

**UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN**

**CAMPUS TUXTEPEC**

**“ALTERNATIVA QUÍMICA PARA DEGRADAR EL POLI (ETILEN-  
TEREFTALATO) (PET)”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO:

**LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA

**KARINA ESPINOZA GARCÍA**

**M.C. Aurelio Ramírez Hernández**

**Dr. Jorge Conde Acevedo.**

**Asesor de tesis**

**Co-Asesor de tesis**

**San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca**

**Enero 2016**

---

## DEDICATORIA

A mis padres que con su amor y cariño me han apoyado de manera incondicional, porque son mi ejemplo a seguir y me han enseñado a luchar por mis sueños y no detenerme aun cuando las cosas se tornen difíciles, aquí el resultado de todo su esfuerzo y sacrificio. A mis hermanos por ser parte esencial en mi vida y mi motivo para ser mejor persona cada día. A mí querida abuelita Hilaria porque desde que te fuiste al cielo te convertiste en mi ángel y fuente de inspiración.

Los amo, gracias por confiar siempre en mí.

---

## AGRADECIMIENTOS

A Dios porque sin él nada de esto sería posible.

A mi mamá Buenaventura por ser la mejor mamá del mundo, por sus consejos y llamadas de atención, gracias por nunca cortar mis alas, por motivarme a llegar cada día más lejos sin olvidarme de los que han estado conmigo en este camino.

A mi papá Víctor Manuel porque ha sido mi guerrero, mi entrenador personal para la parte dura de la vida, porque con sus palabras y ánimos he llegado hasta este momento, gracias por recordarme cada día el significado de la entrega y dedicación.

A mis hermanos Eli, Yoyis, Víctor y Reyna porque son los mejores compañeros de vida que he tenido, gracias por los ánimos, las bromas, las risas y sobre todo gracias porque son el motivo por el cual me decidí a prepararme cada día más.

A Gaby porque has sido parte importante durante este recorrido, gracias por el amor que me has brindado, por entenderme y apoyarme en todo momento.

A mi abuelita Esther por esos buenos tiempos que pasamos juntas y mi abuelita Hilaria porque siempre estuvimos juntas porque me llenó de amor y consejos, por enseñarme a nunca reprochar nada, y sobre todo porque me enseñó a amar por lo que soy y no por lo tengo.

A mis amigas Iliana, Karen, Magui y Maritza por estar siempre conmigo, por enseñarme el valor de la amistad y la lealtad y que las hermanas también se pueden elegir.

A mi asesor Dr. Aurelio y familia por todo su apoyo antes y durante la realización de este proyecto. Gracias por los consejos, las buenas charlas y por escucharme cuando fue necesario.

A mi Co-Asesor Dr. Jorge por el apoyo brindado en todo momento y por su apoyo para la mejora de este proyecto.

Gracias a los profesores de la UNPA, por compartir sus conocimientos para formarme profesionalmente, por su apoyo y atención dentro y fuera de la universidad.

---

## CONTENIDO

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	vi
ÍNDICE DE ESQUEMAS .....	viii
ÍNDICE DE TABLAS .....	ix
ABREVIATURAS.....	x
RESUMEN .....	xi
ABSTRACT .....	xii
INTRODUCCIÓN .....	xiii
1 ANTECEDENTES .....	14
1.1 Breve reseña histórica de la industria del plástico.....	19
1.2 El problema con los plásticos .....	20
1.3 El PET .....	23
1.4 Reciclaje del PET .....	27
1.5 Carbonato de etileno .....	30
2 PROYECTO .....	32
3 ANTECEDENTES DE DEGRADACIÓN DEL PET .....	32
4 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	40
5. JUSTIFICACIÓN .....	40
6. HIPÓTESIS .....	41
7. OBJETIVOS .....	41
7.1 OBJETIVOS GENERALES .....	41
7.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	41
8. METODOLOGÍA.....	41

---

8.1. Degradación química del PET .....	42
9. CARACTERIZACIÓN. ....	43
9.1 Espectrometría Infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) .....	43
9.2 Análisis térmico. ....	43
9.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .....	44
10 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	45
10.1 ELECCIÓN DE LA TEMPERATURA.....	45
10.1.2 Análisis por FTIR .....	45
10.1.2.1 Análisis de reactivos.....	45
10.1.2.2 Análisis de productos de degradación con variaciones de temperatura..	47
10.1.3 Análisis Térmico .....	49
10.1.3.1 Análisis TGA.....	50
10.1.3.2 Análisis de DSC .....	52
10.1.4 Análisis de RMN .....	55
10.2 ELECCIÓN DE LA CANTIDAD DE CARBONATO DE ETILENO.....	56
10.2.1 Análisis de FTIR .....	56
10.3 ELECCIÓN DE LA CANTIDAD DE HIDRÓXIDO DE POTASIO .....	59
10.3.1 Análisis de FTIR .....	59
10.3.2 Análisis Térmico .....	61
10.3.2.1 Análisis TGA.....	61
10.3.2.2 Análisis DSC .....	62
10.4 ELECCIÓN DEL TIEMPO .....	64
10.4.1 Análisis de FTIR .....	64
10.4.2 Análisis Térmico .....	67
10.4.2.1 Análisis TGA.....	68

---

10.4.2.2 Análisis DSC .....	69
10.4.3 Análisis por RMN.....	70
10.5 MECANISMO DE REACCIÓN PROPUESTO .....	73
11 CONCLUSIONES.....	76
12 RECOMENDACIONES .....	77
13 REFERENCIAS.....	78

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del poli (etilen-tereftalato) (PET).....	14
Figura 2. Estructura química del celuloide.....	19
Figura 3. Estructura química del polipropileno .....	20
Figura 4. Símbolo de clasificación del PET. El número 1 representa su importancia comercial .....	25
Figura 5. Limpieza y separación del PET .....	28
Figura 6. Reciclado mecánico del PET .....	29
Figura 7. Reciclado químico por metanólisis .....	29
Figura 8. Estructura química del carbonato de etileno .....	30
Figura 9. Estructura química del carbonato de etileno polimerizado .....	31
Figura 10. Espectro de FTIR del carbonato de etileno (EC).....	45
Figura 11. Espectro de FTIR del poli (etilen tereftalato) (PET).....	46
Figura 12. Espectros de FTIR de reactivos y productos de degradación a diferentes temperaturas .....	47
Figura 13. Termograma de TGA del poli (etilen tereftalato) (PET) .....	50
Figura 14. Termograma de TGA del efecto de la temperatura en el PET .....	51
Figura 15. Termograma de DSC del poli (etilen tereftalato) (PET).....	52
Figura 16. Termograma de DSC del efecto de la temperatura en el PET .....	53
Figura 17. Espectros de 1H RMN para productos obtenidos con diferentes temperaturas 130°C, 140°C y 150°C.....	55
Figura 18. Espectros de FTIR de productos de degradación a diferentes cantidades de EC .....	57

---

Figura 19. Espectros de FTIR de 0.9 g y 1 g para elegir la mejor cantidad de EC58	
Figura 20. Comparación de espectros de FTIR con diferentes cantidades de KOH	59
Figura 21. Comparación por FTIR de cantidades similares de KOH	60
Figura 22. Termograma de TGA de la degradación del PET con variación de KOH	61
Figura 23. Termograma de DSC del PET degradado con 0.001 g y 0.02 g de KOH	63
Figura 24. Comparación de espectros de FTIR para tiempos de reacción de 2, 4, 8, 12 y 16 horas	65
Figura 25. Comparación de espectros de FTIR para tiempos de reacción de 18, 20, 22 y 24 horas	66
Figura 26. Comparación de espectros de FTIR para tiempos de reacción de 22 y 24 horas	67
Figura 27. Termograma de TGA de la muestras con 18 y 24 horas de degradación	68
Figura 28. Termograma de DSC para tiempos de degradación de 18 y 24 horas	69
Figura 29. Espectro de $^1\text{H}$ RMN con 2, 18 y 24 horas de reacción	70
Figura 30. Espectro de $^1\text{H}$ RMN del producto mayoritario de la degradación del PET	72
Figura 31 Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN del producto mayoritario de la degradación del PET	73

---

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Ciclo de los termoplásticos.....	16
Esquema 2. Ciclo de los termoestables .....	16
Esquema 3. Procesamiento químico para fabricar el PET .....	24
Esquema 4. Obtención de poli (etilen tereftalato) por policondensación.....	24
Esquema 5. Depolimerización de PET usando H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	33
Esquema 6. Degradación alcalina de PET sin catalizador .....	33
Esquema 7. Mecanismo de degradación alcalina de PET sin catalizadores.....	34
Esquema 8. Degradación alcalina de PET con catalizador .....	35
Esquema 9. Mecanismo de reacción de la aminólisis de PET .....	36
Esquema 10. Amonólisis de PET .....	37
Esquema 11. Metanólisis de PET .....	37
Esquema 12. Glicólisis de PET .....	38
Esquema 13. Glicólisis catalizada de PET .....	39
Esquema 14. Mecanismo propuesto para la degradación de PET con EC.....	74

---

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de las diferentes clases de plásticos .....	17
Tabla 2. Composición de la basura en el Distrito Federal .....	21
Tabla 3. Propiedades y características del PET .....	25
Tabla 4. Propiedades físicas y químicas del carbonato de etileno (EC).....	31
Tabla 5. Asignación de muestras con diferentes condiciones de degradación .....	49
Tabla 6. Condiciones mínimas elegidas para la degradación de PET .....	71
Tabla 7. Comparación de precios de reactivos utilizados .....	75

---

## **ABREVIATURAS**

PET: Poli (etilen-tereftalato)

EC: Carbonato de etileno ó Etilen carbonato

KOH: Hidróxido de potasio

EG: Etilen glicol

FTIR: Espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

TGA: Análisis termogravimétrico

RMN: Resonancia magnética nuclear

BHET: Bis (hidroxietil tereftalato)

T<sub>g</sub>: Temperatura de transición vítrea

---

## RESUMEN

Por sus características de inocuidad, el poli (etilen-tereftalato) representa un riesgo para el ambiente porque no puede ser degradado tan fácilmente por el entorno. Por lo que, en este trabajo se llevó a cabo la degradación química de PET utilizando etilen carbonato (EC) e hidróxido de potasio (KOH). A través del trabajo experimental planteado, se estudió el efecto que tiene la temperatura, las relaciones en masa de PET/EC/KOH y el tiempo sobre la degradación del PET. Se determinó que las condiciones mínimas para degradarlo fueron 0.5 g PET, 1 g de EC, 0.02 g de KOH con un tiempo de reacción de 24 horas y una temperatura de 130°C. Las técnicas de caracterización de FTIR, DSC, TGA y RMN permitieron determinar que la degradación no es homogénea puesto que se tiene una mezcla de productos de degradación, principalmente BHET y cadenas de diferentes tamaños. Esta alternativa química para degradar el PET comparada con otras investigaciones reportadas en la literatura resulta ser menos drástica y nociva para el ambiente, porque se utilizan temperaturas más bajas y los reactivos que se emplean son menos dañinos comparados con los que se utilizan en las degradaciones químicas como glicólisis, metanólisis, entre otras.

---

## **ABSTRACT**

The poly (ethylene terephthalate) represents a risk to the environment because it cannot easily be degraded by the environment. So, in this work carried out chemical degradation of PET using ethylene carbonate (EC) and potassium hydroxide (KOH). In this work it studied the effect of temperature, mass ratios of PET / EC / KOH and time on the degradation of PET. It was determined that the minimum conditions to degrade PET were 0.5g, 1g of EC, 0.02 g of KOH with a reaction time of 24 hours and a temperature of 130°C. Characterization techniques FTIR, DSC, TGA and NMR allowed to determined that the degradation is not uniform since it is a mixture of degradation products, primarily BHET and chains of different sizes. This alternative chemistry to degrade the PET compared to other studies reported in the literature is less drastic and detrimental to the environment because lower temperatures and the reagents used are less harmful compared to those used in chemical degradations are used as glycolysis, methanolysis among others.

---

## INTRODUCCIÓN

Actualmente en todo el mundo, existe una problemática importante por la contaminación del agua, aire y suelo, ocasionada en gran medida, por los grandes volúmenes de residuos que se generan diariamente y que recibe escaso o nulo tratamiento adecuado. Los desechos de PET representan entre el 1.5 y el 2% del peso de la basura generada en el país.

El mundo ha registrado un incremento del 650% en cuanto a producción de plástico desde 1973, lo que consecuentemente repercute en la contaminación. Existen diferentes métodos de reciclaje de PET, siendo los métodos químicos como la metanólisis, glicólisis, hidrólisis que son los más utilizados. Sin embargo, la mayoría de estos métodos requieren temperaturas elevadas, altas presiones y el uso de sustancias tóxicas para el ser humano y los seres vivos.

Hoy en día, existe una búsqueda de procedimientos alternativos para la degradación de este polímero, que resulten menos peligrosos para la naturaleza y para el ser humano.

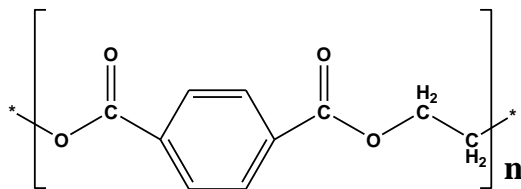
Sabiendo que no hay reportes de estudios sobre la degradación de PET con carbonato de etileno (EC), en este trabajo se plantea la posibilidad de establecer un método de degradación alternativo, haciendo uso de materiales menos dañinos y con temperaturas menores a las que se tienen reportadas en la literatura.

## 1 ANTECEDENTES

En los últimos años, los polímeros sintéticos (los plásticos) han mejorado considerablemente la calidad de vida de los seres humanos y se han convertido en materiales muy importantes para el crecimiento y desarrollo de los países, por tal motivo, en el mundo se producen 288 millones de toneladas anuales de materiales plásticos, con una tasa de crecimiento del 2.8% anual [1,2]. Gran parte de este crecimiento ha tenido lugar a expensas de los materiales tradicionales, como el acero, aluminio, papel y el vidrio. Algunos ejemplos de los polímeros sintéticos son el poliéster, el nylon, el polietileno, entre otros.

Actualmente en nuestra sociedad los plásticos son sin lugar a dudas uno de los materiales más empleados en casi todos los sectores industriales, debido a las buenas propiedades que poseen en comparación con otros materiales. El gran potencial de los polímeros es que pueden ser sintetizados para que cumplan una serie de propiedades que se necesiten para un propósito específico (dureza, plasticidad, densidad, entre otras).

La palabra polímero procede del griego: poli <muchos> y meros <partes>, y se definen como macromoléculas formadas por unidades repetitivas llamadas monómeros, las cuales están enlazadas covalentemente. La mayoría de los polímeros sintéticos se obtienen de una fuente no renovable, el petróleo. Una forma de representar la estructura molecular de un polímero es escribiendo su estructura química entre paréntesis o corchetes tal como se muestra en la **Figura 1**, donde **n** indica el número de veces que se repite la unidad monomérica del polímero.



**Figura 1.** Estructura química del poli (etilen-tereftalato) (PET)

Las propiedades químicas y físicas del polímero dependen del valor de  $n$ , por ejemplo, para valores pequeños de  $n$  el polímero está formado por oligómeros, es decir, una longitud de cadena pequeña. Los oligómeros generalmente presentan viscosidades, temperaturas de fusión y cristalización inferiores con respecto a valores más altos de  $n$ .

Los polímeros se clasifican de diferentes formas, por su origen; en sintéticos, semisintéticos y naturales.



Sintético: polietileno



Semi-sintético: caucho vulcanizado



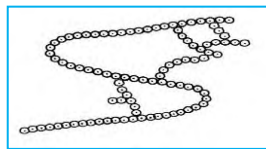
Natural: almidón

Otra forma de clasificar a los polímeros es de acuerdo al grupo o grupos funcionales presentes en el monómero, por ejemplo, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos y polilactonas, por mencionar algunos ejemplos.

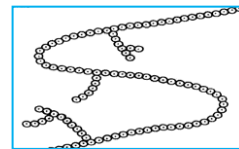
Otra clasificación que se utiliza es de acuerdo a la estructura de la cadena, por ejemplo, polímeros lineales, entrecruzados y ramificados.



Lineales.

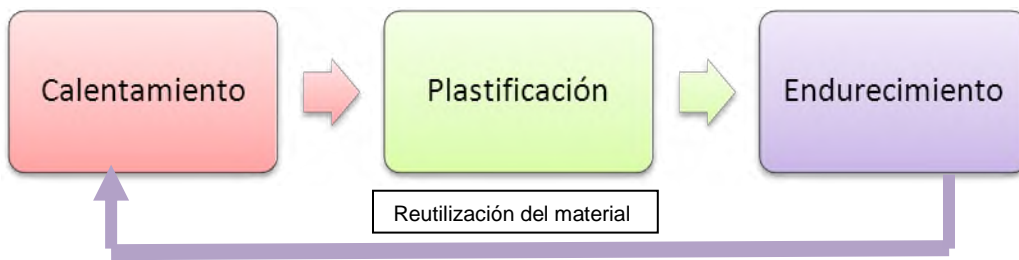


Entrecruzados



Ramificado

Los polímeros se pueden clasificar también de acuerdo a su comportamiento frente a la temperatura, por ejemplo, en termoplásticos, termoestables y en elastómeros. Los primeros se caracterizan por estar compuestos de moléculas lineales con pocas o ninguna cadena entrecruzada, se reblandecen al calentarse y empiezan a fluir; al enfriarse se vuelven sólidos nuevamente. Este proceso se puede repetir numerosas veces tal como se ilustra en el **Esquema 1**.



**Esquema 1.** Ciclo de los termoplásticos

Ocurre lo contrario con los productos termoestables, los cuales se caracterizan por estar compuestos de cadenas lineales con entrecruzamientos que al calentarse no pueden fundirse ni fluir, solo se degradan, ver **Esquema 2**.



**Esquema 2.** Ciclo de los termoestables

Los polímeros termoestables generalmente son más duros, fuertes y resistentes al calor que los polímeros termoplásticos.

Adicionalmente, existe un tercer grupo de polímeros llamados elastómeros, que son materiales elásticos tipo caucho, formados generalmente por macromoléculas débilmente entrecruzadas. En la **Tabla 1** se resumen las características más importantes de estos tres grupos de polímeros [3].

**Tabla 1.** Características de las diferentes clases de plásticos

Grupo	Estructura	Aspecto físico	Densidad	Comportamiento al calor	Comportamiento a los disolventes
<b>Termoplásticos</b>	Macromoléculas lineales o ramificadas	Parcialmente cristalino; tipo varilla a flexible: traslúcido, blanquecino u opaco, la mayoría de veces solo las películas delgadas son transparentes.	0.9-1.4 (excepto PTFE 2-2.3)	Materiales blandos se hacen transparentes al fundirse; con frecuencia las fibras del polímero pueden fundirse a partir del fundido; sellado por calor (existen excepciones).	Pueden hincharse, normalmente difíciles de disolver en disolventes fríos, pero suelen disolverse en disolventes calientes.
		Amorfos: incoloros, claros y transparentes sin aditivos; duros a elásticos ( por adición de plastificantes)	0.9-1.9		Solubles (con algunas excepciones) en ciertos disolventes orgánicos, normalmente después de un hinchamiento inicial.
<b>Termoestables</b>	Macromoléculas muy entrecruzadas	Duros, normalmente contienen cargas y son opacos; sin carga son transparentes.	1.2-1.4 (con cargas 1.4-2.0)	Permanecen duros hasta casi la descomposición química.	Insolubles, no se hinchan o solo ligeramente.
<b>Elastómeros</b>	Macromoléculas ligeramente entrecruzadas	Elasticidad tipo caucho y capacidad para ser estiradas	0.8-1.3	No fluyen hasta temperaturas próximas a la descomposición química	Insolubles, pero suelen hincharse

Los plásticos sintéticos, como el poli (etilen tereftalato), se caracterizan por ser materiales duros y presentan alta plasticidad, baja densidad, buena resistencia a los ácidos, álcalis y solventes orgánicos e inorgánicos, además tienen excelentes propiedades como aislantes térmicos y eléctricos.

Los plásticos más comunes comercialmente son llamados “Comodities”, y se les identifica con un número dentro de un triángulo para facilitar su clasificación y por ende su reciclaje [4].

- 
- PET, poli (etilen tereftalato), identificado con el 1.



- PEAD, Polietileno de alta densidad, identificado con el 2.



- PVC, Cloruro de polivinilo, identificado con el 3.



- PEBD, Polietileno de baja densidad, identificado con el 4.



- PP, Polipropileno, identificado con el 5.



- PS, Poliestireno, identificado con el 6.



- Otros plásticos, identificado con el 7.

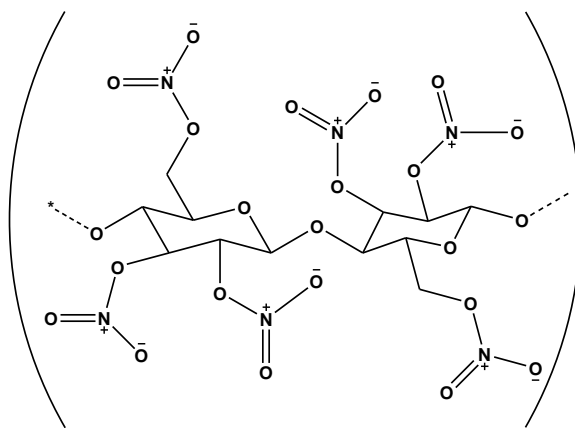


## 1.1 Breve reseña histórica de la industria del plástico

La industria del plástico cumplirá 105 años de los cuales los primeros 50 años correspondieron a la investigación y la implementación de los descubrimientos realizados, los siguientes veinte años en la difusión de información y aprovechamiento de ellos y los últimos treinta años se han dedicado a optimizar el uso de los mismos.

Cabe señalar que antes de la aparición del primer plástico sintético, el hombre ya utilizaba algunas resinas naturales, como el betún, gutapercha, goma, laca y ámbar, con los que podían fabricar productos útiles.

El desarrollo de estas sustancias se inició en 1860, cuando el inventor estadounidense Wesley Hyatt desarrolló un método de procesamiento a presión de la piroxilina, un nitrato de celulosa de baja nitración tratado previamente con alcanfor y una cantidad mínima de alcohol. Su producto, patentado con el nombre de celuloide (**Figura 2**), se utilizó para fabricar diferentes objetos, desde placas dentales hasta cuellos de camisa. El celuloide tuvo un notable éxito comercial a pesar de ser inflamable y deteriorarse al exponerlo a la luz [5].

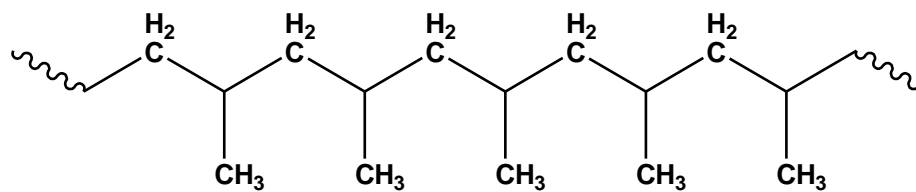


**Figura 2.** Estructura química del celuloide

En 1920 se produjo un acontecimiento que marcaría la pauta en el desarrollo de materiales plásticos. El químico alemán Hermann Staudinger predijo que los plásticos se componían en realidad de moléculas gigantes o macromoléculas. Los

esfuerzos dedicados a probar esta afirmación iniciaron numerosas investigaciones científicas que produjeron enormes avances en esta parte de la química [5].

Los resultados alcanzados por los primeros plásticos incentivaron a los químicos y a la industria a buscar otras moléculas sencillas que pudieran enlazarse para crear polímeros. En la década de los 30's, químicos ingleses descubrieron que el gas etileno polimerizaba bajo la acción del calor y la presión, formando un termoplástico al que nombraron polietileno (PE). Veinte años más tarde apareció el polipropileno (PP) (**Figura 3**).



**Figura 3.** Estructura química del polipropileno

El descubrimiento del poli (etilen tereftalato) mejor conocido como PET, ocurrió en 1941 por los británicos J. R. Whinfield y J. T. Dickson. En el marco de la Segunda Guerra Mundial surgió la primera aplicación industrial del PET, en la industria textil, donde reemplazó a las fibras naturales como el algodón y el lino. El PET ha presentado un continuo desarrollo tecnológico y en las últimas décadas ha jugado un rol muy importante a nivel mundial. [1, 2, 6].

## 1.2 El problema con los plásticos

En la actualidad, en todo el mundo, existe una problemática importante por la contaminación del agua, aire y suelo, ocasionada en gran medida, por los grandes volúmenes de residuos que se generan diariamente y que recibe escaso o nulo tratamiento adecuado. Esta situación se agrava porque la basura, que está conformada por residuos de composición muy variada, generalmente se junta y mezcla durante las labores de recolección lo que dificulta su manejo final. Como puede observarse en la **Tabla 2**, la basura está compuesta por varios materiales susceptibles de recuperación para ingresar nuevamente a una cadena productiva,

---

de tal forma que no representen un problema ni un riesgo a la población y al ambiente [3].

**Tabla 2.** Composición de la basura en el Distrito Federal

Componente	%
Desechos orgánicos	47
Papel	14
Otros	14
Plásticos	11
Materiales peligrosos	10
Metales	2
Vidrio	2

Sin embargo, a pesar de que estos materiales son susceptibles de recuperación, esto no se consigue en su totalidad, puesto que solo un bajo porcentaje se logra recuperar a través de algunas empresas y personas que se dedican a la recolección de estos materiales. El resto de los residuos no recuperados contribuye a la contaminación ambiental.

El mundo ha registrado un incremento del 650% en cuanto a producción de plástico desde 1973, lo que consecuentemente repercute en la contaminación. Desde entonces, casi cada pieza de plástico que se ha fabricado todavía existe en la Tierra, ya sea reciclada, rota en pequeños pedazos microscópicos, o desechada en el océano. A nivel mundial, la tasa de crecimiento de producción de plástico continúa aumentando al ritmo del 10% anual, por ejemplo, se fabricaron 288 millones de toneladas métricas en 2012. Por sus características de inocuidad la mayoría de los plásticos sintéticos representan un riesgo para el ambiente, sí no un problema mayor porque no pueden ser degradados tan fácilmente por el entorno. De acuerdo a la revista *Science* solo en el año 2010 terminaron en los océanos 4.8 a 12.7 millones de toneladas métricas de plástico [7].

Al contrario de lo que ocurre con la madera, el papel, las fibras naturales o incluso el metal y el vidrio, los plásticos no se oxidan ni se descomponen tan fácilmente

---

con el tiempo. Su eliminación es por lo tanto, un problema ambiental de dimensiones considerables [3].

Es común verlos depositados inapropiadamente, por ejemplo, en las calles de las ciudades, en zonas naturales, en ríos y en los mares, en este último sitio se localiza alrededor del 0.2 al 0.3% de la basura plástica [8, 9, 10]. Se ha reportado una disposición final de plásticos de 761.9 ton/día, de las cuales 14.1 toneladas por día corresponden a desechos de PET. Se estima que el PET tiene un tiempo de vida media aproximada de 500 años, por lo tanto, su acumulación puede alterar la calidad de vida del resto de los seres vivos y pone en peligro la vida de algunas de estas especies [11, 12]. A nivel mundial el principal impacto ambiental de los residuos de PET es en la contaminación de los océanos y mares. Es un impacto acumulativo que se presenta a largo plazo y cubre gran cantidad de espacios de todo el planeta. El bajo peso del poli (etilen tereftalato), es una ventaja en las etapas de distribución y consumo del producto plástico, pero se convierte en una problemática ambiental cuando los residuos navegan por corrientes subterráneas, ríos, mares y océanos. Es tal la acumulación en los océanos, que en el centro del océano Pacífico del Norte, entre Japón y California, existe una zona denominada “la sopa de plástico”, “la isla de la basura” o “el parche de basura del norte”, entre otros nombres. Esta zona del océano está cubierta por una gran cantidad de desechos con un alto porcentaje de plástico. No todos los residuos de PET son perceptibles a la vista, pues se desintegran por las condiciones de exposición al sol, y lo que se encuentra es una gran cantidad de fragmentos de este material.

La presencia de estos desechos representa una amenaza para la biodiversidad marina pues los animales se enredan con estos y pueden resultar heridos, inmóviles o muertos. Dichos residuos se acumulan de manera que con el movimiento de las olas golpean los corales y los fracturan. Los materiales de PET se terminan fragmentando en el ambiente y como consecuencia pueden ser ingeridos por diferentes especies que los confunden con comida. Esto puede significar la muerte instantánea por ahogamiento o afectar internamente el

---

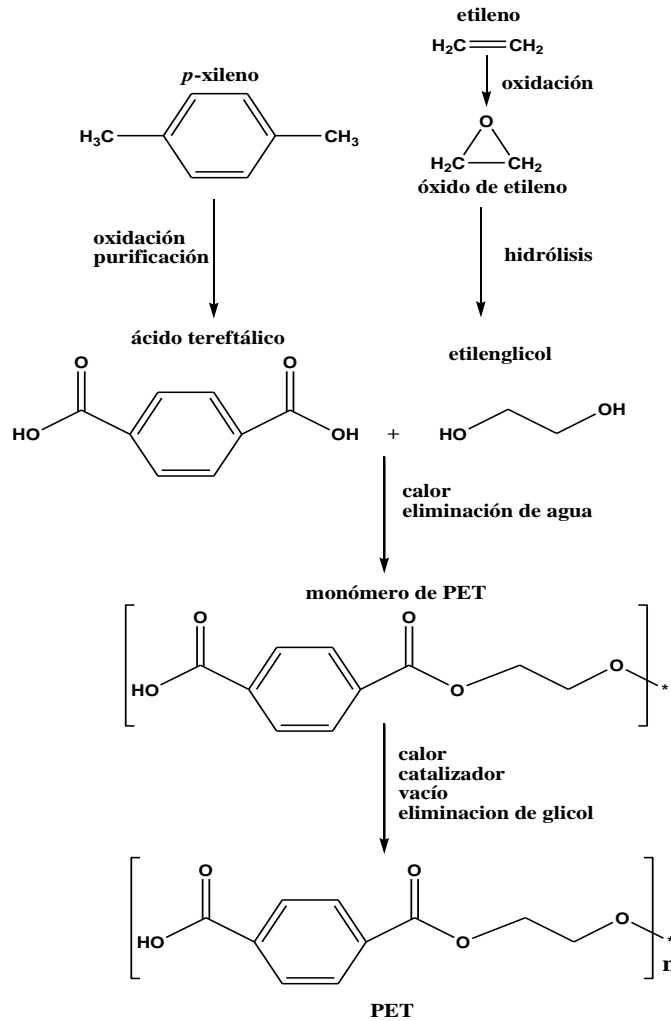
organismo del animal. Se sabe que al menos 267 especies se han enredado o han ingerido estos residuos, incluyendo pájaros, tortugas, focas, leones marinos, ballenas y peces. Además, hay una alta posibilidad que los residuos de PET pueden transportar y liberar contaminantes al ambiente y la vida animal. Se sospecha que al ingerir los residuos se podrían transferir químicos tóxicos a los organismos. En el caso de los rellenos sanitarios, los aditivos y elementos constitutivos pueden ser liberados e introducidos al ambiente [13].

### **1.3 EL PET**

La botella de PET fue patentada en 1973 por Nathaniel Wyeth y comenzó a ser utilizado popularmente para la producción de botellas de gaseosas desechables en la década de los 80's. En 1987, más de 700 millones de libras de PET fueron consumidos en la producción de botellas desechables [11].

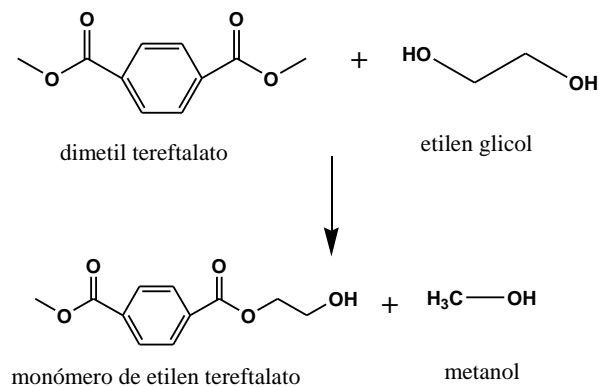
El PET es elaborado principalmente del petróleo, es decir, de un recurso no renovable, este proceso inicia en la extracción de la materia prima y termina con la botella de plástico en el mostrador del supermercado.

En el **Esquema 3** se observa el procesamiento después de que el crudo se transporta a las plantas destiladoras para separar los diferentes hidrocarburos que tiene el petróleo, entre ellos se encuentran las materias primas para la elaboración de las botellas, etileno y *p*-xileno (de los que se derivan el etilenglicol y el ácido tereftálico, respectivamente). Se lleva a una reacción directa (esterificación) del ácido tereftálico con etilenglicol para formar un monómero del PET.



**Esquema 3.** Procesamiento químico para fabricar el PET

Otra forma de obtener el PET es mediante una reacción de policondensación entre el dimetil tereftalato DMT (o el ácido ftálico TPA) y etilenglicol (**Esquema 4**).



**Esquema 4.** Obtención de poli (etilen tereftalato) por policondensación

Un método más para obtener PET es utilizando el éster tereftálico sometido a calor en presencia de un catalizador y se obtienen como productos PET y etilenglicol.

Los catalizadores son usados en bajas concentraciones para promover la reacción y garantizar una práctica económica. Los catalizadores más comunes son trióxido de antimonio, pero las sales de titanio, germanio, cobalto, manganeso, magnesio y zinc también son usados en pequeñas cantidades que permanecen encapsuladas dentro de la matriz polimérica o en la misma cadena del polímero. En el laboratorio el PET se puede preparar por reacciones de cloruro de tereftaloilo con EG, siendo esta una reacción muy fácil, sin embargo, el cloruro de tereftaloilo es más caro que el ácido tereftálico y más peligroso [15].

Algunas de las propiedades y características físicas del PET se presentan en la **Tabla 3**.

**Tabla 3.** Propiedades y características del PET

Propiedad	Dato
Temperatura de fusión ( $T_f$ )	245-265°C
Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )	~80°C
Capacidad calorífica ( $C_p$ )	1200-1350 J/kg K
Tenacidad	Alta
Resistencia química a ácidos	Alta
Resistencia química a álcalis	Baja
Toxicidad	Nula
Absorción de agua	Baja

En cuanto a su identificación, los plásticos fabricados a partir del PET llevan un símbolo grabado que consiste en un triángulo formado por tres flechas que enmarcan al número 1, (**Figura 4**).



**Figura 4.** Símbolo de clasificación del PET. El número 1 representa su importancia comercial

---

En el mundo se consumen 13 millones de toneladas de PET al año, de estas 9.5 millones son procesadas por la industria textil (fibras), 2 millones en cintas de audio y video (películas fotográficas) así como transparencias, 1.5 millones en productos de empaquetamiento o moldeado (botellas y jarras). Debido a este consumo, hay un considerable progreso para mejorar la eficiencia y las propiedades físicas del PET. De hecho, nuestro país, se ha identificado que participa con el 1.16 por ciento del PIB y el 10.3 por ciento del PIB manufacturero. Se estima que en México hay un consumo de aproximadamente 670 mil toneladas de PET al año, con un crecimiento anual que ronda el 8%. De este último porcentaje, el 52.8% se utiliza en la fabricación de envases para refrescos, 17% en envases para agua purificada, 19.4 % en envases para alimentos, 2.2% en cuidado personal, y 8.6% en diversos productos de uso común.

En contra parte a su consumo, se calcula que cada habitante del país desecha 6.5kg de PET al año, algo así como 195 botellas. De todo el PET que se desecha, solo el 21.5% se recicla mientras que el 0.5% está disperso en el ambiente y el 78% se encuentra en rellenos sanitarios y tiraderos, es decir, aproximadamente ocho de cada 10 botellas no son reaprovechadas. Los desechos de PET representan entre el 1.5 y el 2% del peso de la basura generada en el país. En cuanto al volumen, el PET podría alcanzar (de estar inflado, envase de PET no comprimido) una cuarta parte de los desechos, de ahí la importancia de tratarlo de manera adecuada después de usarlo [16].

Entonces los desechos de PET, se han convertido en un contaminante que no solo afecta en el impacto visual de una sociedad, también contamina ríos y lagos, así como los drenajes de las ciudades.

---

## 1.4 Reciclaje del PET

Cuando termina la vida útil de una botella de plástico (PET), tiene tres opciones para su desecho:

1.- Desechar.- Cuando una botella no se deposita en lugares adecuados o se manda al vertedero contaminamos ecosistemas, flora y fauna, pues mientras se degrada desprende sustancias y elementos tóxicos que afectan el ciclo de vida de los organismos. La contaminación se da en todas las áreas y superficies terrestres como en tierra firme, mar abierto, playas, riberas de ríos o el fondo de lagos.

2.- Reutilización: Una gran parte de la población reutiliza las botellas de agua o de cualquier bebida embotellada pero tiene una limpieza adecuada se puede propiciar la proliferación de bacterias, con lo cual podría causar problemas de salud. Después de reutilizarla las veces que nos haya sido necesario, lo más conveniente es desecharla en un contenedor de plásticos.

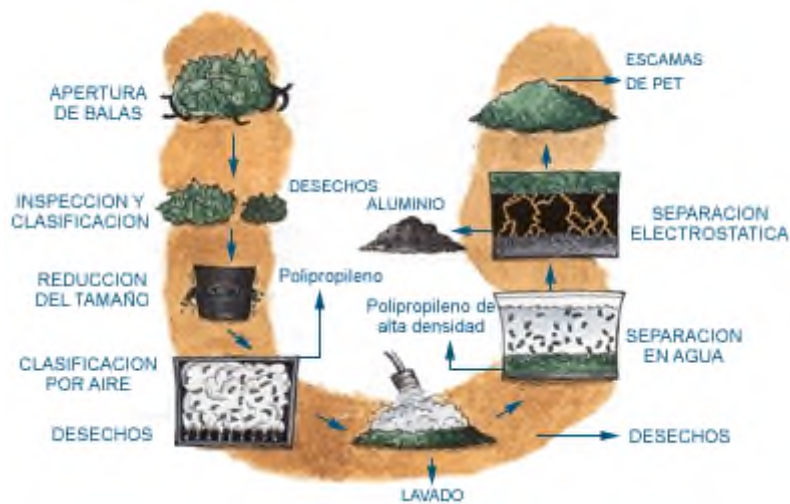
3.- Reciclar: En los países desarrollados han invertido millones en concientizar a la población de lo importante que es reciclar, del impacto medio ambiental que conlleva no hacerlo. De los millones de botellas que se fabrican solamente un 21.5% llega a la planta de reciclaje, siendo eso una tasa muy baja para lo que se está fabricando año con año [17].

Existen 4 enfoques distintos del reciclaje de materiales de PET de post-consumo:

1. Reciclaje primario involucra el uso de chatarra industrial de pre-consumo y salvamento, sin hacer ningún cambio de propiedades ya sea físicas o químicas, es decir, usarlo como herramienta, material de construcción, utensilio y adorno para el hogar.
2. Reciclaje secundario es referido al reprocesamiento físico, por ejemplo molienda, calentamiento y reformado, también llamado reciclaje mecánico.

3. Reciclaje terciario en donde los residuos de PET son degradados químicamente hasta unidades monoméricas o fragmentos con mayor cantidad de monómeros en la cadena (oligómeros).
4. Reciclado cuaternario en el cual la energía contenida en los residuos de PET puede ser recuperada por incineración. El cual contiene energía calorífica de 6.3 Kcal/Kg [17].

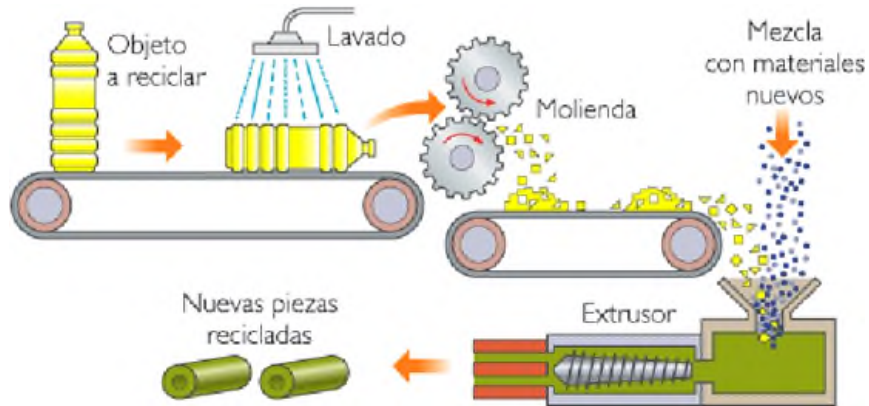
Antes de que el PET sea sometido a reciclaje, pasa por un procesamiento de limpieza y separación, tal como se muestra en la **Figura 5**.



**Figura 5.** Limpieza y separación del PET

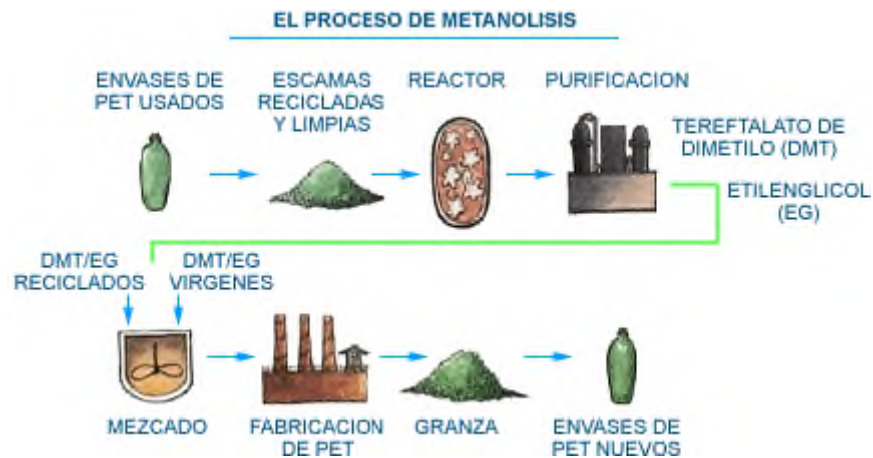
Los métodos de reciclaje más utilizados actualmente y con mayor rendimiento son el mecánico y el químico. Cada método se explica a continuación:

- ✓ El reciclado mecánico (**Figura 6**) es menos costoso, se obtiene un producto final de menor calidad. Se realizan mezclas físicas de PET desechado con otro tipo de materiales o con PET nuevo con la finalidad de fundirlo para obtener nuevos PET con propiedades similares o diferentes.



**Figura 6.** Reciclado mecánico del PET

- ✓ Reciclado químico: El PET se deshace o depolimeriza; se separan las moléculas que lo componen para, posteriormente, ser empleadas de nuevo en la fabricación de PET. Este se realiza a través de diferentes procesos como glicólisis, pirólisis, hidrólisis, aminólisis, oxidación y la metanólisis, para esta última el proceso se observa en la **Figura 7**.



**Figura 7.** Reciclado químico por metanólisis

De los procesos mencionados anteriormente, se estima que la degradación del PET por hidrólisis en un intervalo de temperatura de 160°C hasta 560°C es 5.000 veces más rápida que el proceso de degradación por oxidación, y 10.000 veces más rápido que el proceso de degradación térmica.

---

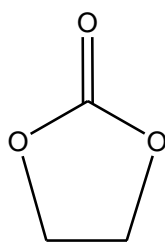
El proceso de hidrólisis puede llevarse a cabo en un medio neutro, ácido o alcalino. De estos tres medios para el proceso, bajo las mismas condiciones de degradación, la hidrólisis alcalina del PET es más rápida que las hidrólisis ácida y neutra.

Generalmente, en la hidrólisis alcalina se han utilizado soluciones acuosas de hidróxido de sodio con intervalos de concentración de 4 a 20% en peso, temperaturas de 160 °C hasta 250 °C, presiones desde 1 hasta 2 atmósferas, y en tiempos de degradación entre 2 y 5 horas, para obtener rendimientos hasta 99%, sin embargo la mayoría de las propuestas químicas para degradar al PET son muy drásticas y representan un peligro para la naturaleza en caso de derrame. [18].

Por tal motivo, hoy en día, existe una búsqueda exhaustiva de procedimientos y de materiales menos peligrosos para la naturaleza y para el ser humano, para degradar el PET, como es el caso del carbonato de etileno.

## 1.5 Carbonato de etileno

El carbonato de etileno (EC por sus siglas en inglés) es un éster carbónico sintetizado a partir de etilenglicol y ácido carbónico, su estructura química se presenta en la **Figura 8**.



**Figura 8.** Estructura química del carbonato de etileno

Algunas de las propiedades físicas y químicas del carbonato de etileno se muestran en la **Tabla 4**.

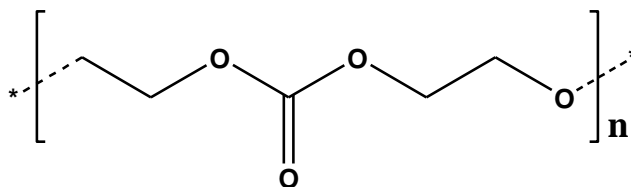
**Tabla 4.** Propiedades físicas y químicas del carbonato de etileno (EC)

Propiedad	Dato
Punto de fusión	35-38°C
Punto de ebullición	243-245°C
Peso molecular	88.06 g/mol
Aspecto	Cristalino, incoloro, inodoro
Densidad relativa	1.321 g/cm <sup>3</sup> a 25°C

También puede ser sintetizado a partir de:

- ❖ Cl<sub>2</sub>CO (fosgeno) y CH<sub>2</sub>OH-CH<sub>2</sub>OH (etilenglicol)
- ❖ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (óxido de etileno) y CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono)

La polimerización del carbonato de etileno se ha llevado a cabo con KOH como iniciador, obteniendo un producto de color amarillo, el cual se purifica con dietil éter para elucidar su estructura:



**Figura 9.** Estructura química del carbonato de etileno polimerizado

La polimerización por apertura de anillo del carbonato de etileno con KOH es más ventajoso en términos de menos tiempo de reacción requerido para la polimerización en comparación con catalizadores ácidos de Lewis que requerían tiempo de reacción mayor de 50 h para obtener productos con 40-50% de enlaces de carbonato.

El carbonato de etileno se usa como:

- Disolvente polar de polimeros y resinas debido a su alto punto de ebullición.
- Componente de gran permitividad en los electrolitos de las baterías de litio.
- Precursor del carbonato de vinileno que se usa para la obtención de polimeros y síntesis orgánica.

---

## 2 PROYECTO

En esta investigación se propone una alternativa de reciclado químico del PET menos agresiva para el ambiente con condiciones experimentales de degradación menos drásticas que la mayoría de las reportadas hasta el momento. La reacción se llevará a cabo a partir del uso de botellas de PET de postconsumo, carbonato de etileno, concentraciones mínimas de potasa y temperatura. La reacción general del proceso de degradación es la siguiente:



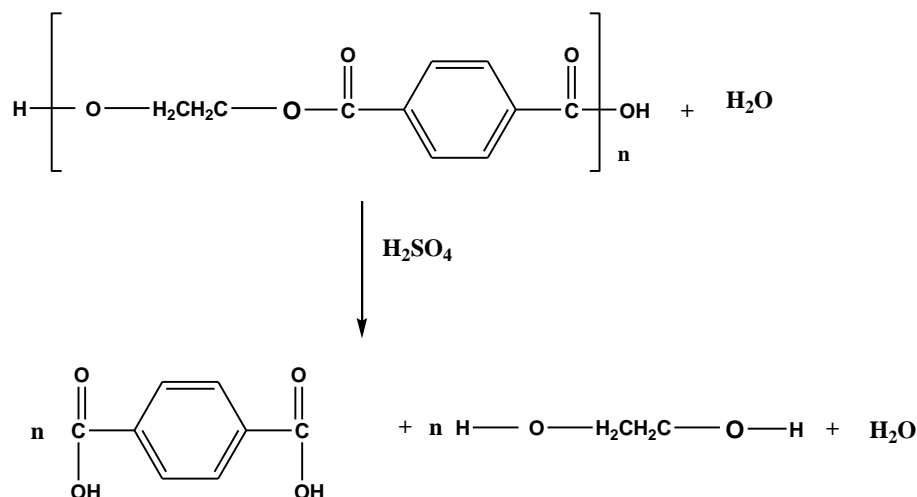
Generando como productos de la degradación oligómeros de PET, los cuales podrían ser utilizados para la generación de nuevos materiales o como adhesivo.

## 3 ANTECEDENTES DE DEGRADACIÓN DEL PET

Los procesos químicos que existen para la transformación química de los desechos de PET son hidrólisis, aminólisis, metanólisis y glicólisis.

- a) Hidrólisis ácida, alcalina y neutra: el PET de post-consumo es llevado hasta ácido tereftálico y etilen glicol, utilizando temperaturas de 200-250°C y presiones de 1-2 MPa.

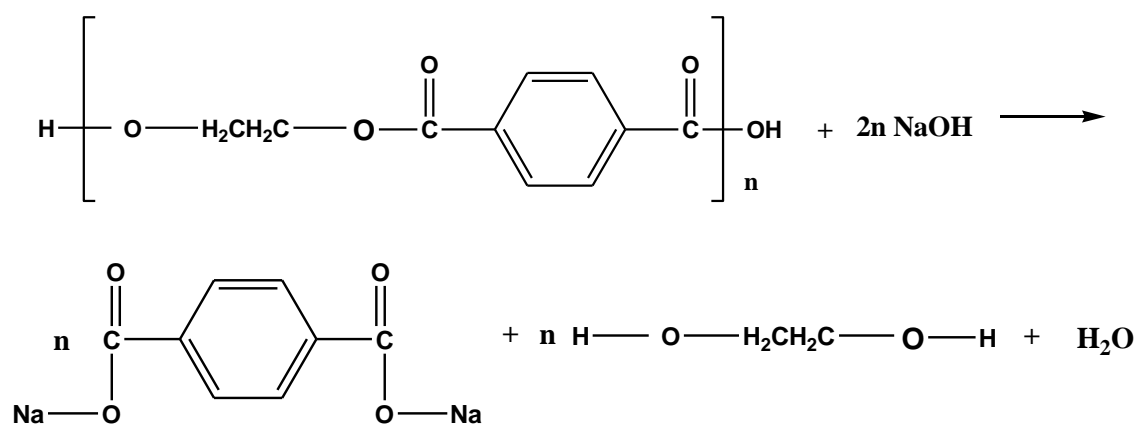
Hidrólisis ácida: Frecuentemente se lleva a cabo con ácido sulfúrico concentrado (**Esquema 5**), ácido fosfórico o ácido nítrico, el orden de concentraciones es alrededor de 14.5 M. Este proceso resulta muy costoso pues se debe purificar el etilen glicol del ácido sulfúrico, el rango de las temperaturas es entre 60 y 93°C. Una desventaja más es la generación de sales inorgánicas y desechos acuosos [16, 19, 25].



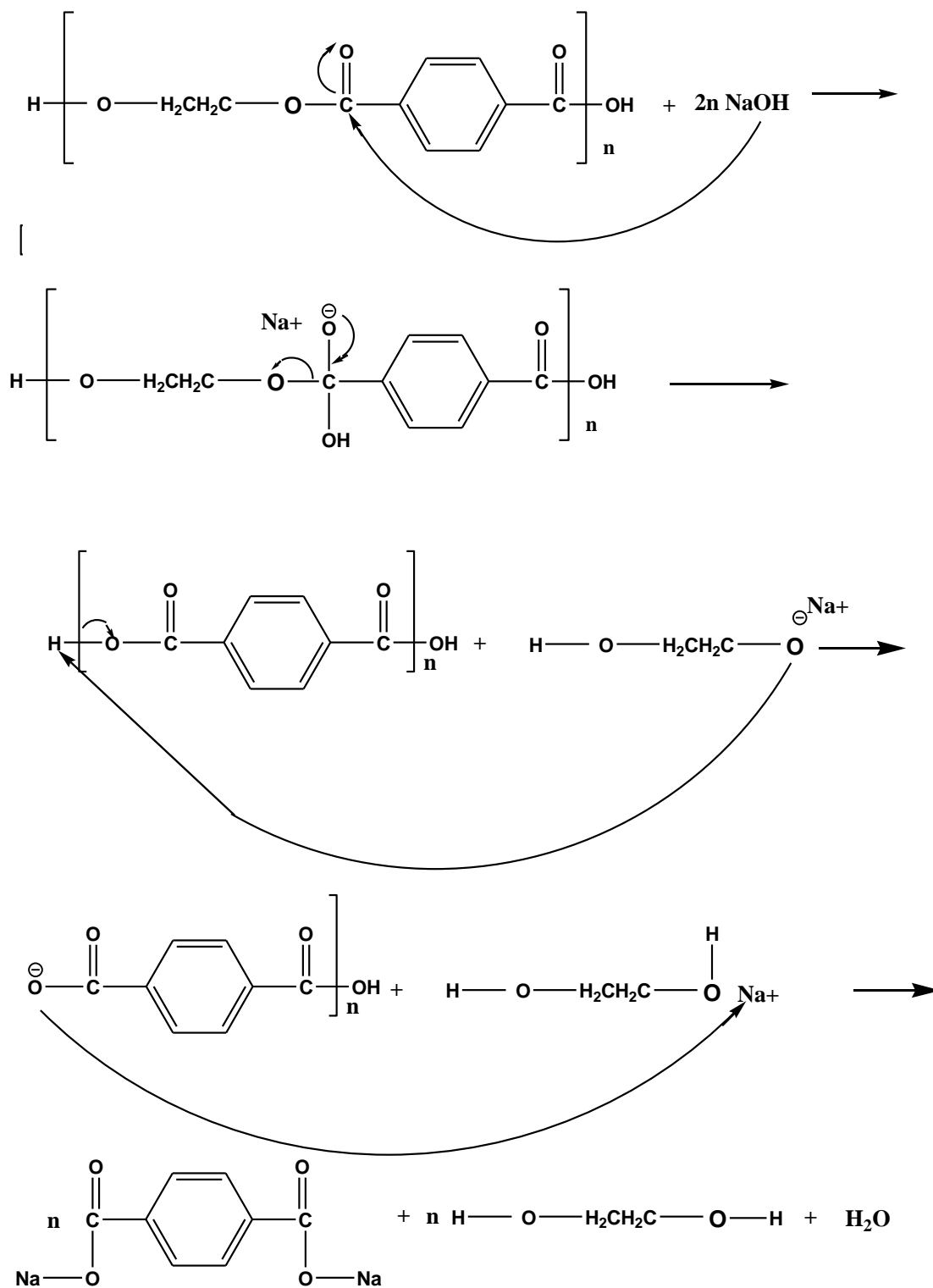
**Esquema 5.** Depolimerización de PET usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$

La hidrólisis alcalina de PET se ha estudiado desde hace 50 años, se ha llevado a cabo en soluciones acuosas de NaOH, KOH y LiOH. Este proceso se puede llevar a cabo de dos formas diferentes: a) sin catalizadores con altas temperaturas y b) con catalizadores como sales inorgánicas, acetato de calcio, sulfato de zinc y haluros de tetra-etil-amonio con temperaturas menores a  $100^\circ\text{C}$  [20, 21].

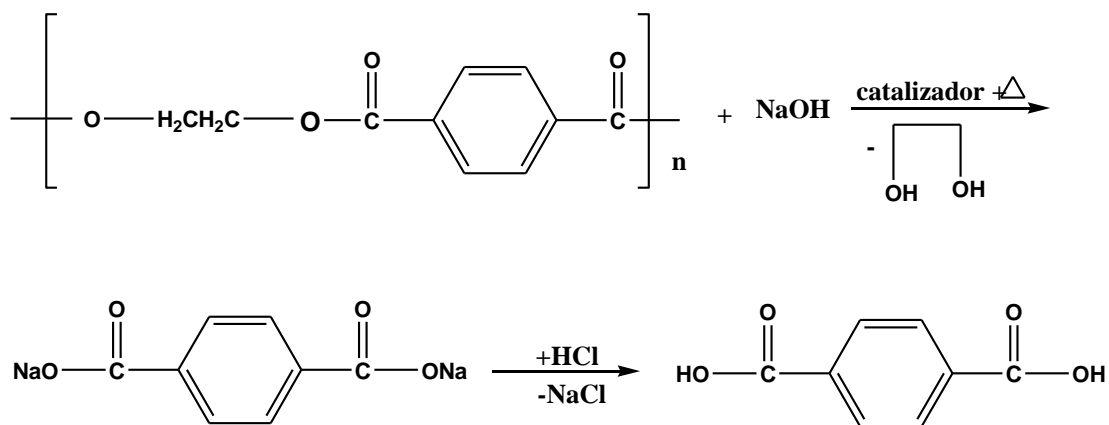
La reacción de degradación de PET sin catalizadores, así como su mecanismo de reacción reportado en la literatura [20] se presenta en el **Esquema 6** y **7**, respectivamente, mientras que en el **Esquema 8** se presenta la reacción de degradación alcalina con catalizador [21].



**Esquema 6.** Degradación alcalina de PET sin catalizador



Esquema 7. Mecanismo de degradación alcalina de PET sin catalizadores

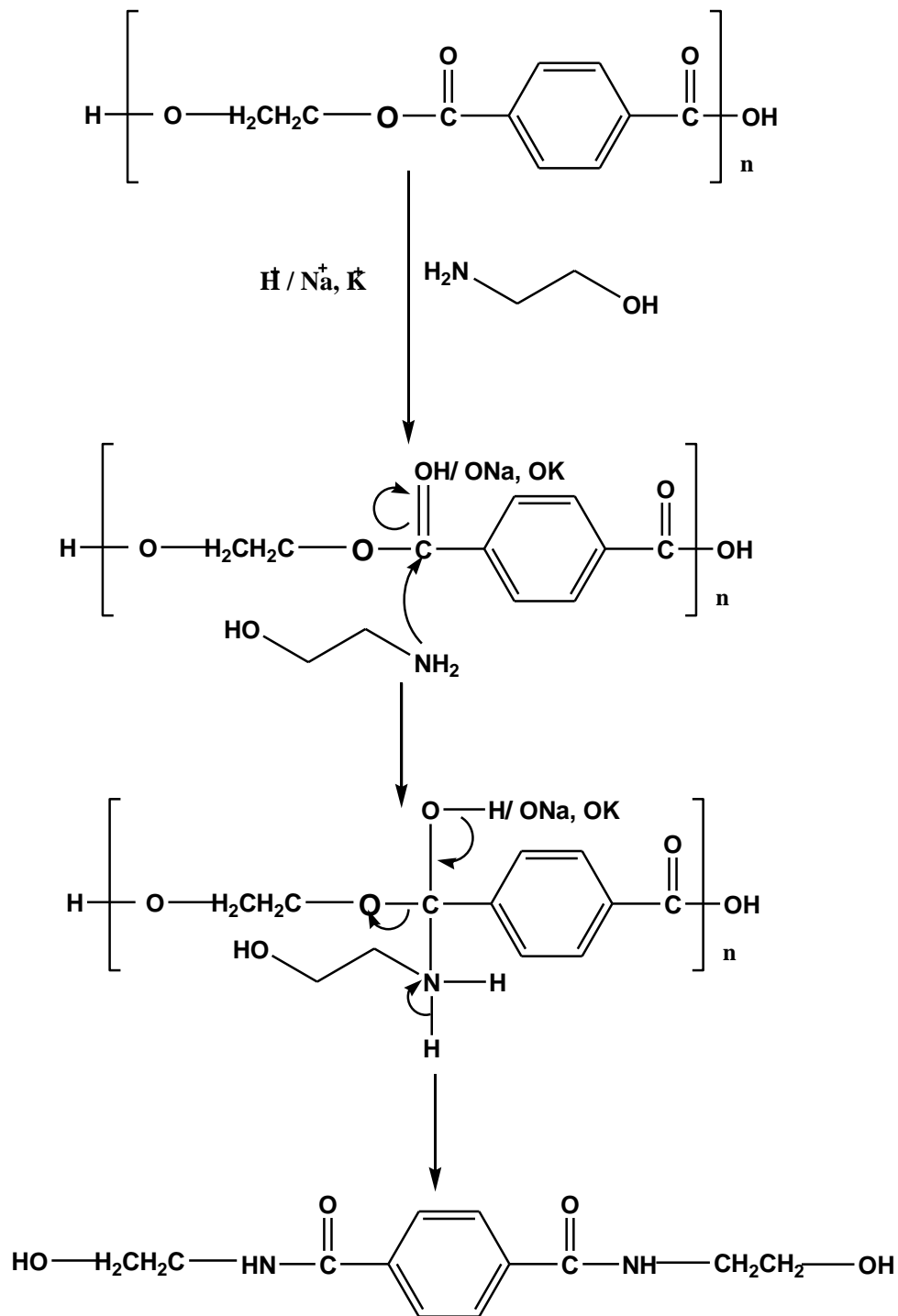


**Esquema 8.** Degradación alcalina de PET con catalizador

La función del catalizador en la reacción es acelerar el tiempo de reacción disminuyendo la barrera de energía de activación, de esta forma se requiere suministrar menos energía (en forma de calor) que en una reacción sin catalizador. *Abdelaal et al.* (2008) concluyeron que el uso de catalizadores en la hidrólisis alcalina del PET es mejor que la hidrólisis sin catalizador, y el mecanismo de degradación propuesto en la literatura es de tipo corte de grupos terminales (chain-end) con una cinética de reacción de primer orden [21].

b) Aminólisis: el producto que se obtiene es conocido como bis (2-hidroxietil) tereftalamida (BHETA).

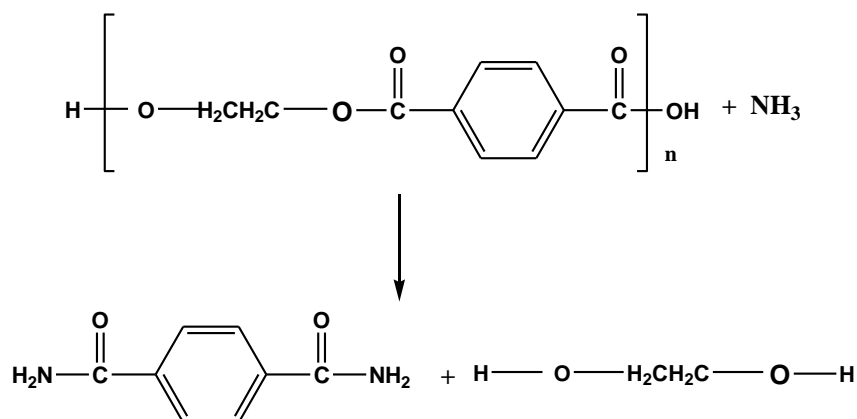
Sin embargo, este método no se utiliza a escala comercial. El resultado parcial de la aminólisis es utilizado en la manufactura de fibras de PET con propiedades definidas. Para la degradación del PET se usan soluciones acuosas de aminas primarias como metilamina, etilamina y etanolamina, con rangos de temperatura 20-100°C. También se utiliza n-butilamina anhídrido como agente aminolítico a 21°C. En el **Esquema 9** se describe el mecanismo de aminólisis de PET.



**Esquema 9.** Mecanismo de reacción de la aminólisis de PET

c) Amonólisis: los rangos de temperatura utilizados son de 120-180°C con presiones de 2 MPa y un tiempo entre 1 y 7 horas.

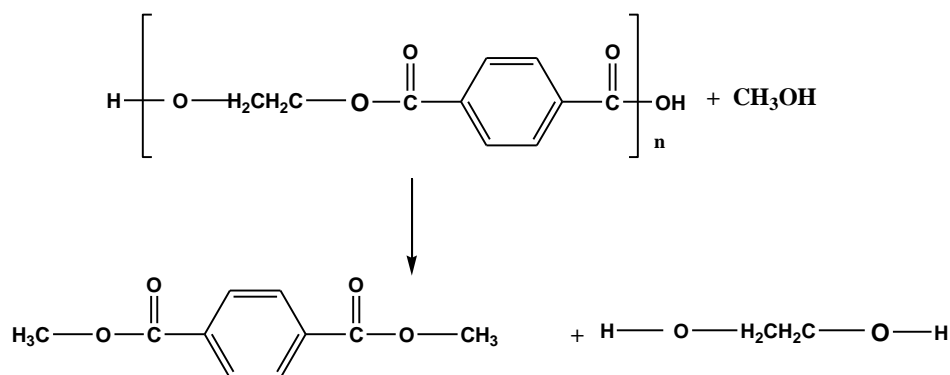
El producto obtenido de esta degradación con amonio y etilen glicol es el tereftalamida, la reacción se describe en el **Esquema 10**.



**Esquema 10.** Amonólisis de PET

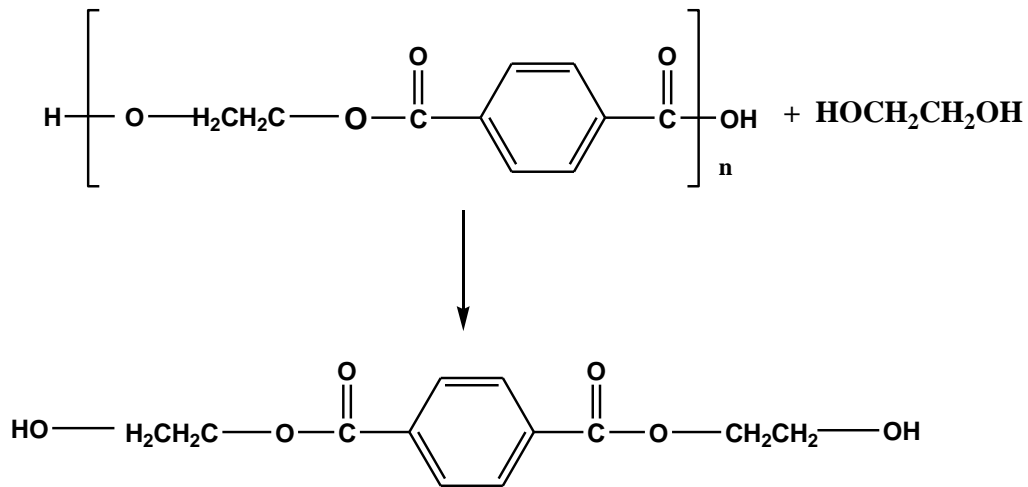
d) **Metanólisis:** La degradación del PET es conseguida con el uso de metanol a altas temperaturas (180-280°C) y presiones (2-4 MPa) obteniéndose como producto dimetil tereftalato (DMT) y etilen glicol (**Esquema 11**).

Una reacción más es la alcoholisis con trimetilol propano en presencia de acetato de zinc como catalizador los productos obtenidos se utilizan para realizar mezclas con PVC. Existen reportes de metanólisis con un rendimiento de 99% con metanol a 210°C en ausencia de catalizador. Actualmente, se ha propuesto metanólisis supercrítica usando temperaturas de 300°C a 11 MPa de presión durante 30 minutos, en la cual se depolimeriza completamente el PET.



**Esquema 11.** Metanólisis de PET

e) Glicólisis: La glicólisis de PET fue descrita y patentada en 1965. Esta degradación ocurre frecuentemente con etilen glicol, dietilen glicol, propilen glicol y dipropilen glicol, obteniéndose como producto BHET. Es el método de degradación más utilizado actualmente, se describe en el **Esquema 12** [24].



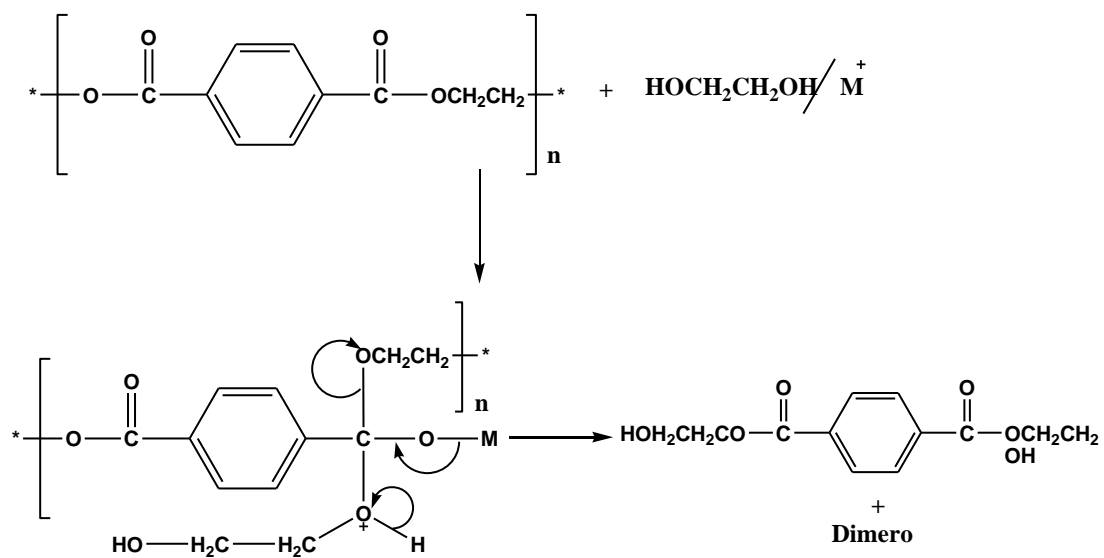
**Esquema 12.** Glicólisis de PET

Existen 4 métodos distintos de glicólisis de materiales de PET de post-consumo: glicólisis asistida de solventes, glicólisis supercrítica, glicólisis asistida por microondas y glicólisis catalizada.

- 1) Glicólisis asistida por disolventes: Se ha reportado que al añadir xileno a la glicólisis de PET catalizada con acetato de zinc, se obtienen BHET con mayor rendimiento que sin xileno. El objetivo del xileno fue inicialmente proveer miscibilidad en la mezcla PET-glicol. Sin embargo la reacción continua y los productos de glicólisis de la fase de PET-glicol a la fase de xileno, desplazando la reacción en dirección a la depolimerización.

Esta reportado en nuevas investigaciones que el uso de disolventes orgánicos es perjudicial para el ambiente por lo cual se ha impedido el uso de la glicólisis asistida por disolventes.

- 2) Glicólisis supercrítica: es referida a la degradación de PET por EG con temperatura y presión por encima del punto crítico del EG. Las condiciones que se han reportado para glicólisis supercrítica son 450°C y 15.3 MPa, el producto obtenido es BHET, comparado con el proceso subcrítico se tiene un rendimiento de 93.5% en 30 minutos. Sin embargo las desventajas de este proceso es el uso de altas temperaturas y presiones.
- 3) Glicólisis asistida por microondas: En la literatura se indica que con el uso de radiación de microondas como calentamiento disminuye drásticamente el tiempo de reacción de 8 horas a solo 35 minutos. Sin embargo no se incrementa el rendimiento del monómero de BHET.
- 4) Glicólisis catalizada: La glicólisis de PET se considera como una reacción de trans-esterificación. La glicólisis con catalizador a base de metal ha sido aplicada para incrementar la velocidad de reacción (**Esquema 13**). Un par libre de electrones del EG inicia la reacción por un ataque al carbono del carbonilo del éster en el grupo poliéster. El grupo hidroxietil de EG forma enlaces con el carbono del carbonilo del poliéster rompiendo la cadena larga para formar oligómeros de cadena corta y finalmente BHET.



**Esquema 13.** Glicólisis catalizada de PET

---

En la literatura se tienen reportes de depolimerización glicolítica con catalizadores y condiciones de reacción diferentes [20, 23].

#### **4 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

En base a los antecedentes, el consumo de PET ha ido aumentando de manera considerable a nivel mundial, tan solo en México, el crecimiento anual es alrededor del 8%, cada habitante desecha aproximadamente 6.5 Kg de PET (195 botellas) al año, y debido a que la vida útil de este material es muy corta, existe una mala disposición de los desechos, aumentando casi en la misma proporción que su consumo, provocando problemas serios de contaminación visual, del agua y del suelo, lo cual es un riesgo para el resto de los seres vivos. Aunque se puede reciclar de manera física y en México hay empresas para hacerlo, estas no son suficientes para reciclar todo el PET que se desecha. Por otra parte, ciertamente existen diversos métodos químicos propuestos para la degradación del PET, sin embargo, hasta el día de hoy cada uno de estos métodos utilizan condiciones de degradación muy drásticas como por ejemplo, temperaturas y presiones altas, así como el uso de altas concentraciones de oxidantes fuertes que resultan dañinos para los seres humanos y el medio ambiente.

Por lo anterior, es necesario generar nuevas alternativas para degradar al PET menos agresivas desde el punto de vista ambiental y experimental.

#### **5. JUSTIFICACIÓN**

Hasta el momento no existen investigaciones reportadas que utilicen carbonato de etileno (EC) para degradar al PET, el cual es una sustancia no tóxica. La degradación química del PET que se propone se lleva a cabo en una sola etapa y las condiciones experimentales de degradación son menos drásticas para el ambiente que las reportadas hasta el momento. De igual manera el uso de KOH es menos común que los hidróxidos de litio o sodio, además de la facilidad que tiene el KOH para hacer ataques nucleofílicos y así realizar apertura del anillo de EC. Los productos de la degradación se pueden utilizar para sintetizar nuevos

---

materiales biodegradables o polímeros. Por otra parte, desde el punto de vista económico, la principal materia prima que se va a utilizar es el PET, el cual se obtendrá de los desechos.

## **6. HIPÓTESIS**

El uso combinado de hidróxido de potasio, carbonato de etileno y temperatura realizarán la degradación química del PET. Se espera que al reaccionar el hidróxido de potasio con el carbonato de etileno se forme una especie nucleofílica que con ayuda de la temperatura reaccione con las cadenas poliméricas del PET llevando a cabo la ruptura de estas para obtener oligómeros.

## **7. OBJETIVOS**

### ***7.1 OBJETIVOS GENERALES***

- ✓ Llevar a cabo la degradación del PET, a partir de una reacción con carbonato de etileno e hidróxido de potasio.
- ✓ Establecer las condiciones de degradación química del PET.

### ***7.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS***

- ✓ Caracterizar el producto de degradación del PET.
- ✓ Proponer un mecanismo para el proceso de degradación del PET.

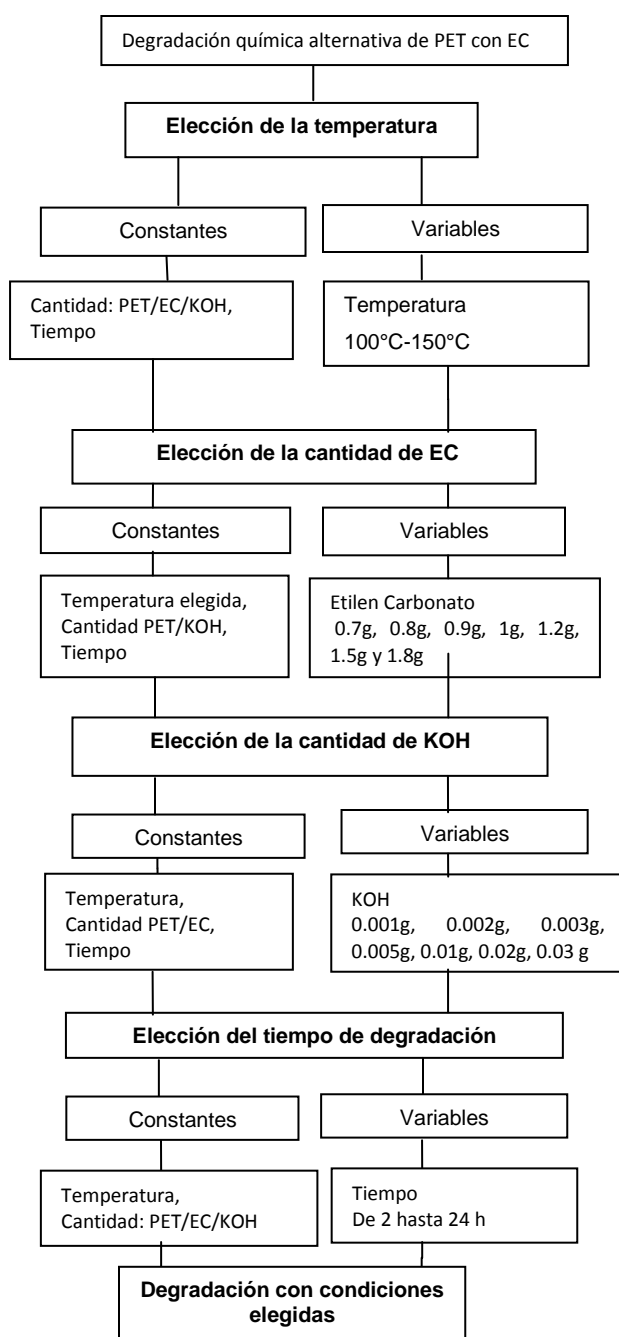
## **8. METODOLOGÍA**

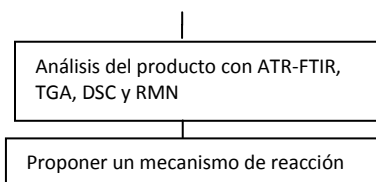
El proyecto se llevó a cabo en dos etapas:

- I. Degradación química del PET
- II. Caracterización química del producto obtenido.

## 8.1. Degradación química del PET

La degradación química del PET se llevó a cabo de acuerdo al siguiente diagrama. Para ello, en cada experimento se colocó en un vial de vidrio de 10 ml, PET/carbonato de etileno/KOH en diferentes cantidades como se indica en el diagrama. El vial se colocó en una plancha de calentamiento durante un intervalo de tiempo de 2 a 24 horas con agitación constante. Todo esto para fijar las condiciones óptimas de degradación química del PET.





En cada experimento, el producto degradado obtenido se caracterizó directamente sin llevar a cabo un pretratamiento, es decir, en crudo.

Previo a la degradación, la botella se lavó con agua y jabón, los aditivos que pueda contener debido a su procesamiento se considera que están en menor proporción que el PET, por lo cual no se espera que reaccionen en las condiciones de degradación.

## 9. CARACTERIZACIÓN.

### ***9.1 Espectrometría Infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)***

La espectrometría de infrarrojo es una técnica empleada en la elucidación de estructuras moleculares en base a los grupos funcionales presentes en dicha molécula.

Esta técnica se utilizó para comparar los cambios que ocurren en los grupos funcionales que están presentes en la estructura del PET y carbonato de etileno, antes y después de reaccionar con KOH y temperatura. Las pruebas se realizaron a una resolución de 16 barridos en el rango de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $515\text{ cm}^{-1}$ .

### ***9.2 Análisis térmico.***

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite medir el comportamiento energético de un material frente al cambio de temperatura comparado con un material de referencia.

El análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizaron para medir la variación de masa en el producto

---

degradado en función de la temperatura, así como identificar la evolución de las transiciones térmicas, como son la temperatura de fusión, la temperatura de descomposición y temperatura de transición vítrea.

### ***9.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$***

La espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) se empleó para determinar las condiciones de temperatura, tiempo, cantidad PET/EC, y la cantidad PET/KOH. Además se utilizó como técnica principal para elucidar la estructura del producto degradado con hidróxido de potasio, carbonato de etileno y temperatura.

## 10 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 10.1 ELECCIÓN DE LA TEMPERATURA

#### 10.1.2 Análisis por FTIR

En los siguientes espectros se muestran las bandas de absorción de los grupos funcionales presentes en los reactivos y los productos, así como su análisis de infrarrojo.

##### 10.1.2.1 Análisis de reactivos

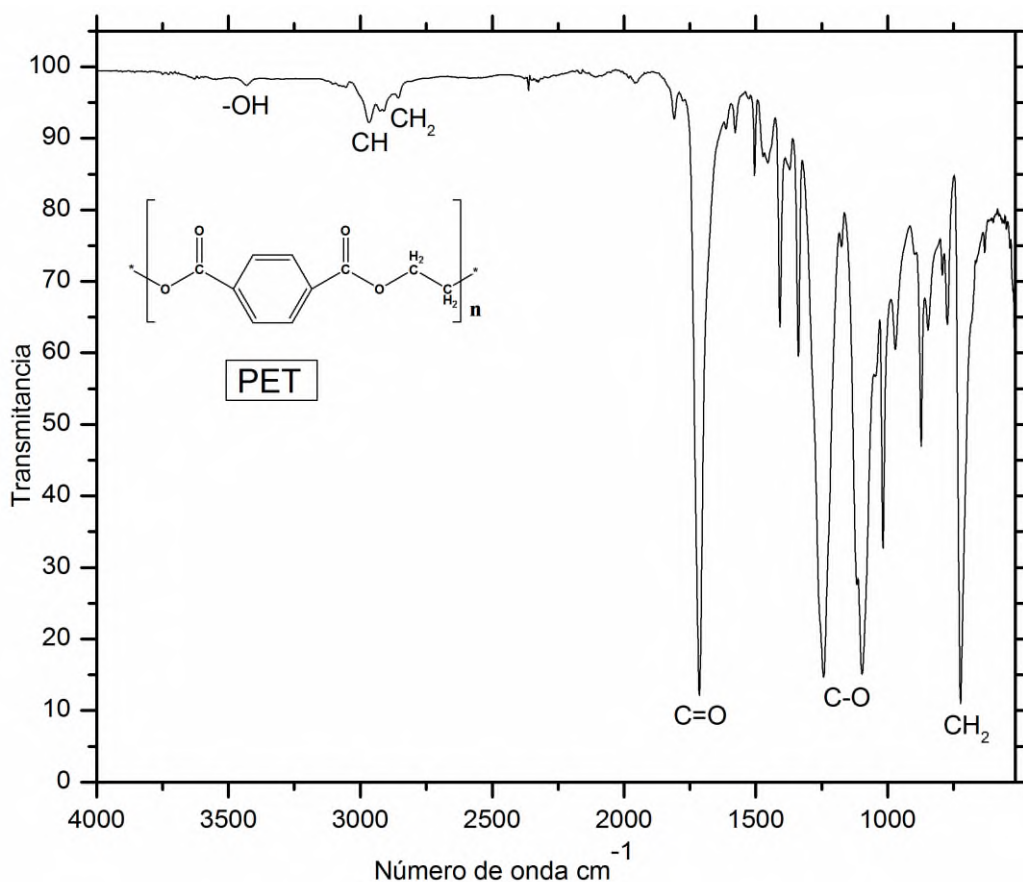
Las señales de vibración que aparecen en  $2995\text{ cm}^{-1}$  y  $2930\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de alargamiento simétrico de los metilenos de la estructura del EC (Figura 9).



Figura 10. Espectro de FTIR del carbonato de etileno (EC)

Las señales en  $1770\text{ cm}^{-1}$  y  $1788\text{ cm}^{-1}$  son debidas a las vibraciones de alargamiento del grupo carbonilo (C=O). En  $1145\text{ cm}^{-1}$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  son señales que corresponden a las vibraciones de los enlaces C-O. La señal observada en  $769\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de deformación de los metilenos. Estos datos concuerdan con lo reportado en la literatura [26, 27].

En cuanto al espectro de FTIR del PET (**Figura 10**), la señal observada en  $3430\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo terminal (R-OH). En  $3054\text{ cm}^{-1}$  aparece la señal que corresponde a los metinos (CH) del anillo aromático.



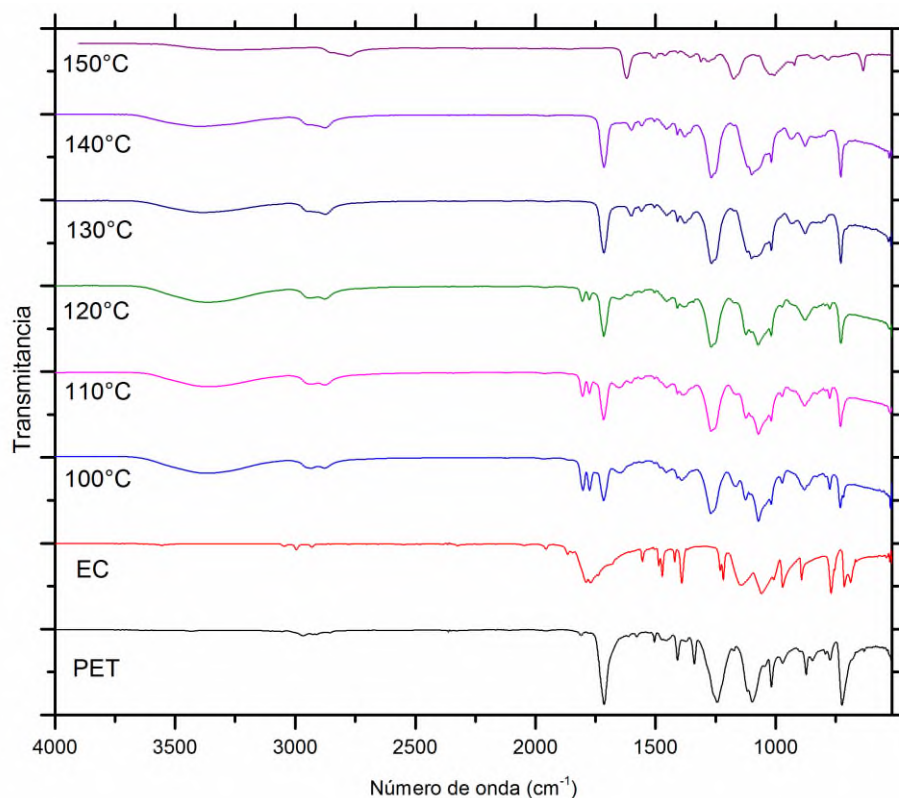
**Figura 11.** Espectro de FTIR del poli (etilen-tereftalato) (PET)

Las señales que se observan en  $2968\text{ cm}^{-1}$  y  $2926\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de alargamiento de los metilenos (CH<sub>2</sub>) del etileno en la estructura del PET. La señal en  $1809\text{ cm}^{-1}$  indica las vibraciones de alargamiento de los enlaces

CHR=CH<sub>2</sub>. La señal observada en 1714 cm<sup>-1</sup>, indica la presencia del carbonilo (C=O) del poliéster (PET). Las señales de vibración de deformación de los enlaces del grupo metileno (CH<sub>2</sub>) se observan en 1408 cm<sup>-1</sup> y 1338 cm<sup>-1</sup>. En 1243 cm<sup>-1</sup>, 1116 cm<sup>-1</sup>, 1097 cm<sup>-1</sup> y 1016 cm<sup>-1</sup>, aparecen las señales de vibración de estiramiento de los enlaces C-O del grupo éster, (unidad repetitiva). Las vibraciones de deformación del enlace C-H del grupo metileno (CH<sub>2</sub>), se observan en 723 cm<sup>-1</sup>. Estos resultados concuerdan con los espectros de FTIR reportados en la literatura [28].

### 10.1.2.2 Análisis de productos de degradación con variaciones de temperatura

Se llevó a cabo la degradación del PET haciendo variación de la temperatura para encontrar la mínima a la cual se puede degradar. El rango de temperatura fue de 100°C hasta 150°C con intervalos de 10°C.



**Figura 12.** Espectros de FTIR de reactivos y productos de degradación a diferentes temperaturas

---

En el espectro de infrarrojo que se presenta en la **Figura 12** se observa la reacción química del PET con el EC a diferentes temperaturas, dicha interacción es reflejada en el cambio de número de onda de las señales para el grupo hidroxilo (OH) en  $3400\text{ cm}^{-1}$  que es debida a la ruptura de cadenas que ocurre durante la degradación y por ende la formación de hidroxilos terminales, así mismo se observa el cambio en las vibraciones de deformación del enlace C-H del grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ), las señales en  $3000\text{ cm}^{-1}$  pertenece a los metinos del anillo aromático (CH), los cuales aumentan conforme disminuye la concentración de carbonato de etileno. La señal que aparece entre  $1750\text{ cm}^{-1}$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$ , se debe a la reacción que se llevó a cabo entre el PET y EC, se observa que la reacción entre ambos reactivos aumenta cuando se tienen temperaturas mayores de  $130^\circ\text{C}$ . Estos cambios indican que efectivamente está ocurriendo una reacción química que conlleva a la degradación de las cadenas de PET, transformándolas en cadenas más cortas, es decir, en oligómeros del polímero, disminuyendo su masa molar y por tanto cambiando sus propiedades.

La temperatura elegida de acuerdo al análisis de FTIR es la de  $130^\circ\text{C}$ , pues es la temperatura mínima a la cual reaccionan completamente los reactivos.

El producto es un líquido viscoso comparado con la botella de PET que es un sólido, lo cual indica que el producto degradado son oligómeros de PET ya que el estado físico depende de la masa molar, si tenemos masas pequeñas el estado físico es líquido y si la masa molar es grande tenemos un sólido. A continuación se presenta el análisis térmico del producto degradado.

---

### 10.1.3 Análisis Térmico

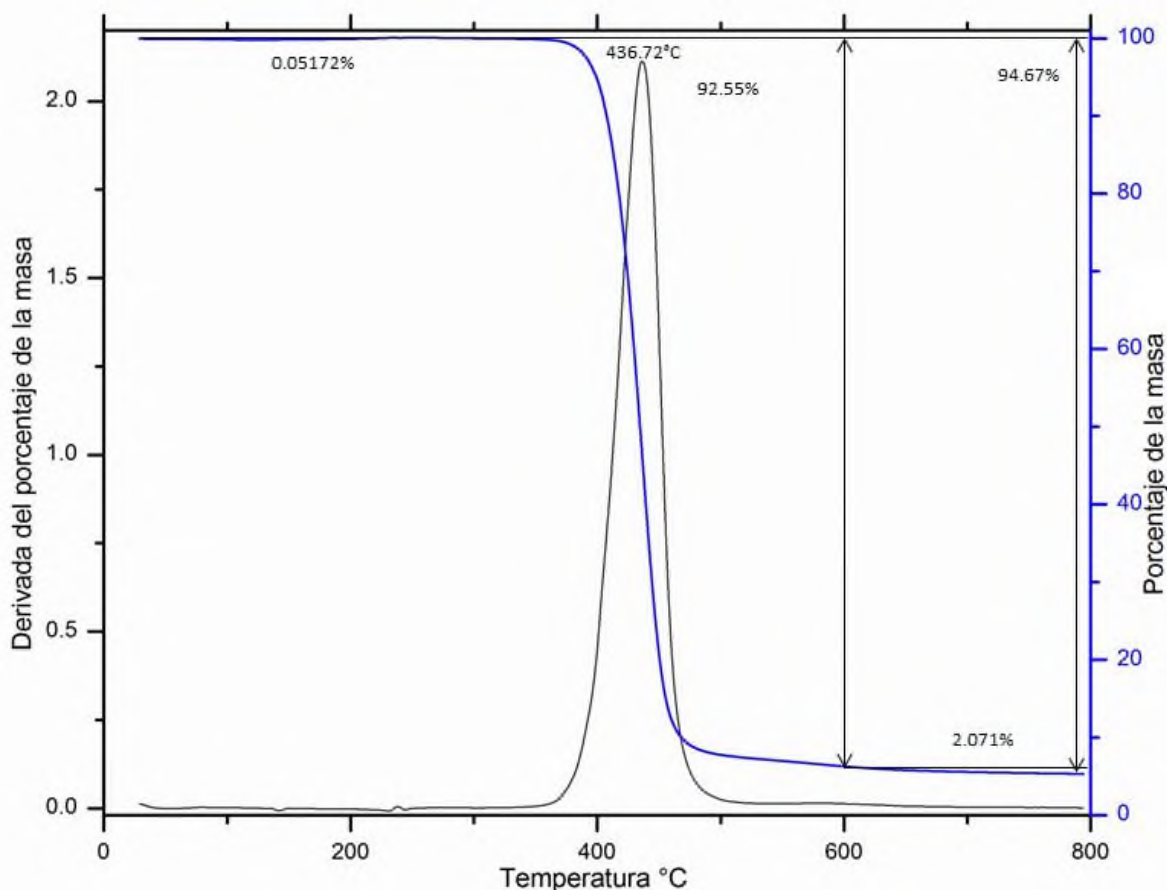
Para llevar a cabo el análisis térmico se seleccionaron 5 muestras con diferentes condiciones de degradación, las cuales quedaron asignadas como se indica en la **Tabla 5**.

**Tabla 5.** Asignación de muestras con diferentes condiciones de degradación

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Cantidades KOH (g)
A	110	24	0.020
B	130	18	0.020
C	130	24	0.001
D	130	24	0.020
E	150	24	0.020

### 10.1.3.1 Análisis TGA

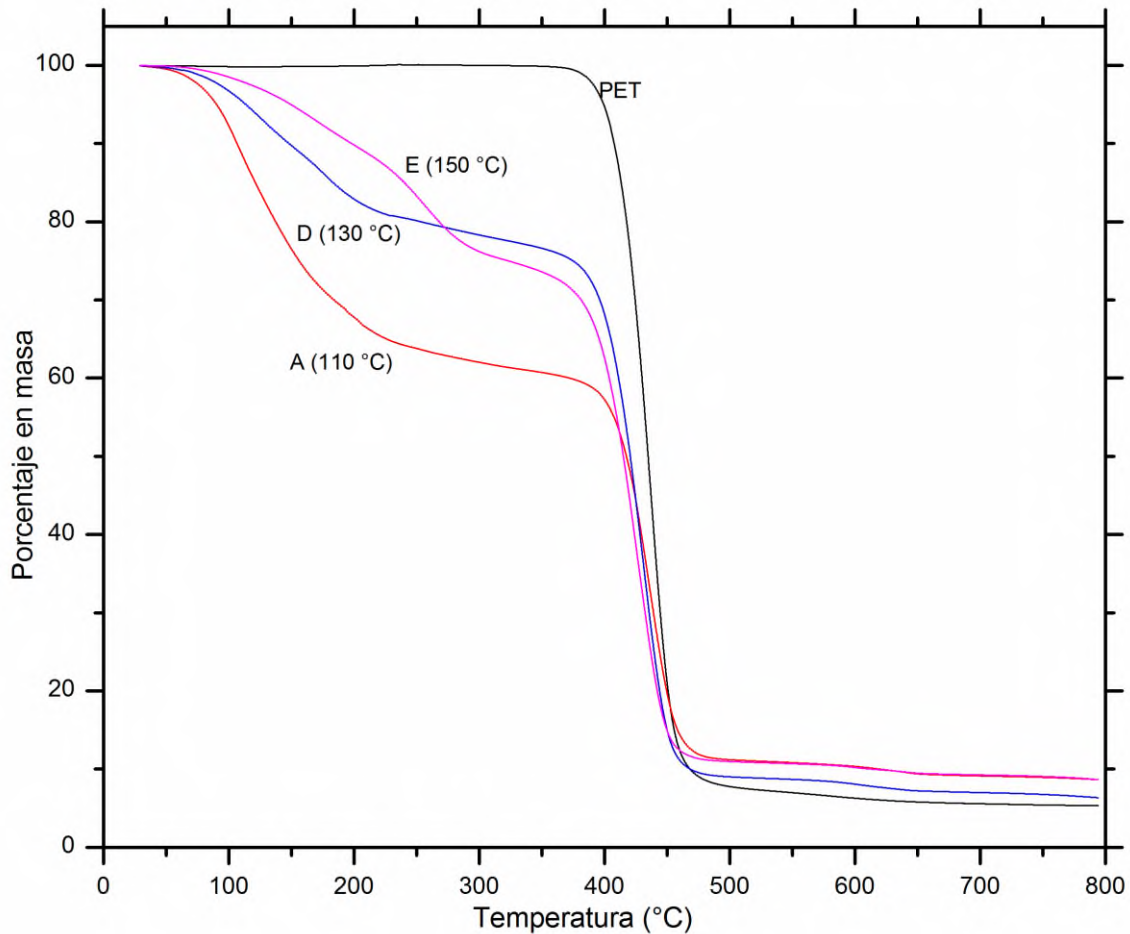
En los termogramas que se muestran a continuación se presentan el comportamiento térmico de PET y del producto degradado.



**Figura 13.** Termograma de TGA del poli (etilen-tereftalato) (PET)

El análisis termogravimétrico del PET se observa en la **Figura 13**, el cual presenta dos temperaturas de descomposición, una alrededor de 436°C y la otra alrededor de 600°C, la primera abarca el 92.55% de la muestra de PET analizada, la otra representa el 2.071% y lo restante de la muestra queda como cenizas. La temperatura de descomposición del PET está en función de su masa molar en la literatura encontramos valores a partir de 400°C [22].

En el siguiente termograma se representa el efecto de la temperatura de descomposición del PET y de las muestras A, D y E, bajo las diferentes temperaturas de degradación.



**Figura 14.** Termograma de TGA del efecto de la temperatura en el PET

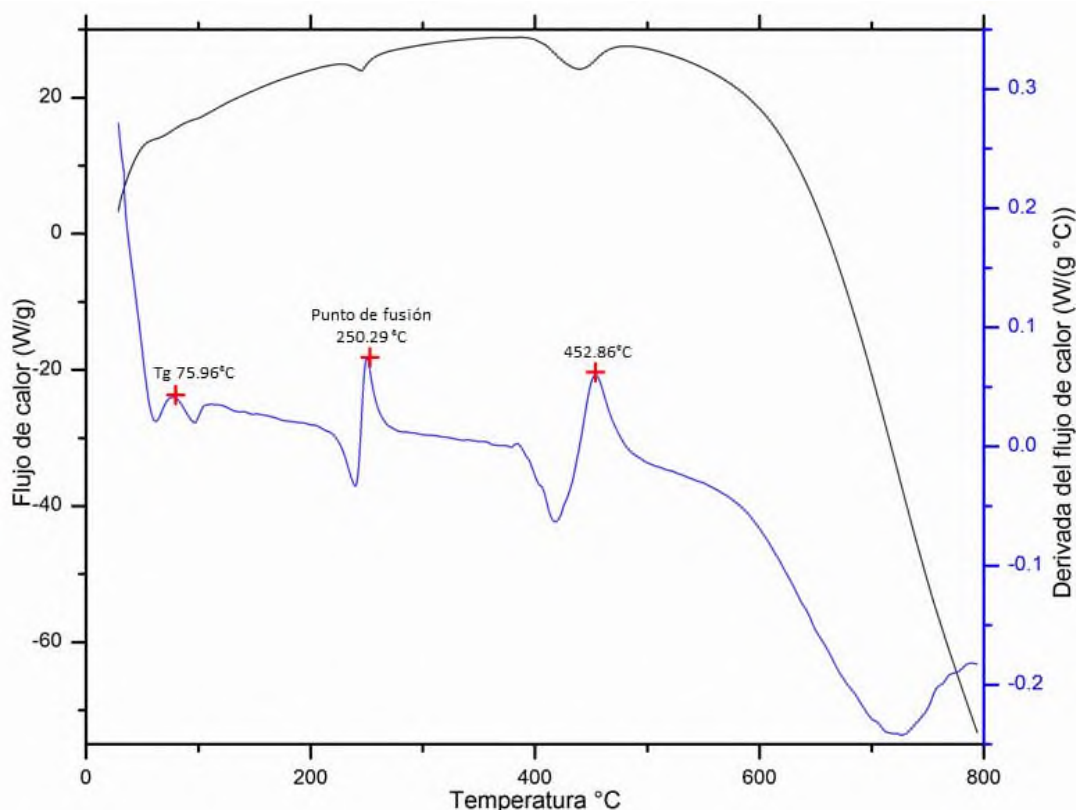
En el termograma que se muestra en la **Figura 14** se observa el comportamiento del PET cuando se somete a diferentes temperaturas. Para una temperatura de 110°C se observan dos pérdidas de masa, las cuales indican la presencia de dos productos de descomposición, mientras que para la temperatura de 130°C se observan tres pérdidas de masa, lo cual se traduce en tres productos de descomposición, y para la temperatura de 150 °C se observan más de tres productos de degradación como se pueden observar en el termograma. Lo que es evidente es que la temperatura de descomposición de las tres muestras se

encuentra en el intervalo de 416°C y 427°C, dichas temperaturas están cercanas a la temperatura de descomposición del PET que es de 436 °C, sin embargo, en el caso de estas muestras se trata de oligómeros.

A partir de los datos obtenidos se concluye que conforme aumenta la temperatura de degradación disminuye la temperatura de descomposición del PET. De igual manera conforme aumenta la temperatura hay diferentes tamaños de cadena que indican la presencia de diferentes tipos de productos, los cuales pueden ser BHET, oligómeros tereftálicos o monómeros ácido tereftálico [26].

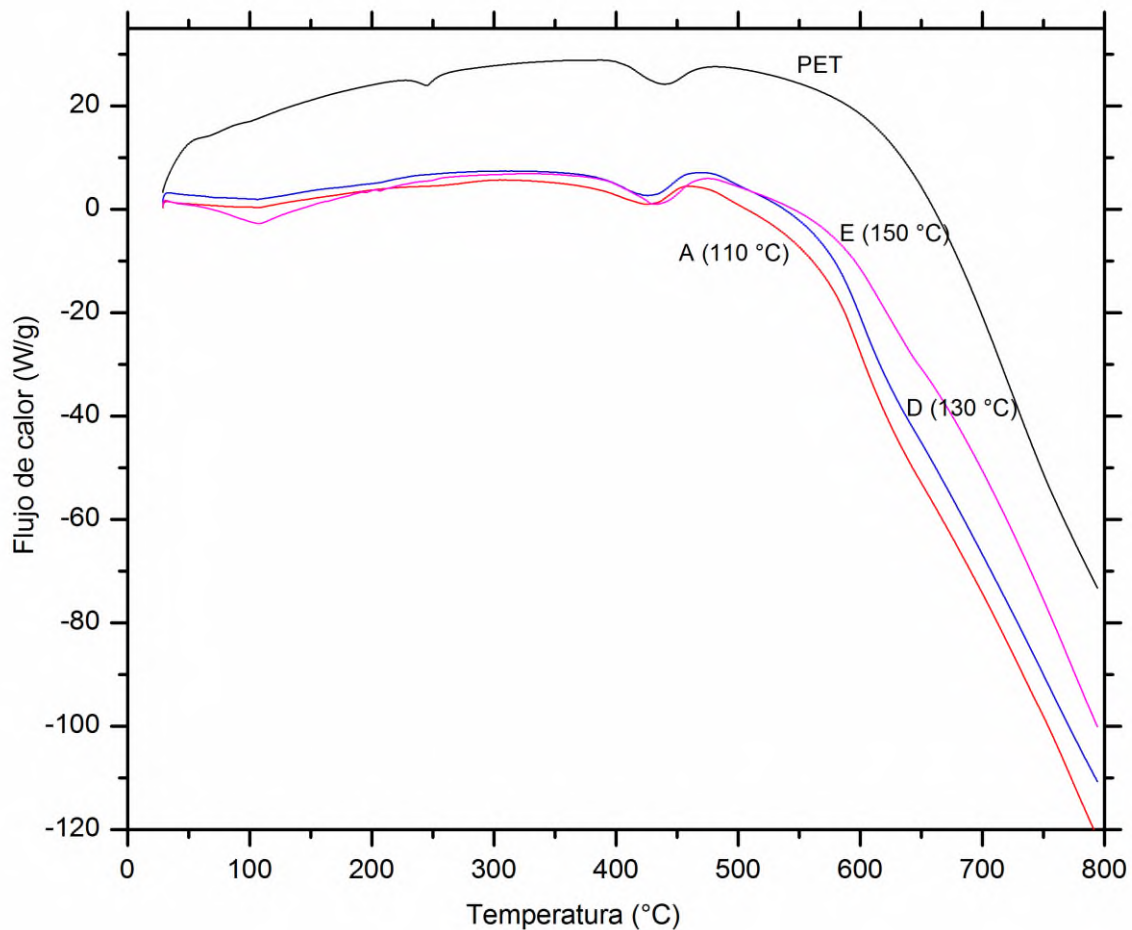
### 10.1.3.2 Análisis de DSC

A continuación se realizó el análisis de los termogramas de DSC de los productos obtenidos de la degradación.



**Figura 15.** Termograma de DSC del poli (etilen-tereftalato) (PET)

En el termograma de DSC del PET que se muestra en la **Figura 15** se observa el comportamiento térmico que presenta la materia prima, en él se muestran dos temperaturas importantes, la primera a 250.29°C la cual corresponde a su punto de fusión, mientras que la segunda temperatura a 452.86°C corresponde a su temperatura de descomposición. Es posible observar que al inicio del barrido se tiene una temperatura menor a 100°C, esta corresponde a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), alrededor de 76°C.



**Figura 16.** Termograma de DSC del efecto de la temperatura en el PET

En el termograma que se muestra en la **Figura 16**, observamos el comportamiento del flujo de calor de las tres muestras de PET degradado en función de la variación de la temperatura. Para las tres muestras se observan diferencias en el flujo de calor entre 50 y 70°C, la cual es más evidente para muestra de 150°C,

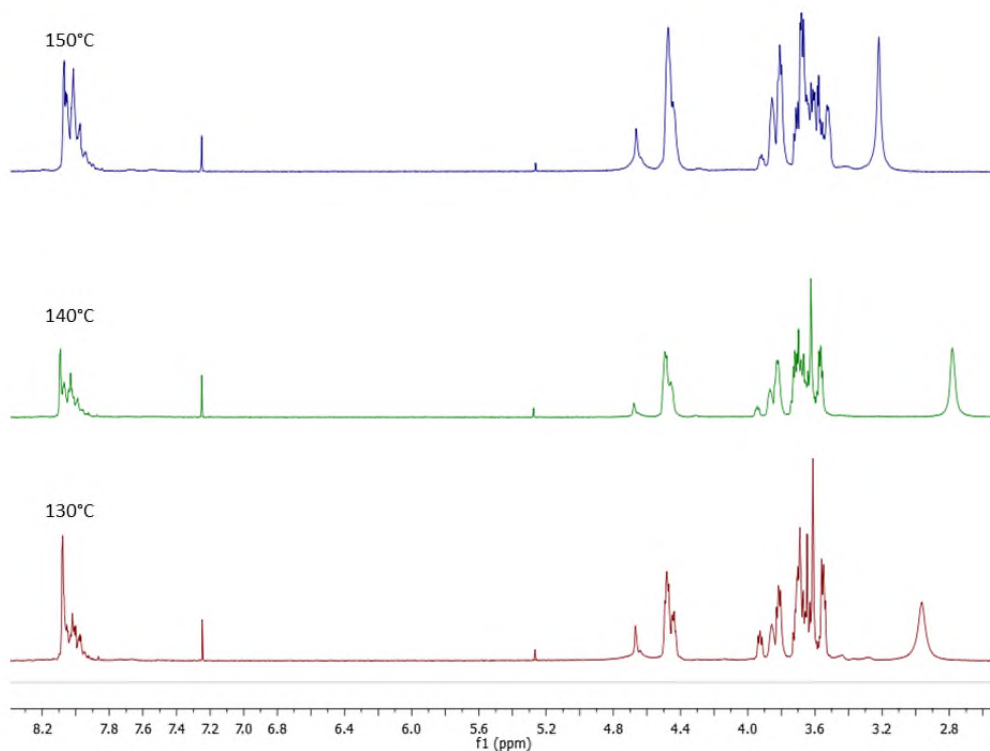
---

este punto corresponde a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), el siguiente punto de variación de flujo de calor que aparece en el intervalo de temperatura de 205°C y 250°C, las cuales corresponden a la temperatura de fusión. Mientras que la última variación del flujo de calor que se observa a 434°C para la muestra **A** (110°C), en 439°C para la muestra **D** (130°C) y para la muestra **E** (150°C) se encontró una temperatura de 442°C, las cuales corresponden a la temperatura de descomposición de los productos degradados.

Se puede concluir que el valor de la temperatura de descomposición disminuye cuando las muestras son sometidas a temperaturas altas. Mientras que la temperatura de transición vítrea presenta fluctuaciones entre 50 y 70°C conforme aumenta la temperatura de degradación.

### 10.1.4 Análisis de RMN

Se realizaron los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  de los productos de reacción de las degradaciones a diferentes temperaturas, con la finalidad de identificarlo y corroborar si todo el material había sufrido degradación, ya que los análisis de FTIR lo indicaron así.



**Figura 17.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) para productos obtenidos con diferentes temperaturas 130°C, 140°C y 150°C.

En la **Figura 17** se observan los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las muestras degradadas a 130°C, 140°C y 150°C. Alrededor de 8 ppm se observan los protones aromáticos, mientras que entre 3.5 y 4.5 ppm aparecen los protones base de oxígeno tanto del EC como de los diferentes productos de degradación del PET.

---

Los productos de degradación se observan a partir de la temperatura de 130°C y al aumentar la temperatura se incrementa la degradación. En los espectros de RMN <sup>1</sup>H se observa principalmente una disminución en la intensidad de la señal que aparece en 3.9 ppm, esta señal puede corresponder a los protones base de oxígeno del PET o de un oligómero del PET. Sin embargo, ya que el objetivo de este trabajo es determinar la temperatura mínima de degradación, se decidió usar la temperatura de 130°C para degradarlo.

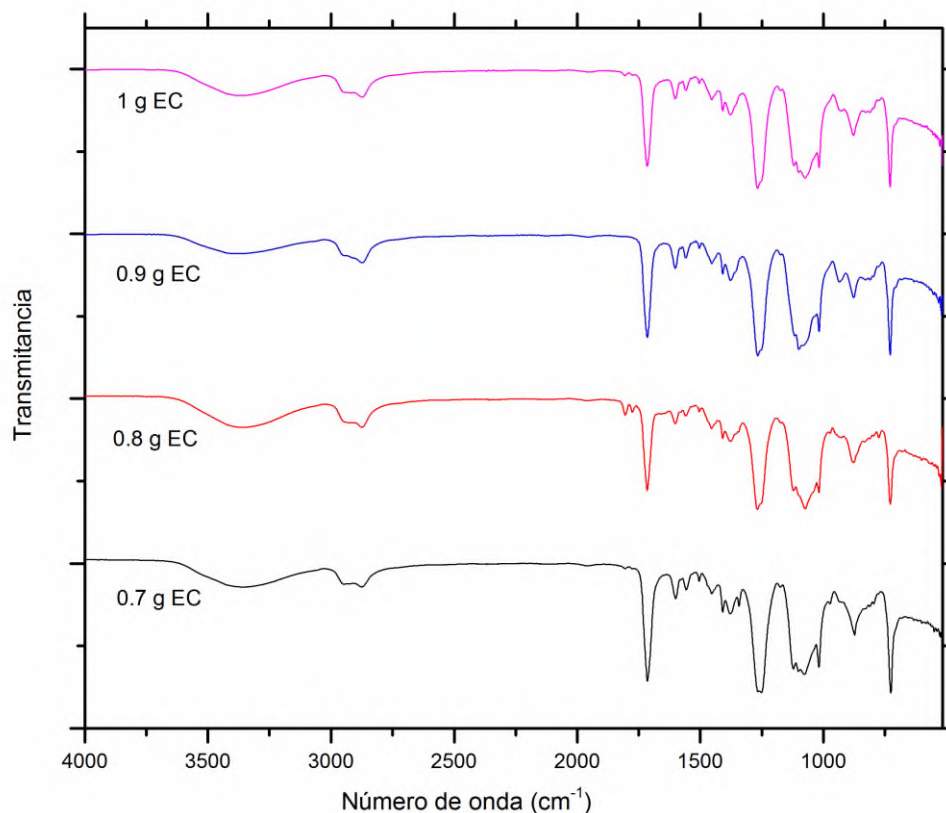
## **10.2 ELECCIÓN DE LA CANTIDAD DE CARBONATO DE ETILENO**

En esta sección se analizan las pruebas realizadas a los productos de degradación obtenidos con las variaciones de EC que se establecieron en la metodología del proyecto.

### **10.2.1 Análisis de FTIR**

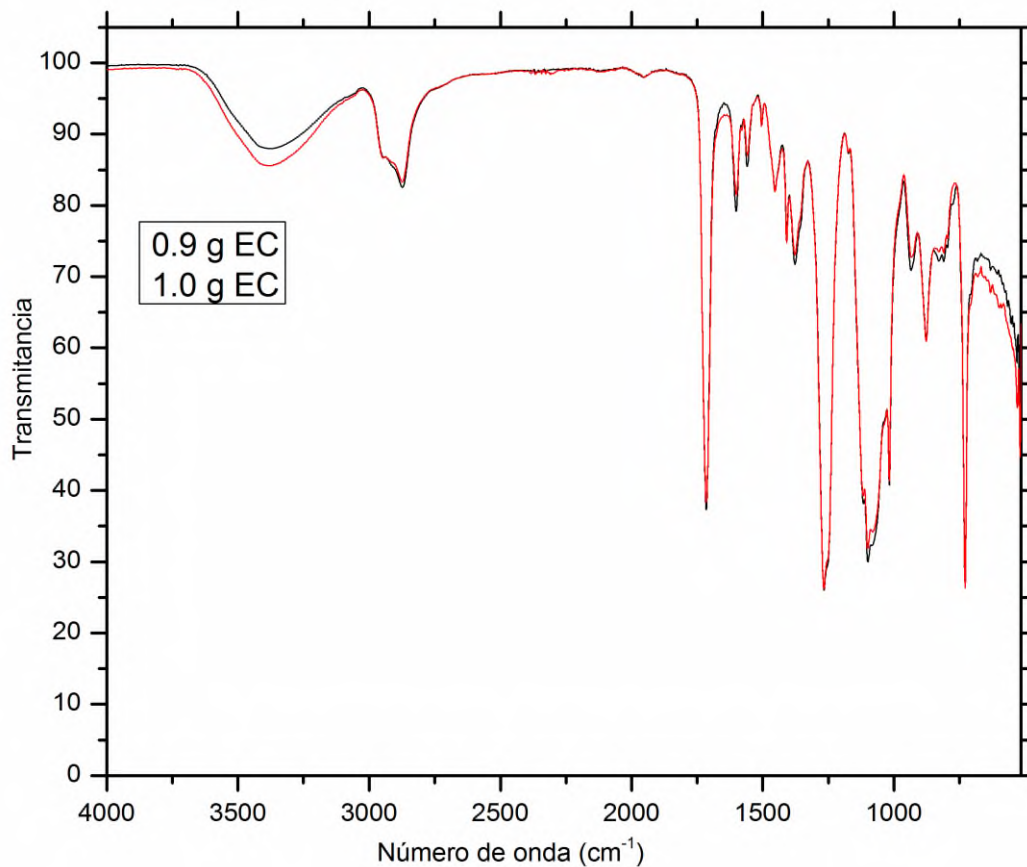
Se hicieron comparaciones de los espectros que generan los productos obtenidos al trabajar con diferentes cantidades de EC. Eligiendo así la condición que permita mejor y mayor degradación de PET.

Los espectros de la degradación del PET haciendo variación en la concentración de EC se muestran en la **Figura 18**. Las cantidad que se manejaron fueron 0.7 g, 0.8 g, 0.9 g, 1 g, 1.2 g, 1.5 g, y 1.8 g.



**Figura 18.** Espectros de FTIR de productos de degradación a diferentes cantidades de EC

Cuando observamos el espectro es fácil identificar a que concentración se lleva a cabo la mejor interacción entre el PET y el EC, cuando se tiene la cantidad menor (0.7g) no se observa un cambio en el espectro, mientras que en el segundo espectro (0.8 g) ya es posible observar el inicio de la reacción química entre los reactivos, pues aparece una nueva señal alrededor de  $1750\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a los grupos carbonilos del EC y el PET. En las muestras de 0.9 g y 1 g la reacción es completa, pues los dos picos correspondientes al grupo carbonilo de EC desaparecen y dan lugar a un espectro similar para ambas cantidad. Los espectros obtenidos con estas dos cantidades se analizan en la **Figura 19** para determinar la cantidad mínima de EC/PET requerida para degradar al PET.



**Figura 19.** Espectros de FTIR de 0.9 g y 1 g para elegir la mejor cantidad de EC

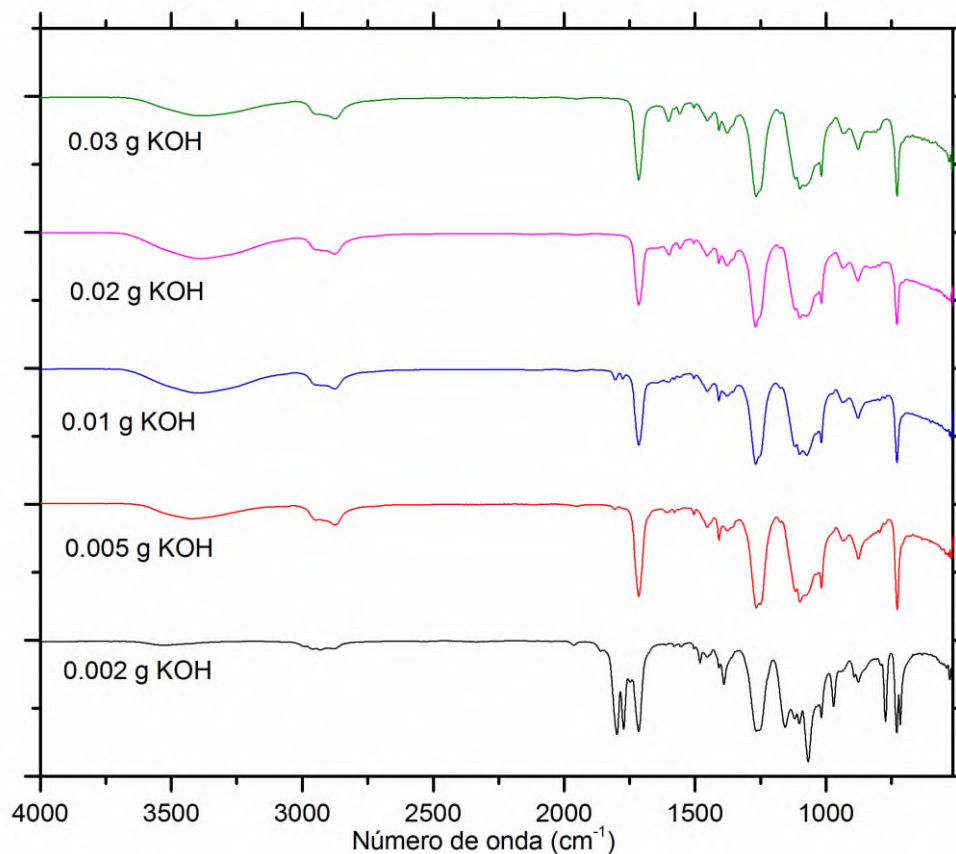
En este espectro de FTIR podemos observar con mayor detalle que cuando se trabaja con una mayor cantidad de EC, la formación del grupo hidróxilo (-OH) es más evidente, lo que implica que hay mayor ruptura de cadenas del polímero con esta cantidad de EC, por lo tanto la cantidad que se elige para llevar a cabo la degradación del PET, es de 1 g de EC.

Las muestras que contenían cantidad de 1.2 g, 1.5 g y 1.8 g de EC mostraron el mismo comportamiento en el análisis de FTIR, entonces el objetivo del trabajo es encontrar las condiciones mínimas de degradación, es por eso que las cantidad por arriba de 1 g de EC no se eligieron pues la degradación se lleva a cabo correctamente al utilizar 1 g de carbonato de etileno.

## 10.3 ELECCIÓN DE LA CANTIDAD DE HIDRÓXIDO DE POTASIO

### 10.3.1 Análisis de FTIR

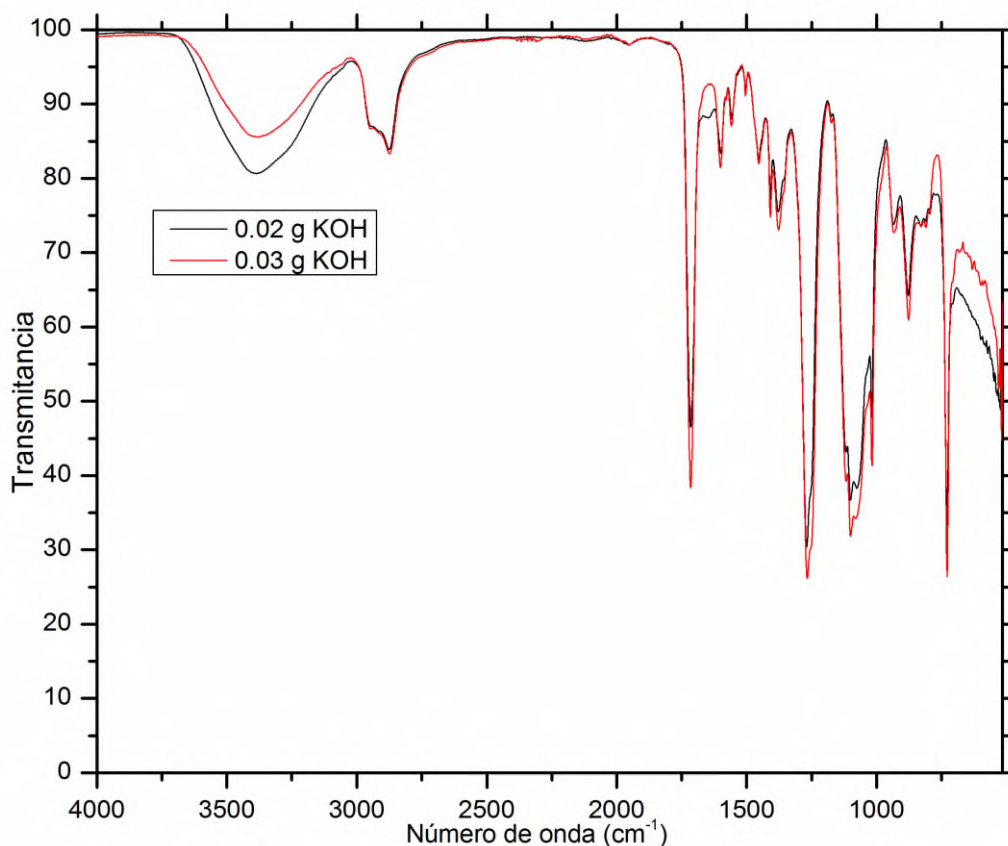
A continuación se muestran los espectros de FTIR para cada experimento de acuerdo a las condiciones de cantidad de KOH en las cuales fueron realizados. Las cantidad utilizadas fueron 0.001 g, 0.002 g, 0.003 g, 0.005 g, 0.01 g, 0.02 g y 0.03 g de hidróxido de potasio.



**Figura 20.** Comparación de espectros de FTIR con diferentes cantidades de KOH

En la **Figura 20** podemos observar que con cantidad más pequeñas de hidróxido de potasio la degradación no es completa pues con las cantidad de 0.002 g, 0.005

g y 0.01 g de KOH aún se observan las bandas características del grupo carbonilo del carbonato de etileno alrededor de  $1770\text{ cm}^{-1}$ , el cual no reacciona por completo para degradar al PET. Mientras que las últimas dos cantidad de 0.02 g y 0.03 g de KOH presentan una similitud en sus espectros y para elegir una de las dos se realiza el análisis por FTIR en la **Figura 21** que se presenta a continuación.



**Figura 21.** Comparación por FTIR de cantidades similares de KOH

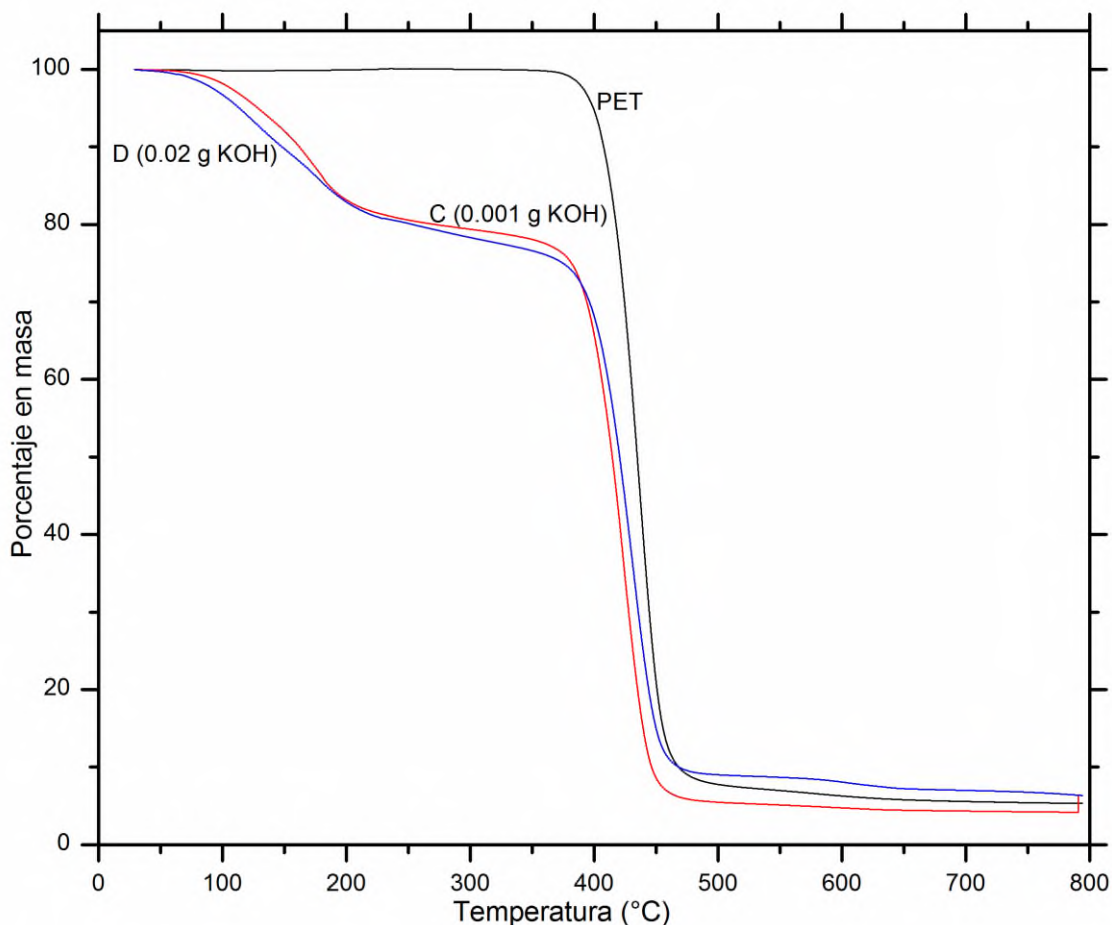
En la **Figura 21** podemos comparar el comportamiento de la reacción al trabajar con cantidad similares y se aprecia que la reacción tiene una mayor formación de iones (-OH) cuando se trabaja con 0.02 g, teniendo casi la misma intensidad en el resto de las bandas del espectro. Con lo cual se puede decidir que la reacción se lleva acabo de la misma manera si utilizamos 0.03g ó 0.02g, debido a que el proyecto pretende utilizar las condiciones mínimas para degradación del PET, entonces la cantidad que se elige es de 0.02 g de KOH.

## 10.3.2 Análisis Térmico

En los siguientes termogramas se analiza el comportamiento del producto degradado de acuerdo a la cantidad de KOH en la reacción. Las muestras que se analizan son C y D.

### 10.3.2.1 Análisis TGA

Se compara el comportamiento térmico de las muestras sometidas a diferentes condiciones de KOH.



**Figura 22.** Termograma de TGA de la degradación del PET con variación de KOH

En el termograma mostrado en la **Figura 22** se presenta el comportamiento de la masa en la degradación del PET haciendo variaciones de hidróxido de potasio, se observa que cuando se utiliza 0.001 g de KOH la muestra presenta dos pérdidas

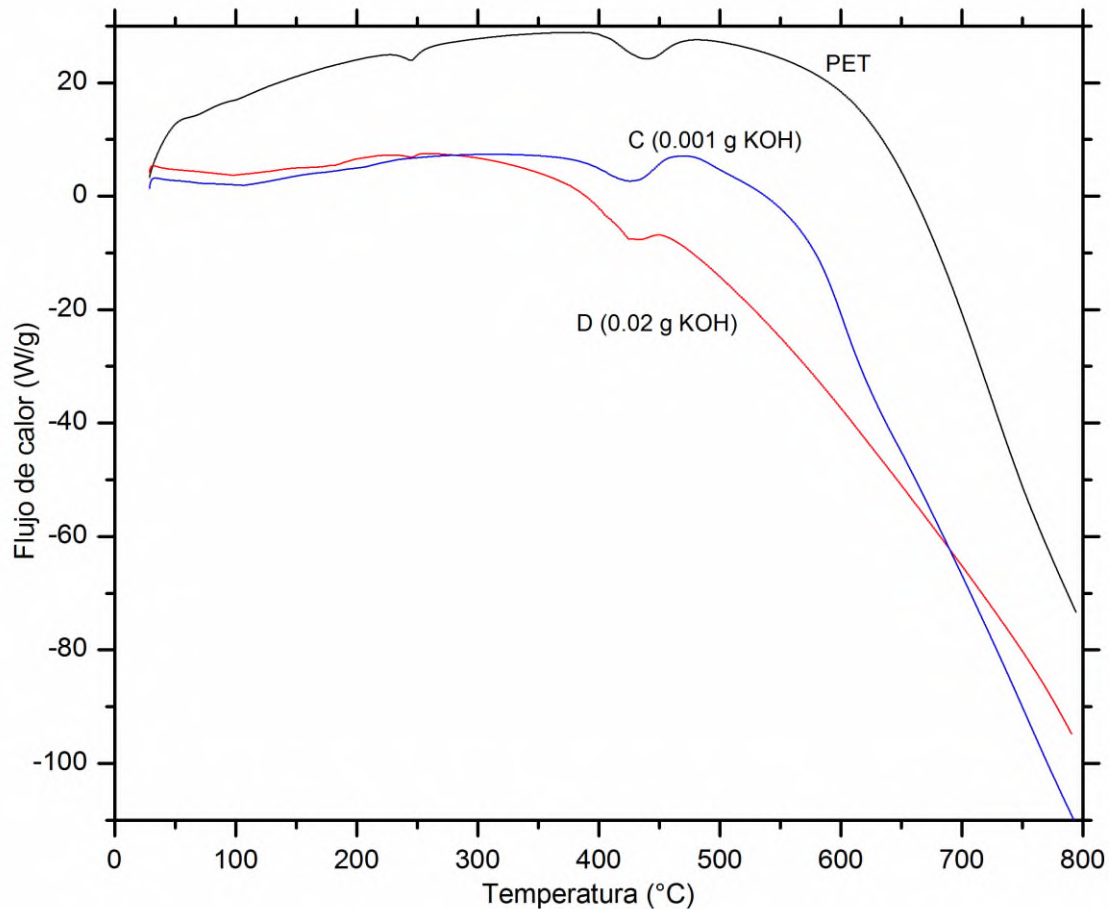
---

de masa importantes la primera alrededor de 185°C, mientras que la segunda pérdida de masa ocurre a una temperatura de 425°C, es en esta temperatura donde se da la mayor parte de la degradación del PET. Cuando se utiliza 0.02 g de KOH la primera pérdida de masa es cercana a los 119°C, la segunda pérdida de masa es a 170°C y la última pérdida de masa es a 425.42°C, en donde también se lleva a cabo la degradación de un promedio de 72% de la muestra.

Entonces comparando las cantidades de hidróxido de potasio utilizadas, se tiene que al aumentar su relación en masa también se incrementa la formación de productos de degradación.

### **10.3.2.2 Análisis DSC**

En este apartado se observa el comportamiento térmico de las muestras en las que se hicieron variaciones de las cantidades de KOH, en las muestras C y D.



**Figura 23.** Termograma de DSC del PET degradado con 0.001 g y 0.02 g de KOH

En el termograma de la **Figura 23** se observan diferentes puntos de transiciones de estado, en el intervalo de 40°C a 70°C encontramos la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para ambas cantidades de KOH, mientras que en el intervalo entre 100°C y 252°C hay diferentes puntos de variación de flujo de calor, los cuales pertenecen al punto de fusión y la variación en 444°C corresponde a la temperatura de descomposición, esto para la muestra **C** (0.001 g de KOH), mientras que para la muestra **D** (0.02 g de KOH) se tiene un intervalo de variación de flujo de calor entre 105 y 207 °C, correspondiente a la temperatura de fusión de los productos de degradación y la variación de flujo de calor que se observa en 440°C corresponde a la temperatura de descomposición.

---

Con el análisis realizado se puede concluir que la temperatura de descomposición presenta una disminución de 444 °C a 440 °C al aumentar la cantidad KOH en la reacción de degradación.

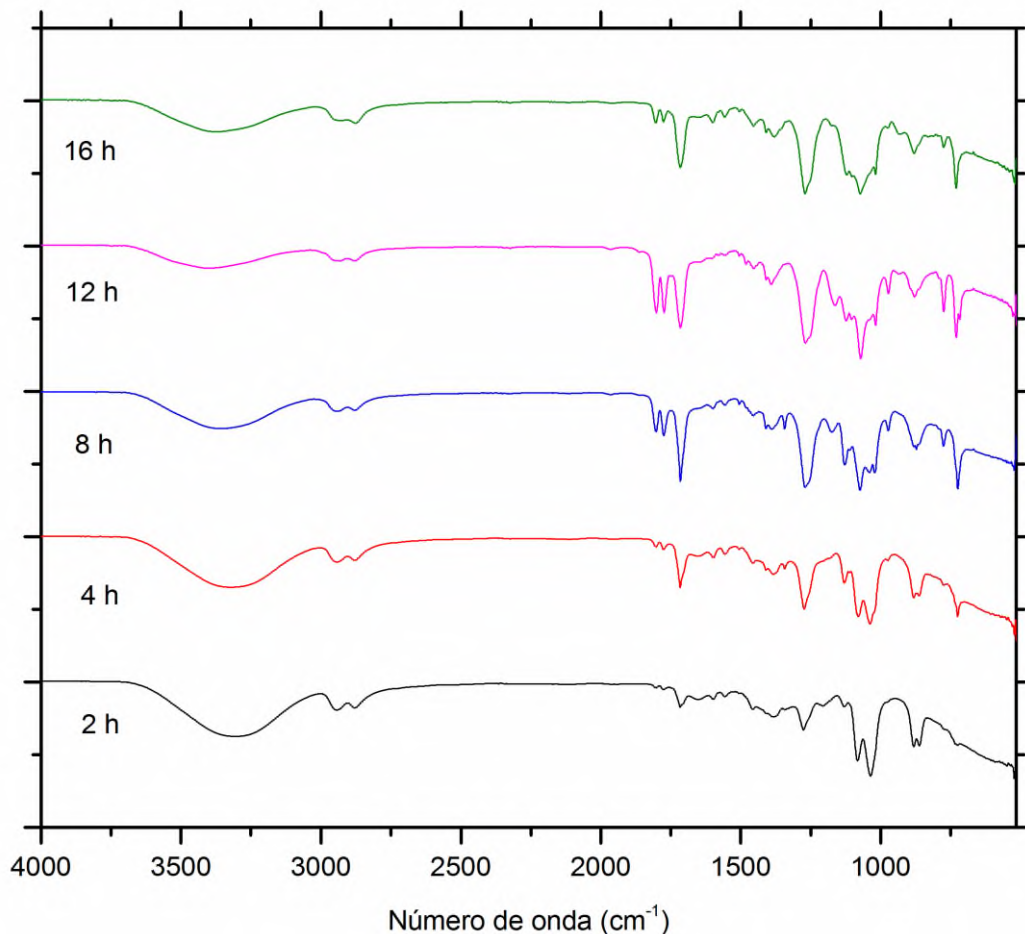
Cuando aumenta la cantidad de KOH disminuye el número de señales y viceversa al disminuir la cantidad de KOH las señales aumentan, esto se debe a que hay más productos de degradación cuando se tiene menor cantidad de hidróxido de potasio en la reacción.

## **10.4 ELECCIÓN DEL TIEMPO**

Para elegir el tiempo de reacción para llevar a cabo la degradación del PET, se evaluara el comportamiento térmico de los productos degradados a diferentes tiempos.

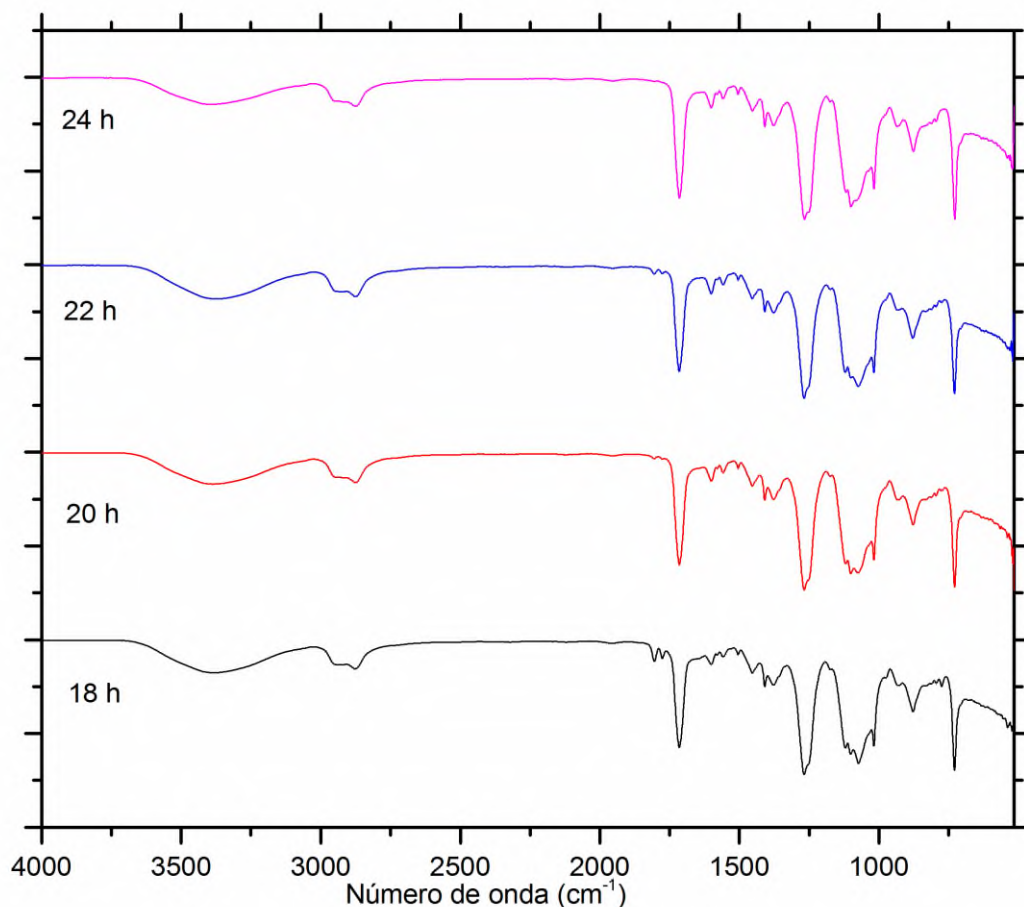
### **10.4.1 Análisis de FTIR**

Para elegir el tiempo de reacción en la degradación de PET, se realizaron experimentos con tiempos de 2, 4, 8, 12, 16, 18, 20, 22 y 24 horas.



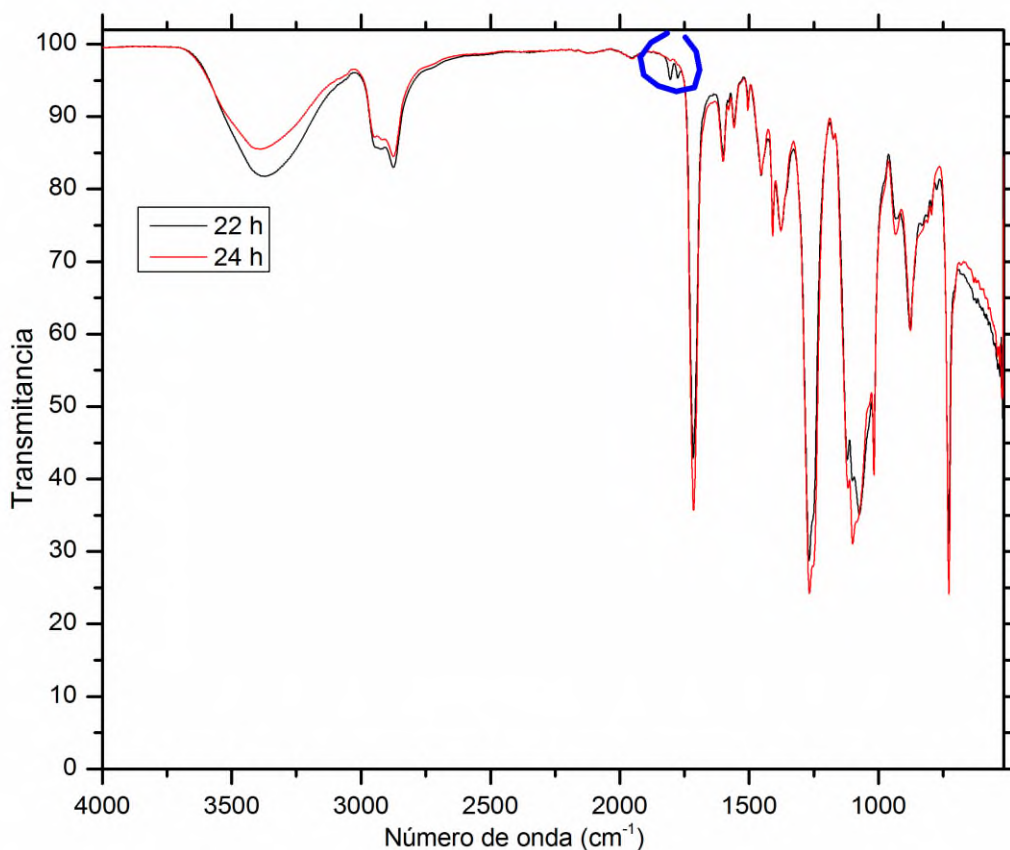
**Figura 24.** Comparación de espectros de FTIR para tiempos de reacción de 2, 4, 8, 12 y 16 horas

En la **Figura 24** se comparan los espectros de FTIR para el tiempo de reacción de 2, 4, 8, 12 y 16 horas, donde se observa que al aumentar el tiempo de reacción, también aumenta las bandas de absorción y su intensidad, el primer cambio importante es en la señal cercana a  $1770\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo carbonilo del carbonato de etileno, el siguiente cambio que se observa es las bandas de entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de enlace C-O del carbonato de etileno y el grupo éster del PET. Por lo tanto si se observan las bandas características del EC, es sinónimo que no ha reaccionado por completo. En la siguiente figura se presentan los tiempos que faltan por analizar.



**Figura 25.** Comparación de espectros de FTIR para tiempos de reacción de 18, 20, 22 y 24 horas

En el espectro que se muestra en la **Figura 25** se analizan los tiempos de 18, 20, 22 y 24 horas de reacción, donde se observa que la señal característica de carbonato de etileno disminuye al aumentar el tiempo el tiempo de reacción, esto implica que la reacción química entre el PET y el EC es cada vez mayor. Cuando se tienen 22 y 24 horas, se esperaría que la reacción entre ambos reactantes sea más completa, dicho lo anterior en la **Figura 28** se muestra la comparación de los espectros de FTIR para estos tiempos de reacción.



**Figura 26.** Comparación de espectros de FTIR para tiempos de reacción de 22 y 24 horas

Si siguiendo con la comparación de tiempos de reacción en la **Figura 26** tenemos que al tiempo de 22 horas aún se tiene carbonato de etileno en el medio de reacción, mientras que con un tiempo de 24 horas las bandas de EC desaparecen por completo.

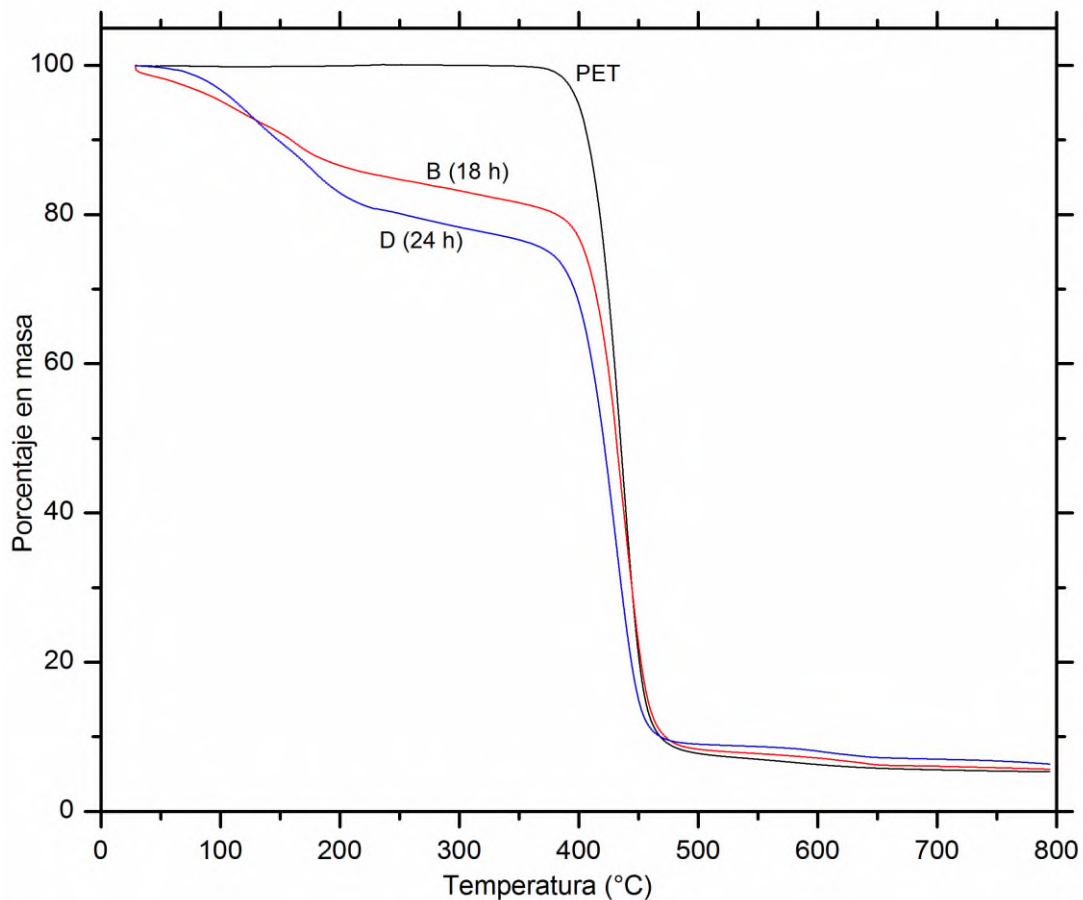
Por tanto el tiempo de reacción que se propone es de 24 horas, pues es el tiempo suficiente para que la degradación del PET pueda llevarse a cabo completamente hasta oligómeros.

### 10.4.2 Análisis Térmico

Se realizó la comparación de las muestras en las que se modificó el tiempo de reacción, en este caso son las muestras B y D.

### 10.4.2.1 Análisis TGA

Los termogramas que se presentan a continuación muestran el comportamiento térmico de los productos obtenidos a diferentes tiempos de reacción en las muestras B y D.



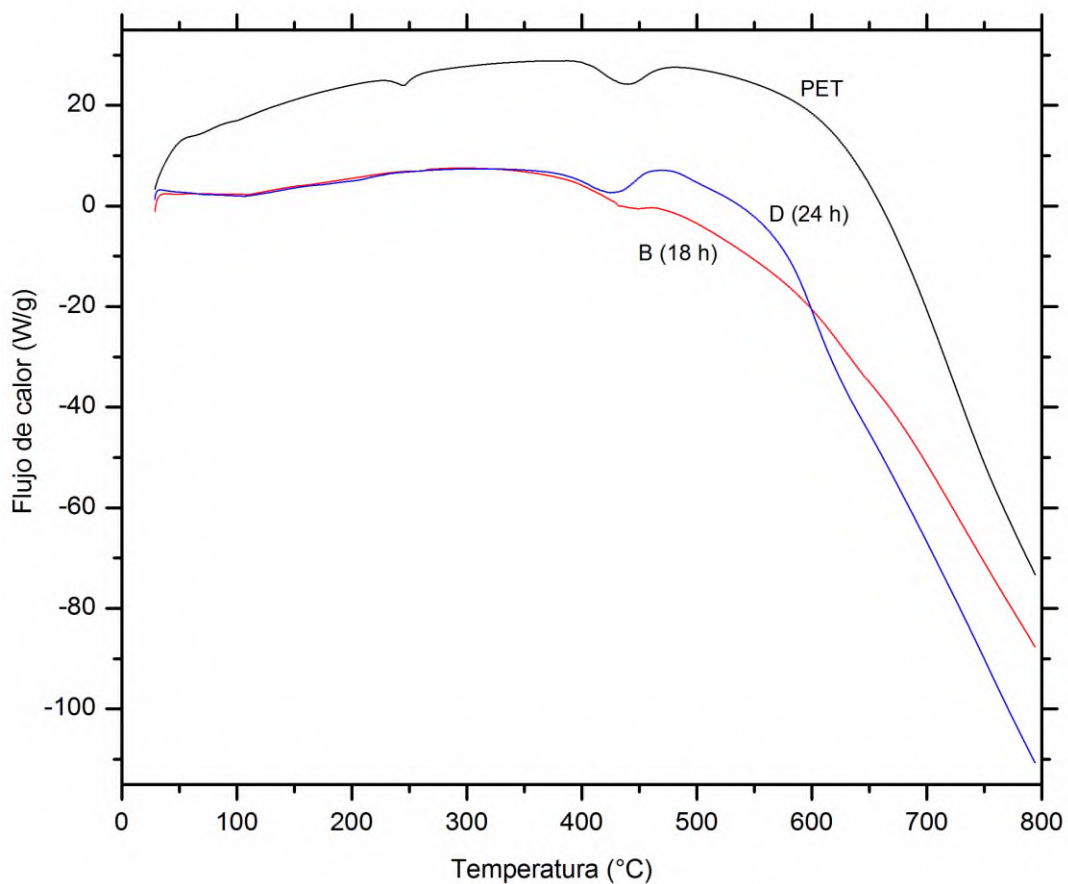
**Figura 27.** Termograma de TGA de las muestras con 18 y 24 horas de degradación

En el termograma de la **Figura 27** se muestra el efecto del tiempo de degradación con respecto a la temperatura. Para un tiempo de 18 horas, la temperatura de descomposición ocurre a 422°C mientras que para un tiempo de 24 horas esta se localiza alrededor de 426°C. En ambos casos se degrada el 75% de la muestra analizada.

Se concluye que cuando se trabaja con tiempos de reacción cortos, la temperatura de descomposición aumenta, mientras que para tiempos de reacción largos, la temperatura de descomposición disminuye.

### 10.4.2.2 Análisis DSC

En los termogramas B y D podemos comparar el comportamiento que tiene los productos degradados a 18 y 24 horas, respectivamente.



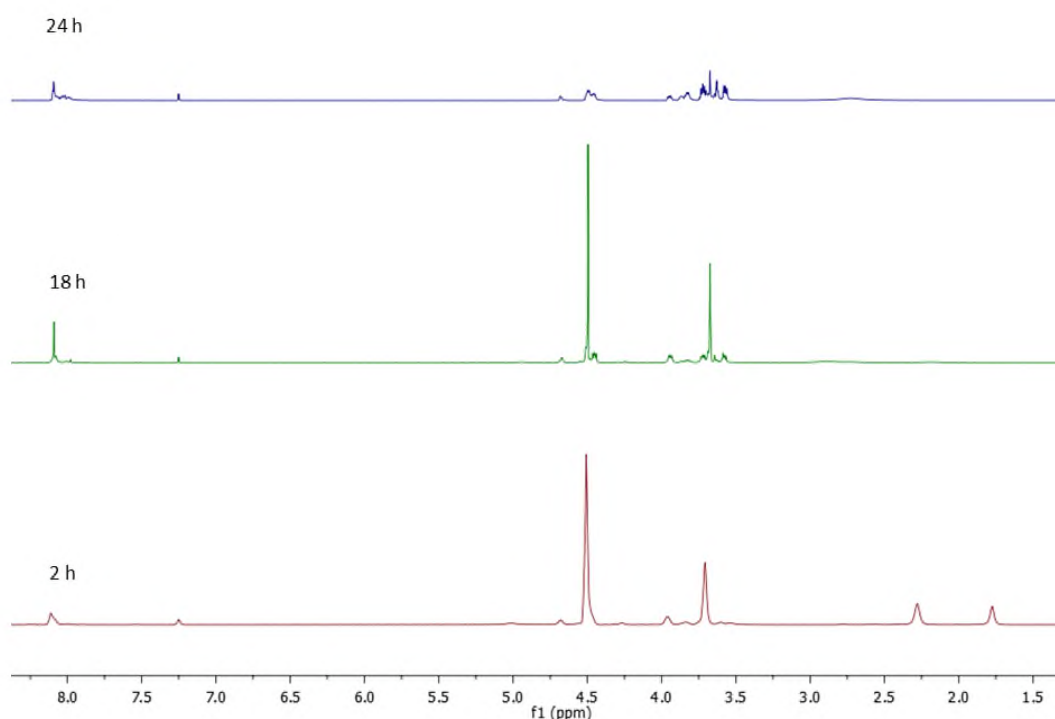
**Figura 28.** Termograma de DSC para tiempos de degradación de 18 y 24 horas

En el termograma que se muestra en la **Figura 28** se aprecia que para las 18 horas de degradación, la temperatura de transición vítrea se ve disminuida con respecto a la del termograma del PET. En el intervalo del punto de fusión entre 96°C y 253°C se encuentran diferentes productos de degradación del PET. La

temperatura de descomposición se observa en el intervalo de 411 a 443°C. Para un tiempo de 24 horas de degradación se observa una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se observa alrededor de 70°C, el punto de fusión en el intervalo de 105°C y 250°C, y la temperatura de descomposición se observa a 440°C. Se puede concluir que la temperatura de descomposición disminuye al aumentar el tiempo de reacción.

### 10.4.3 Análisis por RMN

Una vez que se definió la temperatura de degradación a 130°C y las cantidades de EC (1 g) y KOH (0.02 g), se realizaron experimentos a diferentes tiempos de reacción y se analizaron los resultados de los productos por RMN de  $^1\text{H}$  para determinar el tiempo óptimo en el cual la materia prima se consumió y para identificarlos.



**Figura 29.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) con 2, 18 y 24 horas de reacción

En la **Figura 29** se observan los espectros de protón de los productos de degradación a 2,18 y 24h. En el espectro de 2h se observan principalmente las señales del carbonato de etileno (4.5 ppm), de la materia prima y de oligómeros de cadena grande. A medida que aumenta el tiempo de degradación, los espectros se van haciendo más complejos, aumenta el número de señales en la región de aromáticos (7-8 ppm) y en la región de protones base de oxígeno (3-5 ppm). Esto indica que hay productos de degradación de diferente tamaño, además de que se observa una disminución en la señal del carbonato de etileno (4.5 ppm) y de la materia prima (3.9 ppm).

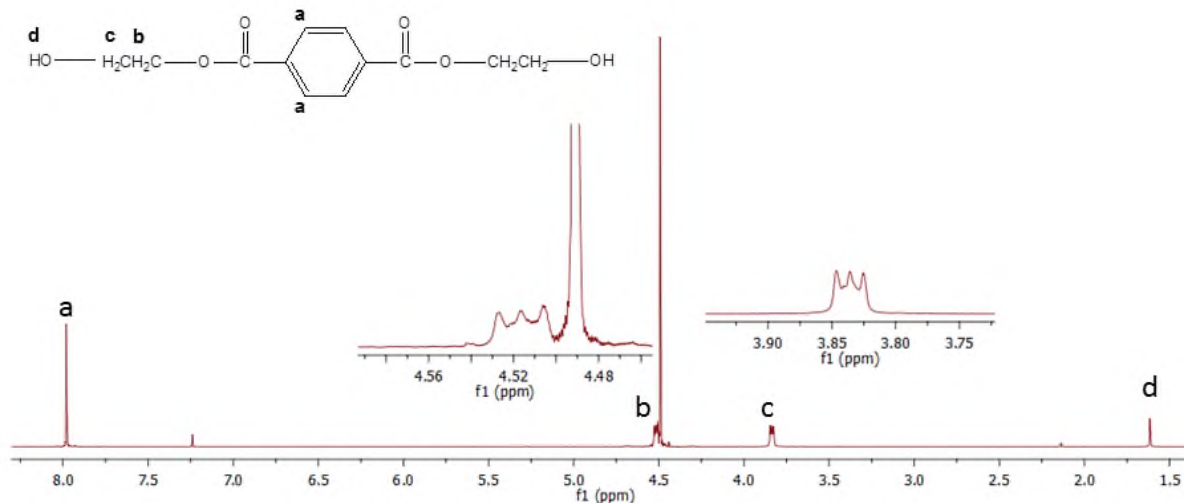
Con la información obtenida en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los productos de reacción no fue posible proponer las estructuras de los productos de degradación, sin embargo, fue posible optimizar el tiempo de reacción 24 horas.

A partir de los resultados de los análisis de FTIR, DSC, TGA y RMN, las condiciones mínimas para llevar a cabo la degradación química del PET se muestran en la **Tabla 6**.

**Tabla 6.** Condiciones mínimas elegidas para la degradación de PET

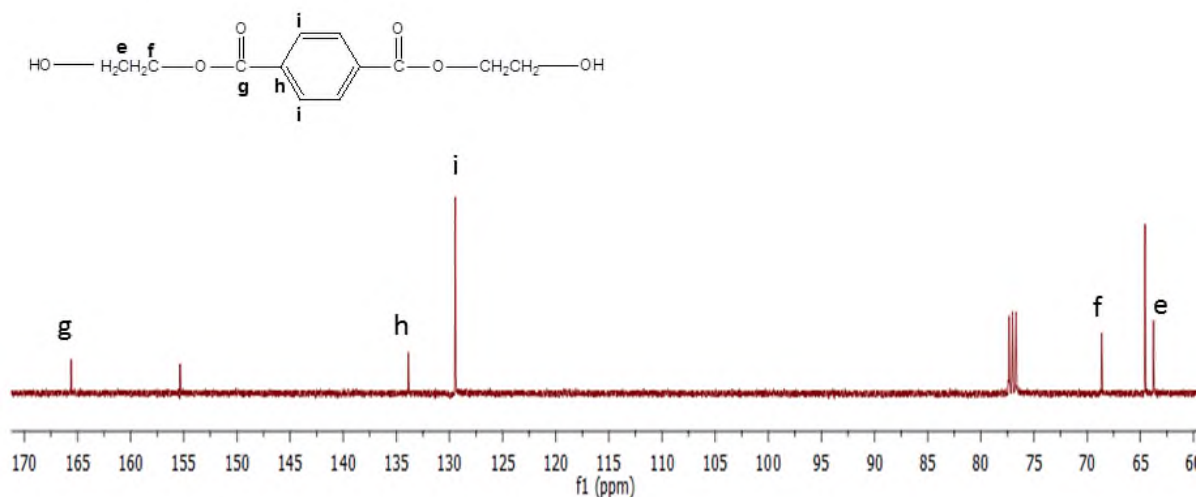
Cantidad de PET	Temperatura	Cantidad KOH	Cantidad de EC	Tiempo
0.5 g	130°C	0.02 g	1 g	24 horas

Una vez determinadas las condiciones de degradación, se realizó un experimento con estas condiciones para realizar una cromatografía en capa fina (CCF) y determinar la cantidad de productos degradados, encontrando 5 productos. Debido a esto se realizó una purificación por cromatografía en columna (CC), utilizando como fase estacionaria gel de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y como fase móvil un sistema 8:2 de acetato de etilo y ciclohexano. Con dicho sistema se logró la separación del producto mayoritario, el cual se analizó por RMN, para determinar su estructura.



**Figura 30.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) del producto mayoritario de la degradación del PET

En la **Figura 30** se observa el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del producto mayoritario en el cual se observa una señal simple en 7.9 ppm que corresponde a los protones del anillo aromático (**a**), la señal simple indica que se trata de una molécula simétrica. En 3.84 y 4.53 ppm, se observan dos señales triples que corresponden a los protones base de oxígeno. Estas señales comparándolas con los desplazamientos químicos del el bis (2-hidroxietil tereftalato) (BHET) reportados en la literatura se encontró que son iguales por lo cual se concluye que el producto mayoritario es bis (2-hidroxietil tereftalato) (BHET). Para corroborar nuestra propuesta de la estructura se realizó un análisis de RMN de  $^{13}\text{C}$ , los resultados se presentan en la **Figura 31**.



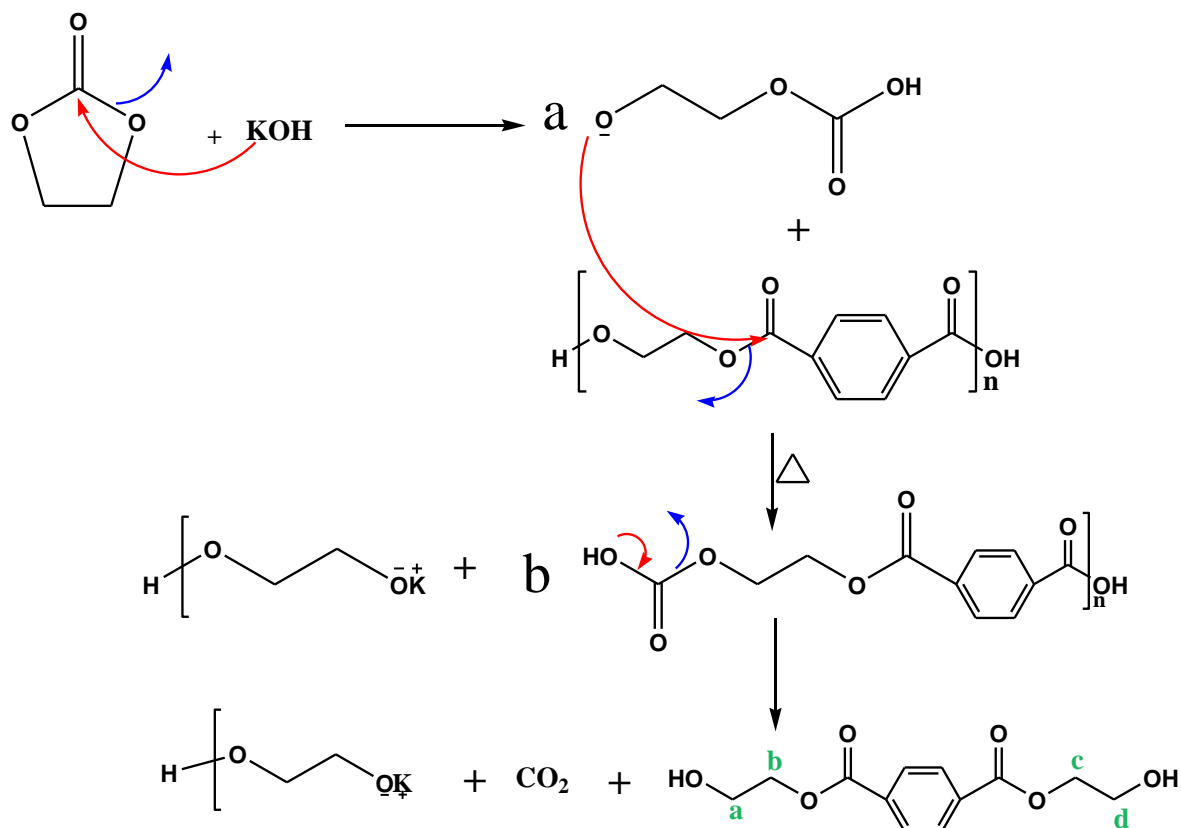
**Figura 31** Espectro de <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>) del producto mayoritario de la degradación del PET

De las señales que se observan en el espectro de RMN de <sup>13</sup>C, es posible identificar las señales características del EC (155.5 y 64.5 ppm). Las señales en 129.4 y 133.9 ppm corresponden al anillo aromático y confirman la simetría de la molécula. En 165.6 ppm aparece la señal para el carbonilo del éster, en 63.8 y 68.6 ppm se encuentran los carbonos de los metilenos base de oxígeno. Este espectro de RMN de <sup>13</sup>C corresponde a los datos encontrados en la literatura para el BHET confirmando el resultado del espectro del protón del producto mayoritario. Por otra parte, los otros cuatro productos degradados detectados por la CCF se encuentran en muy baja concentración y no es posible identificarlos.

A continuación se muestra el mecanismo de reacción propuesto para la degradación de PET con EC, KOH y temperatura.

## 10.5 MECANISMO DE REACCIÓN PROPUESTO

El mecanismo propuesto para degradar el PET se muestra en el **Esquema 14**. Este mecanismo se basa principalmente en la obtención del BHET (producto mayoritario). Sin embargo, sería la misma ruta de degradación para obtener el resto de los productos degradados variando el número de metilenos (**a**, **b**, **c**, **d**).



**Esquema 14.** Mecanismo propuesto para la degradación de PET con EC

Se considera que la potasa primero reaccione con el carbonato de etileno (EC) para realizar una ruptura del anillo del EC, posteriormente el compuesto **a** realiza un ataque nucleofílico al grupo carbonilo del éster de la cadena polimérica del PET provocando la ruptura de las cadenas de PET dando lugar al compuesto **b**, el cual sufre una descarboxilación por calor [27] teniendo como producto final al BHET (bis-hidroxiethyl-tereftalato), CO<sub>2</sub> y otros oligómeros en menor proporción.

Esta alternativa química para degradar el PET comparada con otras investigaciones reportadas en la literatura resulta ser menos drástica y nociva para el ambiente. Además de ser una alternativa química verde, es un proyecto viable económicamente, pues los precios de los reactivos que se utilizan en un glicolisis convencional son más elevados comparados con los costos de los reactivos que se utilizaron en la degradación alternativa propuesta, como se muestra en la **Tabla 7** [29].

**Tabla 7.** Comparación de precios de reactivos utilizados

<b>Glicolisis comercial</b>	<b>Degradación alternativa</b>
Acetato de zinc 1 kg → \$2044.00	Hidróxido de potasio 1 kg → \$840.00
Etilen glicol 1L → \$1548.00	Etilen carbonato 1 kg → \$942.00

---

## 11 CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la degradación química de PET utilizando EC y KOH. A través del trabajo experimental planteado, se estudió el efecto que tiene la temperatura, las relaciones en masa de PET/EC/KOH y el tiempo sobre la degradación del PET. Se determinó que las condiciones mínimas para degradarlo fueron 0.5 g PET, 1 g de EC, 0.02 g de KOH con un tiempo de reacción de 24 horas y una temperatura de 130°C. Las técnicas de caracterización de FTIR, DSC, TGA y RMN permitieron determinar que la degradación no es homogénea puesto que se tiene una mezcla de productos de degradación, principalmente BHET y cadenas de diferentes tamaños. Esta alternativa química para degradar el PET comparada con otras investigaciones reportadas en la literatura resulta ser menos drástica y nociva para el ambiente, porque se utilizan temperaturas más bajas y los reactivos que se emplean son menos dañinos comparados con los que se utilizan en las degradaciones químicas como glicólisis, metanólisis entre otras.

En cuanto al campo de aplicación para el producto degradado, se puede emplear en la industria como aditivo para recubrimientos, pinturas y/o adhesivos o como precursores para sintetizar otros polímeros, incluido el propio PET.

---

## **12 RECOMENDACIONES**

Se recomienda realizar caracterización por masas para determinar las masas molares iniciales y finales de los productos de degradación del PET, así como determinar el índice de polidispersidad y peso molecular del PET y los productos de degradación.

Es recomendable proponer un modelo para llevar a cabo la degradación a gran escala para una futura aplicación a nivel industrial.

---

## 13 REFERENCIAS

1. Plastics Europe, (2012). The Compelling Facts About Plastics: An analysis of plastics production, demand and recovery for 2011 in Europe. Russel: *Asociación of Plásticas Manufacturar in Europea*.
2. Suda K. PRODE pan T., Manita S. (2001). Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets. *Polímero Degradación and Stability*. 73, 363–375.
3. Cristán Frías, Arturo; Ize, FTIRina; Gavilán, Arturo. La situación de los envases de plástico en México Gaceta Ecológica, núm. 69, octubre-diciembre, 2003, pp. 67-82 Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Distrito Federal, México.
4. UPIICSA, XX, VIII, 58, El problema logístico de la recolección de PET en México. Daniel Humberto Durán Flores.
5. Richardson Lokensgard, Industria del plástico: Plástico industrial 1ª Edición (2007) Madrid: Paraninfo, c2000.
6. Mooney B. P. (2009). The second green revolution? Production of plant-based biodegradable plastics. *Biochemical Journal*. 418, 219–232.
7. <http://mexico.cnn.com/planetacnn/2015/02/12/especialistas-alertan-sobre-la-cantidad-de-plastico-que-termina-en-oceanos>. Consultado 14/07/15.
8. Subramanian P. M. (2000). Plastics recycling and waste management in the US. Resources. *Conservation and Recycling*. 28, 253–263.

- 
9. Christiana M. B., Gwendolyn L. L., Shelly L. M., Charles J. M. (2010). Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. *Marine Pollution Bulletin*. 60, 2275–2278.
  10. Ozge C., Ayse E. P. (2013). Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis. *Energy Conversion and Management*. 75, 263–270.
  11. Colette W., Wallace J. N. (2010). Editorial: Plastic Pollution: An Ocean Emergency. *Marine Turtle Newsletter*. 129, 1-4.
  12. Ramírez A., Navarro L. G., Conde J. (2010). Chemical Degradation of Poly (Ethylene Terephthalate). *Revista Colombiana De Química*, Volumen 39, Nro. 3, 321-331 Universidad Nacional de Colombia Bogotá, Colombia
  13. Ying Z., Yanful E., Bassi A. S. (2005). A Review of Plastic Waste Biodegradation. *Critical Reviews in Biotechnology*. 25, 243–250.
  14. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias Económicas, Instituto de Estudios Ambientales-IDEA Bogotá, Colombia 2012.
  15. Al-Sabagh A.M., Yehia, F.Z. Eshaq Gh., Rabie A.M., ElMetwally. A.E. (2015). Review greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. Open Access funded by *Egyptian Petroleum Research Institute*.
  16. PROFECO, Junio 2006. Ecoconsumo.
  17. Plásticos – Situación en 2012. Análisis de la producción, la demanda y de la recuperación de plástico en Europa en 2011.

- 
18. Ramírez A., Navarro L. G., Conde J. (2010). Chemical Degradation of Poly (Ethylene Terephthalate). *Revista Colombiana De Química*, Volumen 39, Nro. 3, 321-331 Universidad Nacional de Colombia Bogotá, Colombia
19. Abdelaal M. Y., Sobahi T. R., Makki M. S. I. (2008) Chemical Degradation of Poly (Ethylene Terephthalate). *International Journal of Polymeric Materials*, 57,73–80.
20. Das J., Halgeri A. B., Sahu V., Parikh P. A. (2007). Alkaline hidrolisis of Poly (Ethylene Terephthalate) in presence of a phase transfer catalyst. *Indian Journal of chemical technology*, 14,173-177.
21. Rahman M., Alfaro M. (2004). Degradation of polyester geotextiles in alkaline solutions under applied loading. 57th Canadian Geotechnical Conference 5th Joint CGS/IAH-CNC Conference.
22. Ramírez-Hernández A., Valera-Zaragoza M., Aparicio-Saguilán A., Conde-Acevedo J. (2015). Comportamiento térmico de películas de almidón de plátano con poli(etileno tereftalato) degradado. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* Vol. 14, No. 2, 513-52.
23. Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J. (2009) Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29, 2625–2643.
24. Herrera Reséndiz J. R. Estrada Monje A. (2012). Depolimerización de botellas de poli (tereftalato de etileno) (PET) post – consumo mediante glicólisis. I. Efecto del catalizador y del tipo de glicol *Revista Iberoamericana de Polímeros* Volumen 13(3).

- 
25. Yoshioka T., Motoki T., Okuwaki A. (2001). Kinetics of Hydrolysis of PET Powder in Nitric Acid by a Modified Shrinking Core Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 75-79.
26. [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) consultado 01/12/15
27. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C96491&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC> consultado 01/12/15
28. [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) consultado 01/12/15
29. <http://www.sigmaaldrich.com/mexico.html> consultado 03/12/15
30. Williams T. P., Williams A. E. (1999). Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis. *Energy Fuels*, 13 (1), 188-196.
31. Nyquist. R. A. (2001). Interpreting infrared, raman, and nuclear magnetic resonance spectra vol. I, 322-419. Academic Press.
32. Cheremisinoff N. P. Phd. (1996). Polymer Characterization Laboratory techniques and analysis. Noyes Publications. ISBN 081551403-3.