Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

EFECTO DE INCORPORAR AGENTES QUÍMICOS EN EL CAMBIO DE COLOR DE ENVASES PET VERDES EXTRUIDOS

Tesis que presenta:

JAZMÍN ENRÍQUEZ REYES

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, Marzo de 2013

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA DE YUCATAN, A.C.
CICY

Mérida, Yucatán, México, a 22 de marzo de 2013

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Jazmín Enríquez Reyes

CICY

RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado

EFECTO DE INCORPORAR AGENTES QUÍMICOS EN EL CAMBIO DE COLOR DE ENVASES PET VERDES EXTRUIDOS

perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Javier Guillén Mallette.

Atentamente,

Dr. Felipe A. Vázquez Flota
Coordinador de Docencia
Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

DEDICATORIA

A Dios por darme la fortaleza para seguir adelante, por iluminarme el camino cuando lo necesité. Por estar conmigo en todo momento, y permitirme cumplir este sueño.

A mis padres, María Esther Reyes y Francisco Enríquez por darme la vida, por su apoyo incondicional, por su gran ayuda en mi afán de superación, por creer en mí siempre, por su ejemplo de lucha y gran responsabilidad.

A mis hermanos, y sobre todo a Osvaldo Enríquez Reyes que más que un hermano ha sido como un hijo, deseando ser para él ejemplo de superación, responsabilidad y perseverancia; porque sé que él puede hacer más de lo que yo he hecho.

A toda mi familia y a quien formó y forma parte de ella sin ser de mi propia sangre; a la familia Figueroa Rodríguez, mi segundo hogar. A la familia Torres Reyes que me apoyo en el momento menos esperado, pues fue mi familia cuando no estuve con la mía.

A mi pueblo Juan Escutia (Borbollón) Nayarit, que me vio crecer, ya que ha sido el lugar donde he pasado grandes momento con mi familia y amigos.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis agradecimientos a:

El Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), por aceptarme en su programa de maestría.

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por proporcionarme una beca, para poder cumplir este sueño.

El Dr. Javier Guillén Mallette por su gran apoyo, por su ayuda, sus enseñanzas, su comprensión y su paciencia que me ayudaron a poder concluir esta etapa de mi vida. Por preocuparse siempre por mí en todo sentido, y estar ahí sin dejarme vencer, como un padre lo haría.

El Dr. Manuel Aguilar Vega, por su apoyo, comprensión y sus consejos como tutor.

Los Doctores Antonio Sánchez Solís, Román Castro Rodríguez y Carlos Rolando Ríos Soberanis, por fungir como revisores de mi tesis.

El Dr. Alex Valadez González, por su ayuda, apoyo moral, consejos, por escucharme y darme fortaleza.

Todos los Doctores que me impartieron clase y brindaron sus conocimientos a lo largo de dos semestres.

El personal técnico del Laboratorio de Procesamiento y Planta Piloto por su gran ayuda brindada, en especial al M. en C. Carlos Vidal Cupul Manzano y al técnico Miguel Ángel Rivero Ayala y a Jacobo Güemez.

Todos los técnicos y personal del CICY que me prestaron su ayuda, material o equipo que necesité: a los M. en C. Verónica Moreno, Santiago Duarte, Hugo Carrillo, José Rodríguez y Cesar M. Barrera; al personal de Instrumentación, a

quienes contantemente les pedí su ayuda; y al personal del Laboratorio de Membranas.

El personal de Sub-Dirección de Posgrado, por su atención y amabilidad siempre. A la Lic. Gilma Michell, por sus asesorías, interés y preocupación mostrada.

La M. en C. Silvia Andrade por los análisis de SEM-EDS.

La M en C. Ana Burgos, del Laboratorio de Análisis Sensorial de la Facultad de Ingeniería Química de la UADY, por facilitarme el colorímetro portátil necesario en el desarrollo de mi tesis.

El personal de la biblioteca y de cómputo por su colaboración, sus atenciones y amabilidad.

Todos mis amigos, porque ellos son la familia que se elige, y más cuando se está lejos de casa. Por su apoyo, su gran ayuda, por todo el tiempo que los fastidie y por los buenos momentos que pasamos. Por ayudarme a seguir adelante y salir a flote en los momentos que lo necesité. ¡Siempre los recordaré!

El Dr. Rodolfo Briones Castro, por su grata ayuda, siempre le estaré agradecida y jamás olvidare los buenos gestos que tuvo hacia mí. Él es parte importante de mi avance y crecimiento como mejor persona que me permitirá estar bien en un futuro. Pero sobre todo gracias al Dr. Guillen que fue quien me permitió conocerlo y darme cuenta de lo pequeño que es el mundo, pues pude conocer a una persona de mi lugar de origen en una tierra muy distinta a la mía y eso…No tiene precio.

El Centro de Investigación Científica y Estudios Avanzados (CINVESTAV-Mérida), sobre todo al Laboratorio de Rayos X, a cargo de la Dr. Patricia Quintana, en especial a la I.B.Q.E. Carolina Castilla López por las pruebas de difracción de rayos X.

¡Y a todos Ustedes, muchas gracias!

ÍNDICE

RESUMEN 1

ABSTRACT 3

INTRODUCCIÓN 5

ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO 9

1.1.ANTECEDENTES 9

1.2.MARCO TEÓRICO 19

1.2.1.Polietilén tereftalato (PET) 19

1.2.1.1.Cristalinidad de PET 21

1.2.2.Reciclaje de PET 22

1.2.2.1.Reciclaje secundario de PET 22

1.2.2.2.Degradación del PET reciclado 26

1.2.2.3.Usos y aplicaciones del PET reciclado 29

1.2.3.Coloración de PET 30

1.2.3.1.Color 30

1.2.3.2.Pigmentos y colorantes solubles 33

1.2.3.2.1.Pigmentos 36

1.2.3.2.2.Pigmentos verdes 37

1.2.3.3.Colorantes líquidos para PET 41

CAPÍTULO 2 43

PARTE EXPERIMENTAL 43

2.1 MATERIALES 43

2.2 METODOLOGÍA 44

2.2.1. Identificación de elementos químicos mediante SEM-EDS a EPVR y EPTR 46

2.2.2. Obtención Hojuelas de EPVR mediante Molienda y Secado de Hojuelas 46

2.2.4. Evaluación del cambio de coloración de EPVR preliminares 48

2.2.5. Evaluación de la viscosidad intrínseca de los extruidos 49

2.2.6. Procesamiento por extrusión reactiva de PET para pruebas finales 50

2.2.7 Evaluación del cambio de coloración de EPVR 51

CAPÍTULO 3 55

RESULTADOS Y DISCUSIONES 55

3.1 Determinación de los elementos químicos 55

3.2 ESTUDIOS Y PRUEBAS PRELIMINARES 56
3.2.1 Proceso de extrusión de EPTR y EPVR 56
3.2.2. Determinación del cambio de color 58
3.2.3. Determinación de viscosidad intrínseca 61
3.3 ESTUDIOS Y PRUEBAS PARA LAS CORRIDAS FINALES 62
3.3.1 Proceso de extrusión de envases PET verde (EPVR) 62
3.3.2. Determinación del cambio de color 64
3.3.3. Determinación de viscosidad intrínseca 68
3.4. DISCUSIÓN FINAL 70
CONCLUSIONES 75
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 77

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Reacción de degradación térmica	12
Figura 1.2. Reacción de hidrólisis	13
Figura 1.3. Monómero de PET	19
Figura 1.4. Ciclo de vida del PET	25
Figura 1.5. Mecanismo de degradación hidrolítica del PET	28
Figura 1.6. Tono y saturación	31
Figura 1.7. Sistema de color tridimensional que muestra la luminosidad	32
Figura 1.8. Matiz	32
Figura 1.9. Grupos cromóforos	33
Figura 1.10. Grupos auxócromos	33
Figura 1.11. Estructura de la ftalocianina 16	38
Figura 1.12. Estructura de ftalocianina de cobre azul 15	38
Figura 1.13. Formación de ftalocianinas metálicas a partir de ftalonitrilo	38
Figura 1.14. Principales precursores de ftalocianinas	38
Figura 1.15. Estructura de ftalocianina de cobre 7	40
Figura 1.16. Estructura de ftalocianina de cobre 36	40
Figura 2.1. Metodología desarrollada para el proceso de extrusión reactiva	45
Figura 2.2. Extrusor monohusillo	47
Figura 2.3. Disolución de una muestra de PET	50
Figura 2.4. Viscosímetro Ubbelohde	50
Figura 2.5. Colorímetro portátil	52
Figura 2.6. Espacio de color del sistema CIELAB	52
Figura 2.7. Coordenadas de cromaticidad CIELAB	53

Figura 2.8. Estándares de calibración 54

Figura 3.1. Extruido fundido de EPTR 56

Figura 3.2. Extruido fundido de EPVR 56

Figura 3.3. Extruido de EPTR 56

Figura 3.4. Extruido de EPVR 56

Figura 3.5. Extruido de EPVR con dióxido de tioúrea 57

Figura 3.6. Extruido de EPVR con fotoiniciador 57

Figura 3.7. Extruido con peróxido de dicumilo 58

Figura 3.8. Extruido con peróxido de dicumilo al 4% a 5 r.p.m. 59

Figura 3.9. Extruido con peróxido de dicumilo al 4% a 10 r.p.m. 59

Figura 3.10. Extruido con fotoiniciador al 2% 60

Figura 3.11. Extruido con dióxido de tioúrea 60

Figura 3.12. EPVR sin procesar 66

Figura 3.13. EPVR procesado 66

Figura 3.14. EPVR / Peróxido de dicumilo 1% 66

Figura 3.15. EPVR / Peróxido de dicumilo 2% 66

Figura 3.16. EPVR/ Peróxido de dicumilo 3% 66

Figura 3.17. EPVR / Peróxido de benzoilo 1% 66

Figura 3.18. EPVR / Peróxido de benzoilo 2% 66

Figura 3.19. Descomposición térmica del peróxido de dicumilo 68

Figura 3.20. Posible mecanismo de descomposición de la ftalocianina 68

Figura 3.21. Mezcla de colores 71

Figura 3.22. Difracción de rayos X de muestras de EPVR con y sin peróxidos 73

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Requisitos mínimos para hojuelas de PET recicladas	29
Tabla 3.1. Resultados de viscosidad intrínseca 1	61
Tabla 3.2. Hinchamiento del EPVR extruido	63
Tabla 3.3. Flujo volumétrico de los extruidos	64
Tabla 3.4. Determinación del cambio de color	65
Tabla 3.5. Resultados de viscosidad intrínseca 2	69
Tabla 3.6. Cristalinidad de las muestras con y sin peróxidos	73

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ad-hoc: Apropiado.

APET: Polietilén Tereftalato amorfo.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

C.I.: Color Index.

CIELAB: Comisión Internacional de Iluminación.

1,3-D: 3-diiminoisoindolina.

DSC: Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría Diferencial de Barrido).

EPTR: Envases PET Transparentes Reciclados.

EPVR: Envases PET Verdes Reciclados

GIA: Instituto Gemológico Americano

H_2O_2: Peróxido hidrógeno.

i.e.: Por ejemplo.

Luz UV: Luz ultravioleta.

MPc: Metaloftalocianinas.

Pa: Pascales

Pc: Ftalocianina.

PE: Polietileno.

PEAD: Polietileno alta densidad.

PEBD: Polietileno baja densidad.

PET: Polietilén tereftalato.

PLA: Poliláctico.

PM: Ftalimida.

PN: Ftalonitrilo.

PP: Polipropileno.

PS: Poliestireno.

PVC: Policloruro de vinilo.

r.p.m.: Revoluciones por minuto.

RPET: PET reciclado.

RSU: Residuos Sólidos Urbanos.

SEM-EDS: Scanning Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Barrido) – Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopía de Dispersión de Energía).

T_g: Temperatura de transición vítrea

T_m: Temperatura de fusión.

US: United States.

RESUMEN

El PET es uno de los materiales poliméricos que genera mayor cantidad de basura, por lo que es el que más se recicla. El tipo de reciclaje mayormente empleado para envases PET es el secundario, donde generalmente se obtienen hojuelas que posteriormente son extruidas para obtener gránulos. Sin embargo, el producto de mayor valor es el PET transparente dado sus aplicaciones, mientras que estas últimas se reducen para los envases PET coloreados por lo que su valor comercial es menor. Es por ello que surge la necesidad de encontrar métodos aplicables para decolorar los envases PET coloreados, de los cuales el de mayor volumen es el de color verde. El 70 % del PET para envases es PET natural y el 30 % es multicolor; por lo que el verde representa del 20 a 25 % del total; el envase verde de mayor consumo en el país en general es el de refrescos *Sprite.*

En el presente trabajo, se evalúa el efecto del uso de agentes químicos de manera preliminar como posibles productos decolorantes o que produzcan un cambio de coloración, esto es disminución de tono y saturación (emblanquecimiento). Así, para cumplir este propósito se usaron 3 tipos: reductores, oxidantes y fotoiniciadores. Después se determinó qué tipo de agente es el más efectivo en cuanto a procesamiento y cambio de coloración. Estos agentes son agregados en el proceso de extrusión del PET, por lo que se le conoce como extrusión reactiva.

Además, se identificó el tipo de colorante o pigmento mediante SEM-EDS (análisis elemental) de los envases y del colorante liquido de *Color Matrix INC,* con lo que se encuentra que si es la ftalocianina de cobre clorada el pigmento que brinda el color verde.

En los estudios preliminares realizados se encontró que el agente químico que produce un mayor cambio en la coloración del PET reciclado fue el dióxido de tioúrea, utilizado como agente reductor. Su efecto en el cambio de color fue muy drástico, dando un extruido verde azulado grisáceo. Sin embargo, mejores

resultados fueron obtenidos, considerando blanqueamiento y procesabilidad, con el peróxido de dicumilo. Esta es la razón por la cual en los estudios finales fue seleccionado el peróxido de dicumilo junto con el peróxido de benzoilo, para determinar el efecto de los peróxidos en generar cambio en coloración y viscosidad intrínseca.

Los resultados finales si fueron favorecedores en cuanto al cambio de coloración y aumento de la viscosidad intrínseca del PET reciclado. Los cambios de color fueron determinados mediante un colorímetro portátil. Esto permitió identificar que existe un emblanquecimiento o cambio de coloración con el uso de los peróxidos orgánicos. También se pudo establecer mediante difracción de rayos X que se presenta aumento en la cristalinidad.

ABSTRACT

PET is a polymeric material, which generates the largest waste volume, for this reason it is the most commonly recycled. The PET beverage containers are the most common type to be recycled, which are usually obtained in flake form that are extruded later to obtain pellets. However, the higher value recycled product is transparent PET given its applications, while the applications of colored PET beverage containers are reduced, such that its market value is reduced. Therefore, there is a need to find appropriate methods for decolorizing colored PET beverage containers of which the largest volume is green containers. 70 % of PET beverage container is natural and 30 % multicolored; therefore, the green represents 20-25 % of the total, the main green PET beverage containers consumption in our country is the beverage container for *Sprite*^{TM}.

In this thesis, it is evaluated the effect of using chemical agents as possible decolorizing agent for producing a color change, that is a decrease in tone and saturation (bleaching). Thus, in order to accomplish this purpose three types of agents were used: reducing, oxidizers and photoinitiators. Then, it was determined which type of agent is more effective in terms of processing and color change. These chemical agents are added during PET extrusion process, which is known as reactive extrusion process.

Moreover, the colorant or pigment type was identified by SEM-EDS (elementary analysis) of PET beverage containers and liquid colorant from Color Matrix Inc, with the result of that it is a chlorinated copper phthalocyanine pigment which gives the green color to the beverage containers.

In preliminary studies, it was found that the chemical agent, which produces a greater change in the coloring of recycled PET, was the thiourea dioxide, used as reducing agent. Its effect on the color change was very sharp, giving a grayish bluish green extrudate. However, better results were obtained, regarding bleaching

and processability, with dicumyl peroxide used as an oxidizing agent. This is the reason that in the final studies dicumyl peroxide was selected together with benzoyl peroxide, to determine the effect of the organic peroxides to generate change in coloration and intrinsic viscosity.

The final results obtained were, that a coloration change was favored as well as an increase of intrinsic viscosity of recycled PET using the peroxides. The color changes were determined using a portable colorimeter which helped to determine that a decrease in coloration due to bleaching was gained with the use of organic peroxides. Besides, it was established by X-ray diffraction that there exist an increment in crystallinity in the final extruded PET.

INTRODUCCIÓN

Este estudio evalúa el efecto del uso de agentes químicos de manera preliminar, como posibles productos decolorantes o de cambio de coloración, del color verde que brindan los cromóforos verdes de los envases PET para bebidas carbonatadas; y así de esta manera poder determinar qué tipo de agente es el más efectivo en cuanto a procesamiento y cambio de coloración.

Se presentan los resultados de este estudio que incursiona en el tema de reciclaje de envases PET. Los plásticos forman una importante parte de los residuos sólidos, el PET es uno de los que más sobresale. En la mayoría de los casos se trata de reciclar envases PET que se reciben a granel, en pacas o fardos. El primer paso para su recuperación es la selección manual de las botellas en una banda transportadora; este paso es muy importante, porque si el PET se contamina con otro plástico como el PVC, su valor comercial disminuirá considerablemente. Inclusive, dependiendo de su nivel de contaminación, puede quedar inservible.

Es el segundo plástico más utilizado en el país para la elaboración de diferentes productos como fibras, envases para alimentos y bebidas, y en otras de aplicaciones de ingeniería.

El PET se recicla en forma primaria, secundaria o terciaria. El tipo de reciclaje principalmente empleado para envases PET es el secundario, donde generalmente se obtiene hojuela que posteriormente son extruidas para obtener gránulos. Sin embargo, el producto de mayor valor es el PET transparente dadas sus aplicaciones, mientras que estas últimas se reducen para los envases PET coloreados por lo que su valor comercial es menor. Es por ello que surge la necesidad de encontrar métodos aplicables para decolorar los envases PET coloreados, de los cuales el de mayor volumen es el de color verde. El 70 % del

PET para envases es PET natural y el 30 % es multicolor, el verde representa 20 a 25 % del total.

Daniel Martin Connor y Keith Alan Keller establecen en la patente US 2006/0148914A1, que un agente químico o decolorante puede ser aplicado a un polímero coloreado, de modo que el cromóforo del polímero reaccione de manera que este se vuelve sustancialmente incoloro (o se reduzca el nivel de intensidad del color), al emplearse en un proceso de extrusión.Algunos agentes decolorantes empleados por ellos fueron los siguientes: agentes oxidantes, agentes reductores y fotoiniciadores. Sin embargo, en esta patente no se menciona el uso de agentes para PET verde, sólo en colores como el rojo, naranja y el violeta.

Este estudio tiene como objetivo evaluar el uso de agentes químicos, durante el reciclaje por extrusión de envases PET de color verde. Esto permitirá determinar qué tipo de agente es el más efectivo y posteriormente utilizar dos agentes del mismo tipo para realizar un estudio final y evaluar los resultados obtenidos.

En los estudios finales se comparó el color y los cambios que presentan estos envases tomando como referencia el obtenido de envases PET sin agentes químicos y usando como control el PET verde sin procesar.

En el Capítulo 1 se presentan los antecedentes y marco teórico, y se incluyen las definiciones más importantes para el entendimiento de este trabajo, así como la revisión de literatura relacionada con el reciclaje de PET y los objetivos tanto el general como los específicos para su desarrollo.

En el Capítulo 2 describe los materiales empleados, y la metodología a seguir para el desarrollo experimental, la cual permite obtener diversos extruidos con sus cambios pertinentes. La metodología se plantea en dos bloques, que son estudios preliminares y estudios finales

En el Capítulo 3 se mencionan los resultados y las discusiones obtenidas en la parte experimental, y la determinación de los objetivos establecidos para dicho

estudio; se obtienen los resultados preliminares, que permiten establecer qué tipos de agente se usará, para de esta manera obtener los resultados finales, compararlos y analizarlos.

Se presentan además las conclusiones obtenidas durante el desarrollo del proceso.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

1.1. ANTECEDENTES

La industria de los termoplásticos en México tiene una participación importante en el consumo de plásticos; se estima que el consumo de termoplásticos en México es de más de 6 millones de toneladas anuales [1].

Los plásticos más consumidos son el polietileno PE (40 %), polietilén tereftalato PET (25 %) y polipropileno PP (20 %). De los 1.5 millones de toneladas de PET, el 67 % corresponde a envases PET: bebidas carbonatadas (57 %) y para agua purificada y de sabores (10 %).

México es el segundo consumidor de PET, donde su mayor parte se usa para la producción de envases, ya que es el segundo consumidor per cápita mundial de bebidas carbonatadas [2,3]. Los envases para bebidas carbonatadas representan el 57 % del consumo. En segundo lugar está el aceite comestible, con 22 % y los de aguas purificadas con 10 % [1]. En el 2010 se destinaron 900 mil toneladas de PET para ser trasformadas en envases de agua y de bebidas carbonatadas. De esta cantidad se recuperaron 233 mil toneladas para reciclaje [4]. Se estima que el consumo de plástico para la manufactura de envases seguirá creciendo, puesto que la generación de PET en México se incrementa en aproximadamente un 7 % al año. Esto podría ocasionar que se sigan tirando los envases PET en cualquier lugar, al menos mientras no exista una mayor participación de todos los involucrados en su reciclaje, incluido, desde luego, el consumidor. Así, sino se implementa una buena cultura de reciclaje en México este problema continuará, por lo que es necesario fomentarla [3].

Los materiales plásticos encontrados en los residuos sólidos urbanos (RSU) se sitúan dentro de las siete categorías siguientes:

- Polietilén tereftalato (PET/1).
- Polietileno de alta densidad (PEAD/2).
- Policloruro de vinilo (PVC/3).
- Polietileno de baja densidad (PEBD/4).
- Polipropileno (PP/5).
- Poliestireno (PS/6).
- Policarbonato (PC/7).

El tipo de recipiente plástico puede identificarse por el número de código, de 1 a 7, moldeado al fondo del recipiente [5].

El PET encabeza la lista de los polímeros más reciclados por su facilidad de manejo en diferentes métodos [6].

La industria del reciclaje PET post consumo se inició como resultado de la presión ambiental para mejorarla gestión de residuos. El otro aspecto que actúa como fuerza motriz para la industria de reciclaje de PET es que sus productos tienen una baja velocidad de descomposición natural. El PET es un plástico no degradable en condiciones normales [7].

El reciclaje de los residuos sólidos de PET, por ejemplo, puede contribuir a reducir el consumo energético, así como a disminuir su presencia en residuos municipales y en ríos, ampliando de esta manera su ciclo de vida. Los procesos de reciclaje son la mejor manera de reducir económicamente los residuos de PET. Por otro lado, sí el precio del PET virgen se mantiene estable, nuevas y más baratas tecnologías para su reciclaje dan un valor agregado a su industrialización, proporcionando de esta manera PET relativamente más barato[7]. Los envases PET de bebidas carbonatadas fueron los primeros recipientes de plástico post-consumo para reciclaje a gran escala [8].

El proceso de reciclaje más utilizado es el secundario, que involucra procesos físicos y/o mecánicos, y en menor medida, se emplea el reciclaje terciario, que

involucra cambios químicos. La principal ventaja del reciclaje secundario del PET post consumo es que el proceso es relativamente simple, amigable con el medio ambiente y requiere de una baja inversión. La principal desventaja es la reducción del peso molecular durante el proceso [9,10,11].

El reciclaje secundario permite obtener hojuelas limpias y transformarlas por extrusión en gránulos, que se vende a los fabricantes de productos [3]. Estos producen envases a partir de estos insumos, fibra de relleno para almohadas, chamarras y bolsas de dormir, cubrebocas, cofias, fleje, plástico, rodillos para pintar, fibra de poliéster para ropa, bolsas, e incluso, envases nuevos de grado alimenticio [10, 12].

El principal inconveniente durante el reciclaje secundario del PET es la pérdida del peso molecular, fenómeno conocido como degradación. Los factores importantes para la degradación son los siguientes: calor, efectos mecánicos, contaminantes y humedad. La degradación produce un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas del producto. Por lo tanto, la degradación debe reducirse para preservar las propiedades mecánicas [13].

La mayor aplicación del PET reciclado es para fibras textiles. Por ejemplo, la tercera parte de las alfombras en Estados Unidos son hechas de envases reciclados de refresco; además, hay líneas de ropa de este material, por eso históricamente el precio más alto que ha habido del PET es por una mala cosecha de algodón en China, porque al no haber algodón crece la demanda [3]. En Europa el PET es utilizado para reforzar el pavimento de las carreteras y en Japón como fuente de energía y posteriormente las cenizas las reaprovechan para obras de pavimentación [14].

Las ventajas del reciclaje secundario son las siguientes:

- desde el punto de vista técnico, las plantas de reciclado de este tipo requieren inversiones moderadas, en cambio las del reciclaje terciario necesitan inversiones mayores;
- este proceso de reciclado no conlleva contaminación del medio ambiente;
- genera un producto de mayor valor agregado y es materia prima para la producción de productos de uso final, y además fuentes de trabajo en toda la cadena de reciclado; y,
- una de las razones fundamentales para la selección del reciclado secundario, como alternativa viable para la recuperación de este material, es que existe mercado para el material, ya sea molido y limpio, como insumo o materia prima para producir otros artículos de uso final. Los mercados asiáticos actualmente compran una gran parte de todo lo que se produce de este material a nivel mundial [10].

El PET post consumo sufre una disminución del peso molecular cuando se recicla en un sistema de extrusión. Durante el proceso de fusión ocurren reacciones de degradación térmica (*Figura 1.1)* e hidrolítica que son las responsables de la reducción del peso molecular o la viscosidad intrínseca del PET. A la temperatura de procesamiento (280 °C), las reacciones de hidrólisis que se producen entre el agua y PET dan lugar a cadenas más cortas con grupos finales tipos ácido carboxílico, y ésteres hidroxílicos y vinílicos (*Figura 1.2)* [7].

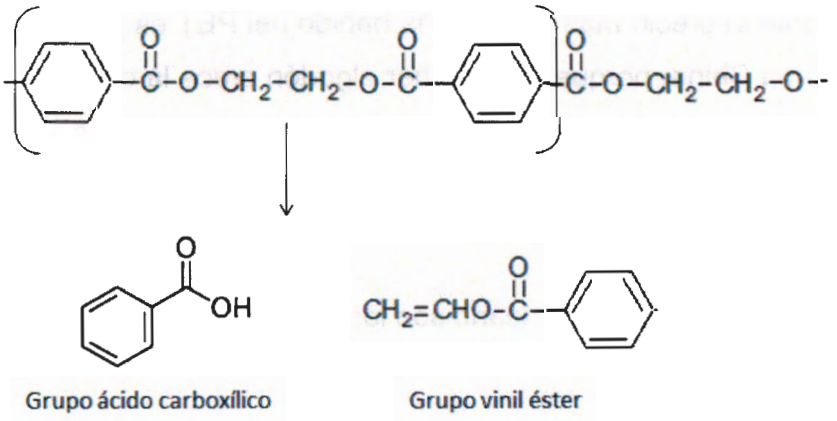

Figura 1.1. *Reacción de degradación térmica* [7]

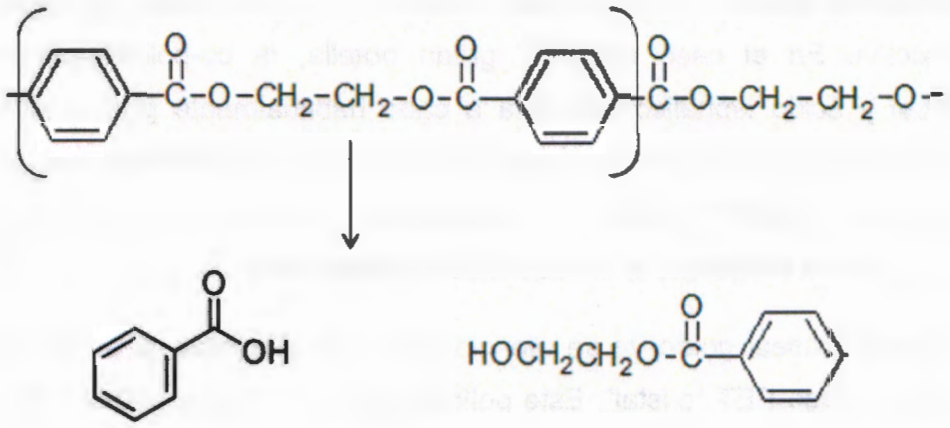

***Figura 1.2.** Reacción de hidrólisis* [7]

Para superar este problema, se emplean extensores de cadena que aumentan la masa molecular y la viscosidad intrínseca durante el proceso de fundido del PET reciclado. La extensión de la cadena del PET reciclado es un proceso donde materiales di- o poli-funcionales de bajo peso molecular se hacen reaccionar con grupos carboxilo y/o hidroxilo del PET para unirse con las cadenas rotas. El aumento de la masa molecular de la cadena de PET reciclado altera la velocidad de cristalización y el nivel de cristalinidad, y va a influir en su rendimiento y propiedades, incluyendo las transiciones térmicas, tales como la temperatura de transición vítrea (*Tg*), la temperatura de fusión (*Tm*) y la temperatura de cristalización (*Tc*) [7,15].

El PET es una molécula lineal que existe ya sea en un estado amorfo o cristalino. En ausencia de agentes nucleantes y plastificantes, el PET cristaliza lentamente, por lo tanto se utiliza mejor en aplicaciones donde la cristalinidad y resistencia puede ser mejorada a través de orientación mecánica, por ejemplo, fibras orientadas, películas biaxialmente orientadas, y envases de bebidas carbonatadas, producidos por técnicas de estiramiento de moldeo por soplado, que introducen un alto grado de orientación en la pieza terminada [16].

La estabilidad térmica del PET depende del tipo de co-monómeros utilizados para su producción. En el caso del PET grado botella, la co-polimerización con dietilenglicol y ácido isoftálico, se lleva a cabo habitualmente para minimizarla cristalización térmica del polímero durante la producción de preformas y el proceso de moldeo por soplado. Ambos co-monómeros reducen el tamaño de las esferulitas y, como resultado, el envase finales transparente [17].

El PET para envases, como ya se mencionó es transparente, razón por la cual también es llamado PET "cristal". Este polímero permite la incorporación de color sin afectar de manera estructural su condición química. Así, podremos encontrar envases PET de color azul, rosa, verde, que son los más utilizados, entre otros colores, y todos deben de tratarse por separado en el reciclaje, aunque éstos se hayan utilizado con el mismo fin [18]. Muchos de los envases de PET son coloreados por varios tipos de pigmentos o colorantes para mejorar su apariencia o proteger de la radiación ultravioleta el contenido del envase [19]. El 70 % es PET natural y el 30 % es multicolor, del cual la mayoría es verde (20 a 25 % del total). Sin embargo, es necesaria la decoloración de este tipo de envase, ya que el PET transparente, es decir sin colorear, es el que tiene el mayor valor económico y la proporción de recuperación más alta, y también accede a una variedad más amplia de mercados finales [9,19]. En la actualidad, el PET reciclado opaco o coloreado tienen poco valor de recuperación y se ve como contaminante por la mayoría de los recicladores; ya que el uso de PET coloreado para envases hace que su reciclaje sea complejo obtener la fracción de PET transparente que demanda la industria. Además sus aplicaciones finales son pocas; por ejemplo, se utiliza para fabricar flejes, fibra para lavar loza, geotextiles [19].

Los colorantes utilizados en los envases PET son tanto colorantes solubles orgánicos como pigmentos inorgánicos u orgánicos, que pertenecen a la familia de las ftalocianinas y de las antraquinonas. De esta forma, es altamente posible que el colorante verde utilizado para los envases PET sea algún compuesto de la ftalocianina, específicamente la ftalocianina de cobre halogenada, específicamente

de cloro y/o bromo, siendo en mayor cantidad el primero [19]. Las nuevas tecnologías permiten incorporar al PET los colorantes solubles en forma líquida *(Color Matrix INC.),* por ejemplo en la elaboración de envases verdes de *Sprite*^{TM} se utiliza un colorante líquido en concentraciones de 0.055% en peso, el cual pudiera contener ftalociaina de cobre clorada, la que le brinde el color verde.

El color en compuestos orgánicos está asociado con grupos denominados cromóforos (portadores de color). Los grupos cromóforos con dobles enlaces conjugados contribuyen a la absorción selectiva de la luz visible. Los grupos funcionales que coadyuvan a los cromóforos en la intensificación o modificación del color se denominan auxócromos y son los que desplazan el color hacia el azul o el amarillo [20].

El polímero base puede dictar el tipo de colorante soluble a seleccionar. Los pigmentos se utilizan generalmente en poliolefinas porque la mayoría de los colorantes solubles tienen la tendencia a migrar de ellas. Los colorantes solubles se emplean con mayor frecuencia con polímeros transparentes, como el policarbonato, el poliestireno y el acrílico para mantener su transparencia e impartir el color deseado. La sustancia colorante que se elija debe ser compatible con la resina base para mantener el color de manera conveniente. El tamaño de partícula de los pigmentos también influye sobre la dispersión de la luz, y puede causar sombras. Por ejemplo, las partículas más finas tienden a cambiar hacia el azul un pigmento rojo, y las más gruesas lo cambian hacia el amarillo [21]. El método predominante para la coloración de plásticos es con pigmentos [22].

Algunas sustancias colorantes solubles se decoloran cuando se exponen a la luz UV o a elevadas temperaturas. Los pigmentos orgánicos soportan entre 200 y 250 °C, mientras que los inorgánicos soportan 280 °C o más. Algunos pigmentos complejos inorgánicos tienen mayor estabilidad al calor que varios polímeros requieren [23].

Existen diversos métodos para decolorar PET de distintos colores como se menciona en la patente US 2006/0148914A1. Algunos métodos consisten en la utilización de agentes reductores, que mediante un ataque nucleofílico pueden eliminarla estructura con jugada del grupo cromóforo, contribuyendo a su decoloración total o parcial; otro mecanismo puede consistir en la reducción de metales. Ejemplos de agentes reductores son los siguientes: borohidruros ya sea de sodio, litio o potasio, hidruro de litio y aluminio, cianoborohidruro de sodio, dióxido de tioúrea, compuestos fosfóricos, entre otros. También se utilizan fotoiniciadores en combinación con la exposición a la luz o al calor, los cuales generan radicales libres. Agentes oxidantes, que pueden ser generadores de radicales libres, tales como peróxido de hidrogeno, peróxidos orgánicos e inorgánico, compuestos azo, entre otros. Estos agentes se utilizan para decolorar ciertos termoplásticos, como polipropileno, PET, policarbonato, polietileno, ácido poliláctico (PLA), nylon, copolímeros de PET, acrílicos, entre otros. Al tener el PET u otro polímero en forma de hojuela o gránulos se agregará a la tolva del extrusor junto con los agentes decolorantes que reaccionarán durante el proceso de extrusión [19].

El método de agente oxidante ha sido utilizado a nivel laboratorio por Mohit Gupta, Suneel A. Bandi, Sanja y Mehta, y David A. Schirald, en reactores de vidrio aplicando presión y temperatura. Es un procedimiento para la decoloración oxidativa de hojuelas de envases PET verde y azul, que utiliza una solución acuosa de peróxido hidrógeno (H_2O_2). Sin embargo, se encontró que existe una fuerte dependencia de la concentración del peróxido y la temperatura, en la velocidad de decoloración. Para este análisis se utilizaron envases verdes de bebidas carbonatadas *Sprite* y *7up* [24].

El proceso de decoloración puede aumentar el valor de los plásticos con fines de reciclaje. Sin embargo, existe una gran necesidad en la industria del reciclaje del uso de mejores métodos y técnicas para la eliminación de colorantes de plásticos reciclados [19].

Por lo tanto, se han encontrado que hay métodos que permiten decolorar parcialmente el PET de color violeta, rojo y naranja. Esto se manifiesta en una diferencia en la intensidad de la coloración y en un aumento en la luminosidad, que producen una mayor diferencia total de color. Sin embargo, es necesario evaluar métodos que permitan la decoloración de PET reciclado verde, que es el PET coloreado más abundante, para poder determinar cuál es el mejor agente decolorante a utilizar, ya sea mediante un agente reductor, oxidante o foto-iniciador, puesto que a nivel mundial se desconoce un método *ad-hoc*.

Por lo tanto, es necesario establecer cuál es el tipo de colorante soluble que se utiliza para la coloración verde de envase. Se sabe que se emplean colorantes líquidos, en el proceso de inyección del PET, que puede ser obtenido de proveedores como *Color Matrix INC*, sin embargo, su composición química no se menciona, ni siquiera en sus hojas de seguridad, por lo cual se considera un secreto industrial.

Es por ello que se tiene como HIPÓTESIS que es posible disminuir el tono y la saturación del color mediante la utilización de agentes químicos, como son: oxidantes, reductores y fotoiniciadores, que reaccionen y de esta manera ataquen los dobles enlaces del grupo cromóforo e inhiban su poder colorante; durante la extrusión de PET reciclado verde, que se incluirán durante su procesamiento, y evaluar el cambio en las características del PET extruido.

De lo cual se establece como OBJETIVO GENERAL, evaluar el efecto de la incorporación de agentes químicos durante el reciclaje por extrusión de hojuelas de envases PET verde, sobre el cambio de color del extruido y establecer cuál de ellos es el que da mejores resultados en cuanto a procesamiento y cambio de color.

Así de esta manera se establecen los siguientes OBJETIVO ESPECÍFICOS que se están llevando a cabo en el estudio:

1) Comprobar sí el colorante verde del PET es un pigmento o colorante soluble del tipo de ftalocianina de cobre halogenada.

2) Evaluar en forma preliminar el efecto de tres tipos de agentes químicos (reductores, oxidantes y fotoiniciadores) para determinar cuál de ellos es el que da mejores resultados en cuanto a procesamiento, cambio de color y sobre las propiedades de los envases PET verdes. Aquí mismo, se determinarán e identificarán las mejores condiciones de procesamiento para futuras corridas experimentales.

3) Evaluar en forma cuantitativa el cambio de color del PET extruido obtenido durante el reciclaje por extrusión de hojuelas de envases PET verdes, incorporando de uno a dos agentes químicos, en forma individual, seleccionados del mismo tipo en base a los resultados anteriores.

4) Evaluar el efecto de los agentes químicos sobre la procesabilidad del PET, determinando su cambio en viscosidad intrínseca.

La justificación para el estudio es que el PET ha sido el mejor material para envase de bebidas carbonatadas y agua en el mundo. La razón de esto es por las excelentes propiedades que presenta el material, especialmente que es resistente a los golpes y por el bajo peso que presenta el envase en comparación con los envases de vidrio de un mismo volumen, lo que implica un importante ahorro en su transporte. La cantidad de envases de PET para bebidas sigue aumentando en todo el mundo, lo que ocasiona el problema de acumulación de basura; por lo que se ha recurrido al proceso de reciclaje.

En México solamente se recicla aproximadamente entre el 25 y 30 % de lo que se utiliza para envases PET [4]; sin embargo no existe una cultura de reciclaje bien definida, por lo que también es necesario implementarla. Así, el reciclaje permite contribuir a mejorar el medio ambiente reduciendo la cantidad de residuos sólidos

que se depositan en los rellenos sanitarios; además de que generan fuentes de empleo e ingresos, y se ahorran costos en los procesos de producción de PET.

Sin embargo, existe PET coloreado que tiene menos usos de aplicación y un menor valor económico, en comparación con el PET transparente. Por lo que es necesaria la implementación de métodos para la decoloración del mismo. Además también es necesario incrementar el peso molecular o viscosidad intrínseca del PET reciclado.

1.2. MARCO TEÓRICO

1.2.1. POLIETILÉN TEREFTALATO (PET)

El polietilén tereftalato (PET) es una materia prima derivada del petróleo y su fórmula corresponde a un poliéster aromático. Es un polímero termoplástico que se sintetiza por policondensación a partir de ácido tereftálico, tereftalato de dimetil o etilén glicol [11,25]. El monómero del PET consiste en un anillo de benceno, dos éteres, dos grupos carbonilo y un grupo etileno (*Figura 1.3*) [26].

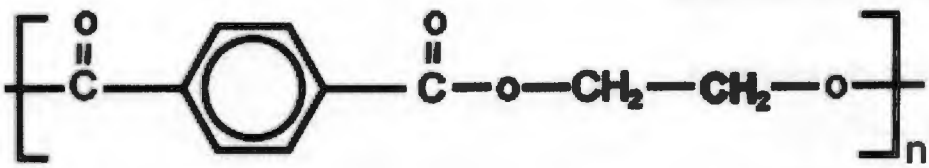

Figura 1.3. *Monómero de PET* [27]

Es un material polar, con gran estabilidad dimensional, rigidez, buenas propiedades de barrera y resistencia a la abrasión. Tiene una buena calidad de moldeado, y se procesa mediante extrusión e inyección, aunque su transformación es compleja a causa de su tendencia a absorber agua y a sufrir procesos de hidrólisis, es decir es un polímero hidrofílico [25]. El punto de fusión de la PET

virgen es de 280 °C, pero generalmente, los productos comerciales se funden de 255 a 265 °C debido a la reducción de la cristalinidad causada por impurezas químicas en la cadena polimérica [28].

La producción comercial de fibra de poliéster comenzó en 1953. Desde entonces, el PET ha presentado un continuo desarrollo tecnológico hasta lograr un alto nivel de sofisticación basado en el espectacular crecimiento en la demanda del producto a escala mundial y a la diversificación de sus posibilidades de uso [13].

A partir de 1976 se usa para la fabricación de envases ligeros, transparentes y resistentes principalmente para bebidas, sin embargo el PET ha tenido un desarrollo extraordinario para empaque[1]. El envase PET se hace generalmente de alto peso molecular (Mn=15,000-45,000; viscosidad intrínseca de 0.78 a 0.83 dL/g) para que puedan soportar las severas operaciones de moldeo por soplado [28].

En México se comenzó a utilizar el PET para la fabricación de envases a mediados de la década de los ochenta. Ha tenido una gran aceptación por parte del consumidor como del productor, por lo que su uso se ha incrementado de manera considerable año tras año. Actualmente, el principal empleo del PET es la fabricación de envases para:

- bebidas carbonatadas,
- agua purificada,
- aceite comestible,
- alimentos,
- medicinas,
- productos de limpieza,
- productos de aseo personal, y
- cosméticos, entre otros [1].

Para la industria de elaboración de bebidas carbonatadas y otras bebidas no alcohólicas, los envases PET se pueden dividir en:

- *retornables*, que pueden utilizarse nuevamente después de su primer uso, mediante un sistema de limpieza y esterilización hasta 25 veces antes de que el producto pierda algunas propiedades;
- *no retornables*, que después de su primer uso, son material de desecho [1].

1.2.1.1. CRISTALINIDAD DE PET

El PET se puede polimerizar como material amorfo (APET) o semicristalino. La morfología de PET para envases de bebidas, se compone de regiones tanto amorfas y cristalinas. Dentro de la región amorfa, las disposiciones moleculares son completamente al azar. Esto da lugar a un arreglo de enmarañamientos en las estructuras de las pequeñas celdas esferulíticas lo que proporcionan la claridad óptica del vidrio [29]. En el estado cristalino, las moléculas están altamente organizadas y forman cristalitos, que son regiones cristalinas que se extienden muy poco, en unidades de cien Angstroms. El nivel de cristalinidad máxima que se puede lograr es probablemente de un 55 %. La cristalinidad en los envases de refresco PET es aproximadamente de 25 %. La velocidad de cristalización del PET es muy importante en el procesamiento. La cristalinidad tiene un gran efecto sobre la claridad del producto y su procesabilidad. Sin embargo, sí el tamaño del cristal es lo suficientemente pequeño como para reducir al mínimo la dispersión de luz, la transparencia puede lograrse a pesar de la cristalinidad del polímero [30].

Varios factores pueden afectar la cristalinidad del PET. Entre ellos se encuentran los siguientes: tamaño molecular, la orientación estérica, y grado de ramificación, además de las cargas y aditivos utilizados. La cristalinidad inicial y la densidad de la región amorfa y cristalina de un envase PET pueden determinarse a partir DSC tradicional y por temperatura modulada con calorimetría diferencial de barrido o por Difracción d Rayos X, entre otras técnicas [29].

1.2.2. Reciclaje de PET

El reciclaje de PET es la actividad en la que el PET post-consumo o PET reciclado (RPET), formado principalmente de las botellas de bebidas recogidas, se vuelve a procesaren un producto valioso [25]. El interés en el reciclaje de PET es reciente, pero ha estado creciendo de manera considerable en los últimos años [7].

El reciclaje de envases PET puede ser de tres tipos: primario, secundario y terciario [7,10]. El reciclaje secundario, principalmente del tipo mecánico, es el de interés para esta investigación y del que se hablará.

1.2.2.1. Reciclaje secundario de PET

Es un proceso físico-mecánico donde el plástico post-consumo o el industrial (*scrap*) son recuperados, lo que permite su posterior utilización [10,31]. Es la técnica más utilizada en la actualidad. Consiste en la molienda, separación y lavado de los envases. Las hojuelas resultantes de este proceso se pueden destinar en forma directa, sin necesidad de volver a hacer gránulos, a la fabricación de productos de inyección o extrusión [10].

Las etapas del reciclado secundario son las siguientes:

Acopio. El acopio es la etapa clave en el proceso de reciclado de PET. Existen dos formas de obtener el PET post-consumo:

- a través de pepenadores, depósitos de desperdicios y tiraderos o basureros, y
- recolección directa con grandes generadores como oficinas, escuelas, universidades [11].

Sí el material se va a enviar a una planta de reciclaje o centro de acopio más grande, se utiliza una compactadora-embaladora para obtener pacas y así facilitar el manejo del material y disminuir el costo del transporte [10].

Selección-separación. La selección de envases PET se realiza en bandas horizontales en las que personas capacitadas separan los materiales que sólo se utilizarán, los cuales pueden ser únicamente envases de agua y de bebidas carbonatadas. Además, son eliminados aquellos elementos que podrían perjudicar el proceso de reciclaje o directamente empeorar la calidad del producto final, la separación libera al PET de diferentes materiales, especialmente de otros tipos de polímeros que lo estén acompañando tales como PE, PP, PVC, o también de metales, vidrio o papel. Además se separan los envases dependiendo del color que presenten. El PET transparente puede tener una parte mezclada con PET azul claro, pero de preferencia no muy intenso. Los envases PET coloreados se separan para ser reciclados después, y obtener hojuelas de colores individuales [10,11, 25].

Reducción de tamaño. La reducción de tamaño es el triturado (molido) del material recolectado para facilitar las siguientes fases de operación del proceso de reciclado. Estas son la limpieza del material triturado, la introducción en la cadena de producción (extrusión), y el agregado de valor en el caso de venta directa de hojuelas. Se realiza generalmente mediante molinos de cuchillas. El tamaño final puede variar de una instalación a otra, aunque lo habitual es obtener una hojuela menor de 10 mm y libre de polvo [10, 11, 25].

Limpieza y separación por densidad. Las hojuelas de PET están generalmente contaminadas con comida, papel, piedras, polvo, aceite, solventes y en algunos casos pegamento. De ahí que tienen que ser primero limpiados en un baño de agua que garantice la eliminación de contaminantes [10,11].

El uso de hidrociclones es una alternativa cuando el desecho plástico está muy contaminado. El plástico contaminado es removido al ser ligero, ya que flota en la superficie donde es expulsado. Los contaminantes caen al fondo y se descargan. La separación se hace en un tanque y debido a la diferencia de densidades las

etiquetas y tapas flotan, y el PET se hunde, es arrastrado y recolectado mediante un tornillo sinfín [11].

Para el lavado se utilizan la agitación dentro de un baño de agua (caliente o fría) como principio básico para eliminar otros contaminantes que puede ser único (limpieza simple) o múltiple (limpieza profunda) [31]. Se emplean tenso- activos y/o sosa caústica diluida a una temperatura variable, desde un lavado en frío o temperatura ambiente, un lavado medio a unos 40 °C, o hasta un lavado en caliente de 70 °C a 90 °C [25]. Después del proceso de limpieza, los plásticos se llaman hojuelas limpias o gránulo limpio [10].

Secado. Este proceso elimina el remanente de humedad del material, para que pueda ser comercializado y/o posteriormente procesado. Pueden usarse secadores centrífugos, es decir tambores especialmente diseñados para extraer la humedad por las paredes externas del equipo. Por último, las hojuelas de PET limpias y secas están listas para ser transportadas a una planta de granulado o una planta de fibra [11].

Granulado: Para esto, el gránulo debe fundirse y pasarse a través de un cabezal para tomar la forma de espagueti al enfriarse en un baño de agua [11].

La extrusión puede clasificarse como un proceso continuo, en el cual en todo instante de trabajo normal de un equipo de extrusión se obtiene un producto invariable y constante en cualquier punto de su longitud [11].

Durante la transformación, la resina alimentada es reblandecida por acción de la temperatura que proviene generalmente de resistencias eléctricas y por la fricción del husillo [10].

En este estado de fusión, el plástico es forzado e impulsado a salir bajo presión a través de un dado de extrusión que le confiere una forma definida y sección transversal constante. Esta forma del producto es mantenida mediante el enfriado, que favorece su solidificación, confiriéndole estabilidad, lo que evita

deformaciones posteriores. Una vez frío, es cortado en pedazos pequeños llamados gránulos [11].

Anteriormente el proceso de extrusión cerraba el proceso de reciclado, quedando los gránulos como producto final. Sin embargo, con el tiempo, la tecnología que puede incorporar directamente las hojuelas o *flakes* de PET directamente, ha hecho que este paso sólo se utilice para la fabricación de fibras, filamentos y en algunos casos película para termoformado. Por esta razón, en los procesos convencionales ya no es necesario llegar al granulado, sino directamente a las hojuelas limpias y sin degradar [11].

En la actualidad, existen dos formas de producir fibra del reciclado secundario:

- las hojuelas en fibra son directamente extruidas, y,
- primero las hojuelas se convierten en gránulos o trozos (granulado) que luego son extruidos en fibra [9].

La siguiente figura muestra el ciclo de vida del PET y permite entender la variedad de usos y los métodos de reciclaje.

Figura 1.4. *Ciclo de vida del PET* [1]

1.2.2.2. DEGRADACIÓN DEL PET RECICLADO

Las propiedades del PET se modifican por la presencia de contaminantes en los artículos a reciclar. Entre estos se incluyen los siguientes: etiquetas de polietileno de alta densidad (PEAD) que por no ser compatibles con el poliéster, origina que el PET presente turbidez; adhesivos que en presencia de calor degradan al material disminuyen su viscosidad intrínseca y el acetaldehído, que debido a que es un compuesto volátil, fácilmente se desprende del PET propiciando la degradación durante el granulado [10]. Otro contaminante es el cloruro de polivinilo (PVC) que es más pesado que el agua y por tanto difícilmente aislado del PET durante la separación por flotación; el cloro del PVC produce ácido clorhídrico cuando se calienta, dando lugar a una reducción en la longitud de las cadenas moleculares del PET y una degradación de las propiedades del material [2,7].

Se sabe que el calor hace que las cadenas de polímero se rompan en otras más pequeñas. En el caso de ramificación o entrecruzamiento, estas cadenas más pequeñas forman enlaces nuevos en la estructura de otra cadena, como consecuencia del acoplamiento de radicales alquilo por el proceso de oxidación de la cadena, con el efecto de la temperatura [13].

El peso molecular promedio de las resinas de PET está representado por la viscosidad intrínseca. Una reducción de ésta implica una disminución en la longitud de las moléculas o en el peso molecular medio, lo que conlleva a una reducción general de las propiedades térmico-mecánicas y de procesado [32].

El PET se somete a escisiones de cadena térmicas, mecánicas e hidrolíticas durante el reciclado. Las cadenas de polímero se rompen dando lugar a productos volátiles principalmente ácido tereftálatico, acetaldehído y monóxido de carbono [13].

Las propiedades de todo material plástico reciclado se degradan; por lo que la degradación se inicia por reacciones que rompen las cadenas moleculares.

Los tipos de degradación que sufre el PET durante el procesamiento son los siguientes [33]:

- Degradación térmica: la que se presenta cuando el polímero es expuesto a elevadas temperaturas, originando cambios químicos en la estructura del material [34]. La degradación térmica de PET genera subproductos tales como oligómeros y dietilenglicol. Compuestos orgánicos volátiles tales como monóxido de carbono, aldehídos (formaldehído, acetaldehído, benzaldehído), hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, etil benceno y estireno), ésteres (benceno de vinilo, acetato de metilo), metanol, y de acetofenona; han sido identificados en muestras de PET sometidas a temperaturas de entre 200 y 300 °C. Además como productos térmicos de degradación de envases PET, se han obtenido 1,3-dioxolano y 2-metil-1,3-dioxolano [17].

  El efecto de la degradación por el incremento de la temperatura influye en el amarillamiento del PET transparente. El cambio de color en la producción de PET es un serio inconveniente. Como el PET se degrada, su color cambia, primero a amarillo y luego a marrón, y finalmente a negro, debido a las escisiones de cadena del PET se conduce a la formación de sustancias cromóforas [34]. La degradación termo-mecánica afecta la estructura del PET principalmente mediante la reducción inicial de dietilenglicol a unidades de etilen glicol en la parte flexible de la estructura el PET; los procesos de escisión de cadena producen OH^- en las especies finales con longitudes de cadena más cortas, que incrementan el aspecto amarillento del PET reciclado [35].

- Degradación mecánica: se lleva a cabo por los efectos macroscópicos que producen los esfuerzos de cizalla; estos generan calor de fricción, iniciando el rompimiento de cadenas. La degradación mecánica se controla con la velocidad del husillo [33].

- Degradación hidrolítica: puede ser vista como el principal efecto en la reducción del peso molecular. Este tipo de escisión de cadena es catalizada fácilmente por las impurezas presentes en el RPET, tales como humedad, PVC, elementos que producen ácido, colorantes, etc. En la (*Figura 1.5)* se muestra el mecanismo de degradación hidrolítica [17].

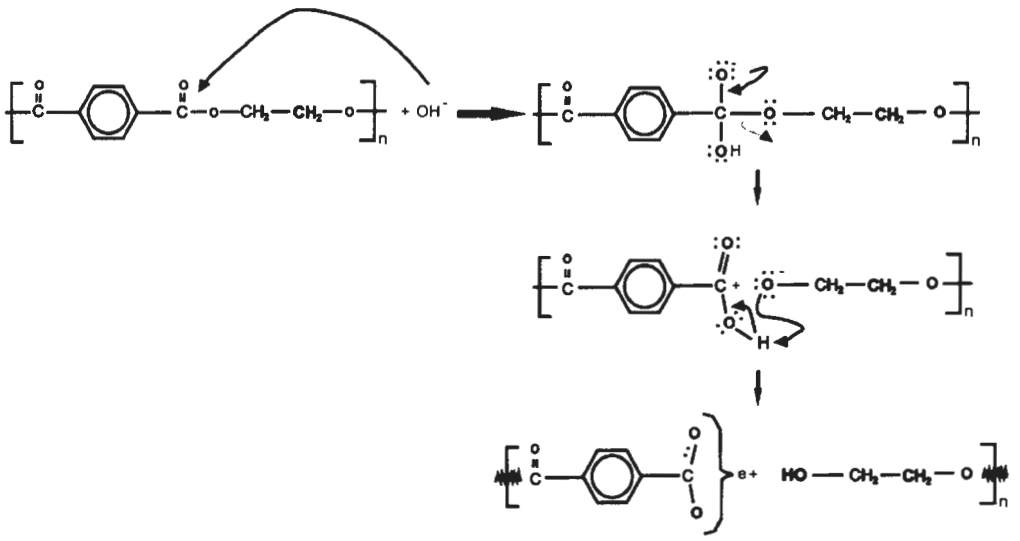

Figura 1.5. *Mecanismo de degradación hidrolítica del PET* [37]

La degradación del material se incrementa cada vez que se procesa, lo que pude originar que después de un número determinado de ciclos de procesamiento, el material plástico esté totalmente degradado. Los cambios se efectúan durante el proceso de transformación que se debe a las altas temperaturas de procesamiento y al esfuerzo mecánico que se genera entre el equipo y el material.

Esto origina reacciones de entrecruzamiento que elevan el peso molecular o reacciones que reducen el tamaño de la cadena, ocasionando disminución en la distribución del peso molecular promedio. Estos cambios se manifiestan en las propiedades mecánicas y de fluidez del plástico [33].

En si la degradación de los polímeros se manifiesta macroscópicamente por una deterioro de las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, grietas, erosión, pegajosidad, la decoloración o fragilidad [37].

Los requerimientos mínimos [7] para las hojuelas de PET post consumo son los mostrados en la *Tabla 1.1*:

Tabla 1.1. *Requisitos mínimos para hojuelas de PET recicladas*

Propiedad	Valor
$[\eta]$	>0.7 dl /g
T_m	>240 °C
Contenido de humedad	<0.02 % peso
Tamaño de la hojuela	0.4 mm < D < 8 mm
Cantidad de color	<10 ppm
Índice de amarillamiento	<20
Contenido de metal	<3 ppm
Contenido de PVC	<50 ppm
Contenido de poliolefina	<10 ppm

1.2.2.3. Usos y aplicaciones del PET reciclado

La industria incorpora a sus procesos de producción, el material de PET reciclado. Este material debe cumplir con algunas especificaciones que dependerán del uso o para el producto que se pretende fabricar, pero en general, se debe contar con un producto de excelente calidad [1].

Entre los productos que se elaboran a partir de PET reciclado, se pueden mencionar los siguientes:

- fibra poliéster: para relleno térmico, alfombras, ropa y fibras de relleno para almohadas;
- combustible alterno;
- envases de productos no alimenticios;
- láminas planas y para termoformado;
- fleje, y,
- monofilamentos y cabos [1].

Como ya se ha mencionado existen envases de diversos colores, y para su coloración se hace uso de pigmentos y colorantes.

1.2.3. Coloración de PET

1.2.3.1. Color

El color es una percepción individual, que es estimulada por la luz y recibida por nuestros ojos. Físicamente, la luz son ondas electromagnéticas, y los ojos humanos pueden ver la luz con longitudes de onda de entre 400 a 600 nm [38].

Los colores que poseen un solo matiz se denominan cromáticos o monocromáticos. Por otra parte los colores acromáticos, como el blanco, el gris o el negro no poseen matiz ni saturación, puesto que la saturación es el grado de cromaticidad. Un azul claro también llamado azul pastel, presenta una saturación inferior a un azul real. Los colores puros del espectro son los de mayor saturación. Los colores neutros (blanco, gris y negro) no tienen matiz y su saturación es nula[39].

Los atributos del color son los siguientes:

Tono: Es el grado de oscuridad o claridad de un color. La escala de tono por ejemplo de las gemas está basada en la GIA (Instituto Gemológico Americano), que mide el tono de las gemas; que va desde 0, incoloro (transparente) ó blanco (opaco), y crece la intensidad del gris a cada vez más oscuros hasta llegar al negro que es el 10 (11 niveles). En la práctica se usan sólo los niveles 2 (muy claro) hasta el 8 (muy oscuro). El resto delos tonos son muy difíciles de determinar por el ojo humano.

Saturación: Básicamente es la pureza de un color, la concentración de gris o blanco que contiene un color en un momento determinado. Cuanto más alta es la cantidad de gris o de blanco presente en un color, menor será la saturación o pureza de éste y por ende se verá como si el color estuviera sucio u opaco; en

cambio, cuando un color se presenta lo más puro posible (con la menor cantidad de gris o blanco presente) mayor será su saturación (*Figura 1.6)* [40].

Figura 1.6. *Tono y saturación* [40]

A partir de los conceptos de saturación y tono podemos definir que el material puede estar presentando emblanquecimiento entre menor sea el tono y la saturación.

La única propiedad que los diferencia es la luminosidad. Así, el negro ideal posee una luminosidad nula. Un objeto es negro sí absorbe toda la luz visible que recibe y se le atribuye 0 % de reflexión, (*Figura 1.7).* En cambio el blanco perfecto, en el sentido físico del término, refleja totalmente la luz que recibe y se le atribuye el 100 % de reflexión; por tanto su luminosidad es 100 [39].

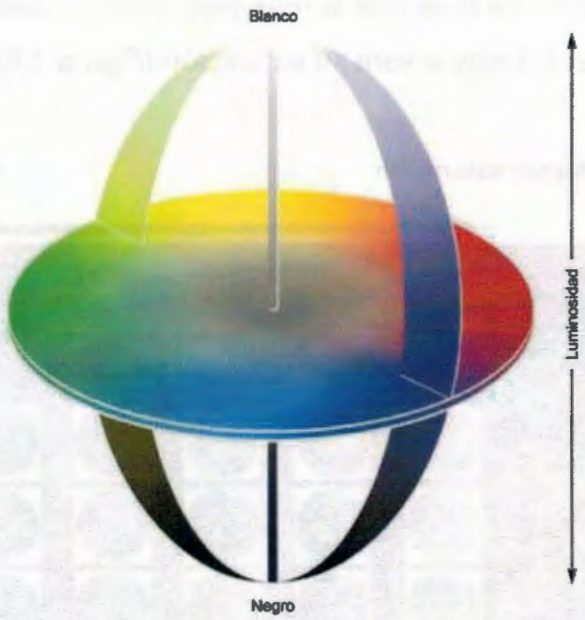

Figura 1.7. *Sistema de color tridimensional que muestra la luminosidad* [41]

El matiz: es la característica que permite diferenciar entre el rojo, el verde, el amarillo, etc. (*Figura 1.8)*. El matiz está relacionado con la longitud de onda o frecuencia dominante de las radiaciones visuales. Existe un orden natural de los matices: rojo, amarillo, verde, azul, púrpura y se pueden mezclar con los colores adyacentes para obtener una variación continua de un color al otro. Por ejemplo, mezclando el rojo y el amarillo en diferentes proporciones de uno y otro, se obtienen diversos matices del anaranjado hasta llegar al amarillo. Lo mismo sucede con el amarillo y el verde, el verde y el azul, etc. [39].

Figura 1.8. *Matiz* [42]

Los cromóforos, son todos aquellos compuestos que tienen electrones resonando a determinada frecuencia capaces de absorber energía y luz visible y excitarse para así emitir diversos colores. Esto depende de las longitudes de onda de la energía emitidas por el cambio de nivel energético de los electrones, de estado excitado a estado fundamental o basal. La (*Figura 1.9)* muestra algunos de los grupos cromóforos más utilizados [20].

Los auxócromos, son los responsables de la fijación al sustrato a teñir, son capaces de fijar la molécula del colorante y en algunos casos intensificar la labor de los cromóforos [20]. Este tipo de grupos se muestran en la (*Figura 1.10).*

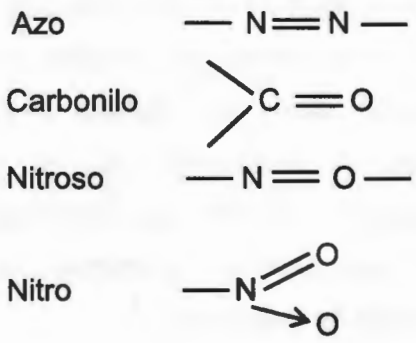

Figura 1.9. *Grupos cromóforos* [39]

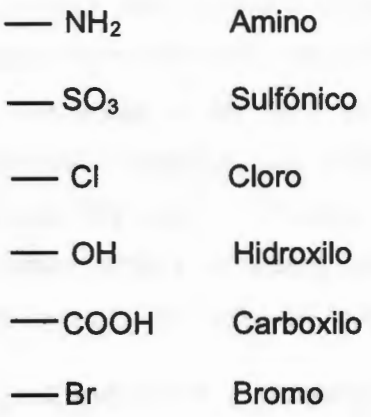

Figura 1.10. *Grupos auxócromos* [39]

1.2.3.2. PIGMENTOS Y COLORANTES SOLUBLES

Para dar color se utilizan pigmentos y colorantes solubles; sin embargo, no son lo mismo. Para colorear poliésteres termoplásticos existen colorantes solubles y pigmentos típicos, que incluyen ftalocianinas, mezclas de óxidos metálicos, óxidos de cadmio y hierro, dióxido de titanio, ultramarino, cromatos de plomo y algunas colorantes solubles orgánicos tales como indantrona e isoidolina. Los colorantes solubles generalmente no se utilizan porque tienden a migrar y sangrar a la superficie. Existe una amplia necesidad de pigmentos con rango de color estables

al calor para envases PET, que deben ser aceptados en aplicaciones para contacto con alimentos [16].

Los colorantes solubles son aquellos que se disuelven en el medio en que se utilizan. Es decir, estos se distribuyen a nivel molecular y es la molécula, precisamente, la que determina la absorción de la luz [42]. Estos colorantes son retenidos en el substrato por absorción, retención mecánica, o por un enlace iónico o covalente. Son comúnmente utilizados en la industria textil, papel, cosméticos, combustibles, productos de aseo, etcétera [39].

Los pigmentos son partículas sólidas orgánicas o inorgánicas de color, negras, blancas o fluorescentes, que suelen ser insolubles y apenas se ven afectados física o químicamente por el soporte o sustrato sobre el que están depositadas. Su color es fruto de la absorción y/o difusión selectiva de la luz. Debido a su aplicación, los pigmentos normalmente se dispersan en sustancias auxiliares o sobre sustratos, como por ejemplo para la fabricación de tintas de imprenta, pinturas, plásticos u otros materiales poliméricos. Los pigmentos conservan su estructura de partícula cristalina durante todo el proceso de coloración [43].

Los pigmentos y los colorantes solubles están clasificados, de acuerdo con su nombre genérico o su composición química, en el índice de color o *Color Index*o C.I. Así es posible tener sustancias de color que se diferencian en función del matiz que imparten, su composición química, su capacidad de coloración y sus propiedades de resistencia. Este índice fue editado por la *Society of Dyersand Colorists*, de Inglaterra, y la *American Association of Textile Chemists and Colorists* [23].

En los colorantes solubles y pigmentos, el tamaño de partícula es muy pequeño, por lo que es común hablar de agregados o de aglomerados (conjunto de partículas de la misma especie). Para la coloración de materiales plásticos se requiere de la dispersión del pigmento, donde posteriormente es humectado por la

resina fundida y distribuido por la acción mecánica del equipo, de manera homogénea.

Los pigmentos o colorantes solubles presentan diversas propiedades, las cuales se muestran a continuación [21]:

Dispersión: es el método más empleado para dar color a los plásticos, usado solo para pigmentos. Se diferencia de la solubilidad, característica por la que los colorantes solubles trasmiten color en el medio solvente. El nivel de dispersión de un pigmento determina el éxito de su empleo en el medio a colorear. La dispersión del pigmento es un proceso de tres pasos: (1) desintegración de aglomerados que se han formado durante el secado, empaque y almacenamiento; (2) humectación de la superficie y la sustitución de la interface de pigmento-aire con una interface pigmento-vehículo, y (3) la estabilización de la dispersión para evitar la refloculación [21].

Estabilidad térmica: depende esencialmente de la composición química de pigmento, del tiempo de exposición al calor, de la cantidad y del tipo de polímero a utilizar. Lo pigmentos orgánicos presentan mayores dificultades básicas de coloración como en la dispersión, migración y estabilidad térmica, que los inorgánicos. Es común utilizar formulaciones donde se combinan ambos tipos de pigmentos para aprovechar y complementar sus propiedades[21].

Estabilidad química: esta se pone a prueba durante la transformación del plástico. Se pueden producir fenómenos de hidrólisis por algunos pigmentos empleados con poliacetales o poliésteres termoplásticos, si contienen cierto grado de humedad. En el caso de los pigmentos que contienen trazas de metales o son fuertemente acidas o básicas, pueden degradar el polímero, como en el caso de las ftalocianinas, cuyo cloro libre favorece la degradación de poliolefinas, pero si se emplean antioxidantes fenólicos, se pude evitar la oxidación [21].

Estabilidad a la luz y a la intemperie: los rayos ultravioleta son los principales causantes de la degradación de colorantes, pigmentos y del plástico. La propiedad de estabilidad a la luz de un pigmento depende de su estructura química y del sistema pigmento polímero [21].

Influencia de las propiedades reológicas: de la misma forma que las cargas, los pigmentos pueden aumentar la viscosidad de la mezcla final. Se busca que un pigmento o colorante soluble no presente este tipo de modificaciones [21].

1.2.3.2.1. PIGMENTOS

Los pigmentos se presentan en distintas formas comerciales, como por ejemplo en polvo, *presscake* (pastas o gránulos húmedos), pastas de *flushing*, dispersiones líquidas o pastas líquidas, concentrados de color, pigmentos en polvo resinados o predispersados, concentrados plásticos de color *masterbatch* (gránulos) y polvos o pastas sometidos a tratamiento superficial previo [43].

Las propiedades de un pigmento determinan su utilidad. El tamaño de sus partículas se encuentra entre 0.01 a 1 μm [22]. Las principales propiedades de un pigmento son la intensidad del color o fuerza de coloración, la solidez a la luz y a la intemperie, el poder cubriente, la transparencia, la dispersabilidad, el matiz y la pureza del color. Otras propiedades se refieren al brillo; la estabilidad de los cristales, química, y al calor; la solidez al sangrado y la migración, la resistencia a los disolventes y ala floculación; la reología; las propiedades dieléctricas; la dureza; y, otras numerosas características de interés para aplicaciones especiales[43].

El tamaño y distribución de las partículas de los pigmentos son los responsables de las propiedades finales del color [38].

Existen una gran variedad de pigmentos utilizados para plásticos, pero en este caso sólo se describirán los que imparten color verde básicamente.

1.2.3.2.2. PIGMENTOS VERDES

Óxido de cromo: El óxido de cromo (III) es la base de los pigmentos de color verde, poseen una elevada estabilidad térmica (hasta 1,000 °C). Los pigmentos verdes de óxido de cromo sólo contienen cromo trivalente. En condiciones naturales no cabe esperar la liberación de iones de cromo de estos pigmentos. Incluso en medios fuertemente ácidos (pH 1–2) sólo se liberan algunos ppm de iones de cromo (III). La oxidación en cromo (VI) sólo es posible sí se trata térmicamente el óxido de cromo (III), sobre todo en condiciones alcalinas. La oxidación en cromo (VI) no es posible en condiciones naturales [43].

Los pigmentos de óxido de cromo dan un matiz de color verde oliva bastante oscuro. Químicamente son en gran parte inertes, y por tanto extremadamente resistentes. Los colorantes verde de óxido de cromo se utilizan en muy diversos ámbitos para la coloración [21].

Se designan como: verde de óxido de cromo Cr_2O_3, *C.I. Pigment Green 17*; y, verde de hidrato de óxido de cromo $Cr_2O_3 \cdot H_2O$, *C.I. Pigment Green 18* [43].

Verde de cobalto $(Co,Ni,Zn)_2TiO_4$ C.I. Pigment Green 50: Los pigmentos de azul de cobalto tienen una estructura de espinela, en la que los iones metálicos de la espinela $MgAl_2O_4$ están sustituidos total o parcialmente por cobalto y cromo. La integración de cobalto y níquel en las espinelas de titanio inversas Mg_2TiO_4 y Zn_2TiO_4 dan pigmentos de verde de cobalto. La importancia de estos pigmentos radica en su excelente solidez a la luz y su estabilidad a altas temperaturas, a los productos químicos y a las influencias del clima [43].

Ftalocianinas: Este tipo de pigmentos son los más importantes de los pigmentos orgánicos; absorben fuertemente en el rango de espectro entre 600 y 700 nm, por consiguiente hay colores que van del azul al azul-verde [39].

La categoría de los pigmentos de ftalocianina se caracteriza por un sistema cíclico especial, que normalmente lleva en el centro del complejo un átomo de cobre.

Para aplicaciones especiales existe también un pigmento de ftalocianina de color azul, libre de cobre en el centro de su estructura llamada *C.I. Pigment Blue 16*, la cual tienen matiz turquesa, (*Figura 1.11)* [39]. La que si tiene cobre en el centro se designa como *C.I. Pigment Blue 15,* y su estructura se muestra en la *(Figura 1.12)*[29].

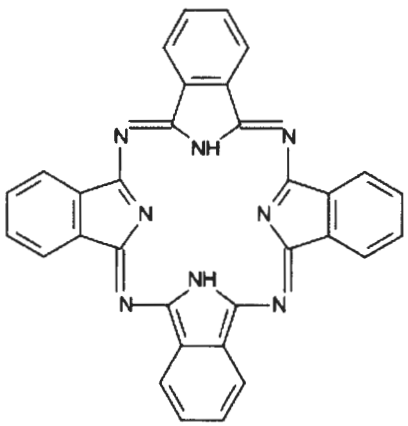

Figura 1.11. *Estructura de la ftalocianina 16* [39]

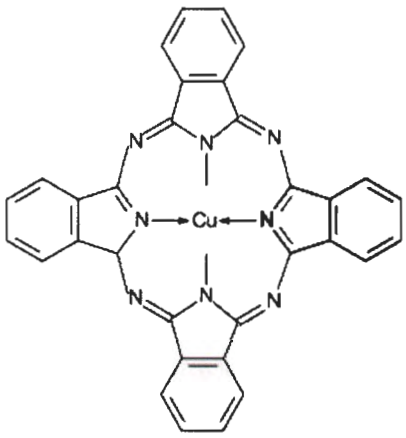

Figura 1.12.*Estructura de la ftalocianina de cobre azul 15* [39]

Las ftalocianinas pueden ser obtenidas por reacciones clásicas que parten de diversos materiales precursores, tales como Ftalonitrilo (PN) (*Figura 1.13*), ftalamida, o- cianobenzamida, 1,3-diiminoisoindolina (1,3-D), ftalimida(PM), ácido ftálico, etc. (*Figura 1.14*), generalmente en disolventes no acuosos de alto punto de ebullición y a temperaturas elevadas o electroquímicamente a partir de Ftalonitrilo [44].

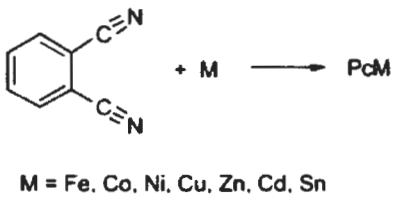

Figura 1.13. *Formación de ftalocianinas metálicas a partir de Ftalonitrilo* [44]

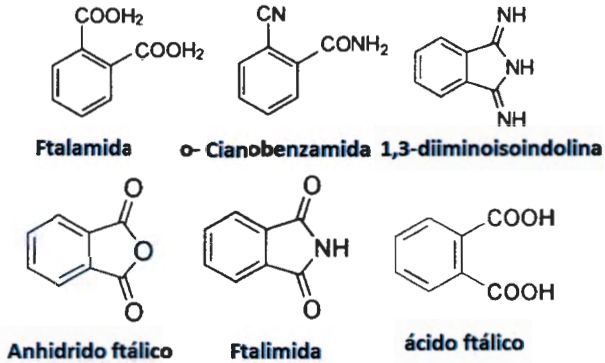

Figura 1.14. *Principales precursores de ftalocianinas* [44]

Las ftalocianinas son una serie de pigmentos azules y verdes que tienen excelente estabilidad a la luz, calor y agentes químicos. Son insolubles al agua y a los ingredientes usuales de las formulaciones [22]. Las ftalocianinas verdes se obtienen a partir de la halogenación de la ftalocianina de cobre azul [21].

Las metaloftalocianinas (MPc), en especial la ftalocianina de cobre, son los pigmentos más importantes en la industria. Son insolubles en todos los solventes ordinarios, salvo en los ácidos sulfúrico, fosfórico, clorosulfúrico, etilsulfúrico y tricloroacético [44].

En disolución acuosa los oxidantes fuertes destruyen completamente el sistema de anillo de la ftalocianina, los agentes oxidantes empleados para la oxidación son sulfato cérico en ácido sulfúrico, vanadato de sodio, ácido nítrico o dicromato de potasio en ácido sulfúrico; por lo que pueden degradarse a ftalimida o ácido ftálico [45,46].

El ión metálico divalente, por ejemplo Cu^{+2}, forma generalmente cuatro enlaces metal-nitrógeno, dos de los cuales son formalmente covalentes y los demás son covalentes coordinados. La estabilidad de estos enlaces depende de la naturaleza del metal. Por ejemplo, son fuertes los de Cu o Ni pues no pueden ser eliminados sin destrucción del macrociclo, y débiles los de Mg o Sb que sufren desmetalización y se eliminan fácilmente con el uso de un ácido diluido y como resultado la MPc se transforma en H_2Pc [47].

Ftalocianinas verdes: Este tipo de pigmentos de ftalocianina se obtienen por la halogenación de la ftalocianina como ya se mencionó, consiguiéndose verdes de matiz más azulado o amarillento según la relación de átomos de cloro y bromo presentes en la molécula. Estos pueden variar entre 4 átomos de bromo por 8 átomos de cloro ó 12 de bromo por 3 de cloro. Entre mayor cantidad de átomos de bromo existan en la molécula, el matiz será más amarillento. El pigmento verde ftalocianina cual tiene 16 átomos de cloro en su estructura *(Figura 1.15)* [38]; además la de mayor uso en la industria del plástico es el *Pigment Green 7*, el

ftalocianina de cobre policlorada es estable térmicamente por encima de los 600 °C [42]. También se encuentra el pigmento verde ftalocianina bromado (*Figura 1.16*), que contiene un 57 % de bromo y un 6 % de cloro; su matiz es marcadamente amarillento y obedece al *Colour Index Pigment Green 36* [39].

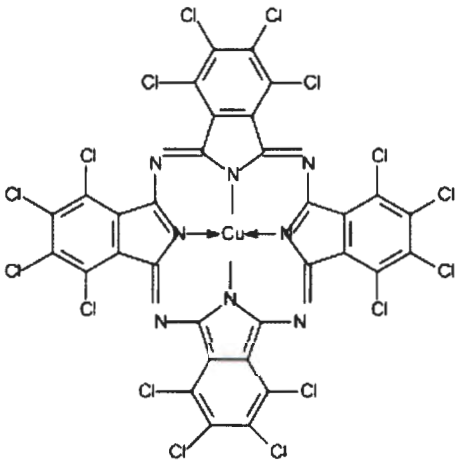

***Figura 1.15**. Estructura de ftalocianina de cobre 7* [39]

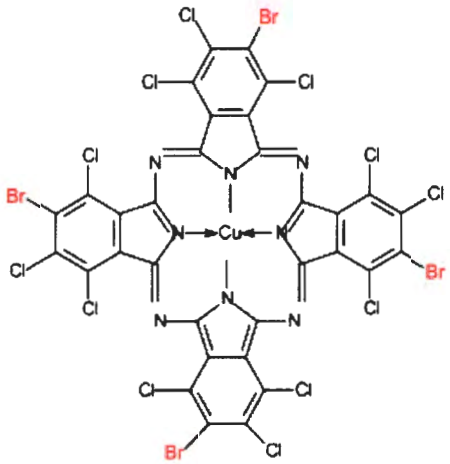

***Figura 1.16**. Estructura de ftalocianina de cobre 36* [39]

En virtud de su extraordinaria solidez, se utilizan en toda clase de pinturas, desde la pintura de dispersión hasta la de alta calidad para automóviles, así como en tintas de imprenta y plásticos [20].

Las ftalocianinas están disponibles en una gran variedad de formas además de polvos. El colorante puede ser diluido con un material inerte como por ejemplos arcillas, sulfato de bario, carbonato de calcio o hidrato de aluminio. Las resinas y sales ácidas de aluminio benzoico pueden ser incorporadas para proveer otro tipo de dilución, como lacas. Las dispersiones de colorante en diferentes medios para diversas aplicaciones representan una principal forma comercial. Estos pueden ser en seco, pastas, o formas líquidas y pueden ser designadas como acuosas, no acuosas o sistemas de usos múltiples, es decir universales. Estos productos son considerados como concentrados polidispersos de los colorantes [20].

1.2.3.3. Colorantes líquidos para PET

Existen colorantes líquidos para envases PET que utilizan polialquilén-poliol (polialquilén glicol), de los cuales el polietilenglicol es el más utilizado; colorantes solubles, y opcionalmente, aditivos funcionales. El colorante puede ser uno o más pigmentos, uno o más colorantes solubles, o combinación de ambos. El polietilenglicol es particularmente compatible con los poliésteres como en este caso el PET, es por ello que se utiliza como vehículo, para este tipo de colorantes líquidos. La selección de los colorantes solubles depende del color final deseado para el artículo de PET. Los aditivos funcionales pueden ser anti-oxidantes, anti-estáticos, acetaldehído, agentes espumantes, nano-arcillas exfoliadas, espesantes, entre otros [48].

Existen diversas formulaciones de este tipo de colorantes líquidos que permiten obtener una gama completa de matices/efectos para mejorar la apariencia de los envases y proteger el contenido de los mismos. Además, el uso de un colorante líquido permite obtener un envase transparente [49].

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales utilizados, los procedimientos experimentales que se llevaron a cabo y los métodos y técnicas que fueron empleadas en el desarrollo del presente trabajo.

2.1 MATERIALES

Para llevar a cabo este trabajo se utilizaron los siguientes materiales:

Los envases de PET color verde de refresco *Sprite* empleados en el presente trabajo se adquirieron de la compañía Coca-Cola, ya que este tipo de envase verde es el de mayor consumo en el país [50]. Este material tiene un punto de fusión de 242.7 °C. También se obtuvieron envases transparentes de la misma compañía.

Los agentes químicos empleados para las pruebas preliminares fueron los siguientes:

1) se empleó como agente reductor dióxido de tioúrea, cuyo nombre comercial es ácido sulfínico-formamidina, su forma es cristalina y es color amarillo claro, tiene un peso molecular de 108.12 g/mol y un grado de pureza de 98 %;
2) como fotoiniciador se utilizó el reactivo 2–bencil-2, N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1 butanona, su forma es sólida, con un peso molecular de 366.50 g/mol y un grado de pureza de 98 %;
3) el agente oxidante fue peróxido de dicumilo, es de forma cristalina (hojuelas) y color beige, con un peso molecular de 270.37 g/mol, y grado de pureza de 98 %.

Todos se adquirieron de Sigma-Aldrich Química.

Para las corridas finales y de acuerdo a los resultados preliminares se empleó el siguiente agente químico:

1) Peróxido de benzoilo. Este peróxido se presenta en forma granular, y es de color blanco, con un peso molecular de 242.2 g/mol, grado de pureza de 98 %.

2.2 METODOLOGÍA

Para llevar a cabo esta metodología, primero se desarrolló de manera preliminar un primer bloque de experimentos con el uso de los tres tipos de agentes químicos; ya que no existe mucha literatura ni trabajos acerca de estos procedimientos. Aquí se evaluó en forma cualitativa el efecto que tenga en el cambio de color de los extruidos y en forma cuantitativa el cambio en la viscosidad intrínseca, de las diferentes formulaciones empleadas.

El segundo bloque de experimentos se realizó con dos agentes químicos del mismo tipo, seleccionados en base a las corridas preliminares. Aquí se evaluó el cambio de color en placas elaboradas con los extruidos de las diferentes formulaciones empleadas; además, también se midió su viscosidad intrínseca. En estas placas prensadas se les determinaron sus parámetros de color para cuantificar sus cambios de coloración.

En la siguiente figura se muestra el esquema general de la metodología experimental desarrollada y llevada a cabo.

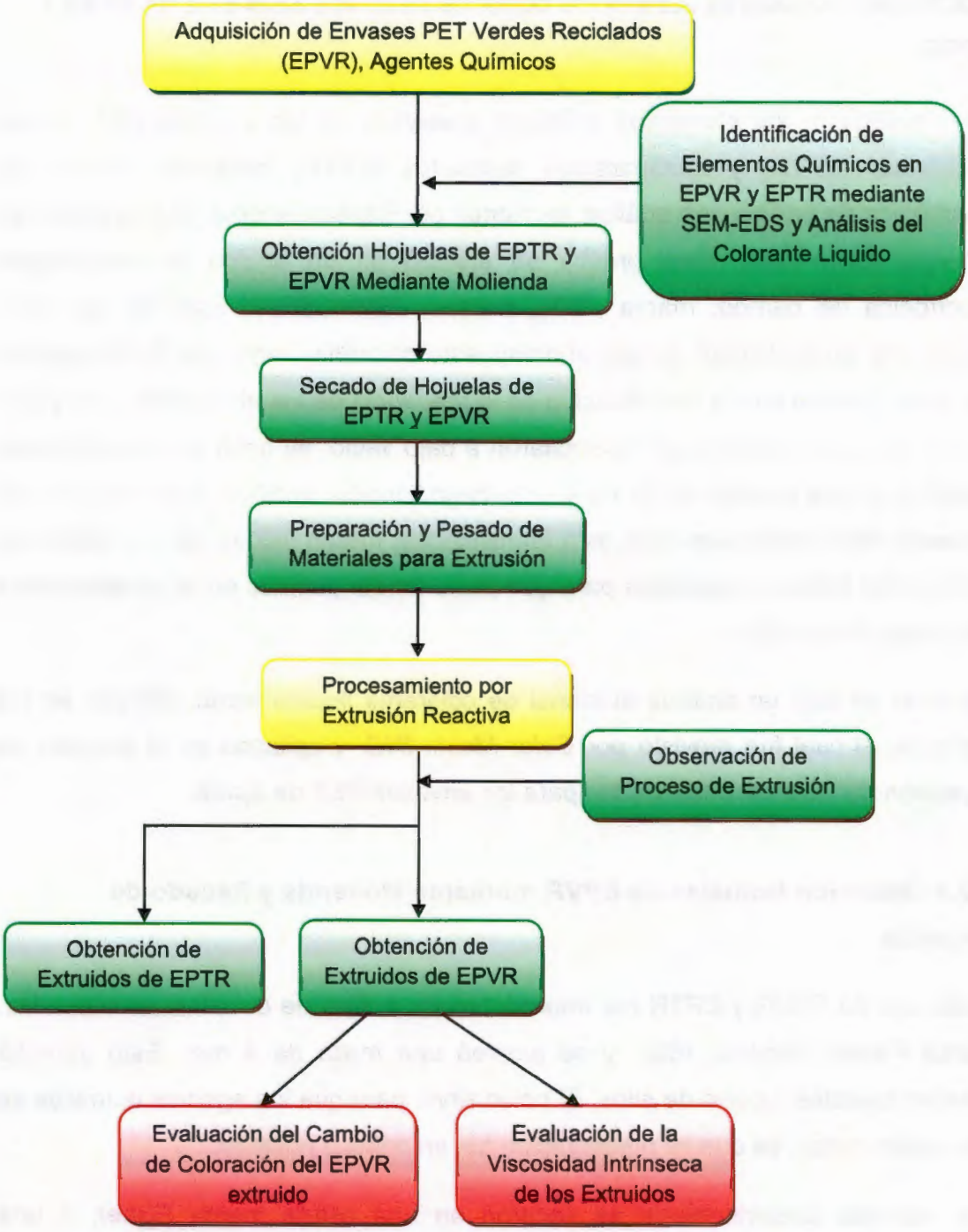

Figura 2.1. *Metodología desarrollada para el proceso de extrusión reactiva*

2.2.1 Identificación de elementos químicos mediante SEM-EDS en EPVR y EPTR

Se identificaron los elementos químicos presentes en los envases PET verdes reciclados (EPVR) y transparentes reciclados (EPTR) mediante microscopía electrónica de barrido con análisis elemental por Espectroscopía de Dispersión de Energía (SEM-EDS). Esta prueba se efectuó en un equipo de microscopía electrónica de barrido, marca JEOL, modelo JSM-6360LV. Esto se hizo para determinar la posibilidad de que el compuesto colorante verde sea la ftalocianina de cobre clorada con la identificación de la presencia de los elementos cloro (Cl) y cobre (Cu). Las pruebas se desarrollaron a bajo vacío, es decir sin recubrimiento metálico, a una presión de 33 Pa y una magnificación de 500X. Las muestras de envases PET empleadas para esta identificación fueron lijadas, de las cuales se cortaron en formas específicas para que pudieran ser puestas en el portamuestras del equipo SEM-EDS.

También se hizo un análisis adicional de colorante líquido verde utilizado en los envases; el cual fue provisto por *Color Matrix INC.* y aplicado en el proceso de inyección de las preformas verdes para los envases PET de *Sprite*.

2.2.2Obtención Hojuelas de EPVR mediante Molienda y Secado de Hojuelas

Cada tipo de EPVR y EPTR fue triturado en un molino de cuchillas escalonadas, marca Pagani, modelo 1620, y se empleó una malla de 4 mm. Esto permitió obtener hojuelas y polvo de ellos. El polvo sirvió para que los agentes químicos se mezclaran mejor, ya que su presentación fue en polvo u hojuelas.

Las hojuelas posteriormente se secaron en una estufa marca *Fisher*, a una temperatura de 120 °C por 10h, ya que el PET contiene un mínimo de humedad que es necesario eliminar antes de pasar al proceso de extrusión. Después las

hojuelas de PET se mantuvieron en un desecador de sílica gel para evitar la absorción de humedad.

2.2.3. PROCESAMIENTO POR EXTRUSIÓN REACTIVA DE PET PRELIMINARES

Para el proceso de extrusión se utilizó un Plasticorder, marca Brabender modelo PLE-330, un extrusor monohusillo de tres zonas *(Figura 2.2)* con un tornillo de relación L/D de 25/1, diámetro de 19 mm y una relación de compresión 4/1. Se empleó un dado capilar de diámetro de 1 mm.

En primera instancia el proceso de extrusión consistió en realizar dos lotes de pruebas, uno para cada tipo de EPTR y EPVR. Para este tipo de muestras se hicieron corridas sin agentes químicos. Se manejaron hojuelas de envases PET que fueron alimentadas al extrusor. Se usó un perfil de temperaturas de 240, 250 y 260 °C para las tres zonas del extrusor y 260 °C para el dado capilar y velocidades de tornillo de 5, 10, 20 y 40 r.p.m.

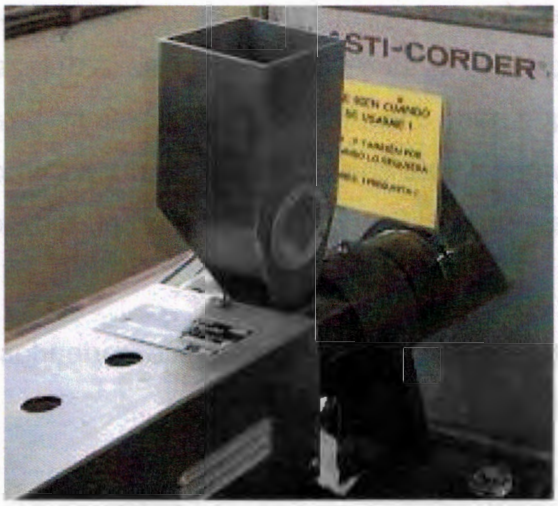

Figura 2.2. *Extrusor monohusillo*

Se obtuvieron extruidos que al enfriarse sobre una superficie plana formaron placas para observar su coloración final. Esto permitió determinar una velocidad

de extrusión para utilizarse con la aplicación de los agentes químicos, la cual fue de 10 r.p.m., ya que esta permite un mejor manejo del procesamiento.

En los procedimientos preliminares con la aplicación de los agentes químicos, se tiene que en cada corrida se pesó una cantidad de 200 g de hojuelas de EPVR y la cantidad de reactivo correspondiente, ya sea dióxido de tioúrea, peróxido de dicumilo y 2–bencil-2, N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona. Cada agente químico se manipuló en concentraciones de 1, 2 y 4 % con respecto al peso de las hojuelas. Luego, éstas se mezclaron mediante agitación mecánica con los agentes químicos, y al lograr su homogenización, la mezcla fue alimentada al extrusor. Estas concentraciones se utilizaron en base a lo descrito en la patente [19] y a diferentes métodos experimentales que permitieron identificar la concentración a utilizar. En las envases PET verdes la concentración de colorante es de 0.055 % en peso, lo que da una idea de la concentración de agente químico a emplear; pues debe ser mayor a la del colorante manejado para poder conseguir el cambio o la decoloración. Además a concentraciones mayores las condiciones de procesamiento se complican; es decir el material se empieza a pegar en las paredes del extrusor lo que hace difícil su salida. También se producen reacciones dentro del extrusor, el material sale con mucha presión y se producen gases. Y la limpieza del extrusor es más difícil debido a que el tornillo se pega y es complicado quitarlo.

El extruido fundido es vaciado en moldes de aluminio, redondos y pequeños; que al enfriarse permiten obtener placas en forma circular.

2.2.4. Evaluación del cambio de coloración de EPVR preliminares

Se comparó el cambio de color mediante la observación directa de las placas extruidas; en este caso, en específico con las placas obtenidas a velocidades de 5 y 10 r.p.m. Se tomaron fotografías a cada extruido obtenido.

2.2.5. Evaluación de la viscosidad intrínseca de los extruidos

La viscosidad intrínseca se usó para determinar sí el peso molecular de los extruidos, es afectado por el proceso de extrusión y la inclusión de agentes químicos. Se realizó bajo la norma ASTM D4603; con un viscosímetro *Ubbelohde* 1B M519, marca *Cannon Instruments,* y los reactivos fenol y 1,1,2,2-tetracloroetano provistos por Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V. con los que se preparó una solución 60/40 % en peso, para dicha evaluación.

Este método sirve para determinar el tiempo requerido por los fluidos para pasar entre dos marcas del viscosímetro. Se midió el tiempo que tarda en pasar la mezcla de solvente t_0, y el tiempo de las soluciones poliméricas t; a partir de estos valores se calculó la viscosidad relativa η_r igual a t/t_0. Una vez calculada la viscosidad relativa y manejando también la concentración de la solución polimérica, se determinó la viscosidad intrínseca. Las muestras analizadas fueron EPTR, EPVR sin y con procesamiento por extrusión, y muestras de EPVR con agentes químicos. La ecuación aplicada para la determinación de la viscosidad intrínseca es la siguiente:

$$\eta = 0.25\,(\eta_r - 1 + 3\ln\eta_r)\,/\,0.5 \qquad (2.1)$$

En las figuras siguientes se muestra parte del proceso de determinación de la viscosidad intrínseca, como la norma la indica: una cantidad de PET, en este caso 0.125 g, se disolvió en la solución preparada a una temperatura de 110 °C (*Figura 2.3)*. Una vez teniendo el PET disuelto se colocó en un matraz aforado (25 ml) se aforó con la solución y se agregó en el viscosímetro para determinar la medición del tiempo manteniendo una temperatura de 30 °C (*Figura 2.4),* tal y como lo señala la norma ASTM D4603.

Figura 2.3. *Disolución de una muestra de PET*

Figura 2.4. *Viscosímetro Ubbelohde*

Esta técnica se aplicó tanto para las pruebas preliminares como a las pruebas finales.

2.2.6 PROCESAMIENTO POR EXTRUSIÓN REACTIVA DE PET PARA PRUEBAS FINALES

Para el procesamiento con los dos agentes químicos que se seleccionaron en base a los resultados preliminares, se utilizaron las concentraciones y condiciones de procesamiento de extrusión más adecuadas para observar los cambios de color y de procesabilidad.

El procedimiento a seguir en el caso de la extrusión de PET con peróxidos orgánicos es el mismo que el empleado en las pruebas preliminares. Pero las concentraciones empleadas fueron diferentes. Las concentraciones que se manejaron de cada peróxido fueron las siguientes: el peróxido de dicumilo se usó a 1, 2 y 3 %, y el peróxido de benzoilo a 1 y 2 %. La velocidad del tornillo fue de 10 r.p.m., y el perfil de temperaturas de 240, 250 y 260 °C para las tres zonas del extrusor y 260 °C para el dado capilar

Para evitar la degradación hidrolítica se colocó un dispositivo en la tolva del extrusor, para aislar los EPVR, eliminar la humedad que tome del ambiente, y

evitar que siga tomando humedad; es decir se adaptó un tipo de tolva secadora. Se dejó el material en la tolva en un tiempo de 30 a 60 min antes de comenzar el proceso de extrusión; una vez pasado este tiempo se prosiguió con la extrusión del material.

Se calculó el hinchamiento del extruido midiendo su diámetro, en relación al diámetro del capilar de 1 mm.

En la obtención de flujo volumétrico se hicieron corridas a un tiempo de 20 s, lo que permitió obtener cierta cantidad de material extruido, que es vaciado en los moldes correspondientes para obtener placas; estas se pesaron en una balanza para determinar la masa de cada placa extruida. Para calcular el volumen se aplicó picnometría bajo la norma ASTM D792 mediante el método de plástico en agua, ya que el PET tiene mayor densidad que el agua y puede usarse mediante el uso de este líquido. Este método permitió obtener la densidad del material, y así, de esta manera una vez obtenido la masa, se pudo calcular el volumen de extruido.

Con el material extruido, se elaboraron placas para determinar los cambios en la coloración, utilizando una prensa automática marca *Carver* provista de platos calefactores y sistema de enfriamiento; moldes de acero inoxidable, con un marco de 3 mm para el conformado. Empleando las siguientes condiciones: temperatura de 270 °C y presión de 6,500 lb fuerza. A cada placa obtenida por moldeo por compresión con una superficie lisa, se tomó una parte de ella para analizarla posteriormente con el colorímetro portátil, para cuantificar sus parámetros de color.

2.2.7 Evaluación del cambio de coloración de EPVR

Para la medición del cambio de color se manejó un colorímetro portátil marca *BYK Gardner*, (*Figura 2.5).*

Figura 2.5. *Colorímetro portátil*

Este está basado en el sistema más común para cuantificar el color, el cual es el espacio de color *L**, *a** y *b** (*Figura 2.6)*, desarrollado por la Comisión Internacional de Iluminación, conocido como el sistema (CIELAB) [41].

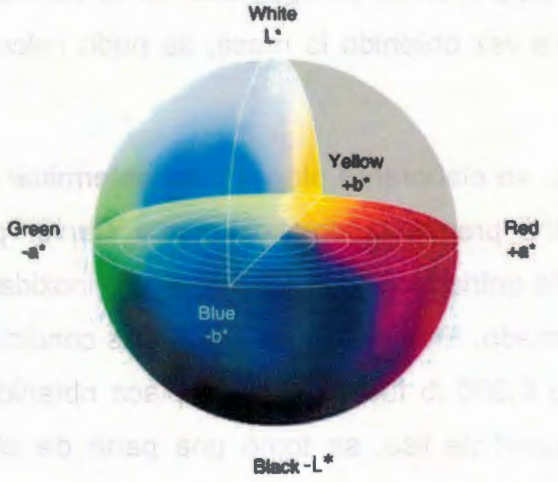

Figura 2.6. *Espacio de color del sistema CIELAB 1976* [52]

Describe al color en tres dimensiones, *L** indica la luminosidad, *a**, y *b** son las coordenadas de cromaticidad (*Figura 2.7)*, la dirección del rojo es representado por *+a**, la dirección del verde es representada por *–a**; *+b** indica la dirección del amarillo y *–b** la del azul [41, 52].

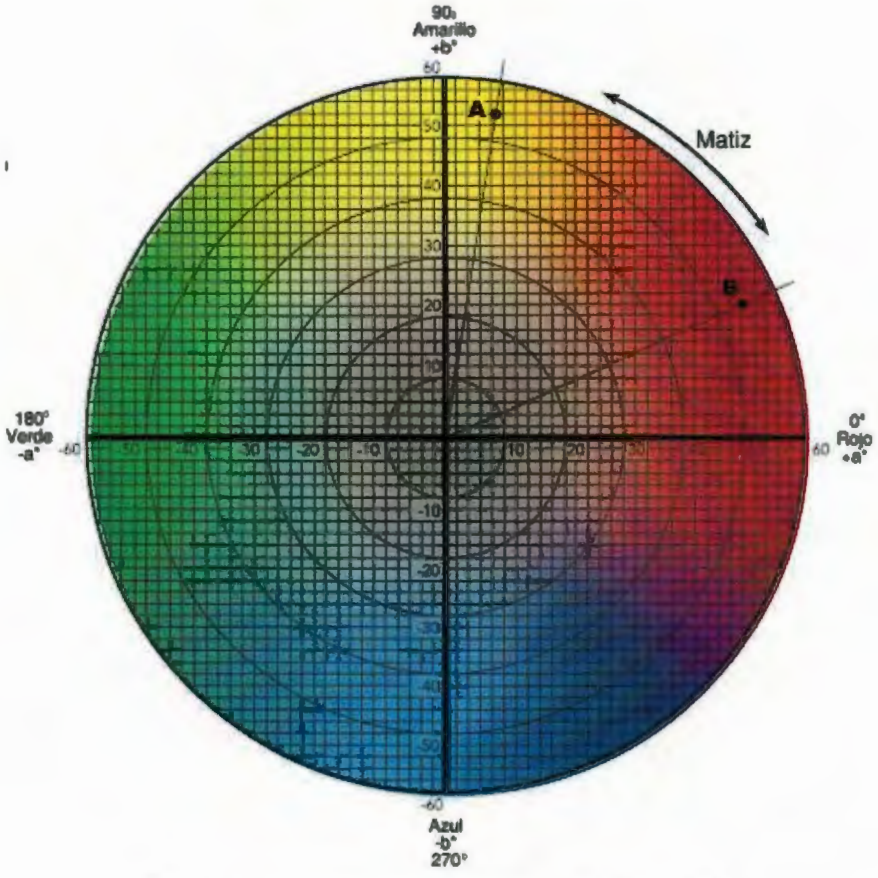

Figura 2.7. *Coordenadas de cromaticidad CIELAB* [42]

De esta manera una vez evaluados los parámetros se puede obtener la diferencia total de color ΔE^*, que es la descripción matemática de la distancia entre dos colores, y se calcula mediante la siguiente ecuación [41, 52]:

$$\Delta E^* = \sqrt[2]{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \qquad (2.2)$$

Antes de las mediciones, el colorímetro debe ser calibrado con dos estándares de calibración (*Figura 2.8)*; que son el color negro y el blanco, los cuales forman parte del kit de equipo, estos deben ser limpiados al igual que el lente del colorímetro, una vez calibrado se pueden realizar las mediciones correspondientes para cada material, en este caso para cada placa o parte de ella.

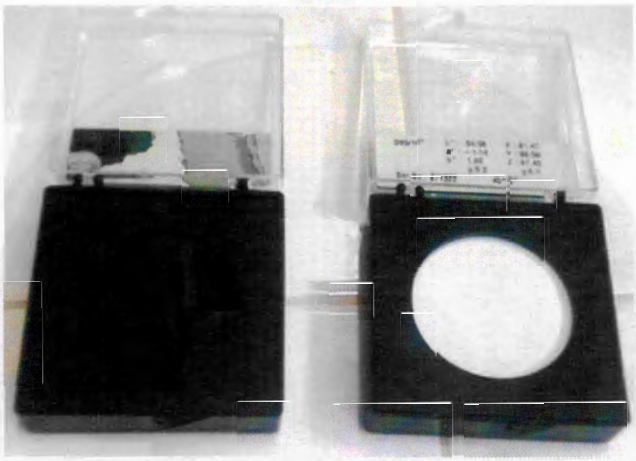

Figura 2.8. *Estándares de calibración*

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo y las discusiones sobre los estudios que se encontraron.

Como ya se mencionó se mostraron los resultados en dos bloques, el que corresponde a los estudios preliminares y los finales, en los cuales se utilizaron dos agentes químicos del mismo tipo, que se seleccionaron en base a los resultados preliminares.

3.1 Determinación de los elementos químicos

Se identificaron los elementos químicos presentes en los EPTR y EPVR mediante EDS. En los EPTR únicamente se hallaron elementos que constituyen parte de la estructura del PET, como carbono (C) y oxígeno a concentraciones de 69.5 y 30.6 %, respectivamente. Para el caso de EPVR, los elementos identificados fueron los siguientes: carbono (77.1 %), oxígeno (22.62%), sodio (0.07 %), silicio (0.03 %), Cl (0.04 %), y Cu (0.03 %).

De este análisis, se nota que la presencia de Cl y Cu en EPVR indica que es muy probable que el compuesto cromóforo en estos envases sea la ftalocianina de cobre clorada.

En el análisis realizado a muestra de colorante líquido verde se obtuvieron los siguientes elementos: C (72.38 %), N (12.81 %), O (13.78 %), Cl (0.40 %) y Na (0.33 %). En este caso se dejó sin determinar el contenido de cobre, ya que el portamuestras es de cobre. Sin embargo al obtenerse la presencia de cloro y nitrógeno apunta a que el colorante si pudiese contener ftalocianina de cobre clorada, ya que estos elementos forman porte la estructura del pigmento.

3.2 ESTUDIOS Y PRUEBAS PRELIMINARES

3.2.1 PROCESO DE EXTRUSIÓN DE EPTR Y EPVR

En el procesamiento de hojuelas de EPTR y EPVR, se percibe un extruido fundido muy fluido, (*Figuras 3.1* y 3.2*)*. El extruido de EPTR es transparente y el de EPVR muestra un color verde transparente.

Figura 3.1. *Extruido fundido de EPTR*

Figura 3.2.*Extruido fundido de EPVR*

Al final del procesamiento se obtuvieron extruidos con apariencia blanca opaca en EPTR y EPVR con apariencia verde opaco, debido al enfriamiento lento, como se observa en las figuras (*Figuras 3.3* y *3.4)*.

Figura 3.3. *Extruido de EPTR*

Figura 3.4. *Extruido de EPVR*

Para el caso del PET con agente químico se vio que el extruido fundido cambia con respecto al de PET sin agentes químicos, ya que se observó hinchamiento, un aumento en su viscosidad y un cambio en la coloración.

En los extruidos con agentes químicos la coloración cambia con respecto a los de EPVR sin agente químico. El extruido fundido que exhibió un cambio muy drástico en su coloración fue con la utilización de dióxido de tioúrea, (*Figura 3.5)*.

Figura 3.5. *Extruido de EPVR con dióxido de tioúrea*

El procesamiento con este agente es complicado al reaccionar fuertemente en el extrusor y producir olores muy fuertes y desagradables.

Con el fotoiniciador no se lograron buenos resultados en cuanto al procesamiento, ya que se produjeron reacciones dentro del extrusor que generaron gases. Tampoco se encontrar resultados favorables en el cambio de color del extruido *(Figura 3.6),* presentó un extruido fundido verde más claro que el del EPVR, pero su cambio en cuanto a saturación fue pequeño.

Figura 3.6*. Extruido de EPVR con fotoiniciador*

Con el uso de peróxido de dicumilo se manifiesta un extruido fundido con más viscosidad e hinchamiento y cambio en la coloración con respecto al de EPVR sin agente químico, el color que presenta es más claro, es decir, muestra menor saturación que el del EPVR sin agente químico. Además es mayor que el exhibido con el uso del fotoiniciador (*Figura 3.7).*

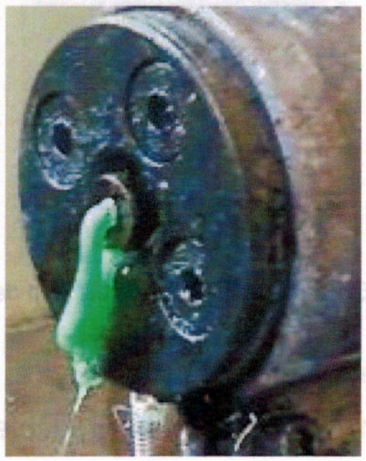

Figura 3.7. *Extruido con peróxido de dicumilo*

3.2.2. DETERMINACIÓN DEL CAMBIO DE COLOR

En los procedimientos preliminares se presentaron algunos cambios en la coloración con el empleo de los agentes químicos. Con el peróxido de dicumilo, se presenció cambio de color: debido a que se produjo una disminución en la tonalidad verde, es decir, fue menos saturado, que el presentado en los extruidos de EPVR sin agente químico; el cambio fue pequeño y percibido a simple vista, además la disminución en la tonalidad fue un poco mayor a 10 r.p.m. que a 5 r.p.m. (*Figuras 3.8* y 3.9). Sin embargo, las demás concentraciones mostraron casi la misma coloración a simple vista.

Figura 3.8. *Extruido con peróxido de dicumilo al 4 % a 5 r.p.m.*

Figura 3.9. *Extruido con peróxido de dicumilo al 4 % a 10 r.p.m.*

Por lo que la primera consideración que presenta es que existe un efecto producido en los extruidos debido a la velocidad de extrusión; por lo que se tiene que a mayor velocidad disminuye el tiempo de residencia del material extruido y produce mayor disminución en la tonalidad en EPTR y EPVR con o sin agentes químicos. Esto se debe probablemente a una formación de un tamaño mayor de cristales en el PET [15].También al aumentar la velocidad se incrementa la temperatura de la masa fundida, por lo que tarda más en enfriarse a temperatura ambiente, esto da oportunidad a la formación de cristales más grandes. A más altas temperaturas aumenta la cristalinidad debido a que facilita que se desenreden las cadenas [34].

Con el 2–bencil-2, N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona, el cambio de color tiende hacia un matiz amarillo, es decir se obtiene un verde amarillento; pero el cambio en coloración es mayor con el uso del peróxido de dicumilo. El color que este origina podría ser debido a que se forman cadenas poliméricas más largas y más pequeñas, lo cual se manifiesta en la formación de un flujo de la masa fundida con más viscosidad y una probable mayor degradación en las cadenas poliméricas pequeñas; estas últimas al enfriarse pueden provocar el amarillamiento del material (*Figura 3.10).*

***Figura 3.10**. Extruido con fotoiniciador al 2 %*

En el caso del dióxido de tioúrea, las cantidades que se usaron originaron un cambio muy drástico en la coloración, lo que dio como resultado que el PET exhibiera un matiz verde grisáceo (azulado), (*Figura 3.11)*. El efecto resultante por este agente químico podría ser que actúa eliminando los cloros de la ftalocianina, lo que produce un colorante con efecto cromóforo en azul. En este caso es como si se hiciera una mezcla de colores verde y azul que provoca este tipo de coloración; lo cual es encontrado frecuentemente cuando se mezclan plásticos de estos colores. Se determinó que tipo de agente es mejor manejarlo a concentraciones de 0.5 y 1 %.

***Figura 3.11.** Extruido con dióxido de tioúrea*

3.2.3. DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD INTRÍNSECA

Los datos de la viscosidad intrínseca de las pruebas preliminares son reportados en la *Tabla 3.1*. Al analizar los datos se observa que existe una alta pérdida de peso molecular, pues en comparación con EPVR sin procesar, los valores de las demás muestras se reducen drásticamente. Tal es el caso de EPVR procesado comparado con EPVR sin procesar, que muestra una reducción de la viscosidad intrínseca del 42.67 %.

Tabla 3.1. *Resultados de viscosidad intrínseca 1*

Nombre muestra	Velocidad (r.p.m.)	η (dL/g)
EPVR sin procesar	-	0.73
EPVR procesado	10	0.42
EPVR / Peróxido de dicumilo 1 %	5	0.58
EPVR / Peróxido de dicumilo 1 %	10	0.54
EPVR / Peróxido de dicumilo 2 %	5	0.48
EPVR / Peróxido de dicumilo 4 %	10	0.36
EPVR / Fotoiniciador 1 %	10	0.31
EPVR / Fotoiniciador 4 %	10	0.35
EPVR / Dióxido de tioúrea 1 %	10	0.32
EPVR / Dióxido de tioúrea 4 %	10	0.26

Sin embargo, el uso del peróxido de dicumilo sí logra evitar un deterioro alto del peso molecular del material procesado, mostrando una pérdida del 21 % con respecto al EPVR sin procesar como lo indica su valor de viscosidad intrínseca. El valor de viscosidad va disminuyendo a medida que se aumenta la concentración de peróxido de dicumilo. Con el uso del 2–bencil-2, N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona y dióxido de tioúrea, existe una muy notable diminución de la viscosidad intrínseca, mayor al 50 % con respecto al EPVR sin procesar, para el caso del fotoiniciador. Es aun mayor con el dióxido de tioúrea; donde pierde hasta un 67 % de su valor de viscosidad intrínseca respecto al EPVR sin

procesar, lo que indica que el material probablemente sé está degradando fuertemente con el empleo de este último agente químico.

3.3 ESTUDIOS Y PRUEBAS PARA LAS CORRIDAS FINALES

En base a los estudios preliminares se seleccionó el tipo agente químico a estudiar, que fue del tipo peróxido. Con este agente se halló una reducción de la saturación y de tono del color verde y menor disminución de la viscosidad intrínseca en los resultados realizados preliminarmente. Además, su aplicación produce menos reacciones colaterales y generación de vapores en el proceso de extrusión, lo que haría menos peligrosa su utilización y manejo. Por lo tanto, se seleccionó al peróxido de dicumilo y adicionalmente al peróxido de benzoilo, para determinar sí este último origina los mismos o mejores resultados que el primero.

3.3.1 PROCESO DE EXTRUSIÓN DE ENVASES PET VERDE (EPVR)

El procedimiento empleado con los dos tipos de peróxidos permitió obtener los siguientes resultados:

En la *Tabla 3.2* se muestran la relación del hinchamiento de los extruidos con respecto al diámetro del capilar de 1 mm, a las diferentes concentraciones de procesamiento.

El hinchamiento del extruido es un efecto elástico, donde se puede observar que la sección transversal del extruido es mayor a la sección transversal del capilar. Una de las teorías que explican dicho fenómeno es la que asume que las moléculas se orientan o alinean al fluir por el dado y se retraen inmediatamente al salir a la atmosfera, lo que produce una contracción en la dirección axial, que es contrarrestada por una expansión en la dirección radial[54].

El grado de hinchamiento de las muestras está relacionado por el cambio de presión de fundido, donde a mayor cambio de presión mayor será el grado de hinchamiento, en función de su peso molecular. Por lo que, dada la menor

disminución del peso molecular, en algunos de los casos de las muestras de EPVR con peróxidos orgánicos en comparación con el EPVR procesado sin peróxidos, se genera una relativa mayor presión de fundido dentro del extrusor; por lo tanto un mayor grado de hinchamiento. Este mayor hinchamiento en muestras con peróxido es probable que se deba al efecto de la acción de los radicales libres, creados por los peróxidos en el PET extruido [54,55] que podrían producir cadenas de PET más largas y entrecruzamientos entre ellas, en una aparente menor degradación en comparación con la muestra de EPVR sin peróxidos orgánicos.

En el caso de la adición de peróxido de dicumilo se nota en la Tabla 3.2 que el hinchamiento aumenta con el incremento de la concentración del mismo. Lo mismo sucede con la adición del peróxido de benzoilo. Las relaciones de hinchamiento con respecto a los dos tipos de peróxidos son muy parecidas por lo que no presentan mucho cambio.

Tabla 3.2. *Hinchamiento del EPVR extruido*

Muestra	Diámetro del extruido (mm)	Hinchamiento (%)
EPVR procesado	1.3	30
EPVR / Peróxido de dicumilo 1 %	1.5	50
EPVR / Peróxido de dicumilo 2 %	1.8	80
EPVR / Peróxido de dicumilo 3 %	2.2	120
EPVR / Peróxido de benzoilo 1 %	1.4	40
EPVR / Peróxido de benzoilo 2 %	2.0	100

En la *Tabla 3.3* se presentan los flujos volumétricos de las muestras extruidas, con lo cual se puede percibir que la adición de peróxidos disminuye el flujo volumétrico. Esto puede ser debido a las reacciones producidas por los peróxidos en el interior del extrusor, que limitan la salida del material.

Tabla 3.3. *Flujo volumétrico de los extruidos*

Muestra	Q (dL/h)
EPVR procesado	9.40
EPVR / Peróxido de dicumilo 1 %	9.00
EPVR / Peróxido de dicumilo 2 %	7.90
EPVR / Peróxido de dicumilo 3 %	7.60
EPVR / Peróxido de benzoilo 1 %	7.20
EPVR / Peróxido de benzoilo 2 %	6.10

Los flujos volumétricos fueron determinados con ayuda del método de picnometría como se menciona en la parte experimental. Se colectó una muestra de material que se deja salir a un cierto tiempo y se obtuvo la masa de dichas muestras, la cual fue disminuyendo al aumentar la concentración de los agentes químicos.

En el caso de la adición de peróxido de dicumilo se observa que conforme aumenta la concentración, el flujo volumétrico va disminuyendo, y lo mismo sucede con el uso del peróxido de benzoilo. El peróxido que muestra los flujos volumétricos menores fue el peróxido de benzoilo con respecto al peróxido de dicumilo, por lo que el menor flujo volumétrico lo tiene el peróxido de benzoilo al 2 %.

3.3.2. Determinación del cambio de color

Para medir el color se utilizó un colorímetro portátil, el cual da las lecturas de los parámetros L^* a^* y b^*.

Se realizaron pruebas a las placas elaboradas con lo que se encontraron los resultados mostrados en la *Tabla 3.4,* los cuales permiten determinar, aplicando la ecuación 2.2, la diferencia total de color ΔE^*. Así, se identificó el cambio de color que se produjo en las placas de EPVR con peróxidos, y se pudo establecer que tan grande fue el cambio producido al aplicar los dos tipos de peróxidos. Para el control o estándar se usó PET sin procesar, ya que es el blanco o base de partida, que además que manifestó una mayor cantidad de color verde.

Tabla 3.4. *Determinación del cambio de color*

Muestras	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
Control de EPVR sin procesar	57.42	-41.39	13.82	0
EPVR procesado	65.76	-34.61	13.77	10.75
EPVR / Peróxido de dicumilo 1 %	64.89	-26.17	14.71	16.98
EPVR / Peróxido de dicumilo 2 %	64.77	-25.50	15.01	17.55
EPVR / Peróxido de dicumilo 3 %	64.52	-24.60	16.13	18.37
EPVR / Peróxido de benzoilo 1 %	66.18	-28.13	15.16	15.95
EPVR / Peróxido de benzoilo 2 %	66.17	-26.91	16.30	17.10

Como se observa en la *Tabla 3.4*, el mayor cambio en la coloración ΔE^* producido lo tuvo el PET con peróxido de dicumilo al 3 %, pero, la diferencia exhibida con las demás concentraciones de peróxido de dicumilo varió muy poco. Al aumentar las concentraciones de los peróxidos se notó que el cambio de color va creciendo; los mayores ΔE^*a las distintas concentraciones los obtuvo el peróxido de dicumilo con respecto al peróxido de benzoilo. Además, también se pudo percibir que los valores de (-a^*) fueron disminuyendo conforme se aumentó la concentración de los peróxidos.

Analizando los parámetros, se ve que el mayor valor negativo de (a*) lo tuvo el PET sin procesar, que se manejó como el estándar o control. Esto quiere decir, que es el que se acercó más al color verde o evidenció una mayor cantidad de color verde.

También se puede apreciar en la misma tabla que lo valores negativos de (a*) son mayores aplicando peróxido de benzoilo en sus respectivas concentraciones. Esto quiere decir que tiene una concentración de color verde mayor con respecto a los tratamientos usando peróxido de dicumilo. No obstante, los valores de (b*) van en aumento conforme se incrementan las concentraciones de los peróxidos y estos valores son mayores en las muestras de peróxido de benzoilo con respecto al peróxido de dicumilo, lo que hace saber que tienden a dirigirse al color amarillo.

La muestra que tiende más hacia el color amarillo (b*) es la de PET con peróxido de benzoilo al 2 %, ya que es la que encuentra un mayor valor. La muestra que se dirige menos hacia el color verde es la de EPVR con peróxido de dicumilo al 3 %. En las (*Figuras 3.12 a 3.18)*, se pueden observar los extruidos obtenidos en forma de placas a los cuales se les aplicaron las lecturas.

.

Figura 3.12. *EPVR sin procesar*

Figura 3.13. *EPVR procesado*

Figura 3.14. *EPVR / Peróxido* de dicumilo 1%

Figura 3.15. *EPVR / Peróxido* de dicumilo 2 %

Figura 3.16. *EPVR / Peróxido* de dicumilo 3 %

Figura 3.17. *EPVR / Peróxido* de benzoilo 1 %

Figura 3.18. *EPVR / Peróxido* de benzoilo 2 %

Con respecto a la luminosidad *L** se puede notar que los valores fueron menores con la utilización de peróxido de dicumilo que con el peróxido de benzoilo; en ambos peróxidos estos valores disminuyeron un poco conforme se incrementaron sus concentraciones. Estos valores dependen mucho del brillo de la muestra, por lo que si ésta presenta mucho brillo sus valores serán mayores.

El efecto que provoca la adición de peróxido de dicumilo y el de benzoilo es emblanquecimiento de las muestras. Este fenómeno se puede describir como una disminución del tono y de la saturación; o como un cambio en la coloración que puede ser debido al aumento en el tamaño de los cristales o un incremento en la cristalinidad del PET. Este también podría ser originado debido a la adición de radicales en la cadena polimérica, en los casos en los que existe una menor disminución de la viscosidad intrínseca.

Por al poder oxidante de los peróxidos que son empleados generalmente como agentes químicos en el blanqueamiento; ya que se cree que los peróxidos se pueden disociar para formar por lo menos un radical; el radical resultante reacciona con el cromóforo del polímero coloreado para decolorar o desnaturalizar los cromóforos bajo ciertas condiciones [19].

Se establece entonces que la descomposición térmica de los peróxidos, genera radicales libres que pudieran estar atacando los enlaces dobles y simples de C-N, y estar destruyendo de esta manera parte de la estructura de la ftalocianina. La descomposición térmica de los peróxidos orgánicos se compone de dos principales elementos:

1. Homólisis del enlace o-o

$$R\text{-}O\text{-}O\text{-}R \longrightarrow 2RO^{\bullet}$$

2. Descomposición inducida por el radical

$$R\text{-}O\text{-}O\text{-}R \longrightarrow R'^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R' + RO^{\bullet}$$

Por ejemplo, el peróxido de dicumilo puede experimentar una ruptura homolítica y en su caso se puede presentar una ruptura inducida por los radicales generados, los radicales libres que se producen se muestran [56] en la *(Figura 3.19)*:

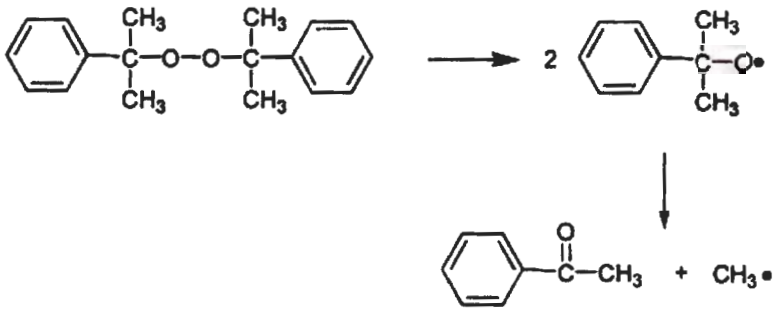

Figura 3.19. *Descomposición térmica del peróxido de dicumilo* [56]

Por lo tanto el posible mecanismo de descomposición de la ftalocianina se muestra en la (*Figura 3.20).*

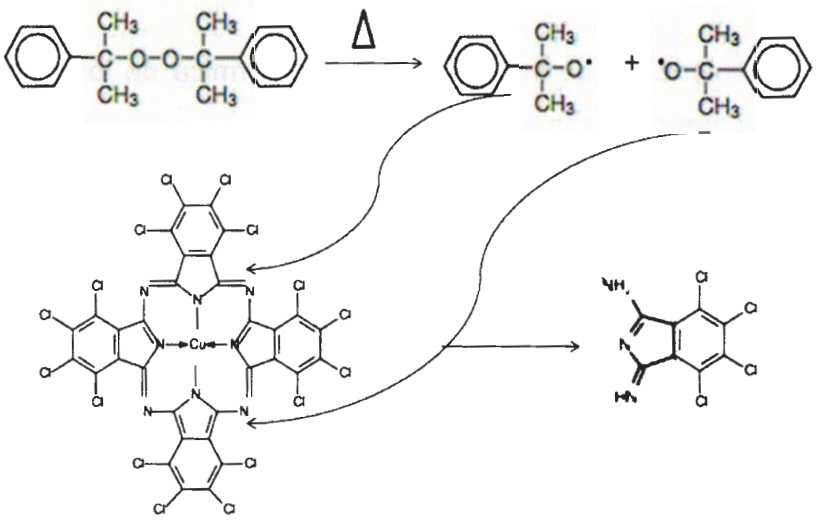

Figura 3.20*. Posible mecanismo de descomposición de la ftalocianina en sus compuestos precursores*

3.3.3. DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD INTRÍNSECA

Los datos de los cambios viscosidad intrínseca con el uso de peróxidos son reportados en la *Tabla 3.5.* En ella se puede observar que el EPVR procesado sufre una disminución del 42 % en su viscosidad intrínseca con respecto al EPTR y EPVR sin procesar, por lo que se concluye que se está degradando en el

proceso de extrusión. No obstante, la adición de peróxido de dicumilo al 2 y 3 % así como de peróxido de benzoilo al 1 %, contribuyen al aumento en la viscosidad intrínseca; por lo tanto, la degradación existente es posiblemente del tipo térmica, ya que se minimizó la degradación hidrolítica.

Tabla 3.5. *Resultados de viscosidad 2*

Nombre muestra	η (dL/g)
EPTR sin procesar	0.80
EPVR sin procesar	0.79
EPVR procesado	0.46
EPVR / Peróxido de dicumilo 1 %	0.33
EPVR / Peróxido de dicumilo 2 %	0.55
EPVR / Peróxido de dicumilo 3 %	0.68
EPVR / Peróxido de benzoilo 1 %	0.63
EPVR / Peróxido de benzoilo 2 %	0.34

En la *Tabla 3.5* se ve que conforme aumenta la concentración de peróxido de dicumilo incrementa la viscosidad intrínseca, al contrario de lo que sucedió con el peróxido de benzoilo. Al 2 % de este último peróxido, la viscosidad intrínseca fue menor a la del EPVR procesado.

También comprando los resultados con el uso de ambos peróxidos, se observa que el valor de la viscosidad intrínseca del peróxido de benzoilo al 1% es mayor que en el caso del peróxido de dicumilo al 1 y 2 %.

Con base a lo anterior, se concluye que la inclusión de este tipo de peróxidos en las muestras de hojuelas de PET verde modifica el proceso de degradación térmica de los EPVR procesados. Esto tiene un impacto directo en el peso molecular final de la muestra, y ayuda a evitar la degradación o menor pérdida de peso molecular, en comparación con las muestras de EPVR procesado sin peróxidos. Por un lado, el peróxido de dicumilo, contribuye a evitar la disminución de la viscosidad intrínseca en concentraciones del 2 y 3 %, ya que se obtiene una

menor perdida de la viscosidad intrínseca. El peróxido de benzoilo actúa a concentraciones del 1 %, y evita una menor degradación del PET verde.

Es importante señalar, que la posible degradación hidrolítica de las corridas preliminares pudo disminuirse al incorporar una tolva con secado (resultados de la *Tabla 3.5*). Esto se pudo percibir con los datos de viscosidades intrínsecas de este tipo de muestras. Por lo tanto, los resultados determinados en ambas tablas son muy diferentes. Así, en la *Tabla 3.1*, se ve que el peróxido de dicumilo disminuyó la viscosidad intrínseca conforme se incrementó su concentración, a diferencia de los resultados obtenidos en la *Tabla 3.5*. Esto implica que la degradación hidrolítica contribuyó a la degradación observada en la primera medición de viscosidad intrínseca con peróxido de dicumilo, lo que se evitó en gran medida con el secado, con la implementación de la tolva secadora del EPVR antes del proceso de extrusión.

3.4. DISCUSIÓN FINAL

En los procedimientos preliminares se encontró que el agente químico que produce un cambio radical en la coloración fue el agente reductor dióxido de tioúrea. Este permite tener un extruido verde azulado grisáceo, lo que da la pauta para establecer que es muy probable que este agente esté eliminando los átomos de cloro de la ftalocianina de cobre clorada, lo cual se manifiesta como un incremento del color azul. Este cambio se puede observar en la siguiente figura que muestra la mezcla de diferentes matices de colores.

En la (*Figura 3.21)* se nota claramente que al mezclar el verde con el azul origina un verde azulado grisáceo, que es lo más probable que esté ocurriendo con el uso del dióxido de tioúrea. Sin embargo, las condiciones de proceso manejando este tipo de agente químico son inadecuadas y deja sin decolorar el material, es por ello que se descartó para los procedimientos finales de estudio.

Figura 3.21. *Mezcla de colores* [57]

La aplicación del fotoiniciador 2–bencil-2, N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona, produce un extruido con tendencia hacia el color amarillo, ya que se produce una coloración verde amarillento. Este agente provoca que el material se degrade, como se evidencía en los resultados obtenidos de viscosidad intrínseca de las pruebas preliminares y por la coloración obtenida. Por lo tanto, el cambio obtenido a simple vista no es relevante y además el procesamiento con este agente, como ya se mencionó, provoca gases que originan reacciones dentro del extrusor que son peligrosas, por lo que también es descartado.

Con la utilización del agente oxidante, en este caso un peróxido orgánico, se encuentra que sí se está produciendo un emblanquecimiento. Además, favorece el incremento de la viscosidad intrínseca con respecto al EPVR procesado sin peróxido, lo que reduce la degradación del material. Las condiciones de proceso empleando estos agentes son favorables, ya que no se provocan reacciones peligrosas dentro del extrusor como la salida de vapores con mucha presión, como en el caso de las producidas con el uso de dióxido de tioúrea.

Es por ello que se seleccionan el uso de los dos peróxidos orgánicos, el peróxido de dicumilo y el peróxido de benzoilo. Su efecto en el cambio de coloración fue

evaluado con el uso de un colorímetro portátil. Este dio las coordenadas de color con las que se determina el ΔE^* que es la diferencia total de color. Con ello, se pudo encontrar que el mayor cambio producido por los EPVR fue con el manejo de peróxidos orgánicos, a saber con el peróxido de dicumilo al 3 %, aunque los cambios con respecto a las otras concentraciones no están muy alejados de los presentados por el 3 % y en algunos casos presentan una mayor preservación de la viscosidad intrínseca del extruido.

Estos peróxidos orgánicos provocan un emblanquecimiento y un cambio en la coloración. El emblanquecimiento podría ser debido al aumento en la cristalinidad y/o al aumento en el tamaño de los cristales de los EPVR extrudidos con peróxidos orgánicos. El aumento en la cristalinidad se comprobó con pruebas de difracción de rayos X a los EPVR con y sin peróxidos orgánicos que se realizaron en forma de polvo, con lo que se obtuvieron los resultados mostrados en la (*Figura 3.22)*.

El difractograma de rayos X nos indica que se experimentó un incremento en la cristalinidad de los EPVR con la adición de los peróxidos orgánicos. Esto es observable por las intensidades de los picos de las curvas en las que se aplicaron peróxidos orgánicos a diversas concentraciones con respecto al EPVR sin peróxido y procesado. La curva verde es la que corresponde al EPVR, si la comparamos con el EPVR procesado (curva roja) se percibe que existe un aumento en la cristalinidad de este último, pues los picos son de mayor intensidad. Esto puede ser debido al proceso de extrusión que se realiza a los envases de PET, con lo que cambia su estructura morfológica y por el enfriamiento lento que sufre el polímero; ya que los envases PET verdes corresponden a un polímero de PET con cristales pequeños, su naturaleza es más amorfa que cristalina, dada su transparencia, la cual se requiere para la elaboración de estos envases de PET. Es necesaria la determinación de la cristalinidad para comprobar si las manifestaciones de las intensidades coinciden con el nivel de cristalinidad de cada difractograma.

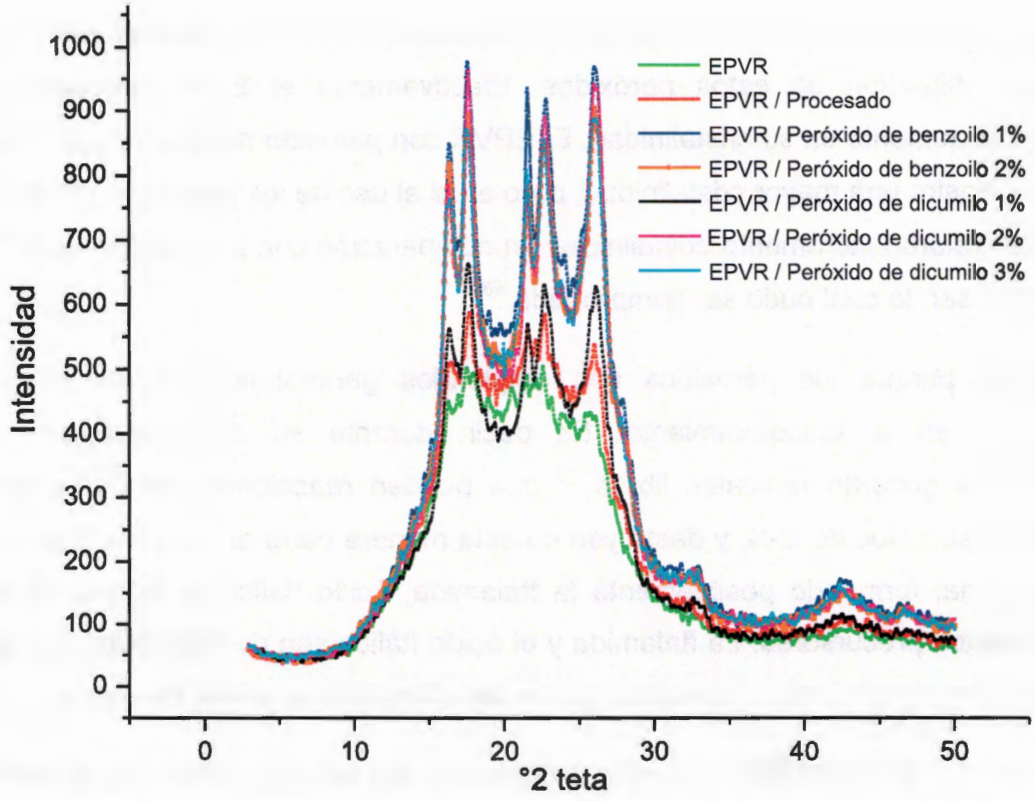

Figura 3.22. *Difracción de rayos X de muestras de EPVR con y sin peróxidos*

La cristalinidad se determinó mediante convoluciones realizadas a cada difractograma con el empleo del software *OriginPro* versión 8.5; con lo cual se obtuvieron los resultados mostrados en la *Tabla 3.6*.

Tabla 3.6.*Cristalinidad de las muestras con y sin peróxidos*

Nombre muestra	Cristalinidad (%)
EPVR sin procesar	23.00
EPVR procesado	33.58
EPVR / Peróxido de benzoilo 1 %	38.15
EPVR / Peróxido de benzoilo 2 %	38.90
EPVR / Peróxido de dicumilo 1 %	36.19
EPVR / Peróxido de dicumilo 2 %	39.50
EPVR / Peróxido de dicumilo 3 %	39.34

Los resultados muestras que existe un incremento en la cristalinidad del EPVR con la utilización de estos peróxidos. Efectivamente el EPVR procesado si presenta aumento en su cristalinidad. El EPVR con peróxido de dicumilo al 2 % es el que mostró una mayor cristalinidad, pero en si el uso de los peróxidos orgánicos sí manifestaron incremento cristalinidad en comparación con la muestra de EPVR sin procesar, lo cual pudo ser comprobado [58,59].

También porque los peróxidos son empleados generalmente como agentes químicos en el blanqueamiento. Es decir, durante su descomposición los peróxidos generan radicales libres [19] que pueden reaccionar con los enlaces dobles y sencillos de C-N, y destruyen de esta manera parte de la estructura de la ftalocianina, formando posiblemente la ftalamida, ácido ftálico, o alguno de sus compuestos precursores. La ftalamida y el ácido ftálico son de color blanco, y son la estructura orgánica básica con la que se sintetiza la ftalocianina de cobre.

En cuanto a la viscosidad intrínseca, comparando los estudios preliminares con los finales, se ve que el uso del equipo para eliminar humedad adicional de los EPVR sí disminuyó la probable degradación hidrolítica. Además, se puede apreciar que se obtienen resultados muy diferentes en cuanto al uso del peróxido de dicumilo en los resultados preliminares y en los finales. En los primeros resultados, la viscosidad va disminuyendo, y en los resultados finales, la viscosidad va en aumento con el incremento en la concentración del peróxido de dicumilo. No obstante es este tipo de peróxido el que más contribuye al aumento de la viscosidad en ambos bloques de resultados.

Por lo que, se concluye que el agente químico más eficiente con base a los resultados hallados es el peróxido de dicumilo, a una concentración del 3 %. Es a esta concentración con la que se obtiene un cambio de color mayor ΔE^* y un incremento mayor en la viscosidad intrínseca con respecto al EPVR procesado sin peróxidos, lo que evita de esta manera un alto deterioro del peso molecular.

CONCLUSIONES

En los estudios preliminares se pudo evaluar el proceso de cambio de color durante el reciclaje por extrusión de hojuelas de envases PET verde, con la inclusión de agentes químicos, que permitieron determinar qué tipo de agente fue el más efectivo para su estudio final. Se obtuvo que el uso de peróxidos orgánicos generan mejores resultados, tanto en procesamiento como en cambio de color. Es por ello que en los estudios finales se usó el peróxido de dicumilo para poder determinar si se tienen cambios en su coloración y comparar los resultados encontrados utilizando otro peróxido adicional, que fue el peróxido de benzoilo.

Además se pudo identificar con los estudios realizados a los EPVR y al colorante líquido, que el colorante con mayor probabilidad dentro del PET verde es la ftalocianina de cobre clorada.

Se logró el aumento en la viscosidad intrínseca del PET procesado por extrusión, manejando el peróxido de dicumilo, tanto en los estudios preliminares como en los finales comparándolos con los resultados obtenidos del EPVR procesado sin peróxidos, y con el uso del peróxido de benzoilo al 1%. También se presenció la disminución de la viscosidad intrínseca con la aplicación de dióxido de tioúrea, lo que indica un probable rompimiento de cadenas.

El peróxido que proporcionó un mayor emblanquecimiento y una menor perdida de la viscosidad intrínseca fue el peróxido de dicumilo a una concentración del 3 % en peso, por lo que se puede considerar el agente químico más efectivo.

Sin embargo, la ftalocianina de cobre resultó ser un compuesto muy complejo para eliminar su efecto cromóforo. La acción que realizan los peróxidos de dicumilo y de benzoilo en cuanto a la acción cromófora de la ftalocianina es buena, ya que parcialmente la podría estar descomponiendo en ftalamida o ácido ftálico, que origina un efecto de emblanquecimiento. Se sabe que existen otros agentes químicos más oxidantes que tales peróxidos, como el sulfato cérico en ácido

sulfúrico, vanadato de sodio, dicromato de potasio o el ácido nítrico. Estos últimos son de utilización peligrosa, pero sería posible lograr la degradación de la ftalocianina en sus componentes precursores como ácido ftálico y ftalamida; sin embargo, no son factibles de incluirse en un proceso de extrusión dada su naturaleza corrosiva.

Por otra parte, se redujo la degradación hidrolítica del EPVR durante su procesamiento al emplearse una tolva secadora. Por lo que se concluye que la degradación del PET es en su mayor proporción debida a una degradación térmica y/o mecánica.

Por lo tanto, se puede concluir que los peróxidos orgánicos sí originan un emblanquecimiento de las muestras debido a diversos factores, como ya se ha mencionado. Además, el uso de estos peróxidos produce un aumento en la cristalinidad del PET, observado mediante difracción de rayos X.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3. Secretaría del Medio Ambiente. Dirección de Proyectos de Agua, Suelo y Residuos *El PET y su situación actual en el Distrito Federal*. Gobierno del Distrito Federal, México, 4-23.
4. Brandon Kuczenski, Roland Geyer. Material flow analysis of polyethylene terephthalate in the US, 1996–2007. *Resources, Conservation and Recycling.* 2010, Vol. 54, 1161–1169.
5. Cristina Cortinas. *Reciclaje de Plásticos, en el Contexto del Desarrollo Sustentable y Humano.* 2-18, México, www.cristinacortinas.net
6. Gerente de APREPET, Ing. Santiago García, Noviembre de 2011
7. Juan Pablo Garzón Caballero, Oscar González Peña, Jorge Enrique Galeano. *Planta de reciclaje de plástico. Procesos virtuales*, www.procesosvirtuales.com. Abril de 2011.
8. M.A. Loeza Medina, M. Ilya Espitia Cabrera. Obtención de ácido tereftálico a partir de residuos de PET. *Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales.* 2009, Vol. 6,139-145.
9. Firas Awaja, Dumitru Pavel. Recycling of PET. *European Polymer Journal.* 2005, Vol. 41, 1453–1477.
10. Charles A. Harper. *Modern Plastics Handbook.* Editorial McGraw-Hill. Nueva York, 1999. Susan E. Selke, Capítulo 12. *Plastics Recycling and Biodegradable Plastics.*
11. Li Shen, Ernst Worrell, Martin K. Patel. Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling. *Resources, Conservation and Recycling.* 2010, Vol. 55, 34-52.
12. Matías Berho, Matías Pisoni. *Recomendaciones para reciclar. Una introducción al reciclado a gran escala de PET. Metodología Aplicada al Diseño.* Argentina, 2º Cuatrimestre, Noviembre de 2007, 5-17.

13. Juan José Bueno, Ángel Tórrico. *Proyecto 11. Reciclado de botellas de PET*. Proyecto Carrera de Metalurgia y Materiales de la UMSA. Bolivia, 2004, 3-28.
14. Ana María Sosa. Los Plásticos Materiales a la Medida. *¿Cómo ves?* 22-25.
15. Murat Aluş Özbek. *Inferential model predictive control of poly(ethylene terephthalate) degradation during extrusion.* M. en C. Tesis, Middle East Technical University. Agosto 2006, 1-17.
16. Arnulfo Arturo García Olivares. *Recomendaciones táctico-operativas para implementar un programa de logística Inversa: Estudio de caso en la industria del reciclaje de plásticos.* Eumed.net, Mexico, 75-86.
17. F. Awaja, F. Daver, E. Kosior and F. Cser. The effect of chain extension on the thermal behaviour and crystallinity of reactive extruded recycled. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004, Vol. 78, 865–884.
18. Herman F. Mark, Norbert M. Bikales, Charles G. Overberger, George Menges. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Segunda Edición, USA, 1985. Vol. 3, pp 746-758 y Vol. 12, pp 225-245.
19. Cristina Bach, Xavier Dauchy, Marie-Christine Chagnon. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water Research*. 2012, Vol. 462, 571-583.
20. Frank Welle. Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview. Resources, *Conservation and Recycling.* 2011. 1-3.
21. Daniel Martin Connor, Keiht Alan Keller.US 2006/0148914 A1. *Methods and compositions for decolorizing thermoplastic and article made using such decolorized thermoplastics*. Julio 2006.
22. Herman F. Mark, Donald F Othmer, Charles G. Overberger, Glenn T. Seaborg. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Tercera Edición, USA, 1979. Vol. 6, pp 523-611 y Vol. 17 Ftalocianine Compounds, pp 777-784; Pigments Organics, pp 840-858.

23. Centro Empresarial del Plástico. *Enciclopedia del Plástico 2000*, Instituto Mexicano del Plástico Industrial. tomo I, 2da edición, México, 2000, Capítulo XIX, pp 22-33.
24. John T. Lutz, Jr Richard F. Grossman. *Polymer Modifiers and Additives.* Editorial Marcel Dekker. Nueva York, 2001. Melvin M. Gerson, John R. Graff, Capítulo 2 Colorants, pp 35-67.
25. Plásticos a Colores. El matiz de la atracción. www.ambienteplastico.com. Noviembre de 2011
26. Mohit Gupta, Suneel A. Bandi, Sanjay Mehta, David A. Schiraldi. Decolorization of colored poly(ethylene terephthalate) bottle flakes using hydrogen peroxide. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, Vol. 107, 3212-3220.
27. *Situación actual y perspectivas del uso de PET reciclado para envases en contacto con alimentos. FASE 1: Idoneidad del PET reciclado en contacto con alimentos, y situación de su uso en Europa y otros países.* Julio 2008, Versión 4, 3-13.
28. J. O. Fernandez, G. M. Swallowe. Crystallisation of PET with strain, strain rate and temperature. *Journal of Materials Science.* 2000, Vol. 35, 4405–4414.
29. Josué Ricardo Reyes Carcaño. *Estudio de factibilidad para la instalación de una planta recicladora de envases de PET.* Lic. Tesis. IPN, México, 2009, 1-10.
30. Herman F. Mark, Norbert M. Bikales, Charles G. Overberger, George Menges. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Segunda Edición. USA, 1985. Vol. 12, pp 217-224.
31. Joseph Patuto. *Investigation of Recycled PET and Its Application for Blow Moulded Containers Requiring Thermal Stability at Elevated Temperatures.* M. en C. Tesis, School of Mechanical and Manufacturing Engineering, RMIT University. Australia, 2007.

32. Mert Kilinç. *Processing and Characterization of Poly(ethylene terephthalate) Based Composites.* M. en C. Tesis, Middle East Technical University. Julio 2004, 5-14.
33. Luis Delgadillo. *Reciclados Plásticos, S.A. de C.V. "Reciplast".* Caso práctico. Universidad Regiomontana, Monterrey, N.L. 05 de agosto de 2008, 14-16.
34. *Anep-Ecoembes-Aimplas. Recuperación y Reciclado de PET Contaminado con Aceite.* Proyecto Atyca ref. E836/1999.Madrid, 2001, 2-3.
35. Jorge Enrique Toro Sánchez. *Aplicación para Polietilén Tereftalato (PET) Reciclado*. Tesis. Guayaquil, 2004.
36. M. A. Silva Spinace, M. A. DE Paoli. Characterization of Poly(ethylene terephtalate) after Multiple Processing Cycles. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, Vol. 80, 20-24.
37. J.D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson. The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET). *Polymer Degradation and Stability*. 2012, Vol. 97, 98-107.
38. Williams Ramos Torres. *Modificación química de la superficie de fibras de PET para mejorar su compatibilidad con una matriz termoplástica y termofija*. M en C, Tesis, CICY. Mérida Yucatán, marzo de 2007.
39. Sharbel Luzuriaga. *Utilization of compatibilization and restabilization methods in the recycling of commingled municipal plastic waste*. M en C. Tesis. Masaryk University. Brno 2009.
40. Hans Zweifel. *Plastics Additives Handbook.* Quinta Edición. Munich Alemania, 2001. R. Scherrer, Ciba Speciality Chemicals Inc. Capítulo 15, Part 1 *Color, pigments and dyes*, pp 813-836 y Parte 2, p 858.
41. Héctor Espinoza Fernández. *Pigmentos orgánicos e inorgánicos utilizados en las industrias de pinturas o recubrimientos y del plástico.* Lic. en Química, Tesis, Universidad de Chile. Santiago de chile, 2008.

42. IGE: Instituto Gemológico Español. *Un Fascinante Mundo de Gemas.* Escuelas de Profesionales de las Gemas, Madrid, 2011.
43. *Guía para entender la comunicación del color.* ©X- Rite Incorporated 2002, 2-24.
44. Cato Brede, Ingun Skjevrak, Per Fjeldal. *Colour substances in food packaging materials.* SNT Arbeids rapport 3, Norway, 2003, 3-21.
45. Color Pigments Manufacturers Association Inc. *Safe Handling of Color, Pigments.* Primera Edición, Washington, EE.UU, 1993, 4-25.
46. Boris I. Kharisov, Luis Ángel Garza Rodríguez, Leonor María Blanco. Técnicas para la preparación de ftalocianinas. *Ingenierías.* 2004, Vol. 7, No. 22, 71-82.
47. Boris I. Kharisov, Luis Ángel Garza Rodríguez. Pigmentos tipo ftalocianinas no sustituidas: Obtención y propiedades. *Ingenierías.* 2008, Vol. 11, No. 38, 43-49.
48. Juan Padilla Noriega. *Síntesis y caracterización de ftalocianinas de rutenio y tungsteno.* M. en Química. UAM, México, 1984, pp. 6-7.
49. Boris I. Kharisov. *Las ftalocianinas y la industria de los pigmentos.* Ingenierías. 2003, Vol. 7, No. 20, 3-4.
50. Hari Rajaraman, Chardon. US 2010/0204395 A1. *Liquid Color Concentrate for Polyester Articles.* Agosto 2010
51. REPI, *Colorantes líquidos, aditivos y unidades dosificadoras*, Manual Interno GLOBAL TP_rev1.
52. Fuente Ing. José Antonio Rodríguez, de la compañía *Alquimia Reciclados, S.A. DE C.V.*
53. Rebeca Montesino Azorín. *Especificación cromática de gamas de colores usadas en la industria del calzado.* Memoria trabajo de investigación. Universidad de Alicante. Alicante, 2003.
54. Instructivo del colorímetro BTK Gardner USA.
55. L.F. Ramos de Valle. *Extrusión de plásticos. Principios básicos.* Grupo Noriega editores, México, pp 69-77.

56. Blaz Likozar, Matjaz Krajnc. Simulation of Chemical Kinetics of Elastomer Crosslinking by Organic Peroxides. *Polymer Engineering and Science*. 2009, Vol. 49, 60-72.
57. Herman F. Mark, Norbert M. Bikales, Charles G. Overberger, George Menges. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Segunda Edición, USA, 1985, Vol. 11, pp 3-11.
58. Kai-Tai Lu, Yung-Chuan Chu. Investigation of the decomposition reaction and dust explosion characteristics of crystalline dicumyl peroxide. *Process Safety and Environmental Protection*. 2010, Vol. 88, 356–365.
59. Luciano Moreno. *Teoría del color. Propiedades de los colores*. Mayo 2004.
60. Maurizio Canetti, Fabio Bertini. Crystalline and supermolecular structure evolution of poly(ethylene terephthalate) during isothermal crystallization and annealing treatment by means of wide and small angle X-ray investigations. *European Polymer Journal.* 2010, Vol. 46, 270–276.
61. Z.-G. Wang, B.S. Hsiao. Correct determination of crystal lamellar thickness in semicrystalline poly (ethylene terephthalate) by small-angle X-ray scattering. *Polymer.* 2000, Vol. 41, 1791–1797.