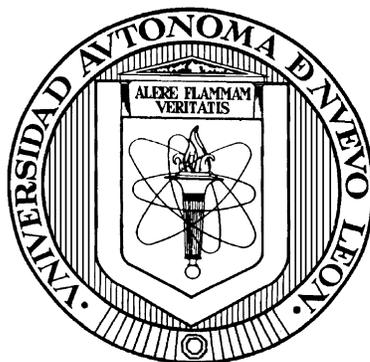


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**OBTENCIÓN DE OLIGÓMEROS A PARTIR DE LA DEGRADACIÓN DE PET
PARA LA FORMACIÓN DE RESINAS POLIÉSTER INSATURADAS**

Presentada por

ALDO ALAN OVALLE SÁNCHEZ

**Como requisito para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Química Analítica Ambiental**

Diciembre 2 0 1 0

**OBTENCIÓN DE OLIGÓMEROS A PARTIR DE LA DEGRADACIÓN DE PET
PARA LA FORMACIÓN DE RESINAS POLIÉSTER INSATURADAS**

Aprobación de la Tesis:

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano
Directora

Dra. Perla Elizondo Martínez
Co-Directora

Dr. Jorge Gusman Mar
Comité Tutorial

Dra. Susana Lopez Cortina
Comité Tutorial

Dra. Leonor Ma. Blanco Jerez
Comité Tutorial

Dra. María Teresa Garza González
Subdirectora de Estudios de Postgrado

AGRADECIMIENTOS

A mi Padre José Cruz Ovalle y a mi madre Barbarita Sánchez Cárdenas

A mis hermanos Ivan Ovalle e Indira Citlali

A mi novia Zayda Longoria

A la Dra. Ma. Guadalupe Sánchez Anguiano, por brindarme sus conocimientos en la asesoría del proyecto y por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación.

Al Centro de Investigación de Química en Saltillo, Coahuila por permitirme el uso de su infraestructura y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio, especialmente al Dr. Ernesto Elizalde, Dr. Alfredo Rosales y a la M.C. Hortensia Maldonado.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología especialmente a la Dra. Sofía Vázquez, por sus valiosas sugerencias e interés en el desarrollo de este trabajo.

A mis amigos y compañeros que compartieron conmigo su amistad contribuyeron de una forma u otra en la realización de esta investigación

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de mis estudios

Dedicada a mis padres y hermanos.

RESUMEN

Aldo Alan Ovalle Sánchez

Fecha de graduación: Diciembre 2010

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Obtención de oligómeros a partir de la degradación de PET para la formación de resinas poliéster insaturadas

Número de páginas: 66

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Química Analítica Ambiental

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental, Polímeros.

Propósito y Método de estudio: Los desechos plásticos son una fuente de compuestos orgánicos útiles. En este trabajo se llevó a cabo la degradación de poli(tereftalato de etileno) con trietilenglicol y *N,N'*-bis-(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II) (ABEN) como catalizador, con la finalidad de obtener una resina poliéster insaturada (RPI). Esto se logró mediante la reacción entre el producto de la degradación y anhídrido maléico, estableciendo las mejores condiciones de polimerización mediante un diseño de experimentos Taguchi L3². Tanto el producto de la degradación como la RPI fueron analizados por espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR), Resonancia Magnética Nuclear (¹H¹RMN), se les determinó la masa molecular por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), además de diversas técnicas analíticas como índice de hidroxilo e índice de bromo.

Conclusiones y contribuciones: La reacción de degradación de PET se ve favorecida con el uso de *N,N'*-bis-(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II) como catalizador, el cual acelera la degradación para obtener oligómeros de baja masa molecular apropiados para la posterior síntesis de RPI. Durante la etapa de esterificación los oligómeros reaccionan con Anhídrido Maleico (AM) para producir poliésteres insaturados, cuyas insaturaciones varían de acuerdo a la cantidad de AM y de la temperatura. Las mejores condiciones para la formación de RPI son: relación de AM-Oligómeros 1:1, temperatura de reacción 170 °C y tiempo de 1.5 horas.

El uso de ABEN mejora el rendimiento de la RPI comparada con otros catalizadores utilizados con el mismo fin como el Estearato de Zn/SnCl₂ el cual se utilizó como catalizador testigo obteniendo RPI con menor rendimiento.

FIRMA DE LA DIRECTORA:

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
MARCO TEÓRICO	3
2.1 GENERALIDADES	3
2.2 TÉCNICAS DE RECICLADO DEL PET	4
2.2.1 <i>Proceso mecánico</i>	5
2.2.2 <i>Proceso químico</i>	6
2.3 RESINAS POLIÉSTER INSATURADAS	9
2.4 ANTECEDENTES	10
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	20
3.1 HIPÓTESIS	20
3.2 OBJETIVOS	20
3.2.1 <i>Objetivo General</i>	20
3.2.1 <i>Objetivos Específicos</i>	20
MATERIALES Y MÉTODOS	22
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
5.1 GLICÓLISIS	33
5.1.1 <i>Caracterización de los productos de glicólisis</i>	34
5.1.2 <i>Cinética de degradación</i>	37
5.1.3 <i>Caracterización del oligómero MP</i>	43
5.2 IDENTIFICACIÓN DE LA RPI CON MAYOR INSATURACIONES	52
5.2.1 <i>Caracterización de la Resina Poliéster Insaturada</i>	53
5.2.2 <i>Caracterización de la RPI testigo</i>	58
CONCLUSIONES	61
BIBLIOGRAFÍA	63

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Procesos de degradación química sobre el PET.....	8
Tabla II. Matriz experimental para el diseño factorial 2^3	29
Tabla III. Principales señales del espectro FT-IR del oligómero.	35
Tabla IV. Distribución de masa molecular de los oligómeros a.....	36
Tabla V. Distribución de masa molecular a diferente tiempo de la degradación.	38
Tabla VI. Distribución de masa molecular del oligómero para la síntesis de RPI.	45
Tabla VII. Señales de H^1 RMN del oligómero.....	49
Tabla VIII. Índice de Bromo obtenido en las resinas poliéster insaturadas.	52
Tabla IX. Distribución de masa molecular de la Resina Poliéster Insaturada. ..	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula química del PET	3
Figura 2. Aspecto del producto obtenido de la degradación del PET a lo largo del tiempo de reacción.....	33
Figura 3. Espectro FT-IR de los productos de glicólisis a 2 horas y 1.5 horas de reacción.	34
Figura 4. Espectro FT-IR del PET sin degradar.	35
Figura 5. Distribución de masa molecular en la degradación del PET a lo largo del tiempo.	39
Figura 6. Evaluación de la degradación del PET a lo largo de dos horas de glicólisis.	41
Figura 7. Espectros FT-IR de oligómeros a diferente tiempo de reacción.	42
Figura 8. Espectro FT-IR del oligómero MP.	44
Figura 9. Comparación de espectros FT-IR para los oligómeros antes y después del secado.	44
Figura 10. Termograma del oligómero MP.	47
Figura 11. Termograma de PET sin degradar.	47
Figura 12. Espectro H ¹ RMN del oligómero MP.	49
Figura 13. Espectro FT-IR del oligómero testigo.	51
Figura 14. Espectro FT-IR de la RPI.	54
Figura 15. Espectros FT-IR de la RPI y Oligómero sin reaccionar con AM.....	54
Figura 16. Termograma de la Resina Poliéster Insaturada.	55
Figura 17. Espectro FT-IR de la RPI y oligómeros testigo.	59

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacción de hidrólisis del PET.....	6
Esquema 2. Reacción de glicólisis.	7
Esquema 3. Reacción de metanólisis.....	8
Esquema 4. Reacción de glicólisis del presente trabajo.	15
Esquema 5. Reacción de polimerización de los oligómeros con anhídrido maleico.	16

NOMENCLATURA

PET	Polietilentereftalato
PVC	Policloruro de vinilo
AT	Ácido tereftálico
EG	Etilenglicol
DEG	Dietilenglicol
TEG	Trietilenglicol
PG	Propilenglicol
DPG	Dipropilenglicol
BHET	Bis (hidroxietil) tereftalato
DMT	Dimetiltereftalato
T	Temperatura
P	Presión
Mpa	Mega Pascal
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja con transformadas de Fourier
¹³C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
H¹RMN	Resonancia Magnética Nuclear de protón
ZnOAc	Acetato de zinc
PbOAc	Acetato de plomo
p/p	Peso / peso
AM	Anhídrido maléico
OH	Grupo hidroxilo
COOH	Grupo carboxilo

CaOAc	Acetato de cálcio
ABEN	<i>N,N'</i> -bis-(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II)
MP	Matéria Prima
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tm	Temperatura de fusión
UV	Ultravioleta
MHz	Mega Hertz
N	Normalidad
ASTM	American Society for Testing Materials (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales)
DIN	Norma de la industria alemana.
Mw	Masa molecular en peso.
Mn	Masa molecular en número.
D	Polidispersidad
RPI	Resina Poliéster Insaturada

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El polietilentereftalato (PET) es un polímero termoplástico que se sintetiza mediante polimerización por condensación de ácido tereftálico con etilenglicol. Su fabricación ha sido objeto de un continuo desarrollo tecnológico, logrando un alto nivel de calidad y una gran diversificación en su empleo; el uso principal es para envases de bebidas y de alimentos en general.¹

En la República Mexicana, Monterrey ostenta el más alto índice en consumo *per cápita* de refresco, con la cifra de 196 litros de consumo por persona al año. En promedio, en todo el país se consumen 160 litros *per cápita* al año; la mayoría de estas bebidas se ingieren en envases desechables, con la consecuente eliminación de los mismos.

El PET a pesar de no ser un material tóxico, se considera nocivo debido a su acumulación en gran volumen y a su alta resistencia a ser degradado por el oxígeno atmosférico y por agentes biológicos, tarda alrededor de 500 años en degradarse a temperatura ambiente bajo condiciones atmosféricas.² En vista de esta situación, surge la necesidad de reciclar el plástico como una alternativa para tratar de disminuir la acumulación del PET en el ambiente.³

Trabajos de investigación referentes a la degradación de PET, se basan principalmente en reacciones de glicólisis y esterificación en presencia de

catalizadores que contengan Zinc en su estructura y bajo condiciones de reacción controladas, de tal forma que se permite la degradación química del mismo hasta obtener los monómeros que componen dicho polímero, y así reutilizarlos en procesos industriales para fabricar materiales que involucren la repolimerización de los mismos.^{1,4}

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Generalidades

Entre los materiales plásticos más utilizados actualmente se encuentra el PET, el cual debido a sus excelentes propiedades constituye uno de los termoplásticos de uso general. Fue patentado como un polímero para fibra por J. R. Whinfield y J. T. Dickinson en 1941.⁵

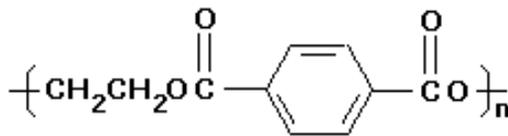


Figura 1. Fórmula química del PET

Diez años más tarde, en 1951 comenzó la producción comercial de fibra de poliéster. Desde entonces, el PET ha sido objeto de incesantes y activas investigaciones, su fabricación ha presentado un continuo desarrollo tecnológico, logrando un alto nivel de calidad y diversificación en su empleo. A partir de 1976 se emplea en la fabricación de envases ligeros, transparentes y resistentes, principalmente para bebidas, los cuales al principio eran botellas gruesas y rígidas, pero hoy en día son mucho más ligeros.

Este material sobresale entre otros materiales plásticos por su resistencia mecánica a la compresión, alto grado de transparencia y brillo, conserva el

sabor y aroma de los alimentos ya que es una barrera contra los gases, reciclable al 100% y con posibilidad de producir envases reutilizables.

Desde el punto de vista ambiental, es la resina que presenta mayores aptitudes para el reciclado. El principal destino de esta materia prima *post* consumo es la fabricación de fibras textiles, utilizándose en la confección de alfombras, cuerdas, cepillos y escobas, telas para prendas de vestir, calzado, camisetas, etc. El PET reciclado no se destina a envases que serán usados en bebidas o alimentos en contacto permanente.³

Otras ventajas ambientales de esta resina, es la simpleza de procedimientos y la reducción de la energía mediante la disminución de la temperatura ($250^{\circ}\text{C} > \text{PET} < 300^{\circ}\text{C}$) a las cuales debe ser sometido el PET para ser transformado en nuevos productos, los cuales también son reciclables.⁶

2.2 Técnicas de reciclado del PET

El reciclado de los envases de PET se consigue por dos métodos; el **químico** y el **mecánico**, a los que hay que sumar la posibilidad de su recuperación energética. El primer paso para su reciclado es la selección de los residuos procedentes de recogida selectiva o recogida común. En el primer caso, el producto recogido es de mucha mayor calidad; principalmente porque el producto presenta mayor limpieza.

2.2.1 Proceso mecánico

El método de reciclado mecánico se desarrolla en dos fases, las cuales se describen a continuación:

- Primera fase: se procede a la identificación y clasificación de botellas, lavado y separación de etiquetas, triturado, separación de partículas pesadas de otros materiales como polipropileno y polietileno de alta densidad, lavado final, secado mecánico y almacenaje de la escama.

-Segunda fase: esta escama de gran pureza se grancea, se seca, se incrementa su viscosidad y se cristaliza, quedando apta para su transformación en nuevos elementos de PET.⁷

El reciclado mecánico se facilita con el empleo de envases de PET transparente, ya que sin pigmentos tiene mayor valor y mayor variedad de usos en el mercado, evitando los envases multicapa, así como los recubrimientos de otros materiales que reducen que el PET sea reciclable, por tal motivo se aumenta el empleo de tapones de polipropileno o polietileno de alta densidad y se evitan los de aluminio o PVC que pueden contaminar al mezclarlos con el PET, así como la inclusión de etiquetas fácilmente desprendibles en el proceso de lavado del reciclador, evitando sistemas de impresión xerográfica que provocan que el PET reciclado y granulado tenga color, disminuyendo sus posibilidades de uso y la reducción de su valor comercial, así como las

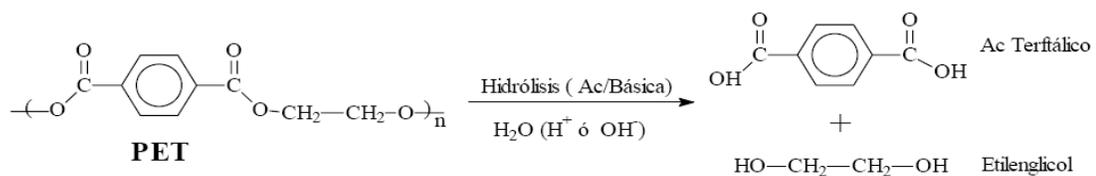
etiquetas metalizadas o con pigmentos de metales pesados que contaminan el producto final.

2.2.2 Proceso químico

Implica cambios en la estructura química del material, debido a que se basa en una reacción química específica. Además, permite utilizar al desecho plástico como fuente de materia prima, no sólo para producir nuevamente el material original (como material virgen), sino producir otros materiales con diferentes características.⁸

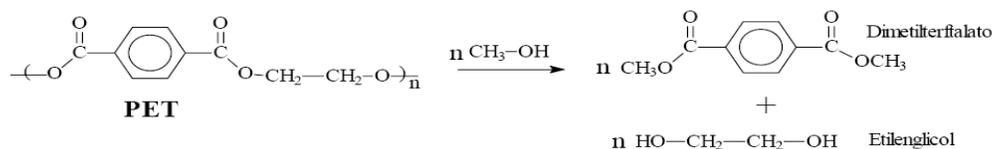
Entre los principales procesos de reciclado químico se encuentran la hidrólisis, glicólisis y metanólisis. La hidrólisis del PET es una reacción de degradación en presencia de agua a temperatura y presión elevadas, para obtener ácido tereftálico (AT) y Etilenglicol (EG).

En la degradación mediante hidrólisis esteérica se consume una molécula de agua por cada rompimiento de la molécula de PET, obteniendo como resultado ácido carboxílico y etilenglicol como consecuencia de la degradación. En el Esquema 1 se presenta la ecuación general de la reacción de hidrólisis.⁶



Esquema 1. Reacción de hidrólisis del PET.

monómeros resultantes del reciclado químico cumplen con la calidad para ser reutilizados en la fabricación de nuevas botellas de PET.⁶



Esquema 3. Reacción de metanólisis.

En la Tabla I se condensan las principales propiedades y características de los procesos de degradación química antes mencionados

Tabla I. Procesos de degradación química sobre el PET.¹⁰

Aspecto de Evaluación	Metanólisis	Glicólisis	Hidrólisis
Agente solvótico	Metanol	EG, DEG, TEG, PG y otros glicoles	Soluciones acuosas de ácidos, bases y agua
Usos principales	DMT, EG	BHET y diolesoligoméricos (polioles), sirve para poliésteres insaturados, poliuretanos, EG	AT, EG, Fibras de PET
Flexibilidad en el uso de varios residuos de PET	Media (acepta PET de menos calidad que la glicólisis)	Media (más conveniente para desechos post-industriales)	Alta (más del 40% de los contaminantes)
Condiciones de degradación	T<300°C P< 7MPa	T<280°C Catalizada	Ácida: T<150°C, min. Alcalina: T<250°C 1-4h, 0.1-2MPa Neutra: T<300°C, P<4MPa
Requerimientos de seguridad	Altos	Bajos	Altos
Medio corrosivo y tóxico	Metanol tóxico	Bajo	Ácidos y bases fuertes
Aspectos económicos (con purificación de productos y conveniencia)	El DMT del PET reciclado más costoso que el virgen; fácil purificación del DMT	Aceptable para instalaciones medias y pequeñas; no es fácil la purificación	Muy dependiente de la escala, pureza del PET y mercado del producto final; Difícil de purificar el AT
Versatilidad de los producto	Baja: DMT, EG, Subproductos	Alta: Mezclas oligoméricas típicas	Baja: AT, EG (sales inorgánicas en soluciones acuosas para los métodos ácido y alcalino)
Aplicación industrial	Grandes instalaciones	Instalaciones pequeñas o medias	Grandes Instalaciones

La esterificación representa otro sistema de reciclado químico, se utiliza a escala relativamente pequeña en comparación con los otros procesos mencionados anteriormente, los productos obtenidos de este proceso se utilizan para sintetizar resinas insaturadas, fabricar láminas plásticas moldeadas en frío, como las destinadas a recubrimientos de techos y salpicaderas de automóviles, entre otros.¹¹

2.3 Resinas poliéster insaturadas

En general las resinas poliéster insaturadas son producidas por la policondensación de ácidos dicarboxílicos insaturados con glicoles. Las propiedades de estas resinas dependen de los tipos de ácidos y glicoles utilizados y de sus proporciones relativas, así como del proceso de polimerización.¹²

Las resinas poliéster insaturadas tienen la característica de formar redes entrecruzadas mediante la adición de un monómero vinílico, seguido de un proceso de curado, ya sea térmico o mediante irradiación de luz, obteniéndose de este modo productos termoestables.

Uno de los procesos para obtener resinas poliéster insaturadas es sintetizar un poliéster lineal de masa molecular media que oscila entre 1200 - 5000 g/mol y que contenga insaturaciones (dobles enlaces carbono-carbono). El anhídrido maléico es el compuesto más utilizado para introducir la insaturación a la

cadena debido a su alta reactividad. Adicionalmente, la reacción también se lleva a cabo con etilenglicol y ácido adípico, el cual permite aumentar la separación de las insaturaciones y por lo tanto disminuir la fragilidad del producto final.¹³ La reacción de polimerización puede ser monitoreada mediante la cuantificación de los grupos hidroxilo a lo largo de la reacción (mg OH/g muestra), además se utiliza espectroscopia de IR y H¹RMN para su caracterización.

Posteriormente a la síntesis del poliéster insaturado, el curado de la resina produce el entrecruzamiento de los dobles enlaces del poliéster lineal con la ayuda de un monómero vinílico. En esta etapa, además es necesaria la adición de un catalizador y un iniciador que permita la reacción de entrecruzamiento.¹⁴

2.4 Antecedentes

En el 2004 Sánchez y Rosales realizaron estudios de glicólisis para la degradación de PET con diferentes glicoles como TEG, 1,8-octanodiol y pentaeritritol, catalizada con una mezcla de SnCl₂/estearato de zinc en relación 1:1, utilizaron 0.04 g de este catalizador para degradar 4.0 g de PET. La temperatura fluctuó entre 170 y 175°C, durante dos horas de reacción con agitación constante.

Los resultados demostraron que a dos horas de reacción se obtuvo mayor porcentaje de degradación al utilizar TEG, con un valor de 98% de PET degradado; comparado con 70% obtenido usando 1,8-octanodiol. Mientras que

con pentaeritritol no se llevó a cabo la reacción debido a la formación de resinas entrecruzadas durante el proceso. Los productos de la glicólisis los hicieron reaccionar con anhídrido maleico, manteniendo las mismas condiciones de reacción que en la glicólisis, con el fin de obtener resinas poliéster insaturadas con propiedades fotocurables.¹⁵

Ozturk y Glucu a principios del 2005, realizaron glicólisis en la degradación del PET; usaron etilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol, en presencia de ZnOAc en relación al 1.0 % p/p de catalizador con respecto al PET, trabajaron con un intervalo de temperatura entre 170 y 175°C, tiempo de reacción de dos horas como y agitación constante. Los resultados mostraron que se obtuvo 82% de PET degradado. Los productos de glicólisis fueron mezclados con anhídrido maléico y manteniendo las mismas condiciones que en la glicólisis sintetizaron resinas poliéster. Las resinas obtenidas fueron comparadas con las de referencia, las cuales fueron preparadas con etilenglicol y anhídrido maléico mediante reacción de policondensación. Concluyeron de este trabajo que al aumentar el número de carbonos en la cadena del glicol la degradación del PET se ve favorecida.¹⁶

Ertas y Glucu en el 2005, estudiaron el comportamiento catalítico del ZnOAc en la degradación del PET, utilizaron etilenglicol a 175°C y dos horas como el tiempo de reacción, obteniendo 76% de PET degradado. El producto de la degradación se hizo reaccionar con anhídrido maléico para obtener resinas poliéster insaturadas. Las propiedades físicas y químicas de la resina obtenida fueron comparadas contra una resina de referencia sintetizada con anhídrido

maléico, pentaeritritol y etilenglicol. Las resinas derivadas de PET degradado presentaron buenas propiedades físicas y químicas tales como tiempo de secado, dureza y resistencia al agua, semejantes a la resina preparada como referencia.¹⁷

Moreno y Sánchez en el 2006, determinaron la velocidad de degradación utilizando trietilenglicol y diversos catalizadores como ZnOAc y PbOAc al 1.0 % p/p con respecto al PET. Se aplicó temperatura de 170°C y agitación constante, se tomaron muestras a diferentes tiempos para determinar la cantidad de PET degradado, observaron que a dos horas de reacción ya no se presentó cambio significativo. Lograron obtener 86% de degradación con PbOAc y 90% con ZnOAc. En este trabajo se vislumbró el hecho de que dependiendo del metal utilizado como catalizador se favorece de manera diferente la degradación. Sin embargo, no es conveniente utilizar compuestos de plomo debido a su toxicidad.¹⁸

Villa y Fuentes en el 2006, estudiaron el comportamiento catalítico del ZnOAc para la degradación de PET. Utilizaron EG como agente nucleófilo, ZnOAc como catalizador al 1.0 % p/p con respecto al PET y tolueno como medio de reacción, el tiempo de glicólisis fue de dos horas con agitación constante y temperatura de 170 °C. Los resultados mostraron 82% de PET degradado. En este trabajo se demostró que dependiendo del tipo de glicol que se utilice varía el porcentaje de degradación del PET, ya que en la referencia anterior (18) es señalado que al utilizar TEG con el mismo catalizador se obtiene un 90% de degradación.¹⁹

Ramos y Sánchez en el 2007 realizaron estudios de la glicólisis para la degradación de PET, usaron TEG y diversos catalizadores como Zn° , HCl y una mezcla de Zn°/HCl al 1.0 % p/p con respecto al PET. Utilizaron un intervalo de temperatura de 170 a 175°C durante dos horas, con agitación constante. Los resultados de esta investigación arrojaron que después del tiempo de reacción no se llevó a cabo la degradación cuando se utilizó Zn° como catalizador, mientras que para la mezcla de Zn°/HCl y HCl se obtuvo 37% y 27% de degradación respectivamente. Esto permitió concluir que el metal debe estar en forma iónica para tener la función de catalizar la reacción de glicólisis. El mayor grado de degradación obtenido en este trabajo se consiguió al utilizar el zinc en forma iónica.²⁰

Ramos y Sánchez en el 2008, realizaron un estudio comparativo de la degradación química de PET reciclado utilizando $ZnCl_2$, $SnCl_2$ y HOAc como catalizadores. Los resultados indicaron que con $ZnCl_2$ se obtuvo un 38.7% de degradación, resultando mayor que $SnCl_2$ y ácido acético.²¹

Lituma y Kuniyoshi en el 2009, desarrollaron un estudio de la degradación de PET para la formación de resina poliéster insaturada, utilizando EG como agente degradante en relación 6:1 y $ZnOAc$ al 0.4% respecto al PET. La síntesis del poliéster insaturado se llevó a cabo mediante una reacción con el producto de la despolimerización de PET (BHET), anhídrido maléico (AM) y EG bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante. La relación entre hidroxilo/carboxilo (OH/COOH) fue de 1.2/1 y se utilizaron $CaOAc$ y Sb_2O_3 como catalizadores. Concluyeron que la reacción entre AM y EG, y entre BHET,

AM y EG, forman una resina de poliéster insaturada. Ambas reacciones fueron monitoreadas mediante la cuantificación del número ácido y por espectroscopia de ^1H RMN.¹⁰

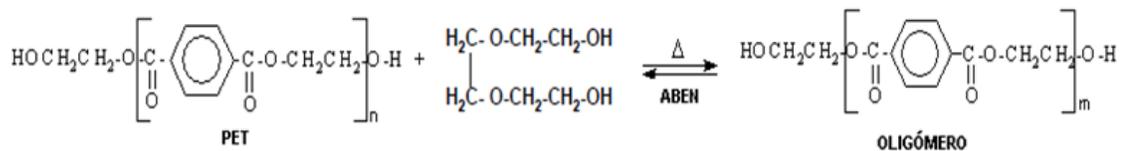
Bustos y Sánchez en el 2010, realizaron un estudio de la degradación química de PET reciclado utilizando el complejo *N,N'*-bis-(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II) (ABEN) como catalizador y TEG como agente nucleófilo. Los resultados arrojados indicaron que con dos horas de reacción, temperatura de reacción de 195 °C, utilizando relación del catalizador al 1.0 % y TEG en 2:1 con relación al PET, se obtuvo 100% de degradación. Uno de los avances que reportaron en este estudio, es que la degradación se llevó a cabo en ausencia de disolvente como medio de reacción.²²

Como se ha descrito, diversos trabajos reportan que el tipo de catalizador juega un papel importante en la reacción de transesterificación; especialmente aquellos catalizadores que presentan al Zinc en su estructura. Se ha encontrado en estudios anteriores que al ser más grande el grupo no metálico del catalizador es más viable la degradación, por lo que se propone el ordenamiento de los diversos catalizadores según su efectividad: $\text{Zn}^\circ < \text{ZnCl}_2 < \text{ZnOAC} < \text{Zn Estearato} < \text{Complejo ABEN}$ (Bustos y Sánchez).

Por tal motivo, la presente investigación se fundamenta en la degradación química del PET, es decir, en romper la cadena polimérica para obtener cadenas más pequeñas (oligómeros), utilizando el complejo *N,N'*-bis-(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II) (ABEN) como catalizador.²³

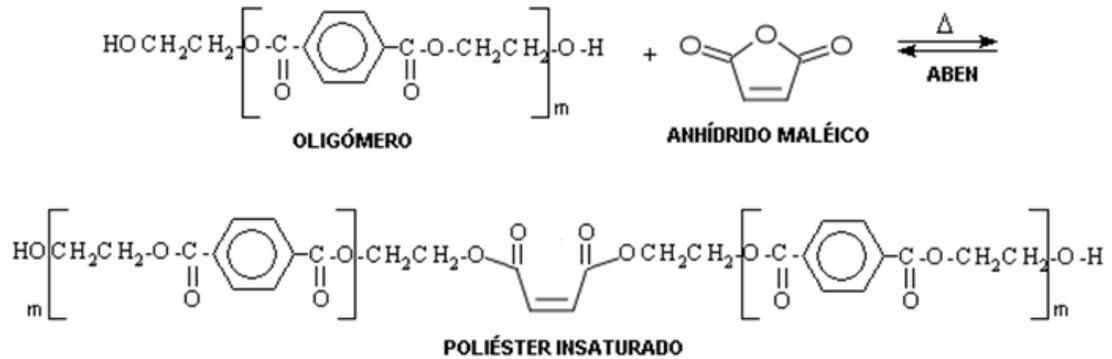
Los oligómeros obtenidos fueron utilizados en una segunda etapa de la reacción al mezclarlo con anhídrido maléico, para la obtención de una resina poliéster insaturada, y posteriormente establecer posibles aplicaciones de acuerdo a las propiedades físicas y químicas del poliéster resultante.

La reacción de glicólisis involucrada en el presente trabajo se muestra en el Esquema 4, el TEG actúa como agente nucleófilo atacando el carbono del grupo éster del PET, el cual es parcialmente positivo debido al ataque del catalizador; si la cantidad de TEG se utiliza en concentración baja, los puntos de ataque en la cadena serán mínimos, ocasionando un rompimiento parcial en la cadena polimérica y de esta manera obtener oligómeros útiles para una segunda reacción.



Esquema 4. Reacción de glicólisis del presente trabajo.

En una segunda etapa de reacción los oligómeros obtenidos en la glicólisis, se hicieron reaccionar con anhídrido maleico (Esquema 5) para obtener resinas poliéster con insaturaciones que le permitan reaccionar entre sí o con otro tipo de resinas para formar redes entrecruzadas.



Esquema 5. Reacción de polimerización de los oligómeros con anhídrido maleico.

2.5 Técnicas de análisis

a) Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR). Técnica analítica que proporciona información acerca de la naturaleza química de los compuestos, de la existencia o no de grupos funcionales y de la estructura de las moléculas. Tiene menos aplicación en el análisis cuantitativo, pero primordial en el análisis cualitativo. Se fundamenta en la absorción de la radiación del intervalo infrarrojo por las moléculas en vibración.

Mediante esta técnica se analizaron los productos finales de la reacción de glicólisis así como los productos obtenidos en la síntesis de la resina, para identificar los grupos funcionales formados durante la degradación y la esterificación, los cuales son grupos hidroxilo y carboxilo en los oligómeros obtenidos que indican la degradación del PET y la señal de los dobles enlaces que dan indicio de la formación de las resinas.⁷

b) Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). La cromatografía de permeación en gel es especialmente útil en la separación de especies de masa molecular elevada, permite estimar la masa molecular o la distribución de la masa molecular de polímeros. Se fundamenta en la separación por diferencia de tamaño de las cadenas poliméricas, cuando estas son forzadas a pasar a través de una columna cromatográfica empacada con una resina en forma de gel. Las cadenas de mayor tamaño salen de la columna primero y las de menor tamaño permanecen más tiempo, el tiempo de elución depende de las condiciones cromatográficas, y el mismo proporciona un valor de la distribución de la masa molecular. En estos casos, los volúmenes de elución de la muestra se comparan con los de una serie de compuestos patrón de características químicas semejantes.

A través de esta técnica se determinó la distribución de masa molecular de los productos obtenidos en la reacción de glicólisis y la distribución de la masa molecular de la resina poliéster obtenida.

c) Resonancia Magnética Nuclear de protón (H^1 RMN). Es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos. Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende

del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran éstos. Para que se pueda emplear la técnica los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y número atómico par. Se prefieren los núcleos de número cuántico de espín nuclear igual a 1/2, ya que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico que produce un ensanchamiento de las señales de RMN. También es mejor que el isótopo sea abundante en la naturaleza, ya que la intensidad de la señal dependerá de la concentración de esos núcleos activos. Por eso, uno de los más útiles en la elucidación de estructuras es el H^1 , dando lugar a la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón.¹⁰

Mediante esta técnica se determinó la estructura de los productos obtenidos de la degradación del PET, así como los productos de la síntesis de las resina.

d) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): Permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, por ejemplo determinación de calor específico, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m), se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado.

Esta técnica de análisis se empleó para caracterizar las transiciones térmicas en los productos obtenidos en la degradación de PET, así como en la formación de las resinas.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

Mediante la degradación de PET reciclado en presencia de *N,N'*-bis-(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II) como catalizador, se obtienen oligómeros para la síntesis de resinas poliéster insaturadas.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo General

Obtener resinas poliéster insaturadas mediante la reacción de anhídrido maléico y los oligómeros procedentes de la degradación de PET en presencia de ABEN.

3.2.1 Objetivos Específicos

1. Realizar la reacción de glicólisis para la degradación de PET en presencia del complejo ABEN como catalizador.
2. Cuantificar el PET degradado.
3. Caracterizar los productos obtenidos de la degradación mediante FT-IR, ^1H RMN, DSC y GPC.

4. Realizar la reacción de síntesis entre los productos de degradación y el anhídrido maléico para la obtención del poliéster insaturado.
5. Establecer las mejores condiciones de reacción para la síntesis del poliéster mediante un diseño de experimentos.
6. Caracterizar el poliéster obtenido mediante FT-IR, DSC, GPC y H^1 RMN.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Equipos y reactivos

Equipos

- Espectrofotómetro de FT-IR Thermo Scientific Nicolet IR200.
- Cromatógrafo de líquidos con software para permeación en gel Thermo Electron Corporation Finnigan Surveyor con detector UV-Visible y LC Pump Plus.
- Calorímetro diferencial de barrido TA Instrument modelo MDSC 2920.
- Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear modelo JEOL Eclipse 300, de 300 MHz
- Estufa de secado Thelco.
- Rotavapor Yamato.

Reactivos

Polietilentereftalato grado botella en forma de pellet (Química Carat), Tetrahidrofurano (99%, Tedia), Trietilenglicol(99 %, Alfa Aesar), Cloroformo (99.9%, CTR Scientific), *N,N'*-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II), H₂SO₄ (DEQ), Metanol (99.8%, DEQ), Etanol (99.8%, DEQ), KOH (Sigma-Aldrich), Acetona (99.5%, Tedia), SnCl₂ (Sigma-Aldrich), ZnOAc (Sigma-Aldrich), Piridina (99%, ACS Merck), Anhídrido acético (Sigma-Aldrich), Butanol (99.9%, Sigma-Aldrich), Fenolftaleína (Sigma-Aldrich), Anhídrido Maléico

(Sigma-Aldrich). Todos los reactivos fueron utilizados tal y como fueron recibidos.

4.2 Metodología experimental

La metodología que se desarrolló en el presente trabajo involucra dos etapas consecutivas:

1. Degradación química de PET (Glicólisis)
2. Síntesis de la resina poliéster insaturada (Esterificación)

4.2.1 Etapa 1: Glicólisis

En un matraz bola de dos bocas con capacidad de 100 mL provisto de un condensador, se hicieron reaccionar 4.0 g de PET grado botella con masa molecular de 28,000 g/mol, 0.04 g del catalizador *N,N'*-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II) y 8.0 g de TEG, la mezcla de reacción se calentó a 190°C durante dos horas con agitación constante.

Concluido el tiempo de reacción, al producto de degradación (oligómero) se le realizaron tres lavados con 30 mL de agua destilada calentada a 60°C, con el fin de extraer el TEG remanente de la reacción. Concluido el proceso de extracción con agua, el oligómero se secó en estufa a 110°C durante 24 horas para eliminar las trazas de agua, posteriormente se analizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC),

además de determinar su distribución de masa molecular mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

De manera paralela a la glicólisis realizada con el catalizador ABEN, se desarrolló otra reacción de glicólisis utilizando el catalizador propuesto por Sánchez y Rosales en el 2004 bajo las mejores condiciones encontradas en el estudio realizado por ellos, con el fin de obtener una muestra de oligómero proveniente del PET degradado con otro catalizador, sintetizar resina poliéster con este oligómero con fines de comparación, y de esta manera evaluar la Resina Poliéster Insaturada (RPI) obtenida con el catalizador ABEN, comparada con la RPI obtenida con un catalizador diferente.

4.2.1.1 Cinética de glicólisis

En un matraz bola de dos bocas se colocó la misma cantidad de reactivos indicados en la sección anterior (4.2.1), se tomó muestra cada diez minutos de reacción durante los primeros 60 minutos y después cada 20 minutos hasta completar dos horas de reacción.

Las muestras tomadas durante los primeros 60 minutos, los cuales presentaban PET sin degradar, se mezclaron con cloroformo para extraer el oligómero producido, ya que presenta solubilidad en el mismo, a diferencia el PET remanente el cual es insoluble en dicho solvente.

Una vez separados, el PET remanente se secó en una estufa a 110 °C, para eliminar trazas de cloroformo y posteriormente, mediante técnica gravimétrica se cuantificó el PET residual haciendo uso de la siguiente ecuación (Ec. 1):

$$\% \text{Conversión} = \frac{A - B}{A} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

A = g de PET inicial.

B = g de PET remanente.

Una vez eliminado el cloroformo, a cada muestra se le realizaron tres lavados con 30 mL de agua a 60 °C para eliminar el TEG residual.

Concluido el proceso de extracción con agua, se secaron los productos de la degradación en una estufa a 110 °C durante 24 horas para eliminar las trazas de agua y posteriormente se analizaron mediante espectroscopía de infrarrojo, se determinó la distribución de masa molecular en cada una de las muestras mediante cromatografía de permeación en gel.

4.2.1.2 Síntesis del oligómero como materia prima

Debido a que las reacciones de las macromoléculas son reversibles, el producto obtenido tanto en la polimerización como en la degradación tiene alta probabilidad de ser diferente cada vez cuando se obtienen, teniendo variaciones en cuanto al acomodo y longitud de las cadenas, con el propósito de partir del mismo tipo de oligómero al sintetizar la resina poliéster insaturada

en la segunda etapa del estudio y realizar análisis a los productos, se sintetizó el oligómero proveniente de la degradación del PET utilizando ABEN como catalizador en escala mayor que la realizada en el experimento de glicólisis (sección 4.2.1), dicho producto se denominará en adelante oligómero Materia Prima (MP).

Para este fin, se realizó la degradación de 90 gr. de PET manteniendo la relación del catalizador y del TEG, con tiempo de reacción de 80 minutos, ya que este fue el tiempo óptimo que resultó del estudio cinético de la glicólisis (tal como se explicará en la sección de Resultados). Posteriormente se purificó el oligómero MP obtenido y fue caracterizado mediante FT-IR, GPC, DSC y H^1 RMN.

4.2.1.3 Determinación del Índice de Hidroxilo por el método piridina-anhídrido acético

El valor del índice de hidroxilo son los miligramos de hidróxido de potasio equivalente al contenido de hidroxilo en 1.0 g de sustancia. Bajo este parámetro, se determinó la cantidad de grupos hidroxilo presentes en el oligómero y de esta manera se estableció la cantidad adecuada de anhídrido maléico que reaccionará con dichos grupos hidroxilo en la formación de RPI, la determinación del valor de OH se llevó a cabo utilizando el procedimiento anhídrido acético-piridina del método DIN 53240-2 y ASTM E 1899-08, el cual se describe a continuación:

En un matraz de yodo de 250 mL se añadió un gramo de muestra exactamente pesada y se adicionaron 5.0 mL de reactivo piridina-anhídrido acético (relación 3:1), simultáneamente se preparó un blanco añadiendo solo los reactivos para la realización de la prueba (sin la adición de muestra). Se conectaron los matraces a un condensador y se calentó sobre un baño de vapor durante una hora, al paso de este tiempo se añadieron 10 mL de agua a través de cada uno de los condensadores y se continuó el calentamiento durante diez minutos más. Se dejaron enfriar los matraces y se añadieron 15 mL de alcohol butílico por el condensador para limpiar las paredes y 10 mL más para lavar las paredes de los matraces.

Se agregó 1.0 mL de solución indicadora de fenolftaleína y se tituló cada matraz con una solución alcohólica 0.5 N de KOH registrando el volumen consumido por el ácido residual en la muestra como V_m y los consumidos por el blanco como V_B .

Con el fin de determinar la acidez libre de la muestra, en un matraz Erlenmeyer se mezclaron 10 g de muestra con 10 mL de piridina y se agregó 1 mL de solución indicadora de fenolftaleína, se tituló con la solución alcohólica 0.5 N de KOH, se registró el volumen utilizado por el ácido libre como A . Se determinó el índice de hidroxilo mediante la siguiente ecuación (Ec. 2):^{24,25}

$$\text{Índice de hidroxilo} = (56.11 \left(\frac{N}{PM} \right)) (V_B + \left(\frac{PmA}{Pa} \right) - V_m)$$

Ecuación 2

En donde :

56.11= Masa molecular del KOH.

N= Normalidad de la solución alcohólica de KOH.

Pm = Peso de la muestra en gramos empleada para la acetilación.

Pa = Peso de la muestra en gramos empleada para la determinación de ácido libre.

VB = Mililitros de solución alcohólica de KOH, empleados en la titulación del blanco.

Vm = Mililitros de solución alcohólica de KOH empleados en la titulación del ácido residual en la muestra.

A = Mililitros de solución alcohólica de KOH utilizados en la titulación de ácido libre.

4.2.2 Etapa 2: Síntesis de Resina Poliéster Insaturada (RPI)

En un matraz bola de dos bocas con capacidad de 100 mL provisto de un condensador, se hicieron reaccionar 2.0 gramos de oligómero (purificado y secado previamente) con diferente cantidad de Anhídrido Maleico, variando la temperatura de reacción a 150, 170 y 190 °C.

Con el fin de determinar las mejores condiciones de trabajo en las cuales la resina presente mayor índice de insaturaciones, se estableció un diseño de experimentos factorial completo de dos factores y tres niveles (2^3).

Los factores estudiados fueron los siguientes:

- Temperatura de reacción (150, 170 y 190°C)
- Relación molar de Anhídrido maléico/Oligómero (0.5:1, 1:1 y 2:1)

La Tabla II muestra la matriz de los experimentos resultantes del diseño factorial, cada experimento se realizó por triplicado.

Con el fin de extraer el anhídrido maléico residual, el cual interfiere al momento de cuantificar el índice de insaturaciones, en cada una de las resinas obtenidas se realizaron extracciones por triplicado con metanol. Concluido el proceso de extracción, las resinas se secaron en una estufa a 70 °C durante cuatro horas para eliminar las trazas de metanol y posteriormente se determinó el índice de insaturaciones a cada uno de los 27 experimentos.

De los experimentos que se presentan en la Tabla II, se eligió el que resultó con mayor índice de insaturaciones según la determinación del índice de bromo, y con degradación del 100 %, dicho experimento se realizó otra vez con el fin de caracterizar la resina mediante FTIR, H¹RMN y DSC.

Tabla II. Matriz experimental para el diseño factorial 2³.

Experimento	Oligómero:AM	Temperatura (°C)
1	2g : 0.8820g	190
2	2g : 0.4410g	170
3	2g : 0.2205g	150
4	2g : 0.8820g	170
5	2g : 0.4410g	190
6	2g : 0.4410g	150

7	2g : 0.2205g	170
8	2g : 0.8820g	150
9	2g : 0.2205g	190
10	2g : 0.8820g	190
11	2g : 0.4410g	170
12	2g : 0.2205g	150
13	2g : 0.8820g	170
14	2g : 0.4410g	190
15	2g : 0.4410g	150
16	2g : 0.2205g	170
17	2g : 0.8820g	150
18	2g : 0.2205g	190
19	2g : 0.8820g	190
20	2g : 0.4410g	170
21	2g : 0.2205g	150
22	2g : 0.8820g	170
23	2g : 0.4410g	190
24	2g : 0.4410g	150
25	2g : 0.2205g	170
26	2g : 0.8820g	150
27	2g : 0.2205g	190

4.2.2.1 Determinación del Índice de insaturaciones

La determinación del índice de insaturaciones se realizó mediante una valoración potenciométrica de bromuro-bromato, siguiendo el método ASTM D1 159, las insaturaciones provenientes del AM se determinaron indirectamente cuantificando la cantidad de bromo que fue capaz de adicionarse en la muestra en una reacción de halogenación. Con el fin de disolver la muestra se preparó un litro de la siguiente disolución: mezcla de 714 mL de ácido acético glacial, 134 mL de metanol, 134 mL de tricloroetano y 10 mL de ácido sulfúrico al 20%.

Por otro lado para la valoración de la muestra se preparó una disolución de bromuro-bromato de potasio 0.020 N, disolviendo 0.557 g de bromato de potasio previamente seco, 2.040 g de bromuro de potasio y se aforaron a un litro con agua destilada. En un vaso de 250 mL se añadió un gramo de muestra y 100 mL de disolvente, se introdujeron los electrodos de vidrio y platino y se dejó en agitación hasta alcanzar el equilibrio, se inició la adición de bromuro-bromato. Cuando se tomó una lectura, se detuvo el flujo de reactivo y se dejó que el potencial del sistema llegara a un valor constante. El punto final se determinó en el punto de inflexión de la curva de valoración.²⁶ El índice de bromo se determina mediante la siguiente ecuación (Ec. 3):

$$\text{Índice bromo} = \frac{(A - B) \times N \times 7990}{M}$$

Ecuación 3

Donde:

A = Volumen de la solución de bromuro-bromato usado para la valoración de la muestra en mL.

B = Volumen de solución bromuro-bromato usado para la valoración del blanco en mL.

N = Normalidad de la solución de bromuro-bromato.

M = Peso de la muestra en gramos.

$$\% \text{ Gel} = \frac{\text{Peso del gel}}{\text{Peso muestra}} \times 100$$

4.2.2.2 Determinación del contenido de gel

A la resina que resultó con mayor índice de insaturaciones, se le determinó el contenido de gel por el método establecido en la Norma ASTM D2765, el cual es una extracción convencional en un equipo Soxhlet con xileno durante ocho horas. Después de la extracción se cuantificó el gel en la muestra mediante la siguiente ecuación (Ec. 4):²⁷

Ecuación 4

Disposición de Residuos

Los residuos resultantes de la degradaciones de PET y de la síntesis de la RPI fueron tratados si estos así lo requerían (neutralización), y se almacenaron en los contenedores correspondientes ubicados en las instalaciones del laboratorio de síntesis orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Glicólisis

La degradación de PET parte de un medio heterogéneo a uno homogéneo, al inicio de la glicólisis en el medio coexiste fase líquida (TEG) y fase sólida (PET en hojuelas y catalizador), conforme avanza, el PET se va degradando, esto se observa primeramente con la disminución del tamaño de las hojuelas y finalmente con la desaparición o disolución de las mismas. El tiempo reportado de glicólisis en la mayoría de la referencias es dos horas; sin embargo, en este trabajo antes de dos horas ya no se detectaron hojuelas de PET, lo que hizo suponer que ya estaba completamente degradado, lo que indica que el uso del ABEN como catalizador permite disminuir el tiempo de la glicólisis. Para comprobar esto se llevaron a cabo una serie de experimentos utilizando menos tiempo, determinando que a 1.5 horas de reacción el PET ya se había degradado totalmente, esto se comprobó mediante el análisis del producto por cromatografía de permeación en gel. La apariencia del producto obtenido de la glicólisis resultó café (Figura 2) y viscosa.



Figura 2. Aspecto del producto obtenido de la degradación del PET a lo largo del tiempo de reacción.

1. Oligómeros 2h
 2. Oligómeros 1.5h
- Posteriormente se analizaron los productos de las degradaciones mediante diferentes técnicas instrumentales y analíticas, comparándolos con la materia prima de partida, para observar los cambios y las características del producto obtenido.

5.1.1 Caracterización de los productos de glicólisis

Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 3 se muestra el espectro FT-IR de un producto de glicólisis, en donde se puede apreciar la banda característica del grupo hidroxilo a $3,424\text{ cm}^{-1}$, misma que no aparece en el espectro de PET sin degradar (Figura 4), esta señal aumenta porque los grupos OH provenientes del TEG pasan a formar parte de la cadena del oligómero en sustitución del etilenglicol, por lo que la cadena contiene grupos terminales OH.

En la Tabla III se presentan las principales señales obtenidas en los oligómeros, al igual que los grupos funcionales a los cuales se les atribuyen dicha señal.

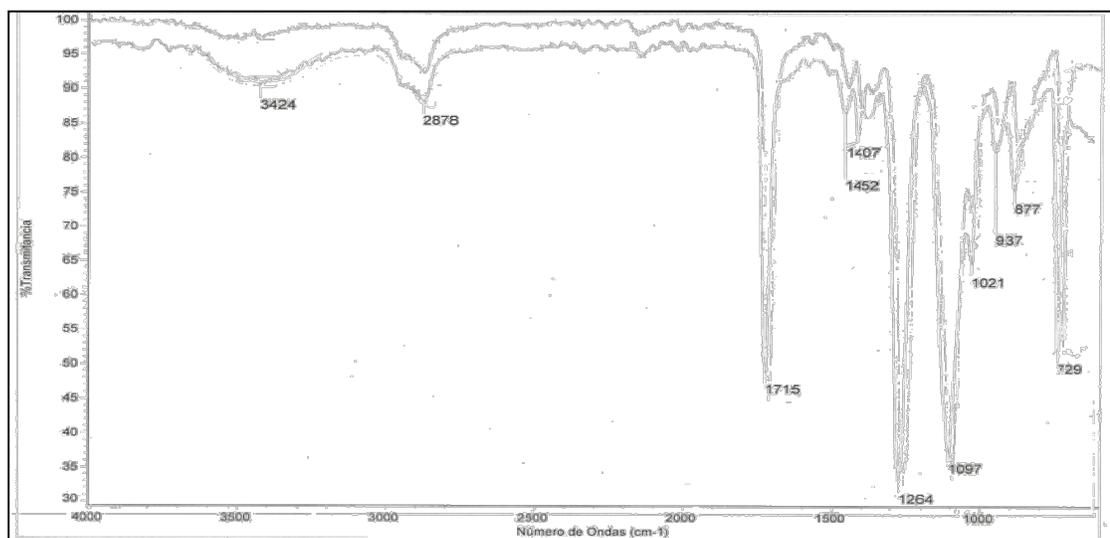


Figura 3. Espectro FT-IR de los productos de glicólisis a 2 horas y 1.5 horas de reacción.

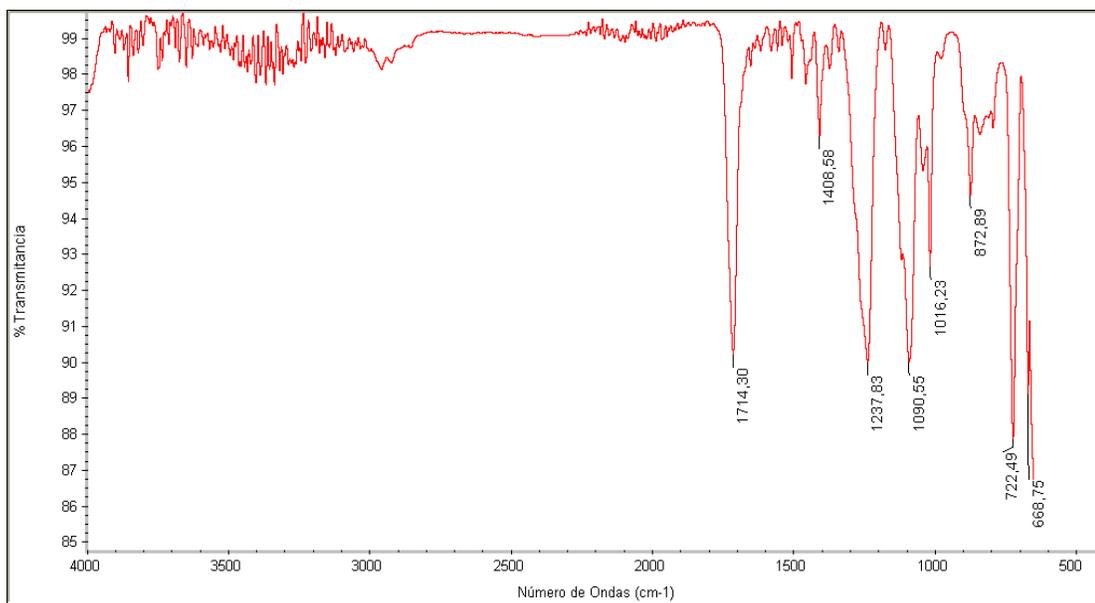


Figura 4. Espectro FT-IR del PET sin degradar.

Tabla III. Principales señales del espectro FT-IR del oligómero.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
O-H	3,424
C-H	2,878
C=O	1,715
C-O	1,264 - 1,097
Ar	877
C-H	729

Los espectros obtenidos de los oligómeros presentan las mismas bandas características de la resina poliéster a excepción de la banda de los O-H antes ya mencionada.

El experimento a 1.5 horas de reacción presenta una mayor intensidad en la banda a 3424 cm⁻¹, por lo que da una idea que existe mayor número de grupos O-H terminales en el producto, esto debido a que la reacción es reversible; las cadenas obtenidas a las dos horas de reacción presentan recombinación con el

etilenglicol que se obtiene como subproducto de la degradación, ya que este no es retirado del medio de reacción; por lo tanto, se generará un incremento en el tamaño de las cadenas de los oligómeros y una disminución en los grupos OH terminales, ya que se ocuparon en la reacción de recombinación.

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

Se determinó la distribución de masa molecular mediante cromatografía de permeación en gel a los oligómeros obtenidos con 1.5 horas y dos horas de reacción, los resultados se condensan en la Tabla IV. La masa molecular de los productos oscilan entre 1246 y 4288, dependiendo del tiempo de reacción, lo cual quiere decir que la cadena polimérica del PET de partida se degradó rompiéndose en cadenas cortas que contienen entre 6 y 23 unidades repetitivas, las cadenas poliméricas del PET antes de ser degradado estaban compuestas por un promedio de 140 unidades repetitivas de etilentereftalato.

Tabla IV. Distribución de masa molecular de los oligómeros a diferente tiempo de glicólisis.

	Oligómero 1.5 horas de reacción	Oligómero 2 horas de reacción
Mw	1246	4288
Mn	1047	2355
D	1.19	1.82

Mw = Masa molecular en peso
Mn = Masa molecular en número
D = Polidispersidad

Por otro lado, de la Tabla IV se puede deducir que en el oligómero que reaccionó durante dos horas la polidispersidad y la masa molecular es mayor que cuando reaccionó 1.5 horas, esto es atribuible a la recombinación que ocurre cuando se continúa calentando el medio de reacción; debido a que la reacción de glicólisis es reversible, se presentan reacciones de condensación entre los grupos funcionales carboxilo de las cadenas resultantes de la degradación y los grupos OH del etilenglicol obtenido como subproducto y del TEG usado como nucleófilo, ocasionando que en cierto momento de la glicólisis la masa molecular del oligómero aumente. Este fenómeno de recombinación a la vez hace que aumente la polidispersidad, ya que al unirse las cadenas más grandes, quedan también cadenas cortas que no se recombinaron. Este mismo comportamiento se ha reportado en Sánchez y Rosales en el 2004.¹⁵

Cuando la reacción se detiene a 1.5 horas, las cadenas no tuvieron tiempo de recombinarse, y no quedan cadenas más cortas que resulten “libres”, por lo tanto la polidispersidad es menor.

5.1.2 Cinética de degradación

Una manera para determinar la velocidad a la que el PET es degradado en la reacción de glicólisis bajo las condiciones establecidas, es desarrollar una cinética y monitorizar la cantidad del PET degradado a lo largo de la reacción.

A las muestras tomadas a diferente tiempo, tal como se explicó en la sección de metodología, se les determinó la distribución de masa molecular y la cantidad de PET degradado.

En la Tabla V se muestran los resultados de la distribución de masa molecular realizada a cada una de las muestras tomadas a lo largo de la glicólisis hasta dos horas de reacción.

Tabla V. Distribución de masa molecular a diferente tiempo de la degradación.

Tiempo (min)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	D
10	921	1199	1.302
20	1010	1218	1.206
30	1009	1227	1.216
40	1015	1260	1.241
50	1078	1354	1.256
60	1114	1467	1.318
80	1060	1295	1.222
100	1082	1385	1.280
120	1147	1544	1.346

La masas moleculares corroboran la teoría de la recombinación, ya que ésta es de 1199 y aumenta hasta 1544 g/mol, con intervalos de aumento y disminución en dicho parámetro. En la gráfica de la Figura 5 se puede apreciar el comportamiento en el valor de masa molecular, el cual está representado por

tres partes: aumento de la distribución, disminución y por último la recombinación de cadenas causando un aumento.

Se ha comprobado en trabajos anteriores, que si el medio de reacción se continúa calentando, el comportamiento de aumento y disminución de la masa molecular se seguirá presentando durante todo el proceso.

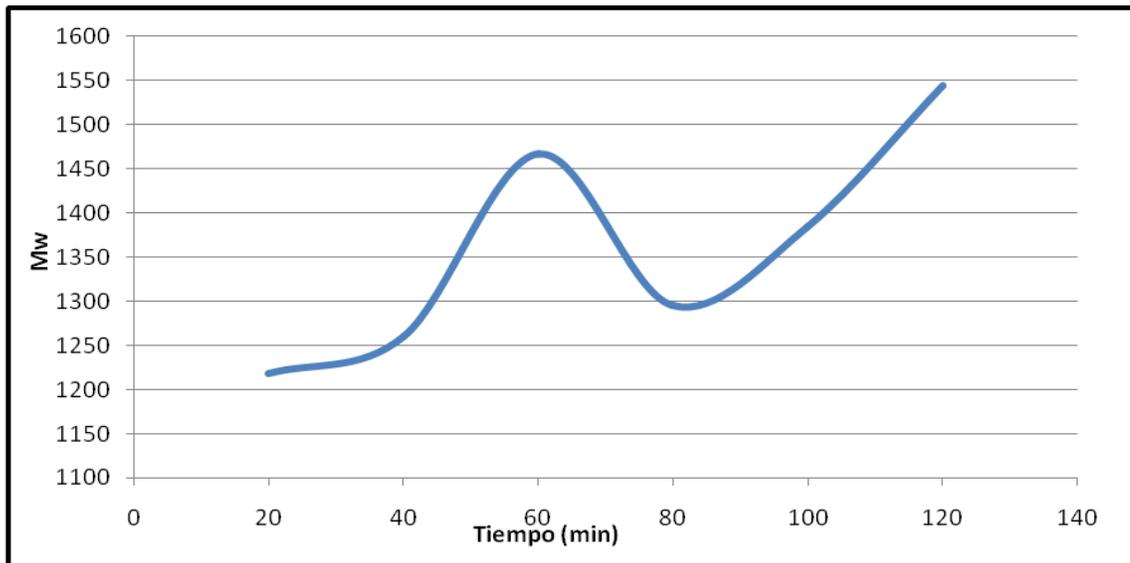


Figura 5. Distribución de masa molecular en la degradación del PET a lo largo del tiempo.

Durante la primera hora de reacción, la cantidad de TEG disponible para el ataque nucleófilo es suficiente para ocasionar el rompimiento de las cadenas poliméricas que resultan en cadenas con masa molecular más pequeña, al avanzar el proceso de glicólisis se forman cadenas ligeramente mayores en masa molecular debido a la disminución de TEG, que ataca en menos puntos de la cadena. Después de la primera hora de glicólisis todo el PET se ha degradado (aun aquellas cadenas que se formaron inicialmente), esto es

porque el DEG liberado del PET como subproducto colabora como agente nucleófilo con el TEG.

Por último, como se mencionó anteriormente, cabe la posibilidad de la recombinación al azar de las cadenas, ya que el etilenglicol producto de la degradación del PET no es retirado del medio de reacción, es por eso el aumento en la masa molecular en las cadenas formadas, ya que como se sabe la reacción de degradación es reversible. Este proceso ocurre de manera paralela a la degradación a lo largo de toda la reacción.

Este estudio cinético es útil para determinar el tiempo de glicólisis en que es necesario detener el calentamiento para modular la masa molecular del oligómero producido.

Otro de los parámetros estudiados en la cinética fue la cantidad de PET degradado a lo largo del tiempo de reacción. En la Figura 6 se presentan los resultados de este estudio.

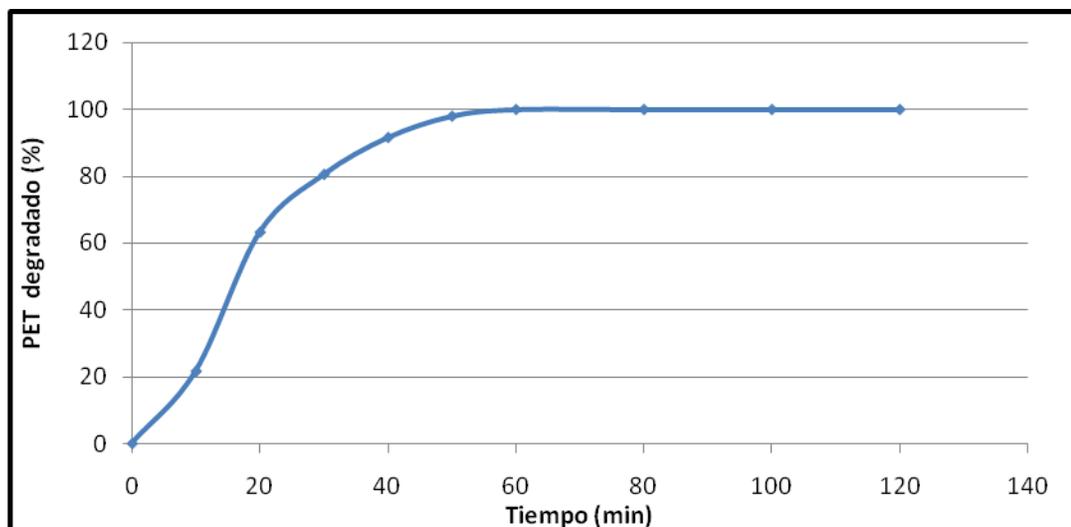


Figura 6. Evaluación de la degradación del PET a lo largo de dos horas de glicólisis.

A partir de 60 minutos de reacción el PET se encuentra completamente degradado bajo las condiciones de reacción antes mencionadas, lo cual presenta un comportamiento similar al reportado por Campanelli y Kamal en 1994.²⁸

Por otro lado, fue monitorizada la intensidad de la banda correspondiente a los grupos OH, tomando un espectro de FT-IR cada 20 minutos. Los resultados correspondientes se presentan en la Figura 7. Puede apreciarse notablemente el aumento de la intensidad de dicha banda hasta los 80 minutos de reacción y posterior a este tiempo una disminución de la misma, está indica que los grupos OH se han utilizado en la recombinación de cadenas.

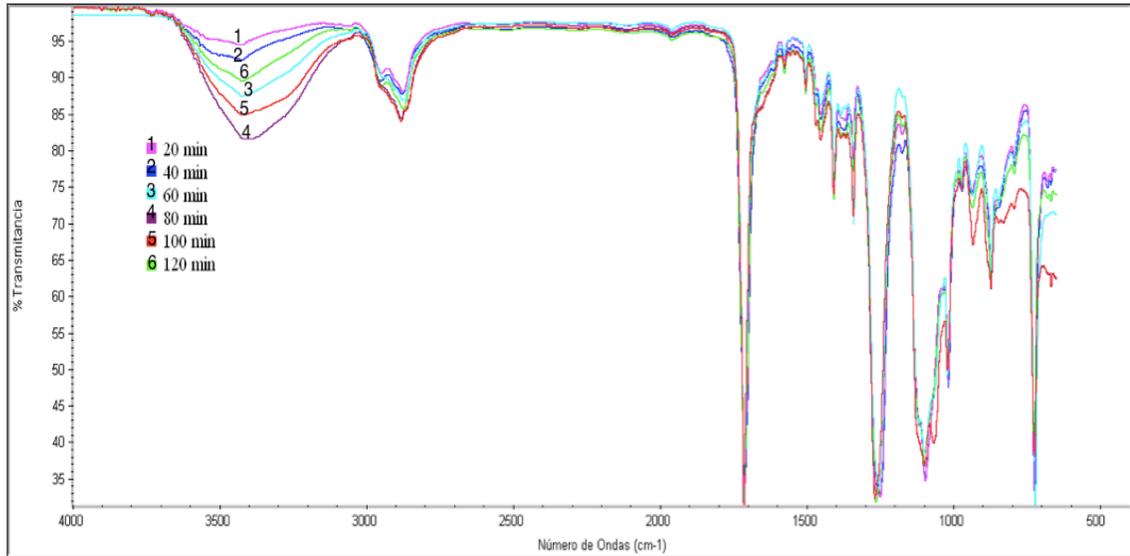


Figura 7. Espectros FT-IR de oligómeros a diferente tiempo de reacción.

En base a estos resultados se concluyó que el tiempo óptimo para el estudio de la degradación del PET con los parámetros de temperatura y catalizador establecidos es de 80 minutos, ya que en este tiempo el PET está completamente degradado, asimismo de acuerdo a la distribución de masa molecular que se observa en la Figura 5, a los 80 minutos de reacción se encuentra la mínima masa molecular, tiempo en el cual no se encuentra tan influenciado por la recombinación de las cadenas de oligómeros con el etilenglicol.

5.1.3 Caracterización del oligómero MP

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

Tal como se describió en la sección de Metodología (sección 4.2.1.2), la degradación de PET se llevó a cabo en una proporción tal que resulte materia prima (oligómero) en suficiente cantidad para desarrollar la síntesis de resina poliéster y partir de un producto con características similares en todos los experimentos subsecuentes. Debido a la naturaleza de las macromoléculas, y en especial a la degradación que es un proceso reversible y completamente aleatorio, el hecho de llevar a cabo la degradación a mayor escala podría repercutir en obtener un producto de características distintas. Por ese motivo, el oligómero MP obtenido en esta parte del estudio fue caracterizado con el fin de predecir qué estructura tendrá la resina poliéster sintetizada con este tipo de oligómero.

En la Figura 8 se presenta el espectro del oligómero MP, se puede apreciar la banda característica del grupo hidroxilo a $3,420\text{ cm}^{-1}$, la cual es atribuida a los grupos hidroxilo que aporta el TEG al romper el enlace éster en la cadena de PET y formar un enlace con este. En principio podría parecer que la banda del OH proviene del agua que se utilizó para extraer el TEG residual, por lo cual se realizó un espectro IR a la muestra antes y después de ser secada, dichos espectros se muestran en la Figura 9.

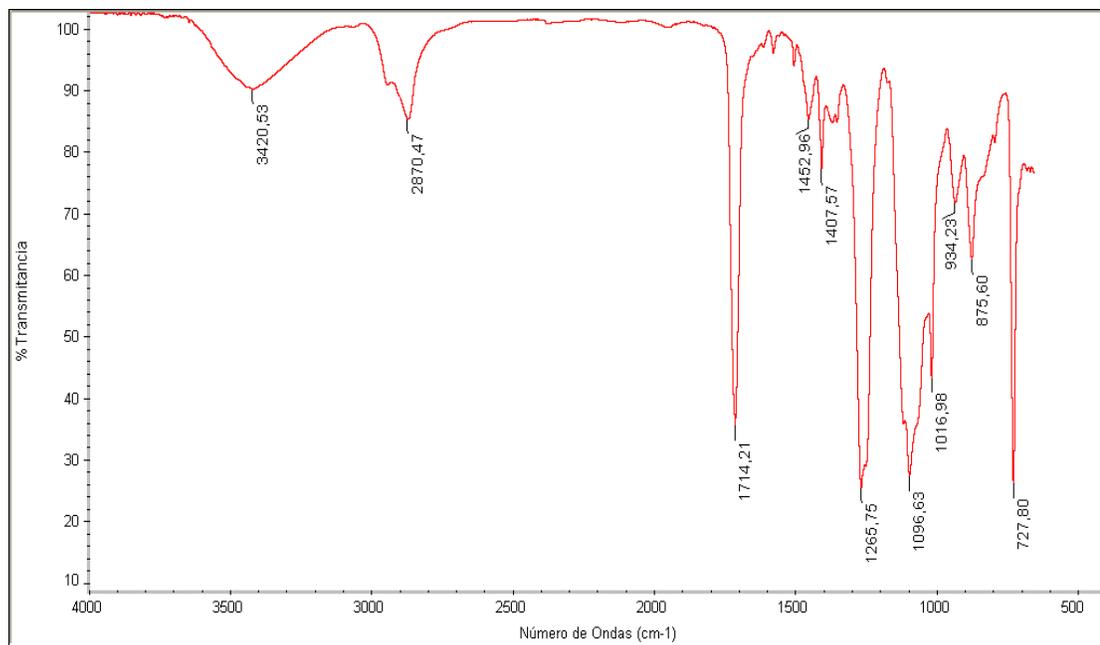


Figura 8. Espectro FT-IR del oligómero MP.

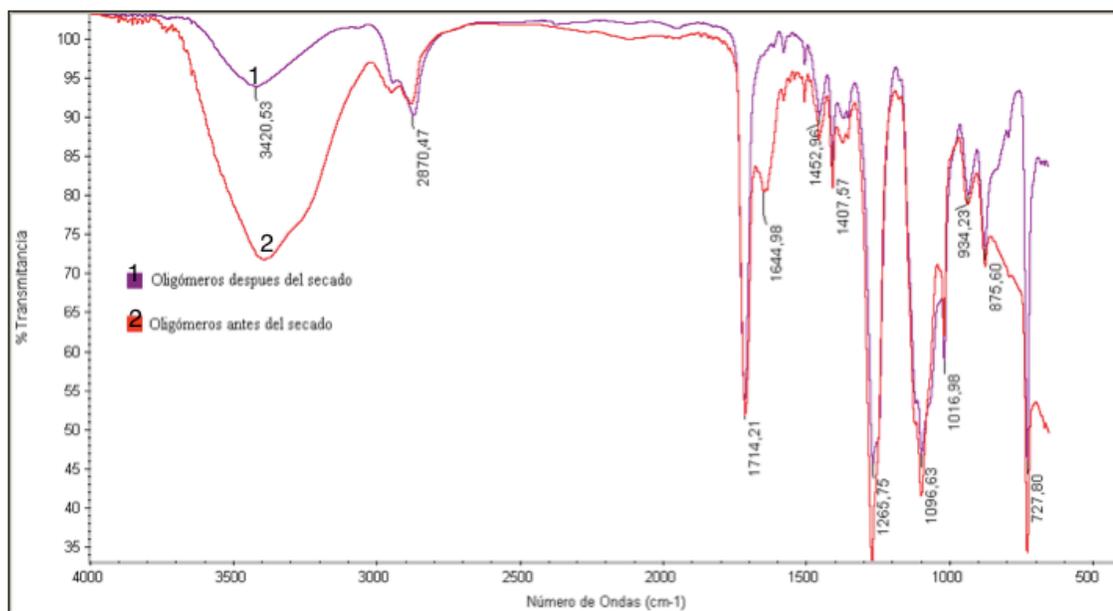


Figura 9. Comparación de espectros FT-IR para los oligómeros antes y después del secado.

Se puede observar en el espectro la abundancia de la banda correspondiente a los grupos hidroxilo ($3,420\text{ cm}^{-1}$) en el oligómero antes y después de someterse al secado en estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta peso constante, en donde se aprecia una

notable reducción de dicha banda. Este análisis indica que la banda de los O-H (Figura 8) es proveniente de la resina y no de agua presente en la muestra. Los resultados mediante IR sugieren que el oligómero MP obtenido de la degradación de 90 gramos de PET tiene la misma naturaleza oligoéster que cuando se llevó a cabo la glicólisis en escala pequeña (4.0 gramos).

Cromatografía de Permeación en Gel

Los resultados de la distribución de masa molecular del oligómero MP se condensan en la Tabla VI; la masa molecular obtenida fue 1022 g/mol, similar al oligómero obtenido en escala de 4.0 gramos de PET, lo que indica que la cadena polimérica del PET fue fragmentada en promedio 28 veces.

Tabla VI. Distribución de masa molecular del oligómero para la síntesis de RPI.

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	D
Oligómero MP	929	1022	1.100

El resultado en la polidispersidad tiende a la unidad, por lo que la mayoría de las cadenas formadas tienen masa molecular similar, esto a su vez revela que en esta reacción de glicólisis se tuvo un mayor control en el proceso, principalmente en la temperatura. Por lo tanto, también el resultado de GPC revela que el oligómero obtenido bajo estas condiciones, presenta características aceptables, en cuanto a masa molecular y polidispersidad, para ser utilizado en la síntesis de resina poliéster insaturada.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La temperatura de fusión del oligómero MP, así como los obtenidos con cuatro gramos de PET, oscilan entre 150 y 152 °C, valores determinados con el equipo Melt-Temp, mientras que dicho valor en el PET sin degradar es de 260°C, (determinado mediante DSC), este valor demuestra que el PET sufrió degradación de tal manera que el producto resultante es de masa molecular menor al PET sin degradar, lo cual se confirmó mediante el análisis por GPC.

Con el fin de determinar comparativamente las propiedades térmicas del oligómero y del PET sin degradar, se analizaron ambos materiales mediante DSC. En el termograma de la Figura 10 se presenta el resultado obtenido del oligómero MP, mientras que en la Figura 11 se presenta el PET sin degradar.

El oligómero no presenta temperatura de transición vítrea (T_g), por lo que se supone que el producto no presenta cristalinidad, mientras que el PET sin degradar presenta T_g a 80 °C. La temperatura de fusión del oligómero se observa un pico endotérmico a 147 °C, claramente disminuyó desde 257 °C que tiene el PET sin degradar. Estas propiedades del oligómero son concordantes con el proceso de degradación química, resultando en un producto viscoso, amorfo y de baja masa molecular.

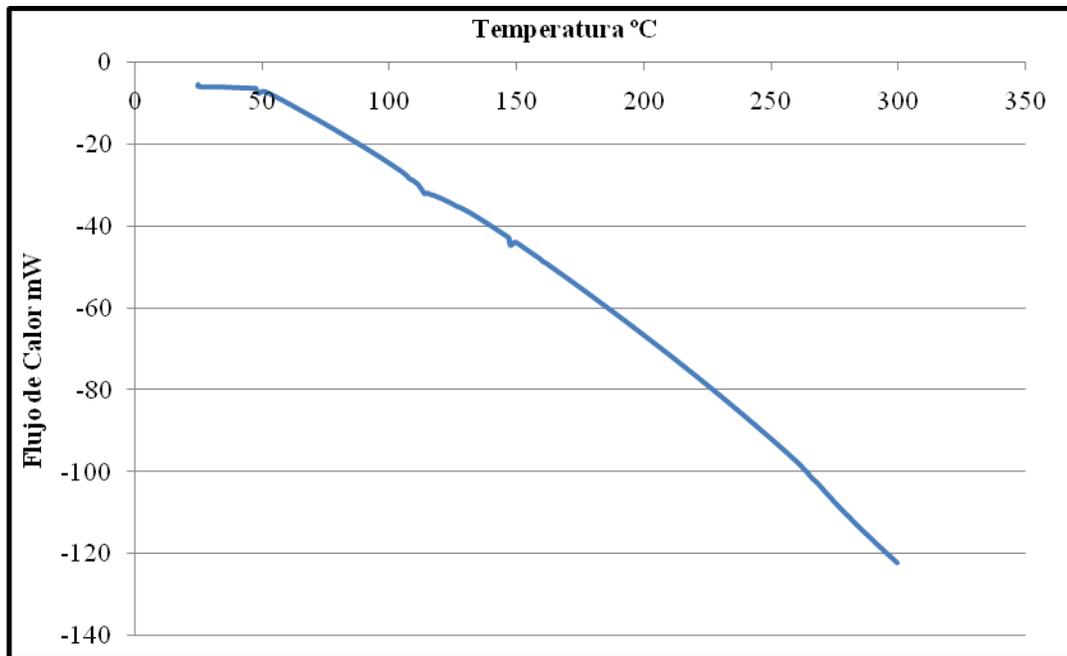


Figura 10. Termograma del oligómero MP.

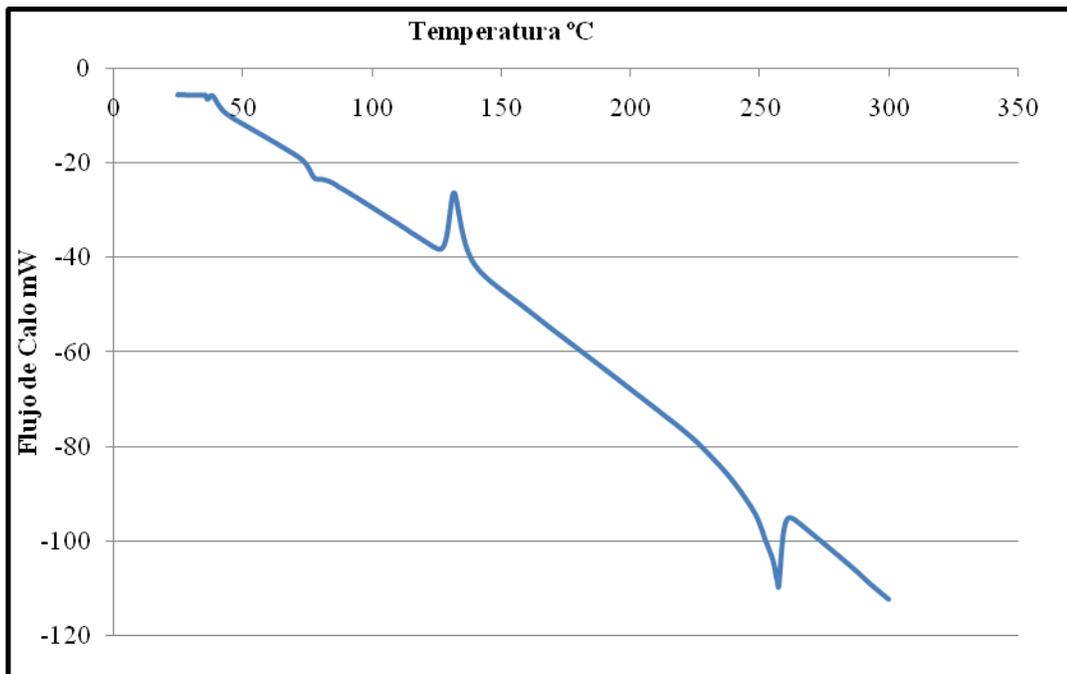


Figura 11. Termograma de PET sin degradar.

Los termogramas presentados indican que el PET fundido y el oligómero producto de la degradación son productos completamente distintos lo que va de acuerdo con las características y propiedades ya mencionadas, esto descarta que el producto de la degradación sea solo PET fundido.

Resonancia Magnética Nuclear de Protón (H^1 RMN).

En la Figura 12 se presenta el espectro de H^1 RMN obtenido del oligómero MP, se aprecian las siguientes señales: un multiplete en 8.1 ppm correspondiente a los protones aromáticos, en 4.7 ppm se aprecia la señal referente a los hidrógenos de los metilenos que se encuentran entre los dos grupos éster de la cadena, además, al desplazamiento en 4.5 ppm es asignable al metileno unido al grupo éster.

En 3.85 ppm se posiciona la señal del metileno de la función éter en β al grupo éster. En 3.8 ppm se observa el desplazamiento de la señal correspondiente a los metilenos que se encuentran entre los grupos éter de la cadena, provenientes del TEG. En la parte final de la cadena se observa el desplazamiento a 3.6 ppm, que corresponde a los hidrógenos del metileno unidos al grupo hidroxilo. Finalmente en 2.8 ppm se encuentra la señal del protón del grupo hidroxilo. En la Tabla VII se condensan los desplazamientos de las señales antes descritas.

Tabla VII. Señales de H^1 RMN del oligómero.

Origen del H	Desplazamiento (ppm)
Aromático	8.1
C(=O)OCH ₂ (simétricos)	4.7
C(=O)OCH ₂ (asimétrico)	4.5
C(=O)OCH ₂ CH ₂ O (no simétricos)	3.85
OCH ₂ CH ₂ O	3.8
C(=O)OCH ₂ CH ₂ (terminal)	3.6
-OH	2.8

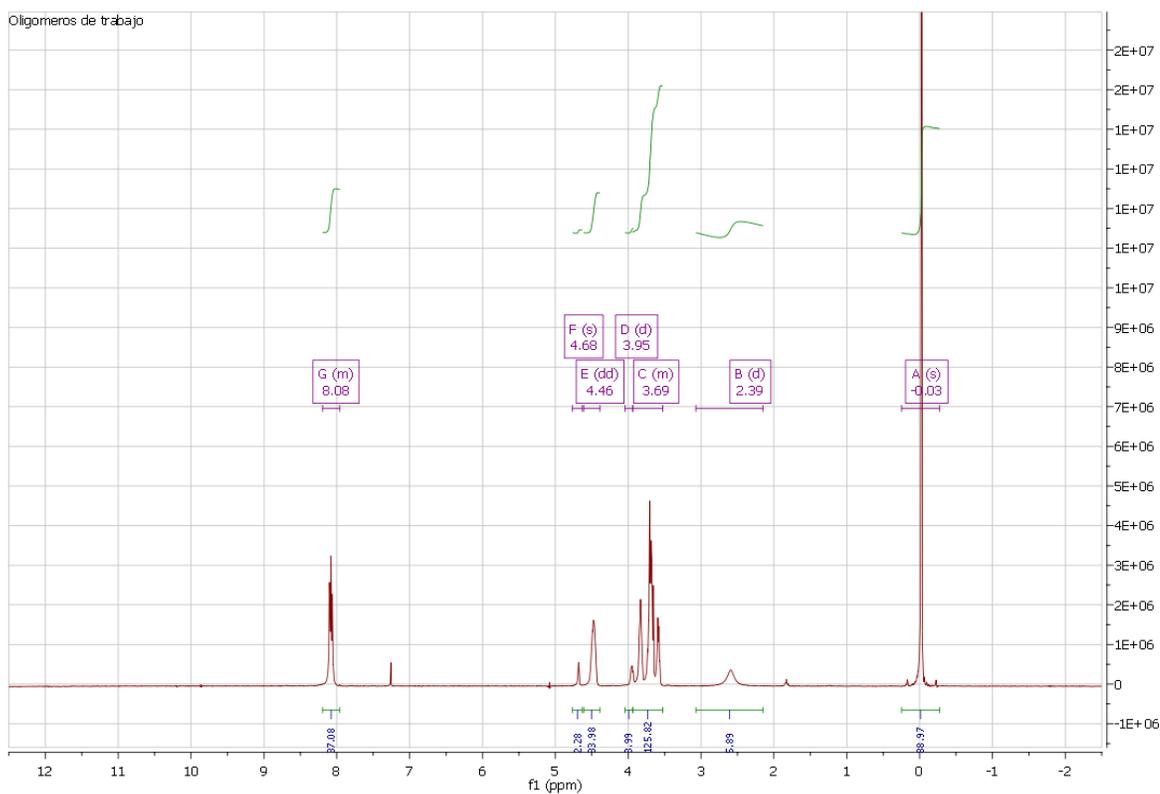
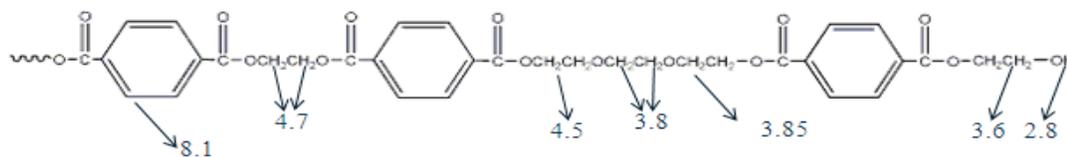


Figura 12. Espectro H^1 RMN del oligómero MP.

Determinación del Índice de hidroxilo.

Mediante el método piridina-anhídrido acético se cuantificó el índice de hidroxilo, con el fin de conocer la cantidad de dobles enlaces provenientes del anhídrido maleico que van a formar parte de la resina poliéster insaturada resultante al hacer reaccionar el oligómero con AM.

El valor obtenido de índice de hidroxilo fue 252.03 ± 0.15 , lo cual es equivalente a 0.2205 gramos de anhídrido maleico por cada gramo de oligómero. Esta cantidad es adecuada para proveer de dobles enlaces la resina poliéster insaturada que se sintetizó.

Degradación de PET con estearato de Zinc/ SnCl_2 como catalizador.

Se llevó a cabo la degradación de PET utilizando estearato de Zinc/ SnCl_2 como catalizador en lugar de ABEN, bajo las mismas condiciones de reacción, este experimento se realizó con el fin de obtener oligómero proveniente de PET degradado variando solamente el catalizador, el producto obtenido se denominó "oligómero testigo", con el cual fue sintetizada una resina poliéster para tener datos comparativos y evaluar la resina cuando se sintetiza usando ABEN como catalizador.

En el experimento realizado con oligómero testigo solamente se degradó 31 % de PET, al formarse menor cantidad de oligómero se establece la primera diferencia entre el producto obtenido cuando se usa ABEN como catalizador y

cuando se usa estearato de Zinc/ SnCl_2 , como las características del oligómero serán diferentes ya que al realizarse los degradaciones con diferentes catalizadores la distribución de las masas moleculares de los oligómeros obtenidos difieren entre si, es probable que la resina poliéster sintetizada con este oligómero y AM sean también diferentes a la sintetizada con oligómero proveniente de la degradación cuando se usa ABEN como catalizador.

Se determinó el índice de hidroxilo del oligómero testigo con el fin de determinar la cantidad de anhídrido maleico necesaria para la posterior formación de la resina. El resultado fue de 199.4, lo cual equivale a 0.1744 gramos de anhídrido maléico. Dicho valor es menor que el obtenido en el oligómero con el catalizador en estudio, lo cual se corrobora con la intensidad de la banda de los grupos hidroxilos en el espectro FT-IR (Figura 13) en comparación con la intensidad de la misma banda en el espectro de los oligómeros en estudio, ver Figura 8.

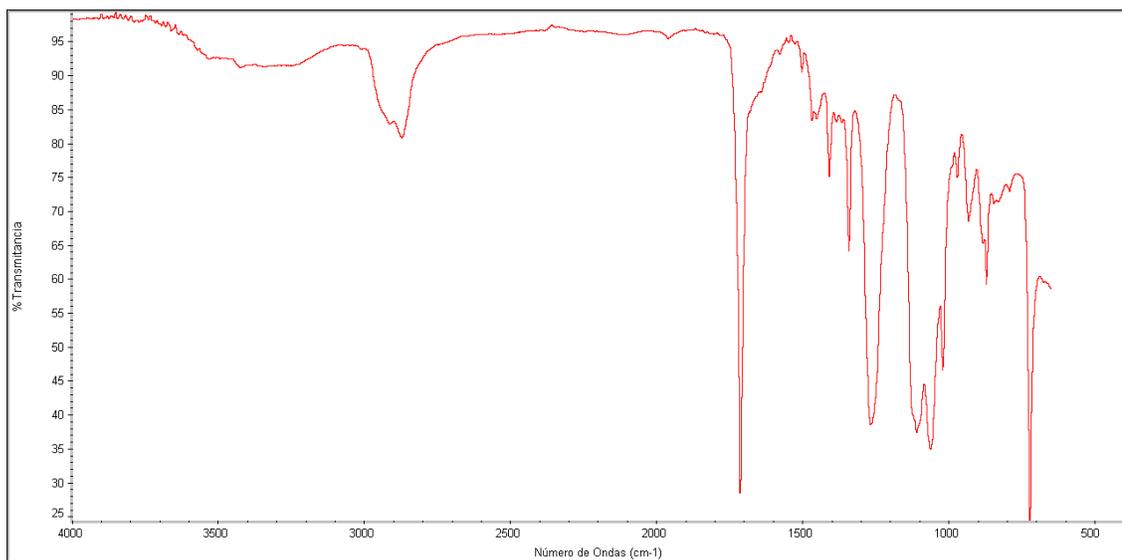


Figura 13. Espectro FT-IR del oligómero testigo.

5.2 Identificación de la RPI con mayor insaturaciones

De acuerdo al diseño de experimentos descrito en la sección 4.2.2, se llevó a cabo la síntesis de resinas poliéster insaturadas al mezclar el oligómero MP proveniente del PET degradado con AM, en nueve experimentos realizados por triplicado; en cada producto se cuantificó el número de insaturaciones mediante el método de índice de bromo, con el fin de determinar cuál de ellas presenta el mayor número de insaturaciones, ya que será la adecuada para el uso final que se pretende dar a dicha resina, a mayor número de insaturaciones mayor probabilidad de aplicación en uso que requiera un alto grado de entrecruzamiento.

En la Tabla VIII se presenta el valor de índice de bromo obtenido para cada cada grupo de los experimentos realizados por triplicado.

Tabla VIII. Índice de Bromo obtenido en las resinas poliéster insaturadas.

Experimento	[Oligómero]:[AM]	Temperatura (°C)	Índice de Bromo
1	2g : 0.8820g	190	163±6.2
2	2g : 0.4410g	170	262±4.1
3	2g : 0.2205g	150	179±2.7
4	2g : 0.8820g	170	138±4.8
5	2g : 0.4410g	190	216±4.3
6	2g : 0.4410g	150	215±6.1
7	2g : 0.2205g	170	196±2.3
8	2g : 0.8820g	150	193±1.6
9	2g : 0.2205g	190	224±2.6

El experimento dos presentó mayor valor en el índice de bromo, por lo tanto mayor número de insaturaciones, este experimento presenta una relación 1:1 de oligómero-anhídrido, similar a lo reportado por Mangeng y Sangook²⁹ en el 2001, este experimento fue reproducido nuevamente para su caracterización, ya que como se mencionó antes es el más adecuado debido a que tiene mayor índice de insaturaciones

5.2.1 Caracterización de la Resina Poliéster Insaturada

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

El espectro FT-IR obtenido de la resina poliéster insaturada: RPI (Experimento 2) se muestra en la Figura 14, se puede apreciar la disminución de la banda correspondiente del grupo hidroxilo a $3,430\text{ cm}^{-1}$, debido a la reacción de estos grupos con el AM, también se puede apreciar la aparición de la banda correspondiente a los dobles enlaces procedentes del anhídrido maléico ($1,644\text{ cm}^{-1}$), además del incremento de la banda del grupo carbonilo en $1,713\text{ cm}^{-1}$ atribuido a la reacción con el anhídrido maleico.

En la Figura 15 se presenta un espectro de las RPI sobrepuesto al espectro del oligómero con fines de comparación, la única diferencia en ambos es la banda correspondiente a las insaturaciones provenientes de la reacción con el AM, cabe señalar que previo al análisis IR se realizó extracción a la RPI con metanol para eliminar las trazas de AM que pudieran haber quedado remanentes.

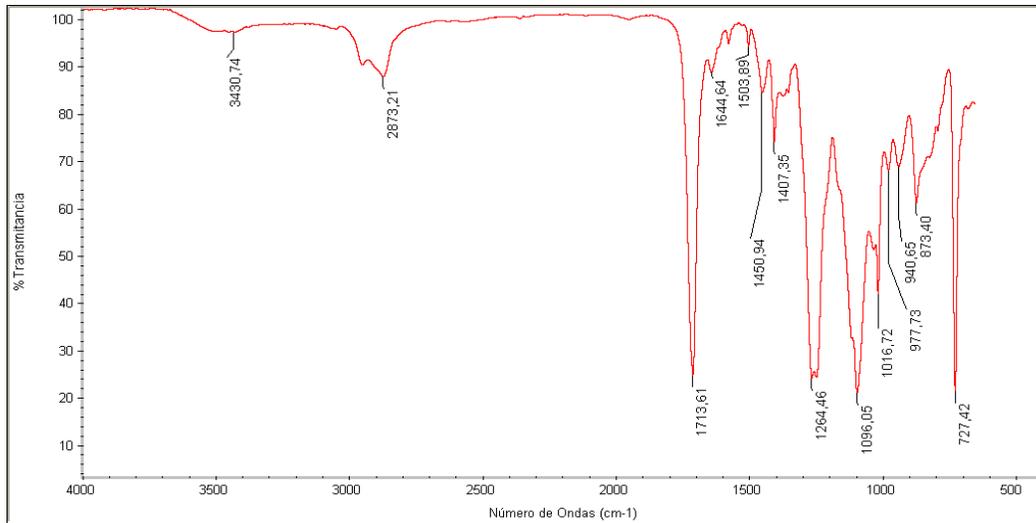


Figura 14. Espectro FT-IR de la RPI.

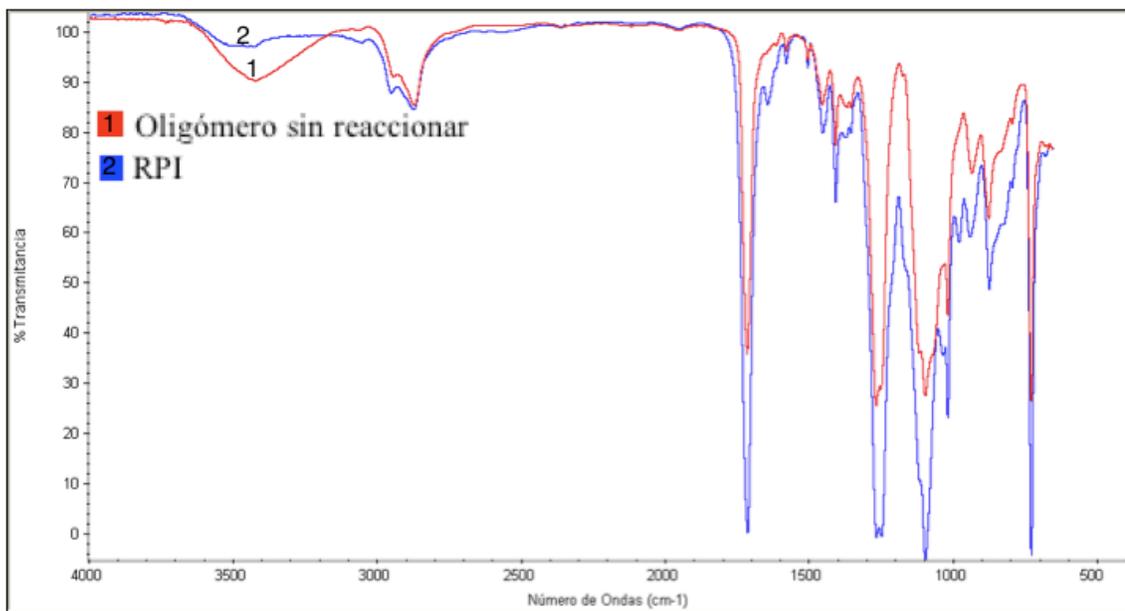


Figura 15. Espectros FT-IR de la RPI y Oligómero sin reaccionar con AM.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El resultado obtenido del análisis mediante DSC (Figura 16), reveló que la RPI no presenta temperatura de cristalización, por lo que se supone que se trata de un material amorfo en mayor grado. La temperatura de fusión es 158 °C, dicho

valor sufrió un aumento de aproximadamente 10 grados con respecto al oligómero de partida, ya que este tiene T_f de $147\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ver Figura 10). Si bien el aumento no es significativo porque se trata de un material polimérico que no presenta punto de fusión fijo, sino más bien un intervalo, si se asocia este valor a los dobles enlaces que se muestran en el espectro IR, puede tomarse como señal de la formación de un producto que, de acuerdo a la temperatura de fusión, presentará características diferentes al oligómero de partida.

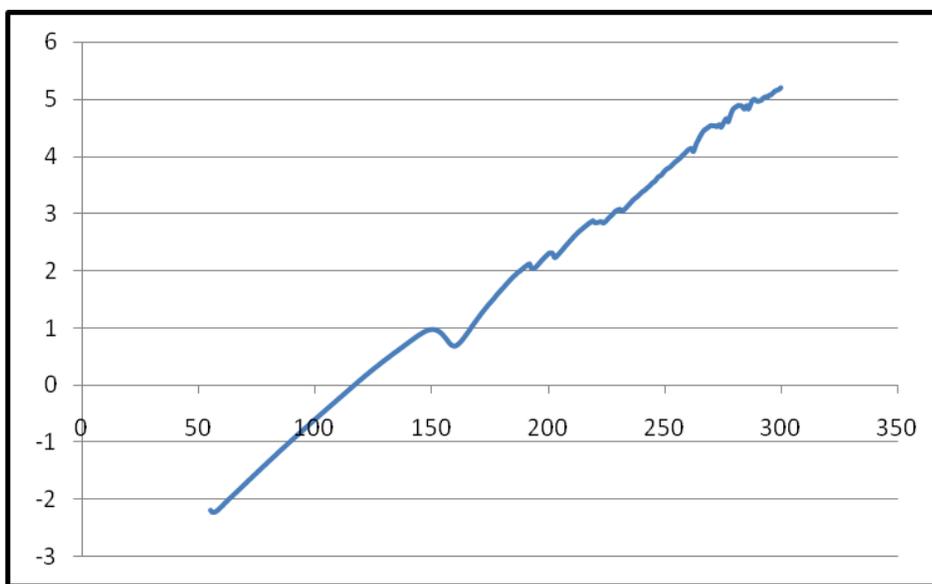


Figura 16. Termograma de la Resina Poliéster Insaturada.

Determinación del Índice de hidroxilo

El resultado obtenido del valor de índice de hidroxilo en la RPI fue 72, lo que representa una disminución de 180 unidades con respecto al oligómero MP con el cual se sintetizó la resina, esta disminución es atribuida a la reacción de los OH presentes en el oligómero con los grupos carbonilo del AM para la subsiguiente formación de la resina. Por otro lado, un valor bajo de índice de

hidroxilo es conveniente debido a que la RPI no presentará propiedades básicas cuando se utilice en la aplicación final, las propiedades básicas de las resinas disminuyen en algunos usos su funcionalidad.

Determinación del contenido de gel

El contenido de gel determinado a la RPI resultó en 30.86 %, este valor se atribuye a que los dobles enlaces presentes en la resina sufren cierto grado de entrecruzamiento durante el proceso de calentamiento para determinar el contenido de gel; sin embargo, la mayor parte de la muestra no entrecruza en el proceso, lo que indica la probabilidad de que los dobles enlaces se encuentren distribuidos en cadenas lineales mas que ramificadas, este mismo comportamiento es descrito por Elgegren y Nakamatsu en el 2009.

Resonancia Magnética Nuclear de Protón (H^1 RMN).

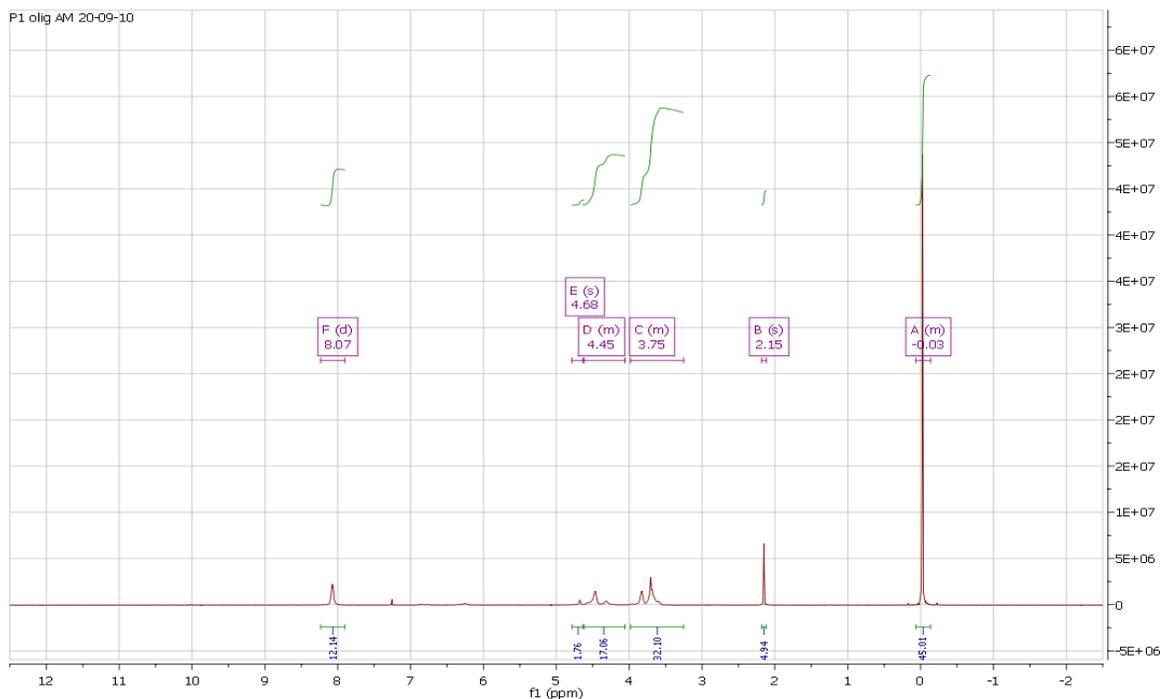


Figura 17. Espectro H^1 RMN de la RPI.

En la Figura 17 se muestra el espectro H^1 RMN de la RPI, como puede apreciarse presenta señales características de resina poliéster, mismas que se obtuvieron en el H^1 RMN del oligómero con el que se sintetizó dicha resina (ver Figura 12), la principal diferencia estriba en el hecho de que la señal correspondiente al protón del grupo OH (2.8 ppm) disminuyó hasta casi desaparecer, esto es debido a que dichos grupos se ocuparon en el enlace con el AM durante la reacción de esterificación; por otro lado, aparece una señal a 6.4 ppm, correspondiente al protón del doble enlace ubicado en el AM, la magnitud de esta señal no permitió su integración, lo que indica que el doble enlace está presente en la RPI en muy baja concentración.

Cromatografía de Permeación en Gel.

La distribución de masa molecular de la RPI resultó de 3250 g/mol, tomando en cuenta que la masa del oligómero con el cual se sintetizó la resina era de 1022 g/mol, significa que las cadenas poliméricas del producto resultante están formadas por un promedio de tres unidades de oligómero unidas por 1.5 moléculas de AM en promedio, lo que significa a su vez que la RPI tiene muy probablemente grupos funcionales carboxilo terminales, provenientes del AM, lo que concuerda con el bajo valor de índice de hidroxilo que resultó de la resina.

En la Tabla IX se presentan los datos obtenidos mediante GPC de la RPI, cabe recalcar que la polidispersidad es relativamente alta si se compara con el

oligómero MP, pero caen dentro de los parámetros aceptables para un material polimérico.

Tabla IX. Distribución de masa molecular de la Resina Poliéster Insaturada.

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	D
Resina Poliéster Insaturada	1542	3250	2.108

5.2.2 Caracterización de la RPI testigo

El aspecto de la resina sintetizada cuando se usó el oligómero proveniente del PET degradado con SnCl₂/Estearato de zinc como catalizadores, es color café claro, de mayor rigidez y menos viscosa que la RPI sintetizada con ABEN como catalizador, estos son datos observados a simple vista, ya que no se realizó determinación de viscosidad a ninguno de los dos productos. Sin embargo, el hecho de tener productos aparentemente diferentes cuando la única variable de la síntesis fue el tipo de catalizador, sugiere que las características del producto también sean diferentes.

Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

Se determinó el espectro infrarrojo (Figura 17) en la cual se puede apreciar la disminución de la banda correspondiente a los grupos hidroxilo en 3,424cm⁻¹, un ligero aumento en la banda de los carbonilos por el aumento de este grupo por la reacción con el AM a 1714cm⁻¹ y a 1641cm⁻¹, la aparición de la banda correspondiente a los dobles enlaces. La información que se obtiene mediante

los datos de IR, indican que la resina sintetizada con estearato de Zinc/ SnCl_2 presenta solo pequeñas diferencias en la abundancia de algunos grupos funcionales, lo cual sugiere que se trata de una resina poliéster insaturada del mismo grupo proveniente del PET degradado.

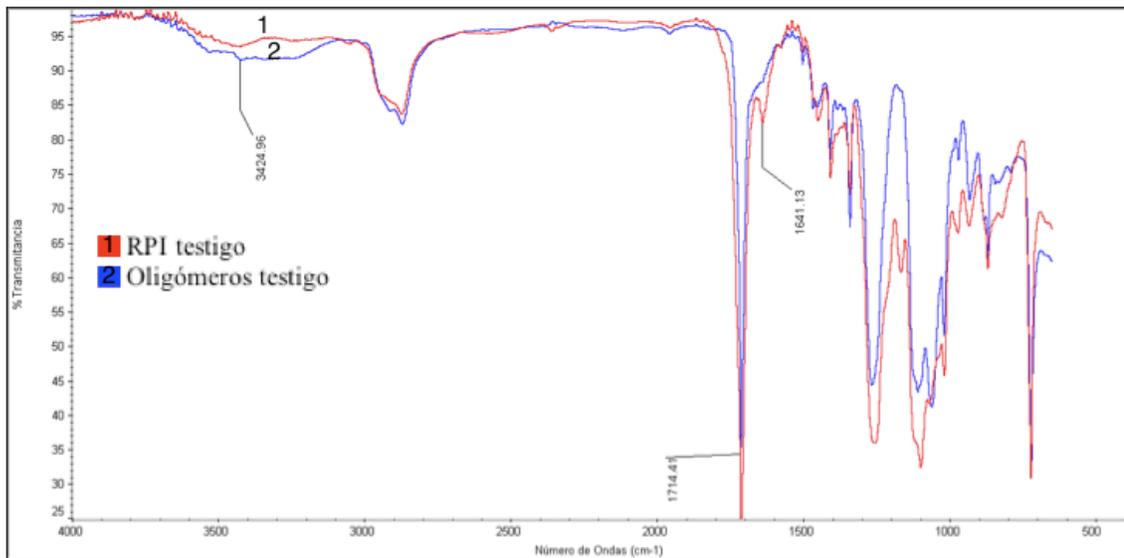


Figura 17. Espectro FT-IR de la RPI y oligómeros testigo.

Determinación del Índice de hidroxilo

De la misma manera que se determinó el índice de hidroxilo para el oligómero testigo, se determinó a la RPI testigo sintetizada con dicho oligómero. El resultado fue disminución del valor desde 199 a 84, atribuido a la disminución del grupo hidroxilo por la reacción con los grupos carbonilos del AM; mientras que la RPI sintetizada partiendo de oligómero degradado usando ABEN como catalizador resultó en 72 de índice de hidroxilo, indicando que contiene ligeramente mayor cantidad de dobles enlaces. Con esto se resalta una diferencia en el tipo de RPI obtenida dependiendo del tipo de catalizador usado en la glicólisis.

Resonancia Magnética Nuclear de Protón (H^1 RMN)

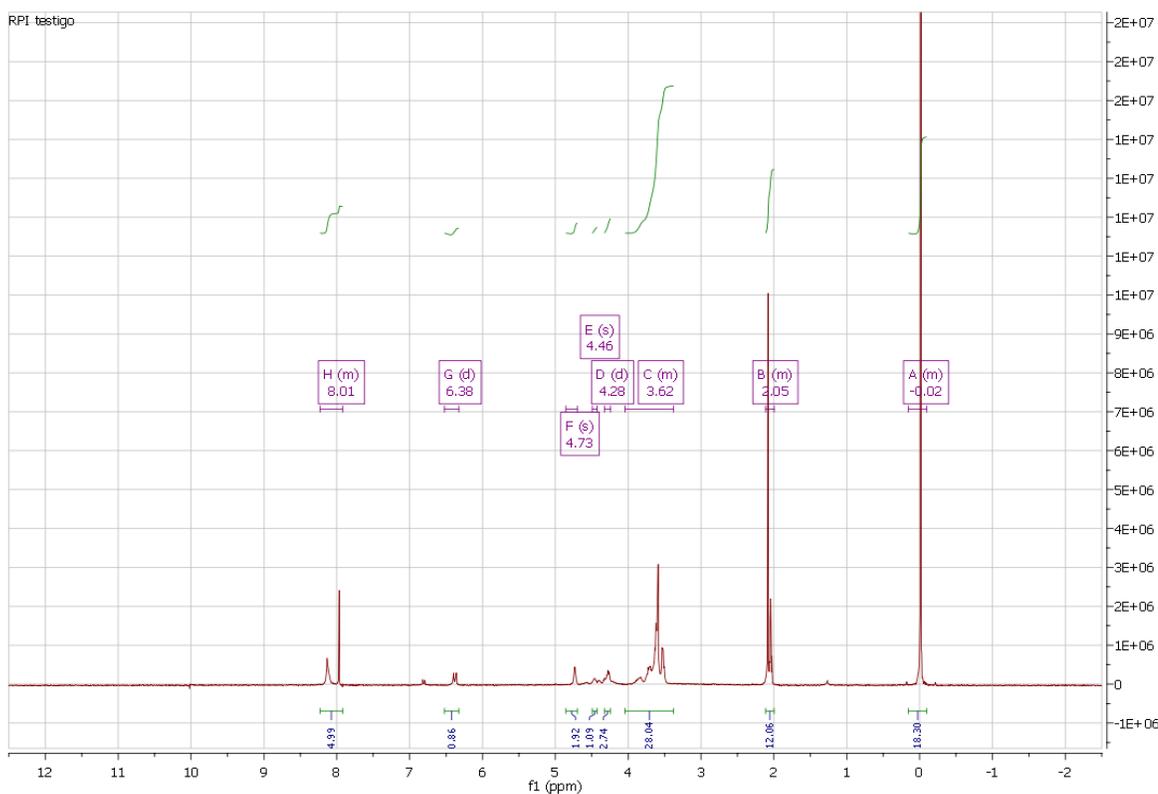


Figura 16. Espectro H^1 RMN de la RPI testigo.

El espectro H^1 RMN correspondiente a la RPI testigo es muy similar al obtenido de la RPI sintetizada con el oligómero MP, la única diferencia es que presenta una mayor intensidad en la señal correspondiente al doble enlace del anhídrido maléico sin esterificar, la cual aparece en 6.4 ppm, lo que sugiere que existe una mayor cantidad de moléculas de anhídrido maléico esterificadas solamente por un lado del doble enlace, y a la vez sugiere que la resina poliéster contiene mayor número ácido, propiedad que será determinada en trabajos siguientes al presente.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

Etapa 1. Gliólisis de PET

La reacción de degradación de PET se ve favorecida con el uso de *N,N'*-bis-(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II) como catalizador, el cual acelera su degradación, obteniendo el 100% bajo las condiciones establecidas, mientras que la degradación realizada con el otro Estearato de Zn/SnCl₂ se obtiene un 30% de degradación del PET bajo las mismas condiciones.

Durante la glicólisis del PET se obtienen oligómeros cuya masa molecular depende del tiempo de reacción, debido a la recombinación de los oligómeros con el etilenglicol producido en la degradación, la distribución de masa molecular se puede modular variando el tiempo de reacción para obtener oligómeros de diferente masa molecular.

Mediante los espectros H¹RMN se determinó que los oligómeros tienen estructura química correspondiente al BHET, por espectroscopia FT-IR se monitorizó el aumento de la banda de grupos OH a diferente tiempo de reacción, el cual confirmó la degradación del PET.

Es conveniente detener la degradación a los 80 minutos para obtener oligómeros con menor polidispersidad, ya que están menos recombinados a este tiempo. Lo que resultará en resinas con masa molecular más uniforme.

Bajo las condiciones de degradación del PET establecidas se obtienen productos con muy baja cristalinidad a diferencia del material de partida determinado por DSC.

Etapa 2. Síntesis de la Resina Poliéster Insaturada.

De acuerdo al resultado del índice de hidroxilo se estableció la cantidad de anhídrido maleico adecuada para la síntesis de resina poliéster insaturada. Se estableció que las condiciones óptimas para la formación de las resinas poliéster insaturadas son: relación de AM-Oligómeros 1:1, temperatura de reacción 170°C y tiempo de 1.5 horas.

Con el análisis de espectroscopia FT-IR se aprecia la aparición de la banda correspondiente al grupo de los alquenos a 1640 cm^{-1} , banda que no presentan los oligómeros de partida.

La presencia de ABEN como catalizador es primordial en la síntesis de RPI además de la degradación, ya que cuando se sintetizan las mismas resinas con otro catalizador, se obtiene la RPI con menor rendimiento.

BIBLIOGRAFÍA

1. Daniel Paszun and Tadeusz Spychaj, "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)" Ind. Eng. Chem. Reg. 36:1373-1383 (1997).
2. Ambiente Plástico
http://www.ambienteplastico.com/suscriptores/article_698.php
(10:20, 06/04/09)
3. Ferro A., Toledo A., Cadalso J.; "El envase de polietilentereftalato: su impacto medioambiental y los métodos para su reciclado" Ciudad de La Habana, ISBN 978-959-16-0955-7, 2008
4. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad de Valladolid
<http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/pet/reciclado.htm>
(14:30, 06/04/09)
5. Serrano C.; Reciclaje de PET Conferencia de Plásticos de las Américas 2001, Centro de Convenciones de Miami Beach, Florida.
<http://www.plastico.com/tp/formas/10990/PET.pdf>
6. Castell E.; "Tratamientos y valorización energética de residuos" Ediciones Díaz de Santos, 2005.
7. Karayannidis G., Achilias D., Sideridou I., and Bikiaris D. "Chemical recycling of PET glycolysis" International Conference on Environmental Science and Technology, Greece, 2003

8. VijaykumarSinha, Mayank R. Patel and Jigar V. Patel, "Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review" J Polym Environ. (2008)
9. Kratofil L.; Hrnjak-Murgic Z.; "Evaluation of Poly(ethylene-terephthalate) Products of Chemical Recycling by Differential Scanning Calorimetry" J Polym Environ 17:20–27; (2009)
10. FAKYROV, S. "Handbook of thermoplastic polyesters. John Wiley&Sons." Pag. 61, 1224-1232, 1235-1242, 1256-1262, 1266-1275, 1281.(2002).
11. Penczek P.; Czub P.; Pielichowski J. "Unsaturated Polyester Resins: Chemistry and Technology" AdvPolymSci 184: 1–95 (2005)
12. Utpal R. Vaidya and Vikas M. Nadkarni; "Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethylene terephthalate) Waste. 1. Synthesis and Characterization" Ind. Eng. Chem. Res. 26, 194-198 (1987)
13. Ihsan M.; Haq U.; "Applications of Unsaturated Polyester Resins" Russian Journal of Applied Chemistry, 80: 1256–126 (2007).
14. Elgegren M., Nakamatsu J.;" POLIÉSTERES INSATURADOS A PARTIR DE DESECHOS DE PET" Rev Soc Quím Perú. 75, 26-32 (2009)
15. Sánchez, M. G.; Rosales, A.; Tesis: "Reciclado de PET para la obtención de recubrimientos fotocurables"; Centro de Investigación en Química Aplicada; Saltillo, Mex. (2004).
16. Y. Ozturk; G. Guclu; "Unsaturated Polyester Resins Obtained from Glycolysis Products of Waste PET"; Polymer-Plastics Technology and Engineering 44: 1539-1552 (2005).

17. K. Ertas; G. Guclu; "Alkyd Resins Synthesized from Glycolysis Products of Waste PET"; Polymer-Plastics Technology and Engineering 44: 783-794 (2005).
18. Moreno, Y. A.; Sánchez M. G.; "Desempeño del acetato de plomo y de zinc en la degradación química de PET reciclado"; Memoria Congreso Internacional de Química Industrial ISBN-970-694-390-0:39-45. (2007).
19. Hernández V.; Fuentes de la Garza; "Desempeño del acetato de plomo y de zinc en la degradación de PET reciclado"; Centro de laboratorios Especializados; San Nicolás de los Garza, Méx. (2006).
20. Ramos C.; Sánchez M. G.; "Estudio de la eficiencia de Zn como catalizador en la degradación de PET"; Centro de laboratorios Especializados"; San Nicolás de los Garza, Méx. (2007).
21. Ramos C.; Sánchez M. G.; "Estudio comparativo de la degradación química de PET reciclado utilizando $ZnCl_2$, $SnCl_2$ y HOAc como catalizadores, Memorias Congreso Internacional de Química Industrial (2009).
22. Bustos K.; Sánchez M.G., "Influencia de temperatura y concentración de glicol en la degradación de PET utilizando N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II) como catalizador" Tesis licenciatura. Facultad de Ciencias Químicas, U.A.N.L., México. (2010)
23. Elizondo, P.; Tesis doctoral: "Desarrollo de macroligandos con mayor capacidad de encapsulamiento de metales: Posible vía para la extracción

de metales contaminantes presentes en el medio ambiente”; Universidad Nacional de Educación a Distancia; Madrid, Esp., 2007

24. DIN 53240-2.

25. Norma ASTM E 1899-0.8

26. Norma ASTM DI 159.

27. Norma ASTM D2765.

28. Campanelli J.R.; Kamal M.R.; Cooper D.G.; “Kinetics of glycolysis of Poly (Ethylene Terephthalate) Melts” Journal of applied Polymer Science 54: 1731-1740 (1994).

29. Mangeng Lu; Sangwook Kim; “Unsaturated Polyester Resin based on Recycled PET: Preparation and Curing Behavior” Journal of applied Polymer Science 80: 1052-1057 (2001).

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Aldo Alan Ovalle Sánchez

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Especialidad en Química Analítica Ambiental

Tesis: OBTENCIÓN DE OLIGÓMEROS A PARTIR DE LA DEGRADACIÓN DE PET PARA LA FORMACIÓN DE RESINAS POLIÉSTER INSATURADAS.

Campo de estudio: Polímeros.

Biografía:

Datos personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León, el 16 de Abril de 1986, hijo de José C. Ovalle y Barbarita Sánchez.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Licenciado en Química Industrial en 2008.

Experiencia profesional:

Químico Analista en Solvay Química y Minera, Octubre 2007 – Enero 2008.

Químico Analista en Laboratorios Rohjan S.A. de C.V., Julio 2008 – Enero 2009.

-
1. Daniel Paszun and Tadeusz Szychaj, "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)" Ind. Eng. Chem. Reg. 36:1373-1383 (1997).
 2. Ambiente Plástico
http://www.ambienteplastico.com/suscriptores/article_698.php
(10:20, 06/04/09)
 3. ³Ferro A., Toledo A., Cadalso J.; "El envase de polietilentereftalato: su impacto medioambiental y los métodos para su reciclado" Ciudad de La Habana, ISBN 978-959-16-0955-7, 2008
 4. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Universidad de Valladolid
<http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/pet/reciclado.htm>
(14:30, 06/04/09)
 5. Serrano C.; Reciclaje de PET Conferencia de Plásticos de las Américas 2001, Centro de Convenciones de Miami Beach, Florida.
<http://www.plastico.com/tp/formas/10990/PET.pdf>
 6. ⁶ Castell E.; "Tratamientos y valorización energética de residuos" Ediciones Díaz de Santos, 2005.
 7. ⁷Karayannidis G., Achilias D., Sideridou I., and Bikiaris D. "Chemical recycling of PET glycolysis" International Conference on Environmental Science and Technology, Greece, 2003
 - 8.
 9. Vijaykumar Sinha, Mayank R. Patel and Jigar V. Patel, "Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review" J Polym Environ. (2008)

-
- 10.⁹Kratofil L.; Hrnjak-Murgic Z.; "Evaluation of Poly(ethylene-terephthalate) Products of Chemical Recycling by Differential Scanning Calorimetry" *J Polym Environ* 17:20–27; (2009)
 11. FAKYROV, S. "Handbook of thermoplastic polyesters. John Wiley&Sons." P. 61, 1224-1232, 1235-1242, 1256-1262, 1266-1275, 1281.(2002).
 - 12.¹¹Penczek P.; Czub P.; Pielichowski J. "Unsaturated Polyester Resins: Chemistry and Technology" *AdvPolymSci* 184: 1–95 (2005)
 - 13.¹²Utpal R. Vaidya and Vikas M. Nadkarni; "Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethylene terephthalate) Waste. 1. Synthesis and Characterization" *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 194-198 (1987)
 - 14.¹³Ihsan M.; Haq U.; "Applications of Unsaturated Polyester Resins" *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80: 1256–126 (2007).
 15. Elgengren M., Nakamatsu J.;" POLIÉSTERES INSATURADOS A PARTIR DE DESECHOS DE PET" *Rev Soc Quím Perú.* 75, 26-32 (2009)
 16. Sánchez, M. G.; Rosales, A.; Tesis: "Reciclado de PET para la obtención de recubrimientos fotocurables"; Centro de Investigación en Química Aplicada; Saltillo, Mex. (2004).
 - 17.Y. Ozturk; G. Guclu; "Unsaturated Polyester Resins Obtained from Glycolysis Products of Waste PET"; *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 44: 1539-1552 (2005).
 - 18.K. Ertas; G. Guclu; "Alkyd Resins Synthesized from Glycolysis Products of Waste PET"; *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 44: 783-794 (2005).

-
19. Moreno, Y. A.; Sánchez M. G.; “Desempeño del acetato de plomo y de zinc en la degradación química de PET reciclado”; Memoria Congreso Internacional de Química Industrial ISBN-970-694-390-0:39-45. (2007).
- 20.
21. Hernández V.; Fuentes de la Garza; “Desempeño del acetato de plomo y de zinc en la degradación de PET reciclado”; Centro de laboratorios Especializados; San Nicolás de los Garza, Méx. (2006).
22. Ramos C.; Sánchez M. G.; “Estudio de la eficiencia de Zn como catalizador en la degradación de PET”; Centro de laboratorios Especializados”; San Nicolás de los Garza, Méx. (2007).
23. Ramos C.; Sánchez M. G.; “Estudio comparativo de la degradación química de PET reciclado utilizando $ZnCl_2$, $SnCl_2$ y HOAc como catalizadores, Memorias Congreso Internacional de Química Industrial (2009).
24. Bustos K.; Sánchez M.G., “Influencia de temperatura y concentración de glicol en la degradación de PET utilizando N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanozinc(II) como catalizador” Tesis licenciatura. Facultad de Ciencias Químicas, U.A.N.L., México. (2010)
- 25.²³ Elizondo, P.; Tesis doctoral: “Desarrollo de macroligandos con mayor capacidad de encapsulamiento de metales: Posible vía para la extracción de metales contaminantes presentes en el medio ambiente”; Universidad Nacional de Educación a Distancia; Madrid, Esp., 2007
- 26.²⁴ DIN 53240-2.

27.²⁵ Norma ASTM E 1899-0.8

28.²⁶ Norma ASTM DI 159.

29.²⁷ Norma ASTM D2765.

30.²⁸ Campanelli J.R.; Kamal M.R.; Cooper D.G.; "Kinetics of glycolysis of Poly (Ethylene Terephthalate) Melts" Journal of applied Polymer Science 54: 1731-1740 (1994).

31.²⁹ Mangeng Lu; Sangwook Kim; "Unsaturated Polyester Resin based on Recycled PET: Preparation and Curing Behavior" Journal of applied Polymer Science 80: 1052-1057 (2001).
