

AUTORIZACIÓN DE USO DE DERECHOS DE AUTOR OTORGADO POR

___Ing. Miguel Ángel Del Ángel Hernández___, mayor de edad, con domicilio ubicado en ___Alvaro Obregon 402-A Col. Nuevo Progreso, CP89318, Tampico Tamaulipas, en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada **Efectos y Balance de materia de contaminantes que afectan el reciclaje químico del PET**___ quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero el cual se registrá por clausulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, de la tesis denominada ___ **Efectos y Balance de materia de contaminantes que afectan el reciclaje químico del PET** ___, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (<https://www.repositorionacionalcti.mx/>).

SEGUNDA - OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** Autoriza al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA - TERRITORIO: Los derechos aquí Autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

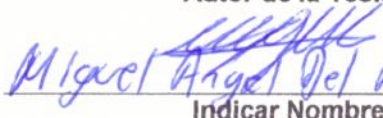
QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Por lo tanto **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.

SEXTA - DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de EL AUTOR Y/O TITULAR, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.

SÉPTIMA - AUTORIA: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, declara y ratifica que el material objeto de la presente y fue realizada por él (o ella) sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

Ciudad Madero, Tamps. a 26 del _____ días del mes de Noviembre de 2019.

Autor de la Tesis


Indicar Nombre

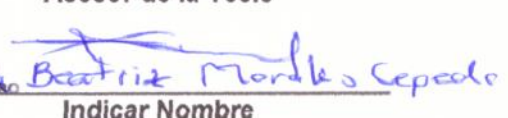
SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

26 NOV 2019

Asesor de la Tesis


Indicar Nombre

RECIBIDO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

T E S I S

EFFECTOS Y BALANCE DE MATERIA DE CONTAMINANTES QUE AFECTAN EL
RECICLAJE QUÍMICO DEL PET.

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Ing. Miguel Ángel Del Ángel Hernández
G00070543

Director del proyecto:

Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda

Co-director:

Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
División de Estudios de Posgrado e Investigación

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tamps., a **31 de Octubre de 2019**

OFICIO No.: U1.250/19
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

C. ING. MIGUEL ÁNGEL DEL ÁNGEL HERNÁNDEZ
No. DE CONTROL G00070543
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"EFECTOS Y BALANCE DE MATERIA DE CONTAMINANTES QUE AFECTAN EL RECICLAJE QUÍMICO DEL PET"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SECRETARIO:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
VOCAL:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	M.P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
DIRECTOR DE TESIS :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"

DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB 'MIAQ



Dedicatoria y agradecimientos

Agradezco ante todo a **Dios** por permitirme estar vivo, gozar de salud, tener la compañía de mis padres y hermanos, tener un hogar con una hermosa familia y por permitirme terminar con mis estudios de maestría y darme sabiduría para aprender y tomar buenas decisiones.

Agradezco a mis padres el **Sr. Benigno Del Angel Hernandez** y la **Sra. Timotea Hernandez Ponce** por darme la vida y por todo su apoyo incondicional en todas las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida y carrera profesional, y en especial durante mis estudios de maestría, por lo que dedico este trabajo a ellos.

Agradezco a mi hijo **Miguel Angel Del Angel Estrada** por ser mi fuente de inspiración y espero ser ejemplo a seguir para que seas una persona útil a la sociedad y una persona de bien. Agradezco a mi esposa **MC. Carolina Estrada Moreno** por el apoyo que recibí de su parte a lo largo de mis estudios de maestría y por ser mi compañera y amiga en esta vida, muchas gracias por todo.

Agradezco a mi directora de tesis la **Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda** por aceptarme para colaborar en su proyecto y por todo el apoyo recibido oportunamente durante el desarrollo de este, ya que fue un proyecto que aparentaba ser fácil, sin embargo, se tuvo muchas dificultades técnicas que no permitieron efectuar las reacciones con un reactor convencional de vidrio, por lo que se tuvo que buscar otro reactor para alta temperatura y presión, mismo que fue habilitado con la supervisión de la Dra. Ana Beatriz, además de otras dificultades que se resolvieron oportunamente. De igual forma se recibió el apoyo para asistir al “congreso internacional de investigación Academia Journals Morelia 2019” para exponer el artículo titulado “Descomposición de los adhesivos de las etiquetas de PET”. Además de estar al pendiente del trabajo de investigación para asesorarme y corregir los errores encontrados.

Agradezco a mi co-director de tesis el **Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar** por su apoyo en la parte de simulación, además de hacerme observaciones sobre el proyecto y compartir de sus experiencia en el área de investigación, sus conocimientos en polímeros y sus conocimientos en la industria petroquímica.

Agradezco a mi tutor **Dr. Sergio Robles Andrade** por estar pendiente de mis avances a lo largo de todo el proyecto y orientarme con la investigación.

Estoy agradecido con todos los doctores que me impartieron cátedras durante mi estancia como alumno de la maestría en esta honorable institución. También agradezco a los doctores que me apoyaron con la realización de los diferentes análisis y caracterizaciones en sus respectivos laboratorios: FTIR a cargo del **Dr. Sergio Robles Andrade** y al compañero **MC Hugo Alberto Velasco Ocejo**, DSC-TGA a cargo del **Dr. José Luis Rivera Armenta** y los análisis de Cloruros en el laboratorio a cargo de la **dra. Ana Beatriz Morales Cepeda**. Además, agradezco al comité tutorial que reviso la tesis y me hizo saber mis errores para llevar a cabo las correcciones pertinentes: **Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda**, **Dr. Hugo Eduardo de Alba Salazar**, **Dr. José Luis Rivera Armenta** y **M.P. María Yolanda Chávez Cinco**.

Gracias a todo el personal administrativo que nos apoyo con los tramites desde que se ingresó a la institución hasta el termino de la carrera. En especial a la **Dra. María Isabel Arregoitia Quezada** que nos ha dado seguimiento y orientación a todos nuestros tramites.

Este trabajo fue apoyado por el proyecto: **Evaluación Síntesis de PET empleando PET de recicló vía laboratorio y simulación, clave: ITCMAD-CA-16, FORTALECIMIENTO A CUERPOS ACADEMICOS CONVOCATORIA 2019, PRODEP.**

Gracias al programa de becas **CONACYT-SECRETARIA DE ENERGIA sustentabilidad energética 2018, no. De beca 640454.**

Gracias a las plantas petroquímicas **M&G Polímeros** por la donación de los reactivos ácido tereftalico (TPA) y etilenglicol (EG) y a **Mexichem** por la donación de PVC (Polivisol), ya que estos reactivos fueron utilizados durante la investigación.

Gracias al **Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico De Ciudad Madero** por haber permitido ser su alumno nuevamente, como alumno de maestría. Pondré todo el empeño y dedicación en el ambiente laboral para poner en alto el nombre de mi querida institución.

Índice de general

Índice de general	1
Índice de figuras	5
Índice de tablas	7
Índice de ecuaciones	9
Glosario	10
Resumen	11
Abstract	13
Introducción	15
1 Marco teórico	18
1.1 Reciclaje de PET (Poli-etilentereftalato)	18
1.1.1 Tipos de reciclaje de materiales plásticos	18
1.1.2 Reciclaje químico en México	19
1.1.3 Características del PET	19
1.1.4 Acopio de PET de Post-consumo en Mexico	21
1.1.5 Glicolisis del PET	22
1.2 Procesos de producción del PET	23
1.2.1 Síntesis del monómero BHET	23
1.2.2 Trans-esterificación entre el dimetil tereftalato (DMT) y el etilén glicol (EG)	23
1.2.3 Esterificación directa del ácido tereftalico (TPA) con el etilén glicol (EG)	24

1.2.4 Fundamentos de la esterificación directa del ácido tereftálico (TPA)	
con etilén glicol (EG)	25
1.2.5 Mecanismo general de la reacción de esterificación directa	26
1.2.6 Reactores usados en las reacciones de esterificación	28
1.3 Información cinética de la reacción de esterificación	28
1.3.1 Mecanismo de la reacción de esterificación	28
1.3.2 Energía de activación para la reacción de esterificación	29
1.3.3 Datos para la obtención de constantes de velocidad	30
1.4 Contaminantes para el proceso de reciclaje del PET	30
1.4.1 Requerimientos mínimos para reciclar el PET de post-consumo	31
1.4.2 Contaminantes del PET de post-consumo	31
1.4.3 Efecto de los productores de ácido (adhesivos y PVC)	32
1.4.4 Fuentes de contaminación por adhesivos y PVC	32
1.4.5 Degradación térmica del PVC	34
1.5 Estudios relacionados con esta investigación	36
1.5.1 Fuentes de información utilizadas en la investigación	36
1.5.2 Descripción de artículos utilizados en la investigación	36
1.6 Técnicas de caracterización y análisis	39
1.6.1 Espectrometría infrarroja.....	39
1.6.1.1 Introducción a la espectrometría infrarroja	39
1.6.1.2 Instrumentos para medir absorción infrarroja	39
1.6.1.3 Espectrómetros de transformada de Fourier	39
1.6.1.4 Descripción del funcionamiento de un FTIR	40

1.6.2 DSC-TGA	40
1.6.2.1 Análisis termogravimétricos	40
1.6.2.2 Análisis termogravimétrico: TGA	41
1.6.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	42
1.6.3 Medición de PH	43
1.6.3.1 Fundamentos de medición de pH	43
1.6.4 Método de Mohr	45
1.6.4.1 Fundamento del método de Mohr	45
1.6.4.2 Determinación de Cloruros por el método de Mohr	46
1.6.5 Método de Mohr para muestras solidas	47
1.7 Simulación de procesos	47
1.7.1 Simuladores de procesos comerciales	47
2 Metodología experimental	49
2.1 Reactivos	49
2.2 Equipos a utilizar	51
2.3 Diseño de experimentos	52
2.4 Reacciones en el laboratorio	53
2.4.1 Reacciones de esterificación	53
2.4.2 Reacciones de glicolisis	57
2.5 Caracterizaciones y análisis fisicoquimicos	60
2.5.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	60
2.5.2 Análisis térmico simultaneo DSC/TGA	61

2.5.3 Determinación de pH y conductividad eléctrica en condensados	
De la reacción de esterificación	61
2.5.4 Método de Mohr para la determinación de Cloruros	62
2.5.5 Método de Mohr para la determinación de Cloruros en sólidos	64
2.6 Simulación de procesos en ASPEN Plus V10	65
2.6.1 Simulación de la reacción de esterificación del blanco	65
2.6.2 Simulación de la reacción de glicolisis del blanco	66
3 Resultados y discusión	68
3.1 Productos de las reacciones de esterificación	68
3.2 Productos de las reacciones de glicolisis	70
3.3 Determinación de pH y conductividad eléctrica en condensados de la reacción de esterificación y etilenglicol remanente de la glicolisis	71
3.4 Balance de materia de Cloruros en la reacción de esterificación	73
3.5 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	75
3.5.1 FTIR de los productos de la reacción de esterificación	75
3.5.2 FTIR de los productos de la glicolisis	78
3.5.3 FTIR del remanente sólido de la reacción de glicolisis	79
3.6 Caracterización por medio de TGA-DSC	80
3.6.1 Caracterización por TGA-DSC del producto BHET	80
3.6.2 TGA del PVC utilizado como contaminante	82
3.6.3 DSC del producto BHET	83
3.7 Simulaciones	84

3.7.1 Simulación de la reacción de esterificación sin contaminante	84
3.7.2 Simulación de la reacción de glicolisis sin contaminante	85
4 Conclusiones	87
5 Anexos	89
Anexo 1. Diagrama de flujo simplificado de la planta discontinua de PET	89
6. Bibliografía	90

Índice de figuras

Figura 1.1.3.1	Estructura química del PET	20
Figura 1.1.3.2	Clasificación del PET	20
Figura 1.2.3.1	Esquema de la reacción de esterificación directa	24
Figura 1.2.5.1	Reaccion general de la esterificación directa y autocondensación de un hidroxiaácido	27
Figura 1.4.4.1	a) Botella con poca cantidad de adhesivo, usadas para almacenar bebidas. b) Botella con excesiva cantidad de adhesivo, usadas para almacenar productos químicos	33
Figura 1.4.4.2	Distintos materiales encontrados en un contenedor exclusivo para almacenar PET	33
Figura 1.4.5.1	Termogramas de diferentes polímeros	35
Figura 1.6.1.5.1.1	Partes de un FTIR	40
Figura 1.6.2.2.1	Componentes de un TGA	41
Figura 1.6.2.2.2	Tipos de análisis termogravimétricos	42
Figura 1.6.2.3.1	Calorimetría de barrido de flujo de calor	43

Figura 1.6.3.1.1	Electrodo de pH combinado, con sensor interno de pH y elemento de referencia	45
Figura 2.2.1	Sistema de reacción utilizado en la investigación	51
Figura 2.4.1.1	Sist. de reacción de esterificación no. 1, sin condensador	54
Figura 2.4.1.2	Sist. de reacción de esterificación no. 1, con condensador	55
Figura 2.4.1.3	Comportamiento de temperatura y presión de la reacción de esterificación del blanco	55
Figura 2.4.1.4	Comportamiento del volumen del condensado y presión de la reacción de esterificación del blanco	56
Figura 2.4.1.5	Muestras de condensado y prod. de la reaccion del blanco	56
Figura 2.4.2.1	Limpieza del pegamento de las botellas de refresco, a) botella Con pegamento, b) botella libre de residuos	57
Figura 2.4.2.2	a) Pedazos de PET de post-consumo con medida de 3x3mm a 4x4 mm, b) muestra de PET de post-consumo	58
Figura 2.4.2.3	a) Hojuelas de PET, con disminución de tamaño, b) etilenglicol y PET, de la primera etapa de reacción	58
Figura 2.4.2.4	a) producto final de la reacción, b) separación de fases	59
Figura 2.5.1.1	FTIR marca PerkinElmer,spectrum 100	60
Figura 2.5.2.1	Equipo para análisis térmicos, simultaneo DSC/TGA	61
Figura 2.5.3.1	pHmetro, marca Thermo scientific	62
Figura 2.5.4.1	Equipo para titulación, por el método de Mohr	63
Figura 2.5.4.2	Condensado con presencia de materiales solidos	64
Figura 2.5.4.3	Vire color rojo ladrillo, al finalizar la titulación	64
Figura 2.6.1.1	Diagrama de flujo de la reacción de esterificación	66
Figura 2.6.1.2	Perfil de temp. y presión usados en el simulador	66
Figura 2.6.2.1	Diagrama de flujo de la reaccion de glicolisis	67

Figura 3.1.1	Inspección física de los productos de las esterificaciones	69
Figura 3.2.1	a) Productos de la reacción de glicolisis. b) Cristalización de los productos	70
Figura 3.2.2	a) Productos de la reacción de glicolisis, con contaminante b) material sobrenadante, de aspecto a carbón	71
Figura 3.3.1	Velocidad de corrosión de HCl vs pH para acero al carbón	72
Figura 3.5.1.1	FTIR correspondiente al BHET puro	75
Figura 3.5.1.2	FTIR correspondiente al BHET de la reacción tipo blanco	77
Figura 3.5.1.3	FTIR correspondiente al BHET con contaminante	77
Figura 3.5.2.1	FTIR correspondiente al BHET de las glicolisis	78
Figura 3.5.3.1	FTIR del PVC y del residuo de la glicolisis con contaminante	79
Figura 3.6.1.1	Análisis TGA y DSC correspondiente al BHET	80
Figura 3.6.1.2	Termogramas de las reacciones de esterificación	82
Figura 3.6.2.1	Análisis TGA para el PVC usado como contaminante	83
Figura 3.7.1.1	Concentración en moles de reactivos y productos	85

Índice de tablas

Tabla 1.1.2.1	Empresas que se dedican al reciclaje químico de PET (Datos del año 2010)	19
Tabla 1.1.4.1	Comparativo de acopio y reciclaje del PET del año 2012 al 2016	21
Tabla 1.3.1.1	Nomenclatura de los términos de la ec. 1.3.1.1	29
Tabla 1.3.3.1	Datos para la obtención de constantes de velocidad	30

Tabla 1.4.1.1	Requerimientos mínimos para procesar el PET de post consumo	31
Tabla 1.5.2.1	Artículos utilizados en esta investigación, parte 1	37
Tabla 1.5.2.2	Artículos utilizados en esta investigación, parte 2	38
Tabla 1.6.1.1.1	Regiones infrarrojas	39
Tabla 2.1.1	Props. fisicoquímicas del ácidos tereftálico y etilenglicol	49
Tabla 2.1.2	Props. fisicoquímicas del PET y PVC	50
Tabla 2.3.1	Reacciones, cantidad de contaminantes y repeticiones	52
Tabla 2.3.2	Simulaciones efectuadas en la investigación	53
Tabla 2.4.1.1	Cantidad de reactivos y contaminantes	53
Tabla 2.4.2.1	Cantidad de reactivos y contaminantes de la glicolisis	57
Tabla 2.5.4.1	Reactivos utilizados en el método de Mohr	63
Tabla 3.1.1	Balance de materia de las reacciones de esterificación	68
Tabla 3.3.1	Resultados de mediciones de pH y conductividad eléctrica	72
Tabla 3.3.2	pHs del remanente de la glicolisis	73
Tabla 3.4.1	Resultado de análisis de Cloruros en los condensados	74
Tabla 3.4.2	Resultados de análisis de Cloruros en el producto	74
Tabla 3.4.3	Balance de materia de Cloruros en las esterificaciones	74
Tabla 3.5.1.1	Grupos funcionales del BHET	76
Tabla 3.6.1.1	Etapas de cambio térmico del BHET	81
Tabla 3.6.3.1	Puntos de fusión de los productos	83
Tabla 3.7.1.1	Balance de materia de la reacción de esterificación	84
Tabla 3.7.1.2	Balance de laboratorio vs simulador	85
Tabla 3.7.2.1	Balance de materia de la reacción de glicolisis	86

Índice de ecuaciones

Ecuación 1.1.5.1	Reacción de glicolisis	22
Ecuación 1.1.5.2	Descomposición del BHET en EG	22
Ecuación 1.1.5.3	Vel. de reacción de la glicolisis	22
Ecuación 1.2.4.1	Esterificación directa de un ácido dicarboxílico	25
Ecuación 1.2.4.2	Bis-glycol ester	25
Ecuación 1.2.4.3	Obtención de mezcla de oligómero formada por TPA y EG	26
Ecuación 1.3.1.1	Reacción de esterificación directa de Yamada	28
Ecuación 1.3.3.1	Ecuación de Arhenius	30
Ecuación 1.4.5.1	Reacción de deshidrocloración del PVC	34
Ecuación 1.6.3.1.1	Relación entre la cantidad de ácido en la solución y el potencial de un electrodo de pH	44
Ecuación 1.6.4.1.1	Reacción de precipitación de Cloruros, método de Mohr	45
Ecuación 1.6.4.1.2	Ecs. Para el cálculo de solubilidad de Ag_2CrO_4	45
Ecuación 1.6.4.2.1	Rel. De ml de AgNO_3 y contenido de Cloruros	46

Glosario

A continuación, los términos utilizados frecuentemente en esta investigación:

BHET: Bis(2-Hydroxyethyl) Terephthalate por sus siglas en inglés ó bis (hidroxietil) tereftalato en idioma español. Monómero precursor del PET.

CAS: Chemical Abstracts Service. Es una identificación numérica única para compuestos químicos, polímeros, secuencias biológicas, preparados y aleaciones.

DHC: reacción de deshidrocloración.

DMT: Dimetil Tereftalato.

ECOCE: Ecología y Compromiso Empresarial, A.C.

EG: Etilenglicol

FTIR: Fourier transform infrared

HCl: Ácido clorhídrico.

HDPE: Polietileno de alta densidad. High Density Polyethylene, por sus siglas en inglés.

Muestra tipo blanco: muestra del producto de la reacción de esterificación, donde solo reaccionaron los reactivos propios de la reacción y sin ningún compuesto diferente a los reactivos.

NRTL: Non-Random-Two-Liquid. Modelo no aleatorio de dos líquidos.

PET: poli(etilentereftalato)

PET de post-consumo: Envases PET después de consumirse o haberse utilizado.

PP: Polipropileno. Polypropylene, en inglés.

PVC: Policloruro de vinilo.

TPA: Ácido tereftálico

Resumen

En el presente trabajo se llevaron a cabo reacciones de esterificación, una reacción utilizando solo los reactivos involucrados y 3 reacciones más agregando cantidades de PVC para simular la contaminación del PET de post-consumo con este material y obtener un balance de materia. También se llevó a cabo 2 reacciones de glicolisis: una reacción donde solo se usaron los reactivos involucrados y en la segunda reacción además de los reactivos se adicionó PVC como contaminante. Se utilizó un reactor de la marca PARR modelo 5001. Las condiciones de operación aplicadas fueron las condiciones las típicas para la reacción de esterificación de la industria de la producción del PET. Las concentraciones elegidas de contaminante PVC fueron: 3.135 gr, 7.72 gr y 20.8648 gr, equivalentes a 0.3346 %, 0.8199 % y 0.8199% de la carga total del reactor respectivamente.

Las técnicas de caracterización utilizadas en esta investigación fueron: FTIR y DSC-TGA para verificar la formación del BHET, DSC para ver el comportamiento de la descomposición del PVC utilizado como contaminante en esta reacción. El método de Mohr para cuantificar la cantidad de HCl en el condensado y el mismo método modificado para la detección de cloruros en sólidos. El software ASPEN plus se utilizó para corroborar el balance de materia obtenido en el laboratorio de la reacción de esterificación sin contaminante PVC.

Al final de las reacciones se cuantificaron los volúmenes y masa obtenida de los productos, para obtener un balance de materia, además se caracterizaron los productos, y se realizó medición de pH a cada uno de los condensados, encontrando que, a mayor concentración de PVC introducido al reactor el pH del condensado fue más ácido, indicando la presencia de compuestos ácidos. Las concentraciones de cloruros en el condensado para cada una de las reacciones de esterificación se incrementaron de acuerdo con la cantidad de PVC utilizada como contaminante. Sin embargo, se obtuvieron cantidades mínimas de cloruros, esto debido a que la descomposición del PVC inicia a temperaturas superiores a 250°C para producir HCl, esto de acuerdo con las investigaciones realizadas sobre la descomposición de PVC y también a los de los análisis DSC-TGA aplicados al PVC de esta

investigación, en donde se observó una descomposición de 1.118% en peso, a la temperatura de 230°C.

El balance de materia del contenido de cloro en las reacciones de esterificación con contaminante, estuvieron acorde a la teoría de descomposición del PVC (reacción de deshidrocloración). El balance de cloruros para la reacción de glicólisis no cumplió con la teoría de descomposición del PVC, se obtuvo una cantidad de 11 veces mayor a los cloruros calculados para la concentración de contaminante utilizada en la reacción de glicólisis.

El balance de materia obtenido en el laboratorio fue diferente al resultado obtenido con el simulador ASPEN, esto fue porque durante las reacciones el reactor presento ligeros escapes de vapores, pero se tuvo tendencias similares en cuanto a la formación de productos y subproductos. Las simulaciones para las reacciones de esterificación y glicólisis con contaminante no se llevaron a cabo, debido a que el simulador no tiene la posibilidad de realizar operaciones inversas a la polimerización, para poder simular la descomposición del PVC.

Abstract

In the present work, esterification reactions were carried out, a reaction using only the reagents involved and three more reactions by adding amounts of PVC to simulate post-consumption PET contamination with this material and obtain a material balance. Two glycolysis reactions were also carried out: one reaction used the reagents involved, the second reaction, used PVC as reagent like a contaminant. A PARR reactor used; the operating conditions applied were the typical conditions for the esterification reaction of the PET production industry. The chosen concentrations of PVC contaminants were: 3,135 gr, 7.72 gr and 20.8648 gr, equivalent to 0.3346%, 0.8199%, and 0.8199% of the total reactor load respectively.

The characterization techniques used in this investigation were: FTIR and DSC-TGA to verify the formation of BHET, the DSC technique to see the behavior of the decomposition of the PVC used as a contaminant in this reaction. The Mohr method to quantify the amount of HCl in the condensate and the same modified plan for the detection of chlorides in solids. The ASPEN plus software was used to corroborate the balance of matter obtained in the laboratory of the esterification reaction without a PVC contaminant.

The end reactions the volumes and mass obtained from the products were quantified, to achieve a balance of matter. The products characterized, and pH measurement was performed on each of the condensates, finding that, at a higher concentration of PVC introduced to the reactor, the pH of the condensate was more acidic, indicating the presence of acidic compounds. The levels of chlorides in the condensate of the esterification reactions increased according to the amount of PVC contaminant. Another hand, the PVC TGA shows that the decomposition at 230°C is 1.1118wt%, an agreement the literature at 250°C begins disintegration to produce HCl.

Chlorine content in material balance reaction was an agreement with the theory of decomposition of PVC (dehydrochlorination reaction). Another hand, the PVC TGA shows that the decomposition at 230°C is 1.1118wt%, an agreement the literature at 250°C begins disintegration to produce HCl.

The balance of matter obtained in the laboratory was different from the result obtained with the ASPEN simulator; this was because, during the reaction, the reactor presented slight leaks of vapors, but there were similar trends in the formation of products and by-products. Computational simulations were not carried out, due to the simulator does not have the possibility of carrying out the depolymerization.

Introducción

En la actualidad el planeta está presentando muchos cambios no favorables para los ecosistemas, animales y seres humanos. Se ha observado en los últimos años, cambios en las estaciones del año en algunos lugares, se han incrementado las categorías de los ciclones y las lluvias son más fuertes, causando estragos a las ciudades y comunidades. Además, hay lugares donde antes llovía, ahora las lluvias son más escasas. También se ha observado que las costas en algunos lugares han perdido terreno, ya que el incremento del mar ha cobrado terreno. Todo lo visto anteriormente es consecuencia del cambio climático que los seres humanos han provocado con la emisión de contaminantes para la elaboración de artículos que satisfacen las necesidades o que permiten vivir cómodamente.

Para reducir la emisión de contaminantes al ambiente es necesario que las partes generadoras de estos colaboren para reducir la contaminación. Una de las formas con las cuales se puede ayudar con la reducción de la contaminación es con el reciclaje, hay muchas definiciones, sin embargo todas van encaminadas hacia lo mismo, una de ellas es la que se menciona en la página web de la ECOCE (Ecología y Compromiso Empresarial, A.C.), la cual es la siguiente: “El reciclaje, es la acción de transformar materiales recuperados de residuos post-industriales, post-comerciales y post-consumo, nuevamente en materias primas con las propiedades físico-químicas muy similares a las originales a través de distintos procesos mecánicos, físicos y químicos, para con ellos poder fabricar nuevos materiales o productos” [1]. También se encuentra en la misma página los siguientes beneficios: “reduce el volumen de residuos ahorrando espacio en rellenos sanitarios y tiraderos, ahorra grandes cantidades de recursos naturales no renovables, disminuye el consumo de agua potable, se evita las emisiones de CO₂ (gases de efecto invernadero) a la atmósfera, ahorra energía, evita la contaminación en mares y océanos” [1], entre otros.

Uno de los materiales poliméricos más utilizados es el PET (por sus siglas en inglés polyethylene terephthalate) o poli(etilentereftalato), el cual es utilizado para almacenar bebidas carbonatadas y otros productos comestibles, ya que el PET tiene las siguientes características que lo hacen un material muy bueno para embalajes y manejo de productos alimenticios: ligero, inerte, resistente, transparente, seguro y 100% reciclable. Debido que es un material muy utilizado, es importante la reutilización de post-consumo del PET. Los

beneficios por reciclar 1 tonelada de PET son los siguientes: “4.4 toneladas de petróleo para fabricar resina virgen; 6.6 kilocalorías por kilogramo del poder calorífico del PET, lo que lo vuelve un combustible alternativo; 25-35 m³ de espacio ahorrado en rellenos sanitarios o tiraderos y 3.32 toneladas de CO₂ que se dejarían de emitir por la producción del PET” [1].

Para contribuir con el reciclado del PET, se pretende en esta investigación introducir en el balance de materia PET de post-consumo directamente al proceso de esterificación. Las restricciones que se tomaron en cuenta en este balance es que al PET de post-consumo no se le retiran al 100% los materiales que acompañan al PET, para utilizarlo como embalaje (etiquetas y el mismo pegamento de la etiqueta) y con los que tienen contacto al momento de efectuar el acopio (PVC, HDPE, etc). Esta investigación monitorea la afectación de los restos de materiales ajenos al PET de post-consumo en la calidad del producto del reactor de esterificación, subproductos se obtuvieron y como afectarían estos en un proceso industrial. Las etiquetas utilizadas en las botellas son difíciles de retirar, debido al pegamento que contienen cantidades de PVC. Por lo tanto, el PVC fue estudiado como contaminante en el PET de post-consumo y en el proceso de esterificación del proceso de producción del PET. La descomposición del PVC produce HCl y en la reacción de esterificación produce manchas y grumos en el producto de la reacción de esterificación.

Para realizar esta investigación, se llevó a cabo la reacción de esterificación para la obtención monómero BHET (Bis(2-Hydroxyethyl) Terephthalate) en un reactor para obtener un blanco o línea base de parámetros. Se repitieron las reacciones de esterificación adicionando PVC como contaminante. Las condiciones de operación que se utilizaron son las típicas utilizadas en la industria de la fabricación del PET. Posteriormente a las reacciones, se cuantificaron las cantidades del producto obtenido, el volumen de condensado y la cantidad de HCl producto de la descomposición del PVC, para realizar el balance de materia. Se utilizaron técnicas de caracterización como FTIR para corroborar la formación del producto, DSC y TGA para observar la descomposición del PVC. La cuantificación de HCl producido durante la reacción de esterificación se realizó por el método de Mohr.

Para comprobar el balance de materia obtenido en el laboratorio, se realizaron simulaciones con el software ASPEN Plus V10, para verificar las cantidades de HCl obtenidas y obtener información de parámetros que pudieran modificarse para tratar que la mayor parte de HCl se vaya en los vapores del condensado y que queden trazas mínimas en el producto del reactor.

1. Marco teórico

1.1 Reciclaje del PET (Poli-etilentereftalato)

Algunos autores como Castells [2] han definido el reciclaje como una operación compleja que permite la recuperación, transformación y elaboración de un material a partir de residuos, ya sea total o parcial en la composición definitiva. De acuerdo a la definición anterior se dirá que el reciclaje de materiales trae beneficios puesto que en algunos casos y dependiendo del proceso, se obtendrá materia prima y dejara de fabricarla desde su origen.

1.1.1 Tipos de reciclaje de materiales plásticos

Se cuentan con 4 métodos de reciclaje para materiales plásticos, a continuación, se da una breve explicación de cada uno de ellos:

Tratamiento primario: este tratamiento consiste en un sistema de tratamiento mecánico, con la finalidad de obtener productos similares al material que se está reciclando. Uno de los lugares en donde se aplica este método es en la misma industria, en donde se pretende reutilizar el mismo material que por alguna razón no fue llevada a producto terminado, sin embargo, se encuentra libre de impurezas y ser reutilizado o reprocesado.

Tratamiento secundario: consiste en un tratamiento de fusión, en donde los plásticos originales son convertidos en otros de menor calidad y para diferentes usos, con respecto al material original. Solo el 20% de los plásticos se recicla por este medio.

Tratamiento terciario: es conocido como mayormente como “reciclaje químico”, en este se trata de recuperar los elementos o materia prima inicial de los plásticos. Este método se puede dividir en químico o térmico y depende del tipo de polímero. En cuanto al reciclaje químico este puede llevarse a cabo por descomposición química o depolimerización por los siguientes métodos: *metanólisis, glicólisis, hidrólisis y aminólisis* (Dawans, 1992) [3].

Este tipo de reciclaje es utilizado principalmente en polímeros que fueron sintetizados por el método de policondensación. Uno de los métodos que fueron utilizado en esta investigación es la glicolisis, esto debido a que por este método se eliminan impurezas que

tiene el plástico a investigar (PET), y con esto se reutiliza este material en la industria alimenticia nuevamente. [4]

Tratamiento cuaternario: este tipo de reciclaje consiste en la incineración para recuperar energía.

1.1.2 Reciclaje químico en México.

En México, el reciclaje químico es casi inexistente. Sin embargo, empresas de capital extranjero, ya empiezan a contemplar la adquisición de la tecnología necesaria para este proceso. Por tal razón, se realizó una breve descripción de las empresas (**Tabla 1.1.2.1**) que ya participan o planean participar a corto plazo, en este proceso. [5]

Tabla 1.1.2.1. Empresas que se dedican al reciclaje químico de PET (Datos del año 2010).

Compañía	Ubicación
VORIDIAN COMPANY, INC.	Cosoleacaque , Veracruz
GRUPO MOSSI Y GHISOLFI DE MÉXICO S.A. de C.V.	Altamira Tamaulipas, de capital italiano
INDUSTRIA MEXICANA DE RECICLAJE S.A. de C.V. (IMER)	Toluca, Estado de México
PROMOTORA AMBIENTAL S.A de C.V. (PASA) – AVANGARD	

1.1.3 Características del PET

En esta investigación se estudió el reciclaje del PET “poli(etilentereftalato)” de post-consumo, por lo que antes de continuar es importante saber que es el PET y cuáles son sus usos.

El PET es una resina poliéster proveniente principalmente del etilenglicol (EG) y ácido tereftálico (TPA), aunque en algunos procesos se puede utilizar Dimetil Tereftalato (DMT) y etilenglicol (EG). Dicho plástico se clasifica en función de la viscosidad intrínseca, la cual

es directamente proporcional a su peso molecular, y de la modificación polimérica que reduce la velocidad de cristalización y el punto de fusión. La estructura química del PET es la que se muestra en la **figura 1.1.3.1**:

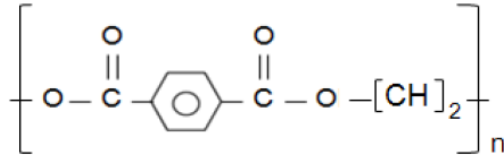


Figura 1.1.3.1 Estructura química del PET.

En cuanto a su clasificación esta se basa en su grado y aplicación que está en función de la cristalinidad, peso molecular y viscosidad intrínseca. El PET por su baja velocidad de cristalización y en función de las condiciones de operación en la transformación, se puede encontrar en estado amorfo (A-PET) o semicristalino (C-PET) con un 30 a 40% de cristalinidad, lo que quiere decir que el PET es un plástico cristalizable. Los que presentan menor peso molecular se denominan grado fibra, los de peso molecular medio grado película y aquellos de mayor peso molecular grado ingeniería. El peso molecular del PET grado envase se encuentra intermedio entre el grado película y el grado ingeniería. A mayor peso molecular, mejores propiedades mecánicas. En cuanto a la cristalinidad, los que la poseen en mayor nivel son para el grado ingeniería; para lámina y botella se utiliza el grado amorfo [6]. En la **figura 1.1.3.2** se muestra los grados del PET.

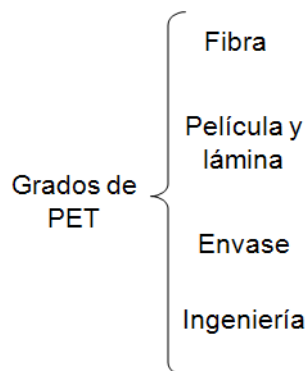


Figura 1.1.3.2. Clasificación del PET.

1.1.4 Acopio de PET de post-consumo en México

De acuerdo con cifras de ECOCE, en los últimos 5 años el acopio de PET post-consumo en México ha sido el más alto de América, porcentaje similar al de la Unión Europea. Durante 2016, se recuperaron 425 mil toneladas, lo que representa el 57% del consumo aparente nacional, un porcentaje similar de recuperación al de la Unión Europea” informó ECOCE, la asociación civil ambiental creada y auspiciada por la industria de bebidas y alimentos de México, **Tabla 1.1.4.1.** [5]. De acuerdo con cifras de la asociación, durante 2016, la industria nacional del reciclaje demandó 56.3% de residuos de PET para su reciclaje, mientras que el 43.7% restante fue exportado a China y Estados Unidos, entre otros países. Esta industria representa una capacidad instalada de consumo de 312 mil toneladas por año, una inversión de más de 339 millones de dólares y la creación de 2,380 empleos directos y 35,000 indirectos. Adicionalmente, en los últimos años, nuevas plantas de reciclaje se han construido con inversión de la industria refresquera, lo que representa el 53.3% del total de la industria de reciclado de PET en México. Esta experiencia de 15 años en el acopio de residuos de envases de PET y su gran éxito, ha impulsado a ECOCE para fomentar el acopio de otros residuos de envases y empaques post-consumo, como el aluminio, el Polipropileno (PP) y los Polietilenos de Alta y Baja Densidad (PEAD y PEBD), entre otros materiales. [7]

Tabla 1.1.4.1. Comparativo de acopio y reciclaje del PET del año 2012 al 2016. [7]

ACOPIO Y RECICLAJE DE PET	2012	2013	2014	2015	2016
Consumo Aparente Nacional de PET en México para Envases	715	710	700	722	745
Nuestros asociados representan el 64% de este total	64%	64%	64%	67%	60%
TOTAL ASOCIADOS enviado al Mercado	460	457	448	482	450
RESINA RECICLADA POST-CONSUMO PCR		54	76	72	74
TOTAL RECUPERADO como PAÍS	414	428	405	364	425
TASA DE RECUPERACION (ACOPIO)	57.9%	60.3%	57.8%	50.4%	57.00%
- PET que se va a Disposición Final (Potencial recuperación)	42.0%	39.6%	42.1%	48.8%	42.95%
- Disperso en el Medio Ambiente (Contaminación Visual)	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.05%
De lo acopiado en México se Comercializa como sigue					
- Reciclado Nacional	38%	38%	46.2%	60.0%	56.3%
- Reciclado EXPORTACIÓN (China, EEUU y otros)	62%	62%	53.8%	40%	43.7%

1.1.5 Glicólisis del PET

La glicólisis se lleva a cabo poniendo en contacto PET de post-consumo en pedazos pequeños con EG (etilen glicol) en un amplio rango de temperaturas (453-523 K) durante un período de tiempo de 0.5-8 horas. El principal producto de la glicólisis al utilizar EG (etilen glicol) es el monómero con el que se prepara el PET, y es el BHET [bis (hidroxietil) tereftalato)] y que se puede polimerizar después de la purificación para producir PET. La mayoría de los estudios sobre el reciclaje químico de PET por glicólisis se relacionan con aplicaciones de productos glicolizados para producir polioles para poliéster o poliuretano no saturado. Hay muy pocos estudios disponibles sobre la cinética de la reacción de glicólisis. Se tienen 2 modelos cinéticos para la reacción de glicólisis:

1) La tasa de despolimerización es proporcional al cuadrado de la concentración de EG. Estos resultados sugieren que EG actúa tanto como reactivo y catalizador en la reacción de glicólisis

2) Modelo cinético de primer orden tanto en EG como en concentraciones de diéster de etileno, para pequeños tiempos de reacción. Estos resultados sugieren que el EG no desempeña un papel significativo como catalizador interno en la reacción de glicólisis [8].

Chen et al. [9] estudiaron la glicólisis por EG bajo presión (0.1-0.6 MPa; T = 463-513 K). El mecanismo de despolimerización presurizada de PET se puede dividir en dos pasos:



La velocidad de despolimerización depende de la presión, la temperatura y la relación EG / PET. En particular, bajo una presión, temperatura y concentración de PET constantes, se asume que la tasa de despolimerización es proporcional al cuadrado de la concentración de EG. En una investigación sobre cinética de la reacción de Glicólisis, Campanelli et al[10] propusieron un modelo cinético diferente, que estudió la reacción de PET se funde con EG a T = 518-548 K en un reactor de presión. La tasa de glicólisis se puede escribir como:

$$\frac{-d[EG]}{dt} = k_G[EG][EDE] \quad \text{Ecuación 1.1.5.3}$$

donde [EG] y [EDE] son la concentración de etilenglicol y grupos de diéster de etileno, respectivamente. Con lo anterior se encontró que la energía de activación era de 92 KJ / mol. En otro estudio para obtener datos cinéticos de la reacción de glicólisis, realizado por Chen et al. [11] se encontró que la energía de activación para la glicólisis con EG con adición de acetato de zinc (85 KJ / mol) era más baja que la de la adición de un catalizador (108 KJ / mol).

1.2 Procesos de producción del PET

La producción química o síntesis del PET se lleva a cabo mediante dos etapas:

- La síntesis del monómero de poliéster llamado por sus siglas BHET o Bis(2-Hydroxyethyl) Terephthalate.
- La reacción de Policondensación del monómero.

Esta investigación se enfoca solamente en la primera etapa, en esta se realizó el balance de materia y las reacciones correspondientes. La reacción para esta etapa es conocida como esterificación directa. Se puede revisar el **anexo 1**, donde se muestra de manera general el proceso industrial de la producción del PET.

1.2.1 Síntesis del monómero BHET

La síntesis se puede llevar a cabo mediante dos reacciones:

- Trans-esterificación entre el dimetil tereftalato (DMT) y el etilén glicol (EG)
- Esterificación directa del ácido tereftálico (TPA) con el etilen glicol (EG)

A continuación, se analizó cada uno de los métodos de obtención del monómero BHET.

1.2.2 Trans-esterificación entre el dimetil tereftalato (DMT) y el etilenglicol (EG)

Este proceso es más antiguo y menos utilizado en la actualidad, ya que se obtiene metanol como subproducto, el cuál puede generar más cantidad de emisiones de compuestos orgánicos volátiles, lo que causa un mayor impacto ambiental.

1.2.3 Esterificación directa del ácido tereftálico (TPA) con el etilenglicol (EG)

El otro método, de mayor importancia comercial y el más utilizado actualmente, consiste en la Esterificación directa del ácido tereftálico (TPA) con el etilenglicol (EG), que tiene agua como subproducto de eliminación. En la **figura 1.2.3.1** se presenta un esquema general del proceso para la obtención del monómero a partir de la reacción de esterificación.

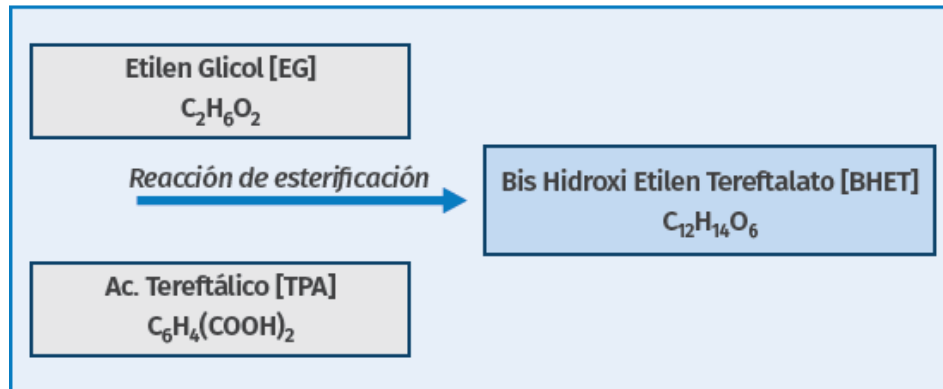


Figura 1.2.3.1. Esquema de la reacción de esterificación directa. [12]

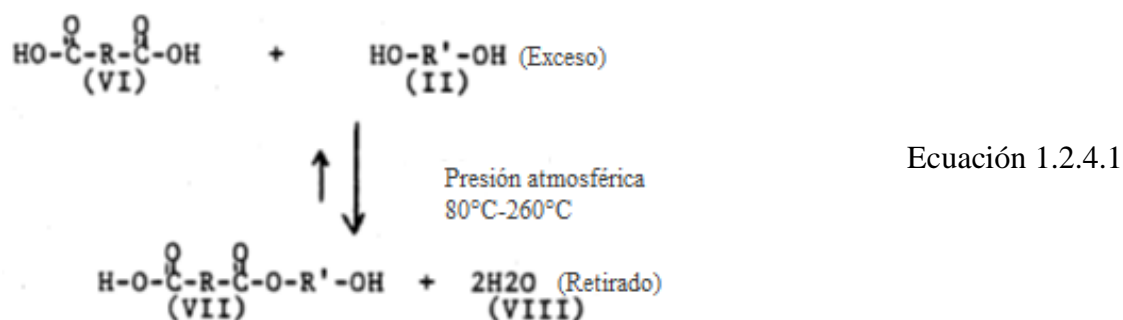
El proceso con TPA ofrece ventajas frente al que se realiza con DMT, que han motivado que en la actualidad las plantas procesadoras lo utilicen principalmente:

- Menor costo del ácido tereftálico.
- Menor tiempo de reacción para lograr el peso molecular.
- El uso de agua en vez de metanol como agente de condensación.

La esterificación directa se lleva a cabo en ausencia de algún catalizador, ya que la reacción se basa en un equilibrio químico regulado por las condiciones de reacción y de la remoción del agua residual, producto de la misma esterificación, que es destilada para lograr la reacción completa. Sin embargo, industrialmente se utilizan compuestos de antimonio y titanio como catalizadores, con el fin de acelerar y hacer más eficiente la reacción. Así, en ambos procesos –tanto en el que utiliza DMT como en el que se basa en TPA– se produce un monómero intermedio, el bis hidroxi etil tereftalato (BHET). [12]

1.2.4 Fundamentos de la esterificación directa del ácido tereftálico (TPA) con el etilenglicol (EG).

Para la esterificación directa un ácido dicarboxílico es esterificado utilizando un mínimo exceso molar de un diol, para obtener un éster dihidroxi dicarboxílico y como subproducto agua, la cual tiene que ser removida de la mezcla de la reacción por destilación, para poder completar la reacción como se muestra en la ecuación 1.2.4.1.

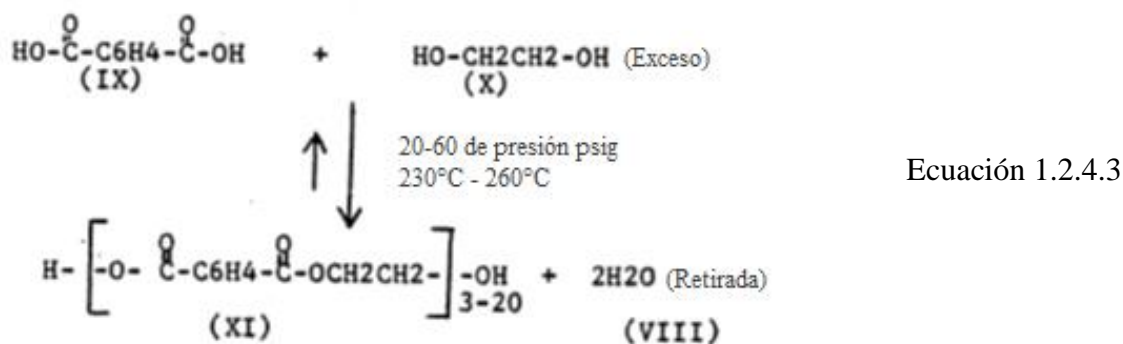


El producto es usualmente una mezcla en equilibrio de bis-glycol esters, con un grado promedio de polimerización en el rango de 3 a 10, ecuación 1.2.4.2.



No se requiere catalizador para la reacción de esterificación, siempre y cuando el ácido dicarboxílico catalice el mismo la reacción. Si se utilizan ácidos dicarboxílicos aromáticos, estos no son suficientemente solubles en glicoles para permitir altas velocidades de reacción. Por ejemplo 1.5 gr de TPA serán disueltos en 100 gr de EG a una temperatura de 195°C. Para poder resolver lo anterior, se cuenta con 2 opciones, represionar el sistema de reacción o usar un disolvente para el ácido dicarboxílico, para permitir que el ácido se disuelva y poder llevar a cabo la reacción de esterificación.

Los solventes más deseables para la esterificación de ácidos aromáticos son los oligómeros de bajo peso molecular, resultantes de la reacción del di-ácido y del glicol que está siendo utilizado para elaborar un poliéster específico. Tenemos el siguiente ejemplo en el cual utilizaremos ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG), para preparar poli(etilen tereftalato), el solvente más deseable para el TPA, debería ser una mezcla de un oligómero preparada del TPA y EG, de acuerdo a la siguiente ecuación 1.2.4.3:



Para este tipo de reacción de esterificación de ácidos aromáticos, no es requerido algún catalizador. Mientras que la reacción se lleva a altas temperaturas, se tiene que controlar los siguientes parámetros: el tiempo de la velocidad de reacción, concentración del etilenglicol, y la alcalinidad del medio de reacción, esto para evitar reacciones laterales. Las reacciones de esterificación con diácidos aromáticos se llevan a cabo usualmente en un rango de temperatura de 240-260°C y una presión de 20-40 psig [13]. En otras fuentes sobre producción de PET, mencionan otras condiciones de operación similares para obtener una conversión de entre 93 a 94%, estas son las siguientes; un rango de temperatura de 230 a 290 °C, presión del reactor por encima de la atmosférica, relación molar de 1.2 a 1.6 de etilenglicol con respecto al TPA [14]

1.2.5 Mecanismo general de la reacción de esterificación directa

La esterificación directa es la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico (o anhídrido cíclico) o la auto-condensación de un ácido hidroxicarboxílico tal como se muestra en la **Figura 1.2.5.1**. El sub-producto de esterificación directa es agua. La esterificación directa es

un proceso lento. El grupo funcional de ácido carboxílico proporciona protones para catalizar la reacción, pero puesto que la concentración de grupos de ácido carboxílico disminuye a medida que se incrementa la conversión, a menudo es necesario emplear un catalizador adicional. Estos catalizadores incluyen ácidos protónicos o ácidos de Lewis, alcóxidos de titanio y óxidos de dialquil estaño (IV). [15]

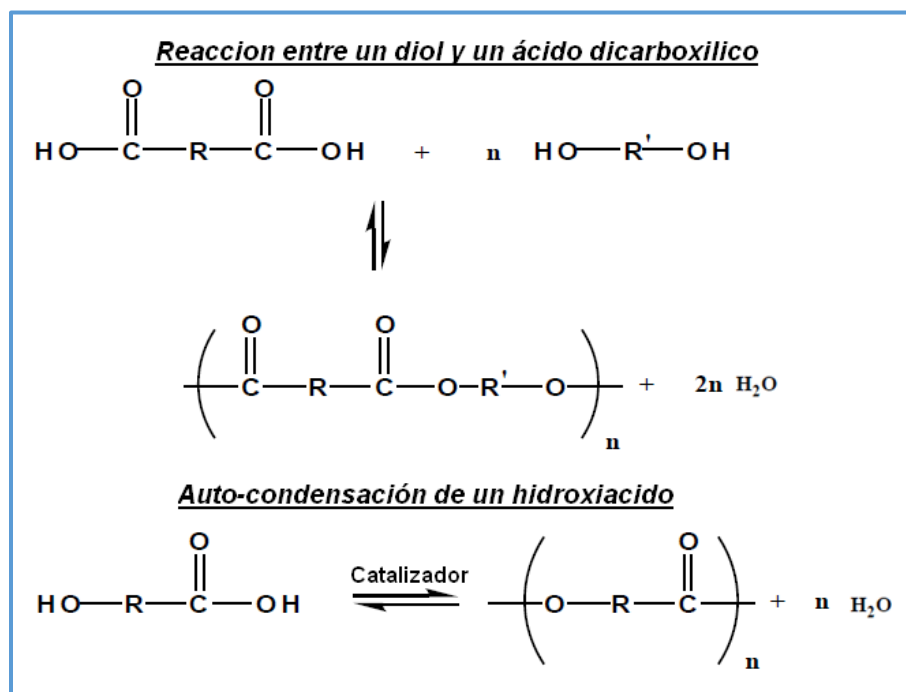


Figura 1.2.5.1. Reacción general de la esterificación directa y autocondensación de un hidroxiaácido [15]

Debido a que este es un proceso de equilibrio, el agua debe retirarse eficazmente con el fin de desplazar el equilibrio hacia la formación del polímero de alto peso molecular. Para lograr esto, se requieren altas temperaturas. Por lo tanto, la temperatura de reacción elegida establece un equilibrio entre lo que se requiere para que la reacción proceda en un estado fundido homogéneo y que minimiza el riesgo de degradación térmica durante el tiempo de reacción requerido. Las reacciones secundarias que pueden ocurrir incluyen ácidos fácilmente descarboxilados o reactantes isomerizables cis-sustituidos que se transforman en parte o totalmente a trans. Lograr la equivalencia estequiométrica para el sistema AA / BB es difícil, ya que el diol suele ser bastante volátil. Por lo tanto, el diol se carga en exceso con respecto al diácido en la etapa inicial. [15]

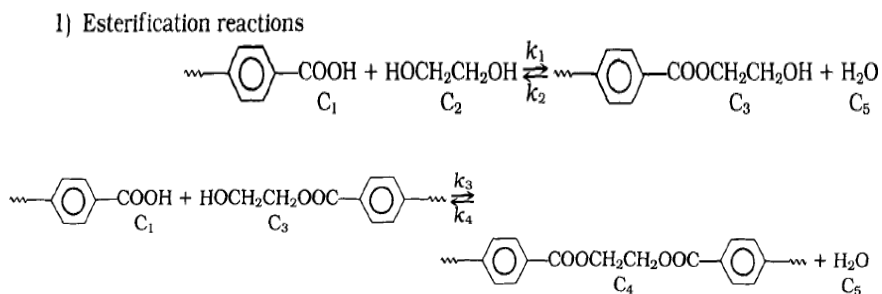
1.2.6 Reactores usados en las reacciones de esterificación

El diseño de los reactores de esterificación es a menudo un reactor estándar tipo tanque agitado. Comúnmente el proceso de esterificación se lleva a cabo en 2 reactores de esterificación conectados en serie, al primer reactor se le tiene que transferir suficiente calor por lo tanto se le coloca un serpentín de calentamiento largo para poder proporcionarle un área grande de transferencia de calor. Ambos reactores de esterificación tienen chaquetas de calentamiento. En los reactores altos, el agitador es anclado desde el fondo del reactor por medio de un alojamiento interno del rodamiento. El diámetro del reactor a menudo incrementa en la parte superior, la finalidad del arreglo anterior es disminuir la velocidad del gas y reducir el acarreo de líquidos en la corriente de vapor. [16]

1.3 Información cinética de la reacción de esterificación

1.3.1 Mecanismo de la reacción de esterificación.

Se presenta a continuación el esquema de la reacción de esterificación directa, propuesta por Yamada [17]:



Ecuación 1.3.1.1

En la siguiente **Tabla 1.3.1.1** se muestra la nomenclatura para cada uno de los términos utilizados en las ecuaciones de las reacciones químicas:

Tabla 1.3.1.1. Nomenclatura de los términos de la ec. 1.3.1.1. [17]

Símbolo	Significado
C1	Concentración de grupos terminales carboxilo en fase líquida de la mezcla de reacción libre de TPA no disuelto, equiv/kg.
C2	Concentración de EG (etilenglicol) en fase líquida de la mezcla de reacción de TPA no disuelto, mol/kg
C3	Concentración de grupos terminales hidroxilo en la fase líquida de la mezcla de reacción libre de TPA no disuelto, equiv/kg.
C4	Concentración de grupos diéster en fase líquida de la mezcla de reacción de TPA no disuelto, mol/kg

1.3.2 Energía de activación para la reacción de esterificación.

Hay varios trabajos sobre la obtención de la energía de activación, por ejemplo, Otton y Ratton[18] obtuvieron energías de activación de $18 \pm$ kcal/mol para las reacciones de esterificación y de polimerización. Los valores que obtuvieron están cercanos a los reportados por Yokoyama, los cuales fueron de 18.5 kcal/mol para la reacción de esterificación y 17.6 kcal/mol para la reacción de polimerización. [19]

Otro valor de energía de activación para la reacción de esterificación es de 22.3 kcal/mol, obtenido por Yamada[17], dato que fue obtenido en una planta piloto. Algunos simuladores comerciales, como el ASPEN Plus, en el modelo Polyester Technology Package, utiliza una energía de activación de 24 kcal/mol, dato que proviene de ajuste de datos de varias fuentes, incluyendo datos de investigaciones de Yamada y en la literatura de patentes. [20]

La energía de activación que se recomienda utilizar, tanto para las reacciones de polimerización, hidrolisis catalizada, glicolisis y reordenamiento catalizado por ácido es el valor de 18 Kcal/mol. También es válido suponer que para las reacciones reversibles la energía de activación es la misma en ambos sentidos. En caso de requerir simulaciones, es válido suponer que las constantes de equilibrio son independientes. [19]

1.3.3 Datos para la obtención de constantes de velocidad.

En el estudio de Yamada y colaboradores en el año 1986 [17] sobre simulación matemática del proceso de esterificación continua del ácido tereftálico y etilenglicol, propusieron utilizar la información de la **tabla 1.3.3.1**, para obtener el valor de la constante de velocidad (utilizando la ecuación de Arrhenius, ec.1.3.3.1) para cada una de las reacciones reversibles de acuerdo con las ecuaciones químicas 1.3.1.1 de la sección 1.3.1. Las constantes de velocidad que se utilizan en la reacción de esterificación son las primeras 4.

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 1.3.3.1}$$

En donde: A_i = Factor de frecuencia, E_i = Energía de activación aparente, R = constante de los gases, T = temperatura absoluta.

Tabla 1.3.3.1. Datos para la obtención de constantes de velocidad. [17]

	A	E cal/mol*K
k₁	1.8006x10 ⁹	19,640
k₂	1.8463x10 ⁸	18,140
k₃	4.5716x10 ⁹	22,310
k₄	7.7816x10 ⁷	18,380
k₅	9.0941	2810
k₆	6.8229x10 ⁶	14,960
k₇	2.4905x10 ¹⁵	42,520

1.4 Contaminantes para el proceso de reciclaje químico del PET.

Se considera como contaminante cualquier material extraño que no esté considerado como parte de un proceso químico, y sin embargo tenga presencia en el proceso químico, por

alguna circunstancia, suciedad por falta de limpieza de la materia prima, en caso del proceso de reciclaje una mala separación de los residuos sólidos y de igual forma en el proceso de reciclaje algún material químico que quede adherido al sólido que se quiera reciclar y que no pudo ser retirado por tratamientos mecánicos.

1.4.1 Requerimientos mínimos para reciclar el PET de post-consumo.

En investigaciones sobre el reciclaje del PET, muchos autores e investigadores hacen mucho énfasis en que el PET debe de ir lo más libre de impurezas, ya que cada una de las impurezas afecta de diferente manera a los reciclajes químicos y mecánicos. Awaja [21] en su artículo llamada “Recycling of PET” describe algunas recomendaciones mínimas, **tabla 1.4.1.1** que deben cumplir las hojuelas de PET de post-consumo para reciclarlas, esta aplica tanto para reciclaje por métodos mecánicos y para reciclaje químico.

Tabla 1.4.1.1. Requerimientos mínimos para procesar el PET de post-consumo [21]

Property	Value
$[\eta]$	$>0.7 \text{ dl g}^{-1}$
T_m	$>240 \text{ }^\circ\text{C}$
Water content	$<0.02 \text{ wt.}\%$
Flake size	$0.4 \text{ mm} < D < 8 \text{ mm}$
Dye content	$<10 \text{ ppm}$
Yellowing index	<20
Metal content	$<3 \text{ ppm}$
PVC content	$<50 \text{ ppm}$
Polyolefin content	$<10 \text{ ppm}$

1.4.2 Contaminantes de PET de post-consumo.

Los principales contaminantes para el reciclaje del PET son: contaminantes productores de ácido, agua, colorantes, acetaldehído y residuos obtenidos en las paredes de las botellas que se quedan después de ser utilizadas para el almacenaje de detergentes, pesticidas,

combustibles y otros productos químicos. En esta investigación se enfocará en el PVC (Policloruro de vinilo) que es uno de los contaminantes productores de ácido, el cual al descomponerse térmicamente origina HCl.

1.4.3 Efectos de los productores de ácidos (adhesivos y PVC).

Los adhesivos y PVC que se encuentran en el PET de post-consumo, son los principales productores de HCl. El HCl actúa como catalizador para la escisión de cadenas durante la reacción del proceso de fundido (reciclaje mecánico) [21] y en el caso de reciclaje químico afecta en la calidad del monómero BHET en la sección de esterificación, ocasionando grumos negros, baja viscosidad, degradación durante el pelletizado y efecto sobre la calidad del PET después al término del proceso [22]. Al tratar de reciclar PET de post-consumo directamente en una planta industrial de producción de PET, el PVC y adhesivos se descompondrían térmicamente, en una reacción llamada deshidrocloración, produciendo HCl, el cual ocasionaría problemas de corrosión en los equipos de proceso.

1.4.4 Fuentes de contaminación por adhesivos y PVC.

Las principales fuentes de contaminación por adhesivos en el PET de post-consumo es que el proceso de limpieza mecánico no es 100% efectivo. En algunas investigaciones relacionadas con reciclaje de PET comentan que, para remover el PVC de forma manual, solamente se tiene una limpieza de 90% de éxito [23]. Con método llamado Mycronil, se obtiene una separación del 97.5% de PVC, este proceso se lleva a cabo por una molienda multietapas, este método fue estudiado por Famechon [24]. Todos los procesos de limpieza para llevar a cabo reciclaje mecánico o químico tienen elevados costos, por lo que es necesario encontrar la técnica de limpieza que nos de valores óptimos de trazas de adhesivos y PVC (<50 ppm, según Awaja F.), ya que se convivirá con estas trazas de contaminantes, porque ningún método garantiza la remoción de estos al 100% y cada porcentaje que se pueda retirar incrementa el costo de la operación de reciclaje. En cuanto a los restos de adhesivos en las botellas de PET, se tienen que algunas botellas tienen más cantidad de este, para mantener pegada la etiqueta en la botella, y es en este tipo de botellas en donde se tiene más

problemas para remover dicho material, por lo que al preparar un lote de hojuelas de PET de post-consumo para su reciclado, **figura 1.4.4.1**, algún porcentaje de este quedara, y finalmente la cantidad de este contaminante en el lote dependerá del número de botellas que presentaron alto contenido de adhesivo. Las trazas de PVC provienen de la falta de educación ambiental, ya que mucha gente tiene el pensamiento de que todo material plástico es lo mismo, sin saber que cada material es diferente, por lo que no llevan a cabo una buena separación de los materiales. En la **figura 1.4.4.2** se muestra los diferentes tipos de plásticos obtenidos de un pequeño lote de residuos sólidos urbanos y un volumen de 120 litros, el contenedor estaba diseñado para recolección de PET, en la figura solo se muestran una parte del lote de referencia. Se aprecia los distintos materiales como son: PET, HDPE, PP y PVC.

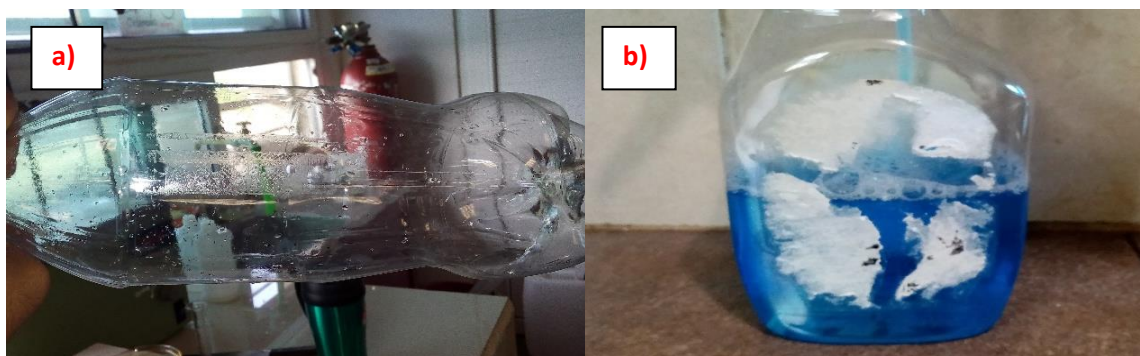


Figura 1.4.4.1. a) Botella con poca cantidad de adhesivo, usadas para almacenar bebidas
b) Botella con excesiva cantidad de adhesivo, usadas para almacenar productos químicos.

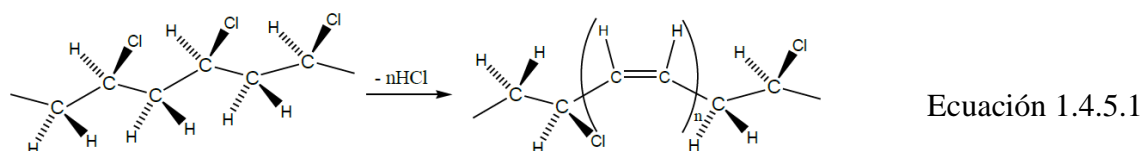


Figura 1.4.4.2. Distintos materiales encontrados en un contenedor exclusivo para almacenar PET.

1.4.5 Degradación térmica del PVC.

El PVC es afectado por la temperatura, ocasionando una descomposición térmica y subproductos que pueden afectar las operaciones de reciclaje, tanto al reciclaje mecánico como al reciclaje químico, ya que estos procesos utilizan temperaturas por encima de los 150°C.

La degradación térmica del PVC se lleva a cabo mediante un proceso conocido como deshidrocloración (DHC, por sus siglas en inglés). Este proceso ocurre en el PVC al transmitirle calor, comenzando con la eliminación de una molécula de cloro (Cl) débil, la cual se combina con una molécula de Hidrógeno (H), formando una molécula de ácido clorhídrico (HCl), posterior queda una molécula con doble enlace C=C y una molécula de Cloro para formar un cloruro de alílico secundario, en la **ecuación 1.4.5.1** se aprecia el estructura de la reacción. Posteriormente hay una propagación rápida, donde se producen largas secuencias de polienos conjugados con la liberación de grandes cantidades de HCl [25].



En cuanto a la parte de temperaturas en una revisión del investigador Jie Yu [26] menciona que la descomposición térmica del PVC se lleva a cabo en 3 etapas las cuales son las siguientes: 1) la primera etapa se da en el rango de temperaturas menores a 250°C ($T < 250^\circ\text{C}$), y en este rango se lleva a cabo la reacción conocida como deshidrocloración, produciendo HCl y polienos. 2) En la segunda etapa se lleva a cabo entre $250^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$, en donde los polienos se descomponen en compuestos de bajo peso molecular y 3) en esta etapa $350^\circ\text{C} < T$, los polienos continúan descomponiéndose en grandes cantidades de compuestos de bajo peso molecular, en las investigación de Marcilla y Beltran(1995) mencionan que el principal producto de esta etapa es el tolueno, aromáticos y carbón[27]. Una de las desventajas que tiene el PVC es la temperatura de descomposición de este compuesto que es baja, con respecto a los otros materiales poliméricos. En el siguiente

termograma (**figura 1.4.5.1**) se muestra el comportamiento térmico de varios materiales, siendo el del PVC el que presenta temperatura de descomposición más baja [27]

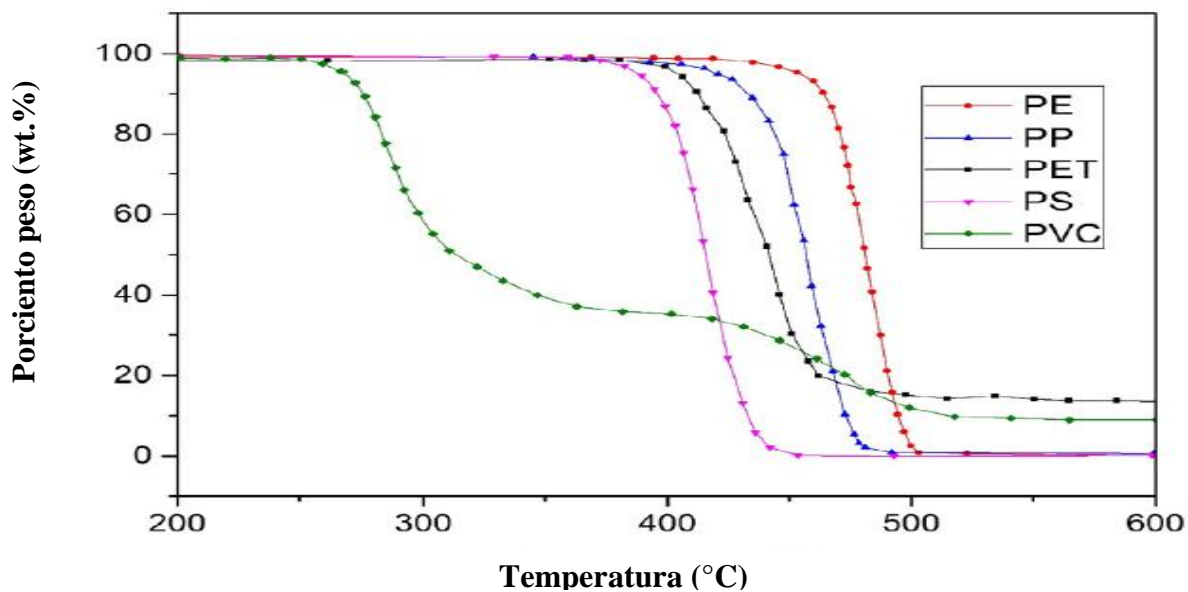


Figura 1.4.5.1. Termogramas de diferentes polímeros. [27]

1.5 Trabajos relacionados con la investigación.

1.5.1 Fuentes de información utilizadas en la investigación.

Para realizar esta investigación se llevó a cabo la consulta de varios temas, clasificados en los siguientes: fundamentos de reciclaje, estudios de simulación matemática de las reacciones de esterificación, cinética de las reacciones de esterificación, métodos de reciclaje químico, estudio de contaminantes para el reciclaje químico del PET y descomposición térmica del PVC, entre otros temas. Para lo anterior se consultó en la información anterior en artículos, revistas, páginas web especializadas en temas de reciclaje que estuvieran avaladas por alguna institución dedicada a hacer investigación sobre reciclaje, se consultó en manuales de operación de las plantas que elaboran PET, para la parte de simulación se consultó el manual de la compañía ASPEN tech, libros de técnicas y caracterización de materiales, y manuales de diversos temas relacionados con el estudio del PET y PVC.

1.5.2 Descripción de artículos utilizados en esta investigación.

En las tablas 1.5.2.1 y 1.5.2.2 se muestra un breve resumen de algunos artículos y revistas utilizados en esta investigación, todas las fuentes de información fueron muy importantes, sin embargo, en la tabla se muestran, las 10 principales fuentes para esta investigación. Las tablas se clasificaron en 3 grupos, artículos en donde se encontraron “datos cinéticos”, información de “reciclaje de PET” y “efectos del PVC”.

Tabla 1.5.2.1. Artículos utilizados en esta investigación, parte 1.

	Título de la investigación	Autores	Año de la publicación	Objeto de estudio
Datos cinéticos	A mathematical model for computer simulation of the direct continuous esterification process between terephthalic acid and ethylene glycol. Part I: Model development.	Thoshiro Yamada, Yhoshio Imamura and Osamu Makimura	1985	Estudiaron la solubilidad de TPA, etilenglicol y b-hydroxyethyl terephthalate (BHET), para medir u obtener las concentraciones precisas de cada componente. De gual forma propusieron un mecanismo de reaccion para la reaccion de esterificación directa.
	A mathematical model for computer simulation of the direct continuous esterification process between terephthalic acid and ethylene glycol. Part II: Reaction rate constants	Thoshiro Yamada, Yhoshio Imamura and Osamu Makimura	1986	En esta investigación se obtuvieron datos de parámetros de Arrhenius, factor de frecuencia y energía de activación aparente. Estos datos se obtuvieron en una planta piloto en la cual se llevo a cabo la reaccion de esterificación directa. A los datos obtenidos se les realizo un ajuste por el método simplex.
Reciclaje del PET	Kinetics of glycolysis of polyethylene terephthalate with zinc catalyst.	Jong-Wu Chen, Leo-Wang Chen and Wu-Hsun Cheng.	1999	Realizo estudios sobre el efecto catalizador que tiene el acetato de zinc, en la reaccion de esterificación. Se obtuvieron energías de activación mas bajas (85KJ/mol) que sin utilizar el catalizador (108 kJ/mol). Se concluyó que el acetato de zinc es uno de los mejores catalizadores para la reaccion de glicolisis.
	Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) (PET) by Hydrolysis and Glycolysis	Daniela Carta, Giacomo Cao y Claudio DAngeli.	2003	Menciona las ventajas del reciclaje químico, dan a conocer los métodos de reciclaje químico los cuales son: metanólisis, glicolisis, hidrolisis y aminólisis por mencionar algunos. En ambos artículos solo se estudia los métodos de hidrólisis y glicólisis. Nos dan las condiciones de operación de la investigación, temperatura de 190-240°C y presión de 0.1 a 0.6 MPa, utilizan acetato de zinc como catalizador.
	Poliésteres y Reciclaje Químico del Pol(tereftalato de etileno)	Bruno Bertolotti, Jorge Chávez, Roberto Laos, Carla Rospigliosi y Javier	2005	

Tabla 1.5.2.2 Artículos utilizados en esta investigación, parte 2.

	Título de la investigación	Autores	Año de la publicación	Objeto de estudio
Reciclaje del PET	Recycling of PET	Firas Awaja y Dumitru Pavel	2005	Exponen que la cantidad de PVC y contaminantes del PET no se pueden eliminar completamente y concluyen que no más del 90% del PVC total se elimina manualmente.
	Depolimerización de botellas de poli(tereftalato de etileno) (PET) post-consumo mediante glicolisis. I. Efecto del catalizador y tipo de glicol	Juan Roberto Herrera Resendiz y Anayansi Estrada Monje	2012	Dan a conocer el proceso de depolimerización del PET de post-consumo para producir el monómero precursor del PET el cual es BHET(bis-2hidroxietiltereftalato), utilizando catalizadores y diferentes glicoles, los cuales se usaron en exceso. Concluyendo y recomendando el uso de etilen glicol y el catalizador acetato de zinc.
	Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate)(PET) waste under conventional convection-conductive glycolysis	A.A. Syariffuddeen, A. Norhafizah and A. Salmiation	2012	Estudiaron los efectos de la selección de concentración de catalizadores (relación de catalizador:PET w/w%) para la reacción de glicolisis. Caracterizaron el producto con HPLC, TGA, DSC y FTIR, obtenido principalmente BHET. Se da una explicación detallada sobre los espectros del BHET, explicando cada uno de los picos.
Efectos del PVC	Thermogravimetric kinetics study of poly(vinil chloride) pyrolysis	A. Marcilla & M. Beltran.	1995	Se da a conocer trabajos de cinética de la reacción de descomposición de PVC.
	Estabilizantes termicos alternativos para el PVC.	Nadia Sanchez & Juan J. Chirinos C.	2014	Estudiaron los diferentes materiales que se usan para darle estabilidad térmica al PVC. De igual forma estudiaron la reacción de deshidrocloración.
	Thermal degradation of PVC: A review	Jie Yu, Lushi Sun, Chua Ma, Yu Qiao y Hong Yao	2015	Estudiaron la descomposición del PVC. comentaron que efectúa en tres etapas, en la primera región (T<250°C), el PVC a través de la deshidrocloración produce polienos; en la segunda región (250°C<T<350°C), el polieno se descompone en compuestos de peso molecular mas bajo y en la tercera región (350°C<T) el polieno se descompone aún más en compuestos de peso molecular más bajos

1.6 Técnicas de caracterización y análisis.

1.6.1 Espectrometría infrarroja

1.6.1.1 Introducción a la espectrometría infrarroja

La región infrarroja (IR) del espectro comprende radiación con número de onda que varía entre 12800 y 10 cm^{-1} o longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm . El espectro infrarrojo, para aplicaciones de instrumentos, se divide en 3 regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano. En la **tabla 1.6.1.1.1**, se muestra las regiones infrarrojas [28]:

Tabla 1.6.1.1.1. Regiones infrarrojas.[28]

Región	Longitud de onda (λ), μm	Número de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Frecuencias (ν), Hz
Cercana	0.78 a 2.5	12 800 a 4000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Media	2.5 a 50	4000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejana	50 a 1000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
La más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

1.6.1.2 Instrumentos para medir absorción infrarroja

Hay tres tipos de instrumentos para la medición de la absorción en el infrarrojo: 1) espectrofotómetros dispersivos con monocromador de red. 2) Espectrómetros de transformada de Fourier con interferómetro y 3) fotómetros no dispersivos equipados con un filtro o un gas absorbente que se usan para analizar gases atmosféricos a longitudes de onda determinadas. [28]

1.6.1.3 Espectrómetros de transformada de Fourier

En el espectrómetro de transformada de Fourier, la codificación se consigue dividiendo la fuente en dos haces cuya longitud de trayectoria varía en forma periódica para dar patrones de interferencia. La transformada de Fourier se utiliza para trabajar con los datos. El segundo tipo es el espectrómetro de transformada de Hadamard, que es un instrumento dispersivo que emplea una plantilla móvil en el plano focal del monocromador para codificar los datos espectrales. Los instrumentos de infrarrojo de transformada de Hadamard tienen poca aceptación [28].

1.6.1.4 Descripción del funcionamiento de un FTIR

La radiación en todas las frecuencias procedente de la fuente IR se refleja en el interferómetro, donde es modulada por el espejo móvil de la izquierda. Luego, la radiación modulada se refleja desde los dos espejos de la derecha a través de la muestra en el compartimiento que está en la parte inferior. Después de que atraviesa la muestra, la radiación llega al transductor. Un sistema de adquisición de datos que está conectado al transductor registra la señal y la almacena en la memoria de una computadora en forma de interferograma, **figura 1.6.1.5.1.1** (Cortesía de Thermo Electron Corp., Franklin, MA.) [28]

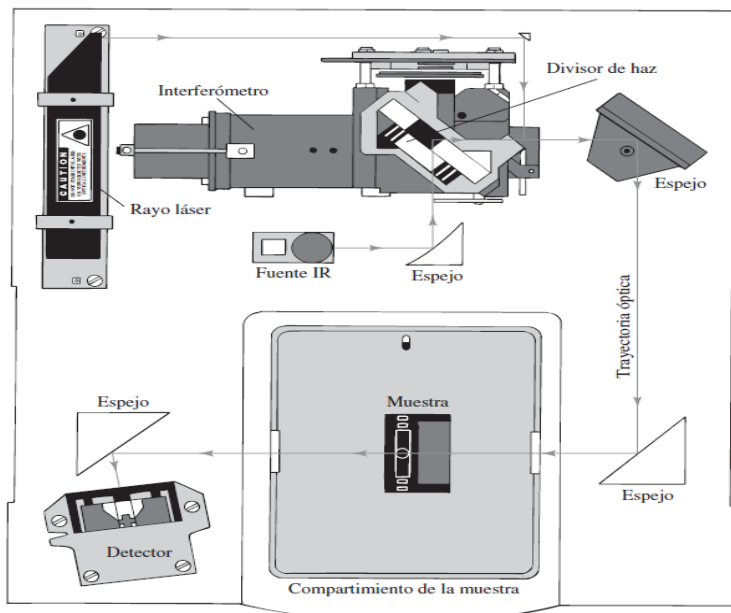


Figura 1.6.1.5.1.1. Partes de un FTIR.

1.6.2 DSC-TGA

1.6.2.1 Análisis termogravimétricos

Las técnicas del análisis térmico son aquellas en las cuales una propiedad física de una sustancia o sus productos de reacción se miden en función de la temperatura. Por lo regular, la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada durante el análisis. Hay más de una docena de métodos térmicos, sin embargo 4 de estos métodos, proporcionan información

química y no física respecto a las muestras de materia. Estos métodos son análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DSC), calorimetría de barrido diferencial y análisis micro térmico [28]. Para esta investigación solo se utilizó TGA y DSC.

1.6.2.2 Análisis termogravimétrico: TGA

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura (por lo general, en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan forma general de 1) una microbalanza sensible, también llamada termobalanza; 2) un horno, 3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces, reactiva y 4) un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de los datos. Además, existe la opción común de añadir un sistema para sustituir el gas de purga en aquellos casos en los que este gas se tiene que cambiar durante el experimento [28]. En la siguiente **figura 1.6.2.2.1** se muestra de forma esquemática los componentes de un equipo TGA.

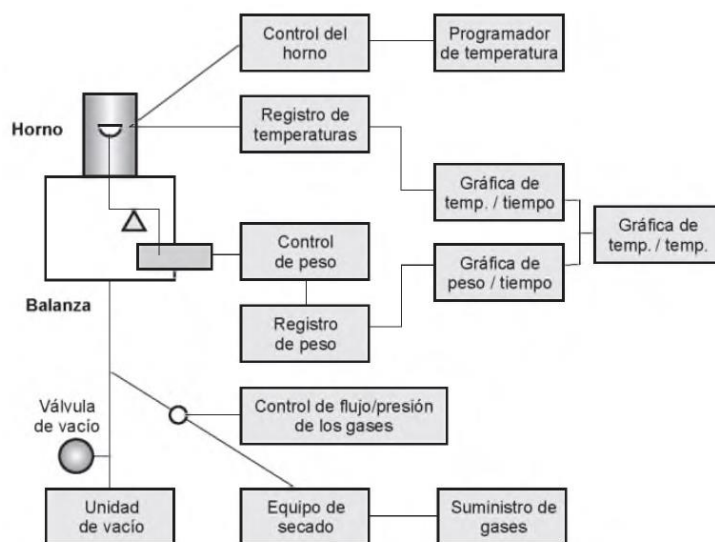


Figura 1.6.2.2.1. Componentes de un TGA. [30]

Para este tipo de análisis se tiene 3 categorías: 1) Análisis termogravimétrico isoterma, en el que los cambios de masa se registran a una temperatura constante **Figura 1.6.2.2.2(A)**. 2) Análisis termogravimétrico cuasi-isoterma, en el que la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo los cambios de masa **Figura 1.6.2.2.2(B)**. C) Análisis termogravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta, en una atmosfera determinada, con una rampa de temperatura controlada **Figura 1.6.2.2.2(C)**. [30]

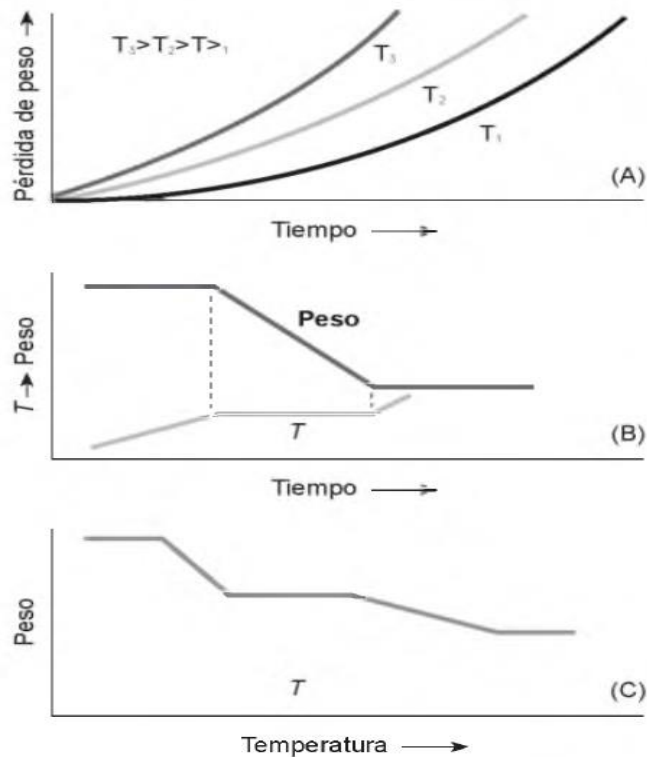


Figura 1.6.2.2.2. Tipos de análisis termogravimétricos. [30]

1.6.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Éste es el método de análisis térmico más usado, sobre todo por su rapidez, sencillez y disponibilidad. En la calorimetría de barrido diferencial la muestra y la referencia se colocan en recipientes especiales en el instrumento. Los calentadores suben la temperatura a una tasa especificada, por ejemplo, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ o bien, mantienen la calorimetría diferencial de barrido a

una temperatura determinada. El instrumento mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia. La diferencia básica entre la calorimetría diferencial de barrido y el análisis térmico diferencial estriba en que la primera es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energía. Por el contrario, en el análisis térmico diferencial, se registran diferencias de temperatura. Los programas de temperatura para los dos métodos son similares. Se considera que la calorimetría de barrido diferencial es una técnica cuantitativa, a diferencia del análisis térmico diferencial. [28]

Hay tres tipos distintos de instrumentos para calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés): instrumentos para DSC de potencia compensada, DSC de flujo de calor (**figura 1.6.2.3.1**) y DSC modulada. Cada una genera una gráfica de potencia o flujo de calor contra temperatura, que se denomina termograma.

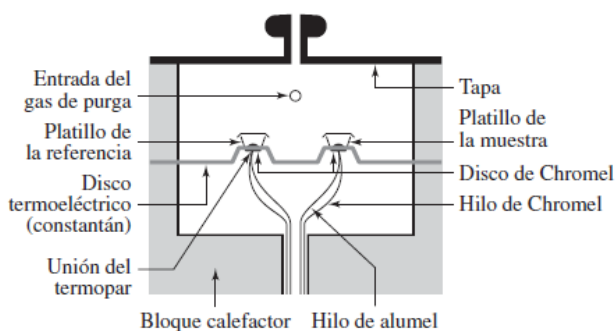


Figura 1.6.2.3.1. Calorimetría de barrido de flujo de calor. [28]

1.6.3 Medición de pH

1.6.3.1 Fundamentos de medición de pH.

El principio de la medición consiste en que una toma un sensor con una membrana de vidrio que es sensible a los iones hidronio y se observa la reacción entre el mismo y una solución de la muestra. Sin embargo, el potencial observado en el electrodo sensible al pH por sí solo no proporciona información suficiente y por eso se necesita un segundo sensor. Este es el sensor que suministra la señal de referencia o potencial para el sensor de pH. Es necesario utilizar la

diferencia de potencial de estos dos electrodos juntos a fin de determinar el valor del pH de la solución medida.

La respuesta del electrodo sensible al pH depende de la concentración de iones H⁺ (o H₃O⁺) y, por lo tanto, da una señal que viene determinada por el grado de acidez / alcalinidad de la solución. El electrodo de referencia, por otro lado, no es sensible a la concentración de iones H⁺ en la solución de la muestra y por lo tanto producen siempre el mismo potencial constante contra el cual se mide el potencial del sensor de pH. El potencial entre los dos electrodos es una medida del número de iones hidronio en la solución, que por definición da un valor del pH de la solución. Este potencial es una función lineal de la concentración de iones hidronio en la solución, que permite mediciones cuantitativas a realizar. En la ecuación 1.6.3.1.1 se muestra la relación entre la cantidad de ácido en la solución y el potencial de salida de un electrodo de pH, ecuación 1.6.3.1.1.

$$E = E_0 + 2.3RT / nF * \log [H_3O^+] \quad \text{Ecuación 1.6.3.1.1}$$

En donde: E = potencial medido, E₀ = Constante, R = constante general de los gases, T = temperatura en grados Kelvin, n = carga iónica y F = constante de Faraday

Para medición de pH, los electrodos combinados, son los que actualmente se utilizan y son mucho más fáciles de manejar que los dos electrodos separados. En el electrodo combinado, el electrodo de vidrio sensible al pH está rodeado concéntricamente por el electrodo de referencia lleno de electrolito de referencia. [31]

Si la concentración es mayor a ésta, el Ag_2CrO_4 comenzará a precipitar cuando $[\text{Ag}^+]$ sea menor que 10^{-5} M (antes del punto de equivalencia). Si es menor que 0.011 M, entonces $[\text{Ag}^+]$ tendrá que exceder 10^{-5} M (más allá del punto de equivalencia) antes de que comience la precipitación de Ag_2CrO_4 . En la práctica, la concentración del indicador se mantiene en 0.002 a 0.005 M. Si es mucho mayor que esto, el color amarillo intenso del ion cromato enmascara el color rojo del precipitado de Ag_2CrO_4 , y es necesario un exceso de Ag^+ para producir suficiente precipitado para que se vea. Siempre se debe hacer un análisis en blanco del indicador y restar el resultado de la titulación para corregir los errores.

La titulación Mohr se debe realizar a un pH de alrededor de 8. Si la solución es demasiado ácida ($\text{pH} < 6$), entonces parte del indicador está presente como HCrO_4^- , y será necesario más Ag^+ para formar el precipitado de Ag_2CrO_4 . Arriba de pH 8 se puede precipitar hidróxido de plata (a $\text{pH} > 10$). El pH se mantiene correctamente añadiendo a la solución carbonato de calcio sólido (aunque el ion carbonato es una base de Brønsted moderadamente fuerte, la concentración en una solución saturada de carbonato de calcio es apenas suficiente para dar un pH de alrededor de 8). La titulación de Mohr es útil para determinar cloro en las soluciones neutras o sin amortiguador, como el agua potable [29].

1.6.4.2 Determinación de Cloruros por el método de Mohr

Con el método de Mohr se determina cloruros, en una solución neutra, titulando con una solución valorada de nitrato de plata 0.1 N. Si la solución es ácida se neutraliza con carbonato de calcio, libre de cloruros, bicarbonato de sodio o bórax, debiendo emplearse reactivos de calidad p.a. También puede eliminarse una acidez mineral, neutralizando la mayor parte del ácido con una solución de amoníaco y, después, agregando un exceso de acetato de amonio p.a. Si la solución es alcalina, se neutraliza con ácido nítrico, libre de cloruro, empleando como indicador fenolftaleína [32]. En la siguiente ecuación se muestra la relación que hay entre 1 ml de AgNO_3 gastado y el contenido de Cloruros:

$$1 \text{ ml de } \text{AgNO}_3 \text{ N} \equiv 0.035457 \text{ g de Cl} \equiv 0.058454 \text{ g de NaCl} \qquad \text{Ec. 1.6.4.2.1}$$

1.6.5 Método de Mohr para muestras solidas

Está basado en el método de Mohr, se utilizan el mismo principio para realizar la titulación del líquido que contiene cloruros. Sin embargo, para obtener estos cloruros, a la muestra sólida se le somete a varios lavados, con la finalidad remover los cloruros que se encuentran en la muestra y se titula el líquido remanente. Antes de comenzar con el lavado, la muestra se seca a 100°C, posteriormente se pesa de 0.5 a 0.6 gr. Posteriormente se disuelve la muestra en 100 ml de agua destilada, libre de cloro. Se toman 20 ml de la solución anterior y se diluye con 20 ml de agua destilada. Una vez realizado lo anterior se titula como en el método de Mohr. Las titulaciones se repiten 2 veces para obtener un resultado promedio. Para realizar el cálculo de contenido de cloruros en la muestra se utiliza la ecuación 1.6.4.2.1. [33]

1.7 Simulación [34]

La simulación de procesos puede ser definida como una técnica para evaluar en forma rápida un proceso con base en una representación de este, mediante modelos matemáticos. La solución de estos se puede llevar a cabo por medio de programas de computadora y permite tener un mejor conocimiento del comportamiento de dicho proceso. El número de variables que aparecen en la descripción matemática de una planta de proceso químico puede ser tan grande como 100,000, y el número de ecuaciones no lineales que se deben resolverse pueden ser del orden de miles, por lo tanto, la única forma viable de resolver el problema es por medio de una computadora. En los últimos años, la simulación de procesos en estado estacionario ha llegado a ser una herramienta de apoyo para el diseño de procesos químicos y además su uso se está extendiendo en las instituciones de formación de ingenieros químicos. La simulación de procesos está jugando un papel muy importante en la industria química, como una herramienta adecuada y oportuna para el diseño, caracterización, optimización y monitoreo del funcionamiento de procesos industriales. [34]

1.7.1 Simuladores de procesos comerciales

Existe una gran variedad de simuladores de procesos comerciales, alguno de los cuales son poderosas herramientas de cálculo en procesos industriales, con enormes bases de datos y un

fuerte respaldo de bibliotecas para cálculo de equipos y bibliotecas de modelos para cálculos termodinámicos, que le da al simulador la ventaja de una gran versatilidad. Algunos de estos simuladores de procesos de propósitos generales son: 1) ASPEN PLUS (Aspen Technology, USA), 2) PRO II (the simulations Sciences, USA). 3) Hysys (Aspen Technology, USA) y 4) Chemcad (the Chemstations, USA).

Un aspecto muy importante en los simuladores de procesos es la disponibilidad de las propiedades termodinámicas y de transporte de las corrientes del proceso, estas propiedades son fundamentales para efectuar los balances de materia y energía al grado de que, si se tiene buenos datos o buenas correlaciones para las propiedades, entonces los resultados de la simulación serán altamente confiables. Los simuladores modernos deben permitir la selección de los modelos de propiedades termodinámicas adecuados para la naturaleza de los componentes químicos, estado de agregación y condiciones de operación. [34]

2. Metodología

2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en esta investigación fueron los siguientes: ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG), los cuales fueron donados por la planta M&G Polímeros. Policloruro de Vinilo (PVC) marca Polivisol el cual fue donado por la planta Mexichem, Polietilen tereftalato (PET) obtenido de botellas de refresco.

El ácido tereftálico (TPA) es la materia prima para producir fibras de poliéster. Es un ácido dicarboxílico aromático de fórmula $C_6H_4(COOH)_2$. Polvo cristalino color blanco. Número CAS registrado 100-21-0. [35]

El etilenglicol (EG) es un compuesto químico que pertenece al grupo de los glicoles. Es un líquido transparente, incoloro, ligeramente espeso[35]. Número CAS registrado 107-21-1. Sinónimos: etanodiol, glicol de etileno, glicol, **tabla 2.1.1.**

Tabla 2.1.1. Propiedades fisicoquímicas del ácido tereftálico y etilenglicol [36]

Propiedad	Ácido Tereftálico	Etilenglicol
Nombre IUPAC	Ácido 1,4-benzenodicarboxílico	1,2 Etanodiol
Formula molecular	$C_8H_6O_4$	$C_2H_6O_2$
Masa molecular (g/mol)	166.1	62.068
Apariencia	Polvo blanco	Líquido incoloro
Densidad relativa	1.51	1.1155
Solubilidad en agua g/100 ml a 20°C	0.28	Miscible
Punto de ebullición (°C)		197.3
Punto de fusión (°C)		-13

El PET es un plástico que pertenece al grupo de los materiales sintéticos de la familia de los poliésteres. Se cuenta con dos tipos fundamentales de PET, el de grado textil y el de grado botella. Su identificación CAS es 25038-59-9. [35]

Tabla 2.1.2. Propiedades fisicoquímicas del PET y PVC [36-41]

Propiedad	PET	PVC
Nombre IUPAC		
Formula molecular	$(C_{10}H_8O_4)_n$	$(C_2H_3Cl)_n$
Masa molecular de la unidad repetitiva (g/mol)	192	62.5
Peso molecular promedio (g/mol)	30000-80000	60000-150000
Densidad (gr/cm ³)	1.41	1.352 @100°C
Temperatura de transición vítrea (Tg) en °C	69-115	98
Temperatura de fusión (°C)	265	212-310
Calor de fusión H(kJ/mol)	24.1	11.3

El cloruro de polietileno (PVC) es un polímero del cloruro de vinilo. Es un polvo blanco, fino, inodoro y químicamente inerte. El PVC tiene los siguientes sinónimos: policloruro de vinilo, cloruro de polivinilo, cloruro de polietileno y polímero de cloroetileno. Su identificación CAS es 9002-86-2[37], **tabla 2.1.2.**

2.2 Equipo a utilizar

Para efectuar las reacciones de esta investigación se utilizó un sistema de reacción el cual consta de un reactor de la marca PARR modelo 5100, sistema de enfriamiento para el sistema de agitación del reactor, un control de temperatura y agitación modelo PARR 4835 controller, y una chaqueta de calentamiento, **figura 2.2.1**.



Figura 2.2.1. Sistema de reacción utilizado en la investigación.

Para realizar las simulaciones de las reacciones de esterificación del blanco y de la glicólisis se utilizó el software de simulación ASPEN Plus V10, instalado en una laptop con hardware de buenas características, para poder llevar a cabo las simulaciones sin ninguna dificultad.

2.3 Diseño de experimentos

El balance de materia se llevó a cabo de 2 formas, a nivel laboratorio y en el simulador aspen plus. Para nivel de laboratorio se llevaron a cabo las reacciones de esterificación del ácido tereftálico (TPA) y el etilenglicol (EG) y reacciones de glicolisis (despolimerización del PET con un exceso de etilenglicol). Para cada tipo de reacción se realizó una reacción tipo blanco, en donde solo se hizo reaccionar los reactivos involucrados. Para poder estudiar los efectos del contaminante PVC en cada tipo de reacción estudiada, se adicionó cierta concentración de PVC, para observar la cantidad de HCl formada en el condensado y en el producto, así como verificar si el producto sufrió algún cambio físico, ocasionado por la adición de un agente ajeno a los reactivos típicos de la reacción. En la **tabla 2.3.1.** se muestra, el tipo de reacción, cantidad de contaminante y el número de repeticiones de las reacciones:

Tabla 2.3.1. Reacciones, cantidad de contaminantes y repeticiones.

Tipo de reacción	Observaciones	No. De repeticiones
Esterificación	Blanco	1
Esterificación	3.135 gr de PVC	1
Esterificación	7.720 gr de PVC	3
Esterificación	20.8648 gr de PVC	1
Glicolisis	Blanco	1
Glicolisis	3.135 gr de PVC	1

Las simulaciones se realizaron para las reacciones tipo blanco en donde solo se utilizó los reactivos característicos de cada tipo de reacción, **tabla 2.3.2.** El modelo termodinámico utilizado en ambas reacciones fue el NRTL, debido a que los compuestos utilizados fueron polares. Para simular la reacción de la manera más real, se utilizó el reactor RBATCH, ya que este módulo requiere de datos cinéticos, mientras que los otros módulos de reactores uno puede suponer la conversión, lo que hace más real las simulaciones.

Tabla 2.3.2. Simulaciones efectuadas en la investigación.

Tipo de reacción	Observaciones	No. De repeticiones
Esterificación	Blanco	Hasta encontrar los datos más acordes a los obtenidos en el laboratorio
Glicólisis	Blanco	Hasta encontrar los datos más acordes a los obtenidos en el laboratorio

2.4 Reacciones en el laboratorio.

2.4.1 Reacciones de esterificación.

Para la investigación se realizaron reacciones de esterificación. Se realizó una reacción tipo blanco, donde solo se utilizó los reactivos típicos de esta reacción, los cuales son ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG). Para el estudio de las reacciones con contaminante se adicionó PVC. Las cantidades en masa de los reactivos para cada una de las reacciones fueron las que se muestran en la **tabla 2.4.1.1**:

Tabla 2.4.1.1 Cantidad de reactivos y contaminantes.

	Reacción tipo blanco	Reacción 1	Reacción 2	Reacción 3
Etilenglicol EG (gr)	401.76	401.76	401.76	401.76
Ácido Tereftálico (gr)	532	532	532	532
PVC (gr)	0	3.135	7.72	20.8648
Masa total (gr)	933.76	936.895	941.48	954.6248

El procedimiento que se siguió fue el siguiente: se pesaron los reactivos, se agregaron los reactivos en el reactor, posteriormente se armó el sistema de reacción. Los sistemas utilizados en la reacción de esterificación fueron 2, con el primero se efectuaron todas las reacciones y el segundo se utilizó para repetir la reacción con contaminante no. 2 con 7.72 gr de PVC. El sistema de reacción de esterificación no.1, sin condensador a la salida de la corriente de vapores,

consistió en: 1) sistema de control de temperatura y agitación, 2) chaqueta de calentamiento, 3) sistema de agitación del reactor, 4) sistema de enfriamiento del sistema de agitación, 5) sistema de condensación de vapores, 6) desfogue de emergencia y 7) manómetro para monitorear presión, **figura 2.4.1.1**.

Sistema de reacción de esterificación no.2, el cual contó con un condensador a la salida de la corriente de vapores, consistió en: 1) sistema de control de temperatura y agitación, 2) chaqueta de calentamiento, 3) sistema de agitación del reactor, 4) sistema de enfriamiento del sistema de agitación, 5) sistema de condensación de vapores, 6) desfogue de emergencia y 7) manómetro para monitorear presión, **figura 2.4.1.2**. Este sistema tuvo un condensador enfriado con agua fría, lo que permitió que los vapores de la reacción fueran más fáciles de condensar y con esto recuperar la mayor cantidad de vapores.



Figura 2.4.1.1. Sistema de reacción de esterificación no.1, sin condensador.

Posteriormente se encendió la chaqueta de calentamiento y el sistema de agitación, para llevar el sistema a la temperatura de reacción y mantener homogéneo el sistema de reacción, la temperatura de reacción fue de 220°C a 230°C, para alcanzar dicha temperatura se utilizó una

rampa de temperatura de 2.2 a 2.3 °C/min, **figura 2.4.1.3**. Una vez que se alcanzó la temperatura de reacción se mantuvo la temperatura en el rango establecido, durante las 3 horas de reacción, en cuanto a la presión esta se mantuvo controlada en el rango de 40 a 65 psi, sin que excediera la presión máxima, **figura 2.4.1.4**, para esto se estuvo desfogando los vapores del agua formada durante la reacción, a partir de transcurridos los 25 a 40 min de reacción.



Figura 2.4.1.2. Sistema de reacción de esterificación no.2, con condensador.

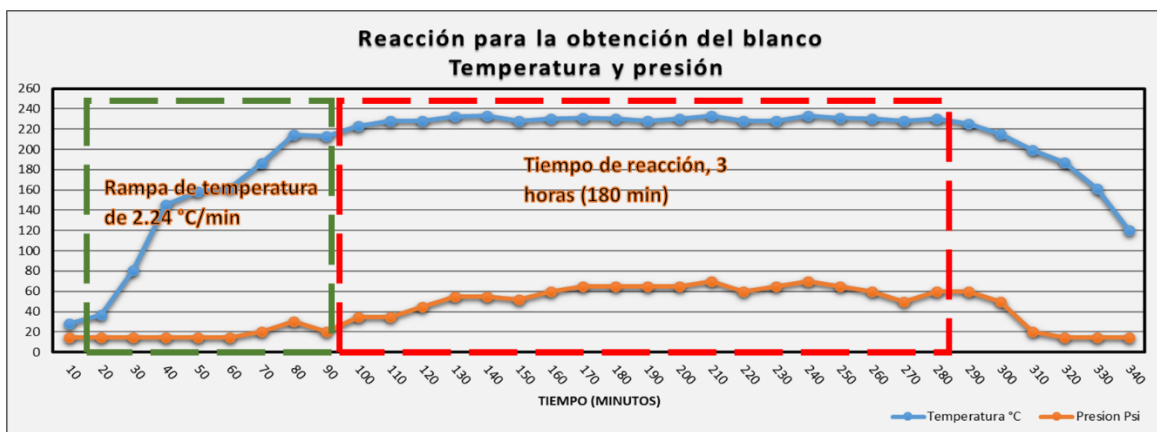


Figura 2.4.1.3. Comportamiento de temperatura y presión de la reacción de esterificación del blanco.

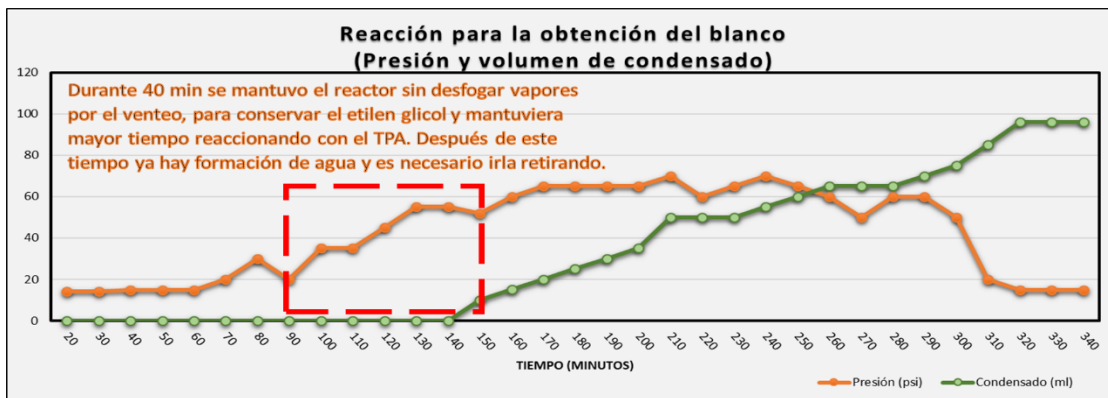


Figura 2.4.1.4. Comportamiento del volumen del condensado y presión de la reacción de esterificación del blanco.

Una vez terminado el tiempo de la reacción se apagó la chaqueta de calentamiento para comenzar a enfriar el sistema, durante este proceso el sistema de agitación se mantuvo encendido. Una vez que el sistema se enfrió, se destapó el reactor para retirar el producto. Se realizó la toma de peso del producto y medición del volumen de condensado obtenido, para realizar el balance de materia correspondiente. Posteriormente se almacenaron las muestras para su caracterización, **figura 2.4.1.5.**

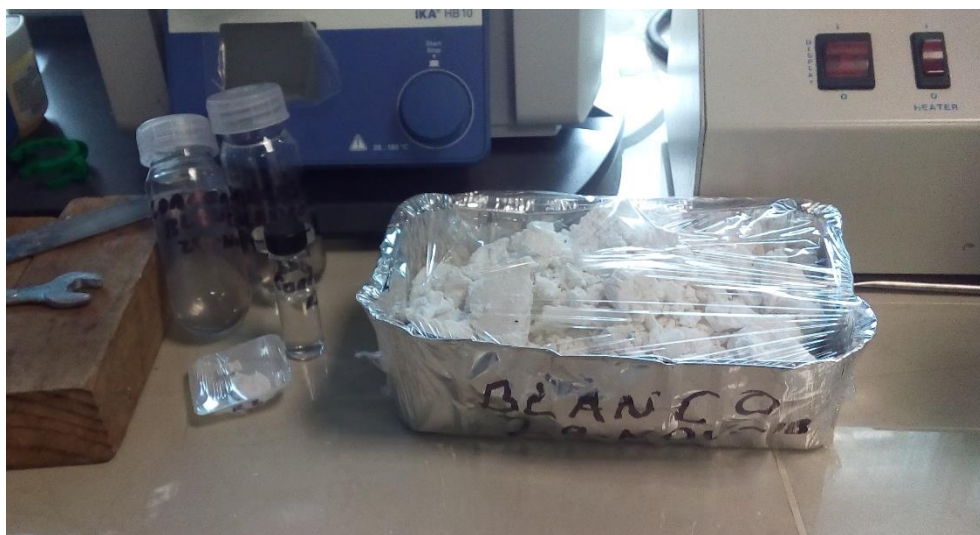


Figura 2.4.1.5. Muestras de condensado y producto de la reacción del blanco.

2.4.2 Reacciones de glicólisis.

Se realizaron 2 reacciones de glicólisis, una como blanco de la reacción y otra con una cantidad de PVC como contaminante. Para la reacción blanco se utilizó solo los reactivos involucrados en este tipo de reacción, PET de post consumo y etilenglicol (EG). Para el estudio de las reacciones con contaminante se adicionó PVC. Las cantidades en masa de los reactivos para cada una de las reacciones fueron las que se muestran en la **tabla 2.4.2.1**. Para la reacción de glicólisis tipo blanco se llevó a cabo de la siguiente forma: se preparó la muestra de PET de post-consumo, para lo cual se eligió muestras de bebidas gaseosas, las cuales se lavaron y retiró el pegamento de las etiquetas, **figura 2.4.2.1**. Luego se recortaron en pedazos de aproximadamente 3x3 mm o 4x4 mm, **figura 2.4.2.2**, algo similar a lo realizado por Morales 2010, [35], sin embargo, en esa investigación se utilizó tamaño de partícula de 10 x 10 mm, mientras que otros autores como Goje 2003[42], sugieren que los tamaños de partículas sean lo más pequeño posibles y mencionan tamaños micrométricos. Se mezclaron los reactivos en el reactor y se armó el sistema de reacción, el cual consistió en el reactor PARR con sus accesorios.

Tabla 2.4.2.1. Cantidad de reactivos y contaminantes de la glicólisis.

	Reacción tipo blanco	Reacción 1
Etilenglicol, EG (gr)	401.76	401.76
Poli(etilentereftalato), PET (gr)	532	532
PVC (gr)	0	7.72
Masa total (gr)	933.76	941.48

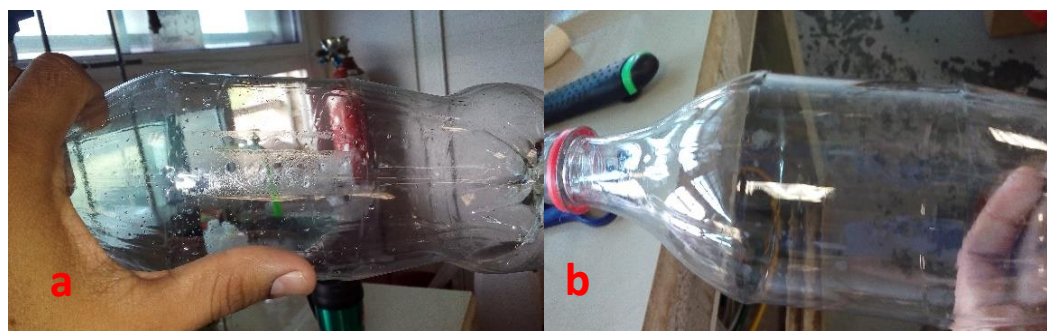


Figura 2.4.2.1. Limpieza del pegamento de las botellas de refresco, a) botella con pegamento, b) botella libre de residuos.

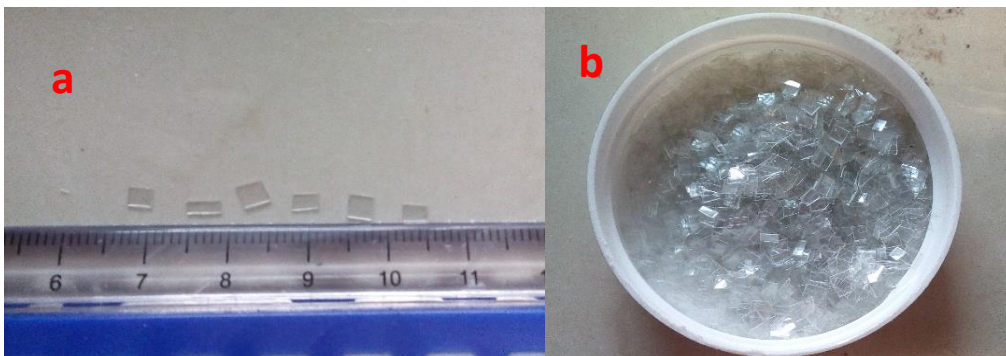


Figura 2.4.2.2. a) Pedazos de PET de post-consumo con medida de 3x3mm a 4x4 mm, b) muestra de PET de post-consumo.

Posteriormente se encendió la chaqueta de calentamiento y el sistema de agitación, para llevar el sistema a la temperatura de reacción y mantener agitado los reactivos, la temperatura de reacción fue de 190°C a 230°C, para alcanzar dicha temperatura se utilizó una rampa de temperatura de 2.2 a 2.3 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se mantuvo durante 2 horas, se suspendió la reacción para destapar el reactor y verificar la reducción de tamaño de las hojuelas de PET, observando disminución de aproximadamente de 1x1 mm cada que se destapó el reactor y el etilenglicol fue tomando coloración blanca, **figura 2.4.2.3.** Después de observar el PET, se cerró el reactor y se volvió a alcanzar la temperatura de reacción con la misma rampa de temperatura.



Figura 2.4.2.3. a) hojuelas de PET, con disminución de tamaño, b) etilenglicol y PET, de la primera etapa de reacción.

Se repitió esto 4 veces, en la última ocasión se dejó 2.5 horas de reacción. Al destapar el reactor se observó un consumo total del PET, se obtuvo un líquido color amarillo. En total se tuvo el sistema a las condiciones de reacción 8.5 horas. Para separar el producto del etilenglicol, se llevó a cabo una cristalización, **figura 2.4.2.4**, se filtró 2 veces con papel filtro y posteriormente el producto sólido se centrifugó para poder separar el remante de etilenglicol. Una vez realizado lo anterior se separó la muestra de monómero BHET para su caracterización. Además, también se almacenó el sobrante de etilenglicol de la reacción, para su posterior toma de pH.

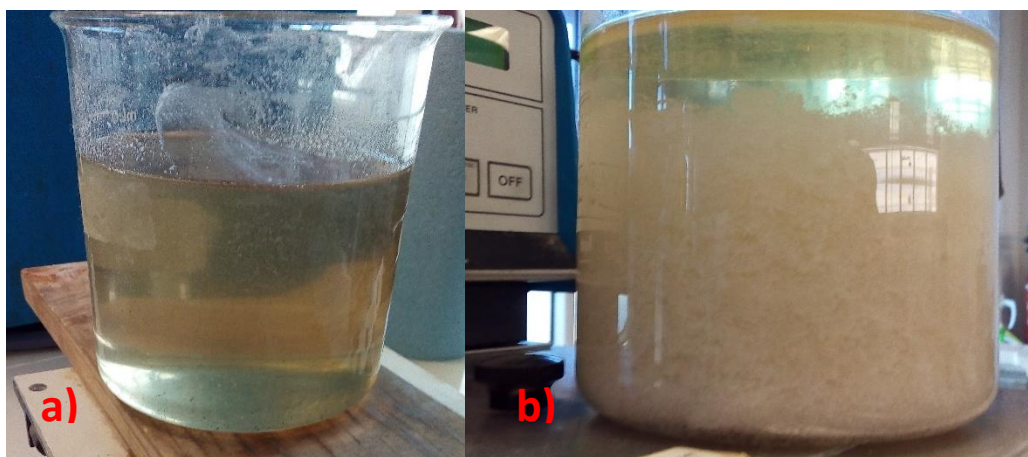


Figura 2.4.2.4. a) producto final de la reacción. b) separación de fases.

Para la reacción con contaminante se utilizó condiciones de operación semejantes a las de la reacción tipo blanco. Se utilizó 7.72 gr de PVC como contaminante, no se utilizó catalizador alguno. Sin embargo, al realizar la primera inspección física de la degradación del PET, solo se observó un líquido café oscuro, un material sobrenadante color negro y no se tuvo presencia de PET. Se separó el monómero utilizando cristalización, filtrado y centrifugado. Posteriormente las muestras se almacenaron para su análisis.

2.5 Caracterizaciones y análisis fisicoquímicos.

2.5.1 Espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier

Se utilizó la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier para analizar los productos de las reacciones de esterificación y glicolisis, y corroborar la formación del monómero BHET. Además, se realizaron análisis por este método a todos los reactivos utilizados, para corroborar que efectivamente fuesen los reactivos involucrados en las reacciones estudiadas en esta investigación. También se realizó FTIR al PVC utilizado como contaminante. El equipo utilizado fue de la marca PerkinElmer, modelo Spectrum 100, **figura 2.5.1.1**, se utilizó accesorio de ATR de diamante y un barrido de 12. Para procesar los datos y realizar los gráficos, se utilizó el software OriginPro 8 SR0.

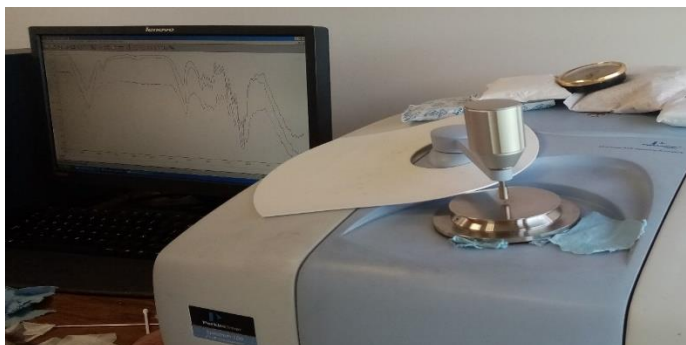


Figura 2.5.1.1. FTIR marca PerkinElmer, spectrum 100.

2.5.2 Análisis térmico simultaneo DSC/TGA

Para los análisis térmicos simultáneos DSC/TGA se utilizó el equipo de la marca TA instruments modelo SDT Q600, **figura 2.5.2.1**. Los análisis con este equipo, se les realizaron a los productos de las reacciones de esterificación, tanto a la parte superior del producto del reactor como al fondo. En total fueron 8 análisis, 2 por reacción. Además, se le corrió este análisis a la muestra de PVC utilizado como contaminante, para cuantificar la pérdida de peso de este material y poder estudiar su comportamiento en cuanto a la formación de HCl al estar junto con los reactivos de la reacción de esterificación. El porta muestra utilizado para el análisis fue de Platino, las condiciones de operación fueron: rango de peso de la muestra 10 a 15 mg, flujo de N₂ de 100 ml/min, rampa de calentamiento de 10 °C/min y el rango de temperatura de análisis fue de 28° a 700°C. El software para procesar los datos fue el TA Universal Analysis 2000, versión 4.5-A, software de la misma compañía del equipo utilizado.

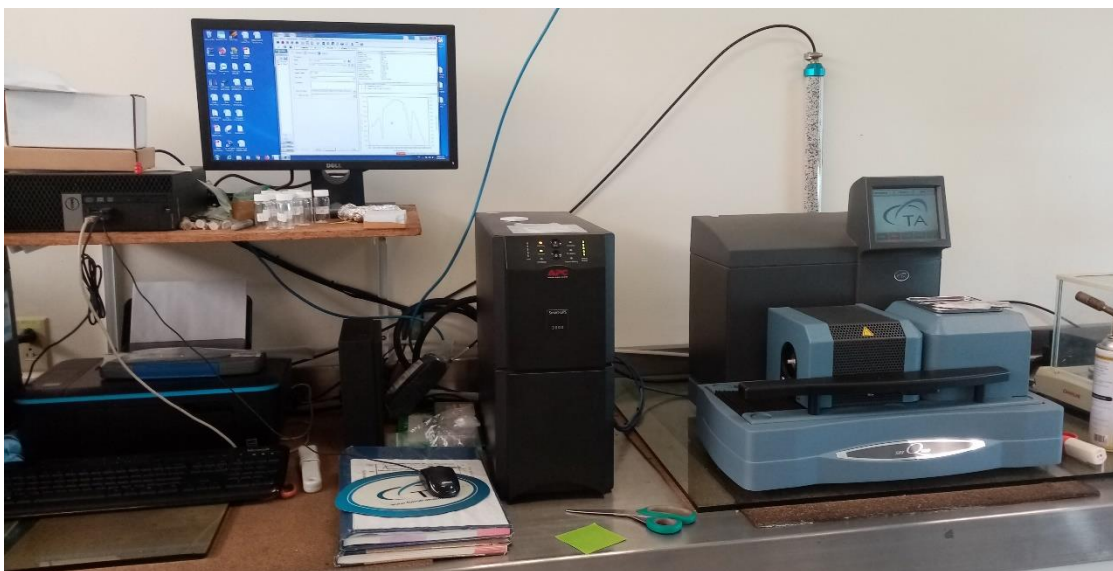


Figura 2.5.2.1. Equipo para análisis térmicos, simultaneo DSC/TGA.

2.5.3 Determinación de pH y conductividad eléctrica en condensados de la reacción de esterificación

A los condensados de las reacciones de esterificación se les determinó el valor del pH, con la finalidad de obtener información del incremento en la concentración de compuestos ácidos,

con respecto a las diferentes concentraciones de HCl formado por las diferentes cantidades de PVC usado como contaminante. El equipo utilizado fue el pHmetro de la marca Thermo scientific, Orion 4-Star Benchtop pH/Conductivity Meter. **figura 2.5.3.1.** Para la toma de pH de las muestras, se filtró cada una de las muestras, se verifico que estuviera calibrado antes de realizar las mediciones, y posteriormente se tomó el pH. Para cada una de las muestras se tomó el pH y conductividad eléctrica 3 veces, para posteriormente sacar un valor promedio. Las unidades en que fueron tomados los valores de conductividad eléctrica fue mV.

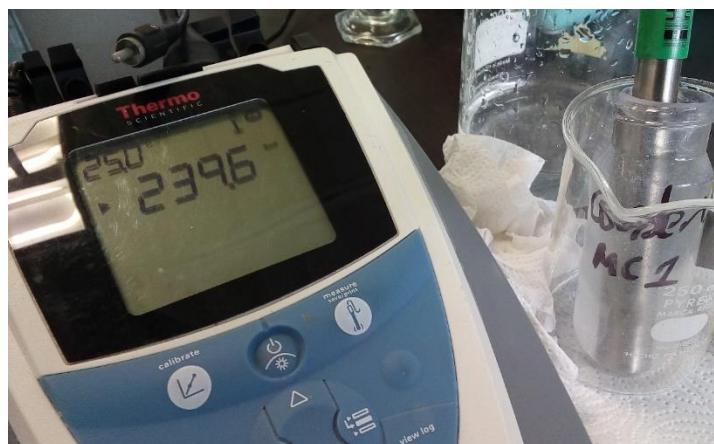


Figura 2.5.3.1. pHmetro, marca Thermo scientific.

2.5.4 Método de Mohr para determinación de Cloruros

Se utilizó el método de Mohr para determinar contenido de Cloro en el condensado de la reacción de esterificación, el cual fue producto de la descomposición del PVC utilizado como contaminante en las reacciones. Los reactivos utilizados para este método fueron los siguiente: Indicador Cromato de potasio K_2CrO_4 al 5%, bicarbonato de sodio 0.5 N para ajustar el pH al rango de 7 a 10 y Nitrato de Plata ($AgNO_3$) 0.01 N. Las soluciones se prepararon con reactivos nuevos, **tabla 2.5.4.1.** Los materiales utilizados fueron soporte, bureta de 25 ml, pinzas sujetadoras de bureta, papel aluminio para tapar la bureta y evitar que la solución de $AgNO_3$ se expusiera a la iluminación, frascos color ámbar para almacenar las soluciones preparadas, matraces aforados para preparación de soluciones y pH metro para medir y ajustar el pH de las muestras. El equipo de titulación quedó armado de la siguiente forma, **figura 2.5.4.1:**

Tabla 2.5.4.1. Reactivos utilizados en el método de Mohr.

Reactivo	Marca	Pureza
Nitrato de plata	AnalaR NORMAPUR	98%
Cromato de potasio	Analytyka	99%
Bicarbonato de sodio	Analytyka	99%
Agua destilada	Fermont	100%



Figura 2.5.4.1. Equipo para titulación, por el método de Mohr.

Las muestras fueron filtradas para eliminar impurezas de las reacciones, ya que en los condensados se observó trazas de producto, **figura 2.5.4.2.**

Se tomó 10 ml de muestra de condensado y diluyó a 100 ml, posteriormente se tomó el pH y se ajustó a valores entre 7 y 10, se adicionó 8 gotas de la solución indicadora K_2CrO_4 al 5%, posteriormente se tituló con $AgNO_3$ 0.01 N hasta obtener un vire color rojo ladrillo, **figura 2.5.4.3.** Se tomó la lectura de mililitros gastados y se realizaron los cálculos correspondientes. Para cada una de las muestras el análisis se repitió 3 veces, para obtener un valor promedio.

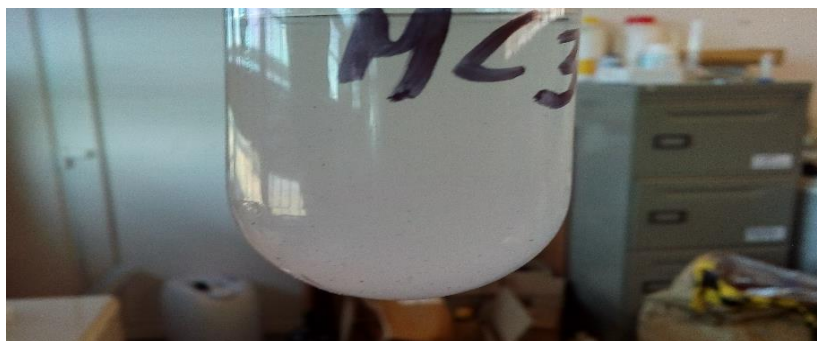


Figura 2.5.4.2. Condensado con presencia de materiales sólidos.



Figura 2.5.4.3. Vire color rojo ladrillo al terminar la titulación.

2.5.5 Método de Mohr para determinación de cloro en sólidos

Se utilizó el método de Mohr modificado para determinar contenido de cloro en muestras sólidas, las determinaciones de cloro se realizaron en muestras del producto con la finalidad de determinar trazas o restos de cloro que hubieran quedado atrapados en el producto de la reacción de esterificación. Se analizaron 6 muestras en total de las 3 reacciones con contaminante, por reacción fueron 2, la muestra superior y del fondo del reactor. Para cada análisis se tomó pequeñas porciones de muestra de varios puntos para que la muestra fuera más representativa.

Los materiales y reactivos utilizados para este método fueron los mismos utilizados en el método de Mohr para análisis de los condensados. La técnica de análisis fue la siguiente: se pesó 0.5 gr de muestra del producto BHET de diferentes puntos para que la muestra fuera más representativa, se diluyó la muestra poco a poco con 100 ml de agua, de la solución anterior se tomó 20 ml de muestra y se colocó en un matraz Erlenmeyer, posteriormente se le adicionó 20 ml de agua destilada, se le tomó el pH a la muestra y se ajustó al rango de pH de 7 a 10 usando solución de bicarbonato de sodio, se adicionó 8 gotas de indicador de cromato de potasio al 5%, tituló con nitrato de plata 0.01N hasta obtener un vire color rojo ladrillo, finalmente se tomó el dato del volumen gastado y se realizó el cálculo del contenido de cloro en la muestra. Los análisis se repitieron 3 veces para cada una de las muestras.

2.6 Simulación de procesos en ASPEN Plus V10.

Para realizar las simulaciones de las reacciones químicas tipo blanco (sin contaminante PVC) de la esterificación y glicolisis, se utilizó el simulador ASPEN Plus versión 10.

2.6.1 Simulación de la reacción de esterificación del blanco

Para llevar a cabo la simulación de la reacción de esterificación, lo más cercano a la operación de laboratorio, se utilizó el módulo de reactor RBATCH, se eligió el modelo termodinámico NRTL-RK al ser en su mayoría de los reactivos utilizados polares y a la formación de vapores durante la reacción. El diagrama de flujo para esta simulación consistió en un reactor RBatch y un condensador para condensar los vapores, **figura 2.6.1.1**. En cuanto a las condiciones de operación, la temperatura se introdujo en forma de perfil de temperatura con respecto al tiempo, la presión se introdujo de igual forma, esos datos fueron los mismos obtenidos en el laboratorio al efectuar las reacciones, **figura 2.6.1.2**. Los datos cinéticos utilizados que requiere el simulador fueron obtenidos de varias fuentes, la energía de activación que se utilizó de 24 kcal/mol, esta fue sugerida por el manual de polímeros de ASPEN Plus [20], el factor de frecuencia fue de 4.5716×10^9 obtenido de Yamada [17].

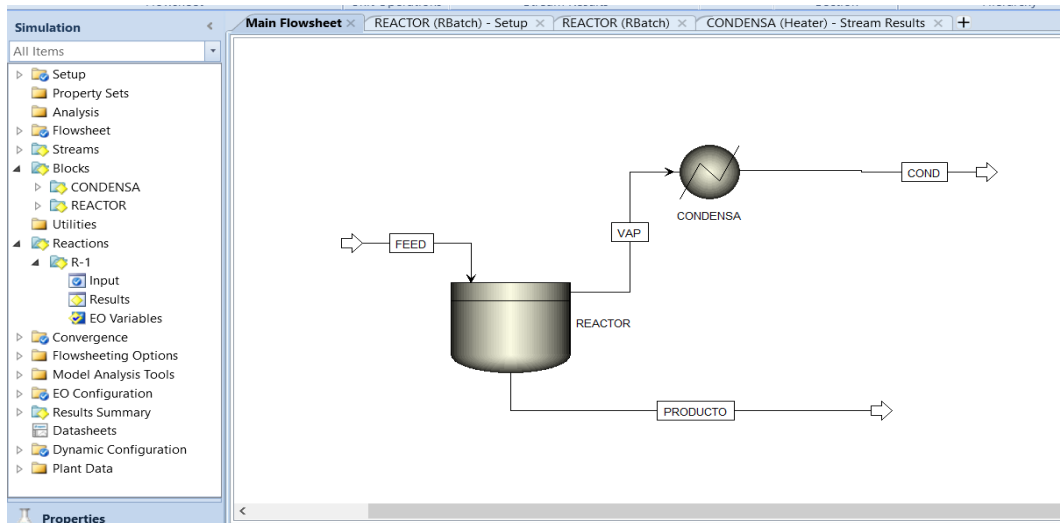


Figura 2.6.1.1. Diagrama de flujo de la reacción de esterificación.

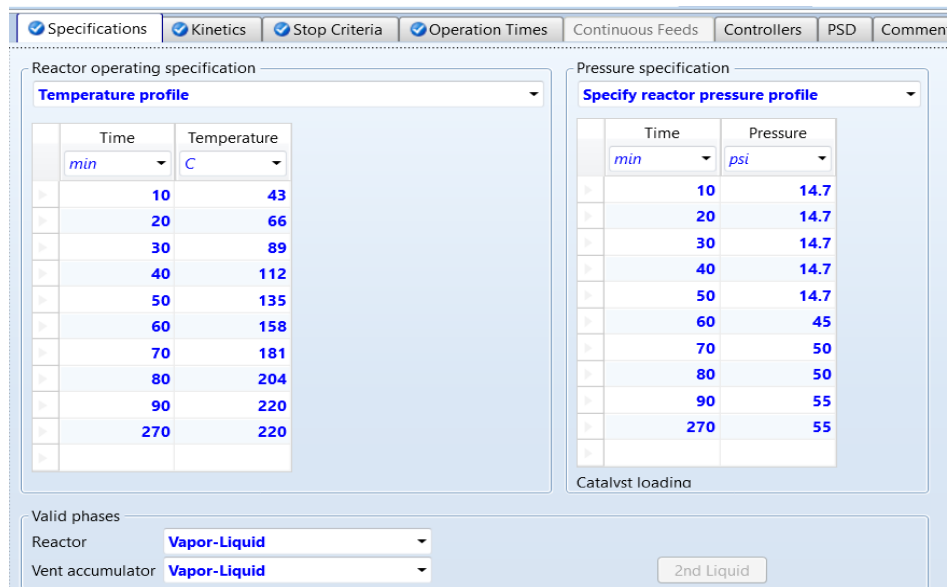


Figura 2.6.1.2. Perfil de temperatura y presión utilizados en el simulador.

2.6.2 Simulación de la reacción de glicólisis del blanco

Para realizar la simulación de la reacción de glicólisis, se tuvo las siguientes consideraciones: se eligió el modelo termodinámico NRTL-RK al ser en su mayoría de los reactivos utilizados polares y a la formación de vapores durante la reacción. El diagrama de flujo para esta simulación consistió en un reactor RBatch solamente, con su corriente de entrada y salida,

figura 2.6.2.1. Para capturar las condiciones de operación, se tuvo que realizar en forma de perfil de temperatura y presión, de forma similar a la utilizada en la simulación de la reacción de esterificación. Los datos cinéticos utilizado que requiere el simulador fueron obtenidos de varias fuentes, la energía de activación que se utilizó de 24 kcal/mol, esta fue sugerida por el manual de polímeros de ASPEN Plus [20] y utilizar para la operación de glicólisis también.

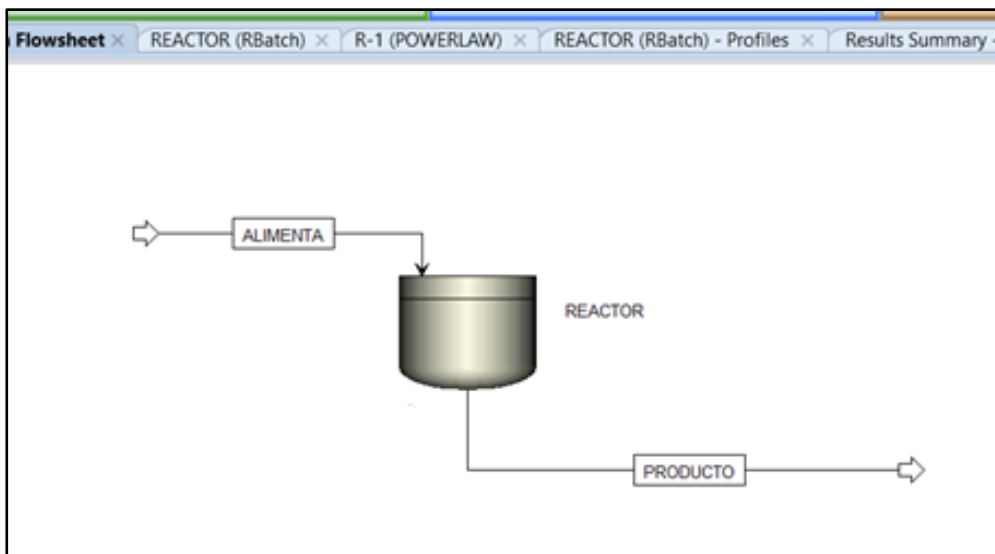


Figura 2.6.2.1. Diagrama de flujo de la reacción de glicólisis.

3. Resultados y discusión

3.1 Productos de la reacción de esterificación.

Se efectuaron 4 reacciones de esterificación, 1 reacción tipo blanco, en donde solo se utilizaron los reactivos etilenglicol (EG) y ácido tereftálico (TPA) y 3 reacciones en donde además de utilizar los reactivos antes mencionados se adicionaron diferentes concentraciones de PVC. Posterior a la reacción se cuantificó tanto los productos (BHET) como el condensado (agua y trazas de etilenglicol) para realizar el balance de materia correspondiente. Al producto se le realizó una inspección física para observar los efectos del contaminante, se caracterizó por medio de FTIR y DSC-TGA, y se determinó contenido de cloruros por medio del método de Mohr modificado para muestras sólidas. Al condensado se le determinó el pH y contenido de cloruros, este último para cuantificar la cantidad de cloro ocasionada por el PVC utilizado como contaminante en las reacciones.

El cuanto al balance de materia se obtuvieron los resultados de la **tabla 3.1.1**, el balance se reporta en gramos. En esta tabla se muestra que hay diferencias entre el balance de masa total y el final, esto ocasionado por la ligera pérdida de vapores por los empaques del reactor. Sin embargo, esta pérdida no afectó la cuantificación de cloro.

Tabla 3.1.1. Balance de materia de las reacciones de esterificación.

Compuestos	Blanco				Con 3.135 gr de PVC como contaminante			
	Reactivos (gr)	Productos (gr)	Diferencia en gr	Diferencia en %	Reactivos (gr)	Productos (gr)	Diferencia en gr	Diferencia en %
Etilen Glicol EG (gr)	401.76	0	-41.56	4.45082248	401.76	0	-20.695	2.20889214
Acido Tereftalico (gr)	532	0			532	0		
PVC (gr)	0	0			3.135	0		
Producto BHET (gr)	0	796.2			0	823.2		
Condensado (gr)*	0	96			0	93		
Total de masa (gr)	933.76	892.2			936.895	916.2		
Compuestos	Con 7.72 gr de PVC como contaminante				Con 20.8648 gr de PVC como contaminante			
	Reactivos (gr)	Productos (gr)	Diferencia en gr	Diferencia en %	Reactivos (gr)	Productos (gr)	Diferencia en gr	Diferencia en %
Etilen Glicol EG (gr)	401.76	0	-26.28	2.79134979	401.76	0	-24.8248	2.60047717
Acido Tereftalico (gr)	532	0			532	0		
PVC (gr)	7.72	0			20.8648	0		
Producto BHET (gr)	0	819.2				812.8		
Condensado (gr)*	0	96				117		
Total de masa (gr)	941.48	915.2			954.6248	929.8		

El producto obtenido de la reacción tipo blanco, tuvo un aspecto sólido, color blanco, de ligero aroma a etilenglicol, características correspondientes al BHET. Los productos obtenidos de las reacciones de esterificación con contaminante se pudo apreciar puntos negros de PVC carbonizado en el producto, la presencia de éstos puntos estuvo acorde a la concentración de PVC utilizado como contaminante. En la **figura 3.1.1**, se muestra el aspecto de cada uno de los productos de la reacción de esterificación: a) producto de la reacción blanco, b) producto de la reacción con 3.135 gr de PVC, c) producto de la reacción con 7.72 gr de PVC y d) producto de la reacción con 20.8648 gr de PVC.

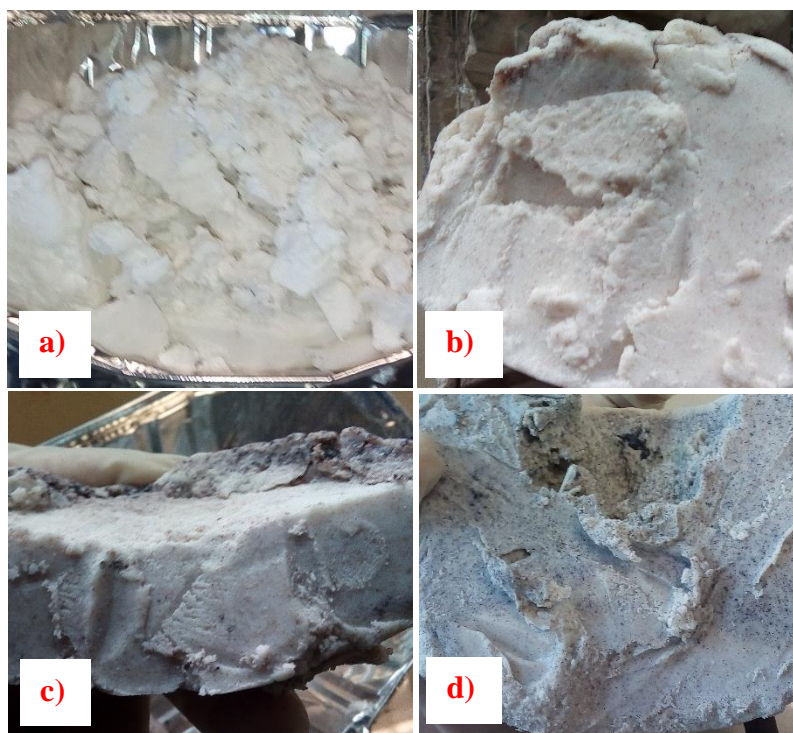


Figura 3.1.1. Inspección física de los productos de las esterificaciones.

En la **tabla 3.1.1** se reporta la cantidad en masa de los condensados obtenidos en cada una de las reacciones. El aspecto físico del condensado de la reacción tipo blanco fue de aspecto cristalino y con ligero color a etilenglicol, los condensados de las otras reacciones tuvieron aspecto turbio y con olor a hidrocarburo.

3.2 Productos de la reacción de glicólisis.

Para el estudio de los efectos del PVC en las reacciones de glicólisis, se efectuaron 2 reacciones, una de ellas fue tipo blanco donde solo se utilizaron los reactivos de dicha reacción (etilenglicol y PET) y la segunda reacción incluyó 3.135 gr de PVC como contaminante. El producto de la primera reacción al finalizar y destapar el reactor fue un líquido amarillo claro, no se observó trazas de PET, por lo que reaccionó todo el PET. Para separar la parte sólida (BHET) del etilenglicol remanente, se efectuó una cristalización, **figura 3.2.1**, posteriormente al sólido obtenido se le centrifugó para la eliminación de etilenglicol remanente y caracterizarlo por FTIR. La técnica de cristalización es muy utilizada para separación de los productos de las reacciones de glicólisis, esta también fue utilizada en investigaciones similares, siendo una de ellas utilizadas por Herrera y Estrada en el 2012, en la investigación llamada "Depolimerización de botellas de poli(tereftalato de etileno) (PET) post-consumo mediante glicólisis. I. Efecto del catalizador y tipo de glicol", [43]

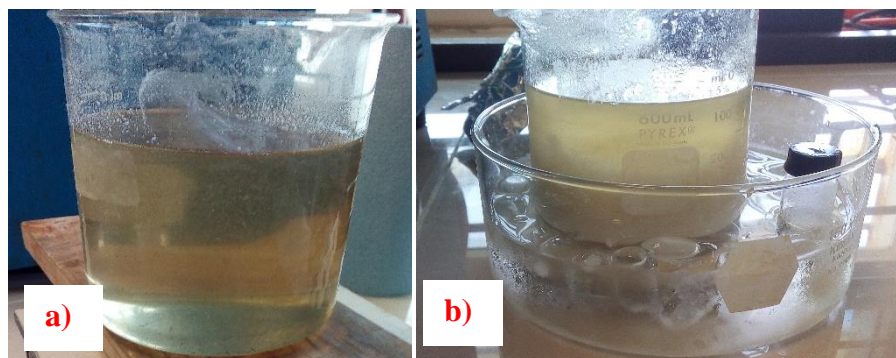


Figura 3.2.1. a) productos de la reacción de glicólisis. b) Cristalización de los productos.

En la segunda reacción se obtuvo un líquido color café y un sobrenadante color negro, **figura 3.2.2**. Se retiró el sobrenadante para realizar su caracterización correspondiente. Al líquido se le realizó una cristalización para separar la parte sólida (BHET) y posteriormente al sólido se le centrifugó para eliminar trazas de etilenglicol y efectuar su caracterización.



Figura 3.2.2. a) Producto de la reacción de glicólisis, con contaminante.
b) Material sobrenadante, de aspecto a carbón.

3.3 Determinación de pH y conductividad eléctrica en condensados de la reacción de esterificación y etilenglicol remanente de la glicólisis.

A los condensados de todas las reacciones de esterificación se les realizó el análisis de pH, para identificar la posible formación de compuestos ácidos, como el HCl, resultado de la descomposición térmica del PVC. En la **tabla 3.3.1**, se muestran los resultados de las mediciones de pH y conductividad eléctrica de los condensados de las reacciones de esterificación. En esta tabla se observa que a medida que se incrementó la concentración de PVC, se obtuvieron condensados más ácidos, y con esto se corroboró la formación del compuesto ácido de la descomposición del PVC, en este caso HCl.

El pH es un parámetro tomado a las aguas de procesos obtenidas en plantas industriales, y es una medida para tomar acción para evitar corrosión de los equipos de procesos. El pH óptimo dado por HCl en aguas para los equipos de procesos debe estar en el rango de 4.5 a 6, ya que en este rango, se asegura que el impacto a la corrosión de los materiales con los que están hechos los equipos de proceso (reactores, condensadores, bombas, entre otros equipos), será mínimo, en específico el acero al carbón, esto de acuerdo con los estudios de la cia. Baker Hughes en su manual Crude Unit Technology [44]. En la **figura 3.3.1** se muestra el grado de corrosión del acero al carbón ocasionado por el pH originado por HCl, en acero al carbón.

Tabla 3.3.1. Resultados de mediciones de pH y conductividad eléctrica.

Mediciones	Blanco		Con 3.135 gr de PVC como contaminante	
	pH	mV	pH	mV
1	3.92	175.2	3.33	213.8
2	3.96	174.8	3.23	214.7
3	3.86	175.4	3.36	214.4
Promedio	3.91	175.1	3.31	214.3
	Con 7.72 gr de PVC como contaminante		Con 20.8648 gr de PVC como contaminante	
	pH	mV	pH	mV
1	3.05	222.5	2.69	238.8
1	3.01	222.2	2.76	239.8
1	3.09	222.8	2.71	239.4
Promedio	3.05	222.5	2.72	239.3

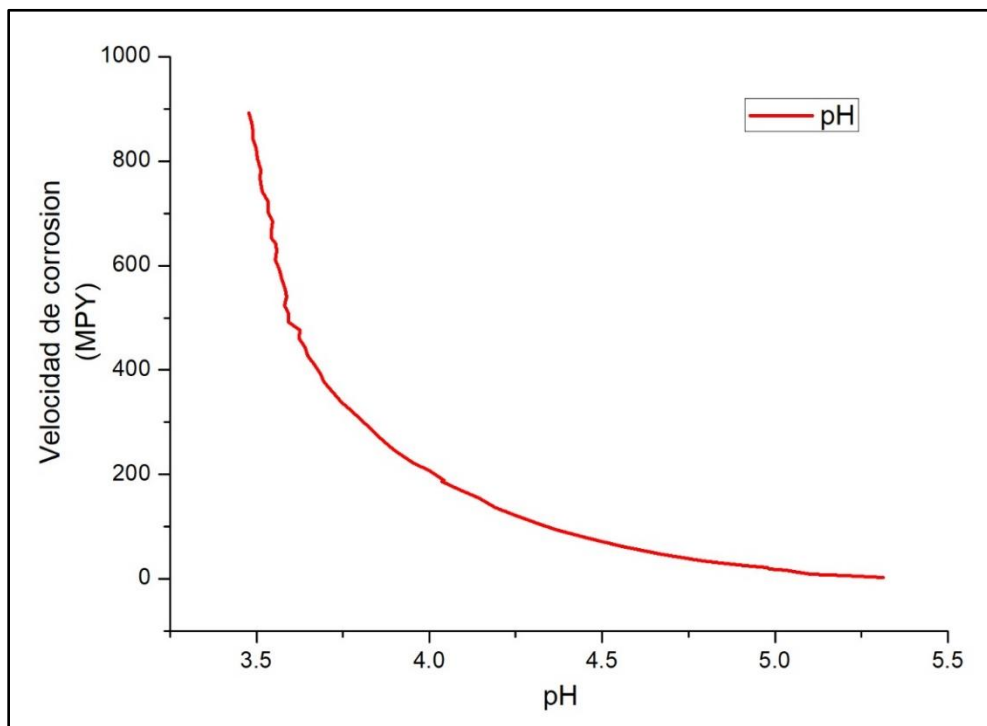


Figura 3.3.1. Velocidades de corrosión de HCl Vs pH para acero al carbón [44]

En la reacción de glicólisis con contaminante se obtuvo etilenglicol remanente, al cual se le analizó el pH realizando 3 repeticiones para este análisis, obteniendo valores de pH muy ácidos, por la generación de HCl al efectuarse también en el reactor la reacción de deshidrocloración del PVC. El pH promedio fue de 2.04, **tabla 3.3.2**, el cual es muy perjudicial para materiales de acero al carbón de los equipos de proceso de alguna planta industrial.

Tabla 3.3.2. Valores de pHs del remante de la glicólisis.

No. De muestra	pH
1	1.99
2	2.10
3	2.05
Promedio	2.04

3.4 Balance de materia de Cloruros en las reacciones de esterificación.

Se aplicó el método de Mohr para la determinación de cloruros originados por la formación de HCl de las reacciones de deshidrocloración (descomposición térmica del PVC), en los condensados. En los productos de las reacciones de esterificación, se les realizó el análisis de cloruros por el método de Mohr modificado para muestras sólidas. Los resultados de cloruros en los condensados se muestran en la **tabla 3.4.1**, y los obtenidos en los productos se muestran en la **tabla 3.4.2**, en ambas tablas se muestra los promedios de cloruros, para cada uno de los análisis se realizó 3 repeticiones. En investigaciones sobre estudios de degradación térmica se han utilizado métodos de cuantificación de cloruros por medio de titulación, Troitskii y colaboradores en 1997 [45] utilizaron el método de Volhar, el cual tiene un principio similar al método de Mohr. El resultado de pérdida de peso del PVC utilizado como contaminante en esta investigación fue de 1.118% a la temperatura máxima de trabajo de las reacciones de esterificación y glicólisis (218-230°C), esta pérdida de peso es proporcional a la formación de HCl en la reacción de descomposición del PVC conocida como deshidrocloración. Con el resultado de pérdida de peso se calculó la cantidad de cloro que se debería formar a la

temperatura de trabajo de cada una de las reacciones, posteriormente se comparó con las concentraciones de cloruros obtenidas por medio del método de Mohr en los condensados y productos de cada una de las reacciones, y se observó que las variaciones fueron mínimas, que estuvieron de forma proporcional a la concentración de PVC utilizada como contaminante, **tabla 3.4.3**. Por lo que el balance de materia de contenido de cloruros estuvo acorde con los resultados de descomposición del PVC obtenida con el TGA.

Tabla 3.4.1. Resultado de análisis de cloruros en los condensados.

Mediciones	Cloruros obtenidos de las reacciones con contaminante PVC			
	Blanco mg/litro	Con 3.135 gr mg/litro	Con 7.72 gr mg/litro	Con 20.8648 gr mg/litro
Muestra 1	0	35.45	99.26	248.15
Muestra 2	3.545	38.995	95.715	237.515
Muestra 3	0	42.54	92.17	233.97
Promedio	1.18	39.00	95.72	239.88

Tabla 3.4.2. Resultado de análisis cloruros en el producto.

Mediciones	Cloruros obtenidos de las reacciones con contaminante PVC			
	Blanco mg/litro	Con 3.135 gr mg/litro	Con 7.72 gr mg/litro	Con 20.8648 gr mg/litro
Muestra 1	3.545	0	10.635	10.635
Muestra 2	0	0	3.545	17.725
Muestra 3	0	3.545	7.09	14.18
Promedio	1.18	1.18	7.09	14.18

Tabla 3.4.3. Resultado balance de materia de cloruros en las esterificaciones.

No. De reacción	Cantidad de PVC contaminante	Cloruros esperados mg	Cloruros en condensado mg	Cloruros en producto mg	Cloruros totales mg	Diferencia mg	Diferencia %
1	3.135	35.05	38.995	1.18	40.18	5.13	14.629013
2	7.72	86.31	95.715	2.36	98.08	11.77	13.6354859
3	20.8648	233.27	239.878333	7.09	246.97	13.70	5.87300533

En el caso de los cloruros encontrados en los productos, fueron cantidades muy pequeñas. Éste cloro encontrado en las muestras se debe a que algunas moléculas pudieron quedar atrapadas en el producto, ya que, al ir llevándose a cabo las reacciones de esterificación, el sistema reaccionante se volvió viscoso ocasionando que parte del HCl en forma de gas no se separara completamente.

3.5 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.

3.5.1 FTIR de los productos de la reaccion de esterificación

Se realizaron el análisis por medio de espectroscopia infrarrojo de transformada de Fourier a los productos de las reacciones de esterificación, productos de la reacción de glicólisis y contaminante PVC. Para las muestras de los productos de cada una de las reacciones de esterificación se efectuaron análisis de muestra de parte superior del reactor y de la parte inferior del reactor, por lo que para ésta sección de esterificación se efectuaron 8 análisis. Estos análisis se llevaron a cabo para comprobar la formación de monómero BHET. Para comprobar lo anterior se tomó en cuenta un análisis FTIR del BHET puro obtenida de la base de datos SDBS de Matsuyama [46], **figura 3.5.1.1** y también en la descripción de BHET de Syariffuddeen y colaboradores 2012, **tabla 3.5.1.1** [47].

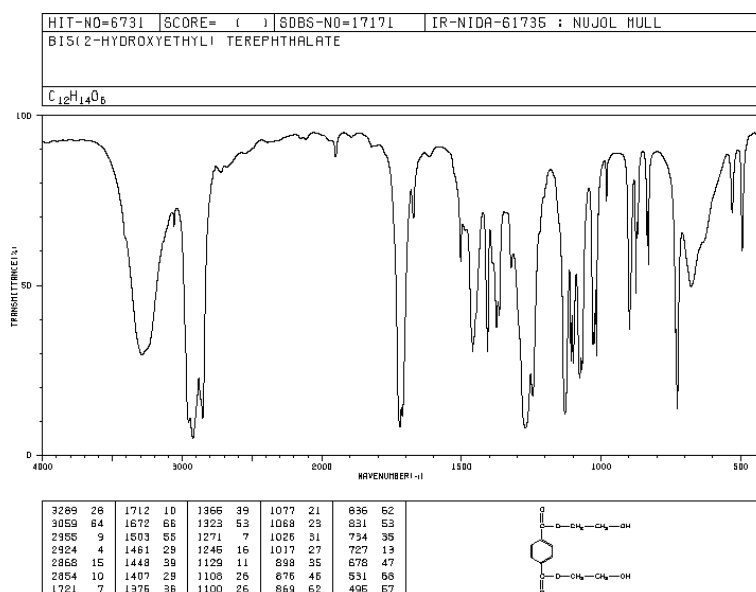


Figura 3.5.1.1. FTIR correspondiente al BHET puro. [46]

Tabla 3.5.1.1. Grupos funcionales del el BHET.

Numero de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional / enlace químico
3440 - 3500	O-H grupo alcohólico
2850 - 3000	C-H estiramiento (doble)
1690 - 1720	C=O
1456 - 1504	C-H enlace aromático
1253 - 1274	C-O Vibración asimétrica de ester
1135	Enlace O-H
1100	C-O-C
1072 - 1135	C-O Vibración asimétrica de ester
675 - 900	Anillo aromático

Los análisis por FTIR de producto de la reacción tipo blanco (**figura 3.5.1.2**) y de las reacciones con contaminante (**figura 3.5.1.3**) fueron muy similares, comprobando la formación del monómero en todas las reacciones. Las descripciones de dichos análisis fueron similares de acuerdo a la siguiente descripción: grupo alcohólico en el rango de 3450 cm⁻¹, estiramiento doble en el rango de 2900 a 3000 cm⁻¹, grupo C=O en el rango de 1700 cm⁻¹, enlace aromático C-H en el rango de 1500 cm⁻¹, vibraciones asimétricas de ésteres a 1250 cm⁻¹, enlace O-H a 1150 cm⁻¹, enlaces C-O-C a 1100 cm⁻¹, vibraciones asimétricas de éster a 1080 cm⁻¹ y anillos aromáticos en el rango 975-900 cm⁻¹. En la **figura 3.5.1.3** la R1, corresponde al producto de la reacción con 3.135 gr de PVC como contaminante, la R2 con 7.72 gr de PVC como contaminante y la R3 con 20.8648 gr de PVC como contaminante. Con los análisis de FTIR mostrados en las gráficas anteriores, se corroboró la formación del monómero BHET, a pesar de que el producto presentó partículas color café y negro a medida que aumentó la concentración del PVC como contaminante, esto debido a que las partículas antes mencionadas están dispersas en la muestra y tal vez el equipo no alcanzó a detectar éstas partículas de PVC carbonizadas.

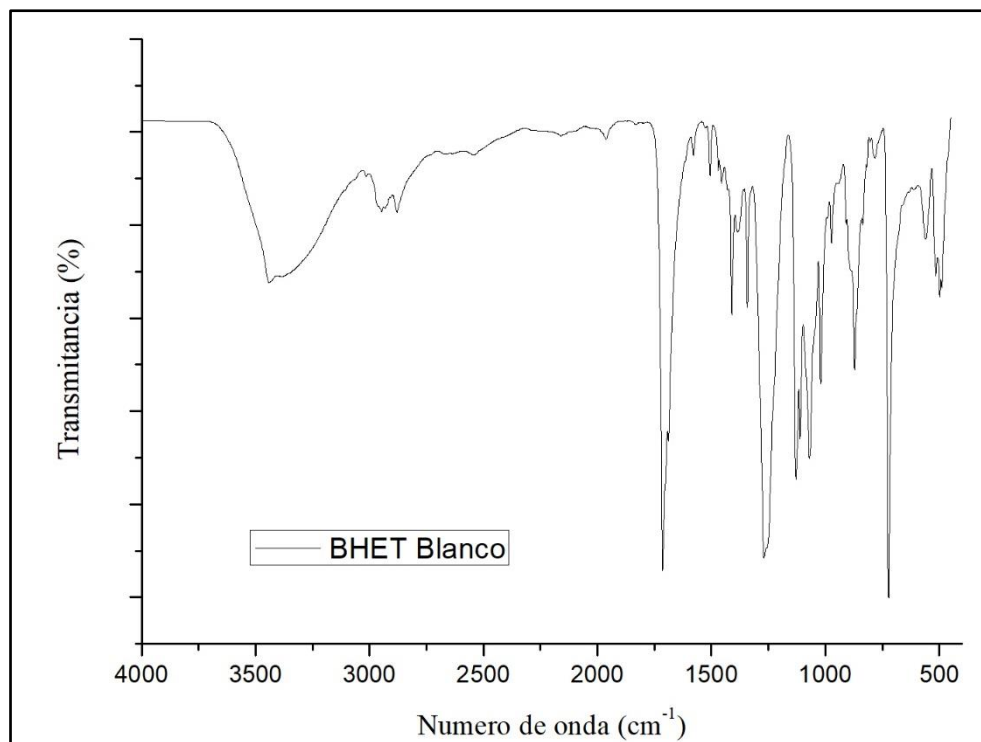


Figura 3.5.1.2. FTIR correspondiente al BHET de la reacción tipo blanco.

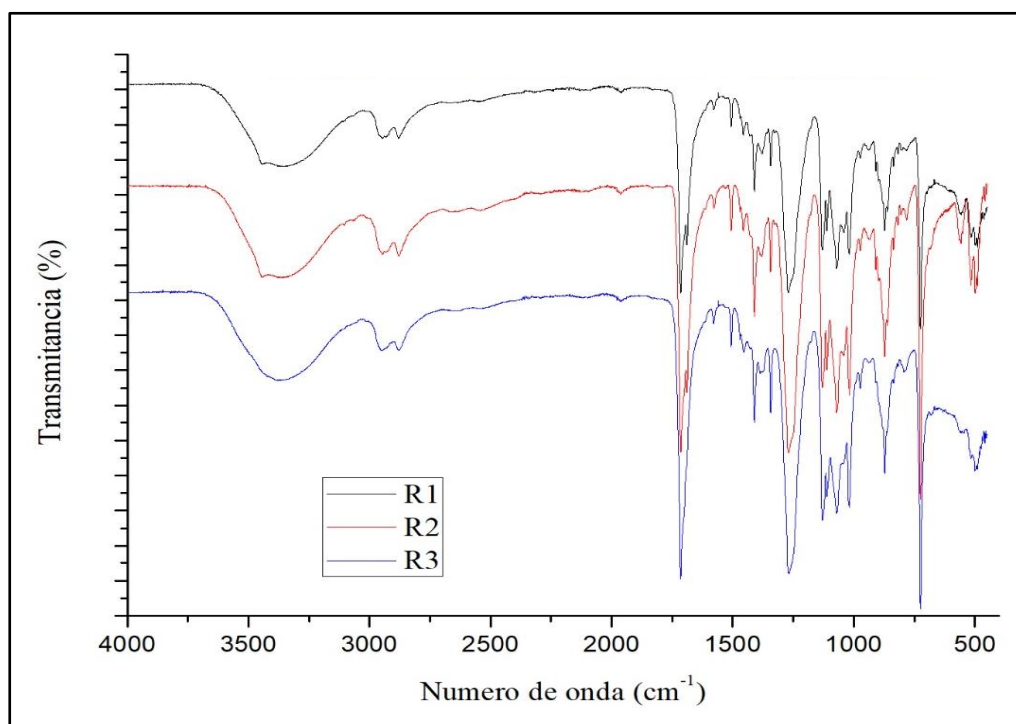


Figura 3.5.1.3. FTIR correspondiente al BHET con contaminante.

3.5.2 FTIR de los productos de la glicólisis

Se efectuó el análisis FTIR a los productos (BHET) de las reacciones de glicólisis tipo blanco y con 3.135 gr de PVC como contaminante, dando espectrogramas muy similares. Las descripciones de dichos análisis fueron similares para ambos casos, de acuerdo a la siguiente descripción: grupo alcoholico en el rango de $3350-3400\text{ cm}^{-1}$, estiramiento doble en el rango de $2850\text{ a }2950\text{ cm}^{-1}$, grupo C=O en el rango de $1650-1700\text{ cm}^{-1}$, enlace aromático C-H en el rango de $1450-1500\text{ cm}^{-1}$, vibraciones asimétricas de ésteres C-O a $1250-1280\text{ cm}^{-1}$, enlace O-H a $1100-1150\text{ cm}^{-1}$, enlaces C-O-C a 1100 cm^{-1} , vibraciones asimétricas de éster a 1080 cm^{-1} y anillos aromáticos en el rango $900-950\text{ cm}^{-1}$, **figura 3.5.2.1**. Con esto se corroboró la formación del monómero BHET en las reacciones de glicólisis.

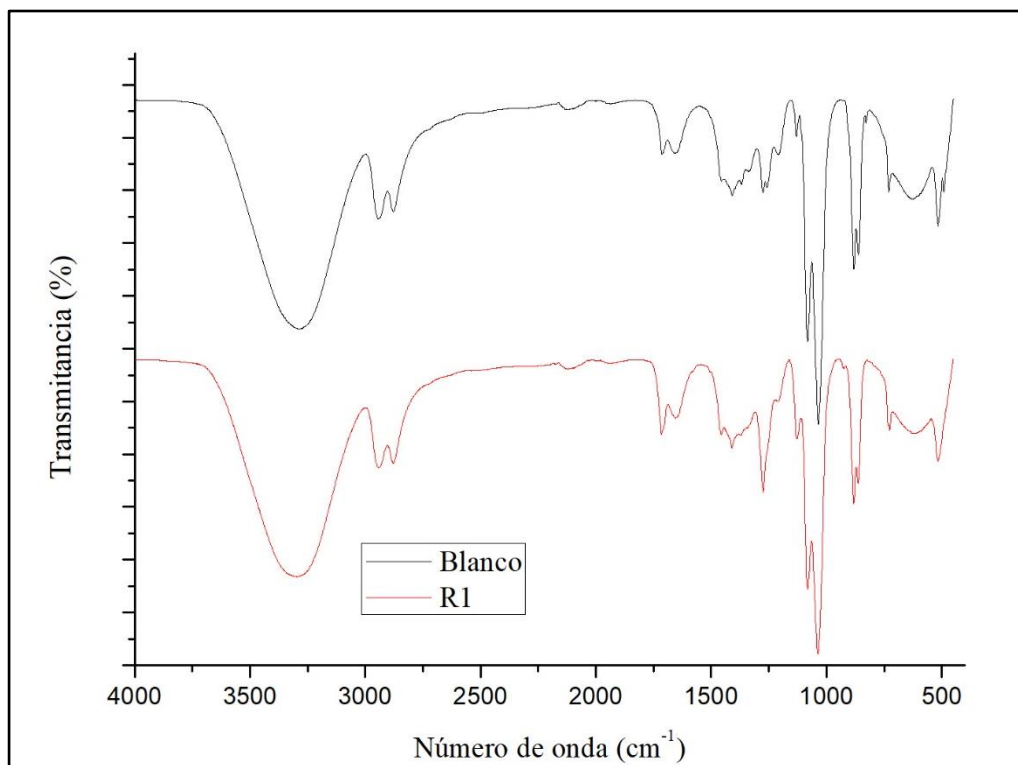


Figura 3.5.2.1 FTIR correspondientes al BHET de las glicólisis.

3.5.3 FTIR del remanente sólido de la reacción de glicólisis.

Al PVC que se utilizó como contaminante se le realizó análisis de FTIR para compararlo con el residuo de la 2 segunda reacción de glicólisis con contaminante. Al residuo negro que quedó como sobrenadante en la reacción de glicólisis con 3.135 gr de PVC como contaminante, se le realizó un FTIR para verificar qué tanto se degradó la molécula de PVC, ya que se tuvo la hipótesis de que este correspondería a PVC que comenzaba a carbonizarse y que la estructura sería casi la misma, puesto que la pérdida de peso del PVC(polivisol) en el análisis TGA en el rango de temperatura fue de 1.118%, entonces la estructura del residuo negro debería corresponder, en su mayoría al PVC, puesto que fue mínimo el desprendimiento de moléculas de cloro e hidrógeno para formar el HCl. Al comparar las gráficas se observó que el residuo negro presenta un comportamiento similar al de PVC, a excepción del pico a 3450 cm^{-1} que corresponde a OH, lo que se debe a alguna traza del monómero BHET que quedó impregnado en el sobrenadante color negro. En la **figura 3.5.3.1** se observaron picos característicos de enlaces C-Cl en el rango de 600-700 cm^{-1} , típicos para un FTIR de acuerdo con los estudios de Beltran y colaboradores, año 1996 [48].

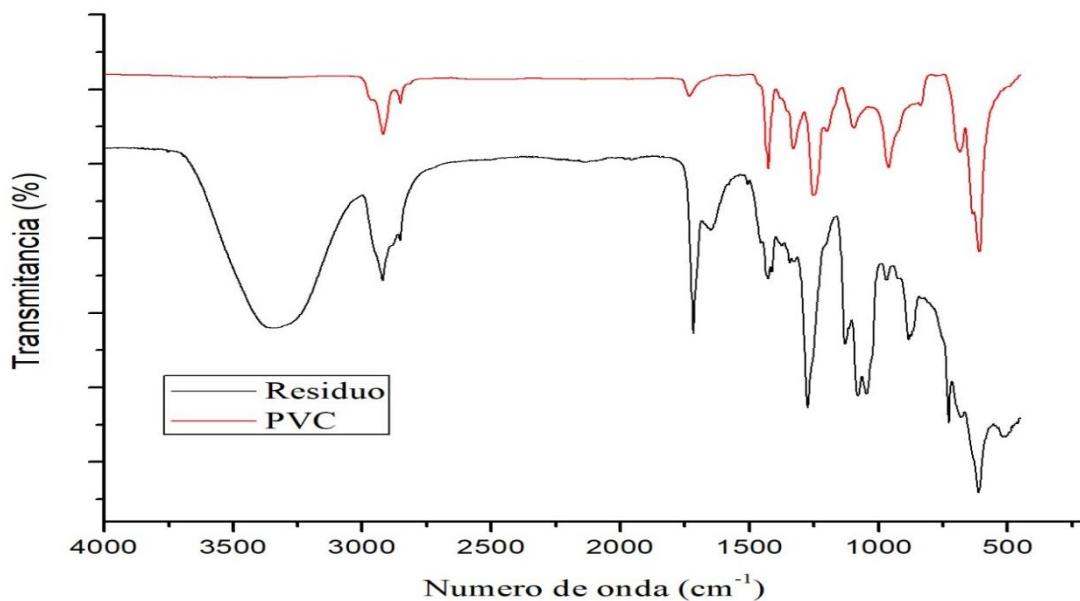


Figura 3.5.3.1 FTIR del PVC y del residuo de la glicólisis con contaminante.

3.6 Caracterización por medio de TGA-DSC

3.6.1 Caracterización por TGA-DSC del producto BHET.

Los análisis TGA del monómero BHET, muestran pérdida de peso de 31% a la temperatura de 229°C originado por la descomposición térmica del BHET y a la temperatura de 421°C tiene una pérdida de peso de 66% ocasionada por la descomposición térmica del PET depolimerizado, de acuerdo con Fabio y colaboradores, 2019, **figura 3.6.1.1** [49]

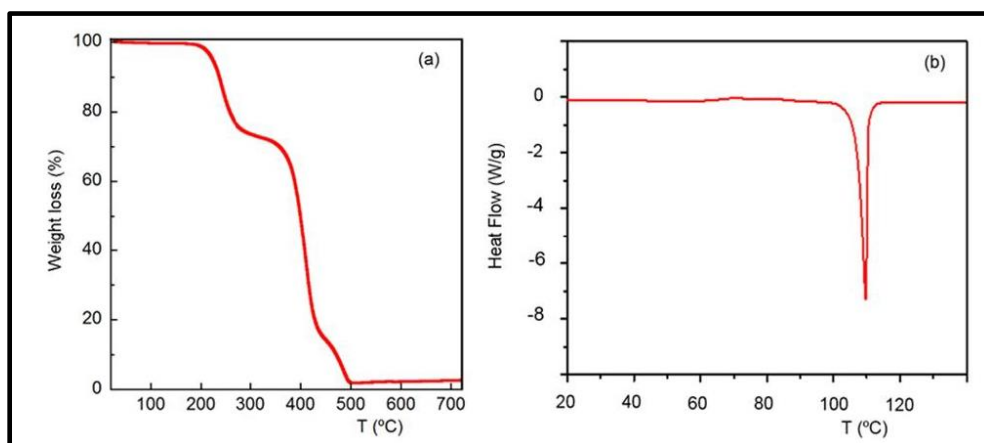


Figura 3.6.1.1 Análisis TGA y DSC correspondiente al BHET [49].

Los análisis DSC para BHET, muestran los picos endotérmicos a la temperatura de 109.7°C, debido al punto de fusión del BHET, de acuerdo con la publicación de Sce y colaboradores, 2019 [49]. Los resultados de TGA de los productos BHET, tanto de la reacción tipo blanco y las reacciones con contaminantes mostraron gráficos similares a los obtenidos por Fabio. Para el BHET de la reacción tipo blanco, para el primer cambio térmico la pérdida de peso fue de 26.12% un 4.88% menos y para el segundo cambio térmico fue de 57.28%, un 8.72% menos con respecto a los resultados de Fabio, sin embargo, el termograma es similar al obtenido en la **figura 3.6.1.1**. Para la reacción 1 con contaminante, se obtuvo un termograma más cercano al de Sce. Los productos de las reacciones 2 y 3 con contaminante también presentaron porcentajes menores de pérdida de peso, lo que indica que el contaminante PVC modificó las propiedades térmicas, en la **tabla 3.6.1.1** se muestran los porcentajes de pérdida de peso para cada una de las

etapas térmicas, de las muestras de todas las reacciones. En la **figura 3.6.1.2** se muestra los termogramas de todas las reacciones de esterificación.

Los termogramas obtenidos para el BHET de todas las reacciones son muy similares, y presentan la misma tendencia, que los obtenidos en la investigación de Fabio, sin embargo, presentan diferencias, sobre menores porcentajes de pérdidas de peso, ocasionadas por la presencia del contaminante PVC que modificó las propiedades térmicas del monómero, además las trazas de ácido tereftálico que no reaccionaron pudieron ocasionar el comportamiento antes mencionado, ya que el punto de fusión del material mencionado es 300°C.

Tabla 3.6.1.1. Etapas de cambio térmico del BHET.

Reacción	Cantidad de contaminante PVC (gr)	1 er cambio a 228°C % pérdida en peso	2do cambio a 421°C % pérdida en peso
Fabio [49]		31	66
Blanco		26.12	57.28
Reacción 1	3.135	29.98	56.57
Reacción 2	7.72	24.74	53.24
Reacción 3	20.8648	21.61	54.89

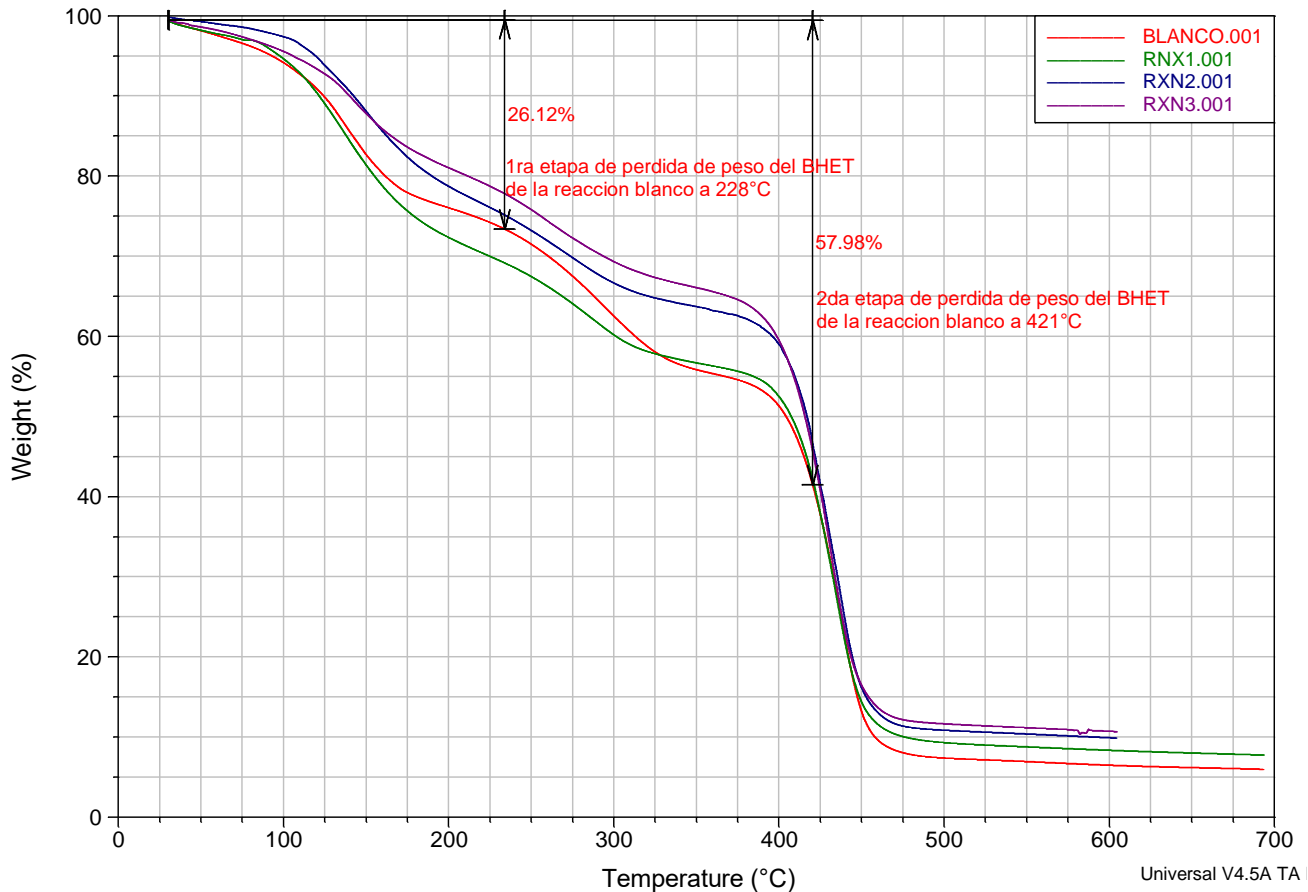


Figura 3.6.1.2 Termogramas de las reacciones de esterificación.

3.6.2 TGA del PVC utilizado como contaminante.

Se realizó un análisis TGA al PVC utilizado como contaminante en esta investigación, con la finalidad de obtener el termograma y compararlo con lo existentes del PVC, también para obtener el dato de pérdida peso a la temperatura de 230°C, ya que esta pérdida de peso está relacionada con la formación de ácido clorhídrico, de acuerdo con Sánchez, 2014 [25]. A la temperatura de 230°C se obtuvo una pérdida de peso de 1.118% de peso, **figura 3.6.2.1**, el porcentaje anterior es la formación de HCl, este dato fue utilizado en la sección 3.4 en donde se determinó la cantidad de cloruros formados en los condensados y productos de cada una de las reacciones.

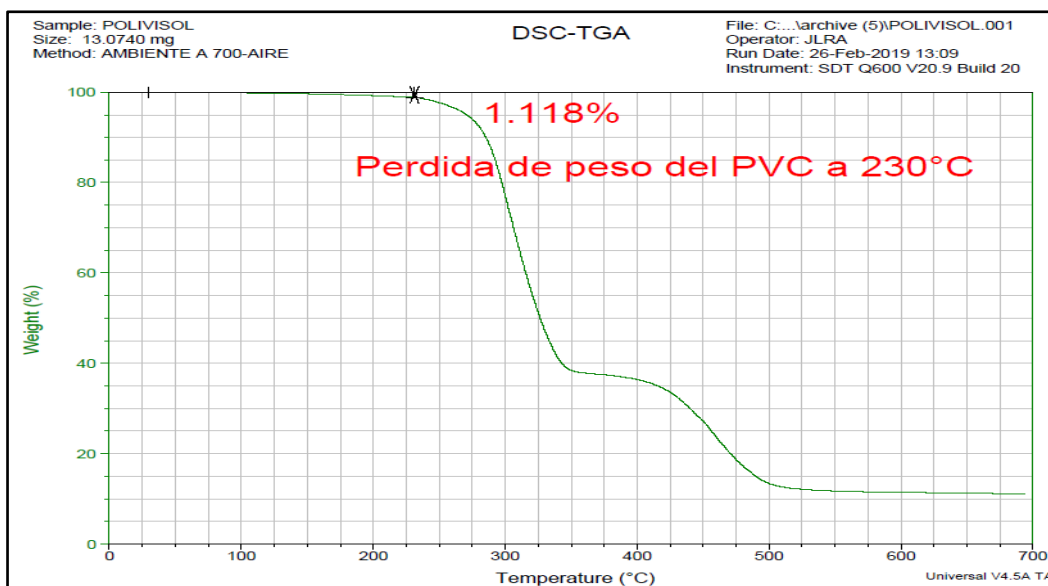


Figura 3.6.2.1 Análisis TGA para el PVC usado como contaminante.

3.6.3 DSC del producto BHET

A los productos de las reacciones de esterificación se les realizó análisis DSC, para verificar el pico correspondiente a el punto de fusión el cual debe estar en el rango de 106 a 110°C, de acuerdo con Sce y colaboradores. Sin embargo, para todos los productos obtenidos de las reacciones de esterificación los picos se encontraron a temperaturas por encima del rango mencionado, ésto por la presencia de oligómeros y de contaminantes en el caso de las reacciones en donde se utilizó PVC como contaminante. En la **tabla 3.6.3.1** se muestran las temperaturas en donde se encontró el cambio endotérmico.

Tabla 3.6.3.1. Punto de fusión de los productos.

Reacción	Cantidad de contaminante PVC	Temperatura °C	CP J/g*°C
Blanco		130.64	13.529
Reaccion 1	3.135	136.45	13.654
Reaccion 2	7.72	131.30	18.602
Reacción 3	20.8648	126.28	11.780

3.7 Simulaciones

Se llevaron a cabo simulaciones de la reacción de esterificación y glicólisis de las reacciones tipo blanco con el simulador comercial ASPEN Plus V10. Solamente se logró realizar las simulaciones antes mencionadas debido a que el simulador no cuenta con algún módulo o forma de dar de alta la reacción de deshidrocloración del PVC, ya que esta es una reacción inversa a una polimerización. El simulador cuenta con información y datos termodinámicos para realizar las reacciones de polimerización, pero no para realizar la operación inversa en el caso del PVC.

3.7.1 Simulación de la reacción de esterificación sin contaminante.

En la simulación de esta reacción se obtuvieron datos como el balance de materia, en donde se obtuvo la cantidad 814.122 gr de BHET teórica (**tabla 3.7.1.1**) y se comparó con la obtenida en el laboratorio 796.2 gr, dando diferencia de 31.67 gr. Además, también se obtuvo la información de la cantidad en masa del condensado donde también hubo variación con respecto a lo obtenido en el laboratorio, en el simulador se obtuvo 105.92 gr y en el laboratorio de 96 gr, esto ocasionado por la pérdida de vapores en el reactor durante las 3 horas en las que se llevó a cabo la reacción, en la **tabla 3.7.1.2**, muestra el comparativo en gramos. En la **figura 3.7.1.1** presenta las concentraciones en moles de los reactivos y productos de la reacción de esterificación del blanco.

Tabla 3.7.1.1 Balance de materia de la reacción de esterificación.

	Units	FEED	PRODUCTO	VAP
Mass Entropy	cal/gm-K	-1.28245	-0.852934	-0.560374
Molar Density	mol/cc	0.0130888	0.00544053	0.000110648
Mass Density	gm/cc	1.26319	1.17853	0.00200217
Enthalpy Flow	cal/sec	-365.441	-243.154	-92.0141
Average MW		96.5093	216.62	18.0949
+ Mole Flows	mol/hr	9.67575	3.82177	5.85397
+ Mole Fractions				
- Mass Flows	gm/hr	933.8	827.873	105.927
ETHYL-01	gm/hr	401.8	3.64735	0.635501
TEREP-01	gm/hr	532	0	6.65714e-05
WATER	gm/hr	0	10.1034	105.275
BHET	gm/hr	0	814.122	0.0160451
HCL	kg/hr	0	0	0
N2	kg/hr	0	0	0

Tabla 3.7.1.2 Balance de laboratorio vs simulador.

	Laboratorio	Simulador	Diferencia
Condensado (gr)	96	105.92	9.92
Producto (gr)	796.2	827.87	31.67
Total	892.2	933.79	41.59

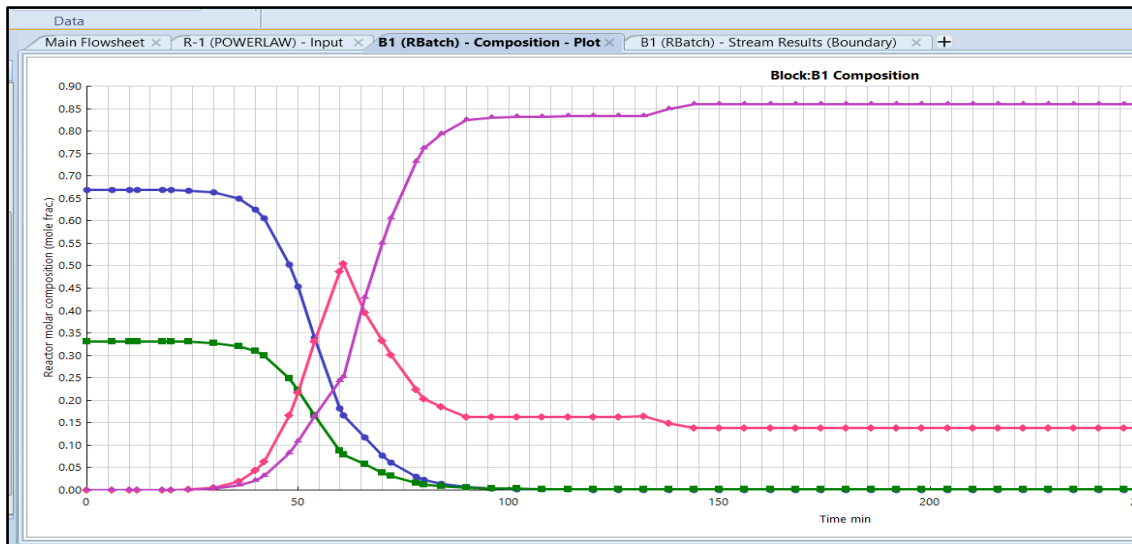


Figura 3.7.1.1 Concentraciones en moles de reactivos y productos.

3.7.2 Simulación de la reacción de glicólisis sin contaminante.

En la simulación de la reacción de esterificación se observó que todo el PET reacciona para obtener BHET, con una conversión de 100%. La simulación se llevó a cabo teniendo en cuenta que el balance de energía presentó un error, debido a que el simulador no puede mezclar simulaciones de polímeros y compuestos comunes, ya que se presentan conflictos de incompatibilidad y se presentan errores como el antes mencionado.

4. Conclusiones

Para reciclar PET de post-consumo se tiene que trabajar con materiales libres de contaminantes o lo más limpio posible. Los contaminantes que afectan el reciclaje químico del PET son los adhesivos que se encuentran en las etiquetas que contienen trazas de PVC y otros aditivos, así como también trazas de PVC provenientes del mal manejo de la limpieza mecánica. Este material en pequeñas concentraciones produce HCl el cual ocasiona que el BHET tenga problemas de calidad y problemas de corrosión en los equipos de proceso. El PVC presenta punto de fusión bajo y tiene una degradación térmica entre 180 y 250°C, en donde se lleva a cabo la reacción de deshidrocloración en donde hay formación de HCl. La formación de HCl está directamente relacionada con la pérdida de peso en el análisis TGA del PVC. Por lo que se realizó un análisis TGA al PVC usado como contaminante, para identificar la pérdida de peso en el rango de temperaturas de 220 a 230°C, ya que estas fueron las temperaturas en las que efectuaron las reacciones de esterificación, la pérdida de peso a la temperatura de 230°C fue de 1.118%, por lo que este dato fue utilizado para realizar el balance de materia de HCl.

Se llevó a cabo 4 reacciones de esterificación, 1 reacción tipo blanco en donde solo se utilizó los reactivos propios de la reacción y 3 reacciones más en donde se utilizó diferentes cantidades de PVC como contaminante, con la finalidad de obtener un balance de materia de los reactivos y productos, balance de materia del HCl en su forma de cloruros, verificar la formación del monómero BHET por medio de análisis FTIR y TGA, verificar físicamente los cambios en el monómero.

El balance de cloruros en la reacción de esterificación se realizó cuantificando los cloruros de los condensados de las reacciones de esterificación y también se cuantificó el contenido en el producto, para finalmente obtener el contenido de cloruros de todo el sistema. El método utilizado para la determinación de cloruros fue por el Método de Mohr. Con el dato de pérdida de peso del PVC a 230°C, se calculó el contenido de cloruros teórico para cada una de las reacciones. Se realizó la comparación y las diferencias fueron mínimas, entre lo calculado y lo real. En el caso de la reacción de glicólisis el balance de cloruros en el remanente de etilenglicol

no cumplió con la cantidad calculada anteriormente, esto pudiera ser a que el sistema consistió mayormente en etilenglicol y al ir reaccionando el sistema no fue tan viscoso como en el sistema de reacción de esterificación.

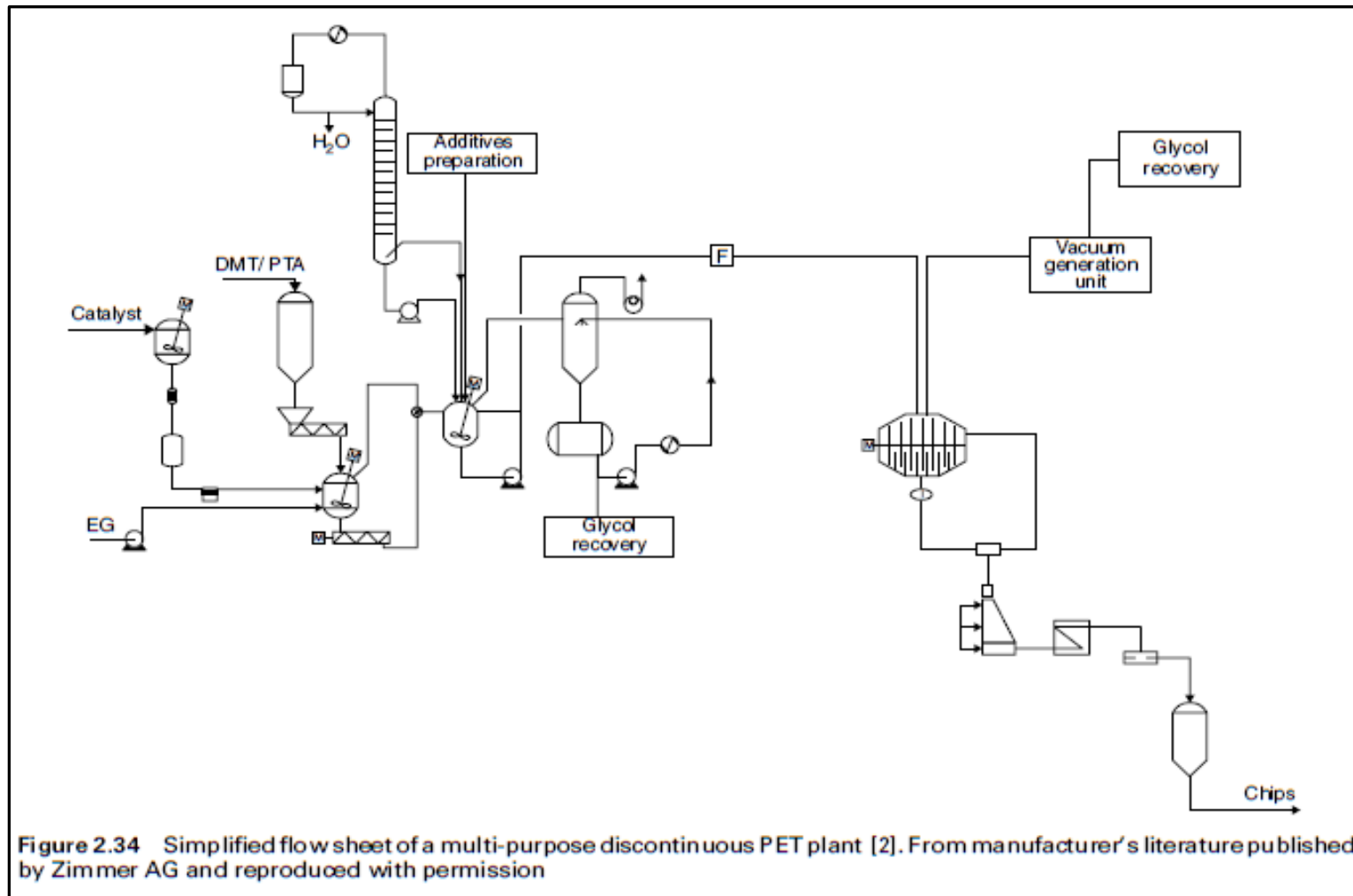
Se realizaron análisis FTIR a los productos de las reacciones de esterificación. Como referencia se obtuvo espectogramas del BHET para tener forma de compararlo. En los resultados de FTIR de los productos de las reacciones de esterificación, se obtuvieron picos muy similares para cada de los grupos funcionales del monómero BHET, comprobando la formación del monómero. También mediante esta técnica se comprobó la formación de BHET en las reacciones de glicólisis. Se utilizó la técnica TGA y DSC para la formación de la comprobación de BHET en las reacciones de esterificación, de igual forma que en la técnica anterior se investigó termogramas del BHET. Se obtuvieron termogramas similares y presentaron cambios térmicos en las 2 secciones principales, la primera a 228° y la segunda a 421°C. Con esto se comprobó la formación del BHET.

Se realizó un balance de materia de la reacción de esterificación tipo blanco, por medio del simulador ASPEN Plus V10, al compararlo con los resultados de balance de masa obtenidos en el laboratorio, se encontró diferencias, esto ocasionado por la pérdida de vapores en el reactor durante la reacción. Sólo se pudo realizar la simulación de la reacción tipo blanco, ya que para simular la reacción con contaminante, el simulador no puede manejar datos de polímeros y compuestos comunes, y además no se puede realizar simulaciones inversas de descomposición de polímeros.

En general se realizó balance de materia del cloro desprendido por la descomposición del PVC usado como contaminante, obteniendo datos similares a los calculados teóricamente. Se corroboró la formación del monómero por las técnicas FTIR y TGA-DSC. Y se observó el cambio físico del monómero al tener presencia de PVC, concluyendo también de los puntos negros en el producto son en la mayor parte de su estructura PVC, y ocasionarían que el producto final PET no cumplan con sus estándares de calidad.

5. Anexos

Anexo 1. Diagrama de flujo simplificado de una planta discontinua de PET. [16]



6. Bibliografía

- [1] ECOCE. (2019). Beneficios de reciclar. Abril 12, 2019, de ECOCE Sitio web: <http://ecoce.mx/beneficios-de-reciclar.php>
- [2] Castells, E. (2012). Reciclaje de residuos industriales. 2ª ed. España. Edit. Díaz de Santos.
- [3] Dawans, F., Revue de l'Institut Francais du Pétrole, 47, 837 (1992).
- [4] F. José M. Arandes, Javier Bilbao, Danilo López Valerio. (marzo, 2004). Reciclado de residuos plásticos. Revista iberoamericana de Polímeros, volumen 5(1) (2004) 28-45.
- [5] Duran Flores. (2009). Tesis “Diseño Estratégico de la Cadena de Suministro de una Recicladora de PET en México”. México: IPN
- [6] Muños L. (2012). Tesis “Estudio del uso del polietileno tereftalato (PET) como material de restitución en suelos de baja capacidad de carga” México: UNAM.
- [7] Plastics Technology México. (2016). El reciclaje de PET en México es caso de éxito. 12/01/2016, de Plastics Technology Sitio web: <https://www.pt-mexico.com/art%C3%ADculos/el-reciclaje-de-pet-en-mxico-es-caso-de-xito>
- [8] Daniela Carta, Giacomo Cao y Claudio DAngeli. "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate) (PET) by Hydrolysis and Glycolysis," ESPR - Environ Sci & Pollut Res 10 (6) 390 -394 (2003). DOI: <HTTP://DX.DOI.ORG/10.1065/espr2001.12.104.8>
- [9] Chen JY, Ou CF, Hu YC, Lin CC (1991): Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) resin under pressure. J Appl Polym Sci 42, 1501-1507
- [10] Campanelli JR, Kamal MR, Cooper DG (1994): Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) melts. J Appl Polym Sci 54, 1731-1740
- [11] Chen JW, Chen LW, Cheng WH (1999): Kinetics of glycolysis of polyethylene terephthalate with zinc catalyst. Polym Int. 48, 885-888.

- [12] Méndez, A. (2016). Detrás de la producción del PET. 03/10/2016, de Plastics Technology México Sitio web: <https://www.pt-mexico.com/art%C3%ADculos/detr-s-de-la-produccion-del-pet>.
- [13] E. R. Terril & N.C. Bletso. (1989). Chemistry of polyester polymerization. En Polyester Polymerization(4-14). USA: Advanced tire materials & processing research GOODYEAR.
- [14] Gupta, S. (2015). Tesis “Reactor design for polyester(PET) production, reactor: BHET” India: UPES-Department of chemical engineering college of engineering studies university of petroleum & energy studies.
- [15] J. Mecham, «synthesis and characterization of cycloaliphatic and aromatic polyester/poly(dimethylsiloxane) segmented copolymers» Blacksburg, 1997.
- [16] Scheirs J. & Long T.. (2003). Modern Polyesters Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. Englad: Wiley series in polymer science.
- [17] Yamada T., Imamura Y. & Makimura O.. (May 1986). A Mathematical Model for Computer Simulation of the Direct Continuous Esterification Process between Terephthalic Acid and Ethylene Glycol. Part II: Reaction Rate Constants. Polymer engineering and science, 26, no. 10, 708-176.
- [18] Otton, J. and Ratton, S., Investigation of the formation of poly(ethylene terephthalate) with model molecules. IV. Catalysis of the esterification of ethylene glycol with benzoic acid and of the condensation of ethylene glycol monobenzoate, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 29, 377–391 (1991).
- [19] Yokoyama, H., Sano, T., Chijiwa, T. and Kajiya, R., Degradation reactions in ethylene glycol terephthalate polycondensation process, J. Jpn.Petrol. Inst., 21, 194–198 (1978).
- [20] AspenTech (2004). Chapter 3: Reaction Kinetics. En Polyester Technology Package User Guide. USA. AspenTech Polyester Technology Package
- [21] Firas Awaja y Dumitru Pavel. "Recycling of PET," European Polymer Journal 41 (2005) 1453-1477, March 2005.

- [22] Zamudio K. & Cuervo L. (2013). Tesis “Obtención del bis-hidroxi Etilen Tereftalato (BHET) por el método de glicolisis a partir del PET Post-Consumo grado botella” México: IPN.
- [23] Gottesman RT. Separation of poly(vinyl chloride) from poly(ethylene terephthalate) and other plastics using automatic sortation devices. *Makromol Chem, Macromol Symp* 1992;57:133–43.
- [24] Famechon R. Separation of poly(vinyl chloride) from poly(ethylene terephthalate) by micronyl process. *Makromol Chem, Macromol Symp* 1992;57:95–102.
- [25] Sanchez N. and Chirinos J., Estabilizantes térmicos alternos para el PVC, *Revista Iberoamericana de polímeros. Inst.*, 21, 178–197 (2014).
- [26] Jie Yu, Lushi Sun, Chua Ma, Yu Qiao y Hong Yao. "Thermal degradation of PVC:A review," Elsevier Ltd, November 2015.
- [27] Marcilla, A., Beltrán, M., 1995. Thermogravimetric kinetic study of poly(vinyl chloride) pyrolysis. *Polym. Degrad. Stab.* 48, 219–229.
- [28] Skoog D., Holler F. & Crouch S.. (2007). *Principios de análisis instrumental*, sexta edición. México: CENGAGE Learning.
- [29] Christian Gary D.. (2009). *Química analítica*, sexta edición. Mexico: Mc GrawHill.
- [30] Faraldos Marisol & Goberna Consuelo. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, segunda edición. Madrid, España: Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC), ministerio de ciencia e innovación, gobierno de España.
- [31] Guía teórica de medición de pH. México: Metler Toledo.
[https://www.mt.com/mx/es/home/registered_user_services/profile-ashboard/personallibrary.html?user=\\$2a\\$10\\$wastCg5/5/u.VSGpB.Wp0uOfP52w8AgM0TcnE V7mqO497rhIfj1u&mtEmFbOID=4375434&mtEmFbTemp=Cold&mtEmFbPPQ=longer%20than%206%20months&mtEmFbBU=LAB_ANA&mtEmFbCatID=31](https://www.mt.com/mx/es/home/registered_user_services/profile-ashboard/personallibrary.html?user=$2a$10$wastCg5/5/u.VSGpB.Wp0uOfP52w8AgM0TcnE V7mqO497rhIfj1u&mtEmFbOID=4375434&mtEmFbTemp=Cold&mtEmFbPPQ=longer%20than%206%20months&mtEmFbBU=LAB_ANA&mtEmFbCatID=31).
- [32] Vogel Arthur I. (1960). *Química analítica cuantitativa*, segunda edición . Buenos Aires, Argentina: Kapelusz.
- [33] Orozco Fernando. (1979). *Análisis químico cuantitativo*. México DF: Porrúa.

- [34] Martínez Sifuentes V., Alonso Dávila P., López Toledo J., Salado Carbajal M., Rocha Uribe J.. (2000). Simulación de procesos en ingeniería química. México, D.F.: Plaza y Valdez.
- [35] Morales J. (2010). Tesis “Proceso de recuperación del ácido tereftálico y el etilenglicol a partir del PET reciclado” Lima Perú: Universidad Nacional de Ingeniería, facultad de ingeniería química y textil.
- [36] Perry, Robert H. (2001). Manual del ingeniero Químico, sexta edición. Mexico: McGraw Hill.
- [37] Instituto nacional de higiene y seguridad en el trabajo. (2016). Documentacion toxicologica para el establecimiento del límite de exposición profesional del cloruro de polivinilo (PVC). Junio 20, 2019, de Ministerio del trabajo, migraciones y seguridad social del gobierno de España. Sitio web:
http://insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/LEP%20_VALORES%20LIMITE/DocToxicologica/capitulos%20101_106/ficheros/DLEP%20105.pdf
- [38] Brydson JA. Plastics materials. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann; 1995.
- [39] Mark HF. Encyclopedia of polymer science and engineering. New York, USA: John Wiley and Sons; 1985.
- [40] Rodrigues F. Principles of polymer systems. London, UK: McGraw-Hill; 1983.
- [41] Jaquiss DB, Borman WFH, Campbell RW. Encyclopaedia of chemical technology. New York: John Wiley and Sons; 1982.
- [42] Goje A. & Mishra S. Chemical Kinetics, Simulation, and Thermodynamics of Glycolytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste with Catalyst Optimization for Recycling of Value Added monomeric Products. Macromolecular Materials and Engineering, 2003;288:326-336.
- [43] Herrera J. y Estrada A., "Depolimerizacion de botellas de poli(tereftalato de etileno) (PET) post-consumo mediante glicolisis. I. Efecto del catalizador y tipo de glicol," Revista Iberoamericana de Polimeros, Vol. 13, No. 3, Julio 2012.
- [44] Manual de corrosión “Crude Unit Technology”, Baker Hughes, sección 6.

- [45] Troitskii B., Troitskaya I., Denisova V. & Luzinova Z.. (1997). Kinetics of Initial Stage of the Thermal Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride). *Polymer Journal*, Vol. 10, no.4, 377-385.
- [46] S.Matsuyama, S.Kinugasa, K.Tanabe and T.Tamura, Spectral Database for Organic Compounds, SDDBS by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan: <https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/landingpage?sdbno=17171>
- [47] Syariffuddeen A., Norhafizah A. & y Salmiaton A., "Glycolysis Of Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) Waste Under Conventional Convection-Conductive Glycolysis," *International Journal of Engineering Research & Technology*, Vol. 1, No. 10, December 2012.
- [48] Beltran M., Garcia J. & Marcilla A., "Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion," *Eur. Polym. Journal*, Vol. 33, No. 4, pp 453-462, 1997.
- [49] Sce F., Cano I., Martin C, Beobide G. & Marcilla A., "Comparing Conventional and Microwave-Assisted Heating in PET Degradation Mediated by Imidazolium-Based Halometallate Complexes," *New J. Chem* 2019. DOI: 10.1039/C8NJ06090H.