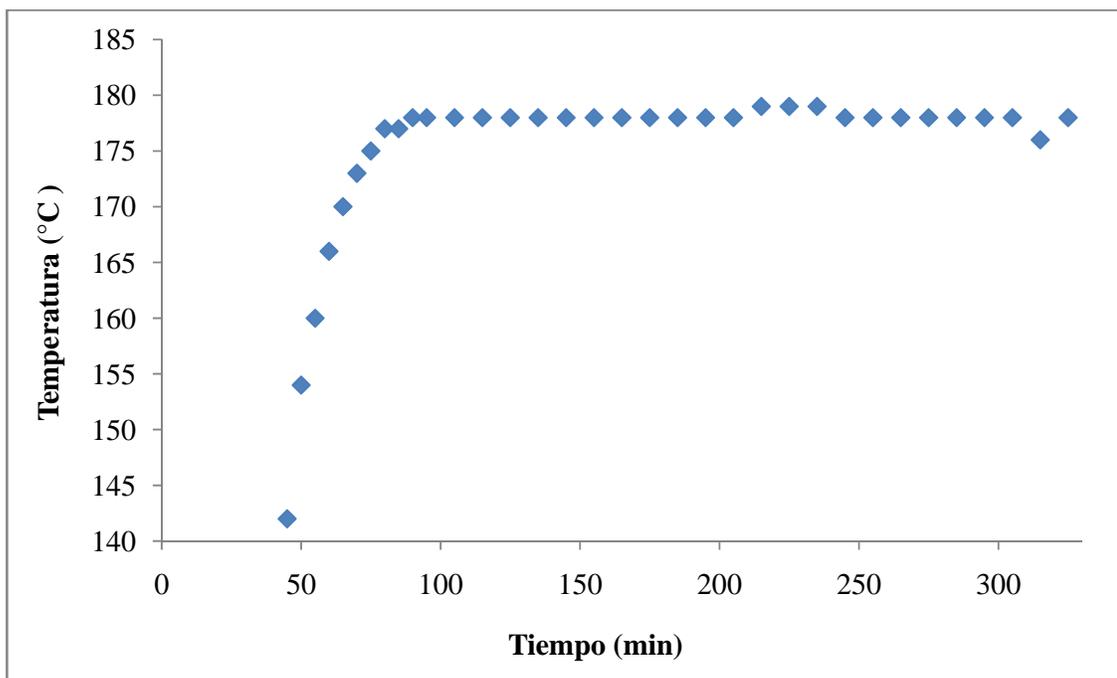


Figura 4.30. Perfil de temperatura de la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, en un reactor de 2 litros y catalizada con [bmim]Cl.

En la figura 4.30 se puede observar que no se logró aumentar la temperatura de reacción por encima de 180°C, a pesar de esperar 200 minutos. Tampoco se recuperó EG ni se observó cambio en la apariencia del producto de reacción. Lo anterior indica que no hubo conversión de PET en DOTP.

De acuerdo a las observaciones anteriores, es posible afirmar que el [bmim]Cl no es un catalizador apropiado para la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, bajo las condiciones y porcentaje de [bmim]Cl usadas en dicha reacción.

Como el [bmim]Cl es capaz de catalizar la transesterificación de PET con etilenglicol, se esperaba que éste también fuera capaz de catalizar la transesterificación de PET con 2-etilhexanol.

Se cree que el [bmim]Cl no es un catalizador apropiado para la reacción estudiada por varios factores:

- Es probable que los iones cloro solvaten el carbocatión y lo estabilicen; por tanto, se hace menos reactivo.
- El grupo alcohol en el 2-etilhexanol tiene mayor impedimento estérico que el grupo alcohol del etilenglicol; por tanto, la probabilidad de que pueda reaccionar con un electrófilo disminuye, respecto al grupo alcohol del etilenglicol.

- Como el etilenglicol tiene dos grupos alcoholes, la probabilidad de una interacción entre el electrófilo y el grupo alcohol es el doble, respecto a cuándo se usa 2-etilhexanol.

4.6. Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl y Tegokat 250 en un reactor de 2 litros.

En la figura 4.31 se muestra el perfil de temperatura para la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, catalizada con [bmim]Cl y Tegokat 250 (reacción 6). Ésta es comparada con la reacción 4, realizada en el reactor de 2 litros y catalizada con Tegokat 250.

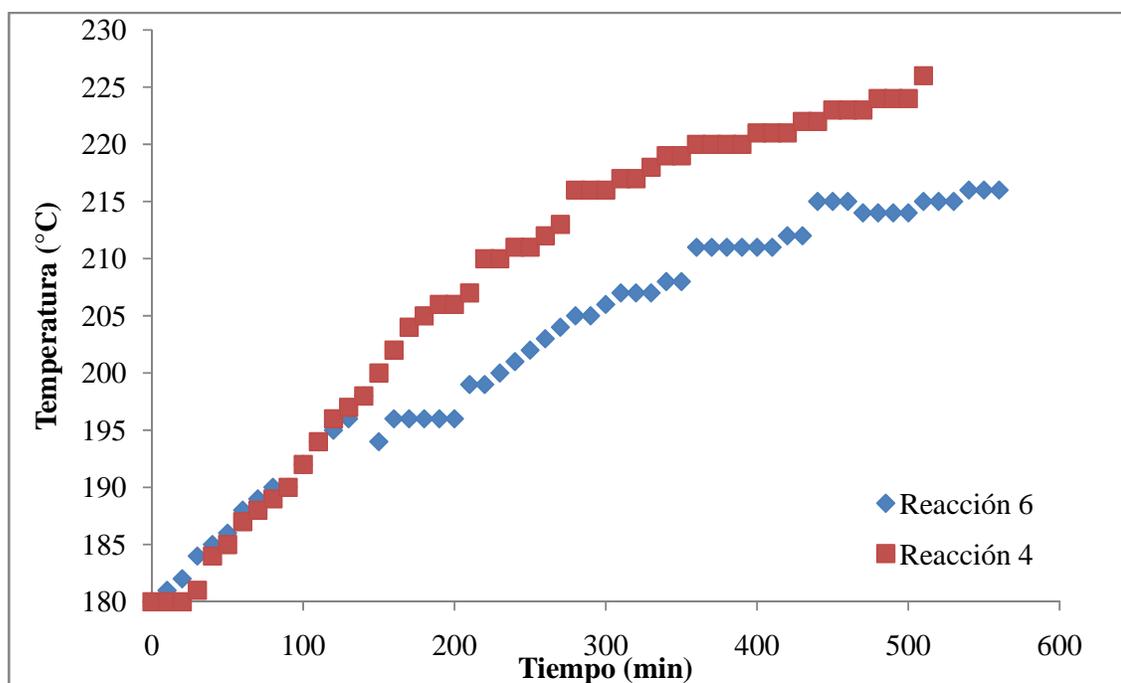


Figura 4.31. Perfil de temperatura de las reacciones 4 y 6.

En la figura 4.31 se observa que el perfil de temperatura fue muy similar en las reacciones hasta 198°C (140 minutos). Después de esta temperatura se observa un importante retraso en el aumento de la temperatura con respecto al tiempo en la reacción 6, respecto a la reacción 4.

En la figura 4.32 se muestra el porcentaje de recuperación con respecto al tiempo para las reacciones 4 y 6.

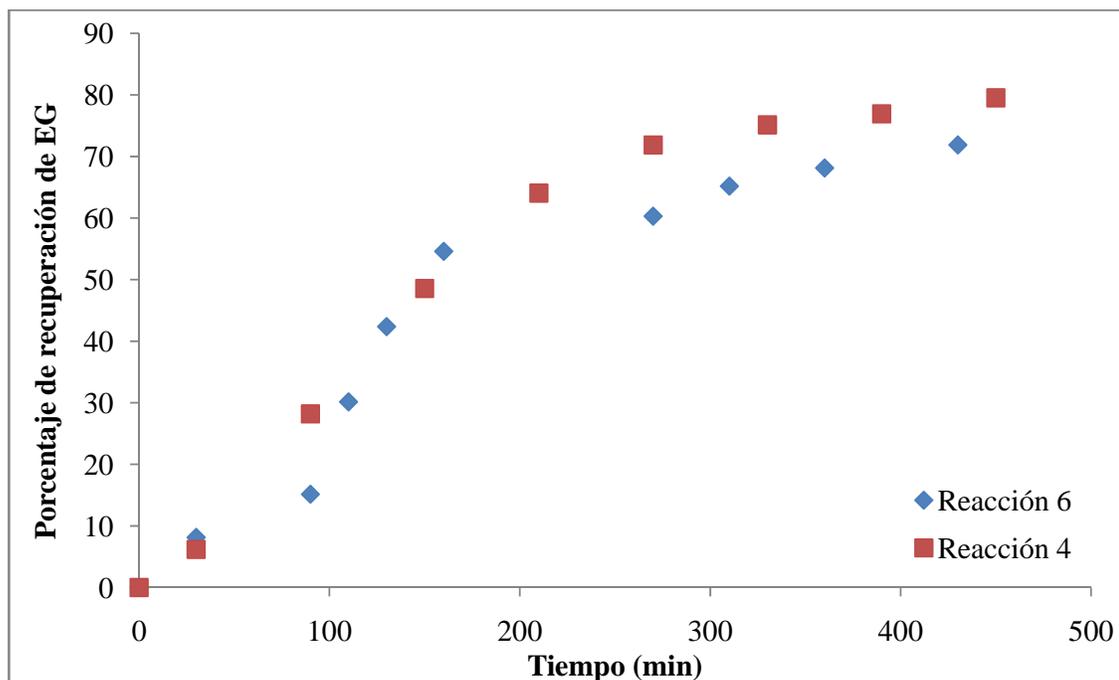


Figura 4.32. Porcentaje de recuperación de EG con respecto al tiempo de las reacciones 4 y 6.

Si se observa la curva de porcentaje de recuperación de EG para las reacciones 4 y 6 se puede ver que la tendencia de las curvas es similar hasta 200 minutos aproximadamente. Después de este tiempo, la recuperación de EG en la reacción 6 fue inferior a la de la reacción 4.

De lo anterior puede afirmarse que a altos tiempos de reacción el [bmim]Cl retrasa la velocidad de reacción, respecto a la reacción que se hace sólo con Tegokat 250. Se cree que esto se debe a que los iones cloro presentes en el líquido iónico solvatan al carbocatión y disminuyen su reactividad. Este efecto es más importante a altos tiempos de reacción porque la concentración de carbocationes disminuye mientras la concentración de iones cloro se mantiene constante. Entonces, hay más iones cloro disponibles para solvatar los carbocationes y disminuir así su reactividad.

#### 4.7. Reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl en un reactor de 500 mL.

En la figura 4.33 se muestra el perfil de temperatura de la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con [bmim]Cl, en un reactor de 500 mL (reacción 14).

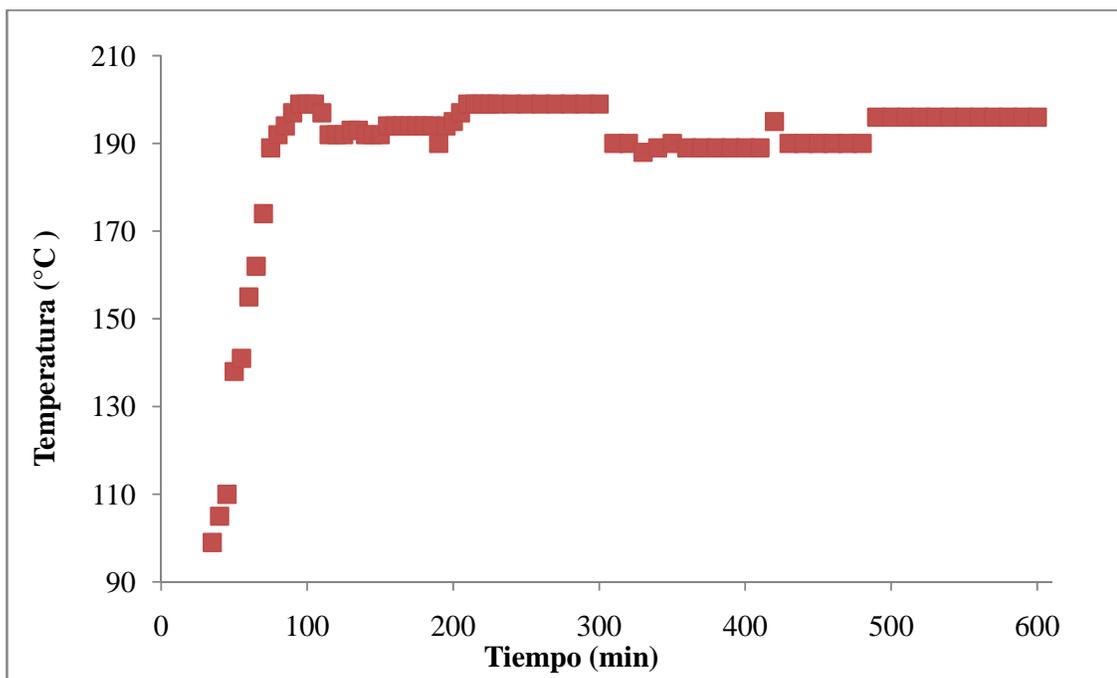


Figura 4.33. Perfil de temperatura de la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, catalizada con [bmim]Cl, en un reactor de 500 mL.

Se puede observar que el perfil de temperatura de la reacción 13 presentó un comportamiento muy diferente al observado en las reacciones catalizadas con Tegokat 250. La curva de temperatura de reacción en función del tiempo no presentó una pendiente cero o punto de inflexión alrededor de 180°C, como sucedió en la mayoría de las reacciones de transesterificación degradativa, sino que aumentó hasta alcanzar los 199°C. Durante este tiempo no se observó formación de etilenglicol. Sin embargo, si se observó condensación de 2-etilhexanol.

Se decidió mantener el sistema a una temperatura alrededor de 190°C durante ocho horas, para observar el efecto del líquido iónico en el PET (100 a 600 min).

En la figura 4.34 se muestra la apariencia de la mezcla cargada antes (4.34A) y después (4.34B) del proceso de reacción.



Figura 4.34. Apariencia de la mezcla antes (4.34A) y después (4.34B) del proceso de reacción del PET con [bmim]Cl como solvente y catalizador.

En la figura 4.34 se puede observar que hubo alguna transformación química de los reactivos. Sin embargo, sólo de observar la apariencia del producto se puede concluir que no hubo conversión a DOTP.

En la figura 4.34B se observa en el fondo del reactor un sólido de tamaño grande, similar al PET que se cargó al inicio de la reacción, y suspendido en el líquido se observa una fase sólida de tamaño más fino.

Los productos de reacción fueron separados y se obtuvieron cuatro fases: una fase de sólidos finos, una fase de sólidos gruesos y dos fases líquidas: una después de la destilación a vacío y la otra después del proceso de filtración. Las fases sólidas obtenidas se muestran en la figura 4.35.



Figura 4.35. Apariencia de los productos sólidos obtenidos: sólidos finos (Figura 4.35A) y sólidos gruesos (Figura 4.35B).

Los productos sólidos se caracterizaron por espectroscopia IR. Se compararon los espectros obtenidos con el espectro de una muestra patrón del PET usado como materia prima. En la figura 4.36 se observan los espectros IR obtenidos.

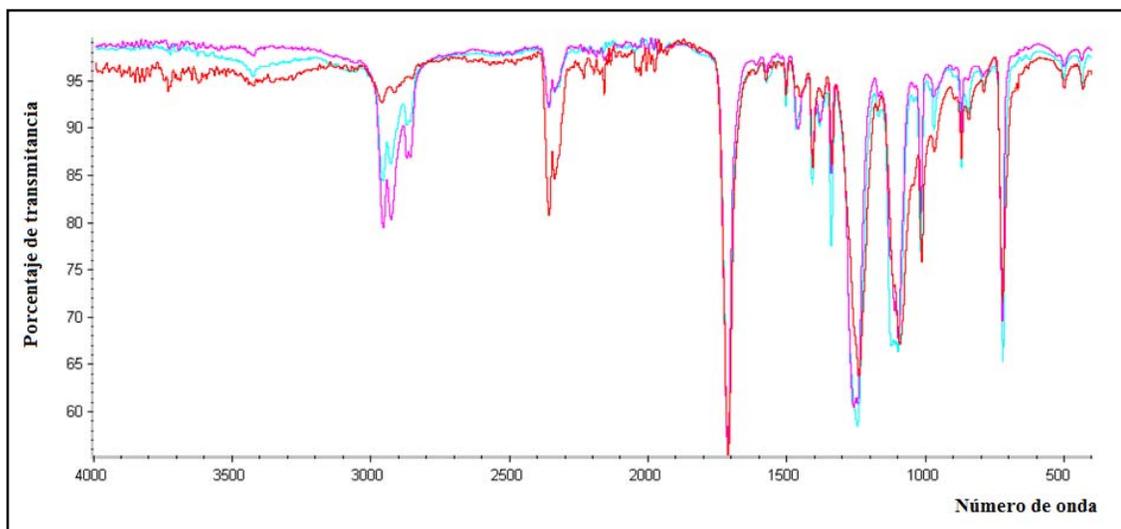


Figura 4.36. Espectros IR de los productos sólidos obtenidos en la reacción de PET con 2-etilhexanol y [bmim]Cl.

En la figura 4.36, la línea roja corresponde al espectro del PET usado como materia prima. La línea azul corresponde al espectro del sólido grueso recuperado por decantación después de la etapa de lavado y la línea violeta corresponde al espectro del sólido fino que permaneció en el filtro después de la etapa de filtración.

El pico observado entre 2850 y 3000 número de onda es típico de alcanos. El pico observado a 1700 número de onda corresponde a grupos ésteres. Los picos alrededor de 1200 y 1100 corresponden a grupos éteres. Los picos alrededor de 700 y entre 1400 y 1500 son típicos de compuestos aromáticos.

Si observamos los espectros IR obtenidos para las fases sólidas se puede ver que estos son muy similares al espectro obtenido para el PET usado como materia prima. Por tanto, se concluye que los sólidos obtenidos tienen los mismos grupos funcionales que el PET y que no hubo reacción con el [bmim]Cl ni con el 2-etilhexanol.

Los productos sólidos también fueron analizados por microscopía. En la figura 4.37 se muestra las imágenes obtenidas para el PET usado como materia prima (Figura 4.37A), el producto sólido grueso (Figura 4.37B) y el producto sólido fino (Figura 4.37C). Las imágenes fueron tomadas con un microscopio óptico metalográfico Leica DMLM con cámara DFC 28 de 50-1000 aumentos. Se usaron 100 aumentos para los análisis mencionados.

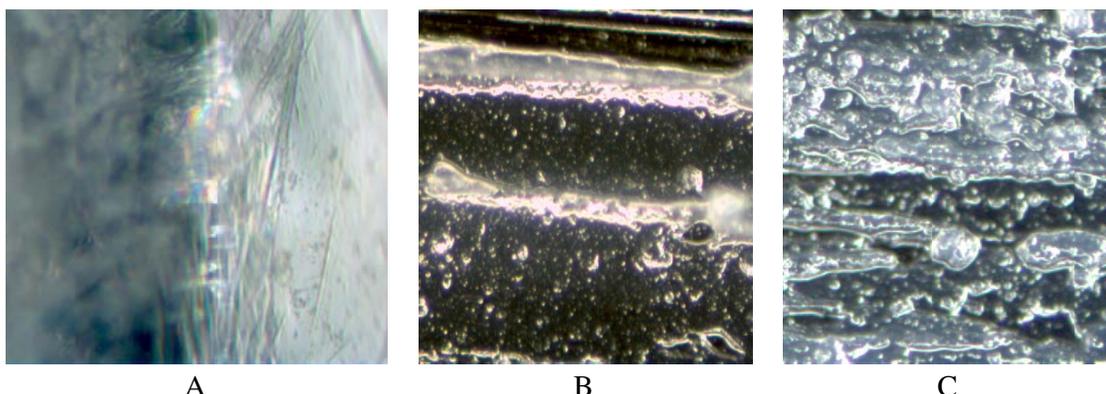


Figura 4.37. Imágenes de la superficie del PET usado como materia prima (Figura 4.37A), el producto sólido grueso (Figura 4.37B) y el producto sólido fino (Figura 4.37C).

Se puede observar que la superficie del PET es bastante lisa en relación a la superficie observada en los productos sólidos grueso y fino. Se ve también que la superficie del producto sólido fino es la que presenta mayor porosidad. Lo anterior sugiere que hubo una penetración del [bmim]Cl en el PET y provocó un hinchamiento del polímero.

De acuerdo a los análisis anteriores y al trabajo realizado por Hui, Zengxi, Yanqing, Xiangping y Suojiang (2009), se concluye que los productos sólidos obtenidos son PET de menor peso molecular producido por la degradación parcial de las cadenas de PET y que el mecanismo de dicha reacción de degradación es como se muestra en la figura 4.38.

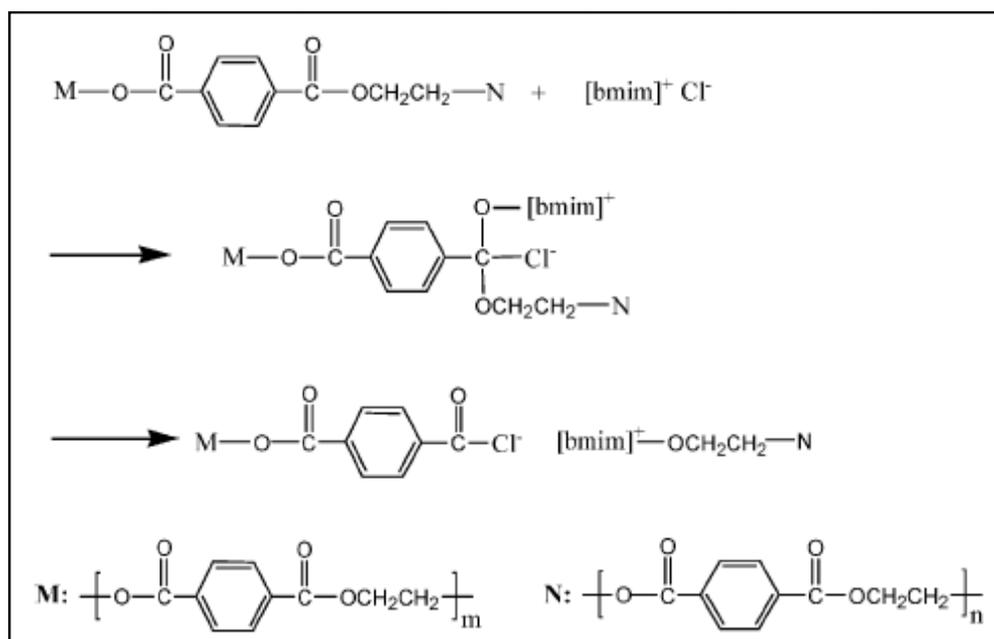


Figura 4.38. Posible mecanismo de la reacción de degradación de PET con [bmim]Cl [Hui, Zengxi, Yanqing, Xiangping y Suojiang, 2009].

El hidrógeno en el catión del líquido iónico ( $[\text{bmim}]^+$ ) interactúa con el oxígeno del grupo carbonilo en el éster y se forman puentes de hidrógeno. Al mismo tiempo, el ión cloruro ataca el carbono del grupo éster y se forma un intermediario tetrahedral. Estas dos interacciones resultan en el rompimiento del enlace C-O y, por tanto, en la disminución en el peso molecular del PET [Hui, Zengxi, Yanqing, Xiangping y Suojiang, 2009].

En conclusión, el  $[\text{bmim}]\text{Cl}$  no se combina con el PET sino que actúa como catalizador del rompimiento de las cadenas de PET.

Con el objetivo de determinar si la fase líquida recuperada después de la destilación es 2-etilhexanol, se analizó por cromatografía de gases una muestra del destilado obtenido. Se usaron las condiciones del Método 2, mostrado en el anexo 1. El cromatograma obtenido se muestra en la figura 4.39.

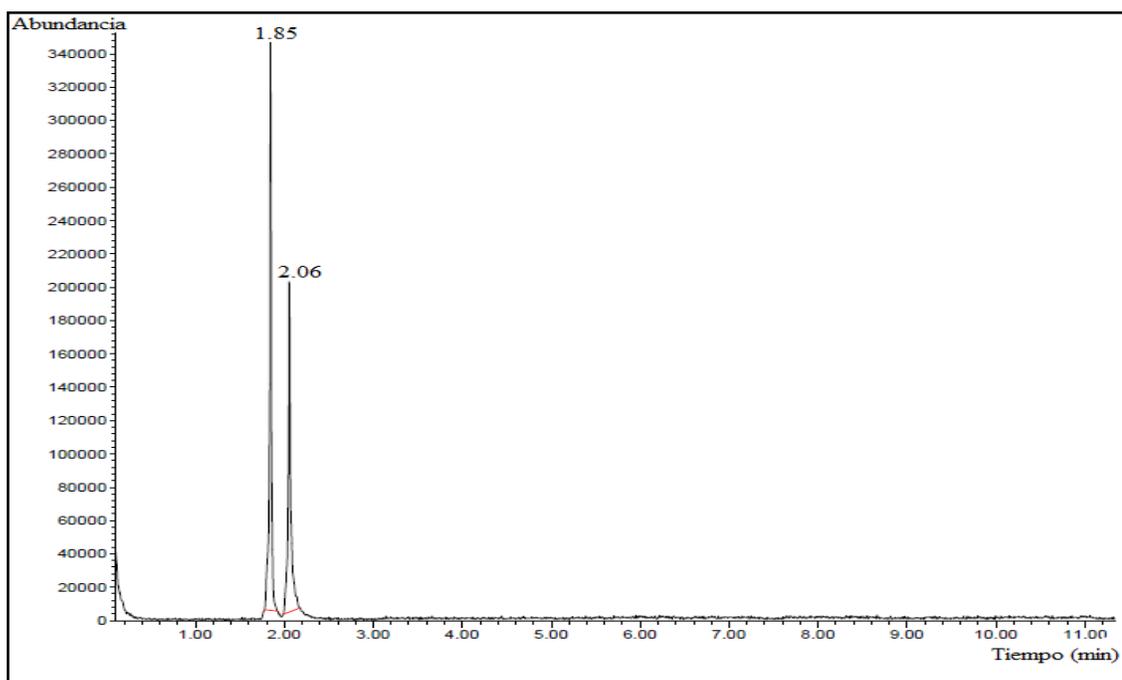


Figura 4.39. Cromatograma obtenido para la fase líquida recuperada después de la destilación del producto de la reacción 14.

En el cromatograma de la figura 4.39 se observan dos picos. El pico a 1.85 min corresponde a la acetona. El pico a 2.06 min corresponde al 2-etilhexanol.

De lo anterior puede concluirse que la fase líquida recuperada se trata de 2-etilhexanol.

Con el objetivo de determinar si la otra fase líquida recuperada es  $[\text{bmim}]\text{Cl}$ , se analizó mediante espectroscopia de infrarrojo una muestra del  $[\text{bmim}]\text{Cl}$  y una muestra del  $[\text{bmim}]\text{Cl}$  recuperado. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 4.40.

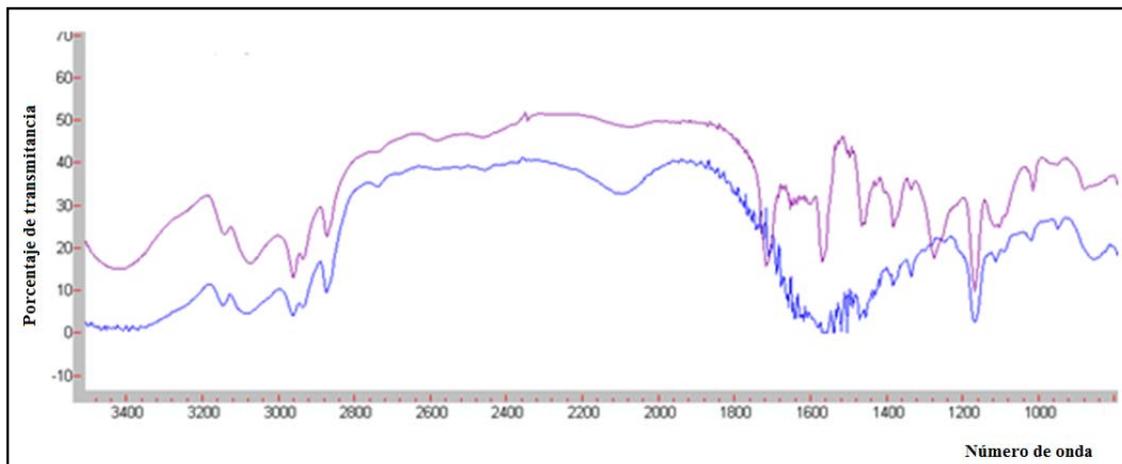


Figura 4.40. Espectro IR del [bmim]Cl puro (curva azul) y del [bmim]Cl recuperado en la reacción 14 (curva morada).

Se encontró que el espectro de la fase líquida recuperada es casi idéntico al espectro obtenido para el [bmim]Cl puro. Sólo se observaron diferencias en la zona de 1400-1600 número de onda, lo cual se debe a que la muestra de [bmim]Cl puro presentaba humedad. Por tanto, se concluye que el [bmim]Cl fue recuperado con éxito de la mezcla de reacción sin sufrir cambios en su estructura química.

De las observaciones anteriores se puede concluir que no hubo conversión de PET en DOTP y que bajo las condiciones de reacción usadas el [bmim]Cl no cataliza la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol. Sin embargo, el [bmim]Cl tiene potencial como catalizador para la degradación parcial de las cadenas de PET.

#### 4.8. Purificación del DOTP obtenido en la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, catalizada con Tegokat 250.

Después de finalizada la etapa de reacción, se purificaron los productos obtenidos para retirar el 2-etilhexanol remanente, así como los posibles subproductos de bajo peso molecular formados. También se realizaron etapas destinadas a obtener un producto bajo las especificaciones adecuadas para ser usado como plastificante para PVC: pH y porcentaje de volátiles.

La purificación consta de etapas de destilación a vacío, decoloración, neutralización, lavado, deshidratación y filtración. El procedimiento seguido en este trabajo es idéntico al descrito por González (2011).

Se realizó la purificación de los productos obtenidos en las reacciones 3, 4, 11 y 12.

#### 4.8.1. Caracterización por cromatografía de gases de los productos purificados.

Los productos purificados se analizaron por cromatografía de gases. Los parámetros usados en el método de análisis se muestran en el Método 2 (anexo 1).

Para la reacción 3 se obtuvieron dos picos: un pico a 8.817 min que corresponde al DOTP y un pico a 8.636 min que corresponde a un subproducto de alto peso molecular. Como se mencionó anteriormente, este subproducto es un isómero de posición del DOTP; ya que su espectro de masas es muy similar al del DOTP puro (difieren sólo en la intensidad de las señales). También se observó que se logró retirar el bencen dicarboxilato de 1-(2-etilhexilo)-4-(hidroxietilo), pues no se presentaron picos que indique la presencia de esta sustancia. Es importante aclarar que, aunque el pico observado a 8.817 min en el cromatograma del producto purificado (realizado con las condiciones del método 2) parece no estar presente en el cromatograma del producto de reacción sin purificar (realizado con las condiciones del método 1), si se observa con detenimiento dicho cromatograma se puede ver que el pico obtenido a 18.94 min, y que fue identificado como el pico del DOTP, es significativamente ancho en comparación con el pico a 8.817 min, identificado en el cromatograma del producto purificado como el pico del DOTP. Esto se debe a que las condiciones del método 1, usado para analizar la muestra del producto sin purificar, no permiten distinguir la señales con claridad; ya que, los componentes de la mezcla se mueven a través de la columna a una velocidad similar o las velocidades de ensanchamiento de las bandas son muy grandes a estas condiciones y la señales se sobreponen.

En los cromatogramas de los productos purificados de las reacciones 4 y 11, se observó un pico bien definido (a 8.748 min en la reacción 4 y 8.718 min en la reacción 11) que, como se puede observar por comparación del espectro de masas de éste con el espectro del DOTP puro, se trata de DOTP (Ver anexo 2).

En el cromatograma del producto purificado de la reacción 12 se obtuvieron tres picos a 8.041 min, 8.530 min y 8.709 min. Todos éstos presentan un espectro de masas muy similar al del DOTP y corresponden a isómeros de posición del DOTP (meta y orto) y al DOTP.

#### 4.8.2. Caracterización por espectroscopía IR de los productos purificados.

Se analizaron por espectroscopia infrarroja los productos purificados. En la figura 4.41 se muestran el espectro obtenido para el producto de la reacción 3.

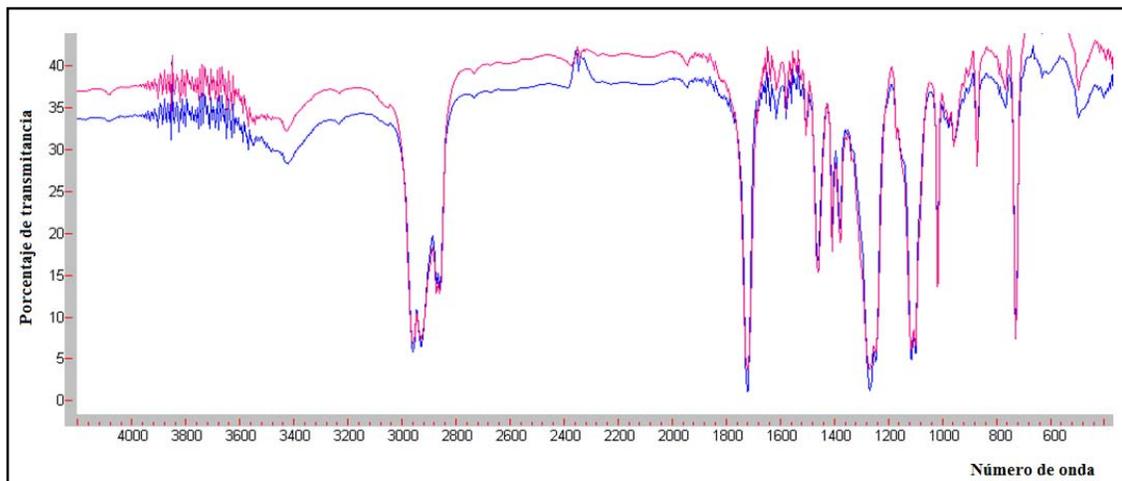


Figura 4.41. Espectro IR para el producto de la reacción 3 después del proceso de purificación.

En la figura 4.41 se pueden observar dos espectros. La línea roja corresponde al espectro obtenido para una muestra patrón de DOTP puro. La línea azul corresponde el espectro obtenido del producto de reacción 3 purificado.

El pico observado entre 2850 y 3000 número de onda es típico de alcanos. El pico observado a 1700 número de onda corresponde a grupos ésteres. Los picos alrededor de 1200 y 1100 corresponden a grupos éteres. Los picos alrededor de 700 y entre 140 y 1500 son típicos de compuestos aromáticos.

Si se comparan los espectros obtenidos, se puede observar que los espectros para el DOTP puro y el producto de la reacción 3 son casi idénticos.

Los espectros obtenidos para las reacciones 4, 10 y 11 fueron igualmente similares a los obtenidos para el DOTP puro (Ver anexo 3).

De lo anterior se puede afirmar que los productos obtenidos son DOTP o, al menos, están compuestos por una sustancia con los mismos grupos funcionales que el DOTP.

#### 4.8.3. Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los productos obtenidos.

Con el objetivo de determinar si el DOTP obtenido por transesterificación degradativa de PET cumple con las especificaciones requeridas para ser usado como plastificante para PVC, se determinaron las principales propiedades fisicoquímicas los productos purificados.

Los resultados de la caracterización, así como las especificaciones que debe tener el DOTP comercial [Rodríguez, 2012] se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Propiedades fisicoquímicas de los productos purificados, obtenidos en la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol.

	Método de análisis	DOTP – especificación	Producto 3	Producto 4	Producto 11	Producto 12
<b>Índice de acidez (Kg KOH/g)</b>	ASTM D-1045-95	0.07 máx.	0.059	0.0279	0.057	0.012
<b>Color</b>	ASTM D1045-95	25 máx.	400	170	-	-
<b>Punto de flama (°C)</b>	ASTM D92-02b Designation 36/84(89)	230 min	247	241	-	-
<b>Densidad relativa (20/20°C)</b>	ASTM D1045-95	0.981-0.985	0.996	0.992	0.946	0.891
<b>% humedad</b>	ASTM D1533-00	0.05 máx.	0.055	0.026	-	-
<b>Resistividad volumétrica (Ohm*m)</b>	ASTM D1169-02	1*10 <sup>12</sup> min	np	6.27e10	-	-
<b>% volátiles</b>	ASTM D2288-97	0.25 máx.	0.25	0.41	-	-
<b>Viscosidad aparente (cP a 25°C)</b>	ASTM D-4878-98.	56-59	115	120	123	154

La densidad relativa de los productos 3 y 4 se determinó con un picnómetro. Como la cantidad de producto obtenido en las reacciones 11 y 12 fue insuficiente para determinar la densidad por medio de un picnómetro, ésta se obtuvo por medida de la masa y el volumen de una muestra del producto. Antes de hacer las mediciones se ajustó la temperatura de la muestra a 20°C. Posteriormente, se calculó la densidad relativa al agua.

No se determinaron el resto de propiedades fisicoquímicas de los productos 11 y 12, debido a que la cantidad de producto obtenido fue insuficiente.

Si se comparan las propiedades de los productos purificados de las diferentes reacciones respecto a las propiedades del DOTP comercial, se hacen evidentes desviaciones, algunas veces importantes. El punto de flama, la resistividad volumétrica y la densidad relativa son propiedades físicas inherentes de cada sustancia. Así, dos muestras de la misma sustancia pura deben tener propiedades físicas iguales. Se puede observar que tanto la densidad relativa como el punto de flama fueron ligeramente mayores en los productos purificados, respecto al DOTP comercial. Esto indica que hay otras sustancias en el producto y que éstas alteran ligeramente sus propiedades fisicoquímicas, respecto a las del DOTP comercial.

El color puede ser controlado durante el proceso de reacción si se evita la sobreexposición de la mezcla de reacción a largos tiempos de calentamiento y los paros en el proceso. Sin embargo, todas las muestras presentaron una coloración verdosa y más oscura que la observada en el DOTP comercial. La hipótesis propuesta para explicar este fenómeno es la posible interferencia de los aditivos usados para el procesamiento del PET virgen durante la

producción de botellas. Sin embargo, éste no fue un tema de estudio en esta tesis y deben realizarse futuras investigaciones que sustenten o desmientan dicha hipótesis.

La viscosidad aparente del DOTP obtenido a partir de PET fue significativamente superior a la del DOTP comercial. Esto se debe a que aún persisten oligómeros de PET que aumentan significativamente su viscosidad y, al mismo tiempo, modifican sus propiedades fisicoquímicas. Estos no fueron detectados en el análisis por cromatografía de gases debido a que su peso molecular es demasiado alto para tener una volatilidad que permita detectarlo por este método. Tampoco fueron detectados por espectroscopia de infrarrojo debido a que el PET presenta los mismos grupos funcionales que el DOTP, por tanto, las señales obtenidas por espectroscopia IR serán también iguales. Se puede verificar la existencia de oligómeros de PET por un análisis con cromatografía de exclusión de tamaño. Con este método es posible determinar no sólo si existen oligómeros de PET, sino también su peso molecular y la distribución de pesos moleculares del producto obtenido.

El índice de acidez, el porcentaje de humedad y el porcentaje de volátiles pueden ser controlados durante el proceso de purificación y se observó que todos tuvieron valores similares a los del DOTP comercial.

#### 4.8.4. Evaluación de la eficiencia de plastificación del DOTP obtenido como producto de reacción.

Con el objetivo de evaluar la eficiencia de plastificación del DOTP obtenido en las reacciones 3, 4, 11 y 12, se prepararon formulaciones de PVC con cuatro muestras: DOTP comercial (producido a partir de TPA y suministrado por RYMSA), el DOTP purificado obtenido en la reacción 3, el DOTP purificado obtenido en la reacción 4 y una mezcla 1:1 del DOTP obtenido en la reacción 11 con el DOTP obtenido en la reacción 12, ambos purificados. Las formulaciones, mejor conocidas como plastisoles, fueron hechas en una relación 1:2 de DOTP a resina.

Se determinó la viscosidad de la resina plastificada sin previo proceso de secado (o curado) con un viscosímetro Brookfield. Los resultados se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Viscosidad de la resina plastificada con las diferentes muestras de DOTP.

Muestra	Tipo de plastificante	Viscosidad (P)
1	DOTP a partir de TPA (suministrado por RYMSA)	17
2	DOTP-Reacción 3	26.5
3	DOTP-Reacción 4	25.2
4	Mezcla de DOTP reacción 11 y 12	27

Se observó que la formulación de PVC plastificada con DOTP comercial (DOTP-TPA) presenta menor viscosidad aparente, respecto a la formulación plastificada con el DOTP obtenido en el presente trabajo (DOTP-PET). Esto indica que el DOTP-PET es menos

efectivo en disminuir la viscosidad de la resina. Por tanto, para plastificar una cantidad dada de resina se requiere más DOTP-PET que DOTP-TPA.

Lo anterior sugiere que la eficiencia de plastificación del DOTP-PET es menor que la del DOTP-TPA. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el método de análisis usado es sólo exploratorio. La forma correcta de determinar la eficiencia de plastificación es determinar la disminución en la temperatura de transición vítrea de la resina plastificada por medida del módulo dinámico.

Las resinas plastificadas con el DOTP obtenido a partir de PET tienen mayor viscosidad aparente porque, como se mencionó anteriormente, aún persisten oligómeros de PET.

## CAPÍTULO 5. MODELO MATEMÁTICO

## 5.1. Reacciones involucradas.

Cuando una molécula de PET es atacada por una molécula de 2-etilhexanol pueden suceder dos cosas:

- a) El 2-etilhexanol ataca un carbono carbonilo terminal (carbono 1 o 6 en la figura 5.1) y se produce una molécula de etilenglicol y una molécula de poliéster con un 2-etilhexanol terminal, como se muestra en la figura 5.1.

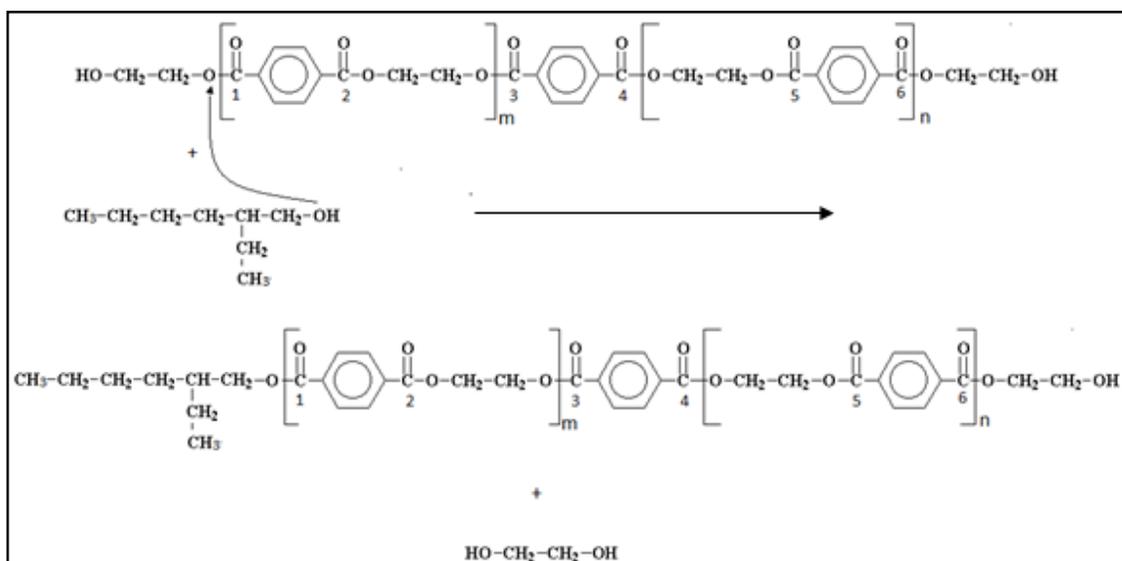


Figura 5.1. Posible ruta de reacción (1) en la transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol.

- b) El 2-etilhexanol ataca un carbono carbonilo intermedio (carbono 3 o 4 en la figura 5.2) y se producen dos moléculas de poliéster: una con un etilenglicol terminal y un 2-etilhexanol terminal y otra con etilenglicol en ambos grupos terminales, como se muestra en la figura 5.2.

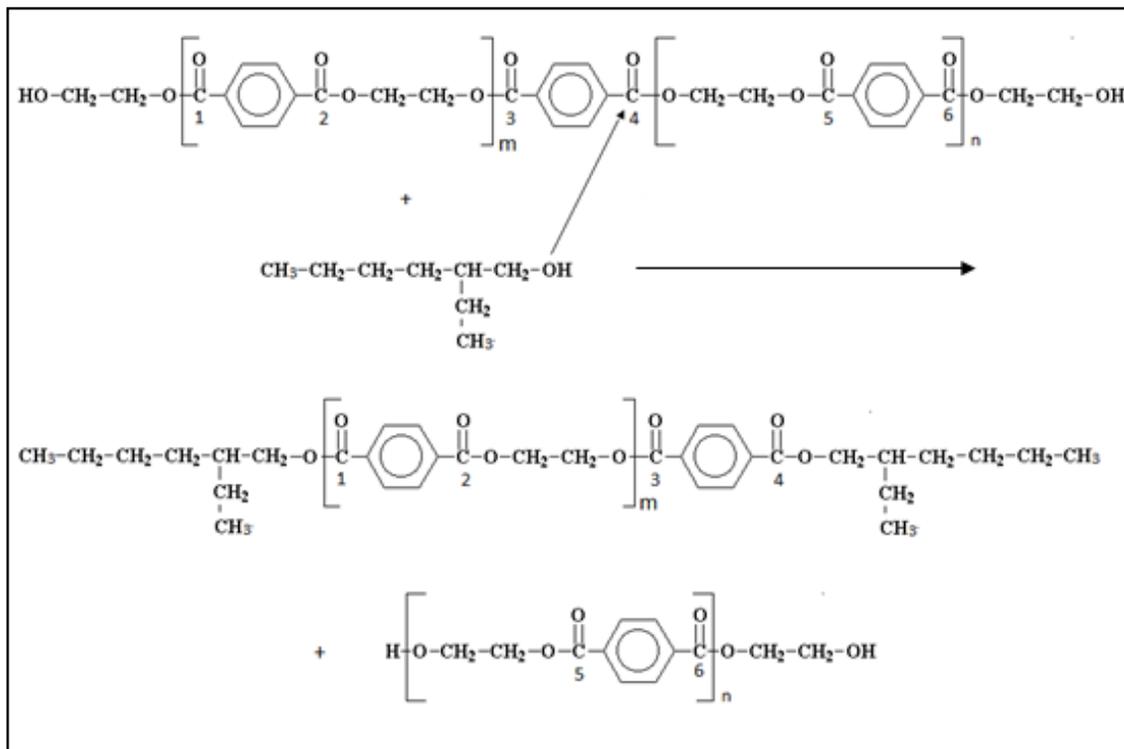


Figura 5.2. Posible ruta de reacción (2) en la transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol.

En un instante  $t$  después de iniciada la reacción se podrá tener en el reactor una mezcla de las especies  $P_n$ ,  $H_n$  y  $D_n$ , mostradas en la figura 5.3.

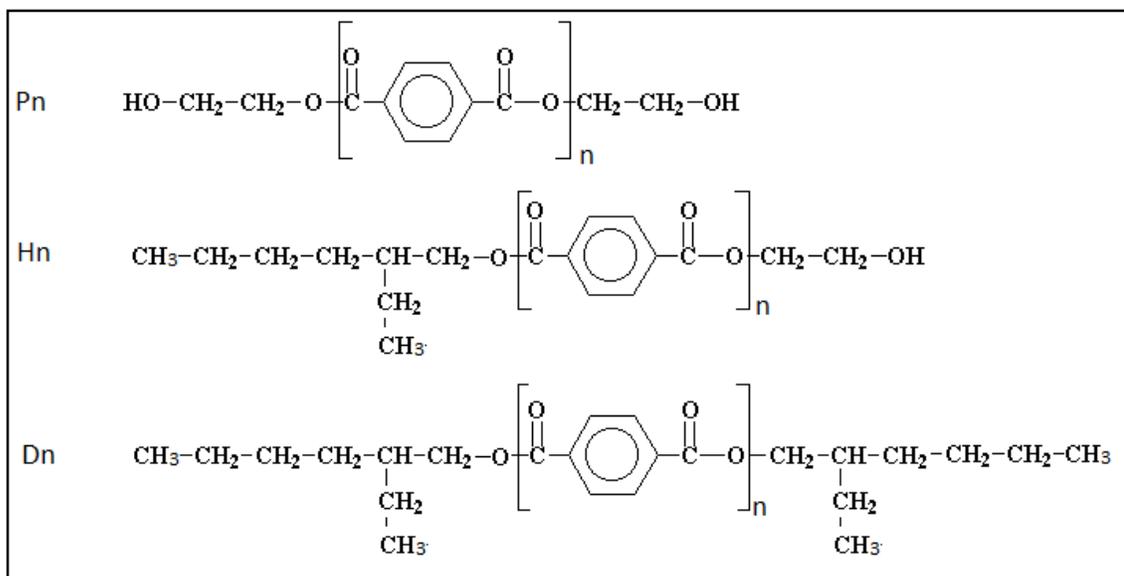


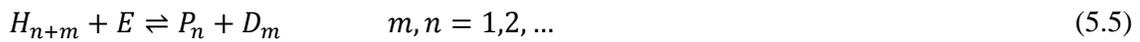
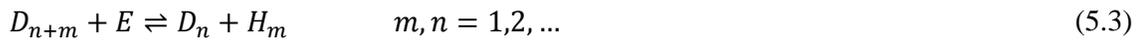
Figura 5.3. Especies químicas presentes en el reactor de transesterificación degradativa en un tiempo  $t$ , después de iniciada la reacción.

El 2-etilhexanol ( $E$ ) puede reaccionar con todas las especies anteriormente mencionadas. Las posibles reacciones se muestran en las ecuaciones 5.1 a 5.6.

*Reacciones que producen etilenglicol*



*Reacciones de transesterificación*



Donde  $G$  denota al etilenglicol.

Si se supone que la reactividad de los grupos no depende de la longitud de la cadena, y definiendo los grupos  $E_g$ ,  $Z$  y  $E_m$ , mostrados en la figura 5.4, se pueden describir las ecuaciones 5.1 a 5.6 en términos de las ecuaciones 5.7 a 5.9.

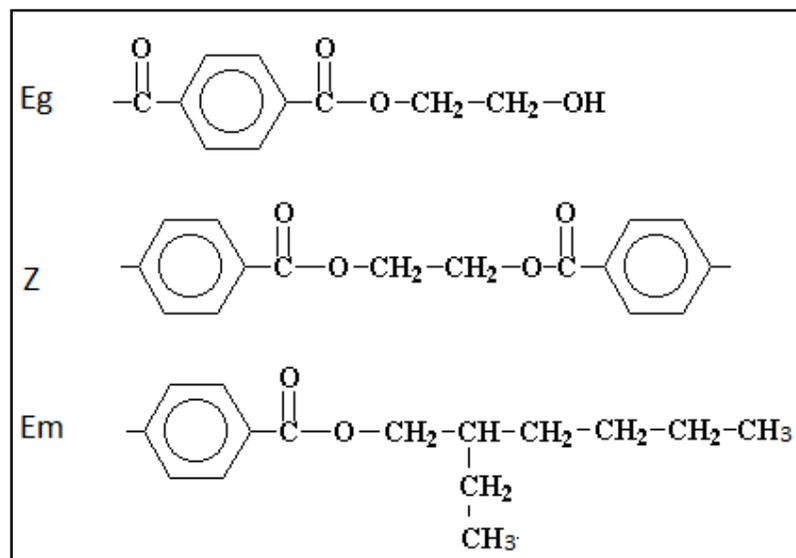
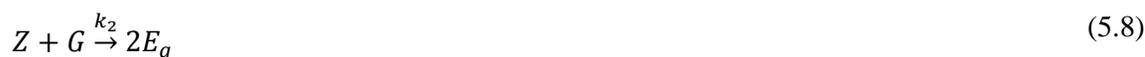


Figura 5.4. Grupos reactivos involucrados en la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol.

#### Reacciones de intercambio de éster



#### Reacción de transesterificación



Donde:

$E_g$ ,  $G$ ,  $E_m$ ,  $Z$ ,  $E$  son las moles de grupos  $E_g$ , etilenglicol, grupos  $E_m$ , grupos  $Z$  y 2-etilhexanol, respectivamente.

### 5.2. Cinética química.

La reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol es una reacción heterogénea donde están involucradas tres fases: líquido-sólido-gas. El DOTP está en fase líquida, el 2-etilhexanol y el etilenglicol están en equilibrio líquido-vapor y el PET está en equilibrio sólido-líquido. Al inicio de la reacción ( $T < 180^\circ\text{C}$ ) el DOTP y el 2-etilhexanol están en fase líquida y el PET está en fase sólida. Cuando la temperatura alcanza los  $180^\circ\text{C}$  se inicia la reacción y, al mismo tiempo, parte del 2-etilhexanol y el EG pasan a fase vapor. El 2-etilhexanol es condensado y recirculado constantemente. El EG es condensando y retirado del sistema.

Lo primero que debe tenerse en cuenta durante una reacción heterogénea es la fase en la cual ocurre la reacción. En este caso, si el PET es muy soluble en la mezcla de reacción ésta ocurrirá principalmente en la fase líquida. Si la solubilidad del PET en la mezcla reaccionante es baja o nula, la reacción sucederá en la fase sólida, ya sea en la superficie o al interior del sólido, y la velocidad de reacción va a estar dada no sólo por lo que ocurre en el seno del fluido, sino también por la transferencia de las distintas especies de una fase a otra.

Si se calculan los parámetros de solubilidad del PET ( $10.7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ ) y el DOTP ( $7.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ ) por el método descrito en Billmeyer (2004), se encuentra que su diferencia es de  $2.6 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  lo que sugiere que el DOTP es un buen disolvente para el PET. Sin embargo, se debe tener en cuenta que estos parámetros no dan información acerca de la cinética del proceso de disolución.

En este caso se supone que la concentración de 2-etilhexanol en la fase gas es cero. Ésta es una suposición razonable porque todo el 2-etilhexanol que pasa a la fase gas es retirado y, al mismo tiempo, una cantidad igual de 2-etilhexanol líquido está entrando al sistema.

También se supone que la reacción se da en el seno de la fase líquida y que el mecanismo que controla la cinética del proceso es la etapa de reacción química.

### 5.3. Suposiciones.

- El mecanismo que controla la cinética del proceso es la etapa de reacción química.
- El flujo neto de 2-etilhexanol a la fase vapor es igual a cero.
- El PET es completamente soluble en la fase líquida durante toda la reacción.
- El volumen permanece constante.
- La reactividad de los grupos no depende de la longitud de la cadena.
- Se desprecian las reacciones colaterales.
- Las especies poliméricas y el DOTP son completamente no volátiles.
- Las reacciones son irreversibles. Esto se puede suponer porque el etilenglicol es extraído del reactor; por tanto, se desplaza el equilibrio para favorecer la producción de DOTP y etilenglicol y se inhibe la reacción inversa. Esto también es propiciado por el exceso de 2-etilhexanol que es adicionado al sistema.
- Todo el EG que se produce sale del reactor.
- La cinética es de orden 2 con respecto al grupo Z y de orden cero con respecto al 2-etilhexanol.
- La reacción 5.9 no tiene lugar puesto que todo el EG que se produce se extrae del reactor.

5.4. Balance de masa.

Si se multiplica la ecuación 5.7 por dos y se suma con la ecuación 5.8, se obtiene la ecuación 5.10. Ésta ecuación representa el proceso de reacción global.



Se hace un balance de masa para cada especie. Los resultados se muestran en las ecuaciones 5.11 a 5.14.

$$\frac{1}{V} \frac{dE_m}{dt} = \frac{kZ^2}{V^2} \quad (5.11)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dG}{dt} = \frac{kZ^2}{V^2} \quad (5.12)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dZ}{dt} = -\frac{kZ^2}{V^2} \quad (5.13)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dE}{dt} = -\frac{kZ^2}{V^2} \quad (5.14)$$

El volumen está dado por la ecuación 5.15.

$$V = v_{E_m} E_m + v_E E + v_Z Z - v_G G \quad (5.15)$$

Donde [Yaws, 1999]:

$$v_{E_m} = \frac{390.27}{0.30753 \cdot 0.25052 \cdot \left(1 - \frac{T}{800}\right)^{0.38451}} \quad (5.16)$$

$$v_E = \frac{130.2}{0.26851 \cdot 0.26127 \cdot \left(1 - \frac{T}{640.25}\right)^{0.27730}} \quad (5.17)$$

$$v_Z = \frac{390.27}{0.30753 \cdot 0.25052 \cdot \left(1 - \frac{T}{800}\right)^{0.38451}} \quad (5.18)$$

$$v_G = 60.6(1 + 0.0014(T - 413)) \quad (5.19)$$

Combinando la ecuación 5.12 con la ecuación 5.13, la 5.12 con la 5.11 y la 5.12 con la 5.14 se obtienen las ecuaciones 5.20, 5.21 y 5.22, respectivamente.

$$\frac{dG}{dt} = -\frac{dZ}{dt} \quad (5.20)$$

$$2 \frac{dG}{dt} = \frac{dE_m}{dt} \quad (5.21)$$

$$2 \frac{dG}{dt} = - \frac{dE}{dt} \quad (5.22)$$

5.5. Solución de las ecuaciones de balance.

Se soluciona la ecuación 5.20 por integración para obtener a  $Z$  en función de  $G$ , se obtiene la ecuación 5.23.

$$Z = Z_o - G \quad (5.23)$$

Se combina la ecuación 5.21 con la ecuación 5.23. La ecuación obtenida se soluciona por separación de variables para obtener a  $Z$  en función de  $E_m$ , como se muestra en la ecuación 5.24.

$$Z = \frac{E_{m0} + 2Z_o - E_m}{2} \quad (5.24)$$

Se soluciona por integración la ecuación 5.22 y se combina con la ecuación 5.23 para obtener a  $Z$  en función de  $E$ , como se muestra en la ecuación 5.25.

$$Z = \frac{E - E_o + 2Z_o}{2} \quad (5.25)$$

Se soluciona por separación de variables la ecuación 5.13 y se obtiene la ecuación 5.26.

$$k = \frac{V}{t} \left( \frac{1}{Z} - \frac{1}{Z_o} \right) \quad (5.26)$$

Se reemplaza  $Z$  de la ecuación 5.23 en  $Z$  de la ecuación 5.26 y se obtiene la ecuación 5.27.

$$k = \frac{V}{t} \left( \frac{1}{Z_o - G} - \frac{1}{Z_o} \right) \quad (5.27)$$

Se despeja  $Z$  de la ecuación 5.26 y se obtiene la ecuación 5.28.

$$Z = \frac{Z_o V}{V + Z_o k t} \quad (5.28)$$

Se reemplaza  $Z$  de la ecuación 5.23 en  $Z$  de la ecuación 5.12 y obtiene la ecuación 5.29.

$$\frac{1}{V} \frac{dG}{dt} = \frac{k}{V} (Z_o - G)^2 \quad (5.29)$$

Se soluciona por separación de variables la ecuación 5.29 y se obtiene la ecuación 5.30.

$$G = \frac{Z_0^2 kt}{V + Z_0 kt} \quad (5.30)$$

Se reemplaza  $Z$  de la ecuación 5.24 en  $Z$  de la ecuación 5.11 y se obtiene la ecuación 5.31.

$$\frac{dE_m}{dt} = \frac{k}{4V} (E_{m0} + 2Z_0 - E_m)^2 \quad (5.31)$$

Se soluciona por separación de variables la ecuación 5.31 y se obtiene la ecuación 5.32.

$$E_m = \frac{4VE_{m0} - 2Z_0 kt - 4Z_0^2 kt}{4V - 2Z_0 kt} \quad (5.32)$$

### 5.6. Procedimiento de solución del modelo.

- 5.6.1. Datos iniciales  $t_i, G_i, T_i$  donde  $i = 1 \dots n$ .
- 5.6.2. Calcular  $k$  con la ecuación 5.27 para cada valor de  $t, T$  y  $G$ .
- 5.6.3. Calcular  $A$  y  $E$  por medio de una regresión lineal.
- 5.6.4. Solucionar las ecuaciones diferenciales con los valores de  $A$  y  $E$ .
- 5.6.5. Obtener los valores de  $Z, G$  y  $E_m$  en el tiempo con los valores de  $A$  y  $E$  y las ecuaciones 5.28, 5.30 y 5.32, respectivamente.

### 5.7. Resultados.

- 5.7.1. Cálculo de los valores de la constante de reacción ( $k$ ) a diferentes temperaturas.

Para calcular los valores de  $k$  se usaron los datos de las reacciones 1 y 3. Los valores obtenidos para cada tiempo y temperatura de reacción se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Valores de la constante de reacción ( $k$ ) obtenidos para cada tiempo y temperatura de reacción.

Reacción 3				Reacción 1			
Tiempo (min)	Moles de EG	T(K)	$k$ (L/mol*min)	Tiempo (min)	Moles de EG	T(K)	$k$ (L/mol*min)
40	0.34	454.15	4.38	145	0.44	196	1.48
100	0.76	464.15	5.14	205	0.75	202	2.14
160	1.1	473.15	6.16	385	1.12	213	2.22
220	1.37	481.15	7.47	515	1.20	217	1.91
280	1.52	488.15	8.01	575	1.24	220	1.86
340	1.63	493.15	8.48	615	1.35	223	2.10
430	1.66	496.15	7.23	685	1.43	226	2.17
490	1.73	498.15	7.60	825	1.48	231	2.00

5.7.2. Obtención de los parámetros de la ecuación de Arrhenius: Energía de activación ( $E$ ) y Factor de frecuencia ( $A$ ).

La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de reacción ( $k$ ) con la temperatura ( $T$ ), como se muestra en la ecuación 5.33.

$$k = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (5.33)$$

Donde:

$A$ : Factor de frecuencia.

$E$ : Energía de activación.

$R$ : Constante del gas ideal.

Si se saca logaritmo natural a ambos lados de la ecuación 5.33 y se obtiene la ecuación 5.34.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (5.34)$$

Se puede observar que una curva de  $\ln(k)$  contra  $1/T$  da una recta que tiene como pendiente  $-\frac{E}{R}$  y como intercepto  $\ln(A)$ . Por tanto, cuando se hace una gráfica de  $\ln(k)$  contra  $1/T$  se pueden obtener los parámetros cinéticos  $A$  y  $E$ .

La gráfica de  $\ln(k)$  contra  $1/T$  para las reacciones 3 y 1 se muestra en las figuras 5.5 y 5.6, respectivamente.

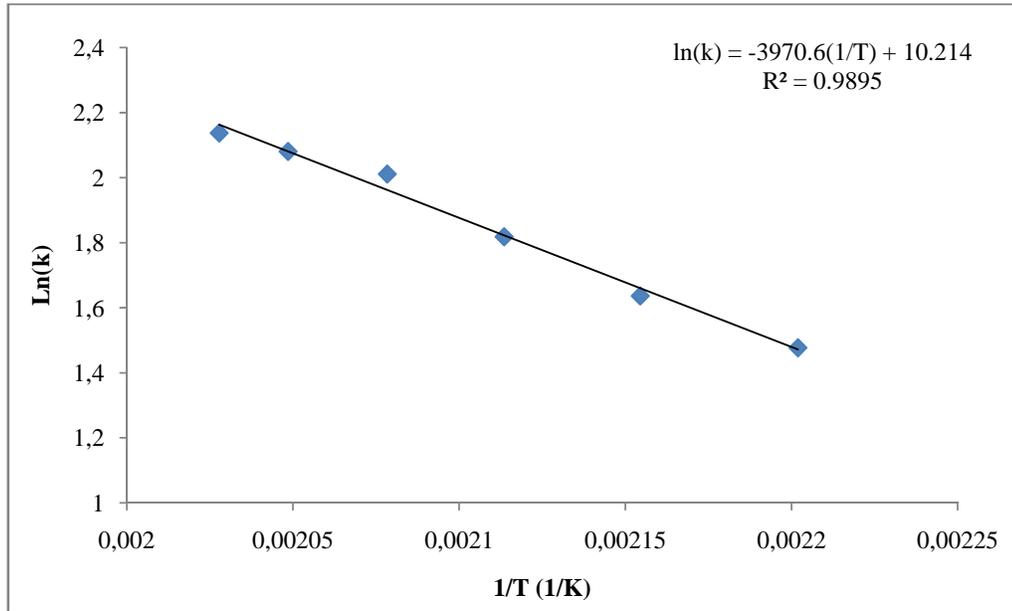


Figura 5.5. Regresión lineal de los valores de  $\ln k$  vs  $1/T$ , obtenidos a partir de las ecuaciones de balance para la reacción 3.

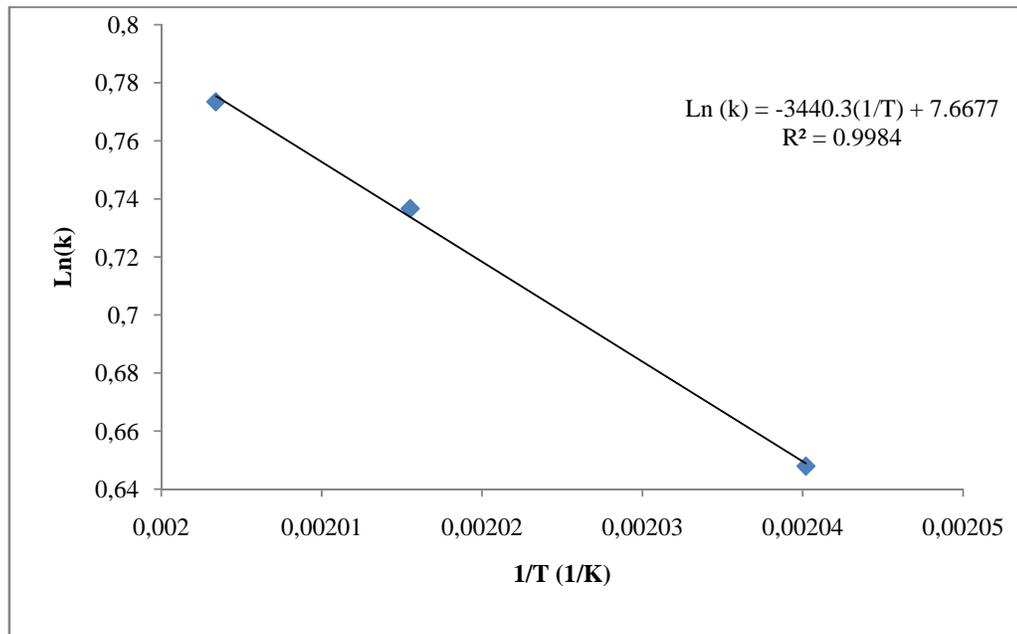


Figura 5.6. Regresión lineal de los valores de  $\ln k$  vs  $1/T$ , obtenidos a partir de las ecuaciones de balance para la reacción 1.

Para hacer la regresión lineal se despreciaron los valores sombreados en la tabla 5.1 ya que se desviaban significativamente del comportamiento típico.

Los valores de  $E$  y  $A$  obtenidos para ambas reacciones se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Parámetros de la ecuación de Arrhenius.

	Energía de activación: $E$ ( $cal/mol$ )	Factor de frecuencia: $A$ ( $L/mol * min$ )
Reacción 1	6835.88	2140
Reacción 3	7889.58	27300

5.7.3. Obtención de los valores de  $G$ ,  $E_m$  y  $Z$  a partir de las ecuaciones de balance de masa y los valores de  $A$  y  $E$  obtenidos.

Las moles de  $G$  con respecto al tiempo se muestran en la figura 5.7. Los valores numéricos obtenidos y los parámetros usados se muestran en el anexo 4.

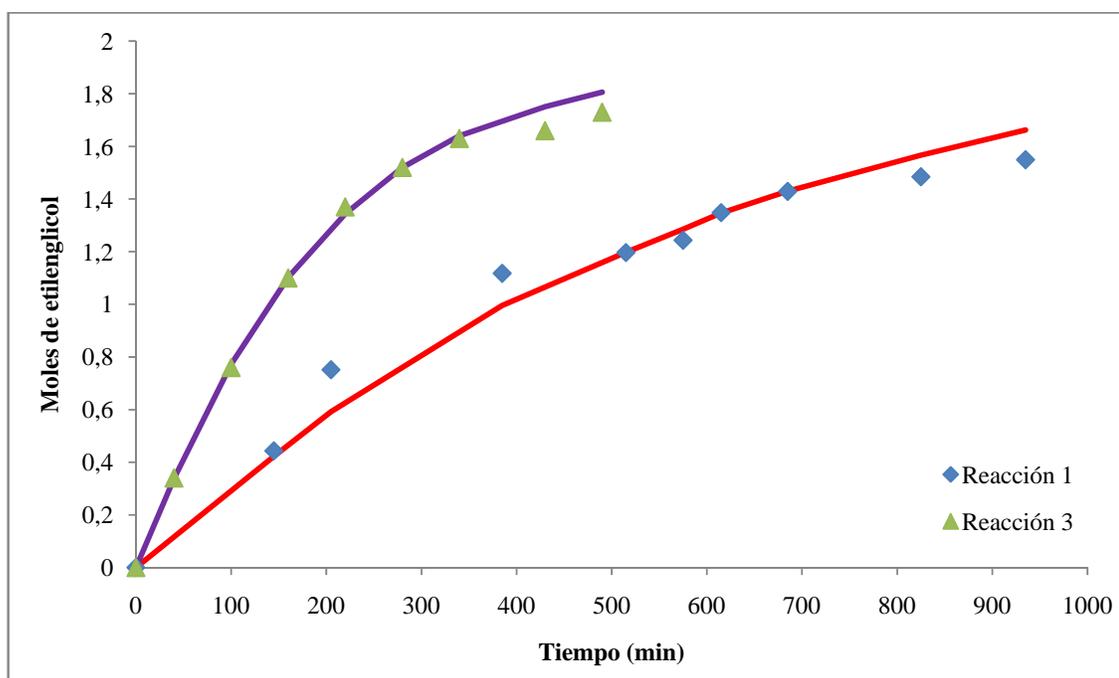


Figura 5.7. Moles de etilenglicol producidas en función del tiempo.

Las moles de  $E_m$ ,  $Z$  y  $E$  se muestran en las figura 5.8.

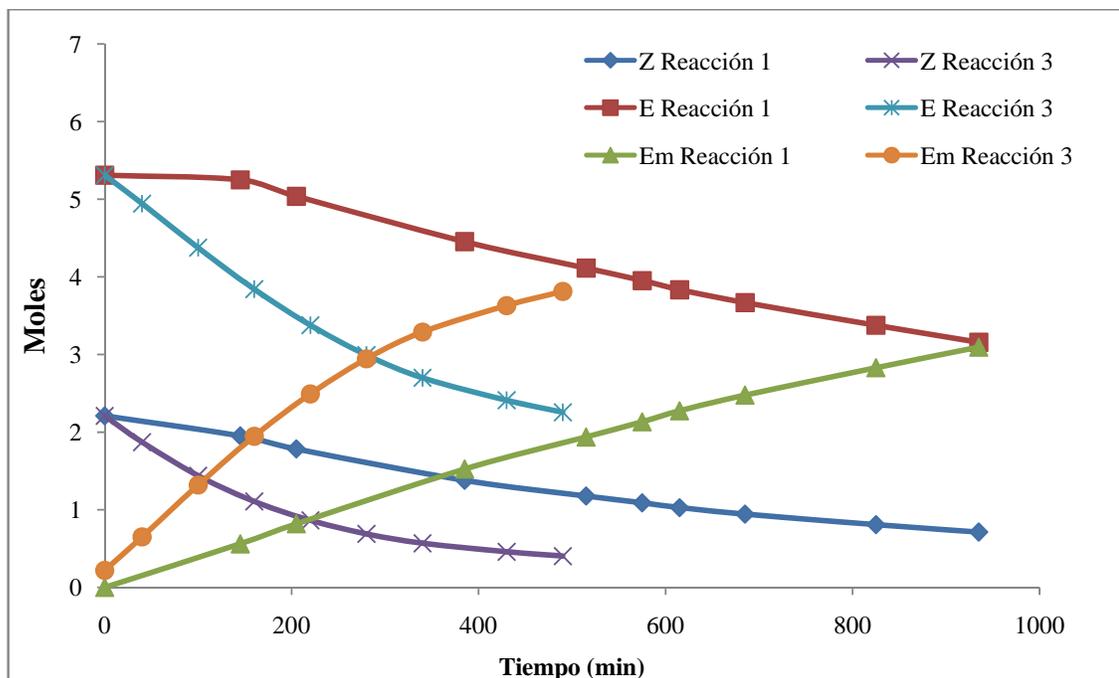


Figura 5.8. Moles de especies involucradas en la reacción de transesterificación en función del tiempo de reacción.

#### 5.8. Análisis de resultados.

En la figura 5.7 se muestran la curva de moles de EG experimentales contra el tiempo y la de moles de EG calculadas con el modelo matemático contra el tiempo, para las reacciones 1 y 3. Se puede observar que, en algún intervalo de tiempo, el modelo sobreestima las moles de EG para ambas reacciones. En la reacción 3, las principales desviaciones se observaron a altos tiempos de reacción. En la reacción 1, las principales desviaciones se presentaron a bajos y a altos tiempos de reacción (Ver porcentajes de error en el anexo 4).

Como se dijo anteriormente, la constante de reacción fue calculada por medio de la ecuación 5.23. Esta ecuación expresa la constante de reacción en función del volumen de reacción, las moles iniciales de grupos  $Z$ , las moles de EG y el tiempo.

Las desviaciones obtenidas en las moles de EG calculadas con el modelo, respecto a las moles experimentales, se deben diversos factores:

- En este modelo se obtuvo una expresión para  $k$  en función de la concentración inicial de grupos  $Z$  y la temperatura ( $k(Z_o, T)$ ). Se sabe que al inicio de la reacción el PET es parcialmente insoluble en la mezcla reactiva y su solubilidad va aumentando a medida que aumenta la temperatura y, por ende, el tiempo de reacción. De acuerdo a esto, la

cantidad de grupos  $Z$  disponibles en la fase líquida al inicio de la reacción, es menor a la cantidad de grupos  $Z$  totales (grupos  $Z$  en la fase líquida y en la fase sólida) y aumenta con el tiempo de reacción. De la ecuación 5.27 se puede observar que entre menor sea el valor de  $Z_{o,}$ , mayor será el valor de  $k$  obtenido. Por tanto, los valores obtenidos para  $k$  fueron subestimados, principalmente al inicio de la reacción. Es importante observar que en la reacción 1 (sin semilla de DOTP), a bajos tiempo de reacción, las desviaciones en las moles de EG calculadas fueron más importantes, respecto a la reacción 3. Esto está relacionado con la solubilidad del PET en la mezcla de reacción. Al adicionar a la mezcla de reacción una semilla de DOTP, se favorece la solubilidad de PET en ésta. Así, el efecto de la temperatura en la solubilidad del PET y, por tanto, en la concentración de grupos  $Z$  es menos importante en la reacción 3, donde la solubilidad del PET en la fase líquida es mayor, que en la reacción 1.

- Otra causa de error importante es, como se mencionó anteriormente, que cuando se hizo la recuperación de EG lo que realmente se obtenía era una mezcla de EG y agua y no EG puro. Por tanto, en este trabajo se está considerando la mezcla de etilenglicol y agua como una mezcla ideal en la que los volúmenes molares son aditivos.
- Cuando se calcularon las moles de grupos  $Z$  iniciales, se supuso que la polidispersidad del PET usado en la reacción es 1. Esto es, que todas las cadenas de PET tienen la misma longitud y, por tanto, la misma cantidad de grupos  $Z$ . Aunque no se midieron datos de polidispersidad del polímero usado, según revisiones bibliográficas para PET grado botella es generalmente igual a 2 [Awaya y Pavel, 2005]. Suponer esto implica que se sobreestima la concentración inicial de grupos  $Z$  presentes en la reacción, lo que provoca una subestimación de la constante de reacción.

En la figura 5.8 se pueden observar las moles de  $Z$ ,  $E$  y  $E_m$  con respecto al tiempo, calculadas con el modelo matemático. Se puede ver que la pendiente de la curva de  $E_m$  con respecto al tiempo es mayor para la reacción 3 que para la reacción 1. Al mismo tiempo, el valor absoluto de la pendiente de la curva de  $Z$  y  $E$  con respecto al tiempo es mayor en la reacción 3 que en la reacción 1. Esto indica que la velocidad de aparición de  $E_m$  y la velocidad de desaparición de  $Z$  y  $E$  es mayor en la reacción 3 que en la 1. Esto es congruente con el hecho de que la constante de reacción sea mayor en la reacción 3 que en la 1. Sin embargo, se observó que la concentración de grupos  $E$  disminuye significativamente a lo largo de la reacción (se consumió el 57.44% del 2-etilhexanol inicial en la reacción 3 y el 36.35% en la reacción 1). Esto no es congruente con el hecho de suponer que la reacción es de orden cero con respecto al 2-etilhexanol o, lo mismo, que la concentración de 2-etilhexanol se mantiene constante durante el curso de la reacción.

De todo lo anterior se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- De acuerdo a los valores de la constante de reacción calculados para las reacciones 1 y 2, y mostrados en la tabla 1, si se realizan dos reacciones: una sin semilla de DOTP y otra con semilla de DOTP, bajo las mismas condiciones de concentración y temperatura, la reacción que contiene semilla de DOTP presentará una mayor velocidad de reacción. Por tanto, se puede concluir que adicionar pequeñas cantidades de DOTP a la mezcla de reacción aumenta la velocidad de reacción.
- Se puede concluir que cuando se usa semilla de DOTP, a bajos tiempos de reacción, el modelo matemático predice valores de las constantes cinéticas que permiten obtener las moles de etilenglicol con respecto al tiempo con errores menores al 2%. La energía de activación es de 6369 cal/mol y el factor de frecuencia es de 2800 L/mol\*min. Cuando no se usa semilla de DOTP, a tiempos intermedios de reacción, el modelo matemático predice valores de las constantes cinéticas que permiten obtener las moles de etilenglicol con respecto al tiempo con errores menores al 2%. La energía de activación es de 6494 cal/mol y el factor de frecuencia de 716 L/mol\*min.
- El modelo no sirve para predecir los valores de la constante de reacción a altas temperaturas en ninguno de los casos.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### 6.1. Conclusiones.

Las condiciones óptimas para la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con Tegokat 250 en un reactor de dos litros son: Carga de reacción de 1200 g, volumen de reactor: 2 litros y velocidad de calentamiento idéntica a la usada en la reacción 4.

La exposición prolongada de la mezcla reaccionante a condiciones de temperatura alta tiene un efecto negativo sobre el color del producto de reacción. Sin embargo, el factor que mayor afecta la calidad del producto es suspender el proceso de reacción y reiniciarlo posteriormente.

La presencia de DOTP en la mezcla de reacción inicial no tiene un efecto significativo sobre la presión de vapor de la mezcla.

La presencia de DOTP en la mezcla reaccionante favorece la velocidad de reacción, principalmente, a bajos tiempos porque incrementa la solubilidad del PET en la mezcla y, por tanto, aumenta la concentración de grupos Z en la fase líquida.

La carga de reacción óptima para la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol catalizada con Tegokat 250 en un reactor de 500 mL es de 250 g.

El [bmim]Cl es al menos parcialmente insoluble en DOTP en una relación 1:1 y completamente soluble en 2-etilhexanol en una relación 1:1.

El [bmim]Cl no cataliza la reacción de transesterificación degradativa de PET con 2-etilhexanol, bajo las condiciones y porcentaje de [bmim]Cl usadas en este trabajo.

El [bmim]Cl es capaz de degradar al PET, por rompimiento de cadena, para obtener oligómeros. Al mismo tiempo, éste puede recuperarse después del proceso de degradación. Por tanto, actúa como catalizador de la reacción de degradación.

El DOTP obtenido a partir de PET tiene una capacidad de reducir la viscosidad de la resina menor que el DOTP comercial. Esto se debe a que el producto aún contiene oligómeros de poliéster que le confieren propiedades físicas distintas a las del DOTP comercial.

El mecanismo que controla la velocidad de reacción en la etapa inicial es la difusión y no la reacción química y este efecto se hace más importante cuando no se usa semilla de DOTP.

Cuando se usa semilla de DOTP, a bajos tiempos de reacción, el modelo matemático predice valores de las constantes cinéticas que permiten obtener las moles de etilenglicol con respecto

al tiempo con errores menores al 2%. La energía de activación es de 7889.58 cal/mol y el factor de frecuencia es de 27300 L/mol\*min. Cuando no se usa semilla de DOTP, a tiempos intermedios de reacción, el modelo matemático predice valores de las constantes cinéticas que permiten obtener las moles de etilenglicol con respecto al tiempo con errores menores al 2%. La energía de activación es de 6835.88 cal/mol y el factor de frecuencia de 2140 L/mol\*min.

## 6.2. Perspectivas.

Un completo entendimiento de los fenómenos involucrados en el proceso de reacción puede aportar elementos que permitan implementar modificaciones en pro de acelerar la velocidad de reacción. Si se hace un seguimiento de la evolución de la fase líquida y la sólida durante el curso de la reacción, puede determinarse con precisión en qué fase ocurre la reacción. Por ejemplo, se puede tomar muestras de la fase líquida y la fase sólida a diferentes tiempos de reacción y medir su distribución de pesos moleculares. Si la reacción se lleva a cabo principalmente en fase sólida, se observará una disminución progresiva del peso molecular en ésta fase y la presencia de oligómeros de bajo peso molecular y baja polidispersidad en la fase líquida. Si la reacción se lleva a cabo principalmente en fase líquida, se debe observar sólo pequeños cambios en el peso molecular de la fase sólida y moléculas de PET de gran polidispersidad en la fase líquida. Después de determinar el mecanismo de reacción predominante, se pueden tomar las medidas correctivas para aumentar la velocidad de reacción. Por ejemplo, si la reacción se da principalmente en fase sólida, puede pensarse en disminuir el tamaño de partícula del PET cargado al inicio de la reacción, para aumentar así el área de contacto entre ambas fases y, por tanto, la difusión del líquido hacia el sólido. También puede evaluarse la posibilidad de aumentar la concentración de DOTP en la mezcla inicial de reacción e incluso evaluar la viabilidad de usar un disolvente adecuado, que permita propiciar que la reacción suceda principalmente en fase líquida.

**BIBLIOGRAFÍA**

Alcántar González Fabiola S. 2012. Asesoría técnica. Investigadora en Departamento de Investigación y Desarrollo en Resinas y Materiales S.A de C.V (RYMSA)

Awaya F. y Pavel D. (2005). Review Recycling of PET. *European Polymer Journal*. 41, 1453-1477.

Berthod A. y Carda S. (2003). Líquidos iónicos: Descripción y aplicaciones de esta nueva clase de disolventes en el análisis químico. *Boletín de la Sociedad Española de cromatografía de y técnicas afines*. 24(2).

Billmeyer F. (2004). *Ciencia de los polímeros*. España: Editorial Reverté.

Carta D., Cao G. y D'Angeli Cl. (2003). Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) by hydrolysis and glycolysis. *Environmental Science & Pollution Research*, 10(6) 390-394.

Ehrig, R. J. (1992). *Plastic recycling. Products and process*. EEUU: Hanser Publishers.

Gächter R. y Müller H. (1985). *Plastics additives handbook*. Munich: Hanser Publishers.

Giles A. y Bain R. D. (2001). *Technology of plastic packaging for the consumer market*. England: Sheffield Academic Press.

González Acuña D. (2011). Cinética de la esterificación y transesterificación de los radicales tereftaloilos para la obtención del plastificante DOTP. Tesis de licenciatura en ingeniería Química no publicada. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Gupta V., DuPont L. 1990. Production of terephthalate esters by degradative transesterification of scrap or virgin terephthalate polyesters, Patent US 4929749, May 29 de 1990.

Gupta V. y Dupont L. (1993). Degradative transesterification of terephthalate polyesters to obtain DOTP plasticizer for flexible PVC. *Journal of Vinyl Technology*. 15 (2).

Huddleston J., Visser A. E., Reichert W. M., Willauer H. D., Broker G. A y Rogers R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*. 3, 156-164. Descargado el 25 de agosto de 2011 en <http://pubs.rsc.org> | doi:10.1039/B103275P.

Hui W., Ruiyi Y., Zengxi L., Xiangping Z. y Suojiang Z. (2010). Fe-containing magnetic ionic liquid as an effective catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate). *Catalysis Communications*. 11, 763–767.

Hui W., Yanqing L., Zengxi L., Xiangping Z., Suojiang Z. y Yanqiang Z. (2009) Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids. *European Polymer Journal*. 45, 1535-1544.

Hui W., Zengxi L., Yanqing L., Xiangping Z. y Suojiang Z. (2009). Degradation of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids. *Green Chemistry*. 11, 1568-1575.

Kulkarni N., Avadhani C. y Sivaram S. (2003). Efficient method for recycling Poly(ethylene terephthalate) to Poly(butylene terephthalate) using transesterification reaction. *Journal of Applied Polymer Science*. 91, 3720 –3729.

López N. (1995). Reciclaje terciario de poli-(tereftalato de etileno). Técnicas químicas de depolimerización. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México D. F.

MacDonald W. (2002). New advances in poly (ethylene terephthalate) polymerization and degradation. *Polymer International*, 51, 923-930.

Mallakpour S. y Dinari M. (2010). High Performance Polymers in Ionic Liquids: A Review on Prospects for Green Polymer. Chemistry. Part I: Polyamides. *Iranian Polymer Journal*, 19(12), 983-1004.

Manas Ch. y Salil K. (2009). *Plastic fabrication and recycling*. EEUU: Taylor & Francis Group.

Mark F. H., Bikales M. N., Overberg G. C. y Menges G. (1986). *Encyclopedia of polymer science and engineering*. EEUU: John Wiley & Sons, Inc.

Mascia L. (1974). *The role of additives in plastics*. Gran Bretaña: Eduard Arnold Ltd.

Meine N., Benedito F. y Rinaldi R. (2010). *Green Chemistry*, 12, 1711–1714. Descargado el 25 Mayo 2011 en <http://pubs.rsc.org> | doi:10.1039/C0GC00091D

[National Toxicology Program \(NTP\), National Institute of Environmental Health Sciences \(NIEHS\), National Institutes of Health, U.S Department of Health and Human Services. \(2004\). Review de Toxicological literature. \(en línea\). Recuperado en Junio 25, 2010 de: \[http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/Chem\\\_Background/ExSumPdf/Ionic\\\_liquids.pdf\]\(http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/Chem\_Background/ExSumPdf/Ionic\_liquids.pdf\)](http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/Chem_Background/ExSumPdf/Ionic_liquids.pdf)

Oromiehie A. y Mamizadeh A. (2004). Recycling PET beverage bottles and improving properties. *Polymer International*, 53, 728–732.

Pardal F. y Tersac G. (2006). Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol I. Evolution of liquid and solid phases. *Polymer degradation and stability* 91, 2840-2847.

Rodríguez Cecilia. (2012). Asesoría técnica. Jefe del departamento de control de calidad en Resinas y materiales S.A de C.V (RYMSA)

Salvador R. (2008). Líquidos iónicos a temperatura ambiente: Un nuevo medio para las reacciones químicas. *Rev. Real academia de ciencias exactas, físicas y naturales*, 102(1), 79-90.

Saravari O., Vessabutr B. y Pimpan V. (2004). Synthesis of urethane oils from waste Poly(ethylene terephthalate) bottles. *Journal of Applied Polymer Science*. 92, 3040-3045.

SEDESOL, 1993. Serie monográfica N° 4. Manejo y reciclaje de los residuos de envases y embalajes. Instituto Nacional de Ecología. Dr. Juan Antonio Careaga. Disponible en línea en [http://www.semanay.nayarit.gob.mx/archivos\\_pdf/RSU/libdocman/sedesol/envases\\_reciclaje/SEDESOL14.PDF](http://www.semanay.nayarit.gob.mx/archivos_pdf/RSU/libdocman/sedesol/envases_reciclaje/SEDESOL14.PDF). Consultada el 15 de octubre de 2011.

Thavornsetawat T, Chuayjuljit S y Pimpan V. (2002). Synthesis of a Plasticizer for PVC from Terephthalic Acid Based on the Chemical Recycling of Post-consumer PET Bottles. *J. Sci. Res. Chula. Univ.* 27(1).

Thiele U. K. (2007). Polyester additives. Disponible en línea en: [http://www.ce-pip.com/docs/Thiele\\_POLYESTER-ADDITIVES-LONGVERSION-2007.pdf](http://www.ce-pip.com/docs/Thiele_POLYESTER-ADDITIVES-LONGVERSION-2007.pdf). Consultada el día 17 de septiembre de 2012.

Valadez R, 2011. Mercado de reciclaje de PET vale 3 mil mdd en México: ANIPAC. Revista Milenio. Disponible en línea en <http://www.milenio.com/cdb/doc/noticias2011/434f5cc48739b1e6f2b64e6cf2ba2150>. Consultada el día 15 de marzo de 2012.

Vijaykumar S., Mayank R. P. y Jigar V. P. (2010). PET waste management by chemical recycling: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, 18, 8-25.

Yaws C. 1999. *Chemical properties handbook*. EEUU. Mc Graw Hill. pp 185.

Yue Q., Wang z., Zhang L., Ni Y., y Jin Y. (2011). Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) using basic ionic liquids catalysts. *Polymer Degradation and stability*. 96 (4), 399-403.

**ANEXO 1**

**PARÁMETROS DE LOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS USADOS**

## 1. MÉTODO 1.

PARÁMETRO		VALOR		
<b>Entradas</b>				
Tipo de gas		He		
Temperatura del calentador (C)		250		
Presión (psi)		13.9		
Flujo total (mL/min)		54.1		
<b>Flujo de He</b>				
Modo		Flujo constante		
Detector		MSD		
Presión (psi)		13.9		
Flujo (mL/min)		1.6		
Velocidad promedio (cm/s)		47		
Flujo inicial –tiempo de corrida (mL/min-min)		1.6-22		
<b>Calentador</b>				
Punto de referencia de la temperatura (C)		320		
Tiempo de corrida (min)		22		
Tipo		MSD		
<b>Rampa del horno</b>	<b>C/min</b>	<b>Next C</b>	<b>Hold min</b>	<b>Tiempo de corrida</b>
Inicial	-	50	3	3
Rampa 1	20	100	3	8.5
Rampa 2	20	100	3	22
Rampa 3	0	-	-	-

## 2. MÉTODO 2

PARÁMETRO		VALOR		
<b>Entradas</b>				
Tipo de gas		He		
Temperatura del calentador (C)		300		
Presión (psi)		10.52		
Flujo total (mL/min)		104		
<b>Flujo de He</b>				
Modo		Presión constante		
Detector		MSD		
Presión (psi)		10.52		
Flujo (mL/min)		1		
Velocidad promedio (cm/s)		3.7		
Flujo inicial –tiempo de corrida (mL/min-min)		1.6-22		
<b>Calentador</b>				
Punto de referencia de la temperatura (C)		320		
Tiempo de corrida (min)		11		
Tipo		MSD		
Rampa del horno	C/min	Next C	Hold min	Tiempo de corrida
Inicial	-	100	3	3
Rampa 1	50	310	4	11.2
Rampa 2		320	1	12.2

**ANEXO 2**

**CROMATOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN**

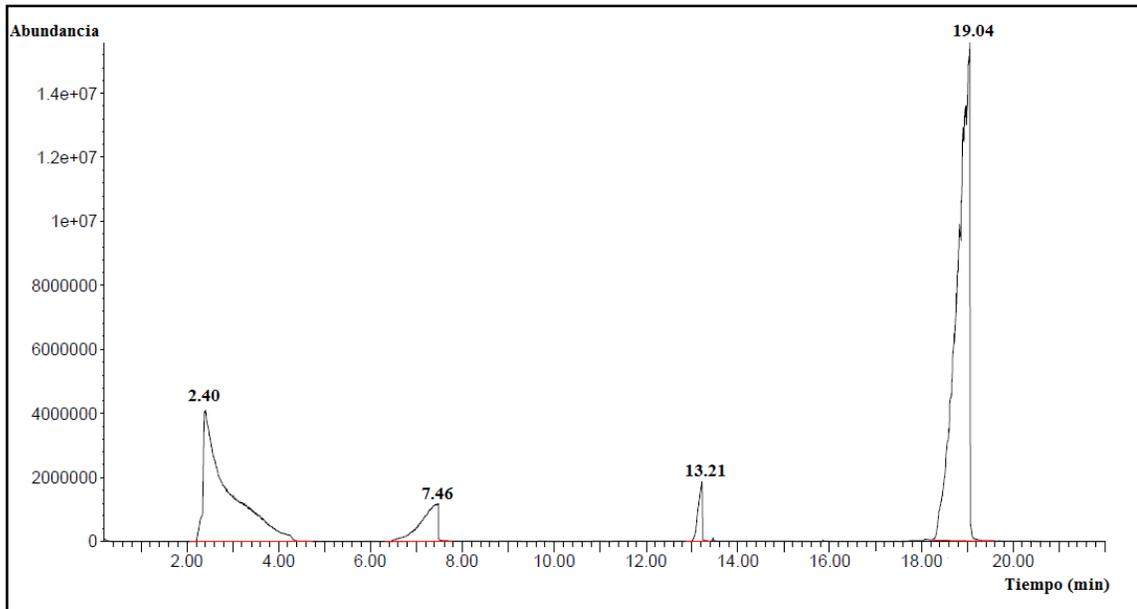


Figura A.2.1. Cromatograma del producto obtenido en la reacción 1

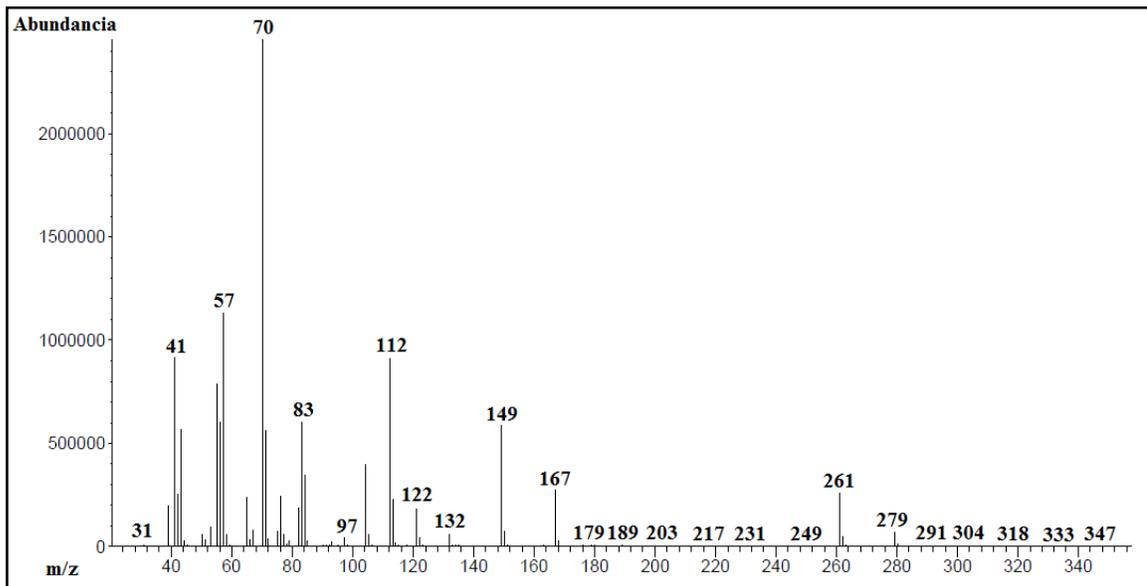


Figura A.2.2. Espectro de masas para el tiempo de retención de 19.04 obtenido en el cromatograma del producto de reacción 1.

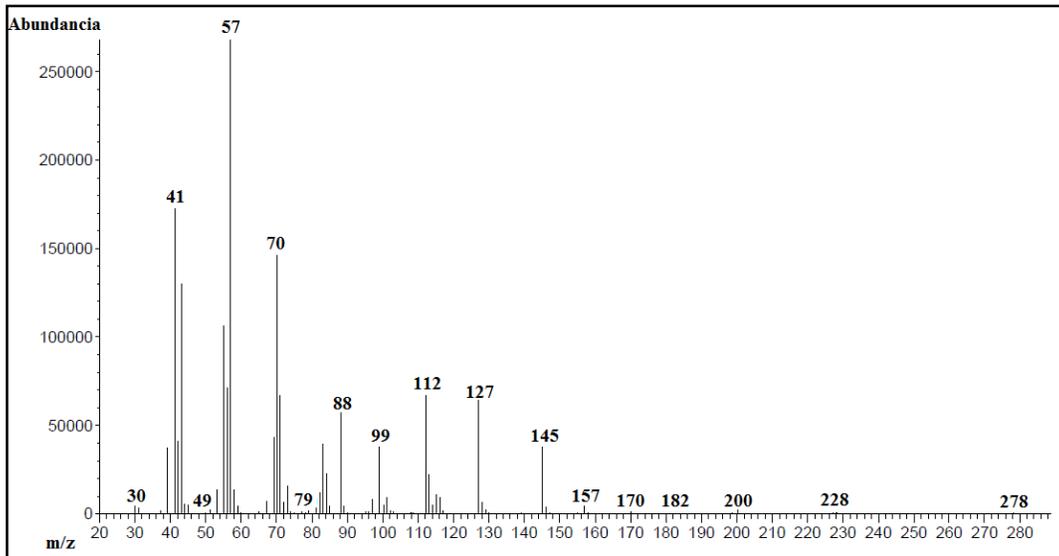


Figura A.2.3. Espectro de masas para el tiempo de retención de 13.21 min obtenido en el cromatograma del producto de reacción 1.

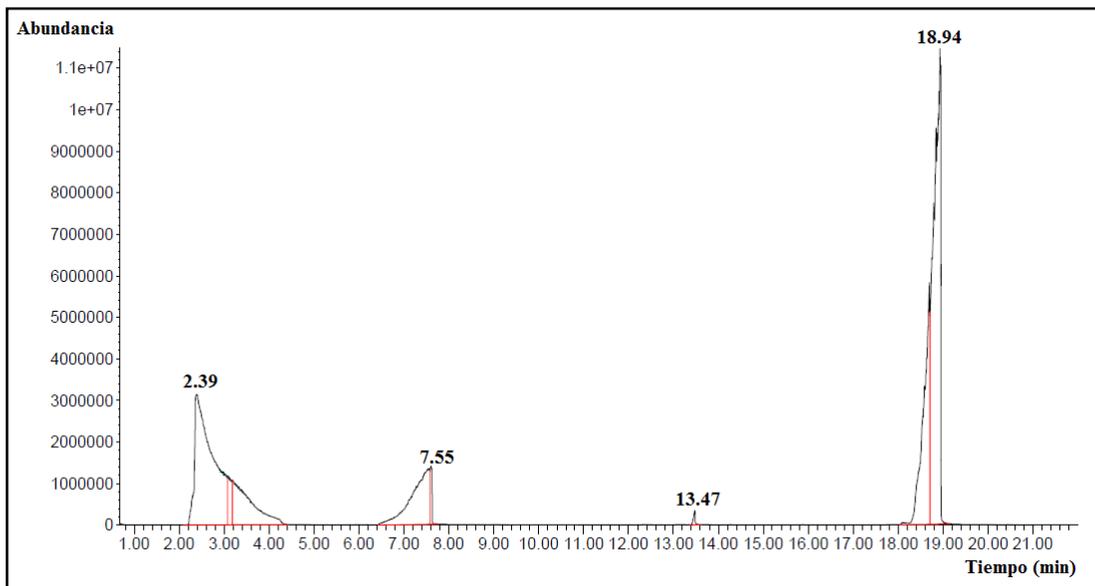


Figura A.2.4. Cromatograma del producto obtenido en la reacción 3.

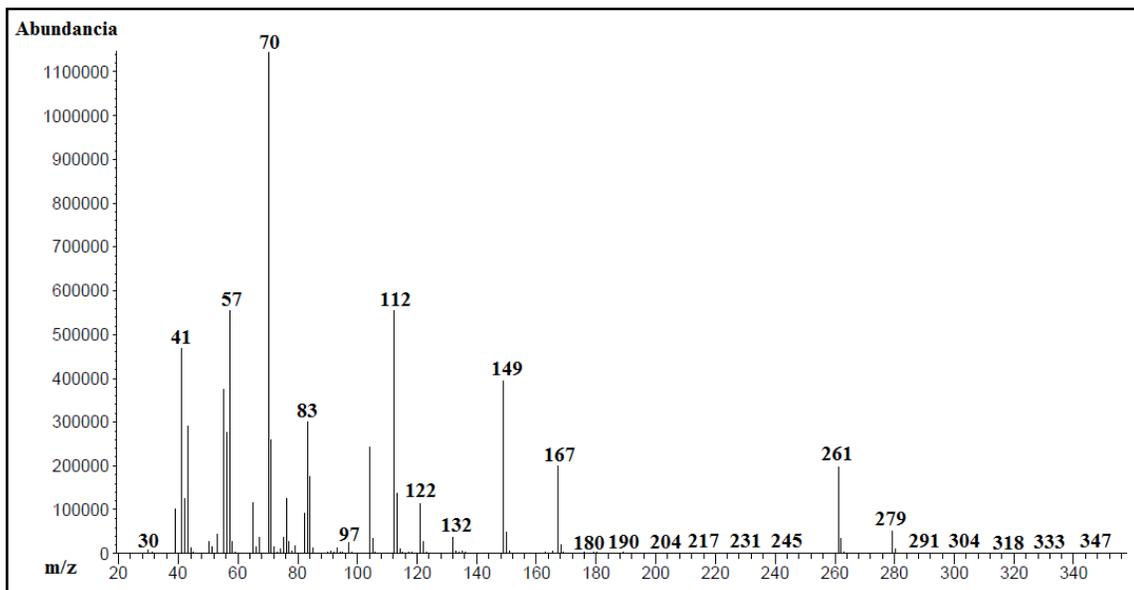


Figura A.2.5. Espectro de masas para el tiempo de retención de 18.94 min obtenido en el cromatograma del producto de la reacción 3.

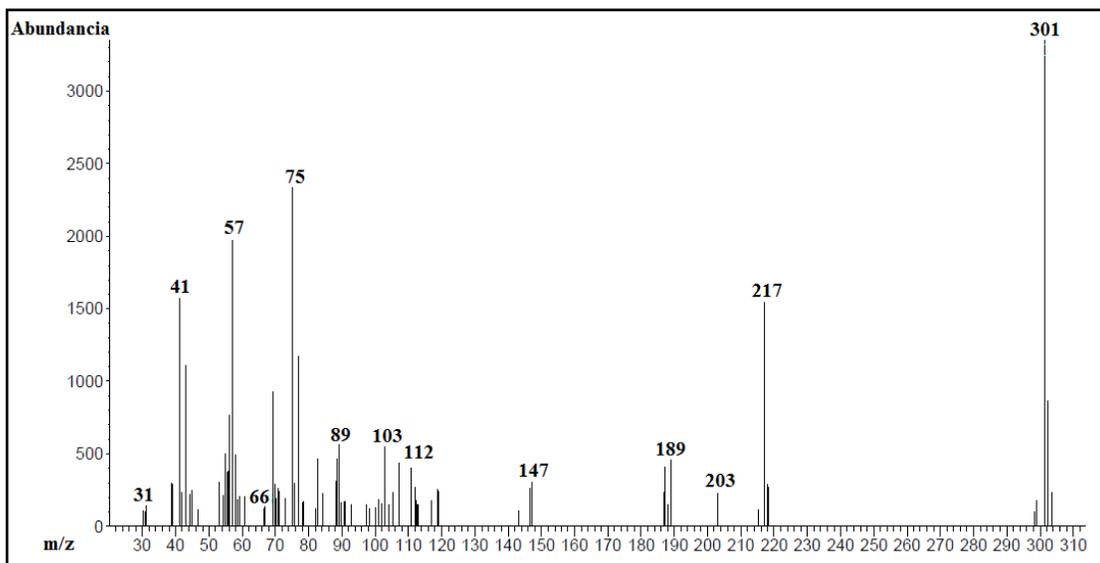


Figura A.2.6. Espectro de masas para el tiempo de retención de 13.47 min obtenido en el cromatograma del producto de la reacción 3.

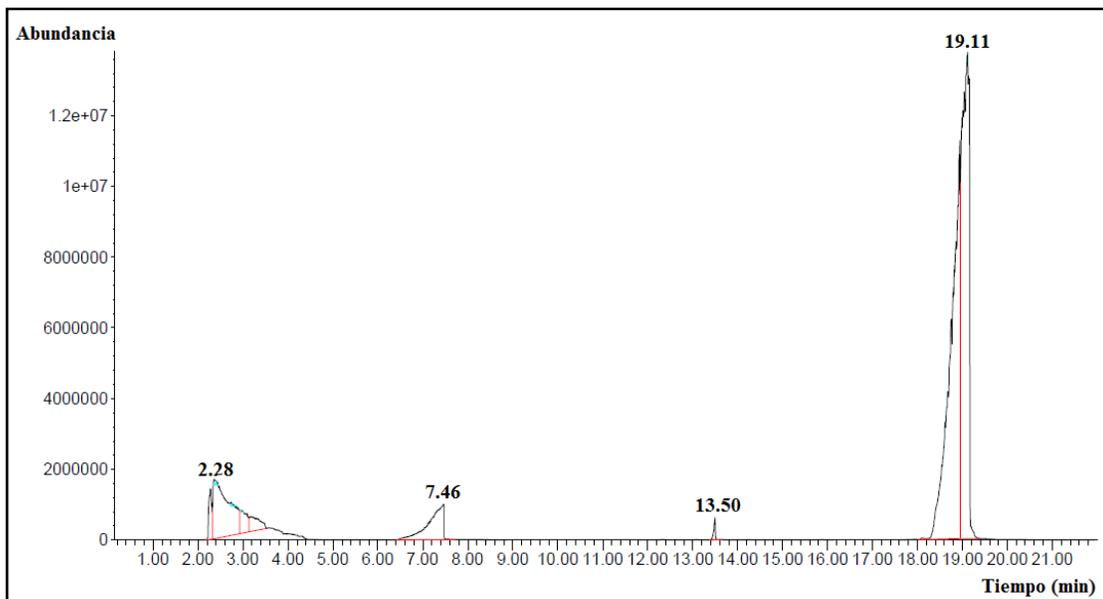


Figura A.2.7. Cromatograma del producto obtenido en la reacción 4.

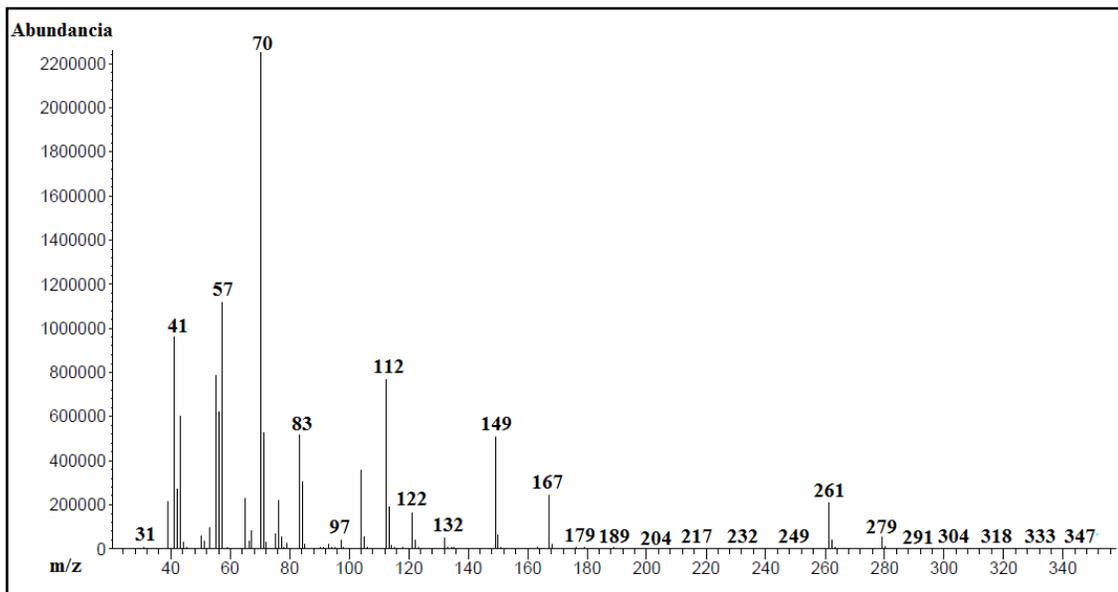


Figura A.2.8. Espectro de masas para el tiempo de retención de 19.11 min obtenido en el cromatograma del producto de la reacción 4.

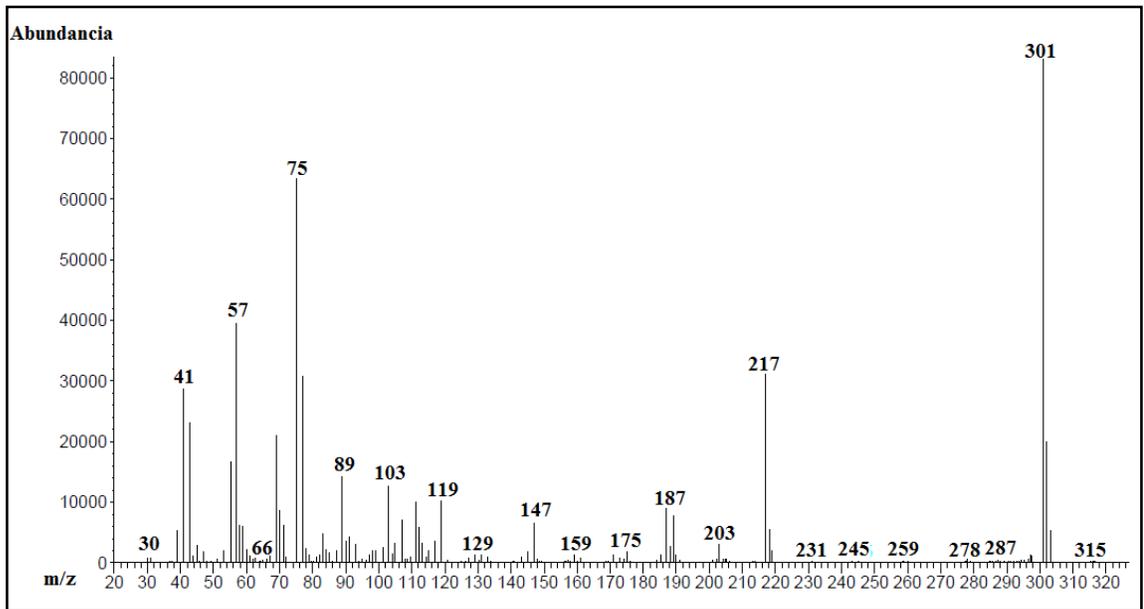


Figura A.2.9. Espectro de masas para el tiempo de retención de 13.50 min obtenido en el cromatograma del producto de la reacción 4.

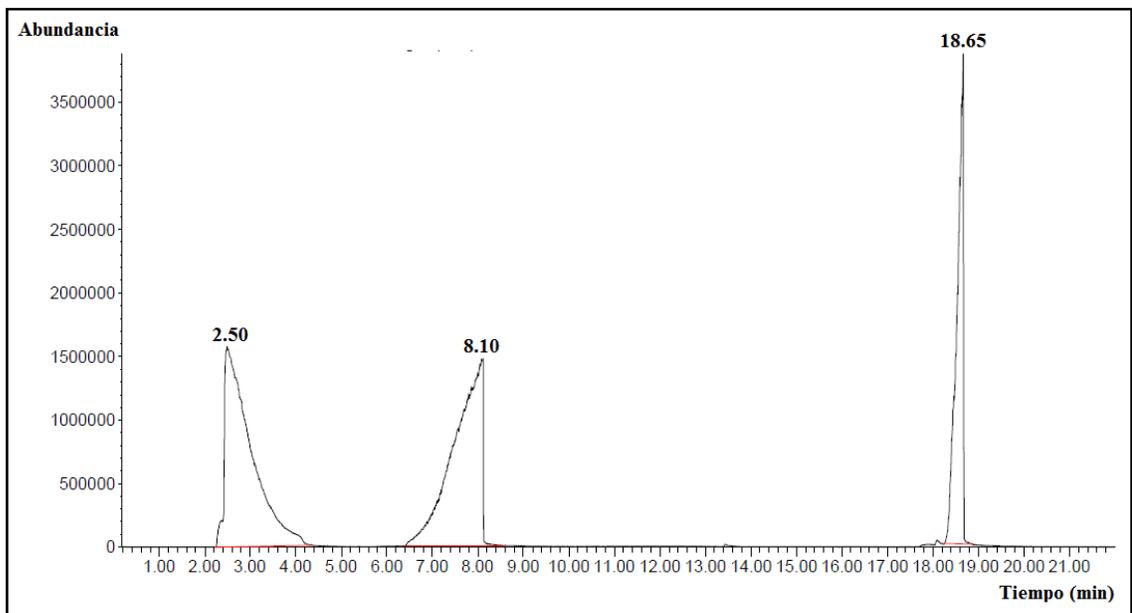


Figura A.2.10. Cromatograma del producto de reacción 8 y 9.

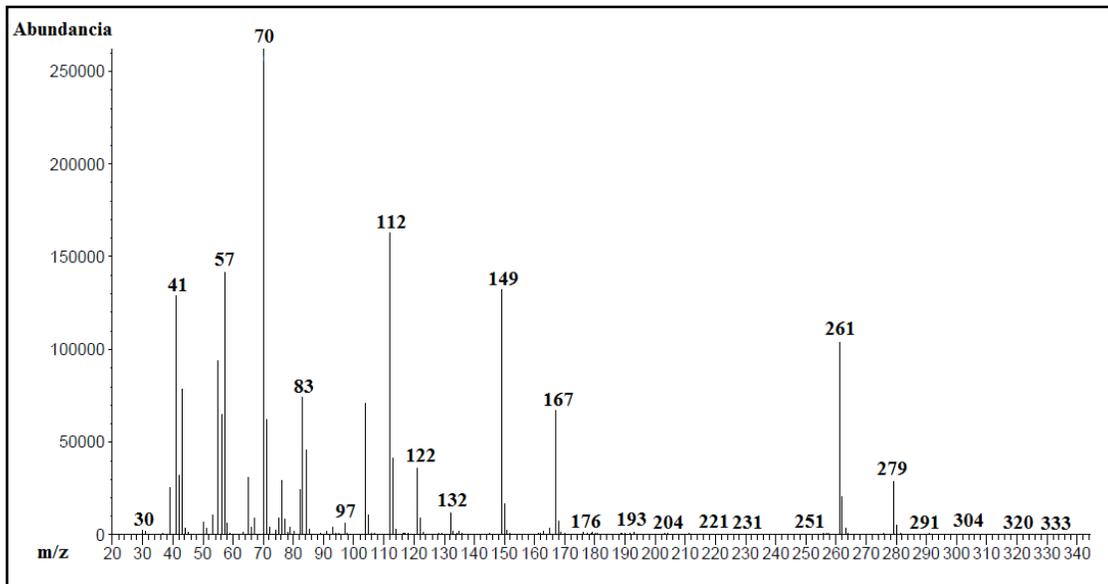


Figura A. 2.11. Espectro de masas para el tiempo de retención de 18.65 min obtenido en el cromatograma del producto de la reacción 8 y 9.

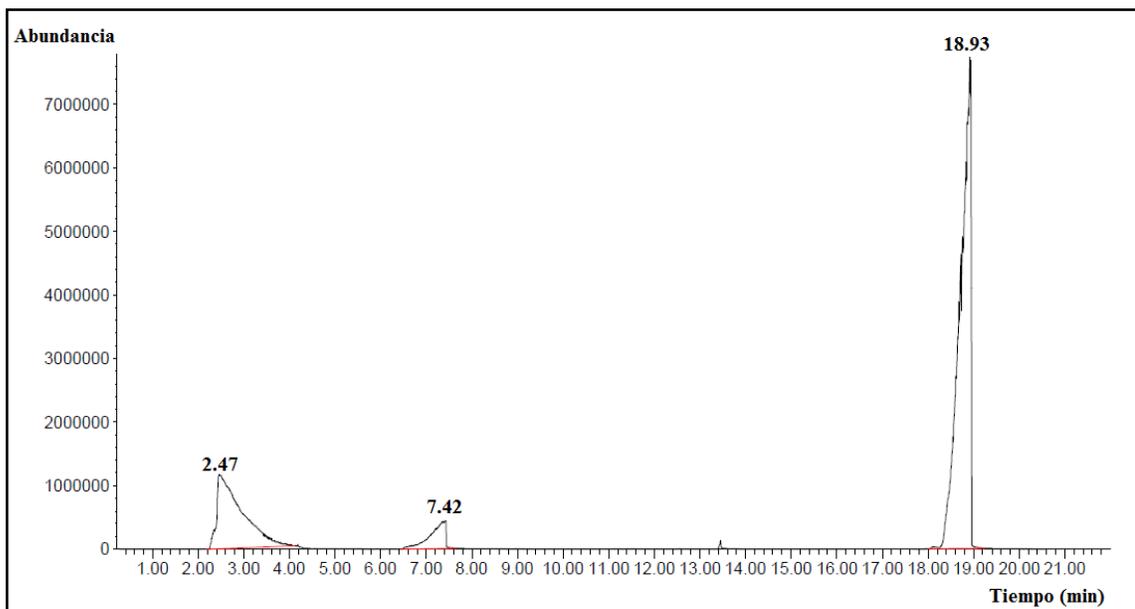


Figura A.2.12. Cromatograma del producto de reacción 10.

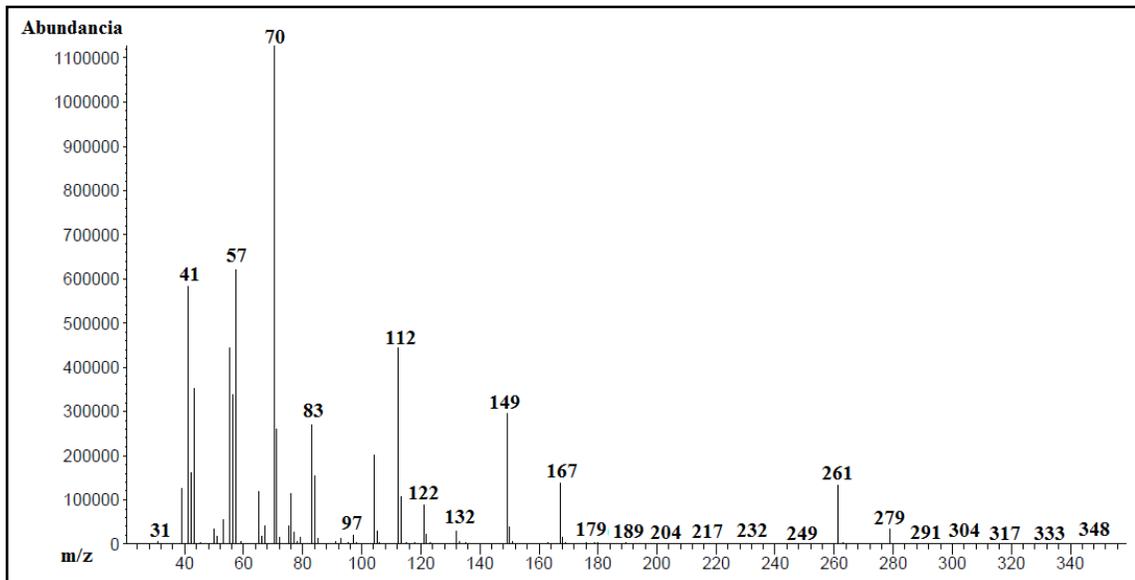


Figura A.2.13. Espectro de masas del tiempo de retención de 18.93 min obtenido en el cromatograma del producto de reacción 10.

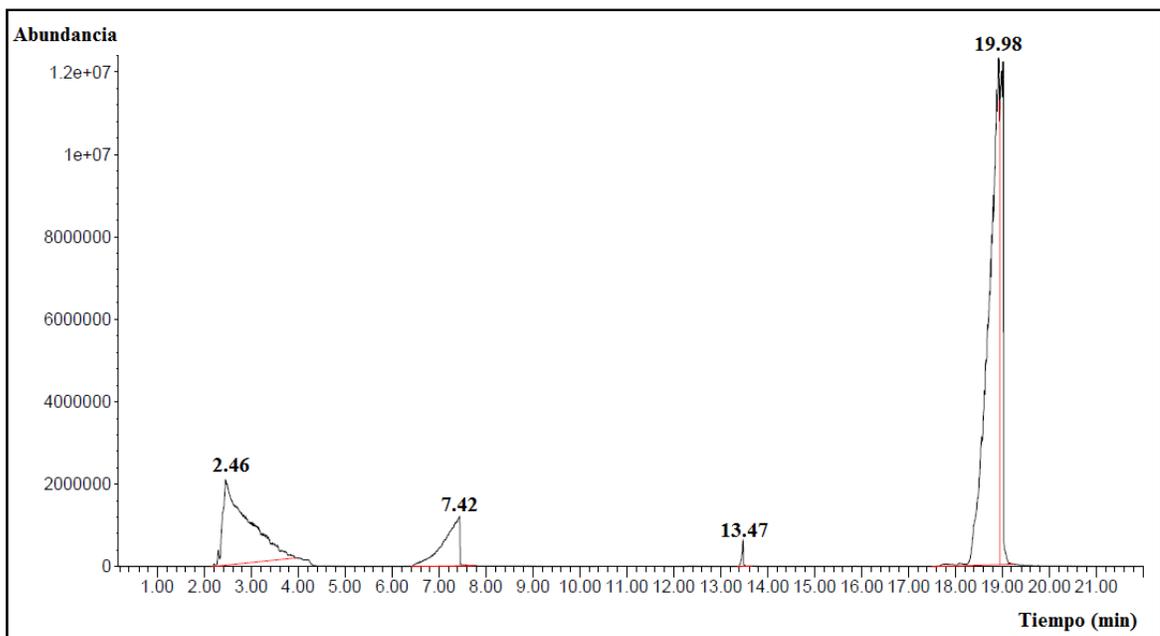


Figura A.2.14. Cromatograma del producto de reacción 11.

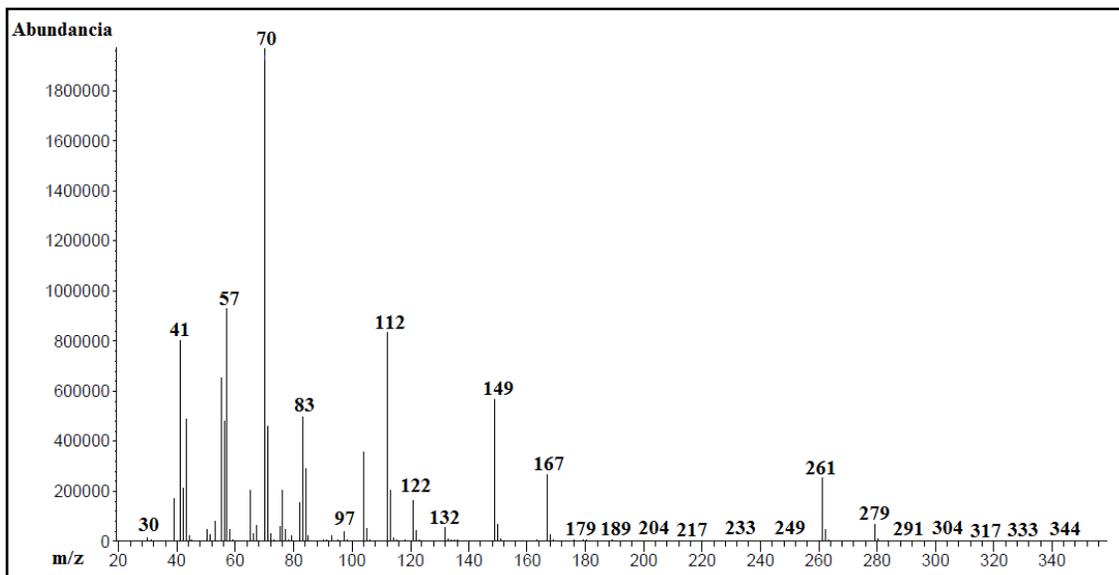


Figura A.2.15. Espectro de masas del tiempo de retención de 18.89 min obtenido en el cromatograma del producto de reacción 11.

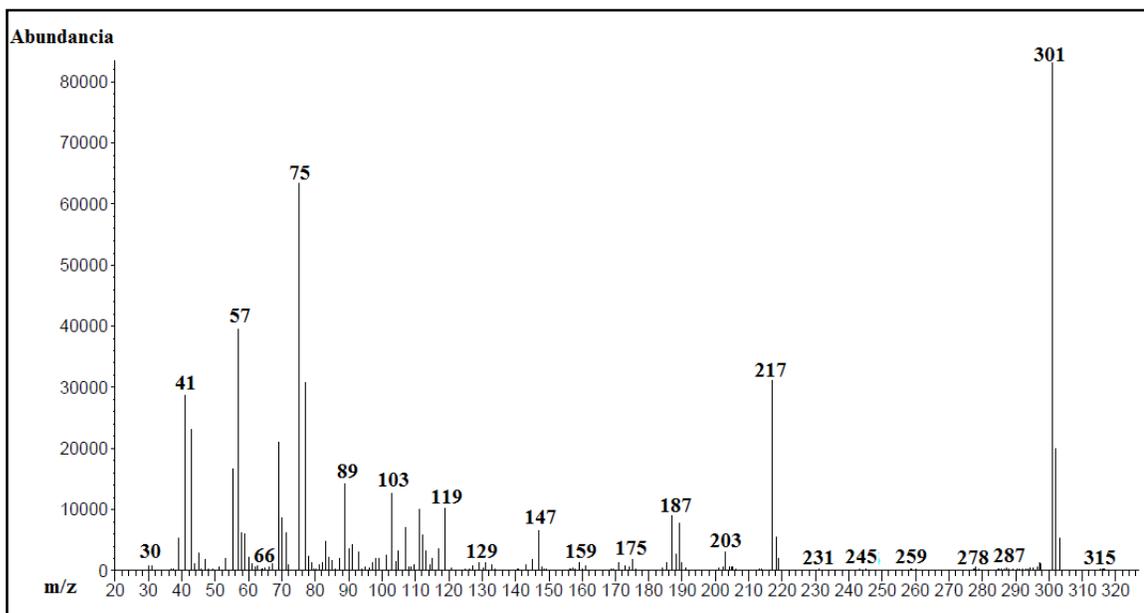


Figura A.2.16. Espectro de masas para el tiempo de retención de 13,47 min obtenido en el cromatograma del producto de reacción 11.

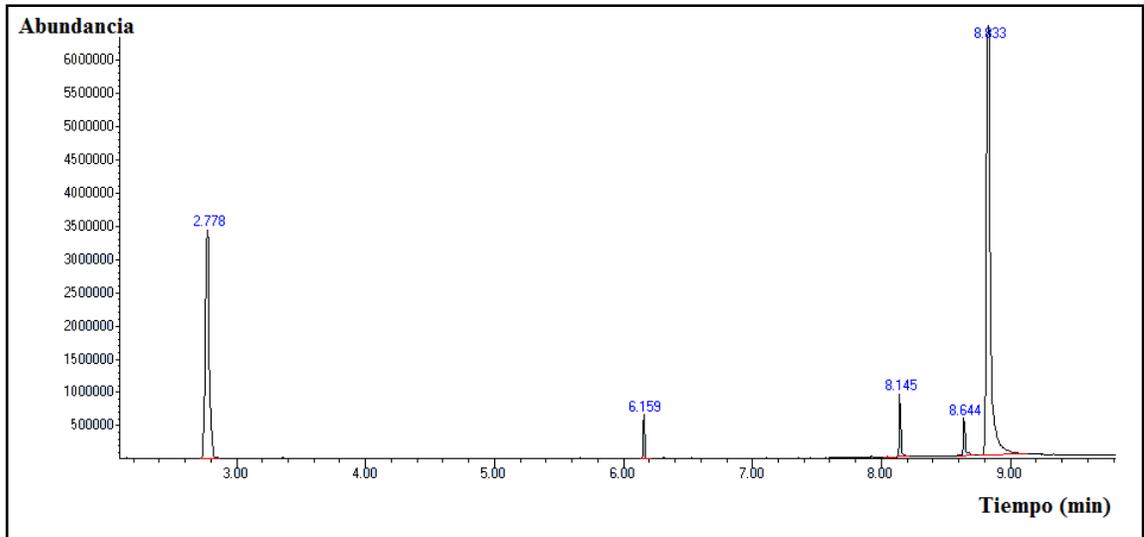


Figura A.2.17. Cromatograma del producto de reacción 12.

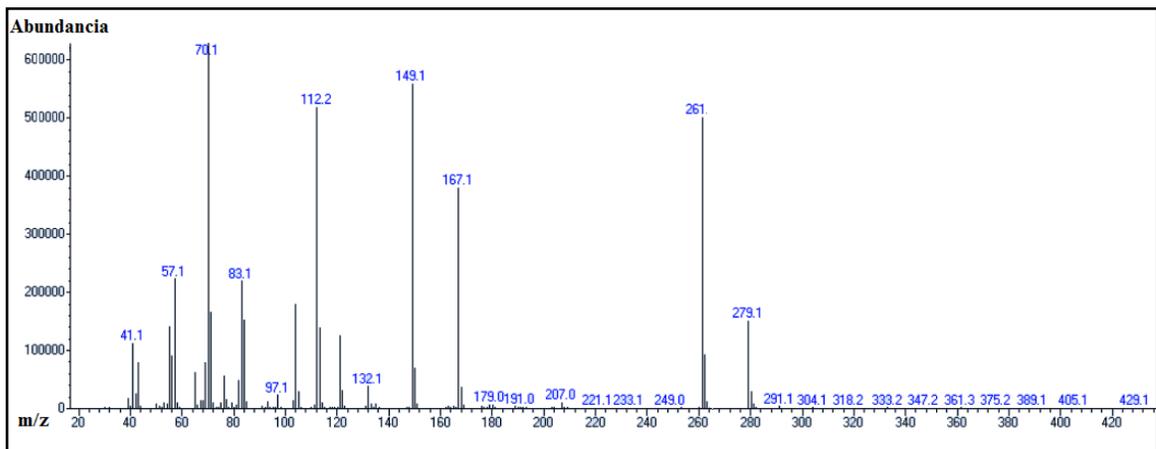


Figura A.2.18. Espectro de masas para el tiempo de retención de 8.833 min obtenido en el cromatograma del producto de reacción 12.

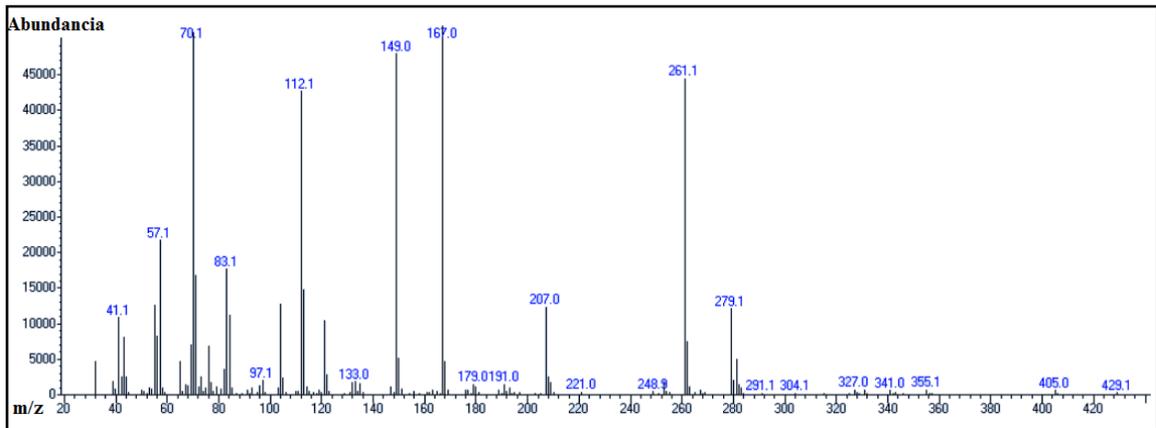


Figura A.2.19. Espectro de masas para el tiempo de retención de 8.645 min obtenido en el cromatograma del producto de reacción 12.

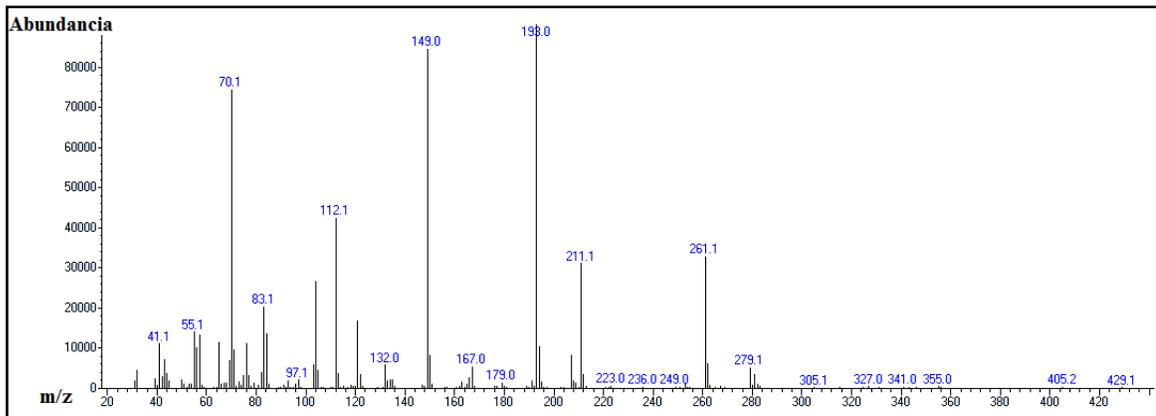


Figura A.2.20. Espectro de masas para el tiempo de retención de 8.145 min obtenido en el cromatograma del producto de reacción 12.

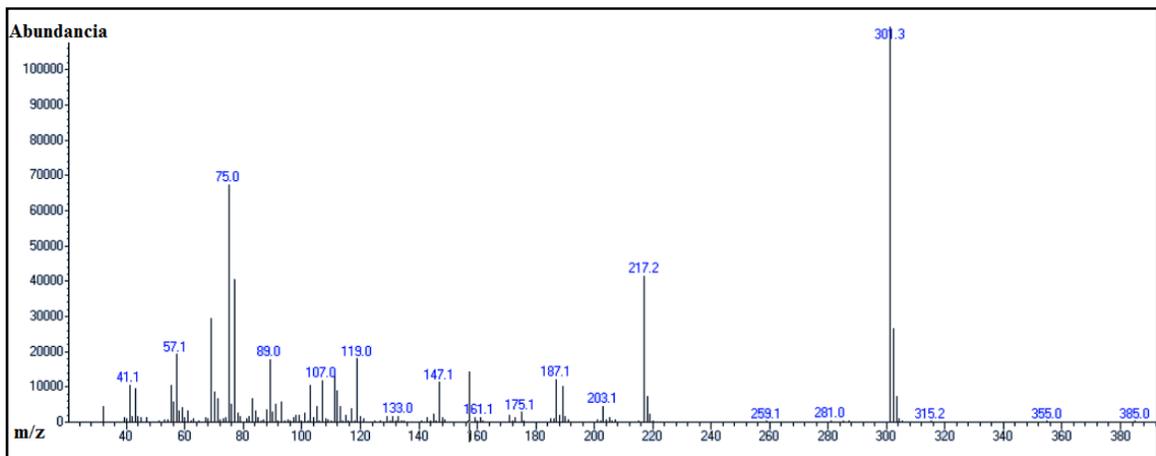


Figura A.2.21. Espectro de masas para el tiempo de retención de 6.159 min obtenido en el cromatograma del producto de reacción 12.

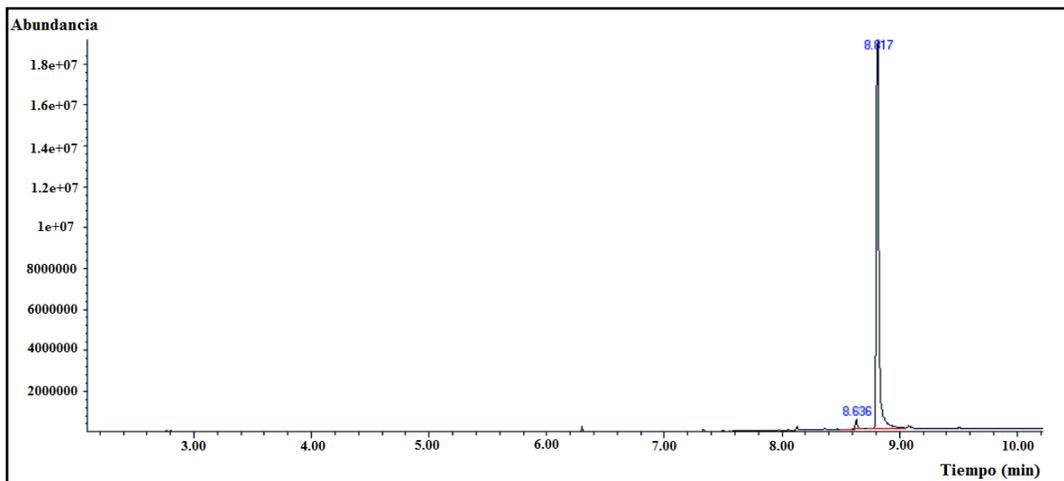


Figura A.2.22. Cromatograma de producto de reacción 3 purificado.

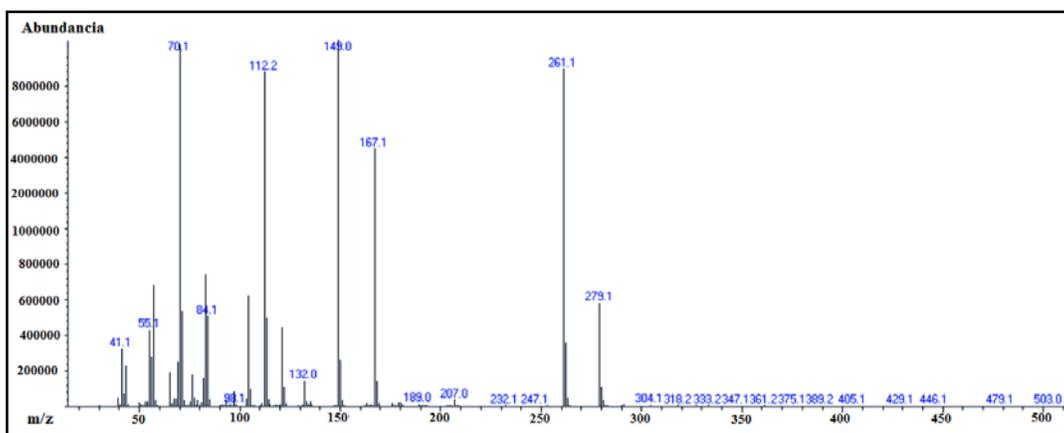


Figura A.2.23. Espectro de masas del pico obtenido a un tiempo de retención de 8.817 min en el cromatograma del producto de reacción 3 purificado.

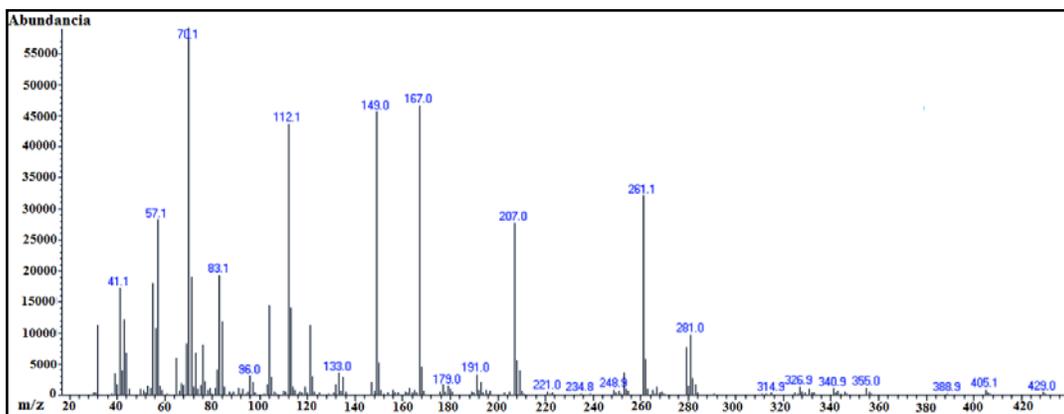


Figura A.2.24. Espectro de masas del pico obtenido a un tiempo de retención de 8.636 min en el cromatograma del producto de reacción 3 purificado.

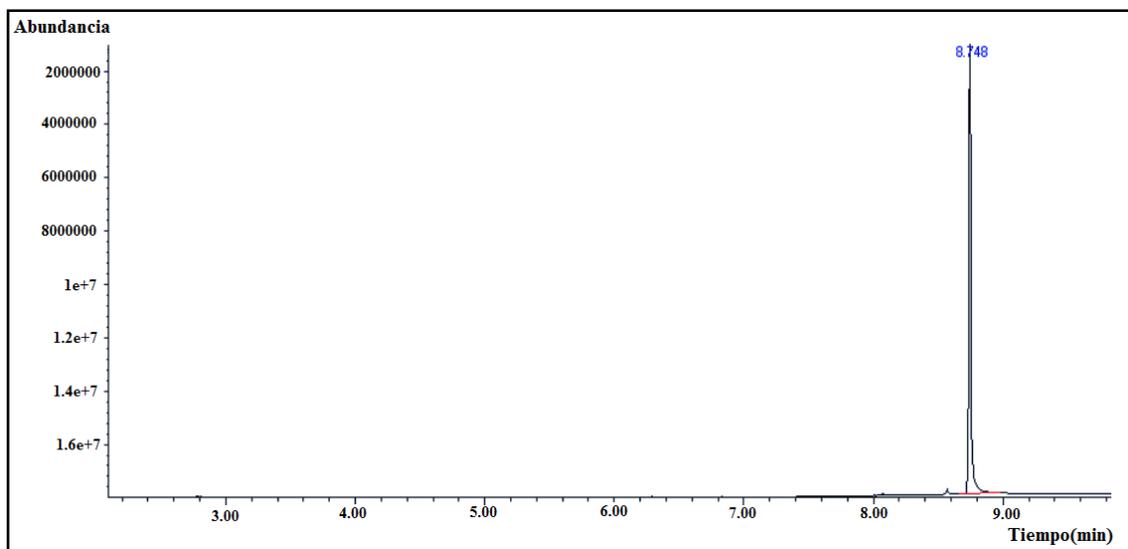


Figura A.2.25. Cromatograma del producto de reacción 4 purificado

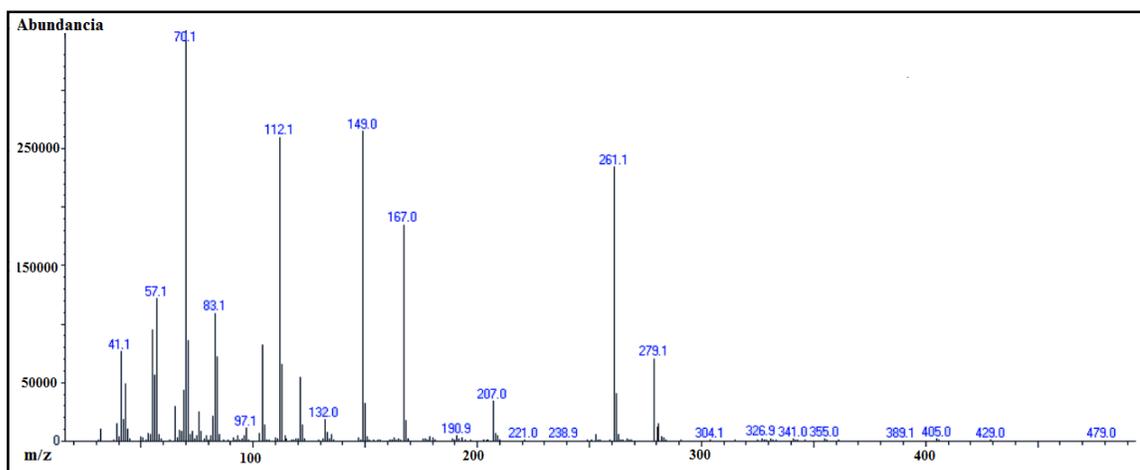


Figura A.2.27. Espectro de masas del pico obtenido a un tiempo de retención de 8.748 min en el cromatograma del producto de reacción 4 purificado.

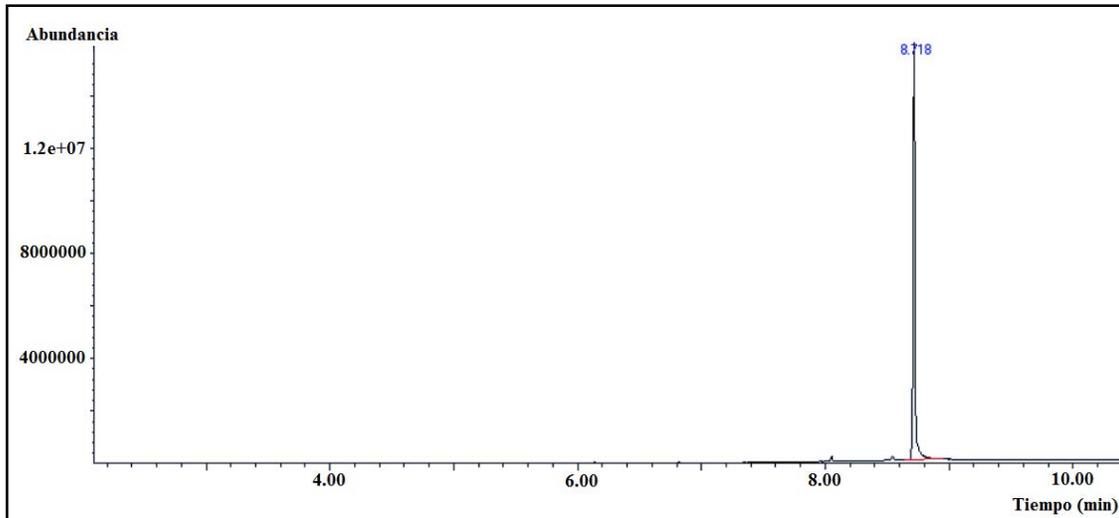


Figura A.2.26. Cromatograma del producto de reacción 11 purificado.

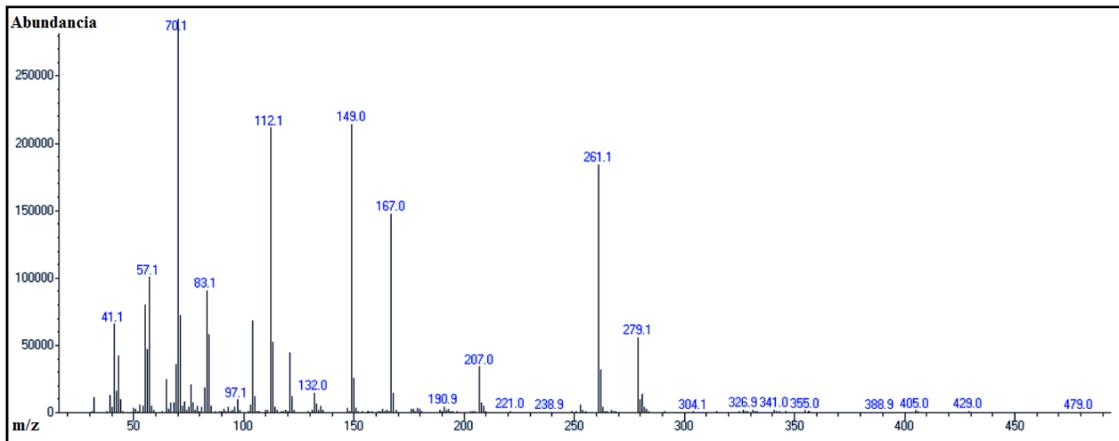


Figura A.2.29. Espectro de masas del pico obtenido a un tiempo de retención de 8.718 min en el cromatograma del producto de reacción 11 purificado

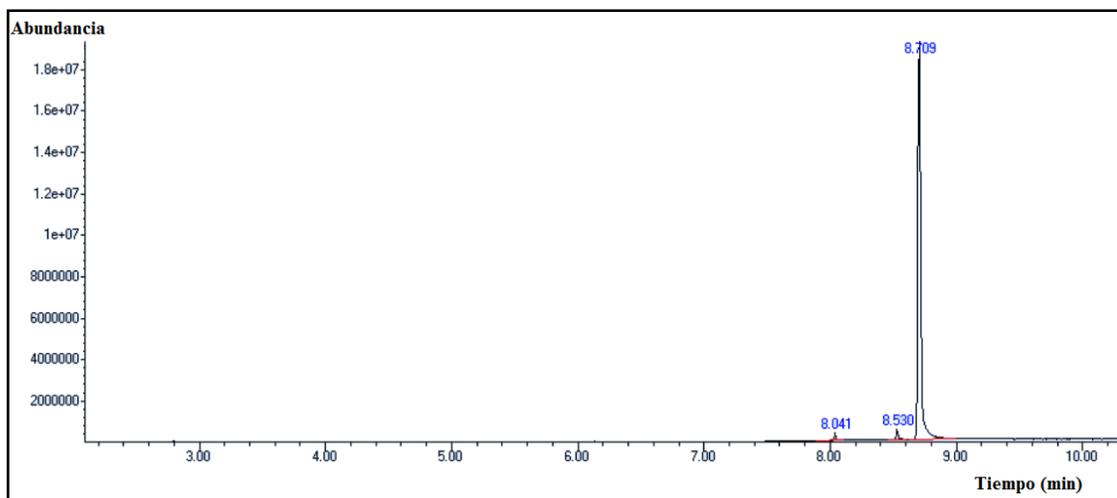


Figura A.2.30. Cromatograma del producto de reacción 12 purificado.

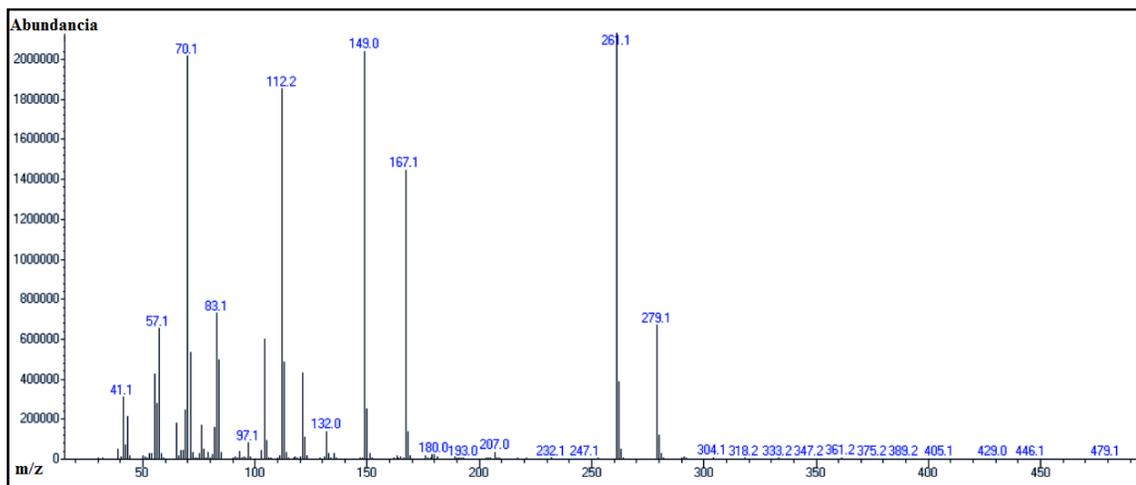


Figura A.2.31. Espectro de masas del pico obtenido a un tiempo de retención de 8.709 min en el cromatograma del producto de reacción 12 purificado.

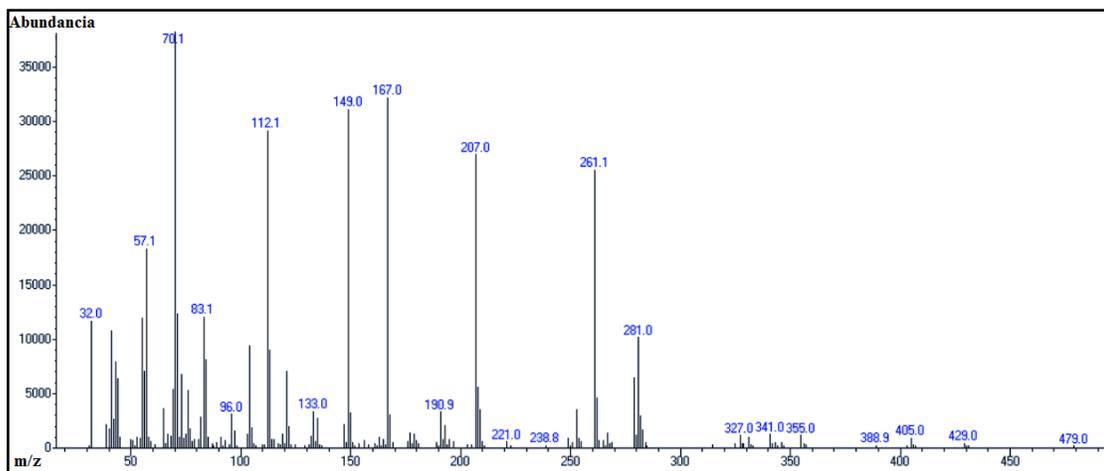


Figura A.2.32. Espectro de masas del pico obtenido a un tiempo de retención de 8.530 min en el cromatograma del producto de reacción 12 purificado.

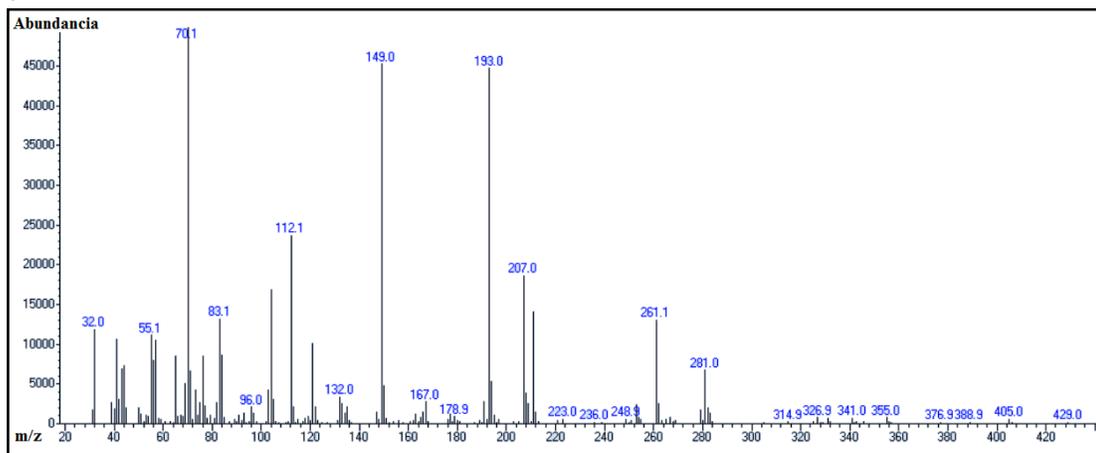


Figura A.2.33. Espectro de masas del pico obtenido a un tiempo de retención de 8.041 min en el cromatograma del producto de reacción 12 purificado.

**ANEXO 3**

**ESPECTROS IR DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN**

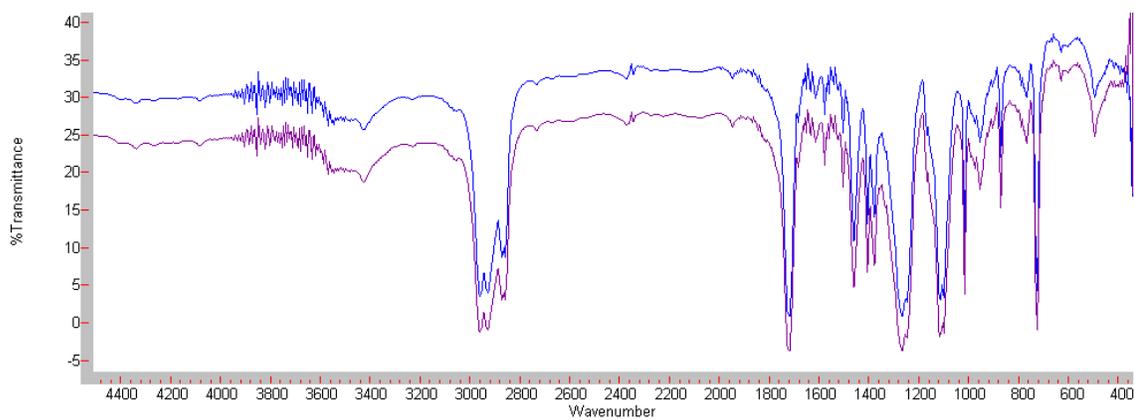


Figura A.3.1. Espectro IR para el producto de la reacción 4 después del proceso de purificación.

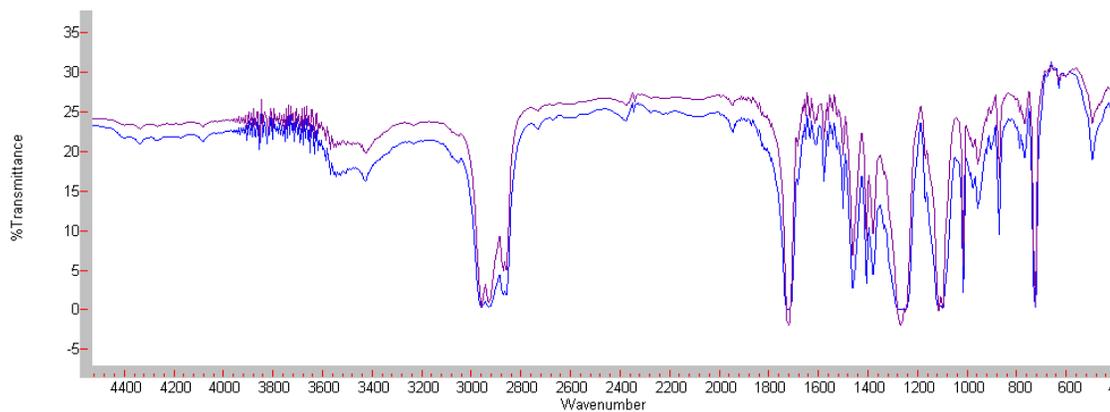


Figura A.3.2. Espectro IR para el producto de la reacción 10 después del proceso de purificación.

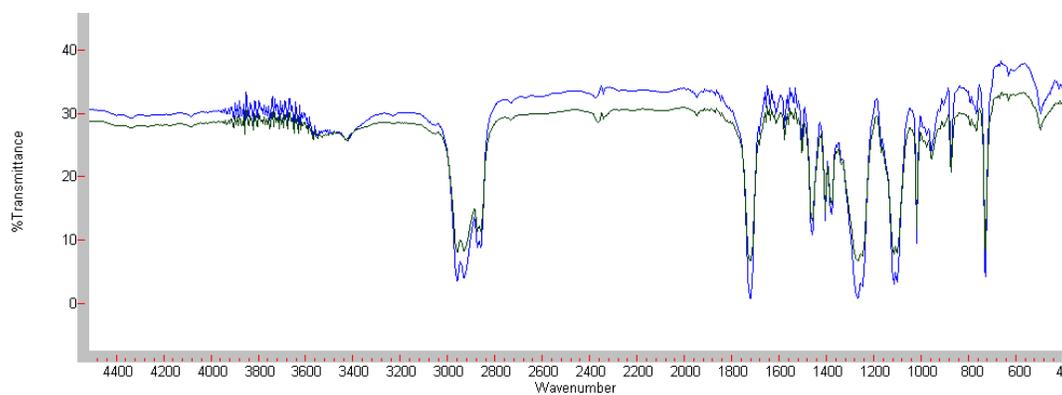


Figura A.3.3. Espectro IR para el producto de la reacción 11 después del proceso de purificación.

**ANEXO 4**

**DATOS DEL MODELO MATEMÁTICO**

Tabla A.4.1. Parámetros del modelo cinético para la reacción 3.

Parámetro	Valor
R (cal/mol * K)	1.987
E (cal * mol)	7889.58
A	27300
Z <sub>o</sub> (mol)	2.21
E <sub>o</sub> (mol)	5.31
E <sub>mo</sub>	0.22

Tabla A.4. 2. Valores obtenidos para las moles de las diferentes especies involucradas en la reacción de transesterificación degradativa para la reacción 3.

Tiempo (min)	Moles de G experimentales	T(K)	K (L/mol*min)	V (L)	Z	Moles de G	E <sub>m</sub> (moles)	E	% de error
40	0.34	454.15	4.35	2128.91	1.87	0.34	0.65	4.94	0.48
100	0.76	464.15	5.26	2165.94	1.44	0.77	1.32	4.38	1.51
160	1.1	473.15	6.19	2198.43	1.11	1.10	1.95	3.84	0.19
220	1.37	481.15	7.11	2226.65	0.87	1.34	2.49	3.38	1.88
280	1.52	488.15	8.00	2249.56	0.69	1.52	2.94	2.99	0.01
340	1.63	493.15	8.69	2266.13	0.57	1.64	3.29	2.70	0.66
430	1.66	496.15	9.13	2275.40	0.46	1.75	3.63	2.41	5.46
490	1.73	498.15	9.42	2282.59	0.40	1.81	3.81	2.26	4.40

Tabla A.4.3. Parámetros del modelo cinético para la reacción 1.

Parámetro	Valor
R ( <i>cal/mol * K</i> )	1.987
E ( <i>cal * mol</i> )	6835.88
A	2140
Z <sub>o</sub> (mol)	2.375
E <sub>o</sub> (mol)	5.71
E <sub>mo</sub>	0

Tabla A.4. 4. Valores obtenidos para las moles de las diferentes especies involucradas en la reacción de transesterificación degradativa para la reacción 1.

Tiempo (min)	Moles de G experimentales	T(K)	K (L/mol*min)	V (L)	z	Moles de G	E <sub>m</sub> (moles)	E	% de error
145	0.44	469.15	1.40	2223.17	1.95	0.42	0.56	5.25	4.72
205	0.75	475.15	1.53	2247.68	1.78	0.59	0.82	5.04	21.23
385	1.12	486.15	1.81	2288.15	1.38	1.00	1.52	4.45	10.93
515	1.20	490.15	1.91	2301.81	1.18	1.20	1.94	4.11	0.05
575	1.24	493.15	2.00	2311.87	1.09	1.29	2.13	3.95	3.36
615	1.35	496.15	2.08	2323.15	1.03	1.35	2.28	3.83	0.13
685	1.43	499.15	2.17	2333.98	0.94	1.43	2.48	3.67	0.08
825	1.48	504.15	2.33	2350.64	0.81	1.57	2.83	3.38	5.51