



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA**

**CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**OBTENCIÓN, DECOLORACIÓN Y PURIFICACIÓN  
DE ÁCIDO TEREFTÁLICO A PARTIR DE BOTELLAS  
DE COLOR VERDE DE POLI- (TEREFTALATO DE  
ETILENO) DE DESECHO.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA :**

**MIGUEL ÁNGEL CRUZ RÍOS**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## JURADO ASIGNADO:



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

### FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

#### JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR PRESENTE.

Comunico a usted que al alumno (a) **Cruz Ríos Miguel Ángel**, con número de cuenta **40907299-4** de la carrera **Ingeniería Química**, se le ha fijado el día **01** del mes de **Septiembre de 2017** a las **09:00 horas** para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	M. EN I. ALEJANDO JUVENAL GUZMÁN GÓMEZ
✓ VOCAL	DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ
SECRETARIO	M. EN I. OLGA BERENICE BENÍTEZ LÓPEZ
✓ SUPLENTE	M. EN I. FABIOLA SELENE ALCÁNTAR GONZÁLEZ
SUPLENTE	DR. RODOLFO ALBERTO HERRERA TOLEDO

El título de la tesis que se presenta es: "Obtención, decoloración y purificación de ácido tereftálico a partir de botellas de color verde de poli-(tereftalato de etileno) de desecho".

Opción de Titulación: Convencional

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
México, D. F. a 28 de Julio de 2017.

DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA  
DIRECTOR

RECIBI  
OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES  
Y DE GRADO

Vo Bo

I. Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA  
JEFA DE LA CARRERA DE I. Q.

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES  
ZARAGOZA  
DIRECCIÓN



## AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Néstor Noé López Castillo † por darme esa última oportunidad de concluir mis estudios profesionales.

Al Dr. M. Javier Cruz Gómez por permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

A mi asesor de trabajo. M. en I. Fabiola Selene Alcántar González, gracias por tus consejos para culminar este trabajo.

A M. en I. Guzmán Gómez Alejandro Juvenal, agradezco sus comentarios para este trabajo de investigación.

A M. en I. Olga Berenice Benítez López, agradezco cada una de sus recomendaciones para concluir este trabajo de investigación.

A Dr. Rodolfo Alberto Herrera, agradezco cada recomendación para este trabajo de investigación

Agradecimiento especial al Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP)

A mis compañeros de trabajo Ing. Luis Fernando Alcocer Márquez y P. en I.Q Hugo Rodrigo Sevilla Trejo, gracias por su apoyo, aprendí mucho de ustedes dos.

A todo el equipo de trabajo del laboratorio 212, sin duda alguna ¡los mejores!

A mi segunda casa Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, por permitirme vivir esta gran experiencia.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, simplemente no hay palabras para describir la inmensa fortuna de formar parte de esta gran casa de estudios.



## DEDICATORIA.

A mis padres Ana María y Mauricio por brindarme todo el apoyo necesario para terminar este gran proyecto de vida, ni mil hojas escritas bastará para agradecerles por todo, muchas gracias.

A los padres del Profesor Néstor y a toda su familia, transmitiré con gran orgullo cada enseñanza de mi gran Sensei 先生.

A todos los profesores que formaron parte de mi formación profesional, aprendí muchas cosas de cada uno de ustedes.

A todos mis amigos, con los cuales compartí grandes momentos durante mi estancia en la FES Zaragoza: Omar, David, Erick, Eduardo, Leosagui, Luis, Carlos, Roberto, Neto, Néstor, Giovany, checo, Kelen, Chela, Cada aventura con ustedes fue genial, por siempre AWP.....

A Miriam Sánchez, “Güera” gracias por compartir tantos momentos con nosotros, sólo tú puedes soportar a tantos locos al mismo tiempo.

Alma Soto: Siempre recordaré el día que me prestaste tu cuaderno de transferencia de calor... A veces un “todo va a salir bien” puede cambiarlo todo.

A todas las personas que influyeron en mí y dejaron muchas cosas positivas, pese a tener diferencias en la forma de pensar y actuar.



## ÍNDICE

### Contenido

ÍNDICE DE FIGURAS .....	I
ÍNDICE DE TABLAS .....	III
NOMENCLATURA .....	IV
RESUMEN .....	V
Planteamiento del problema .....	1
Objetivo general.....	2
Objetivos particulares .....	2
Hipótesis de trabajo .....	2
Justificación .....	2
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO.....	4
1.1 Polímeros.....	5
1.1.1 Polímeros sintéticos.....	7
1.1.2 Termoplásticos .....	7
1.2 PET: Propiedades y características .....	9
1.2.1 Grados y tipos de PET.....	9
1.2.2 Propiedades .....	10
1.2.3 Colorantes y pigmentos .....	12
1.2.4 Obtención .....	13
1.3 Reciclaje de plásticos .....	18
1.3.1 Reciclaje del PET .....	22
1.3.2 Reciclaje de PET en México.....	22
1.4 Degradación del PET.....	23
1.4.1 Depolimerización.....	23



1.4.2 Glicólisis .....	24
1.4.3 Hidrólisis .....	27
<b>CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA.....</b>	<b>36</b>
2.1 Depolimerización del PET.....	36
2.1.1 Glicólisis .....	37
2.1.2 Hidrólisis alcalina del BHET .....	40
2.1.3 Decoloración del BHET. ....	40
2.1.4 Decoloración del TPA .....	43
2.1.5 Hidrólisis Neutra. ....	44
2.1.6 Caracterización del BHET y TPA.....	45
<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS .....</b>	<b>52</b>
3.1 Glicólisis.....	52
3.1.1 Decoloración del BHET .....	54
3.2 Hidrólisis .....	59
3.2.1 Decoloración del TPA .....	59
3.3 Caracterización .....	63
3.3.1 BHET .....	63
3.3.2 TPA.....	68
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>76</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>78</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>79</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>A</b>
Anexo A Determinación de acidez .....	A
Anexo B Cálculo del rendimiento en la reacción de glicólisis... C	C
Anexo C Cálculo del rendimiento en la reacción de hidrólisis ...E	E
Anexo D Cálculo para la neutralización en la etapa de hidrólisisF	F



Anexo E Espectros de Infrarrojo del BHET y TPA .....	G
Anexo F Cromatogramas del BHET .....	K
Anexo G Espectro de masas del BHET .....	L
Anexo H Cromatogramas para el TPA.....	M
Anexo I Espectro de masas para el TPA.....	N
Anexo J Propiedades de las sustancias.....	O



## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1 Botellas fabricadas de PET</i> .....	5
<i>Figura 2 Polímero del ADN y ARN</i> .....	6
<i>Figura 3 Clasificación general de los polímeros sintéticos</i> .....	7
<i>Figura 4 Clasificación de los termoplásticos</i> .....	8
<i>Figura 5 Estructura molecular del PET</i> .....	11
<i>Figura 6 Mecanismo para la esterificación del BHET</i> .....	14
<i>Figura 7 Mecanismo para la transesterificación del BHET</i> .....	16
<i>Figura 8 Policondensación del BHET</i> .....	17
<i>Figura 9 Esquema general del reciclaje para plásticos</i> .....	21
<i>Figura 10 Mecanismo de reacción para de glicólisis del PET</i> .....	26
<i>Figura 11 Reacción de hidrólisis ácida</i> .....	28
<i>Figura 12 Mecanismo de reacción hidrólisis neutra</i> .....	30
<i>Figura 13 Hidrólisis básica del PET</i> .....	32
<i>Figura 14 Reacción de hidrólisis del BHET</i> .....	34
<i>Figura 15 Proceso completo para decoloración del TPA</i> .....	36
<i>Figura 16 Trozos de PET</i> .....	37
<i>Figura 17 Esquema para depolimerización del PET</i> .....	38
<i>Figura 18 Sistema para filtración</i> .....	39
<i>Figura 19 Filtración sobre carbón activado</i> .....	42
<i>Figura 20 Tercer método de extracción de pigmento</i> .....	43
<i>Figura 21 Reactor marca PARR de 450 mL</i> .....	45
<i>Figura 22 Espectro IR del ácido láctico</i> .....	47
<i>Figura 23 Esquema general de un cromatógrafo de gases</i> .....	48
<i>Figura 24 Equipo CG y FTIR</i> .....	49
<i>Figura 25 Reacción de glicólisis</i> .....	52
<i>Figura 26 Granos de BHET color azul</i> .....	53
<i>Figura 27 BHET color amarillo</i> .....	55
<i>Figura 28 Aspecto final del BHET</i> .....	56
<i>Figura 29 Reacción de glicólisis y filtración</i> .....	57
<i>Figura 30 Decoloración de TPA por hidrólisis</i> .....	60
<i>Figura 31 Aspecto final del TPA</i> .....	61
<i>Figura 32 Espectro FTIR del BHET en la reacción 8</i> .....	64
<i>Figura 33 Cromatograma del BHET de la reacción 8</i> .....	65



<i>Figura 34 Espectro de masas de masas de la muestra de BHET. ...</i>	<i>66</i>
<i>Figura 35 Cromatograma de una muestra comercial de BHET .....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 36 Espectro de masas del BHET marca Aldrich.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 37 Espectro IR del TPA .....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 38 Correlación TPA comercial vs TPA reacción 8 .....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 39 Correlación TPA comercial vs TPA HN-2 .....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 40 Cromatograma del TPA de la reacción 6.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 41 Espectro de masas del TPA .....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 42 Cromatograma TPA comercial.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 43 Espectro de masas TPA marca Aldrich .....</i>	<i>74</i>



## ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1 Principales técnicas para el reciclaje químico.....</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 2 Resultados de la reacción de glicólisis .....</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 3 Color final del BHET .....</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 4 Hidrólisis básica del BHET.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabla 5 Resultados de la hidrólisis neutra .....</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 6 Punto de fusión del BHET.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 7 Número ácido de las muestras obtenidos en la hidrólisis básica. ....</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 8 Número ácido de las muestras obtenidos en la hidrólisis neutra.....</i>	<i>68</i>



## NOMENCLATURA

$(\text{CH}_3 \text{COO})_2 \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Acetato de zinc
$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$	Biftalato de potasio
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ARN	Ácido ribonucleico
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
BHET	Bis-(2-hidroxietil) tereftalato
DP	Grado de polimerización
DTM	Tereftalato de dimetilo
ECOCE	Ecología y Compromiso Empresarial
EFSA	Autoridad Europea para la Seguridad de los Alimentos
EG	Etilenglicol
HDPE	Polietileno de alta densidad
LDPE	Polietileno de baja densidad
MEG	Monoetilenglicol
N/m	Newton metro
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PET	Poli-(tereftalato de etileno)
PVC	Policloruro de vinilo
SPI	Sociedad de la industria de los plásticos
$T_g$	Temperatura de transición vítrea
TPA	Ácido tereftálico
TPA- $\text{Na}_2$	Tereftalato disódico
V/mm	Volts por milímetro



## RESUMEN

En este proyecto de investigación se desarrolló una técnica para la decoloración del bis-(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) y el ácido tereftálico (TPA) obtenidos del poli- (tereftalato de etileno).

Para su decoloración, en la primera etapa se efectuó una reacción de depolimerización; la cual consistió en una reacción de glicólisis, en la que se obtuvo el BHET a partir del PET de color verde. En esta primera etapa se logró extraer el pigmento y colorante azul al BHET, utilizando carbón activado como medio adsorbente del colorante y pigmento.

La segunda etapa consistió en producir TPA por una reacción de hidrólisis básica del BHET, conjuntamente en esta etapa se logró extraer el pigmento y colorante de color amarillo contenidos en el TPA. La extracción se llevó a cabo por las condiciones de reacción en las que se realizó la reacción de hidrólisis.

En la etapa final de esta investigación se realizó la caracterización de los productos obtenidos, el BHET y TPA. La cual se llevó a cabo realizando análisis de los productos por cromatografía de gases (CG) y espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La finalidad fue comparar los resultados con muestras de BHET y TPA comerciales.



# INTRODUCCIÓN



## INTRODUCCIÓN

El trabajo consiste en una investigación teórica y experimental sobre el reciclaje químico del poli- (tereftalato de etileno) PET, uno de los desechos sólidos que más se genera a causa del consumo humano e industrial. Actualmente a nivel industrial se aplica el reciclaje químico al PET con la finalidad de producir diversos productos como: plastificantes, adhesivos, refuerzos para concreto, aditivos para pinturas, entre otros productos. El reciclaje químico consiste en aplicar reacciones de depolimerización al PET con el objeto de obtener sus monómeros principales, el ácido tereftálico y etilenglicol.

La calidad de los productos depende de las condiciones de reacción empleadas en cada proceso de depolimerización, entre estas principales reacciones, actualmente la glicólisis e hidrólisis son las que más se emplean a nivel industrial. Sin embargo, en ocasiones no todo el PET es apto para estos procedimientos, principalmente el PET que presenta color, pues a pesar de obtener sus monómeros por medio de las reacciones de glicólisis e hidrólisis, no se puede extraer el pigmento que contiene el PET de color verde, causando que solo se ocupe PET transparente.

### Planteamiento del problema

Actualmente a nivel industrial solo se aprovecha los residuos sólidos del PET transparente para los diferentes procesos de reciclaje químico o bien el PET de color verde es reciclado, pero permanece con el color de origen.

Motivo por el cual el PET de color verde no se aprovecha para los procesos de reciclaje químico, por esta razón, se consideró como proyecto de investigación llevar a cabo el reciclaje del PET de color verde.



## Objetivo general

Determinar una técnica para la decoloración de los monómeros del PET de color verde, el bis-(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) y el ácido tereftálico (TPA) mediante condiciones de operación establecidas en las reacciones de glicólisis e hidrólisis, para obtener ácido tereftálico (TPA) libre de pigmentos y colorantes.

## Objetivos particulares

- Realizar la reacción de glicólisis del PET de color verde para la obtención del bis-(2-hidroxietil) tereftalato y establecer las condiciones de reacción.
- Realizar la reacción de hidrólisis con el BHET obtenido previamente para la obtención del ácido tereftálico.
- Llevar a cabo la caracterización del BHET y TPA.

## Hipótesis de trabajo

Si se utiliza carbón activado durante la depolimerización del PET se obtendrá un ácido tereftálico libre de pigmentos y colorante.

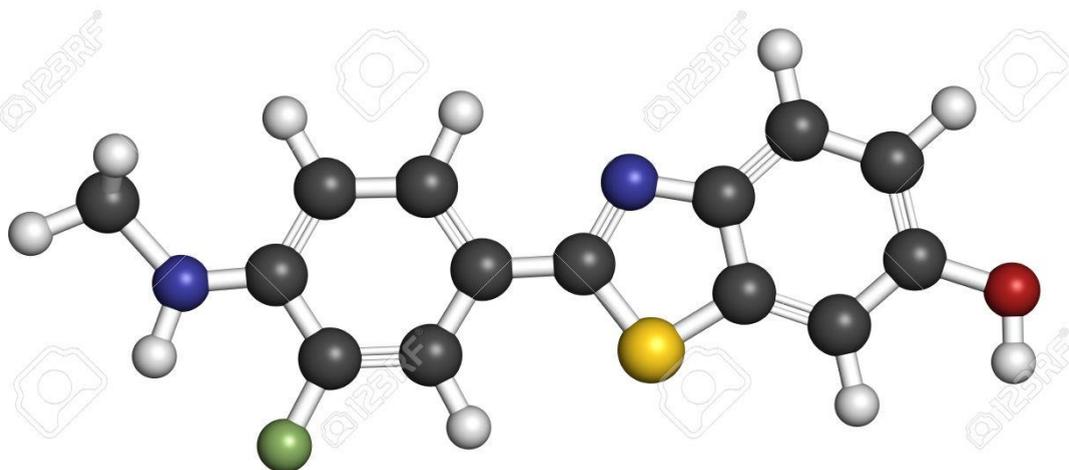
## Justificación

Con el desarrollo de esta investigación se pretende establecer una base teórica y experimental para la decoloración de PET de color verde, con el fin de mejorar los procesos de reciclaje químico de este tipo de PET y así poder ser utilizado como material para reciclaje.



# CAPÍTULO 1

# MARCO TEÓRICO



## CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO

Para la década de los años cuarenta con el inicio de la segunda guerra mundial, el panorama dentro del orbe era muy desalentador pues la guerra ocasiono un gran desabasto de las principales materias primas. La industria de los plásticos a pesar de encontrarse en vísperas de desarrollo tecnológico se vio severamente afectada a causa del conflicto. Por lo que, en un intento por frenar el desabasto de materias primas, surge la necesidad de encontrar materiales sustitutos para los principales productos existentes en ese momento.

Un caso particular se presentó al buscar un material sustituto para el algodón y el lino, materiales que debido al conflicto eran difíciles de importar o trasladar de región a región, razón por la cual surge el poli-(tereftalato de etileno) mejor conocido como PET. Principal fibra sintética sustituto de estos materiales, el cual fue desarrollado por los químicos ingleses; John Rex Whinfield y James Tennant Dickson, desde su creación el PET fue el polímero más utilizado para la elaboración de fibras sintéticas (Bellis, 2016).

En la década de los setenta, gran parte del poliéster era producido en Estados Unidos, Japón y Europa, pero con la expiración de la patente, la fabricación del poliéster tuvo un auge mundial, lo que dio lugar a que países asiáticos y de gran parte de Europa comenzarán a fabricar grandes cantidades de poliéster para ser utilizados en gran variedad de fibras sintéticas.

Incluso, se consideraron nuevas aplicaciones para los productos existentes en ese momento, como en el caso del PET utilizado como envase para bebidas refrescantes en el año de 1977 (Forland, 1996) revolucionando la industria de las bebidas carbonatadas. El PET se convirtió en el polímero por excelencia, no solo para bebidas carbonatadas, se utilizó como envase para agua embotellada ver **figura 1**, para algunos medicamentos, aceites comestibles e industriales, empaques para detergentes, componentes eléctricos, entre otras aplicaciones.





**Figura 1** Botellas fabricadas de PET

## 1.1 Polímeros

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples denominadas monómero (Billmeyer, 1975). Para algunos casos la forma es lineal, de forma semejante a una cadena de eslabones, en otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero (Bilurbina & Liesa, 1990).

La longitud de la cadena del polímero está especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena, esto se llama grado de polimerización (DP). El peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización.

Los polímeros se forman por reacciones denominadas “reacciones de polimerización”, donde mediante un proceso químico, bajo condiciones de calor, energía mecánica, luz o un catalizador, se

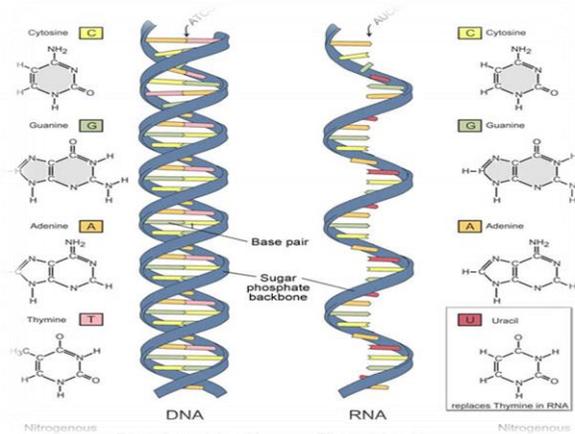


agrupan químicamente varios monómeros para formar cadenas de múltiples eslabones, dando paso a la formación del polímero.

El desarrollo de nuevos polímeros establece la necesidad de un sistema de clasificación a partir de sus características y propiedades. Aunque en muchas ocasiones la clasificación dependerá de diversos criterios, tales como: el grado de depolimerización (DP), origen, estructura molecular, tipos de enlaces, mecanismo de polimerización, propiedades térmicas, entre otras.

Por su origen, los polímeros biológicos están presentes en la naturaleza, es decir, se formaron por la acción biológica, producto de las condiciones ambientales de nuestro planeta tierra, tienen gran particularidad para la vida del ser humano y demás seres vivos de la naturaleza, ellos aportan gran parte de los alimentos esenciales para la vida humana y otros seres vivos (Rico & Gomis, 2012).

Los polímeros naturales se deben a reacciones biológicas, se adecuan a condiciones ambientales para su formación, dentro de los principales polímeros presentes en la naturaleza podemos encontrar la celulosa, el caucho, la lana, la quitina, el almidón. Además, las principales moléculas esenciales de la vida humana son los polímeros del ADN (ácido desoxirribonucleico) y el ARN (ácido ribonucleico) los cuales se muestran en la **figura 2**.

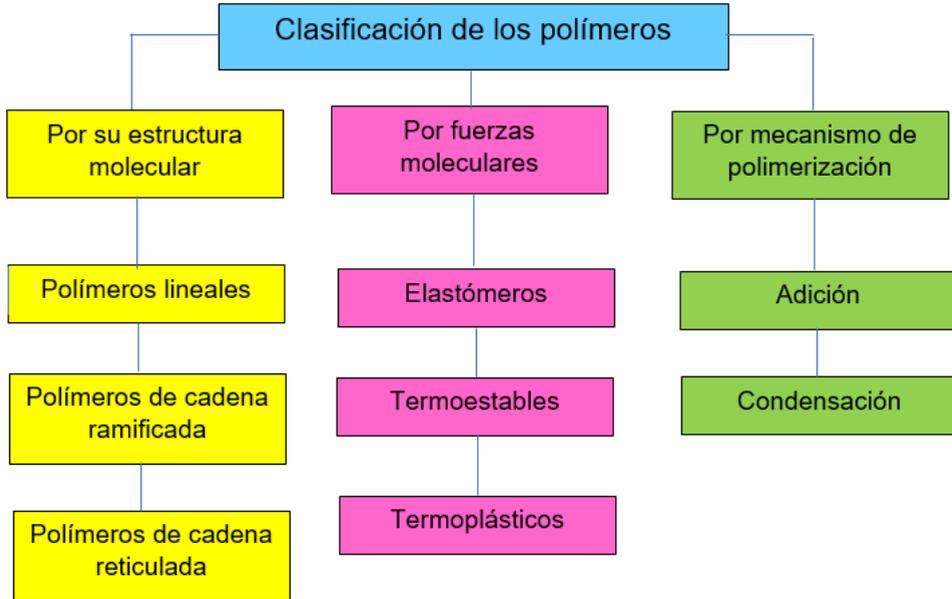


**Figura 2** Polímero del ADN y ARN.



### 1.1.1 Polímeros sintéticos

En la **figura 3** se muestra una clasificación general para los polímeros sintéticos basada en su estructura.



**Figura 3** Clasificación general de los polímeros sintéticos.

### 1.1.2 Termoplásticos

Los termoplásticos son polímeros sintéticos, los cuales presentan la propiedad de ser fácilmente moldeables o deformados conforme se aumenta su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), ésta es la temperatura en la cual los polímeros se reblandecen, es decir, pasan de un estado duro-rígido a un estado elástico-flexible (Al-Sabagh, Yehia, Eshaq, & ElMetwally, 2015).

Los termoplásticos se dividen en dos grupos, el primero es el de los plásticos “comodities” nombrados así, ya que son el tipo de plásticos que se producen en elevadas cantidades debido a sus múltiples aplicaciones en la industria y el mercado, estos plásticos son los de mayor uso comercial, están presentes en casi el 90 por ciento



de los productos de consumo humano, ya sea en forma de empaque, envase, o como reforzamiento de un material.

Actualmente hay seis principales termoplásticos los cuales son:

- 1) Poli- (tereftalato de etileno) (PET)
- 2) Polietileno de alta densidad (HDPE)
- 3) Cloruro de Polivinilo (PVC)
- 4) Polietileno de baja densidad (LDPE)
- 5) Polipropileno (PP)
- 6) Poliestireno (PS)

A estos seis principales termoplásticos se les asignó un código de identificación en 1988 por la SPI: The Plastics Industry Trade Association (Sociedad de la Industria de los Plásticos). En la **figura 4** se representa el código de identificación para los seis principales termoplásticos. (International, 2008),

Termoplástico.	Símbolo	Aplicaciones.	Usos después del reciclaje.
Tereftalato de polietileno	PET 	Botellas, envases para productos alimenticios, juguetes, telas sintéticas.	Textiles para bolsas, lonas, cuerdas, agente plastificante.
Polietileno de alta densidad	PEAD o HDPE 	Botellas para productos alimenticios, envases para detergentes, juguetes, bolsas, tuberías.	Bolsas industriales, contenedores, tubería.
Policloruro de vinilo	PVC 	Marcos de ventanas, tuberías rígidas, tubería grado alimenticio, recubrimiento para cables, tarjetas de crédito.	Refuerzo para muebles, instrumentos de laboratorio.
Polietileno de baja densidad	PEBD o LDPE 	Film adhesivo, bolsas, recubrimiento de metales, tuberías.	Bolsas, repuestos para tubería, film uso agrícola.
Polipropileno	PP 	Envases para productos alimenticios, cajas, piezas para automóviles, componentes mecánicos.	Cajas de usos múltiples, sillas, textiles.
Poliestireno	PS 	Envases desechables, productos de oficina, productos de ornamento.	Aislamiento térmico, contenedores de basura, accesorios de oficina.

**Figura 4** Clasificación de los termoplásticos. Ref. Elaboración propia.



## 1.2 PET: Propiedades y características

El poli-(tereftalato de etileno) es un polímero plástico, lineal, con alto grado de cristalinidad y termoplástico en su comportamiento químico, lo cual, lo hace apto para ser transformado mediante procesos de extrusión, inyección, inyección-soplado y termoformado y es mediante las técnicas anteriores que el PET es transformado mayormente en envases para bebidas, en especial en botellas de refresco, agua, aceites, jugos, pinturas, en fin. Existe una gran variedad de productos en los cuales este material forma parte de la estructura de distintos procesos, ya sea en tarjetas de crédito, agente plastificante, lonas, prótesis dentales, vidrios, juguetes, entre otros productos.

Con respecto al consumo a nivel mundial, el PET es uno de los de mayor producción a escala global, ocupando el lugar número cuatro en Europa solo detrás del polietileno, el polipropileno y el policloruro de vinilo (PlasticsEurope, 2015).

### 1.2.1 Grados y tipos de PET

Actualmente la industria de los termoplásticos clasifica al PET en tres tipos, los cuales denomina como “grados PET”, los criterios de clasificación están basados de acuerdo con la fabricación y utilidad final en el que se empleará el PET.

*PET grado textil:* Comúnmente denominado como poliéster, se utiliza en la industria textil, presenta algunas propiedades las cuales son: resistencia a la deformación y estabilidad dimensional, además de otorgar la propiedad de fácil cuidado (lavado y planchado) en las diferentes aplicaciones de corte y confección a fines a este material.

*PET grado botella:* Es la mayor aplicación que existe en la actualidad para el PET, se procesan botellas para la industria alimenticia específicamente botellas de refrescos, agua natural, jugos, leche, entre otros productos. Requiere la certificación de organismos como la FDA (Food and Drug Administration: Agencia de Alimentos y Medicamentos) y la EFSA (European Food Safety Authority: Autoridad



Europea para la Seguridad de los Alimentos), organismos encargados de supervisar el proceso de producción del PET grado botella.

*PET grado película:* Para este tipo de materiales, generalmente se emplean capas de 12 micrómetros de espesor, se utiliza junto con otros productos como recubrimiento o laminados para metales. Este tipo de PET mantiene básicamente todas las propiedades del material que contiene, se utiliza en gran cantidad para la fabricación de películas utilizadas en fotografía, rayos x, de audio, capacitores y segmentos electrónicos (Zamudio & Cuervo, 2013).

### Tipos de PET

APET: Es la denominación que adquiere el PET cuando su apariencia es en forma de “pellets” y se vuelve no cristalino o amorfo durante la extrusión. Estos pellets antes de la extrusión son opacos y durante el procesamiento, el material se vuelve transparente. Esto ocurre como resultado del calentamiento hasta su punto de fusión y el posterior enfriamiento rápido por debajo de su temperatura de transición vítrea (Ingenuity, 2016) .

RPET: Sirve para denominar cualquier material reciclado, las aplicaciones incluyen botellas para cualquier producto líquido, empaque industrial, embalajes especiales y alimentos (esta última exige una carta de aprobación del FDA).

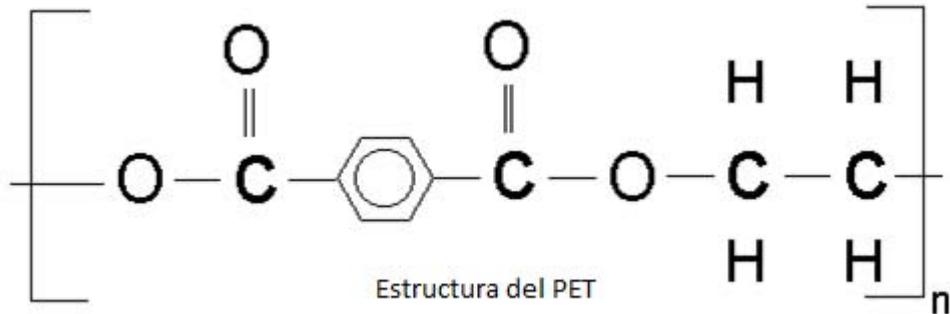
CPET: Se denomina como PET cristalizado, se utiliza como envase de comidas refrigeradas y leche embotellada.

### 1.2.2 Propiedades

El PET está compuesto de ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG) o tereftalato de dimetilo (DTM), los cuales polimerizan en presencia de un catalizador y aditivos, produciendo los distintos tipos de PET en condiciones de temperatura entre 250 a 300°C y presiones entre 200 y 250 psi respectivamente. En la **figura 5** se observa la



estructura principal del PET, donde se encuentran los grupos tereftalato y los grupos etileno.



**Figura 5** Estructura molecular del PET. Ref. Elaboración propia.

La estructura cristalina que forma el PET corresponde a una unidad tricíclica, su velocidad de cristalización es lenta debido al limitado movimiento de sus cadenas, mismas que impiden el incremento de los cristales a temperaturas mayores a 200°C. Por lo que presenta zonas amorfas con tonalidad cristalina y brillo. Característica que se puede ver en las botellas de refrescos y agua embotellada, entre otros productos.

El punto de fusión del PET se encuentra en un rango de 250 a 280°C, su temperatura de transición vítrea está en el rango de 60 a 90°C. Sin embargo, estos valores de punto de fusión y temperatura vítrea pueden variar dependiendo de la pureza del PET, como en algunos casos las botellas de PET que presentan coloración (Alomoto, 2014).

A continuación, se presentan algunas propiedades generales del PET.

- Alta rigidez (120 -140 N/m) y dureza (M94-M101 Rockwell)
- Resistencia a los esfuerzos permanentes (59-72 MPa).
- Superficie lisa.
- Resistencia térmica (15.2 - 24 °C).
- Resistencia dieléctrica (13780 - 15750 V/mm)



- Alta resistencia a los agentes químicos y estabilidad a la intemperie.

Algunas alternativas ecológicas para reciclar PET son:

- Envases retornables en productos no alimenticios.
- Reúso de molienda.
- Fibras.
- Polioles para poliuretanos.
- Poliésteres no saturados.
- Envases no alimenticios.
- Depolimerización.
- Incineración.

### 1.2.3 Colorantes y pigmentos

#### Colorantes

Los colorantes son sustancias solubles en agua o disolventes orgánicos, existen de forma natural y sintéticos, se utilizan como potenciadores para el color de un material ya sea de origen orgánico o inorgánico, sin embargo, la mayoría de los colorantes son sensibles a la luz, a la humedad y a la oxidación, provocando que el color se desgaste.

#### Pigmentos

Un pigmento es una sustancia que absorbe y dispersa la luz dependiendo de su longitud de onda para producir un color, a diferencia de los colorantes un pigmento no se adhiere a la sustancia directamente, si no por medio de un aglutinante adherente, por lo general un polímero. En contraparte a los colorantes, los pigmentos si presentan resistencia a la oxidación, resistencia térmica, altas temperaturas, presentan opacidad o transparencia, son fácilmente dispersos.

Para la coloración del PET existe una amplia variedad de pigmentos y en algunos casos se utiliza en combinación con los colorantes y otros aditivos que logran la compatibilidad con el PET, los pigmentos





se seleccionan de acuerdo con el tamaño de partícula con la finalidad de lograr una completa dispersión dentro del PET, aunque no se conoce la composición que se utiliza para cada tonalidad en la botella de PET. Las mezclas de diferentes cromatos como el plomo dan el color amarillo, zinc el verde, colores que al mezclarse dan el color verde al PET (Burkinshaw, 2016).

### 1.2.4 Obtención

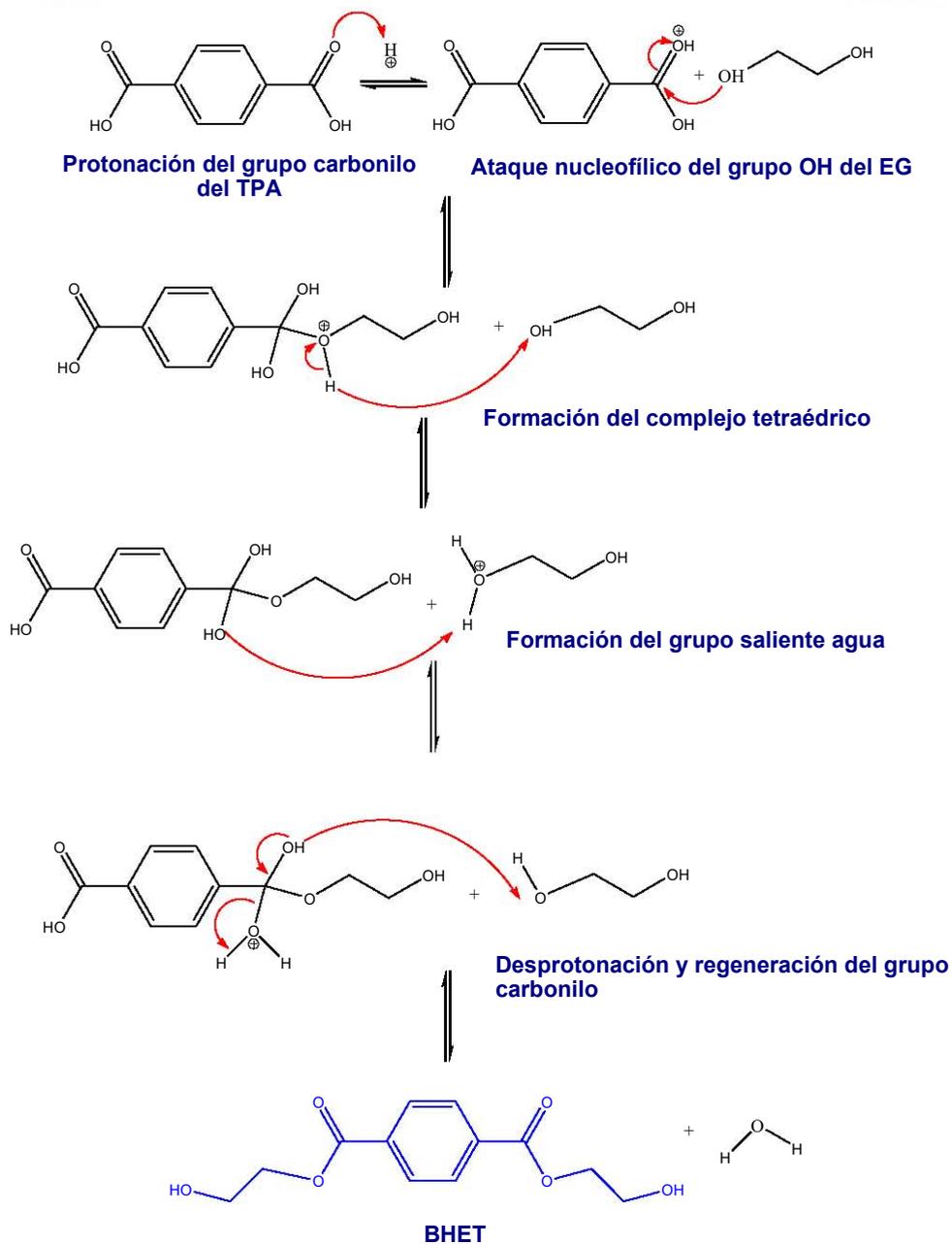
El PET se obtiene generalmente en dos etapas. La primera etapa consiste en la síntesis del tereftalato de bis-(2-hidroxietileno) o bis-(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) mediante la esterificación directa de un diácido o transesterificación, para posteriormente realizar la policondensación del BHET.

A continuación, se explican los métodos de obtención para el BHET:

- a) Esterificación directa de un diácido (ácido tereftálico) con etilenglicol. Esta reacción es un tipo de esterificación de Fischer (Bartolome L, 2012) la cual sigue el mecanismo de reacción mostrado en la **figura 6**.

El mecanismo de esterificación se inicia con la protonación del grupo carbonilo del ácido tereftálico por la presencia en exceso del etilenglicol, ocasionando que la densidad electrónica del grupo carbonilo aumente y, por consiguiente, se realice un ataque nucleofílico del grupo hidroxilo del EG, posteriormente se lleva a cabo la desprotonación del catión oxonio a una segunda molécula de EG. Dando lugar a un complejo tetraédrico. A continuación, se forma el agua como grupo saliente, debido a una nueva protonación del grupo OH del EG. Finalmente se realiza la regeneración del grupo carbonilo por el efecto de su desprotonación para expulsar el grupo saliente, el agua.





*Figura 6 Mecanismo propuesto para la esterificación del BHET.*

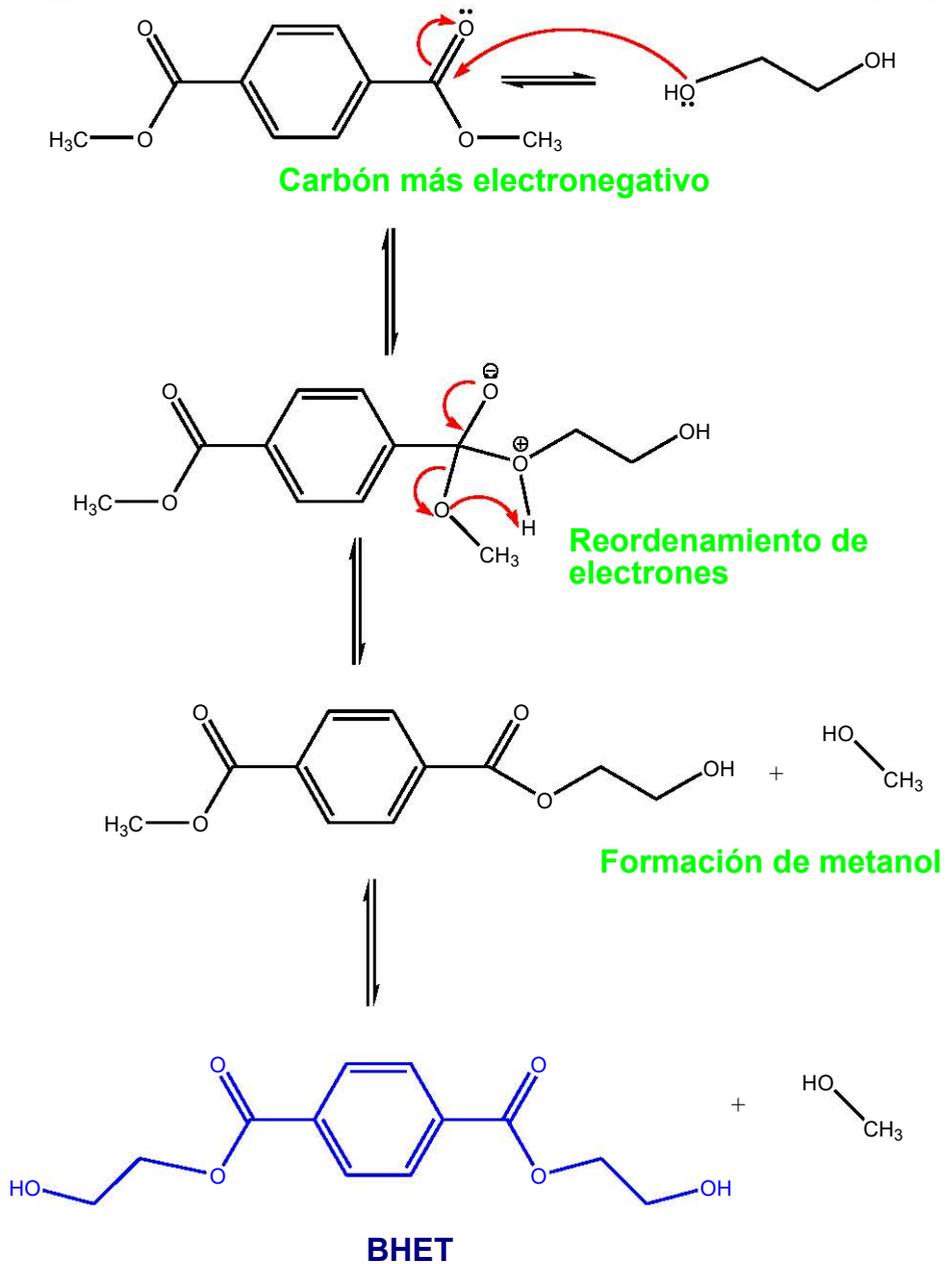


b) Transesterificación (reacción entre un éster y un alcohol en la cual, el grupo -O-R del éster y el grupo -O-R' del alcohol intercambian posiciones); la reacción inicial es entre el tereftalato de dimetilo (DTM) y etilenglicol (EG). En la **figura 7** se muestra el mecanismo de reacción de transesterificación entre el DTM y EG (Painter & Coleman, 1996).

En la molécula de DTM el oxígeno es mucho más electronegativo que el carbono, por ende, atrae hacia sí los electrones, dejando al carbono con una carga parcial positiva, lo cual significa que puede ser fácilmente atacado y el EG comienza la protonación del grupo éster del DMT por la acción del medio ácido, esto provoca que el carbón del DTM se vuelva más electronegativo a causa de la carga positiva generada, por lo tanto, es propenso a un ataque nucleofílico de un par de electrones.

Posteriormente un par de electrones del doble enlace se desplazan hacia el oxígeno del carbonilo, creándose una carga negativa, por consiguiente, el oxígeno del EG adquiere una carga positiva realizándose un reordenamiento de electrones. El grupo OH se une al éster generándose un grupo saliente, el  $\text{CH}_3\text{OH}$  que posteriormente será eliminado por el reacomodo de los electrones.

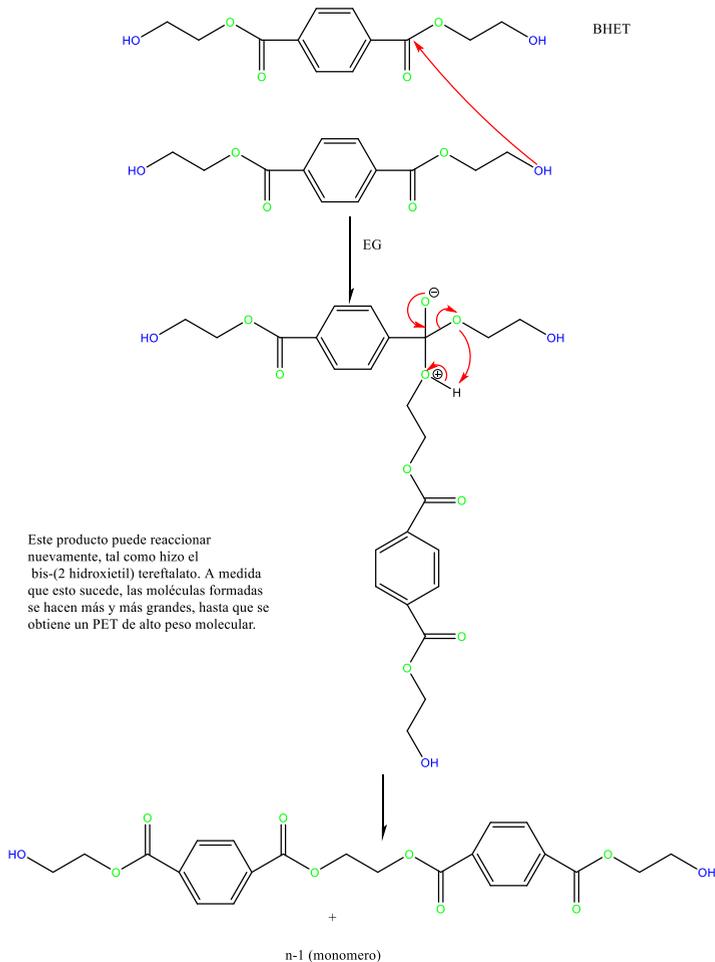




**Figura 7** Mecanismo propuesto para la transesterificación del BHET.



La segunda etapa consiste en la policondensación del BHET. Aquí se consume EG, pero éste luego se regenera en las etapas de condensación, la reacción se efectúa con exceso de EG. En la **figura 8** se sugiere el mecanismo de reacción entre el BHET y el EG en el cual, los monómeros de BHET que se obtuvieron tanto en la esterificación directa como en la transesterificación, reaccionan entre sí formando cadenas más largas para obtener el PET.



**Figura 8** Policondensación del BHET.



### 1.3 Reciclaje de plásticos

El reciclaje es una serie de procesos que consiste en la recuperación de diversos materiales de desecho que posteriormente, mediante diferentes técnicas, serán reintegrados al ciclo de producción de un producto (Robinson, 1986).

De manera general un gran porcentaje de residuos generados son aptos para el reciclaje, actualmente se dispone de diversas fuentes tecnológicas para este proceso, empleando diferentes técnicas favorables para el medio ambiente.

En esta parte de la investigación veremos el ciclo completo que sigue un material para ser reciclado.

La mayoría de veces los materiales reciclables son desechos sólidos no biodegradables, tienen la cualidad de ser transformados por otros productos comunes a su origen, la procedencia de los materiales sólidos de desecho proviene en su mayoría de productos de embalaje utilizados por el hombre, ejemplo de estos materiales son: periódicos, papel, bolsas de plástico, latas de comida, botellas de agua y refresco, algunos desechos de hierro y cobre, entre otros.

En el caso del reciclaje de plásticos, éste es un ciclo en varias fases, la primera de ellas es la recolección en sus diferentes presentaciones, generalmente en esta etapa, los plásticos son separados por su código de identificación. Posteriormente, para cada caso en particular, se limpian por diferentes medios químicos, cuando el plástico está limpio el siguiente proceso es la transformación, en esta etapa el plástico es transformado mediante cuatro tipos de reciclaje, los cuales son: reciclaje primario, reciclaje secundario, reciclaje terciario y reciclaje cuaternario (Åström, 1997).



### Reciclaje primario

Este tipo de reciclaje se aplica a los termoplásticos por tipo de resina. El proceso requiere una gran cantidad de residuos plásticos limpios, separados y homogéneos para garantizar la calidad del producto final. La ventaja principal es reducir el consumo de materias primas y energía para su proceso, el producto de desecho se convierte en un nuevo material con propiedades físicas y químicas similares al del material original con la ventaja de ser un proceso reversible.

### Reciclaje secundario

Se aplica para casi todos los termoplásticos, con la particularidad de que, en este proceso, no se requiere separar y limpiar los plásticos, teniendo el inconveniente de que la calidad en el producto final disminuye. Sin embargo, las resinas obtenidas en este proceso pueden ser utilizadas en diferentes aplicaciones.

### Reciclaje terciario

El reciclaje terciario también llamado *reciclaje químico*, es un proceso químico que permite obtener productos de calidad idéntica a la del producto original, se produce por una reacción química mediante diferentes condiciones de temperatura, presión y naturaleza de los materiales a procesar, por lo cual, requiere características de proceso diferentes para llevarse a cabo. En algunos casos puede producirse por diferentes mezclas de plásticos, mientras que otras veces se requiere de características particulares para determinados polímeros.

En algunos casos no todos los materiales plásticos están en condiciones para ser sometidos con un proceso de reciclado primario o secundario, ya sea por su nivel de degradación alto o por no dar productos de buena calidad bajo estos tipos de reciclaje, por lo que en gran medida se recurre al reciclaje químico.

En el reciclaje terciario se realiza la degradación química del polímero en sus componentes principales, los monómeros; éstos pueden ser utilizados como materia prima, hidrocarburos, o bien, para



obtener otros productos como: aceites, grasas, telas, etc. La técnica involucra un cambio físico y químico en los componentes primarios. Es decir, el producto original cambia con respecto a sus componentes secundarios, requiere la adición de algún compuesto para que ocurra la reacción química, puede ser un medio catalizador, o cualquier compuesto similar a la composición del polímero (Karayannidis & Achilias, 2007).

El reciclaje químico puede ser redefinido como la reacción reversible de la polimerización de un polímero la cual se denomina “despolimerización o depolimerización”, donde la finalidad es obtener los monómeros y oligómeros que forman al polímero de interés (Gao, 2010).

Este tipo de reciclaje ha traído grandes avances a la industria de los plásticos con altos rendimientos de producción y escasa generación de desechos. A continuación, se presenta en la **tabla 1** algunas técnicas de degradación química para algunos termoplásticos (Paszun & Spsychaj, 1997).

Tabla 1 Principales técnicas para el reciclaje químico

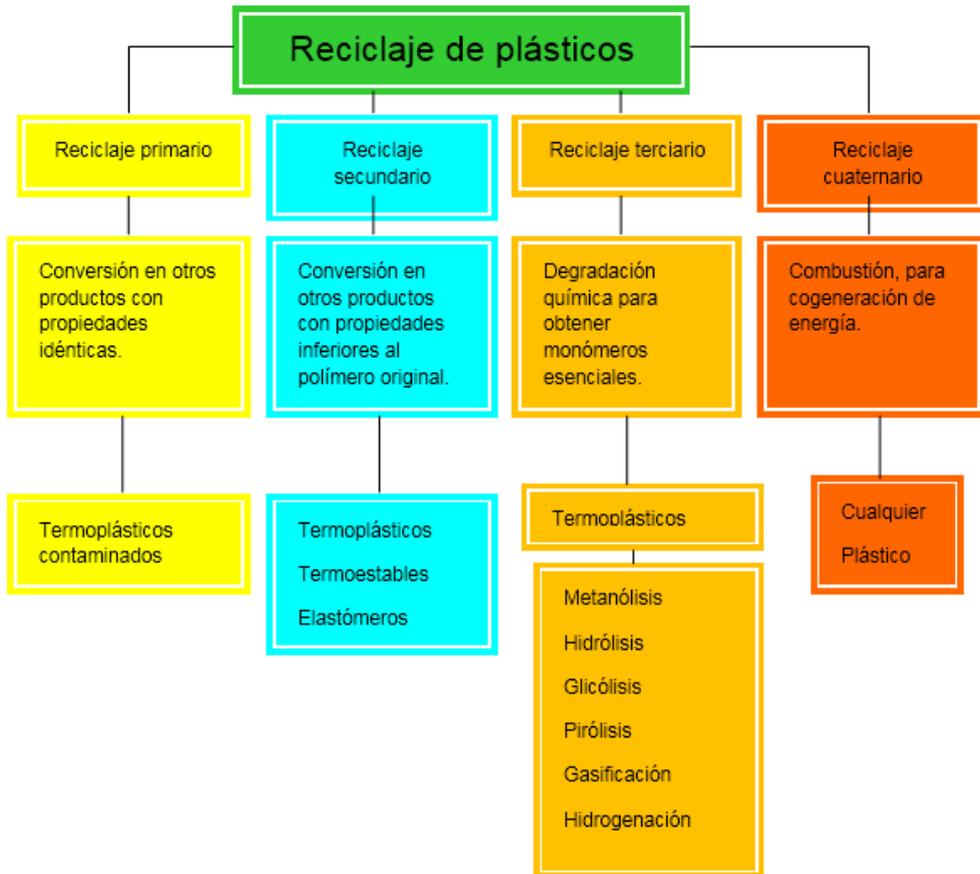
Reciclaje Químico		
Técnica	Temperatura [°C]	Presión [kPa]
Gasificación	999	600
Glicólisis	198 – 300	101.1
Hidrogenación	200- 700	300- 600
Hidrólisis	90- 300	150 - 220
Metanólisis	220 - 260	340- 600
Pirólisis	400- 800	200- 300

Ref. Elaboración propia



Reciclaje cuaternario

El reciclaje cuaternario consiste en la incineración, se define como la reducción de residuos de combustión a residuos inertes mediante una reacción a temperatura crítica, reduciendo el peso y volumen de los residuos en un 80 o 90%. El objetivo principal de este tipo de reciclaje es la recuperación o cogeneración de energía, a partir de los residuos de combustión. En la **figura 9** se presenta un diagrama general para el reciclaje de los plásticos por tipo de reciclaje.



**Figura 9** Esquema general del reciclaje para plásticos



### 1.3.1 Reciclaje del PET

En la actualidad existe una gran variedad de programas a nivel mundial que permiten la recuperación de materiales post-consumo de PET, la finalidad es reciclar y evitar una disposición inadecuada de los mismos, así como daños al medio ambiente.

Aunque a nivel mundial el PET ocupa el número 5 en la producción mundial de termoplásticos (1-PP, 2-PDAD, 3-PDBD, 4-PVC), el PET es el termoplástico que presenta mayores aptitudes para el reciclaje (Europe, 2017).

Del total de los 30 países que integran la Unión Europea, se estima que el porcentaje de PET que se recicla anualmente alcanza un 57% por cada país, lo que representa un promedio de 1.74 millones de toneladas. Por otra parte, en Estados Unidos de América se reciclan alrededor de 54,431.84 toneladas de PET, representando un 42% del PET producido (Carvajal, 2016).

### 1.3.2 Reciclaje de PET en México

En México el tema de reciclaje comenzó sus primeros pasos en la década de los años ochenta, cuando surge la necesidad de crear conciencia en la sociedad y el sector industrial por preservar el medio ambiente con el reciclaje de materiales sólidos de desecho, como lo son los diferentes tipos de metales, vidrio, papel, cartón y algunos plásticos dentro de los cuales se encuentra el PET, con estas recientes medidas se comenzó a tomar en cuenta el reciclaje como un medio para preservar el medio ambiente y a su vez una nueva forma de crear ingresos en varios sectores de la sociedad.

Pero es hasta el año 2002 en el marco de la cruzada “Por un México limpio” cuando se crea la asociación ECOCE (Ecología y Compromiso Empresarial) y tomando como base el sistema de gestión de residuos de Europa llamado “ECOEMBALAJES”, se pone en marcha el “Plan Nacional Voluntario de Manejo de los Residuos de Envases de PET” con la cooperación conjunta entre el gobierno, sociedad e industria. Este plan consistió en fomentar el reciclaje del



PET e incentivar al sector privado para establecer plantas de reciclaje y sistemas de manejo integral de residuos.

Actualmente en México, la demanda por consumo de PET es de casi 800 mil toneladas al año, con un crecimiento anual del 7.5% (Huerta, 2017).

A pesar de la gran cantidad de desecho de PET post consumo las acciones emprendidas de responsabilidad social entre gobierno, industria y sociedad, propiciaron que México se consolide como el país líder de América en la recuperación de residuos de envases de PET, dato dado a conocer por ECOCE, asociación civil ambiental sin fines de lucro, creada y auspiciada por la industria de bebidas y alimentos, la cual revela que en 2016 se reciclaron el 60.3% de estos envases, por encima de países como Brasil, con 42%; Estados Unidos, con 31% y la Unión Europea con 25% en promedio (ECOCE, 2016). Por consiguiente, ECOCE planea incrementar para el año 2017 el porcentaje de PET reciclado a un 70% a nivel nacional.

### 1.4 Degradación del PET.

#### 1.4.1 Depolimerización.

La depolimerización o despolimerización es la reacción contraria a la polimerización, en este tipo de reacción se trata de separar o romper las cadenas de un polímero para obtener los monómeros que lo componen. Este tipo de reacción se utiliza para la transformación química de materiales reciclados por polímeros, entre los cuales tenemos al PET, las poliamidas y los poliuretanos, adicionando un catalizador a condiciones de temperatura debajo de 400°C, la eficiencia de la reacción depende de la concentración de reactivos y la naturaleza del catalizador (Chulca & Chompol, 2011).

Para el caso práctico de esta investigación se llevará a cabo una reacción de depolimerización del PET, por medio de una reacción de glicólisis, e hidrólisis, estas técnicas son las más utilizadas a nivel laboratorio para la depolimerización del PET.



### 1.4.2 Glicólisis

Es la técnica para realizar la depolimerización del PET, ocurre mediante la transesterificación entre el grupo éster del PET y un diol, generalmente monoetilenglicol (MEG) o etilenglicol (EG), aunque en ocasiones puede utilizarse dietilenglicol, propilenglicol o dipropilenglicol (Rogers & Long, 2003). La reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 180 y 240 °C y con altas presiones, dependiendo del procedimiento a seguir, el tiempo de reacción depende de la naturaleza del catalizador, aunque cabe resaltar que sin el efecto de un catalizador la reacción toma periodos muy largos y en ocasiones los rendimientos son muy bajos, por lo que se sugiere un tiempo de reacción de 2 a 8 horas a nivel laboratorio y una extensión a 12 horas a nivel industrial. Los productos de la reacción de glicólisis son: oligómeros, dímeros, monómeros y dioles con grupos funcionales hidroxilo, la presencia de un catalizador favorece la reacción de depolimerización del PET.

En la reacción de glicólisis para la presente investigación, se pone en contacto el PET con EG en presencia de un catalizador que ocasiona que las cadenas del polímero del PET se rompan, el EG actúa como agente nucleófilo atacando el carbono del grupo éster del PET, el cual toma la característica de agente parcialmente positivo debido a la presencia del catalizador; si la cantidad de EG se utiliza en concentraciones bajas, los puntos de ataque nucleófilo serán mínimos a diferencia de usar la proporción de EG en exceso. El producto principal de la reacción de glicólisis es el monómero de BHET de acuerdo con la reacción 1 que posteriormente puede ser utilizado para la síntesis del TPA.



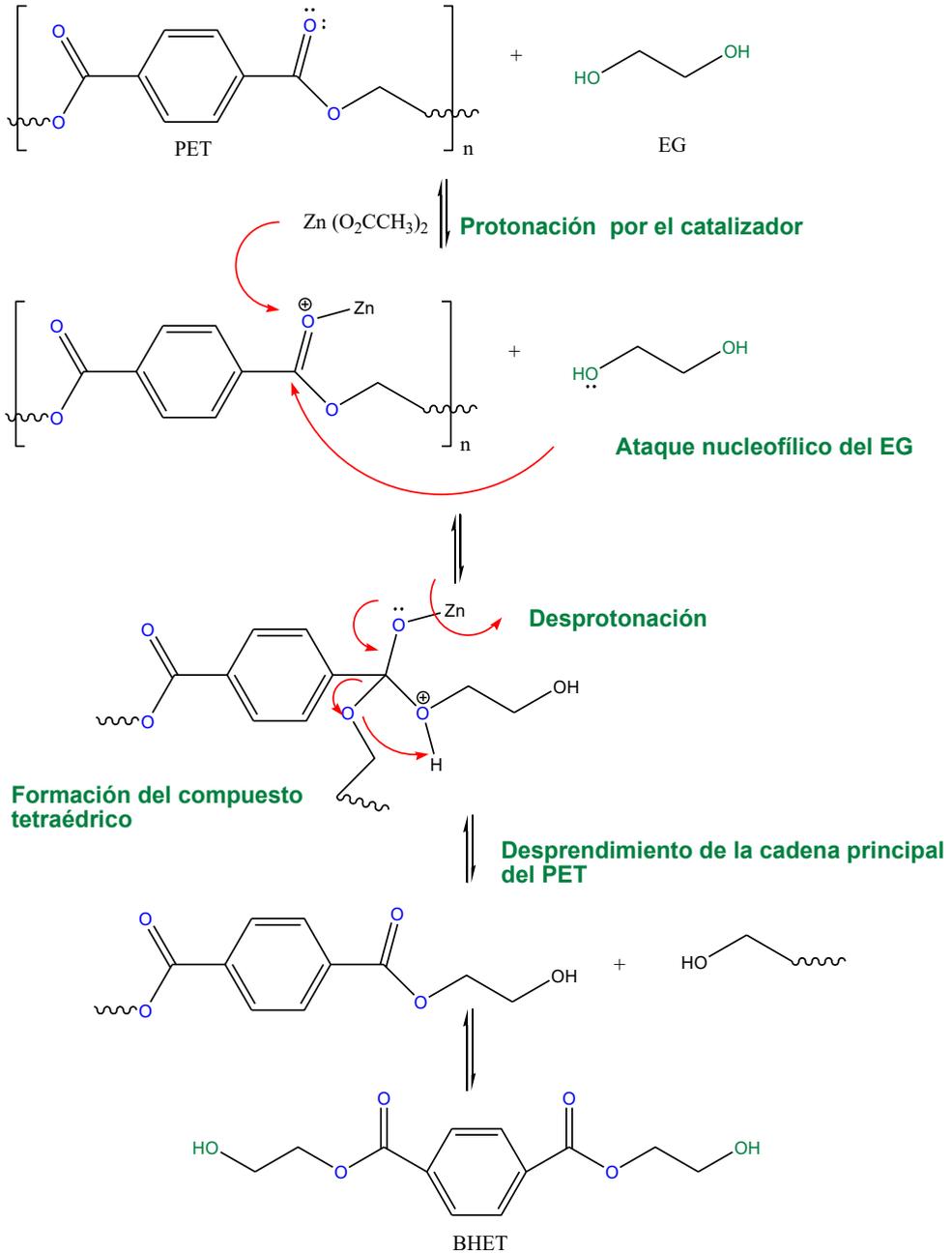
Respecto al rendimiento de reacción, en trabajos similares se ha reportado un rendimiento de 80 a 90% (Reséndiz & Monje, 2012), dependiendo de las condiciones de reacción y en gran medida a la naturaleza del catalizador  $(CH_3 COO)_2 Zn \cdot H_2O$  (acetato de zinc) sin dejar de lado que existen algunos otros como, sales de titanio y estaño.



El mecanismo de reacción por glicólisis del PET con EG y presencia de un catalizador se muestra en la **figura 10**.

El catión en el acetato de zinc interactúa con el oxígeno que forma el doble enlace en el grupo carbonilo del PET, esto provoca que el carbón del grupo carbonilo se vuelva más electronegativo causando que el par de electrones libres del grupo OH del EG inicia la reacción al realizar el ataque nucleofílico al grupo carbonilo del éster del PET. El grupo OH del EG forma un enlace con el carbón del grupo carbonilo del PET formando el compuesto tetraédrico. Posteriormente ocurre la desprotonación ocasionando un reajuste de electrones y el rompimiento de la cadena principal del PET.





**Figura 10** Mecanismo de reacción para de glicólisis del PET



### 1.4.3 Hidrólisis

La hidrólisis es una de las técnicas de mayor campo de aplicación para el proceso de depolimerización del PET, la finalidad de esta técnica es obtener ácido tereftálico y otros oligómeros como subproductos, entre ellos: etilenglicol, acetaldehído y etileno (Brietlingen, 2003). La reacción ocurre al adicionar agua en un medio ácido, alcalino o neutro, en comparación con la reacción de glicólisis la reacción de hidrólisis es más lenta ya que entre los dos agentes para llevar a cabo la depolimerización del PET (agua y EG) el agua es el nucleófilo más débil, aunque se ha manejado temperaturas y presiones altas al momento de realizar una hidrólisis, se ha demostrado que al usar condiciones bajas de presión y temperatura (25 a 100 °C a presión atmosférica) se obtienen altos rendimientos de reacción utilizando una hidrólisis básica o ácida.

#### *Hidrólisis ácida*

La hidrólisis ácida implica el uso de ácidos inorgánicos como son  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , en este tipo de reacción la depolimerización del PET ocurre en un medio ácido de pH de 2 a 6. Se puede trabajar con temperaturas y presiones relativamente bajas (25 a 100°C a 1 atm) con un rendimiento de reacción de 90% en tiempos cortos de media y una hora. Sin embargo, cuando la hidrólisis ácida se utiliza a nivel industrial utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , para fines económicos no es recomendable utilizar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puro ya que los costos de producción en materias primas se incrementan, por lo que, se ha optado por trabajar con soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no concentradas ocasionando que los tiempos de reacción se incrementen hasta un periodo de 8 horas, además la temperatura de reacción se incrementa hasta 150 °C con presiones superiores (Aguado & Serrano, 1999).

En la hidrólisis ácida cuando reacciona el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el PET a las condiciones de reacción adecuadas el producto de reacción obtenido es una solución que contiene TPA y EG, el cual posteriormente se introduce en una solución acuosa de hidróxido de sodio para neutralizar el TPA, posteriormente la mezcla se deja enfriar para adicionar una base, para dejar el pH entre 10 y 11. El resultado es TPA en forma de sal de sodio, además de otras impurezas como







### *Hidrólisis neutra.*

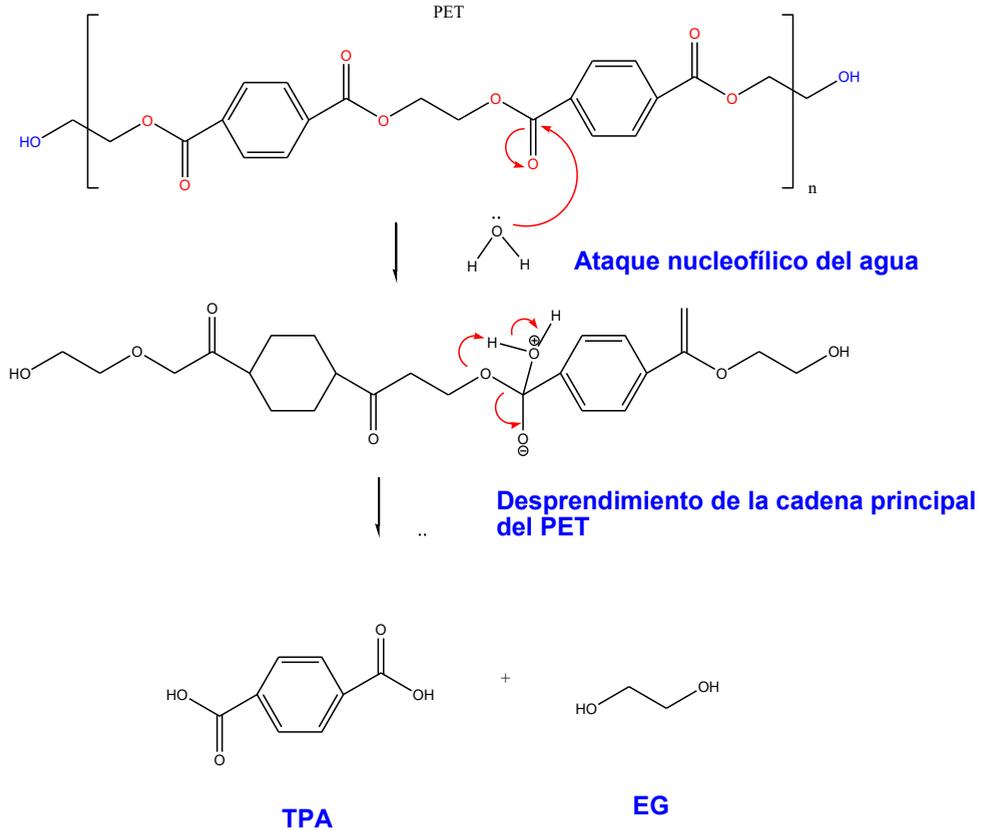
Esta técnica de depolimerización de PET se desarrolla por el contacto de agua o vapor de agua con PET, las condiciones de reacción se producen en un rango de temperatura de 200 a 300 °C y presiones de 1 a 4 MPa, bajo una relación PET: Agua de 1:12 en peso (Paszun & Spychaj, 1997).

La ventaja principal de una hidrólisis neutra radica en que no es necesario utilizar sustancias corrosivas (ácidos, disolventes, etc.) que dañen o alteren el equipo de proceso, otra ventaja es que se evita la formación de grandes sustancias inorgánicas que son difíciles de eliminar. Además de que a nivel industrial este procedimiento no genera aguas residuales con sustancias tóxicas, por lo tanto, la hidrólisis neutra es considerada una técnica de depolimerización amigable con el medio ambiente (Kosmidis, Karayannidis, & Achilias, 2001).

Sin embargo, la gran desventaja de una hidrólisis neutra radica en que el producto de reacción final el TPA es de baja pureza, en comparación con la hidrólisis ácida y básica, esto debido a la ausencia de un medio ácido o catalizador que aumente la eficiencia de reacción. Por lo que no es una técnica empleada a nivel industrial. En **la figura 12** se presenta el mecanismo de reacción propuesto para la hidrólisis neutra del PET.

El mecanismo de reacción inicia por el ataque nucleofílico del agua sobre el carbón del carbonilo del grupo éster del PET, la molécula de agua se une al carbón del grupo carbonilo, los electrones del doble enlace se mueven hacia el oxígeno formando el compuesto intermediario tetraédrico, lo que ocasiona el rompimiento de la cadena principal del PET. El grupo saliente que contiene electrones libres en el oxígeno realiza la desprotonación de la molécula de agua y neutraliza su carga, se realiza la regeneración del carbonilo y se forma la molécula del TPA.





**Figura 12** Mecanismo de reacción hidrólisis neutra

### *Hidrólisis alcalina o básica*

La técnica de hidrólisis básica es el procedimiento más empleado a nivel laboratorio e industrial para la depolimerización del PET, el proceso se realiza al hacer reaccionar PET en un medio alcalino, usualmente una solución de NaOH o KOH en una concentración de 4 a 20% en peso.

Como se puede observar en la **figura 13** los productos de reacción son los monómeros del PET, EG y la sal de tereftalato disódico (TPA- $\text{Na}_2$ ), la obtención de TPA puro se obtiene al realizar una neutralización de la mezcla de TPA- $\text{Na}_2$  con un ácido mineral fuerte, por ejemplo, HCl o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Posteriormente, se procede a la





cristalización del TPA puro, el EG producto de la reacción de hidrólisis es recuperado por medio de destilación ( Schwarzenberger & Knüsel , 2009). Por lo tanto, el tiempo de reacción dependerá de la calidad del PET, en algunos casos la reacción puede tolerar PET altamente contaminado como PET de cinta de grabación, PET de película fotográfica, PET de diversos colores, PET de película para rayos X. Con materia prima de estas características la reacción puede efectuarse con un tiempo de entre 3 y 8 horas, a temperaturas de 200 a 250 °C, bajo un rango de presión de 1.4 a 2 MPa.

La ventaja de este tipo de hidrólisis radica en que el proceso es relativamente sencillo a nivel laboratorio, con una proyección a nivel industrial bajo condiciones similares, obteniéndose mejores resultados por la eficiencia de los equipos industriales, además los costos de producción por hidrólisis básica son menores a diferencia de una hidrólisis ácida y una metanólisis.

El mecanismo de reacción para la hidrólisis básica se presenta en la **figura 13** donde el grupo OH realiza el ataque nucleofílico al carbón del grupo carbonilo del PET, esto se debe a que el carbón es más electronegativo y por tanto atrae el par de electrones del grupo OH, provocando la ruptura del doble enlace del oxígeno. Con esto se forma un intermediario tetraédrico que reacomoda los electrones libres para forman el grupo saliente O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-R que servirá como base para la desprotonación del ácido carboxílico y formar el EG como subproducto, ahora el oxígeno con pares libres atrae al protón sodio para formar la sal de tereftalato disódico, que será neutralizada en presencia de ácido sulfúrico y así obtener TPA.



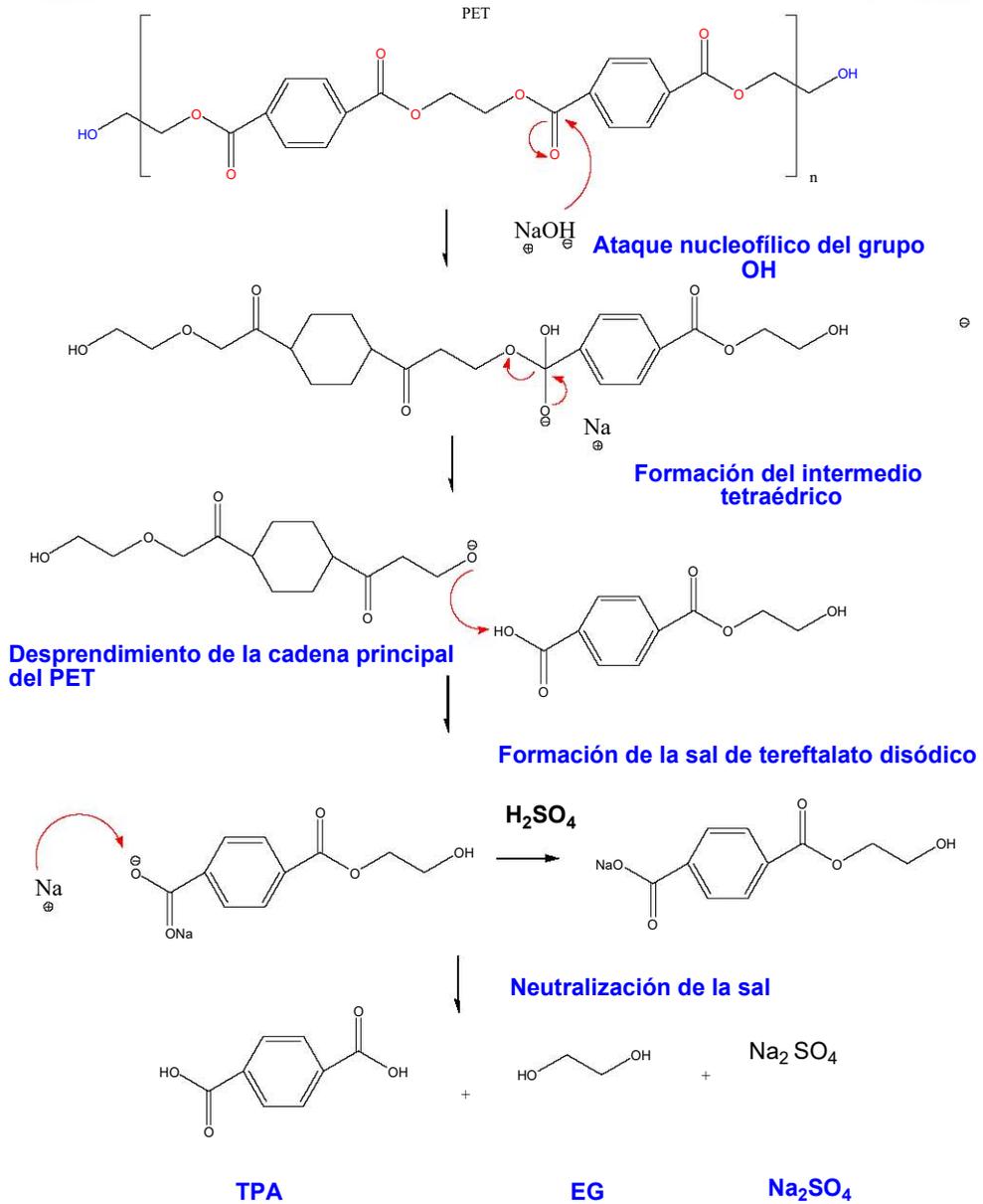


Figura 13 Hidrólisis básica del PET



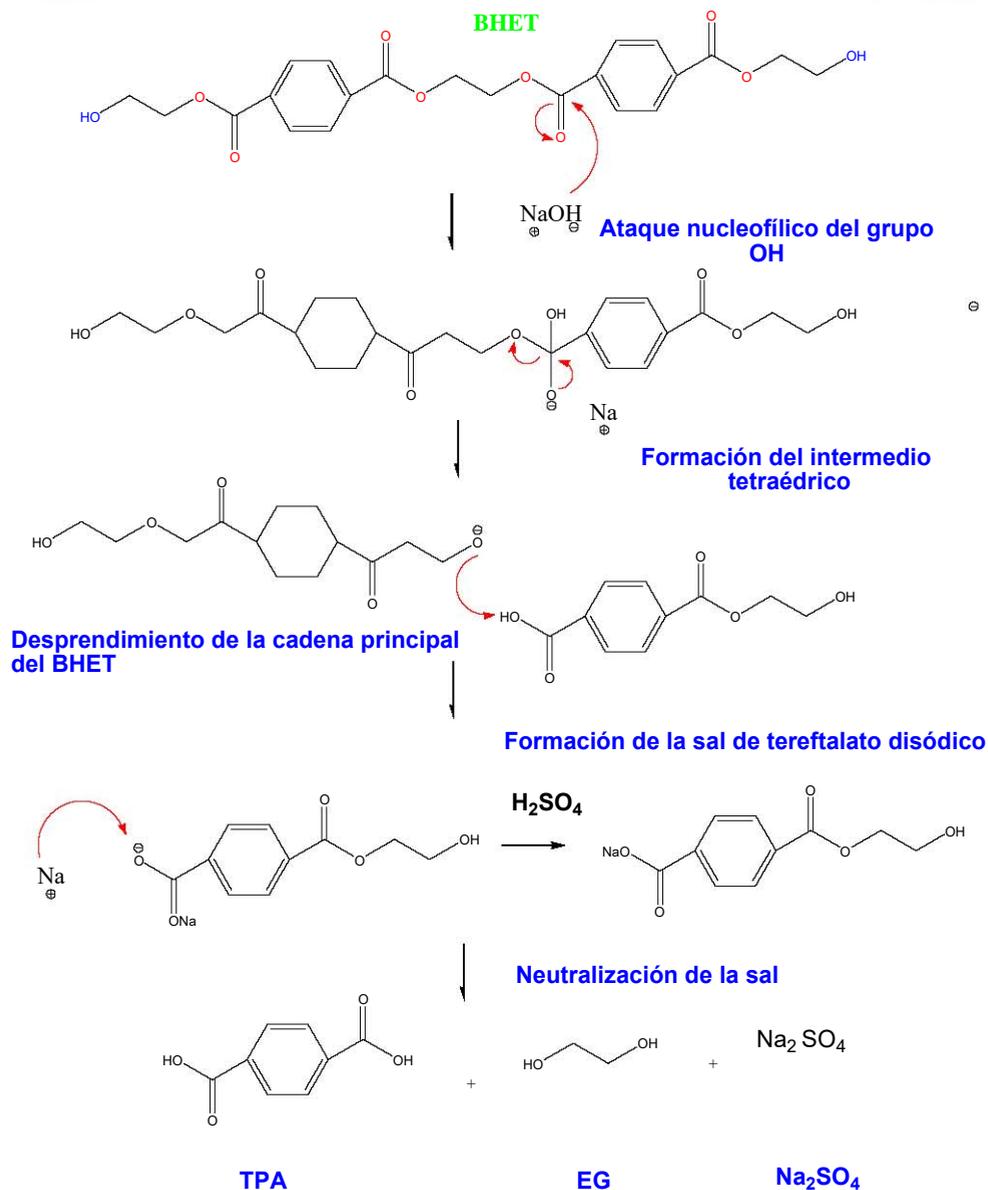


### *Hidrólisis básica del BHET*

Una alternativa para la hidrólisis directa del PET es realizar la hidrólisis del BHET, producto que obtenemos en la reacción de glicólisis del PET, en esta reacción las condiciones de reacción son similares con la reacción de hidrólisis del PET, teniendo la gran ventaja de modificar la temperatura de reacción en un intervalo menor de 90 a 100 °C sin afectar los rendimientos de reacción, resultando muy práctica esta técnica para trabajar a nivel laboratorio (Elizalde, 2016).

En la **figura 14** se observar el mecanismo de reacción propuesto para la hidrólisis básica del BHET, este mecanismo de reacción es similar al propuesto en la hidrólisis básica, salvo que se parte del BHET en lugar del PET, en la que el grupo OH realiza el ataque nucleofílico al carbono del grupo éster, ocasionando la ruptura del doble enlace del oxígeno para formar el intermediario tetraédrico y formar el grupo saliente (EG), posteriormente se realiza la desprotonación y regeneración del carbonilo para formar la sal de tereftalato disódico y formar el TPA.





**Figura 14** Reacción de hidrólisis del BHET



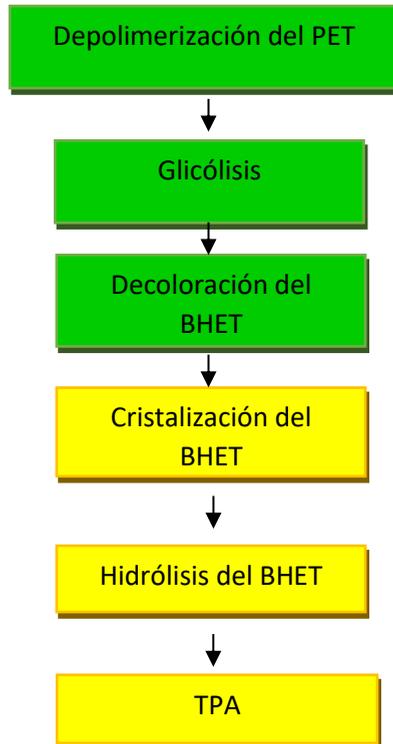
CAPÍTULO  
2

METODOLOGÍA



## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describe la metodología y materiales utilizados en el desarrollo experimental. En la **figura 15** se presenta un diagrama general del proceso para la depolimerización del PET hasta la obtención de TPA.



**Figura 15** Proceso completo para decoloración del TPA

### 2.1 Depolimerización del PET.

En la parte experimental se realizó la degradación química del PET, las reacciones de depolimerización empleadas son; glicólisis e



hidrólisis. A continuación, se menciona en qué consistió cada una de estas etapas.

### 2.1.1 Glicólisis

Para la primera etapa en la reacción de glicólisis se utilizaron botellas de desecho de PET de color verde.

#### Procedimiento

Se llevó a cabo una reacción de glicólisis, con el fin de obtener uno de los monómeros principales que conforma el PET, el BHET.

El primer paso consistió en lavar las botellas con agua y detergente con el fin de eliminar algunos residuos como polvo y otros contaminantes sólidos, se retiraron las etiquetas adheridas a las botellas y la parte de la taparrosca ya que ésta corresponde a otro material, el polipropileno (PP). Una vez que se lavaron las botellas, se secaron y cortaron en pequeños trozos de aproximadamente 0.5 a 1cm de largo, en la **figura16**. Se puede observar como quedaron los trozos de PET después de esta etapa.

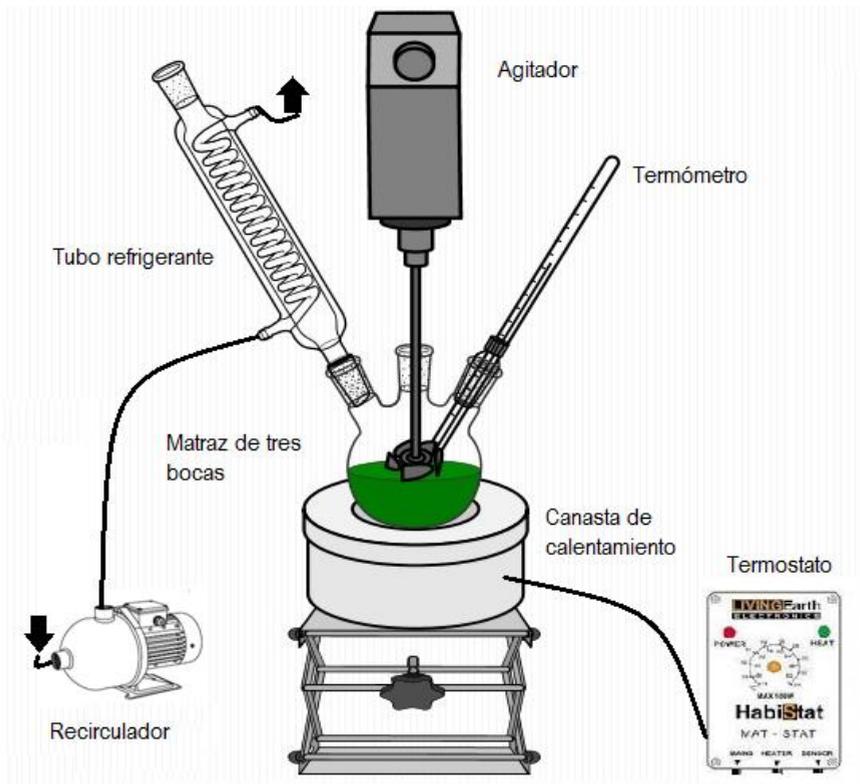


**Figura 16** Trozos de PET



El segundo paso consistió en cargar los reactivos a un matraz de tres bocas. Por ejemplo, en el caso de la reacción 1 se pesaron 47.7 g de PET, se agregaron 100 ml de EG y por último se agregó el catalizador  $Zn(O_2CCH_3)_2$  en proporción 0.1% en peso con relación al PET.

El tercer paso fue preparar el sistema de reacción el cual se puede ver en la **figura 17**.



**Figura 17** Esquema para depolimerización del PET

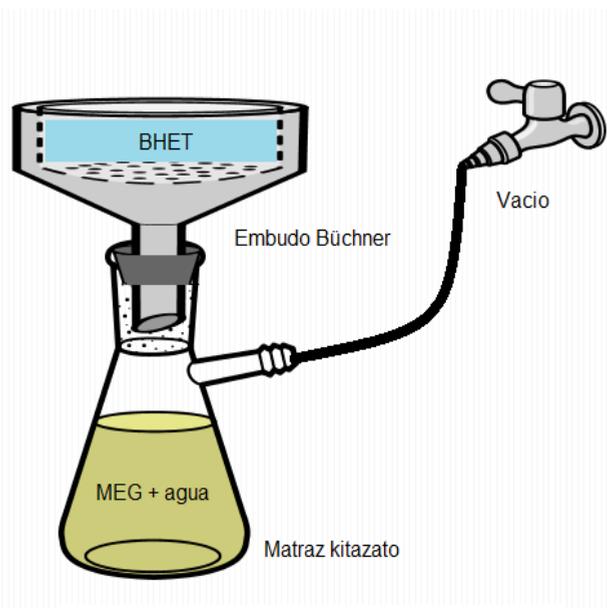
El cuarto paso se llevó a cabo la reacción de glicolisis, las condiciones a las cuales se llevó a cabo la reacción 1 fueron a una



temperatura de reacción de 198 °C, un tiempo de reacción de 3 horas y media a presión atmosférica.

El quinto paso, consistió en realizar el lavado del producto de la reacción de glicólisis con agua destilada, con el fin de remover el EG del BHET, para esto se utilizaron 300 mL de agua destilada a 80°C y se consideró que el producto de reacción de glicólisis se mantuviera entre 150 y 165°C.

El sexto paso consistió en la cristalización, en la cual se agregó en un vaso de precipitado de 1 L el producto obtenido del lavado en la reacción de glicólisis, para posteriormente colocar el vaso en una charola con hielo, de esta manera se obtuvo cristales de BHET en aproximadamente 2.5 horas. Finalmente, se filtraron los cristales de BHET para separar la fase líquida (agua-EG) y la fase sólida correspondiente al BHET, el sistema empleado se muestra en la **figura 18**.



**Figura 18** Sistema para filtración



En el séptimo paso se realizó el secado del BHET, el procedimiento se realizó utilizando una estufa o mufla a una temperatura de 75 °C durante un tiempo de 8 horas.

En el último paso se llevó la molienda del BHET con mortero.

### 2.1.2 Hidrólisis alcalina del BHET

En la segunda etapa se realizó una reacción de hidrólisis al BHET.

#### Procedimiento

El primer paso consistió en preparar y cargar los reactivos para la reacción: 30 g de BHET, 70 mL de agua destilada y 14.1 g de NaOH como agente catalizador.

En el segundo paso se llevó a cabo la reacción de hidrólisis en un tiempo de 3 horas a una temperatura de 94°C a presión atmosférica. El sistema para la reacción es similar al empleado en la reacción de glicólisis **figura 17**.

Se realizó el cálculo para realizar la neutralización de NaOH empleado para la reacción, se ocuparon 32.2 mL de HCl para neutralizar 14.1 g de NaOH, el HCl se diluye en 300 mL de agua destilada. Después, se realizó el lavado de la mezcla de reacción.

En el cuarto paso se realizó la cristalización del TPA.

El quinto paso consistió en filtrar los cristales de TPA y la mezcla generada por el lavado anterior. En la parte final de este procedimiento se realizó el secado y molienda del TPA.

### 2.1.3 Decoloración del BHET.

El PET verde presenta una mezcla de pigmentos amarillo y azul, se observa que después de realizar una reacción de glicólisis e hidrólisis al PET, únicamente se extrae una porción de pigmento de color amarillo en el BHET y TPA, dejando ambos con una tonalidad azul.



Por lo anterior, se aplicó un procedimiento adicional a la reacción de glicólisis con la finalidad de extraer el pigmento azul y el resto de pigmento amarillo sobrante en el BHET y TPA.

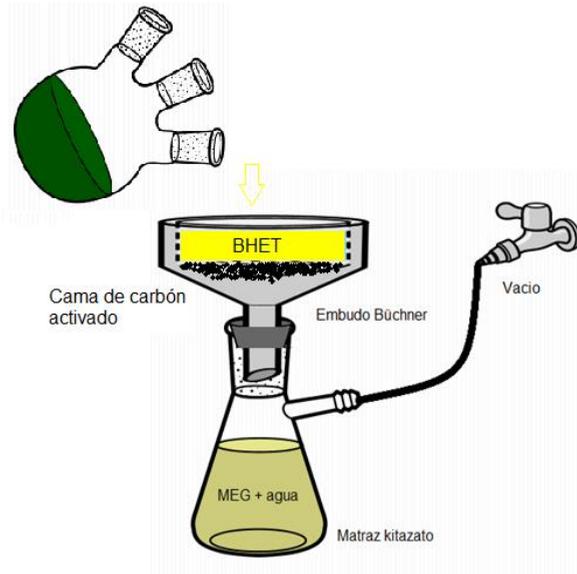
### Procedimiento

Se utilizó carbón activado como medio para la extracción del colorante y pigmentos, se consideró tres formas para llevar a cabo la extracción:

El primer método, consistió en agregar carbón activado antes de iniciar la reacción de glicólisis, para este primer método, se agregó 5g de carbón activado junto con los reactivos requeridos para llevar a cabo la reacción de glicólisis. Sin embargo, este método no resulto eficiente para extraer los pigmentos.

El segundo método, consistió en filtrar la mezcla que se obtiene en la reacción de glicólisis sobre una cama de carbón activado, la cantidad de carbón colocada fue de 1 a 5 % con respecto a la cantidad de PET. Cuando termino la filtración sobre carbón activado entonces se continua con los pasos subsecuentes del proceso de glicólisis descrito con anterioridad. En la **figura 19** se observa el sistema empleado para filtrar la mezcla de glicólisis sobre carbón activado.

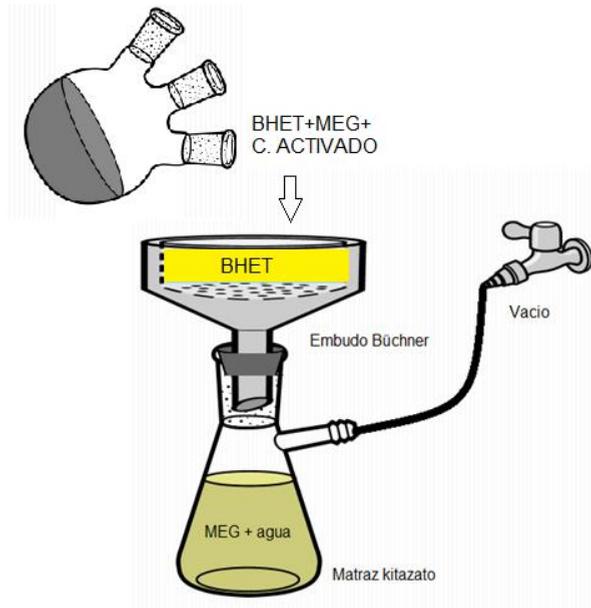




**Figura 19** Filtración sobre carbón activado

El tercer método consistió en agregar carbón activado cuando la reacción de glicólisis está por terminar, se agregó una parte proporcional de carbón activado (de 1 a 5%) con respecto al peso de PET.

El proceso de glicólisis es el mismo desde el paso 1 al 8 con la diferencia, que al término del paso 4, vamos a agregar carbón activado a la mezcla obtenida en la reacción de glicólisis, en la **figura 20** podemos observar el sistema que vamos a emplear para esta filtración. Después de agregar el carbón activado la reacción se mezcló por 10 minutos a una temperatura de 198°C. Al finalizar se dejó enfriar hasta la temperatura de 170°C. Al terminar este paso se filtra la mezcla de reacción.



**Figura 20** Tercer método de extracción de pigmento

Para llevar a cabo este método se realizó un precalentamiento al embudo Buchner a una temperatura de 120°C, esto para que al momento de filtrar el BHET, éste no se enfríe y por consiguiente solidifique, generando que la filtración no se interrumpa. Al finalizar la filtración con el carbón activado, se continúa con el proceso completo empleado en la reacción de glicólisis mencionado anteriormente.

#### 2.1.4 Decoloración del TPA

Una vez que se logró extraer el colorante y pigmento azul al BHET, ahora se procede a eliminar el colorante amarillo, el procedimiento a seguir es realizar la etapa de hidrólisis del BHET.

En esta etapa no se usó un agente externo para remover el colorante y pigmento amarillo, considerando que el medio alcalino en el que se produce la reacción de hidrólisis removerá dicho colorante.





Se siguió la metodología empleada en la primera reacción de hidrólisis desde los pasos 1 al 6. Las condiciones de reacción fueron las mismas para este proceso,  $T=94^{\circ}\text{C}$  y  $P=$  atmosférica, el tiempo para cada reacción fue de 3.5 horas.

Se realizó los cálculos pertinentes para el lavado con la solución de HCl, considerando la cantidad de sosa presente en la reacción.

Cuando el TPA se secó completamente se realizó un nuevo lavado con acetona, esto con la finalidad de remover algunas impurezas como cenizas o polvo que quedaron en el proceso de secado. Al terminar con este proceso, se realizó la caracterización del TPA.

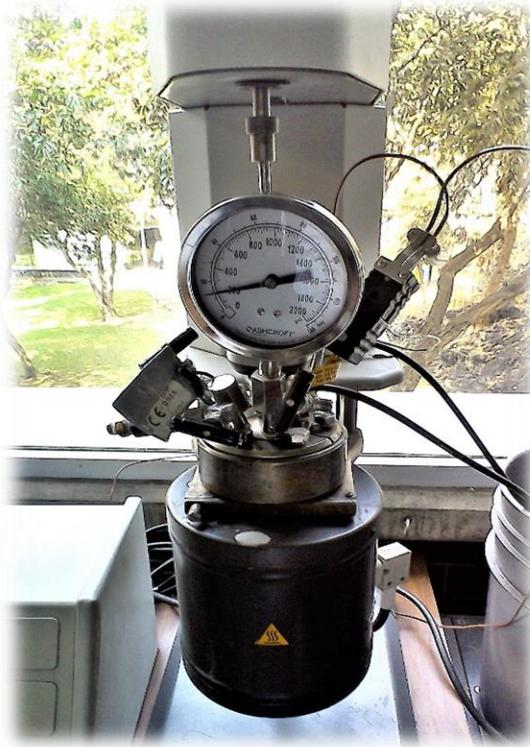
### 2.1.5 Hidrólisis Neutra.

Con la finalidad de realizar la decoloración del TPA a condiciones de presión y temperatura diferentes, se llevó a cabo una serie de reacciones modificando estos parámetros.

La reacción se realizó en un reactor Parr como el que se muestra en la **figura 21** en un rango de temperatura de  $200 - 205^{\circ}\text{C}$  y una presión máxima de 1378.9 Kpa.

La reacción se preparó adicionando 30 g de BHET, con 70 mL de agua, y se utilizó  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ , como catalizador.





**Figura 21** Reactor marca PARR de 450 mL

### 2.1.6 Caracterización del BHET y TPA

La caracterización de los productos de las reacciones de glicólisis (BHET) e hidrólisis (TPA) se realizó por análisis de espectrometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) y un análisis cualitativo por cromatografía de gases (CG).

Equipo: Espectrofotómetro de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia IR es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material de estudio.





El fundamento de la técnica FTIR se basa en la vibración y rotación de las moléculas al absorber la radiación electromagnética debido a que los enlaces químicos de las moléculas tienen movimientos vibracionales, con frecuencias naturales dentro del rango del infrarrojo de 10 a 12500  $\text{cm}^{-1}$ , pero solo serán visibles en el infrarrojo aquellas vibraciones que conlleven una variación periódica del momento dipolar de la molécula.

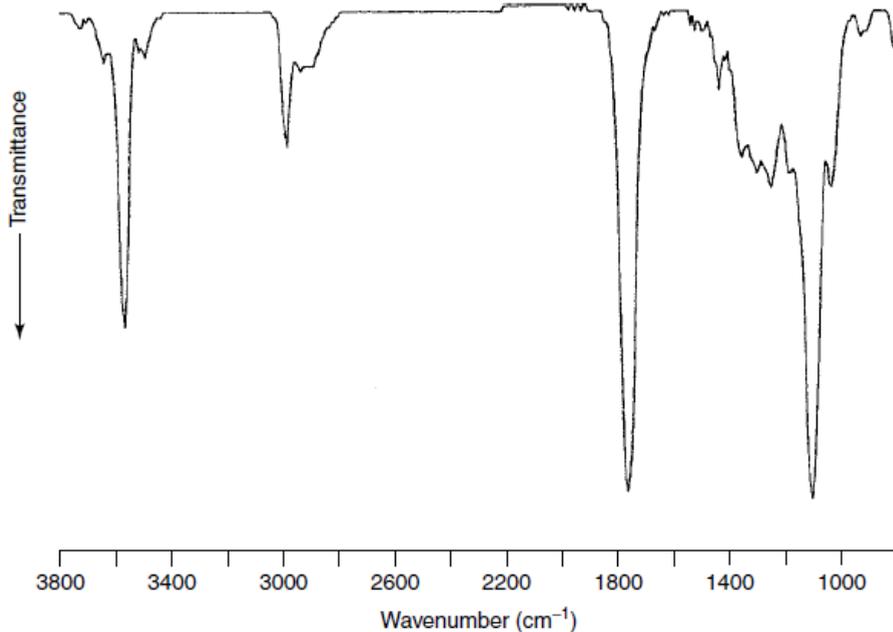
El espectro vibracional de una molécula se considera como su “huella dactilar” para identificar compuestos desconocidos. Generalmente, un equipo FTIR arroja espectros para líquidos y sólidos donde se representan bandas anchas en los intervalos de frecuencias permitidos, generalmente se representa el % de transmitancia (T) o bien la absorbancia (%), contra el número de ondas expresado en ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( $1/\lambda$ ), la mayoría de los equipos presenta un espectro con el número de onda decreciente, de izquierda a derecha.

El espectro IR se puede dividir en tres regiones: la región que corresponde al infrarrojo lejano ( $<400 \text{ cm}^{-1}$ ), la región media ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) y la región cercana ( $13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ). La región media es la más utilizada en la industria.

### Región media de IR

El espectro de infrarrojo medio ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) se divide aproximadamente en cuatro regiones y la naturaleza del grupo funcional puede ser determinada en la frecuencia en la que se encuentre, las regiones se clasifican como se indica a continuación: región de estiramiento X-H ( $4000- 2500 \text{ cm}^{-1}$ ), región de enlace triple ( $2500-2000 \text{ cm}^{-1}$ ), la región de doble enlace ( $2000-1500 \text{ cm}^{-1}$ ) y la región de huella dactilar ( $1500-600 \text{ cm}^{-1}$ ). En la **figura 22** se presenta a manera de ejemplo el espectro de infrarrojo del ácido láctico por transmitancia





**Figura 22** Espectro IR del ácido láctico. From Stuart, B., *Biological Applications of Infrared Spectroscopy*, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 1997.

### Análisis espectral

Las bandas de estiramiento C-H de los compuestos alifáticos se producen en el intervalo de 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$ . Si el enlace C-H es adyacente a un doble enlace o anillo aromático, el número de onda de estiramiento de C-H aumenta y absorbe entre 3100 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Las absorciones de estiramiento de triple enlace se encuentran en la región de 2500-2000  $\text{cm}^{-1}$  debido a la fuerza de los enlaces. Los enlaces  $\text{C}\equiv\text{C}$  absorben entre 2300 y 2050  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que el grupo nitrilo ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) ocurre entre 2300 y 2200  $\text{cm}^{-1}$ . Estos grupos pueden distinguirse ya que el estiramiento  $\text{C}\equiv\text{C}$  es normalmente muy débil, mientras que el estiramiento  $\text{C}\equiv\text{N}$  es de intensidad media (Stuart, 2004).

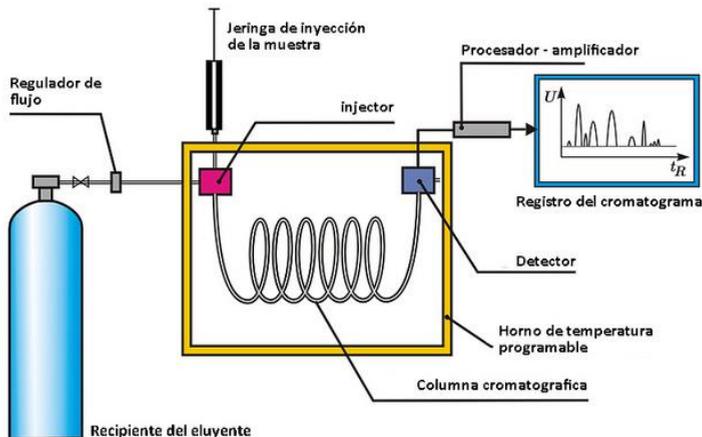


Equipo: Cromatógrafo de gas liquida CG

La cromatografía de gas liquida es una técnica de separación física de una mezcla volátil para su posterior identificación y cuantificación. Su principio radica en separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes, al ser separados los componentes son distribuidos en dos fases: la primera, una fase estacionaria (sólido adsorbente), la segunda, una fase móvil generalmente un gas, la cual no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

La mezcla de soluto a separar, una vez volatilizada, se hace pasar a través de un tubo largo y estrecho (columna) con la ayuda de un gas portador inerte, basándose la separación en la distinta velocidad de los solutos a su paso por la columna, los cuales van llegando a continuación al sistema de detección. Las señales del detector se registran adecuadamente, obteniéndose una serie de picos que constituyen el cromatograma.

La posición de los picos (tiempo de retención) se utiliza con fines cualitativos, mientras que el tamaño de los mismos se relaciona con la concentración de los solutos (Poole, 2012). En la **figura 23** se muestran los componentes esenciales para la cromatografía de gases



**Figura 23** Esquema general de un cromatógrafo de gases



### Aplicaciones CG

- Determinación del peso molecular de todas las sustancias que pueden volatilizarse por la posición del pico correspondiente a la masa patrón.
- Determinación de la fórmula molecular. Si el instrumento es de gran resolución bastará la determinación precisa de su masa molecular para poder atribuirle una fórmula empírica.
- Identificación de compuestos por su fragmentación patrón: la fragmentación de la mayor parte de las moléculas produce un gran número de picos que permiten la identificación de numerosos compuestos y el reconocimiento de ciertos grupos funcionales de ellos.

En la **figura 24** se muestra el CG y el FTIR utilizados para a caracterización del BHET y TPA.



**Figura 24** Equipo CG y FTIR

### Pureza del TPA

Para determinar el rendimiento real de la reacción de hidrólisis se determinó la cantidad de TPA presente en el producto final, para esto fue necesario determinar el número ácido del producto de interés. Posteriormente, se calculó el porcentaje de pureza, el procedimiento se realizó tal y como se describe en la Norma ASTM D4662-0315030 (ASTM, 1987).

Procedimiento para titulación.

- Preparación de las soluciones.

#### Indicador.

Se disuelve 1 g de fenolftaleína en 100 mL de piridina.

#### Solución de NaOH 0.5 N.

En un matraz de bola se pesaron 20 g de NaOH y se agregaron 500 mL de agua destilada, hervida y fría, para después agitar y lograr una perfecta disolución, aforando a 1 L.

- Valoración.

Se pesaron 4 g de  $C_8H_5KO_4$ , previamente calentado (2 h a 130 °C), se agregaron 50 mL de agua destilada, hervida y fría, se agitó hasta una perfecta disolución, se agregaron de 5 a 8 gotas de indicador de fenolftaleína y se tituló con la solución de NaOH 0.5 N.

- Identificación.

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL se pesaron de 0.3 a 0.4 g de ácido tereftálico y se disolvió con 20 mL de piridina, en el equipo ultrasónico. Posteriormente, se adicionaron 4 gotas de indicador de fenolftaleína al 1% en piridina y se titularon con la solución de NaOH 0.5 N.



# Resultados



## CAPÍTULO 3 RESULTADOS

### 3.1 Glicólisis.

La reacción de depolimerización del PET se llevó a cabo a una temperatura de reacción de  $T = 189\text{ }^{\circ}\text{C}$  bajo condiciones de presión atmosférica, al inicio de la reacción el PET y EG forman una mezcla heterogénea, a medida que la reacción avanza, el PET se va degradando y finaliza con su completa disolución.

La degradación química del PET se realiza siempre y cuando el PET esté libre de humedad, de lo contrario, la presencia de moléculas de agua ocasiona que la temperatura de reacción se alcance en un mayor tiempo.

Al finalizar la reacción de glicólisis se observó una fase líquida de color verde cristalino tal y como se puede ver en la **figura 25**.



**Figura 25** Reacción de glicólisis



Al finalizar el proceso completo de la reacción de glicólisis del PET de color verde, obtenemos como producto, un BHET con una tonalidad de color azul tal como se muestra en la **figura 26** donde se puede ver la tonalidad que adquiere el BHET después de haber sido secado.



**Figura 26** Granos de BHET color azul

Se realizó la hidrólisis del BHET para tratar de extraer el colorante por completo. Sin embargo, al terminar la etapa de hidrólisis, los cristales de TPA continuaron con una tonalidad azul.

La decoloración del BHET no fue satisfactoria, ya que éste funge como aglutinante para los pigmentos y colorantes, lo que otorga la característica a estos últimos de ser difícilmente separados del BHET. Una propiedad esencial que otorga el monómero a los pigmentos, es su gran poder adhesivo, por lo que, difícilmente los pigmentos y colorantes serán retirados por una depolimerización o acción de algún disolvente orgánico.





### 3.1.1 Decoloración del BHET

Se utilizó carbón activado como medio para la extracción del color, ya que este material posee la cualidad de ser altamente adsorbente, su alta eficiencia para adsorber compuestos orgánicos lo hace apto para la decoloración de sustancias líquidas.

El proceso de adsorción se debe a las fuerzas de atracción que ejercen los poros del carbón activado sobre moléculas apolares y de alto volumen molecular (hidrocarburos y pigmentos). Por lo tanto, el proceso se lleva a cabo en la superficie del carbón activado y mientras este tenga una mayor área superficial en cada uno de sus poros, la cinética de adsorción será más eficiente. Un poro adecuado para la adsorción tendrá un diámetro de entre una y cinco veces la molécula que se va a adsorber. Si se cumple esta condición, la capacidad de un carbón activado puede ser de entre el 20% y el 50% de su propio peso.

Elección del carbón activado.

Generalmente los polímeros contienen pigmentos y colorantes con moléculas relativamente grandes, Por lo tanto, se adsorben en poros grandes, lo que requiere el empleo de carbón activado con una mayor macroporosidad con diámetro de poro mayor de 50 nm.

El carbón activado a base de madera el cual es activado por un método químico es el más adecuado para la decoloración de sustancias.

A partir de la elección del carbón activado se eligió tres formas para decolorar el BHET los resultados se describen a continuación:

1) En este primer método se agregó el carbón activado antes de iniciar la reacción de glicólisis, transcurridas tres horas desde que se inició la reacción, no se observa la degradación del PET, ya que los



trozos no se disolvieron, por lo tanto, este procedimiento para la decoloración se descartó.

II) Al momento de realizar la filtración sobre la cama de carbón activado, podemos observar la fase líquida (EG-BHET) con un color amarillo claro, mientras que el pigmento y colorante azul fueron adsorbidos por el carbón activado. En la **figura 27** se puede ver en el fondo del matraz kitasato, la mezcla que corresponde al BHET y agua con una tonalidad de color amarilla, el pigmento de color azul fue adsorbido por el carbón activado, dejando solo el pigmento y colorantes de color amarillo en el BHE.



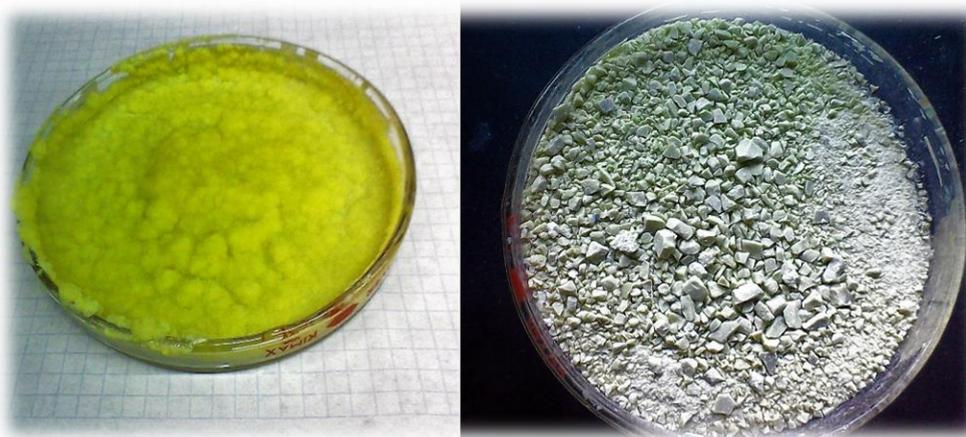
**Figura 27** BHET color amarillo

Al concluir esta etapa, se observó que la filtración sobre carbón activado removió el pigmento de color azul al BHET.

El producto final de este método es un BHET con un tono de color amarillo claro, el cual disminuyó paulatinamente al efectuarse el lavado, cristalización y secado del BHET. Tal como se muestra en la



**figura 28**, donde de lado izquierdo; está el BHET antes de someterse a secado, el cual presentó una coloración amarilla debido a que éste continúa con residuos de EG, de lado derecho se observa una muestra de BHET completamente seca donde la coloración en amarillo disminuye, pero no se elimina por completo.



**Figura 28** Aspecto final del BHET

Al finalizar la filtración con carbón activado, se continuó con el proceso completo empleado en la reacción de glicólisis.

III) Después de llevarse a cabo la reacción de glicólisis y observar la degradación del PET, se agregó el carbón activado y se mezcló por 10 minutos a una temperatura de 198 °C. Al finalizar se deja enfriar hasta la temperatura de 170 °C, como se muestra en la **figura 29**. Al terminar este paso se filtró la mezcla de reacción tal como se efectuó en (II).



**Figura 29** Reacción de glicólisis y filtración

Al finalizar la filtración del carbón activado, se continuó con el proceso para llevar a cabo la reacción de glicólisis. El resultado final, es la obtención de un BHET color amarillo, por lo cual este método también es adecuado para remover el pigmento y colorante azul al BHET.

Rendimientos de reacción.

La reacción 1 se realizó con PET transparente para comparar los resultados con los obtenidos utilizando PET de color verde, en el resto de las reacciones se utilizó PET de color verde, en las reacciones 3 y 6 la mezcla de reacción se filtró por una cama de carbón activado, con el resto, el carbón fue agregado a la mezcla de reacción.

De acuerdo a los valores mostrados para cada reacción se puede ver que el rendimiento para una reacción de glicólisis con PET



transparente es similar al rendimiento de reacción con PET de color verde, como se muestra en la **tabla 2**.

**Tabla 2** Resultados de la reacción de glicólisis

Glicolisis PET color verde			
Reacción.	PET [g]	BHET producido [g]	Rendimiento [%]
1	35.84	41.5	93
2	47.7	*****	*****
3	47	56.53	89.5
4	47.7	58.38	92.43
5	47	58.68	94.29
6	47.7	56.65	89.7
7	47.7	56.24	90.38
8	47	55.94	88.57
9	47.7	59.67	94.47
10	50	57.17	90.52

\*\*\*\*\* En la reacción 2 el PET no reaccionó con el EG ya que se utilizó el primer método para extraer el colorante, por lo cual, no hubo rendimiento en la reacción.

En la **tabla 3** se muestra el color final que adquirió el BHET después de cada reacción de glicólisis, al incrementar la cantidad de carbón activado, la extracción del pigmento y colorante azul es más eficiente, dejando el BHET con una tonalidad de color blanco.

El método más eficiente para la decoloración del BHET es agregar carbón activado al final de la reacción de glicólisis (III), ya que el contacto entre el carbón activado con la mezcla de reacción favorece una mayor extracción del pigmento de color azul y amarillo.



**Tabla 3** Color final del BHET

Decoloración del BHET			
Reacción.	Técnica	Carbón activado [g]	Color final del BHET
2	****	*****	Azul
3	a	2	*****
4	b	1.8	amarillo
5	c	1.8	blanco-amarillo
6	c	2	blanco-amarillo
7	b	2	blanco-amarillo
8	c	0.4852	amarillo
9	c	1	amarillo
10	c	0.82	amarillo
11	c	1.5737	blanco-amarillo

\*\*\*\*La reacción 1 corresponde a una reacción de glicólisis con PET blanco, en la reacción 2, no hubo producción de BHET ya que el PET no se depolimerizó.

### 3.2 Hidrólisis

Cuando se realizó la reacción de hidrólisis al BHET se obtuvo un TPA con una tonalidad azul pastel, posteriormente habiendo extraído el pigmento de color azul al BHET, éste presentó una leve tonalidad en color amarillo.

#### 3.2.1 Decoloración del TPA

Al finalizar la reacción de hidrólisis, se observó que la mezcla de reacción presentó dos fases: una fase líquida color amarilla que corresponde a la mezcla (agua-EG) y una fase sólida correspondiente al tereftalato disódico, sal que se forma entre el TPA y la sosa, esto se puede ver en la **figura 30**.





**Figura 30** Decoloración de TPA por hidrólisis

La decoloración del TPA se llevó a cabo debido a la presencia de sosa en la reacción, la cual propicia un medio alcalino para posteriormente realizar la neutralización con HCl.

En los pasos subsecuentes de la reacción de hidrólisis se obtuvo el TPA de color blanco, sin presencia de pigmentos y colorantes verde, azul y amarillo. En la **figura 31** se muestran las fotografías que corresponden a la filtración, cristalización y secado del TPA. Por lo que se considera que el proceso de hidrólisis es capaz de remover el pigmento amarillo que queda después de realizar la extracción con carbón activado en la etapa de glicólisis.





**Figura 31** Aspecto final del TPA

La hidrólisis para el BHET se realizó a una temperatura de reacción de  $T = 94^{\circ}\text{C}$ , en condiciones de presión atmosférica, la reacción 1 corresponde a una reacción de hidrólisis con BHET completamente blanco, para el resto de las reacciones se utilizó BHET obtenido en cada reacción de glicólisis del PET verde, los resultados que se presentan en la **tabla 4**, muestran que el rendimiento de reacción del TPA es directamente proporcional a la proporción de NaOH empleado en la reacción.

**Tabla 4** Hidrólisis básica del BHET.

Reacción.	NaOH[g]	TPA producido [g]	Rendimiento [%]
1	14.1	19.02	95.095
2	14.1	20.99	92,26
3	14.1	20.94	89.79
4	19.8	19.53	94.5
5	15	19.11	86.66
6	10	20.38	84.87
7	15	20.7	93.89
8	15	21.27	92



La decoloración del pigmento y colorante amarillo se llevó a cabo por la presencia del medio alcalino de la reacción, el NaOH remueve el pigmento amarillo presente en el TPA. El color final del TPA en cada una de las reacciones fue blanco.

Además, se llevó a cabo la hidrólisis neutra en un reactor marca "PARR" a una temperatura de reacción de  $T = 203\text{ }^{\circ}\text{C}$  a una presión  $P = 1378.9\text{ kPa}$  con 3% en peso de catalizador. El tiempo de reacción fue de 4.5 h. El producto final muestra un TPA con una ligera coloración amarilla por lo que la hidrólisis neutra no remueve del todo el pigmento amarillo presente en el TPA, para resolver esto, la propuesta fue la siguiente: desde la etapa de glicólisis se incrementó la cantidad de carbón activado para remover la mayor cantidad de pigmento azul y amarillo del BHET, de este modo al momento de realizar la hidrólisis neutra fue posible remover el pigmento restante del TPA.

Como se puede observar en la **tabla 5**, el rendimiento de reacción disminuye en comparación con los resultados en la hidrólisis básica, la ausencia de NaOH influye directamente en el rendimiento.

**Tabla 5** Resultados de la hidrólisis neutra

Reacción.	Zn (O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [g]	TPA producido [g]	Rendimiento [%]
1	0.3	18.58	85.19
2	0.3	17.31	83.82
3	0.3	17.09	80.3

\*\*\*Los cálculos para el rendimiento para en la hidrólisis básica e hidrólisis neutra se muestran en el anexo C.



### 3.3 Caracterización

#### 3.3.1 BHET

##### Punto de fusión

Se realizó la medida del punto de fusión para cada una de las muestras de BHET obtenidas en las diferentes reacciones de glicólisis, los resultados muestran un punto de fusión en un rango aceptable para cada muestra de BHET, estas medidas fueron comparadas con el punto de fusión de una muestra de BHET el cual tienen una  $T_f$  de  $T = 107\text{ }^\circ\text{C}$ , de la empresa “SIGMA-ALDRICH”, los resultados se muestran en la **tabla 6**.

**Tabla 6** Punto de fusión del BHET.

Reacción.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T_f$ BHET [ $^\circ\text{C}$ ]	107	***	106	105	107	104	106	104	107	104

BHET SIGMA-ALDRICH	
$T_f$ BHET [ $^\circ\text{C}$ ]	107

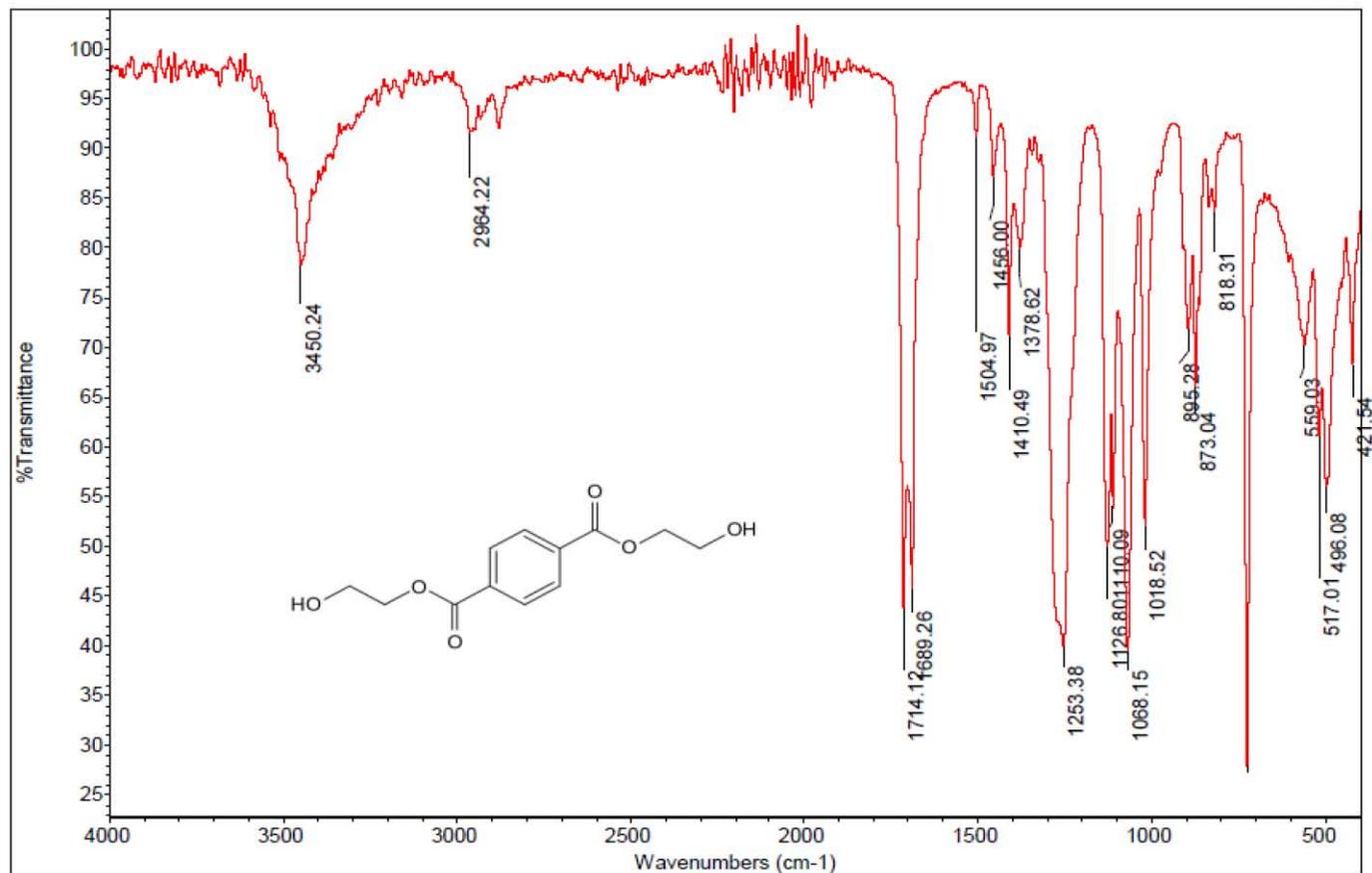
\*\*\*En la reacción 2 no hubo producción de BHET.

##### Espectrofotometría de infrarrojo (FTIR)

El espectro del BHET se muestra en la **figura 32**. Se obtuvo mediante la técnica de transmitancia con una frecuencia luminosa entre  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

En la región de diagnóstico, la cual se muestra en la frecuencia que va desde  $1300$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  se realizó el análisis de los grupos funcionales característicos del BHET; la señal que corresponde al número de onda  $3,450.24\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo funcional OH, la señal  $2,964.22\text{ cm}^{-1}$  corresponde al alargamiento asimétrico de los radicales alquilo  $\text{CH}_2$ , en la señal que corresponde a  $1,714.12\text{ cm}^{-1}$  se tiene al grupo éster, así también en las bandas  $1,504.97\text{ cm}^{-1}$  y  $1,456\text{ cm}^{-1}$  se tiene el grupo aromático característico para el BHET.





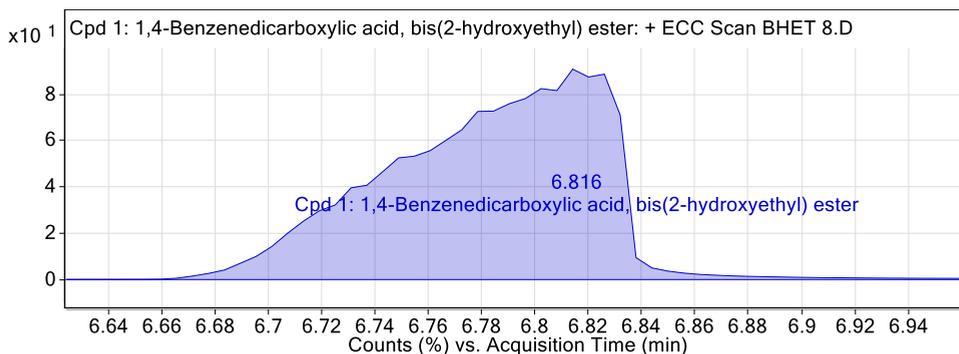
e

**Figura 32** Espectro FTIR del BHET en la reacción 8



### Cromatografía de gases (CG)

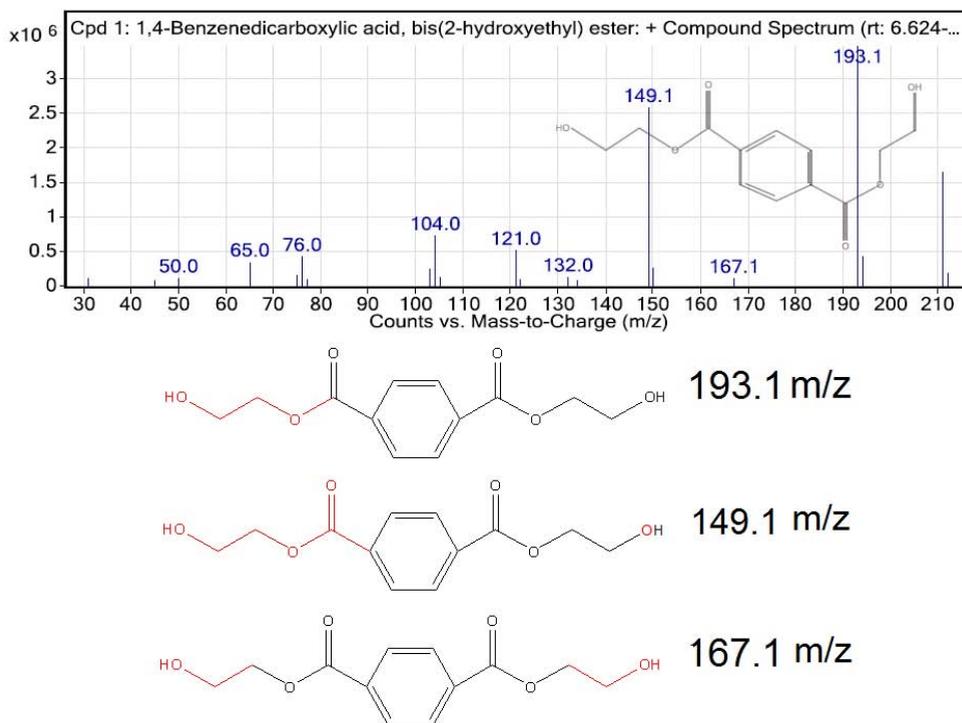
En la **figura 33** se presenta el cromatograma para una de las muestras de BHET obtenido en la reacción de glicólisis 8, la muestra se inyectó al cromatógrafo de gases, se identificó con el tiempo de retención de 6.81 minutos.



**Figura 33** Cromatograma del BHET de la reacción 8

Posteriormente, se realizó la separación y análisis cualitativo mediante la integración del pico obtenido en el cromatograma. El análisis muestra un espectro de masas, el cual se presenta en la **figura 34**, en donde cada pico corresponde a un ion o parte de la fragmentación de la molécula principal en el espectro de masas. Donde el eje “x” representa la relación masa/carga específica ( $m/z$ ) que es la masa de cada fragmento dividida por la carga, y el eje “y” la cual proporciona la abundancia relativa, es decir el número de colisiones del detector. El cromatograma muestra un pico base, que corresponde a  $193=m/z$  unidades de masa atómica, cuyo valor corresponde a parte de la fragmentación del BHET, el pico con  $149.1=m/z$  representa otra fragmentación característica del BHET, por último, el pico con valor a  $167.1=m/z$  unidades de masa atómica es similar a la estructura del TPA que resulta de la fragmentación del EG del BHET.

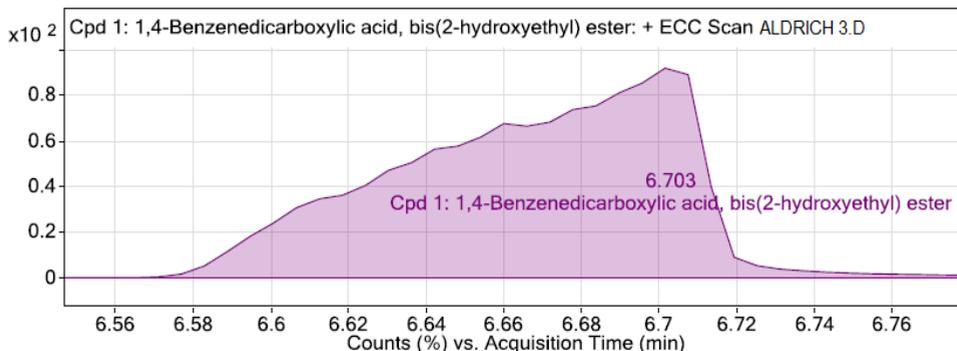




**Figura 34** Espectro de masas de masas de la muestra de BHET de la reacción 8 en la que se presentan sus fragmentaciones más representativas.

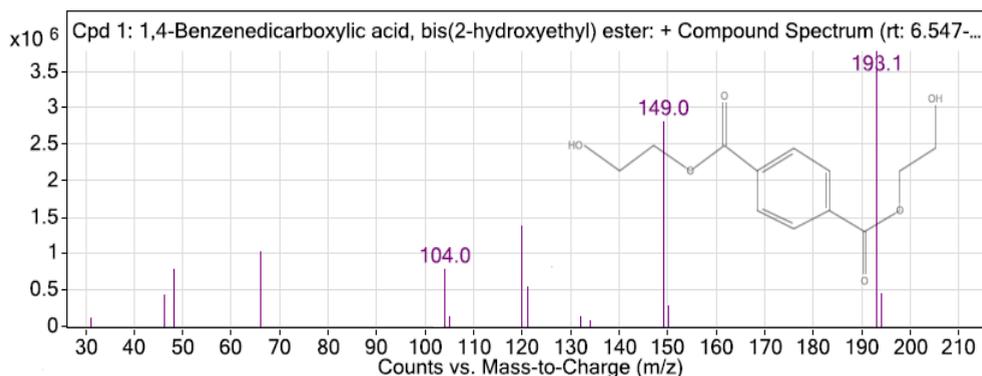
Se comparó el BHET de la reacción de glicólisis 8 con una muestra comercial de BHET marca Aldrich, su cromatograma presenta un tiempo de retención de 6.703 minutos para este compuesto, tal como se observar en la **figura 35**, el tiempo de retención es similar al de las muestras obtenidas en cada reacción de glicólisis.





**Figura 35** Cromatograma de una muestra comercial de BHET

También se obtuvo el espectro de masas para la prueba comercial de BHET, el cual muestra los picos más representativos de la fragmentación de la molécula de BHET, los cuales guardan cierta similitud al ser comparados con los resultados obtenidos de las muestras obtenidas en laboratorio. El diagrama se puede observar en la **figura 36**.



**Figura 36** El espectro de masas del BHET marca Aldrich presenta un pico similar ( $193=m/z$ ) al BHET de la reacción 8.



### 3.3.2 TPA

#### Número ácido

Se tomó una muestra de TPA de cada una de las reacciones de hidrólisis básica y neutra para determinar el número ácido, y realizar un análisis comparativo del índice de acidez de una muestra estándar y así determinar la pureza del TPA como se indica en la **tabla 7**.

Estándar.	1
No. ácido	675.9

**Tabla 7** Número ácido de las muestras obtenidos en la hidrólisis básica.

H. básica	1	2	3	4	5	6	7	8
No. ácido	662.4	580.6	566.4	641.3	599	550.17	599	571.4
Pureza %	98	85.9	83.8	94.88	88.62	81.39	88.62	84.5

En la **tabla 8**, se presentan los resultados para las reacciones de hidrólisis neutra.

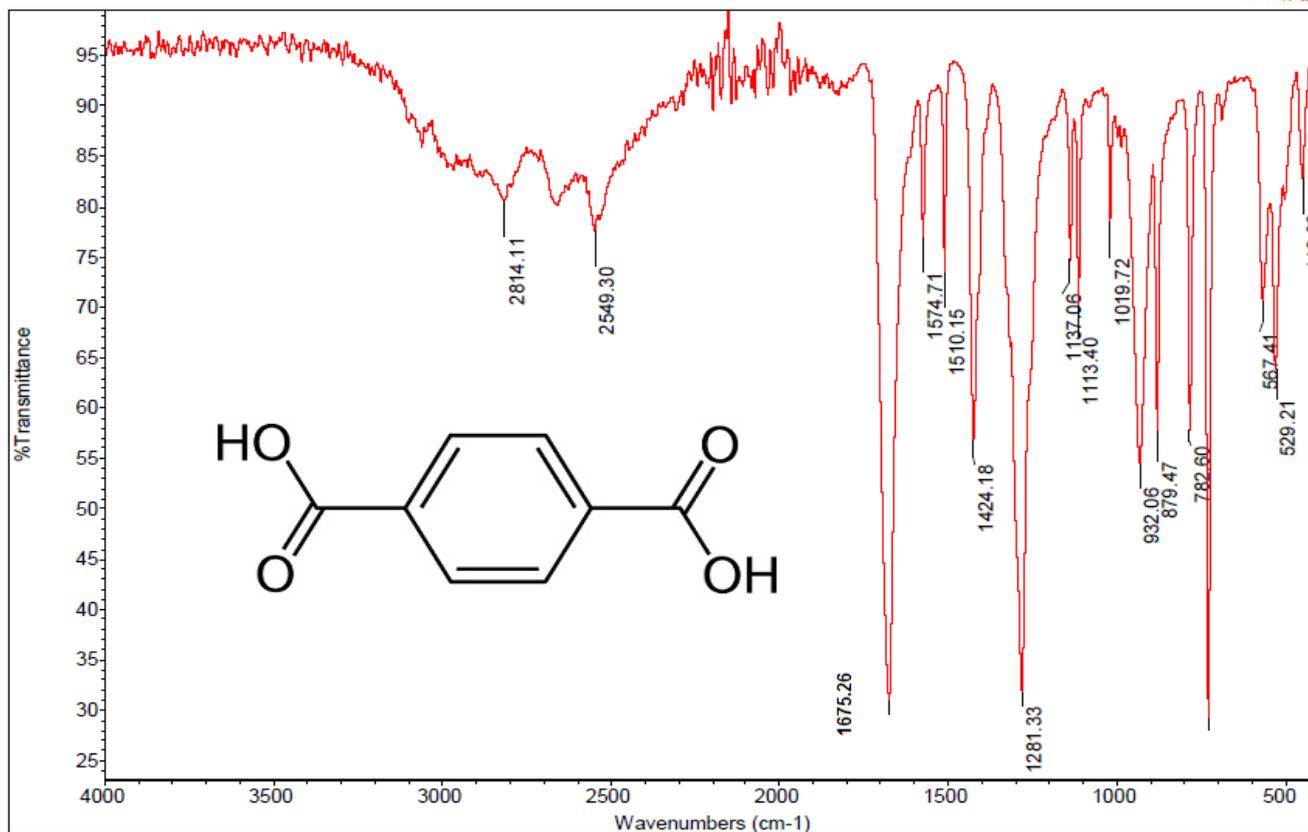
**Tabla 8** Número ácido de las muestras obtenidos en la hidrólisis neutra

H. neutra	1	2	3
No. ácido	607.4	641.5	622.4
Pureza %	89.8	94.9	92.08

#### Espectrofotometría de infrarrojo (FTIR)

El espectro de infrarrojo del TPA para una reacción de hidrólisis básica se muestra en la **figura 37**. En él se observan los grupos funcionales característicos del TPA, la señal con número de onda 1,675.26  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al grupo funcional carboxilo, la señal de 1,574.71  $\text{cm}^{-1}$  y 782.60 corresponden al enlace C=C del grupo aromático, las señales de 3,000 y 2,500  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento C-OH y la señal 1424.18  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace OH.





**Figura 37** Espectro IR del TPA

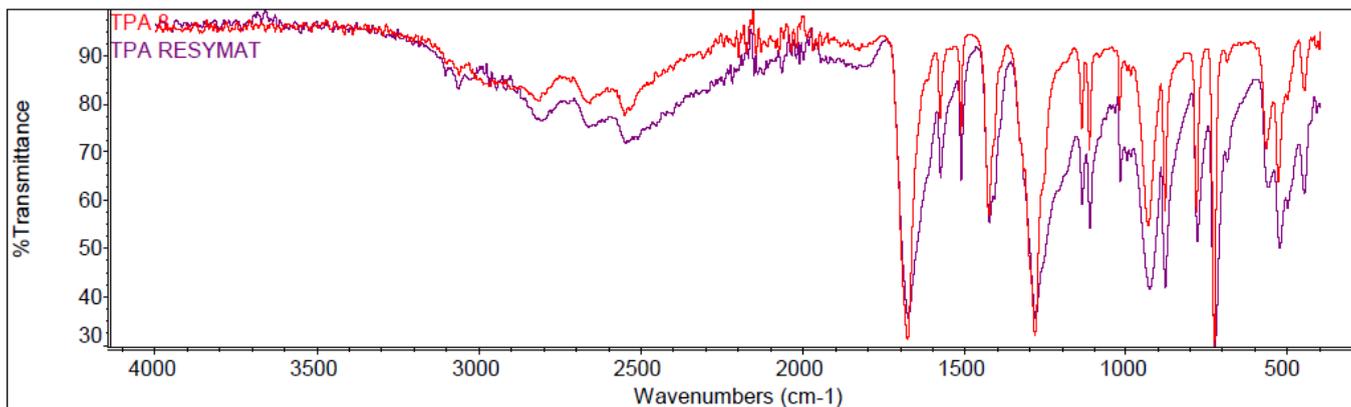


En la **figura 38** se compara los espectros de IR del TPA de la reacción de hidrólisis básica 8 con una muestra de TPA comercial.

La correlación fue de 0.78, dato que nos permite establecer que el TPA que obtuvimos es de mediana calidad.

QCheck results for: TPA 8

Date: Fri Mar 03 16:17:16 2017 (GMT-06:00)



QCheck result details

Correlation: 0.7819

QCheck regions: 4000.0-400.0

Spectrum 1 title: TPA 8

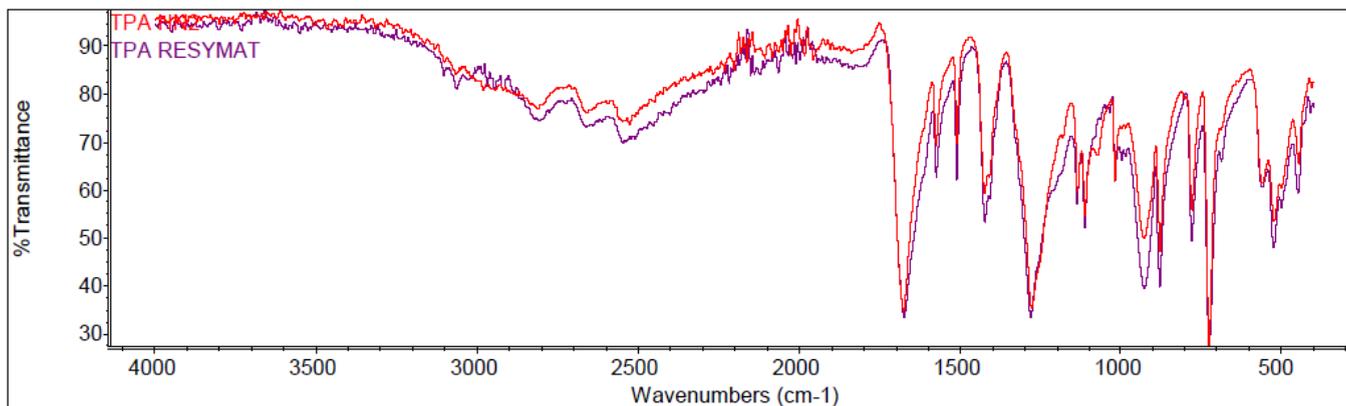
Spectrum 2 title: TPA RESYMAT

**Figura 38** Correlación TPA comercial vs TPA reacción 8



En la **figura 39** se presenta el espectro de una muestra de TPA comercial y se compara con el del TPA de la reacción de hidrólisis neutra 2. Se aprecia un cambio significativo al de la muestra de una hidrólisis básica. La correlación aumenta a 0.92 lo que indica un producto de alta pureza.

QCheck results for: TPA HN2  
Date: Fri Mar 03 16:26:42 2017 (GMT-06:00)



**QCheck result details**

Correlation: 0.9287

QCheck regions: 4000.0-400.0

Spectrum 1 title: TPA HN2

Spectrum 2 title: TPA RESYMAT

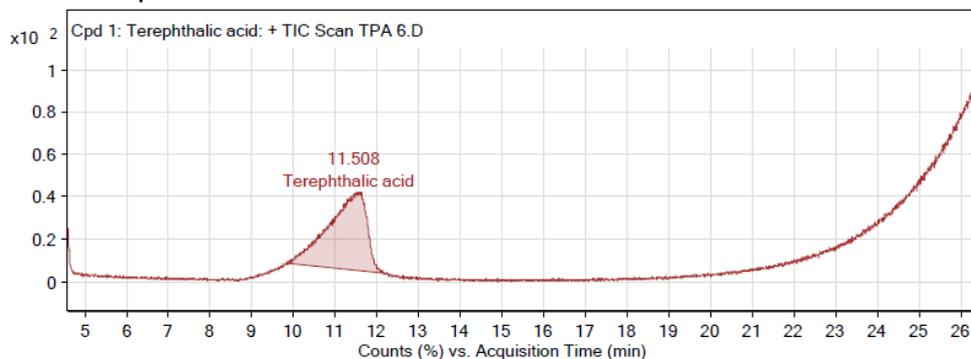
**Figura 39** Correlación TPA comercial vs TPA HN-2



## Cromatografía de gases (CG)

La identificación para el TPA fue similar al método utilizado para identificar al BHET, primero se identificó el tiempo de retención del compuesto muestra y posteriormente se identificó la sustancia por análisis cualitativo.

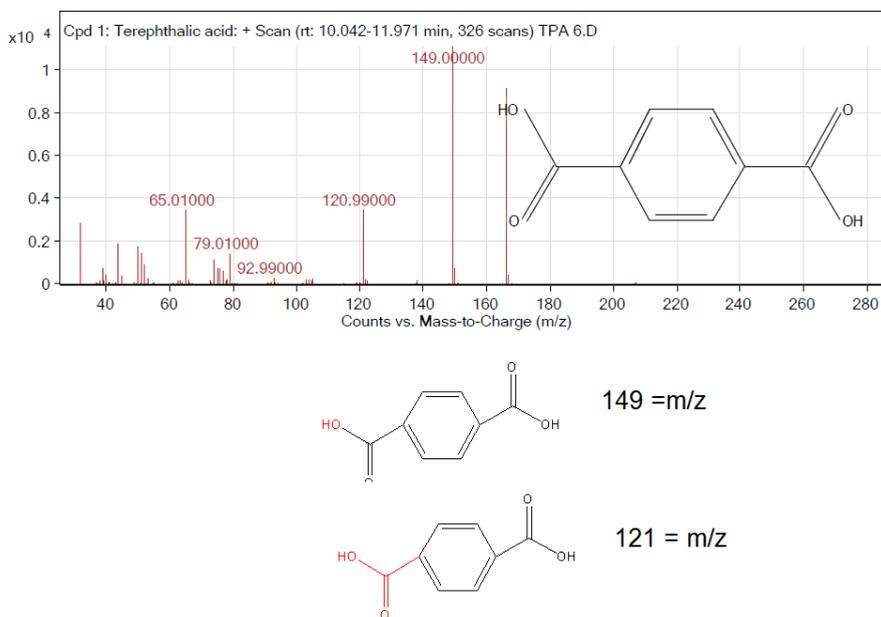
La **figura 40** es el cromatograma de una muestra de TPA de la reacción de hidrólisis 6, la curva indica un tiempo de retención para este compuesto de 11.5 minutos.



**Figura 40** Cromatograma del TPA de la reacción 6

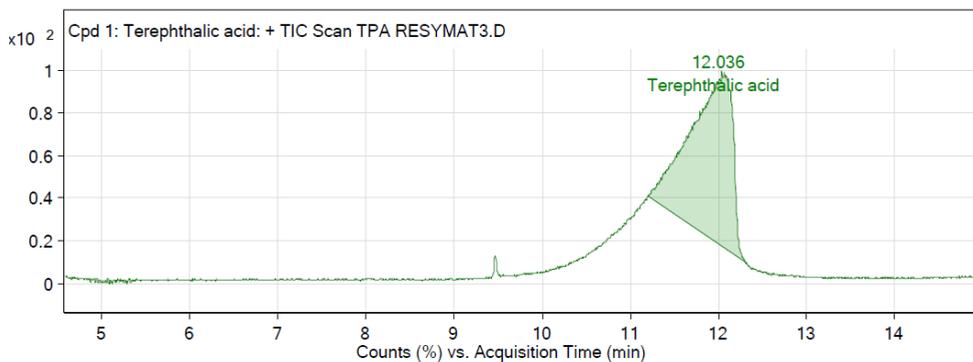
El análisis cualitativo arroja un espectro de masas con las diferentes fragmentaciones que presenta la molécula del TPA. Por ejemplo, el pico con  $149=m/z$  representa la fragmentación con mayor abundancia, el pico  $120 = m/z$  corresponde a otra fragmentación muy característica del TPA. A continuación, en la **figura 41** se presenta el espectro de masas de la muestra analizada.





**Figura 41** Espectro de masas del TPA

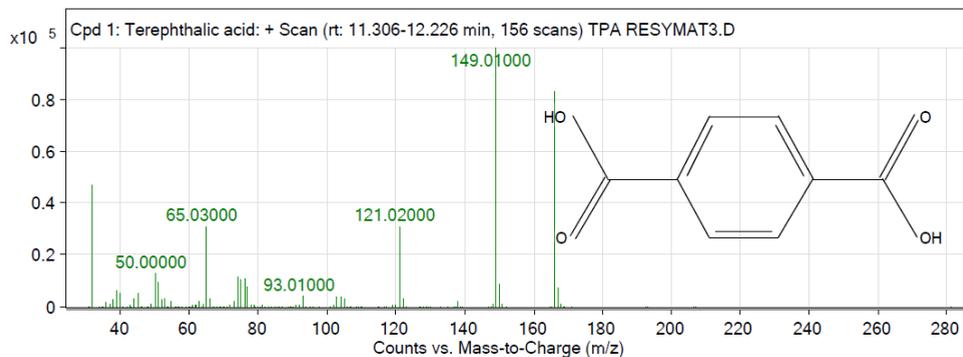
Se comparó una muestra de TPA comercial, con el fin de comparar algunos parámetros como el tiempo de retención entre la muestra comercial y una obtenida en la experimentación. El cual se muestra en la **figura 42**.



**Figura 42** Cromatograma TPA comercial



La **figura 43** es el espectro de masas para esta muestra de TPA, en la cual se obtienen parámetros similares a los que se obtienen de las muestras producidas en la experimentación, se observan los picos  $149 = m/z$  que corresponde a la fragmentación con mayor abundancia, también se observa el pico de  $121 = m/z$  característico del TPA



**Figura 43** Espectro de masas TPA marca Aldrich



# CONCLUSIONES



## CONCLUSIONES

La reacción de glicólisis para la degradación del PET de color verde se llevó a cabo mediante transesterificación entre el PET y EG. Las condiciones de reacción fueron a una temperatura de 198 °C a presión atmosférica, con un tiempo de reacción de 3.5 horas y en presencia de acetato de zinc como catalizador, obteniendo un rendimiento de reacción de 94.4 %. Los productos obtenidos de la reacción de glicólisis del PET verde fueron: el bis-2-hidroxietileno (BHET) y etilenglicol (EG).

Posteriormente, para obtener el TPA se llevó a cabo una serie de reacciones de hidrólisis básica, la reacción entre el BHET y el agua ocurrió a una temperatura de 94 °C, en presencia de un medio alcalino (NaOH), el tiempo de reacción fue de 3 horas; con estas condiciones se obtuvo un rendimiento de reacción de 94.5 %.

En el caso de la hidrólisis neutra el rendimiento en la reacción disminuyó a 85.4 %. Las condiciones de reacción para llevar a cabo la hidrólisis neutra fueron una temperatura de 200 °C y una presión de 200 psi en presencia de acetato de zinc como catalizador y con un tiempo de reacción de 4.5 horas.

Durante el desarrollo de esta investigación se logró establecer una técnica para la decoloración del BHET y el TPA, la cual consiste en la adsorción de los pigmentos y colorantes utilizando carbón activado con un diámetro de poro mayor a 50 nm.

El pigmento y colorante de color azul se extraen en la etapa de glicólisis, por absorción con carbón activado sobre el BHET, la coloración final del BHET en esta etapa es de un tono amarillo muy claro, el carbón activado se utiliza en una proporción de 1 a 5 % con respecto al peso de PET, pero usando 5% de carbón activado se obtiene un BHET de color blanco.





El pigmento y colorante amarillo que queda adherido al BHET es extraído en la reacción de hidrólisis básica, dejando un TPA de color blanco, sin la presencia de pigmento amarillo y azul.

Por otra parte, la decoloración del TPA mediante hidrólisis neutra no es del todo satisfactoria, ya que no se extrae por completo el pigmento de color amarillo. Por lo que se considera que la ausencia de un medio alcalino en la reacción de hidrólisis neutra influye directamente en la decoloración del TPA.

Adicionalmente, se realizó la caracterización de los productos de interés (BHET y TPA) mediante la técnica de espectrofotometría por transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía de gases (CG). Logrando identificar los principales grupos funcionales característicos del BHET y TPA para el caso de la espectrofotometría de infrarrojo.

Para la CG se identificaron los tiempos de retención de cada producto indicando la presencia de BHET y TPA en cada muestra analizada, los resultados se confirmaron al comparar los resultados con la base de datos del cromatógrafo de gases y las muestras comerciales. También se obtuvo los espectros de masas del BHET y TPA, con ellos se logró identificar los diferentes fragmentos de cada estructura.



## RECOMENDACIONES

La metodología empleada en este proceso para la degradación química del PET de color verde permite obtener productos de calidad similar al de productos comerciales, tanto para el BHET como para el TPA, a partir de materiales de desecho. Sin embargo, resulta conveniente realizar algunas recomendaciones para mejorar los procedimientos planteados en esta investigación.

- Se sugiere buscar un método alternativo para lograr la decoloración de TPA por medio de una reacción de hidrólisis neutra.
- Para mejorar la reacción de glicólisis se recomienda realizar el procedimiento en un reactor de acero inoxidable donde se pueda trabajar a altas temperaturas y presiones. De esta manera se podrá estudiar el comportamiento de la reacción al incrementar la temperatura de reacción ya que el cambio en las condiciones de reacción favorece el rendimiento de reacción.
- Para obtener una mayor decoloración del BHET desde la reacción de glicólisis, se recomienda incrementar la cantidad de carbón activado, esto provocara el aumento en la cinética de adsorción de los materiales a extraer.



## REFERENCIAS.

- Aguado, J., & Serrano, D. (1999). *Feedstock Recycling of Plastic Wastes*. Cambridge. UK: The Royal Society of Chemistry.
- Alomoto, A. (2014). *Diseño del proceso para la obtención de resina poliéster insaturada, mediante el reciclaje químico de desechos de Polietilenteraftalato PET ( Tesis para obtener el título en Ingeniería Química)*. Quito, Ecuador: Escuela Politécnica Nacional.
- Al-Sabagh, A., Yehia, F., Eshaq, G., & ElMetwally, A. (2015, March 8). Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum*, 1-9.
- American, C. S. (2000). The Establishment of Modern Polymer Science By Wallace H. Carothers. *American Chemical Society*, 1-7.
- ASTM. (1987). *Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Numbers of Polyols*. West Conshohocken, US: ASTM International.
- Åström, B. (1997). *Manufacturing of Polymer Composites*. United Kingdom: Chapman & Hall.
- Bartolome L, I. M.-M. (2012). Recent Developments in the Chemical Recycling of PET. *Material Recycling - Trends and Perspectives*, 1-69.
- Bellis, M. (2016, Agosto 16). *Thought.Co*. Retrieved from The History of Polyester: <http://inventors.about.com/od/famousinventions/fl/The-History-of-Polyester.htm>
- Billmeyer, F. (1975). *Ciencia de los Polímeros*. Nueva York, U.S. : Reverte, S.A.
- Bilurbina, L., & Liesa, F. (1990). *Materiales no metálicos resistentes a la corrosión*. Barcelona, España: Marcambo, S.A.
- Brietlingen, G. (2003). *Chemisches Recycling von Polyethylenterephthalat und (DISSERTATION zur Erlangung des Doktorgrades des*



*Fachbereichs Chemie*). Hamburg, Deutschland: Universität Hamburg.

Burkinshaw, S. (2016). *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration*. United Kingdom: Society of Dyers and Colorists.

Carvajal, G. (2016, Febrero Jueves). *Tecnología del plástico*. Retrieved from PET y su reciclaje: <http://www.plastico.com>

Chulca, A., & Chompol, E. (2011). *Planta de reciclado de Polietilen Teráftalato (Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico)*. Guayaquil, Ecuador: Universidad de Guayaquil.

ECOCE. (2016). *Acopio y Reciclaje de PET en México datos estadísticos*. Ciudad de México.

Elizalde, R. (2016). *Determinación de las condiciones de reacción de la hidrólisis del poli-(tereftalato de etileno) y la esterificación de su producto para producir un plastificante. Tesis de Licenciatura*. Ciudad de México, México: UNAM

Europe, P. (2017). *An analysis of European plastics production, demand and waste data*. Frankfurt, Germany: PlasticsEurope.

Forland, M. (1996). *Diseño gráfico de envases: guía y metodología*. México D.F. : Universidad Iberoamericana. A.C.

Gao, F. (2010). *Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels (A thesis for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical and Process Engineering)*. Christchurch, New Zealand: University of Canterbury.

García, S. (2009). Referencias históricas y Evolución de los plásticos. *Revista Iberoamericana de los Polímeros.*, 71-80.

Helen, J. J. (1993). The Bakelizer. *American Chemical Society " Division of the History of Chemistry and The Office of Public Outreach"*, 1-5.

Huerta, A. (2017, Febrero 16). *PETSTAR*. Retrieved from Proceso PET: <http://www.petstar.mx>



- Ingenuity, P. (2016, Octube 6). *Plastic Ingenuity, Thermoformig your vision*. Retrieved noviembre jueves 3, 2016, from Food packaging: <http://www.plasticingenuity.com>
- International, A. (2008, 10 13). *ASTM D7611 Standard practice for coding* . West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International. . Retrieved from The Plastics Industry Trade Association: <http://www.plasticsindustry.org/index.cfm>
- Karayannidis, G., & Achilias, D. (2007). Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecular Materials and Engineering*, 128-146.
- Kosmidis, V., Karayannidis, G., & Achilias, D. (2001). *Poly(ethylene terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalate Acid by Alkaline Hydrolysis*. Macedonia, Greece: Advances in Polymer Technology.
- Lugo, M. (2008). Antecedentes Históricos de los Plásticos. *Revista Ingeniería Plástica*, 43.
- Painter , P., & Coleman, M. (1996). *Fundamentos de ciencia de Polimeros*. Lancaster Pennsylvania U.S.A.: Technomic Publishing Co. Inc.
- Paszun, D., & Spychaj , T. (1997). *Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)*. Szczecin, Poland: American Chemical Society.
- Paszun, D., & Spychaj, T. (1997). Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 36, No. 4*, 1373-1382.
- PlasticsEurope. (2015). *Plastics- the Facts 2015 An analysis of European plastics production, deman and waste data*. Brussels, Belgium: European Association Of Plastics Recycling & Recovery Organisations.
- Poole, C. (2012). *Gas Chromatography*. Oxford, UK: Elsevier.
- Reséndiz, J., & Monje, A. (2012). *Depolimerización de botellas de Poli(tereftalato de etileno) (PET) Post-consumo mediante glicólisis y efecto del catalizador y tipo de glicol*. León, Gto.: Revista Iberoamericana de Polímeros.



- Rico, M., & Gomis, A. (2012). *Tecnología de polímeros: Procesado y propiedades*. Alicante, España: Diazotec, S.A.
- Robinson, W. (1986). *The Solid Waste Handbook: A Practical Guide*. United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- Rogers, M., & Long, T. (2003). *Synthetic Methods in Step-Growth Polimers*. New Jersey: Wiley Interscience.
- Romero, K. (2016, Agosto 12). *Tecnopolimeros*. Retrieved from Evolución histórica de los polímeros: <http://tecnopolimeros.blogspot.mx/2011/05/evolucion-historica-de-los-polimeros.html>
- Schwarzenberger, M., & Knüsel, P. (2009). *Umesterung und Hydrolyse*. ETH Zürich: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
- Standar, I. (2001). *Terephthalic acid- Specification*.
- Stuart, B. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Londo, UK: Wiley.
- Trevor, I. (1982, 10 5). *A short history of twentieth century technology c. 1900- c. 1950*. London, UK: Oxford University Press. Retrieved from <http://polimeros456.blogspot.mx/>
- Zamudio, K., & Cuervo, L. (2013). *Obtención del bis-hidroxi etilen tereftalato (BHET) por el método de glicólisis a partir del PET Post-Consumo grado botella (Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico Industrial)*. Ciudad de México, México: IPN.



# ANEXOS



## ANEXOS

### Anexo A Determinación de acidez

NORMA ASTM D-4662-98 Standard Test Method for Acid Number of Terephthalic Acid.

Este procedimiento determina los componentes ácidos y básicos en compuestos aromáticos y otros materiales de alta acidez o alcalinidad solubles en disolventes.

El número de ácido es la cantidad de hidróxido de potasio (KOH) expresada en miligramos de KOH que se requieren para titular el contenido de ácido presente en 1 g de muestra de TPA.

1-Normalidad de la solución de NaOH.

$$N_{NaOH} = \frac{W_{C_8H_5KO_4}}{(0.20423)(V_{NaOH})}$$

2-Numero ácido de la muestra de TPA.

$$N. \text{Ácido} = \frac{(V_{NaOH} - V_B) * N * 56.1}{W_{TPA}}$$

- $V_{NaOH}$ = Mililitros de solución de NaOH requeridos para la muestra.
- N= Normalidad de la solución.
- $W_{TPA}$ = Gramos de TPA para la titulación.
- $V_B$ = Mililitros de solución de NaOH requeridos para el blanco.

3- Pureza de la muestra de TPA.

$$Pureza [\%] = \frac{N. \text{Ácido TPA}}{N. \text{Ácido TPA}_{puro}} * 100$$

Para la reacción 4, con una muestra de TPA=0.319gr, N=0.0994 para la solución de NaOH y un  $V_{NaOH}$ =36.8,



$$\text{No. Ácido} = \frac{(35.5 - 0.1) * 0.0994 * 56.1}{0.3078} = 641.33$$

$$\text{Pureza [\%]} = \frac{641.33}{675.9} * 100 = 94.88$$



## Anexo B Cálculo del rendimiento en la reacción de glicólisis

Para el cálculo del rendimiento de reacción, primero se determina la cantidad de BHET que se espera obtener respecto a los gramos de PET utilizados en la reacción. Para este ejemplo se utilizó 47.4 g de PET

Gramos de BHET teórico.

P.M. PET= 192 g/mol

P.M. BHET= 254.24 g/mol

De la reacción 4, se ocuparon 47.7 g de PET.

$$47.7 \text{ gr}_{PET} * \left( \frac{1 \text{ mol}_{PET}}{19200 \text{ gr}_{PET}} \right) = 0.002484 \text{ mol}_{PET}$$

$$0.002484 \text{ mol}_{PET} * \left( \frac{100 \text{ mol}_{URC}}{1 \text{ mol}_{PET}} \right) = 0.2484 \text{ mol}_{URC}$$

$$0.2484 \text{ mol}_{URC} * \left( \frac{1 \text{ mol}_{BHET}}{1 \text{ mol}_{URC}} \right) = 0.2484 \text{ mol}_{BHET}$$

$$0.2484 \text{ mol}_{BHET} * \left( \frac{254.24 \text{ gr}_{BHET}}{1 \text{ mol}_{BHET}} \right) = 63.16 \text{ g}_{BHET}$$

Con 47.7 g de PET se obtienen 63.16 g de BHET con 100% de reacción.

En la reacción 4 se obtiene 58.3825 g de BHET.

2-Con la ecuación siguiente se obtiene el rendimiento final.

$$\text{Rendimiento [\%]} = \frac{\text{BHET producido}}{\text{BHET teórico}} * 100$$





$$\text{Rendimiento [\%]} = \frac{58.3825}{63.1627} * 100 = 92.43\%$$



### Anexo C Cálculo del rendimiento en la reacción de hidrólisis

La cantidad final de TPA dependerá de la pureza del mismo, se utilizó la ecuación 4 para establecer los gramos de TPA teóricos.

P.M.  $_{TPA}$  = 166.13 g/mol

P.M.  $_{BHET}$  = 254.24 g/mol

De la reacción 4, se ocuparon 30.1 gr de BHET.

$$30.1gr_{BHET} * \left( \frac{1 mol_{BHET}}{254.24 g_{BHET}} \right) = 0.1183mol_{BHET}$$

$$0.001183mol_{BHET} * \left( \frac{166.13g/mol_{URC}}{1 mol_{BHET}} \right) = 0.1183mol_{URC}$$

$$0.1183mol_{URC} * \left( \frac{166.13 g_{TPA}}{1mol_{URC}} \right) = 19.66g_{TPA}$$

$$19.66g_{TPA} * \left( \frac{100}{\% pureza} \right) \dots \dots (4)$$

Para la reacción 4 se obtuvo una pureza en el TPA de 94.88, ahora se procede a calcular el rendimiento final con la ecuación 3.

$$19.66gr_{TPA} * \left( \frac{100}{94.88} \right) = 20.72$$

$$Rendimiento [\%] = \frac{TPA producido}{TPA teórico} * 100 \dots \dots (3)$$

$$Rendimiento [\%] = \frac{19.535}{20.72} * 100 = 94.24\%$$



### Anexo D Cálculo para la neutralización en la etapa de hidrólisis

De la reacción 5, se ocuparon 15 g de NaOH para la reacción de hidrólisis.

PM NaOH=40 g/mol

$$15g NaOH * \frac{1mol NaOH}{40g NaOH} = 0.375mol NaOH$$

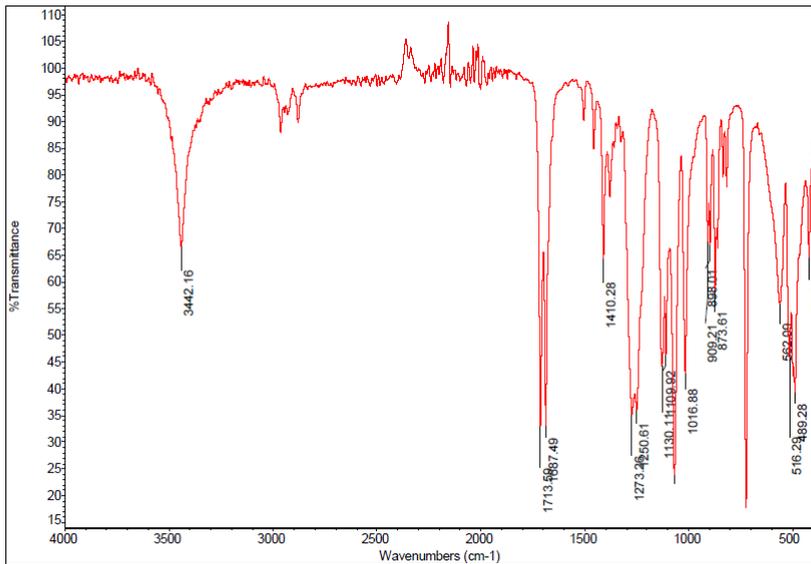
$$0.375mol NaOH * \frac{1mol HCl}{1mol NaOH} = 0.375mol HCl$$

$$0.375mol HCl * \frac{1L}{11.64 mol HCl} = 0.03221mol HCl = 32.21mL HCl$$



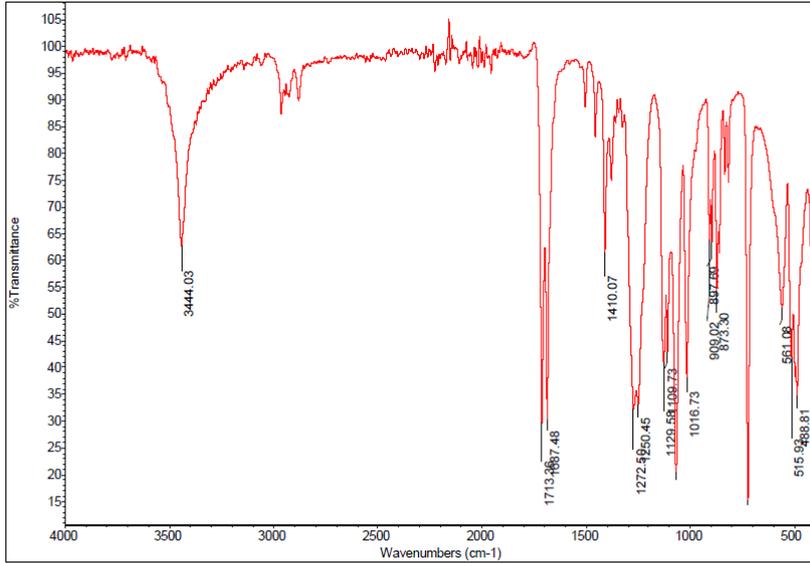
## Anexo E Espectros de Infrarrojo del BHET y TPA

Los espectros de infrarrojo para las muestras de BHET guardan cierta similitud al ser comparados con el espectro del BHET marca Aldrich, la banda de absorción de cada espectro corresponde a los grupos funcionales característicos del BHET, por cuestiones de espacio solo se muestran tres ejemplos de cada uno (**figuras I a III**).

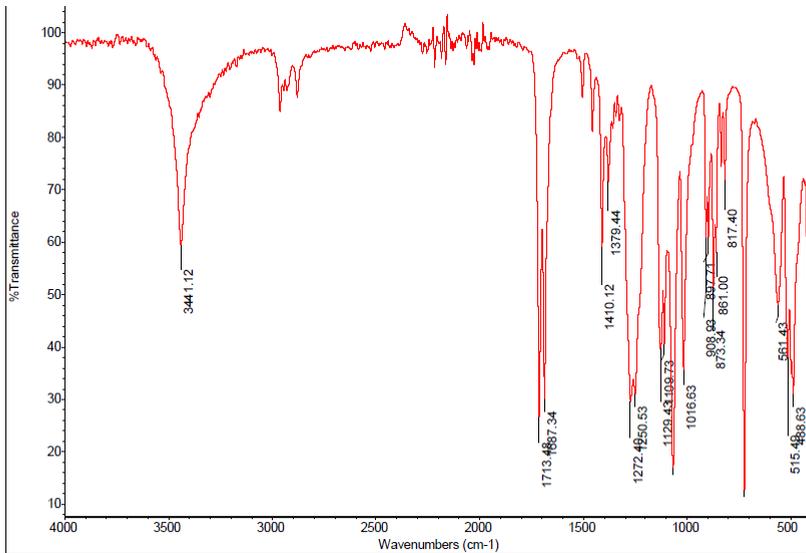


**Figura I** Espectro de infrarrojo del BHET obtenido en la reacción 3





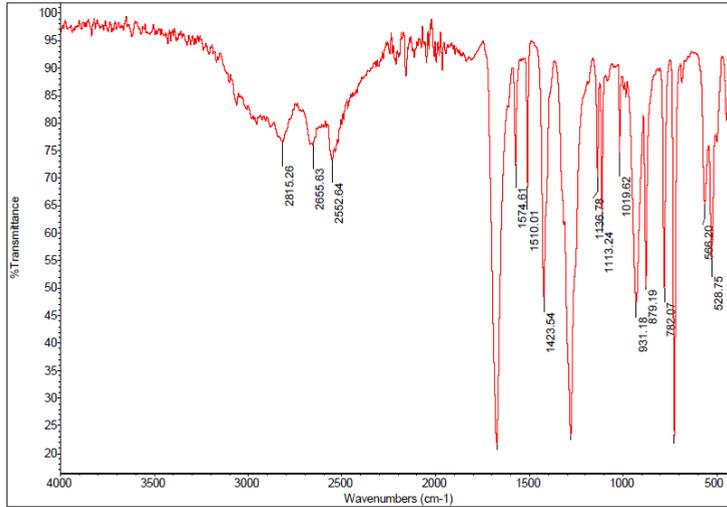
**Figura II** Espectro de infrarrojo del BHET obtenido en la reacción 7



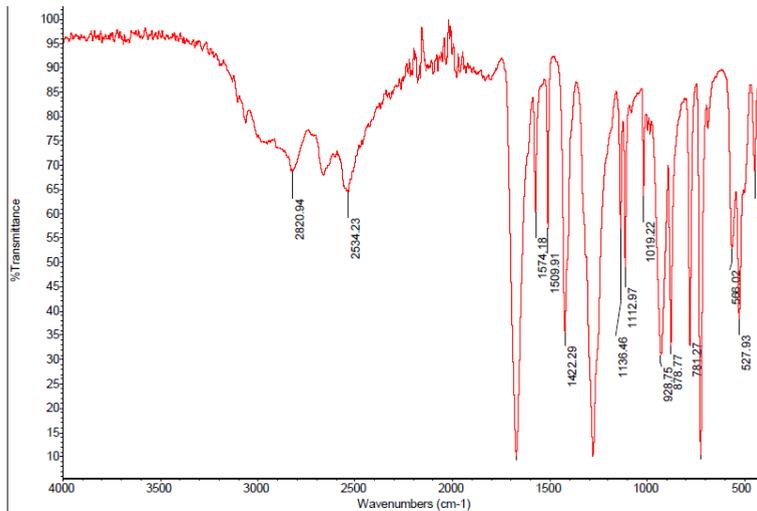
**Figura III** Espectro de infrarrojo del BHET obtenido en la reacción 9



Los espectros de infrarrojo para las muestras (**figura IV a VI**) de TPA guardan similitud entre ellos, ya que las bandas de absorción se ubican en valores de longitud de onda cercanos.

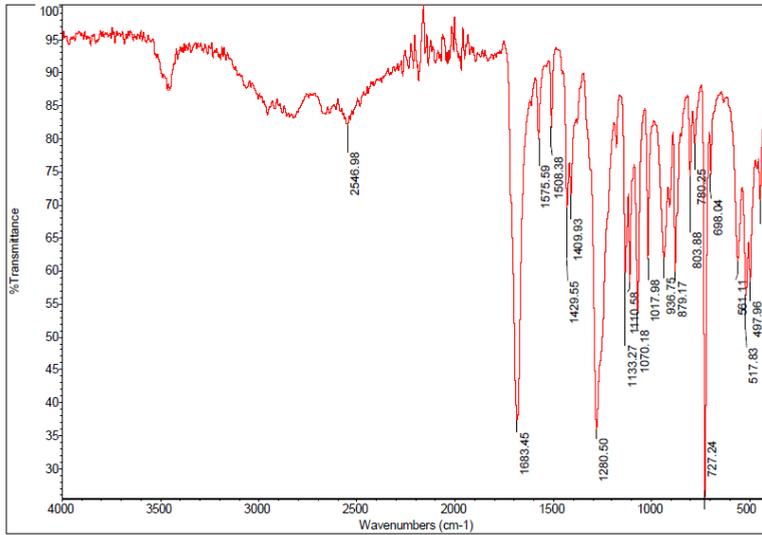


**Figura IV** Espectro de infrarrojo del TPA obtenido en la reacción de hidrólisis básica 3



**Figura V** Espectro de infrarrojo del TPA obtenido en la reacción de hidrólisis básica 5



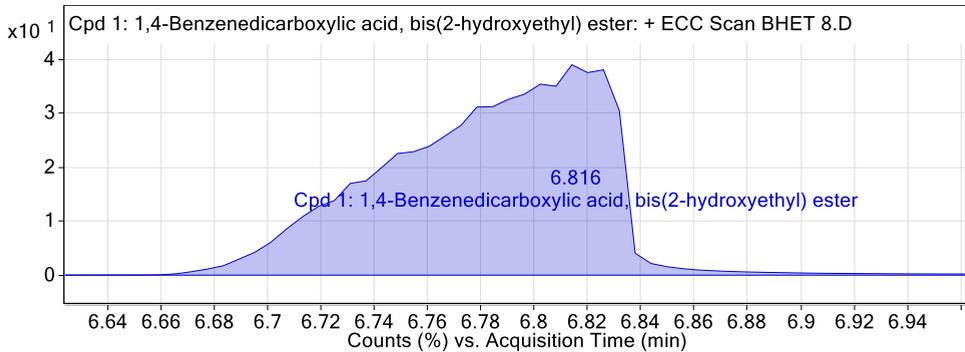


**Figura VI** Espectro de infrarrojo del TPA obtenido en la reacción de hidrólisis neutra<sup>3</sup>

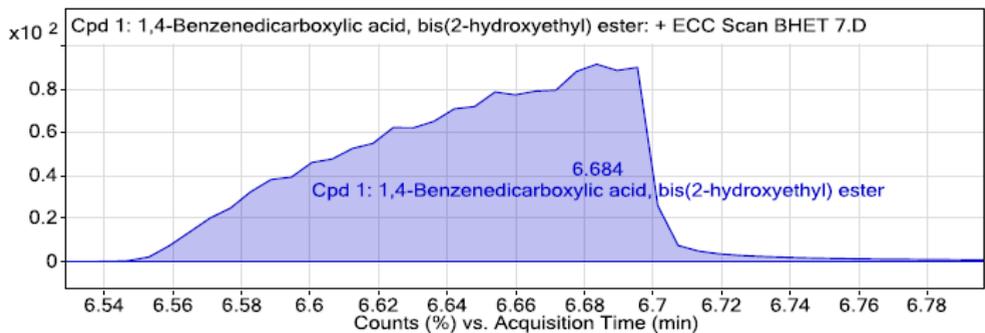


## Anexo F Cromatogramas del BHET

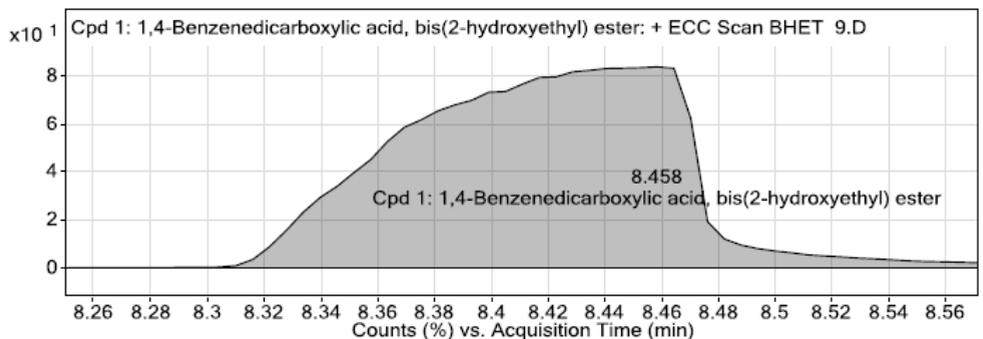
En las **figuras del VII al IX** se muestran los cromatogramas obtenidos para el BHET en diferentes reacciones.



**Figura VII** Cromatograma del BHET color azul



**Figura VIII** Cromatograma del BHET obtenido en la reacción 7

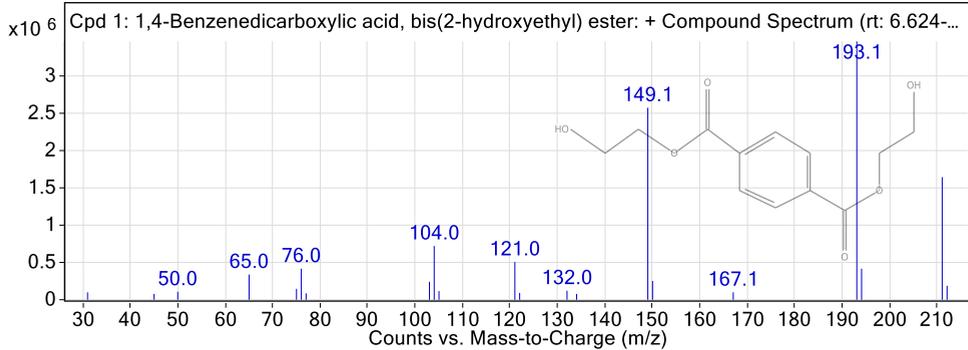


**Figura IX** Cromatograma del BHET obtenido en la reacción 9

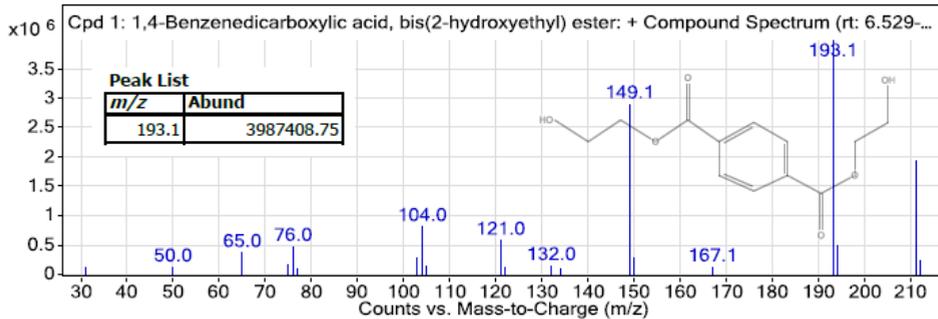


## Anexo G Espectro de masas del BHET

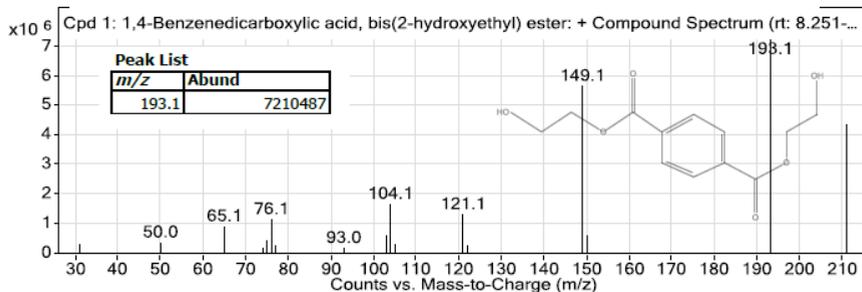
En las **figuras del X al XII** se muestran los espectros de masas obtenidos para el BHET en diferentes reacciones.



**Figura X** Espectro de masas del BHET color azul



**Figura XI** Espectro de masas del BHET color azul

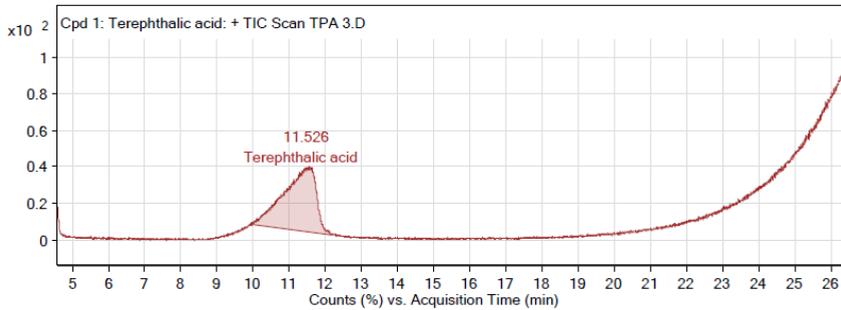


**Figura XII** Espectro de masas del BHET color azul

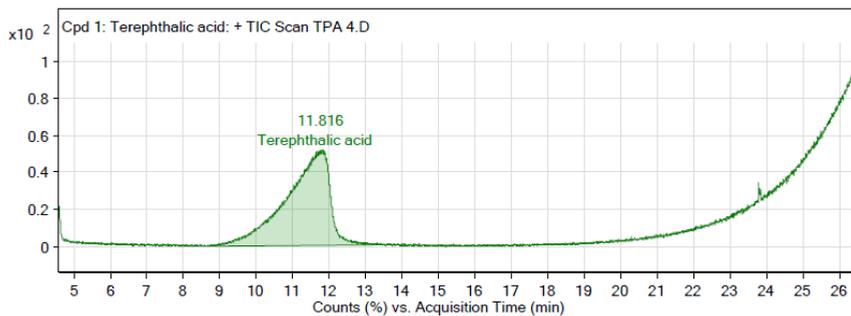


## Anexo H Cromatogramas para el TPA

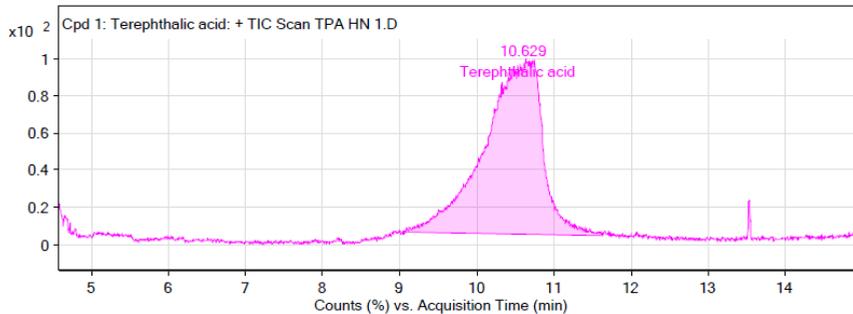
En las **figuras del XIII al XV** se muestran los cromatogramas obtenidos para el TPA en diferentes reacciones.



**Figura XIII** Cromatograma del TPA obtenido en la reacción 3



**Figura XIV** Cromatograma del TPA obtenido en la reacción 4

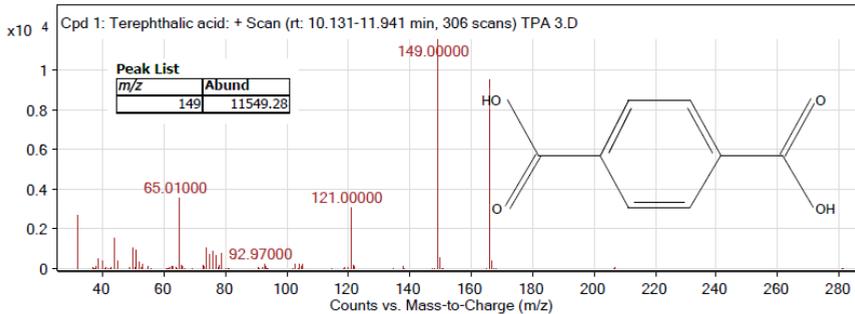


**Figura XV** Cromatograma del TPA obtenido en la reacción de *H. neutra 1*

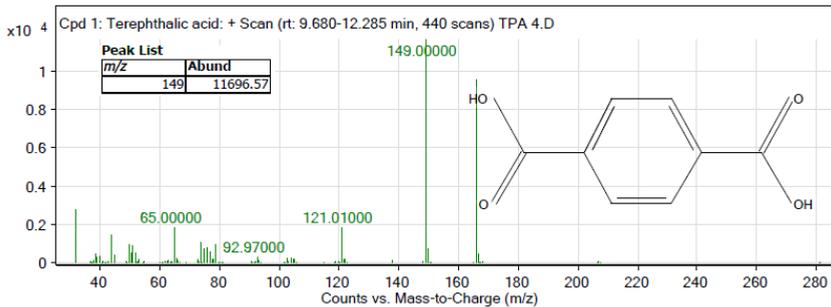


## Anexo I Espectro de masas para el TPA

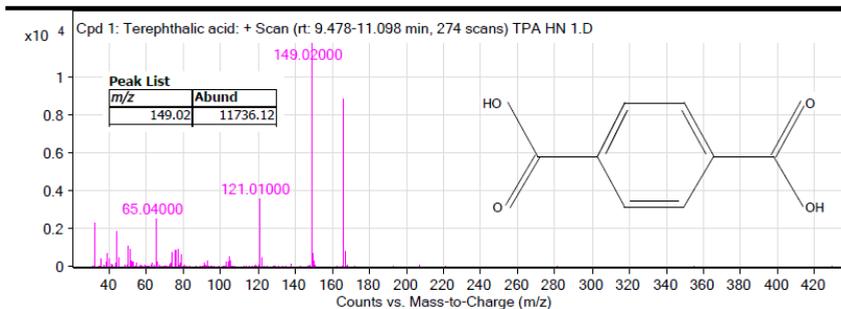
En las **figuras del XVI al XVIII** se muestran los espectros de masas obtenidos para el TPA en diferentes reacciones



**Figura XVI** Espectro de masas del TPA obtenido en la reacción 3



**Figura XVII** Espectro de masas del TPA obtenido en la reacción 4



**Figura XVIII** Espectro de masas del TPA obtenido en la reacción de H. neutra 1



## Anexo J Propiedades de las sustancias

### ÁCIDO CLORHÍDRICO

Reacciona con la mayoría de metales desprendiendo hidrógeno. Con agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno, el ácido selénico y el pentóxido de vanadio generan cloro, el cual es muy peligroso.

Se ha informado de reacciones violentas entre este ácido y los siguientes compuestos: permanganato de potasio o sodio y en contacto con tetranitruro de tetraselenio, 1,1-difluoroetileno, aleaciones de aluminio-titanio y ácido sulfúrico.

### HIDRÓXIDO DE SODIO

El NaOH reacciona con metales como Al, Zn y Sn, generando aniones como  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$  y  $\text{SnO}_3^{2-}$  e hidrógeno. Con los óxidos de estos metales, forma esos mismos aniones y agua. Con zinc metálico además hay ignición. Se ha informado de reacciones explosivas entre el hidróxido de sodio y nitrato de plata amoniacal caliente, 4-cloro-2-metil-fenol, 2-nitro anisol, zinc metálico, bromo, cloroformo y triclorometano provocando reacciones violentas.

### PIRIDINA

La piridina es un líquido incoloro e inflamable que tiene un olor desagradable. Puede ser producida a partir del alquitrán crudo o de otras sustancias químicas. La piridina se utiliza como solvente y en la producción de muchos productos diferentes como medicinas, vitaminas, condimentos de alimentos, pesticidas, tintes, productos de goma, adhesivos e impermeabilizantes para telas.

Por combustión se tiene formación de humos tóxicos (aminas). La sustancia se descompone al calentarla intensamente o al arder, produciendo humos tóxicos de óxidos de nitrógeno y cianuro de hidrógeno llevando a cabo reacciones violentas.

