



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

Efecto del tipo de carbón activado, su concentración, y el tiempo de mezclado sobre la coloración de envases de Poli(Tereftalato de Etileno) color verde

Tesis que Presenta:

I. A. Francisco Javier Alfaro Espinosa

En opción al título de

Maestro en Ciencias

(Materiales Poliméricos)

Mérida, Yucatán, México. Enero 2021

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS*



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Francisco Javier Alfaro Espinosa** titulado “**Efecto del tipo de carbón activado, su concentración, y el tiempo de mezclado sobre la coloración de envases de poli(tereftalato de etileno) color verde**” fue realizado en la Unidad de Materiales, grupo de reciclaje y procesamiento, laboratorio de materiales compuestos y centro de innovación tecnológica del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del **Dr. Rolando Ríos Soberanis** y codirección del **Dr. Javier Guillén Mallette**, perteneciente al Programa de Posgrado en **Materiales Poliméricos** de este Centro.

Atentamente



Dr. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 14 de enero de 2021

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación 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 de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán 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.

Firma: _____

FRANCISCO JAVIER ALFARO ESPINOSA

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi agradecimiento a:

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme la beca (Número de becario: 835268) que me permitió realizar el programa de posgrado nivel maestría.

El Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. (CICY), por aceptarme en su programa de posgrado nivel maestría y brindarme las herramientas necesarias para su conclusión.

Al Laboratorio de Materiales Compuestos del CICY por la infraestructura, material de laboratorio y equipos para llevar a cabo mis actividades cotidianas dentro de sus instalaciones.

Al Laboratorio de Procesamiento en el Centro de Innovación Tecnológica (CIT) del Parque Científico de Yucatán en Sierra Papacal.

El Centro de Investigación Científica y Estudios Avanzados (CINVESTAV - MÉRIDA) por permitir y facilitar el uso del equipo requerido para las pruebas XPS.

Al Instituto Tecnológico Nacional campus Mérida (ITM), por las facilidades de las instalaciones, así como el equipo requerido para las pruebas de Colorimetría CIELAB.

El Dr. Rolando Ríos Soberanis, Director de este trabajo de Tesis, por la paciencia, empatía y sabiduría brindada durante todo el programa de maestría. Su apoyo fue fundamental para la realización y terminación de esta tesis.

El Dr. Javier Guillén Mallette, Codirector de este trabajo de Tesis, por la atención, comprensión y sabiduría brindada. Sus conocimientos permitieron forjar las bases de esta tesis y su conclusión.

Al Dr. Emmanuel Flores Johnson por formar parte del comité evaluador de este trabajo.

El personal técnico del Laboratorio de Materiales Compuestos del CICY. En especial al técnico José Rodríguez Laviada y a Verónica Moreno por brindar apoyo en la realización de las caracterizaciones y la facilitación de material de laboratorio requerido.

El personal técnico del Laboratorio de Procesamiento en el CIT. En especial a Carlos Cupul Vidal.

El técnico Santiago Duarte del Laboratorio de Biomateriales del CICY por los análisis SEM.

Al Dr. Ricardo Mis Fernández del CINVESTAV, por su apoyo y colaboración para las pruebas XPS.

Al Dr. Víctor Manuel Moo Huchin, del ITM, por facilitarme el acceso a los Laboratorios de Alimentos y Biotecnología para hacer uso del colorímetro.

A todos los Doctores docentes del CICY en el Área de Materiales Poliméricos que me impartieron clases, por sus conocimientos y experiencia que ayudaron en mi crecimiento como persona, alumno y profesional.

Al personal de la biblioteca y cómputo por su colaboración y amabilidad.

A mis compañeros de generación, por sus consejos, enseñanzas y apoyo no solo en lo académico sino en lo personal. En orden alfabético: Celia, Mario, Mónica, Verónica y Xianey, ¡Muchas gracias!

DEDICATORIA

A mis Padres, Reyna y Óscar, que con entusiasmo, amor y sabiduría comparten este logro. Siempre les agradeceré mis metas cumplidas y lo aprendido de los fracasos. Mis esfuerzos, se los dedico.

A mis Hermanos, Óscar y Gerardo, que supieron entender los momentos en los que necesitaba privacidad y en los que necesitaba un consejo. A mi sobrino, Rodrigo, que es como un hermano menor. Espero ser un ejemplo para ustedes.

A mi Novia, Mónica Rivas, que, con sus consejos, amor incondicional y apoyo, me animó en los momentos más difíciles durante el posgrado. Me enseñaste a no darme por vencido y creer en mí mismo para siempre llegar más lejos... ¡y aquí estamos!

A todos ustedes, este trabajo también es suyo. Su incondicional apoyo y amor se refleja en la realización de esta tesis.

Contenido

LISTA DE TABLAS	X
LISTA DE FIGURAS	X
RESUMEN	XIII
ABSTRACT	XIV
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	3
ANTECEDENTES	3
MARCO TEÓRICO	10
1.1 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)	10
1.1.1 <i>Propiedades fisicoquímicas del PET</i>	11
1.2 RECICLAJE DEL PET	12
1.3 COLOR.....	15
1.3.1 <i>Percepción del Color</i>	15
1.3.2 <i>Relación del Color con la Luz</i>	16
1.4 COLOR EN POLÍMEROS	19
1.4.1 <i>Tintes</i>	20
1.4.2 <i>Pigmentos Inorgánicos</i>	21
1.4.3 <i>Pigmentos Orgánicos</i>	22
1.4.4 <i>Color Verde</i>	25
1.5 CÓMO MEDIR EL COLOR.....	27
1.6 CARBÓN ACTIVADO	28
1.6.1 <i>Estructura y Composición Química</i>	29
1.6.2 <i>Métodos de Procesamiento y Activación</i>	30
1.6.3 <i>Porosidad</i>	32
1.7 DISEÑO EXPERIMENTAL	33
1.7.1 <i>Diseño Experimental tipo Taguchi</i>	33
OBJETIVOS	35
OBJETIVO GENERAL	35
OBJETIVOS PARTICULARES	35
CAPÍTULO 2	37
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	37

MATERIALES	37
METODOLOGÍA	37
2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	37
2.1.1 Ensayos en Disolución	39
2.2 CARBÓN ACTIVADO	39
2.2.1 Distribución de Tamaño de Partícula	39
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	40
2.2.3 Área Superficial y Distribución de Tamaño de Poros	40
2.2.4 Determinación del Punto de Carga Cero (pzc).....	40
2.3 POLI(TEREFTALATO DE ÉTILENO)	41
2.3.1 Espectrometría UV-Visible	41
2.3.2 Espectroscopía de rayos-X por energía dispersiva (XPS).....	42
2.4 PELÍCULAS PET RECUPERADAS DE LOS ENSAYOS DE DECOLORACIÓN	42
2.4.1 Análisis Colorimétrico CIELAB.....	42
2.4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	42
CAPÍTULO 3	44
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
3.1 CARBÓN ACTIVADO	44
3.1.1 Distribución de Tamaño de Partícula y Microscopía Electrónica de Barrido.....	44
3.1.1.1 Carbón Activado QR.....	44
3.1.1.2 Carbón Activado Megapol C	45
3.1.1.3 Carbón Activado Megapol E.....	46
3.1.2 Área Superficial	49
3.1.3 Distribución de Tamaño de Poros.....	49
3.1.3.1 Carbón Activado QR.....	50
3.1.3.2 Carbón Activado Megapol C	50
3.1.3.3 Carbón Activado Megapol E.....	51
3.1.4 Determinación del Punto de Carga Cero (pzc).....	54
3.1.4.1 Carbón Activado QR.....	54
3.1.4.2 Carbón Activado Megapol C	55
3.1.4.3 Carbón Activado Megapol E.....	55
3.2 POLI(TEREFTALATO DE ÉTILENO)	57
3.2.1 Espectrometría UV-Visible	57
3.2.2 Espectroscopía de rayos-X por energía dispersiva (XPS).....	60
3.3 PELÍCULAS PET RECUPERADAS DE LOS ENSAYOS DE DECOLORACIÓN	66
3.3.1 Análisis Colorimétrico CIELAB.....	66

3.3.2 <i>Análisis Estadístico del Diseño Taguchi</i>	68
3.3.2.1 <i>Referencia R-PET-T</i>	68
3.3.2.2 <i>Referencia R-PET-V</i>	72
3.3.3 <i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i>	80
CONCLUSIONES	85
PERSPECTIVAS	88
REFERENCIAS	89

LISTA DE TABLAS

TABLA 1.1. CANTIDAD DE RECUPERACIÓN RESPECTO AL USO DE PLÁSTICOS [33].	4
TABLA 1.2. SUBCLASIFICACIÓN DE LOS TIPOS DE RECICLAJE QUÍMICO SEGÚN LA FUENTE DE EXPOSICIÓN.	15
TABLA 1.3. LONGITUD DE ONDA DE LOS COLORES EN EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO [8], [61], [62].	17
TABLA 2.1. DESCRIPCIÓN COMERCIAL DE LOS CARBONES ACTIVADOS.	37
TABLA 2.2. FACTORES Y NIVELES SELECCIONADOS PARA EL DISEÑO TAGUCHI.	38
TABLA 2.3. ARREGLO ORTOGONAL <i>L9</i> .	38
TABLA 3.1. ÁREA SUPERFICIAL DE LOS TIPOS DE CARBÓN ACTIVADO.	49
TABLA 3.2. COMPARACIÓN ENTRE EL VOLUMEN DE PORO Y SU ÁREA SUPERFICIAL.	52
TABLA 3.3. LONGITUD DE ONDA Y ABSORBANCIA DE LA MUESTRA E-PET-V Y LOS PIGMENTOS COMERCIALES [65], [92]–[94].	59
TABLA 3.4. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE COLORIMETRÍA CIELAB POR TIPO DE CARBÓN ACTIVADO.	67
TABLA 3.5. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE COLORIMETRÍA CIELAB POR TIPO DE CARBÓN ACTIVADO.	68
TABLA 3.6. CAMBIO DE COLOR CALCULADO A PARTIR DE LA DISTANCIA EUCLIDIANA.	69
TABLA 3.7. RESULTADOS ANOVA DEL DISEÑO TAGUCHI.	71
TABLA 3.8. CAMBIO DE COLOR CALCULADO A PARTIR DE LA DISTANCIA EUCLIDIANA.	72
TABLA 3.9. RESULTADOS ANOVA DEL DISEÑO TAGUCHI.	74

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. INCREMENTO DE LA TG EN LA COLORACIÓN DE UN COPOLÍMERO DE POLIPROPILENO EN BLOQUE [47].	6
FIGURA 1.2. ESTABILIDAD TÉRMICA DE ELASTÓMEROS COLOREADOS CON PIGMENTOS DE FTALOCIANINA [48].	7
FIGURA 1.3. MECANISMO DE REACCIÓN DEL PET.	10
FIGURA 1.4. ESQUEMA DE LA CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE RECICLAJE.	12
FIGURA 1.5. PROCESO PARA EL RECICLAJE MECÁNICO DEL PET.	13
FIGURA 1.6. COMPUESTOS FORMADOS COMO PRODUCTO DEL RECICLAJE QUÍMICO DEL PET.	14
FIGURA 1.7. TRIÁNGULO DE LA PERCEPCIÓN DEL COLOR.	16
FIGURA 1.8. SEGMENTO DE LUZ VISIBLE EN EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.	17
FIGURA 1.9. (A) COMBINACIÓN ADITIVA DE LOS COLORES; (B) COMBINACIÓN SUBSTRACTIVA DE LOS COLORES [60].	18
FIGURA 1.10. (A) GRUPOS CROMÓFOROS; (B) GRUPOS AUXOCROMOS.	20
FIGURA 1.11. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS PIGMENTOS (A) CI PIGMENT YELLOW 1; (B) CI PIGMENT RED 3.	23
FIGURA 1.12. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS PIGMENTOS DE (A) FTALOCIANINA; (B) FTALOCIANINA DE COBRE.	24
FIGURA 1.13. ESTRUCTURA GENERAL DE LOS COLORANTES CARBONILOS.	25
FIGURA 1.14. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS PIGMENTOS DE (A) FTALOCIANINA DE COBRE CLORADA; (B) FTALOCIANINA DE COBRE CLORADA Y BROMADA.	26
FIGURA 1.15. REPRESENTACIÓN GRÁFICA EN TRES DIMENSIONES DEL ESPACIO DEL COLOR DE ACUERDO CON EL SISTEMA CIE [62].	27

FIGURA 1.16. ESTRUCTURA DEL CARBÓN ACTIVADO.	28
FIGURA 1.17. ESTRUCTURA Y DISPOSICIÓN DE LAS CAPAS DE GRAFENO EN EL CARBÓN ACTIVADO.....	29
FIGURA 1.18. ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE UN CARBÓN ACTIVADO.	31
FIGURA 3.1. (A) DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA; (B) IMAGEN SEM DEL CARBÓN ACTIVADO.	44
FIGURA 3.2. IMAGEN SEM AMPLIADA DEL CARBÓN ACTIVADO.	45
FIGURA 3.3. (A) DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA; (B) IMAGEN SEM DEL CARBÓN ACTIVADO.	46
FIGURA 3.4. IMAGEN SEM AMPLIADA DEL CARBÓN ACTIVADO.	46
FIGURA 3.5. (A) DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA; (B) IMAGEN SEM DEL CARBÓN ACTIVADO.	47
FIGURA 3.6. IMAGEN SEM DEL CARBÓN ACTIVADO.	47
FIGURA 3.7. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LOS TRES TIPOS DE CARBÓN ACTIVADO.	48
FIGURA 3.8. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE POROS DEL CARBÓN ACTIVADO.	50
FIGURA 3.9. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE POROS DEL CARBÓN ACTIVADO.	51
FIGURA 3.10. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE POROS DEL CARBÓN ACTIVADO.....	52
FIGURA 3.11. DETERMINACIÓN DEL <i>pzc</i> DEL CAQR.....	54
FIGURA 3.12. DETERMINACIÓN DEL <i>pzc</i> DEL CAMC.....	55
FIGURA 3.13. DETERMINACIÓN DEL <i>pzc</i> DEL CAME.....	56
FIGURA 3.14. ESPECTRO DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE DE LOS ENVASES PET.....	58
FIGURA 3.15. ESPECTRO GENERAL DE ENERGÍA ELEMENTAL EN LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS DE PET (A) SIN EROSIONAR; (B) 30 S DE EROSIÓN.	60
FIGURA 3.16. ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN DEL (A) Ca 2p; (B) Si 2p.....	61
FIGURA 3.17. ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN Y DECONVOLUCIÓN DE CURVAS DEL O 1s.....	63
FIGURA 3.18. ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN Y DECONVOLUCIÓN DE CURVAS DEL C 1s.....	64
FIGURA 3.19. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS COLORANTES (A) <i>CI SOLVENT GREEN 5</i> ; (B) <i>CI SOLVENT GREEN 28</i>	65
FIGURA 3.20. MUESTRAS RECUPERADAS DE LOS ENSAYOS.....	66
FIGURA 3.21. MUESTRA DE REFERENCIA R-PET-V.....	68
FIGURA 3.22. VALORES PROMEDIOS DE LOS NIVELES DE CADA FACTOR (A) FACTOR A; (B) FACTOR B; (C) FACTOR C.	70
FIGURA 3.23. VALORES PROMEDIOS DE LOS NIVELES DE CADA FACTOR (A) FACTOR A; (B) FACTOR B; (C) FACTOR C.	73
FIGURA 3.24. COMPARACIÓN EN LA VARIACIÓN DEL COLOR VERDE RESPECTO EL (A) ÁREA SUPERFICIAL; (B) VOLUMEN DE POROS DE LOS CARBONES ACTIVADOS.	76
FIGURA 3.25. VARIACIÓN DE LOS VALORES <i>b*</i> RESPECTO EL <i>pzc</i> DE LOS CARBONES ACTIVADOS.	78
FIGURA 3.26. EFECTO DEL TIEMPO DE MEZCLADO EN EL CAMBIO DE COLOR.	79
FIGURA 3.27. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE MUESTRAS DE REFERENCIA: (A) PÉRDIDA DE MASA; (B) PRIMERA DERIVADA.....	81
FIGURA 3.28. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS MUESTRAS DE LOS ENSAYOS DEL DISEÑO TAGUCHI: (A), (C) Y (E) PÉRDIDA DE MASA; (B), (D) Y (F) PRIMERA DERIVADA.....	82

FIGURA 3.29. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LA MUESTRA DE CARBÓN ACTIVADO PERTINENTE AL ENSAYO 6 DEL DISEÑO TAGUCHI. 83

FIGURA 3.30. INTERACCIONES INTERMOLECULARES ENTRE EL CARBÓN ACTIVADO Y LOS COLORANTES..... 84

RESUMEN

Atendiendo las necesidades de la industria del reciclaje de plásticos y su aprovechamiento posconsumo, conformada en mayor medida por productos elaborados de poli(tereftalato de etileno) (PET), debido a su alta demanda de consumo en actualidad, es posible detectar diferentes retos. Uno de los más importantes, es el de la coloración de los productos plásticos a base de PET con fines comerciales, porque este aditivo, tiene la capacidad de modificar las propiedades físicas, químicas y mecánicas del material sobre el cual es aplicado. Por lo tanto, es objeto del presente proyecto la utilización de tres diferentes tipos de carbón activado de origen comercial para, mediante el mezclado en disolución, aprovechando la interacción intermolecular colorante-polímero, remover de los envases PET las partículas colorantes que le otorgan el color verde para facilitar su aprovechamiento posconsumo. Para este fin, previo al mezclado, se caracterizaron por separados ambos materiales. Los carbones activados, mediante técnicas como tamaño de partícula, microscopía electrónica de barrido (SEM), porosidad, área superficial y punto de carga cero (*pzc*); y el PET por espectrometría UV-Visible y espectroscopía de rayos-X por energía dispersiva (XPS). Posteriormente, y para finalizar el análisis, se compararon las propiedades fisicoquímicas de películas recuperadas de las corridas experimentales con referencias PET color verde y transparente-incoloro prístinas utilizando colorimetría CIELAB y termogravimetría (TGA). Los resultados del diseño experimental permitieron identificar las condiciones óptimas de mezclado, según la evaluación estadístico de los valores promedios del cambio de color (ΔE). Como también, mediante el análisis ANOVA, se precisó que el Factor de mayor significancia sobre ΔE resultó ser la concentración del agente decolorante utilizado, al encontrarse por encima del error experimental, seguido del tipo de carbón activado y el tiempo de mezclado. Lo que denota que, a pesar de la tendencia en el comportamiento polar del carbón activado en el medio de disolución, una mayor disponibilidad de sitios activos tiene prioridad al adsorber las moléculas colorantes inmersas en el polímero a su superficie, aunque exista variación en los tiempos de contacto entre éstos. Por otro lado, la variación en el cambio color entre una película PET y otra, de las recuperadas de los ensayos experimentales, no exhibió cambios en su resistencia térmicas, mientras que sí lo hizo en relación con el cambio de masa, ligado a la presencia de la cantidad de solvente retenida por las mismas películas PET durante su proceso de recristalización.

ABSTRACT

Attending the needs of the plastics recycling industry and its post-consumer use, conformed to a greater extent by products made of polyethylene terephthalate (PET), due to its high consumer demand at present, it is possible to detect different challenges. One of the most important tasks is the coloration of PET-based plastic products for commercial purposes, because this additive can modify the physical, chemical, and mechanical properties of the material on which it is applied. Therefore, the aim of this project is the use of three different types of activated carbon of commercial provenances to, by mixing in solution, taking advantage of the intermolecular dye-polymer interaction to remove the coloring particles from PET bottles that provide green hue with the purpose of facilitate recycling and postconsumer use. For this intention, prior to mixing, both materials were characterized separately. The activated carbons by techniques such as particle size, scanning electron microscopy (SEM), porosity, surface area and point of zero charge (pc); and PET by UV-Visible spectrometry and X-ray energy dispersive spectroscopy (XPS). Subsequently, and to finalize the analysis, the physicochemical properties of films recovered from the experimental procedures were compared with pristine green and transparent-colorless PET references using CIELAB colorimetry and thermogravimetry (TGA). The results of the experimental design allowed to identify the optimal mixing conditions, according to the statistical evaluation of the average values of the color change (ΔE). In addition, by means of the ANOVA analysis, it was specified that the factor of greatest significance on ΔE turned out to be the concentration of the bleaching agent used, being found above the experimental error, followed by the type of activated carbon and the mixing time.

This indicates that, despite the trend in the polar behavior of activated carbon in the dissolution medium, a greater availability of active sites has priority when adsorbing the coloring molecules immersed in the polymer to its surface, although there is variation in time contact between them. On the other hand, the variation in the color change between one PET film and another, with respect to those recovered from the experimental tests, did not exhibit changes in its thermal resistance, while it did in relation to the change in mass linked to the presence of the amount of solvent retained by the same PET films during their recrystallization process.

INTRODUCCIÓN

El Poli(Tereftalato de Etileno) (PET) se ha convertido en uno de los polímeros termoplásticos de mayor importancia comercial en los últimos años. Su amplia gama de aplicaciones, propiedades y bajo costo ha aumentado su demanda como plástico de ingeniería en la industria automotriz, textil, alimenticia, y recientemente en la industria del reciclaje y aprovechamiento post consumo [1]. Los retos en este último sector se incrementan con el paso del tiempo conforme al incremento poblacional y la falta de infraestructura para su reprocesamiento total.

En México, de acuerdo con datos de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), se generan alrededor de 50 millones de toneladas al año de residuos de los cuales aproximadamente el 11% está constituido por plásticos. Se estima que en el país es reciclado el 10 % de los residuos generados entre los que sobresalen el PET con un 16 % y otros plásticos con un 9.2 % recuperados del total [2], [3]. El reciclado, de acuerdo con lo que indica la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos en México (LGPGIR), es la transformación de residuos a través de procesos que permitan restituir su valor económico.

Uno de los principales retos durante el reciclaje de los envases PET resulta ser los diferentes diseños comerciales que se le da al producto final aunado a la pérdida de sus propiedades debido a la disminución en el peso molecular causado por la degradación durante éste [4], [5]. En cuanto a los diseños comerciales, la coloración influye considerablemente en las propiedades mecánicas, físicas y químicas del polímero [6], [7], esto evita que pueda ser reprocesado fácilmente a diferencia de aquellas botellas transparentes, incoloras y de diseño más simple. Lo anterior implica una limitación en el campo de aplicación post consumo de los envases de color, lo que a su vez impacta sobre el precio de venta del material e implica una previa separación y clasificación manual respecto a los envases transparentes para evitar mezclas no funcionales como resultado de su reprocesamiento.

Debido a la naturaleza química tanto de los colorantes comerciales como de las cadenas poliméricas del PET ambos interaccionan mediante fuerzas de van der Waals (dipolo-dipolo y fuerzas de London) o puentes de hidrógeno. Es decir, no existen interacciones químicas o primarias (metálicos, iónicos o covalentes) entre las cadenas moleculares de cada uno, por lo anterior, es posible aseverar que la adhesión polímero-colorante es de tipo física o secundaria. Entre los diferentes agentes que pueden ser utilizados para dar color a los polímeros están los pigmentos

(partículas sólidas de naturaleza orgánica o inorgánica) y los tintes (material de naturaleza orgánica principalmente en estado líquido soluble en la matriz que se aplica) [8], [9].

En los últimos años, diferentes intentos se han realizado para lograr la decoloración óptima de los termoplásticos de tal manera que sea viable un mejor aprovechamiento post consumo del material. Entre estos intentos se han utilizado varias técnicas de remoción como la aplicación de agentes químicos [4], [5], repetidos ciclos de lavado [10], [11], el calentamiento para dañar la estructura del colorante [12] y la aplicación de fuentes de energía como la ultravioleta [13]. No todos estos métodos han logrado una eficiente remoción del agente colorante e incluso han perjudicado las propiedades del material incrementando la limitación de sus aplicaciones futuras. Una alternativa que se propone para la decoloración del PET color verde en disolución, en este proyecto, es el uso del carbón activado como agente decolorante. Se sabe que el carbón activado posee propiedades adsorbentes que sobresalen para fines del presente estudio; es decir, que tiene la capacidad de fijar moléculas a su estructura.

El carbón activado ha sido utilizado previamente como agente decolorante en procesos para el tratamiento de aguas residuales [14]–[19] y la refinación del azúcar [20]–[23] con anterioridad, obteniendo resultados favorecedores. Sin embargo, en cuanto a su función como agente decolorante en polímeros, a pesar de que se han desarrollado varias patentes y estudios que sustentan métodos efectivos para la eliminación de colorante de los plásticos, estos métodos involucran su depolimerización [24]–[26]. El principal inconveniente con estas técnicas es que como resultado no se obtiene un producto plástico sino reactivos para su repolimerización resultando más compleja la obtención de un producto.

Es objeto de estudio del presente proyecto, evaluar y analizar, utilizando un diseño tipo Taguchi, un método óptimo para incorporar el carbón como agente decolorante para el reciclado de envases PET color verde. En este diseño se consideraron tres diferentes tipos de carbón activado a diferentes concentraciones y su mezclado en disolución. Es preciso resaltar, que la técnica por evaluar no involucra la depolimerización del PET o su pérdida de peso molecular. No obstante, se discutirá qué tanto influye la pérdida de masa del material como factor para ser adsorbido por el carbón activado, al igual que como influye para el desprendimiento del colorante inmerso y su desprendimiento de la cadena polimérica.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

Los primeros polímeros termoplásticos fueron producidos en el año de 1862 por Parkes y en 1866 por Hyatt. Este material estaba hecho a base de nitrocelulosa, a la cual se le añadió alcanfor para producir un polímero natural modificado que hoy se conoce como celuloide [27]. Al paso de los años nuevos materiales se siguieron descubriendo y no fue hasta 1940 cuando investigadores de Calico Printers Association en Reino Unido, durante la búsqueda de nuevas fibras textiles desarrollaron un poliéster termoplástico a partir de etilenglicol y ácido tereftálico que hoy se conoce como PET. Para el año 1944, DuPont empezó a desarrollar de manera independiente el PET y pasaron más de 10 años hasta que lo empezaron a producir como fibras en Estados Unidos bajo el nombre de Dacrón. Un par de años después, en el Reino Unido, se empezó a comercializar con el nombre de Terileno [28]. El PET fue la primera fibra poliéster en ser descubierta, y fue hasta principios de los años 80's que se comenzó a utilizar para la fabricación de botellas en los Estados Unidos [29].

La demanda de PET ha incrementado con el paso del tiempo debido a que sus propiedades son favorables para la fabricación de materiales para envasar. Mayormente es utilizado en productos alimenticios, debido a su gran estabilidad ante la migración de componentes alimenticios [30], su buena resistencia a los solventes y a atmósferas oxidativas [31]. Incluso es estable cuando se encuentra expuesto a radiaciones gama; su permeabilidad, sus propiedades térmicas y color se ven insignificamente afectadas [32].

En México, de acuerdo con datos recabados por ECOCE, la cual es una de las empresas más importantes en el país en la industria del reciclaje de PET, el consumo nacional aparente promedio (CNA) de envases PET que se generaron en el año 2016 fue de 745 mil toneladas. De éstas se recuperaron un 57 % para su tratamiento mediante el reciclaje como residuo sólido. Del tal cantidad, un 43.7 % fue exportado para su reprocesamiento a países como China y Estados Unidos; mientras que el 56.3 % restante se trató internamente en las diferentes plantas de reciclaje en el país [33].

La *Tabla 1.1*, exhibe los resultados de un estudio realizado en México por ECOCE en el que se determinó el CNA de diferentes plásticos, su uso como envase o embalaje y su cantidad de recuperación respecto a éste para el año 2015.

Tabla 1.1. Cantidad de recuperación respecto al uso de plásticos [33].

Material	CNA	Uso como EE*	EE acopiado	Cantidad de recuperación respecto EE (%)
	Miles de toneladas			
PET	799	709	428	60
PEAD	820	363	182	50
PVC	512	4	2	50
PEBD	574	254	16	6
LLPDE	412	183	146	79
PPE	1,138	504	61	12
PS	487	216	2	1

*EE: Envases o Embalaje

México es uno de los líderes a nivel Latinoamérica en cuanto a reciclaje mecánico de plásticos, siendo el PET uno de los de mayor producción y acopio [29]. Existen cuatro formas de reciclar un material polimérico cada una tomando en cuenta los diferentes mecanismos de procesamiento a los que éste se somete: reprocesamiento en planta (primario), reciclaje mecánico (secundario), reciclaje químico (terciario) y recuperación energética (cuaternario) [34]. En el Marco Teórico se encuentra más información sobre cada una de estas técnicas.

El reciclaje, además de contribuir a la disminución de acumulación de residuos, es un campo de inversión rentable considerando las ventajas y desventajas que la naturaleza química que éstos otorgan a su reprocesamiento y revalorización. Por su parte el reciclaje mecánico del PET es el proceso más convencional debido a la facilidad para la obtención del material, los bajos costos que implica en comparación con las otras técnicas, no requiere la utilización de solventes, así como tampoco infraestructura tan costosa, aunque la demanda energética es alta [35].

Antes de introducirse a las consecuencias técnicas e ingenieriles que implica el reciclaje mecánico no hay que pasar por alto que los productos plásticos empiezan a sufrir degradación desde su procesamiento hasta que cumple su tiempo de vida útil [36]. Posterior a esto, este tipo de reciclaje conlleva consigo cambios irreversibles en la composición fisicoquímica de los polímeros debido a las condiciones extremas de temperatura, presión y esfuerzos a las que se somete el material [36]–[42]. Por lo tanto, es imposible reciclar los residuos provenientes de los productos

plásticos infinitamente. La escisión de cadenas conduce a una reducción en el peso molecular lo que vuelve más fluido al polímero con cada ciclo de reprocesado; es decir, su procesabilidad disminuye [37]–[39].

El comportamiento del PET a través de la cantidad de ciclos de procesamiento a la que es sometido, se ha encontrado que propicia cambios significativos en sus propiedades térmicas y mecánicas [40], [41]. Éstas pueden variar de acuerdo con las condiciones a las que sea procesado el PET, ya sea en atmósfera oxidativa o inerte y también al contenido de impurezas que puedan estar presentes en el material. Las impurezas van desde humedad, otros polímeros como el poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(propileno) (PP) y poli(etileno) (PE), aditivos, entre otros materiales añadidos. Estos factores pueden favorecer la escisión de cadenas o bien la ramificación o el grado de entrecruzamiento y por ende modificar el grado de cristalización, punto de fusión y de transición vítrea [38]–[40].

Los pigmentos son aditivos utilizados en los plásticos para brindar color a la estructura del producto final que se quiere obtener. Han sido estudiados con anterioridad los efectos de éstos sobre los productos plásticos, resultando, por ejemplo, mejorar propiedades anticorrosivas [43] o la resistencia a la radiación UV [44]. Sin embargo, podrían causar una reducción en las propiedades mecánicas, incrementar la velocidad de cristalización o modificar la reología, de acuerdo con el tipo de pigmento y la técnica por la cual sea agregado [45], [46].

Un estudio realizado en el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), por Enríquez [4] reveló que el colorante presente en los envases PET color verde producido por diferentes compañías de la región presentaba, entre otros elementos, cobre, cloro y nitrógeno. Lo que permitió aseverar que el colorante utilizado contenía ftalocianina de cobre clorada, con esto se hizo viable el estudio de los efectos del colorante sobre el material y plantear soluciones para su remoción.

Major *et. al.* [47], concluye a través de un análisis mecánico diferencial que el incremento en la temperatura de transición vítrea (T_g) en los copolímeros en bloque y al azar de poli(propileno) (PP) coloreados con pigmento azul de ftalocianina al 6 % (*Figura 1.1*) se debe a dos factores. El primero, es que el colorante actúa como agente de nucleación, lo que aumenta la cristalinidad de las cadenas al tender a plegarse sobre sí mismas; el segundo es el incremento en la rigidez, que también es apreciado en el incremento en el módulo elástico. Lo anterior es causado por la

adherencia intermolecular entre las cadenas poliméricas y las moléculas de colorante. Esto coincide con lo presentado [48] en otro trabajo que consistió en la coloración con ftalocianinas de diferentes elastómeros entrecruzados. En los resultados se observó un incremento en la T_g de los elastómeros coloreados que fue atribuido a que la aplicación del pigmento incrementaba el grado de entrecruzamiento y a su vez disminuía la movilidad de las cadenas.

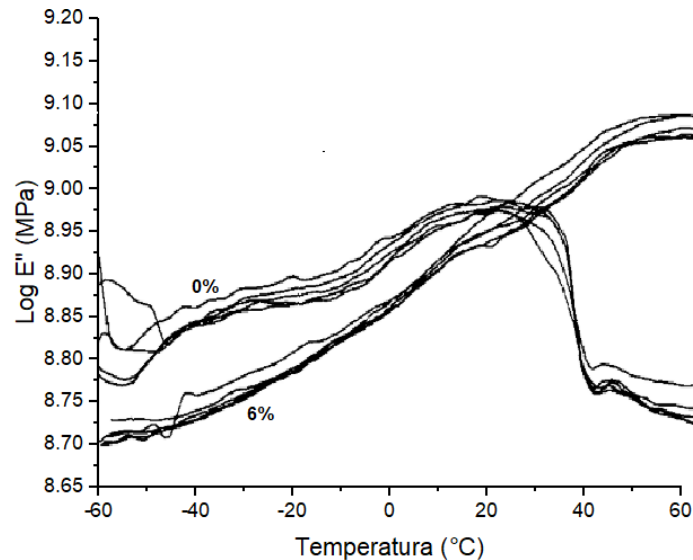


Figura 1.1. Incremento de la T_g en la coloración de un copolímero de polipropileno en bloque [47].

Pajak [48], también concluyó que la adición de ftalocianinas a los elastómeros entrecruzados mejoraba la estabilidad térmica por medio de un análisis de termogravimetría cuando se midió un parámetro al 5 % de temperatura de pérdida de masa (*Figura 1.2*).

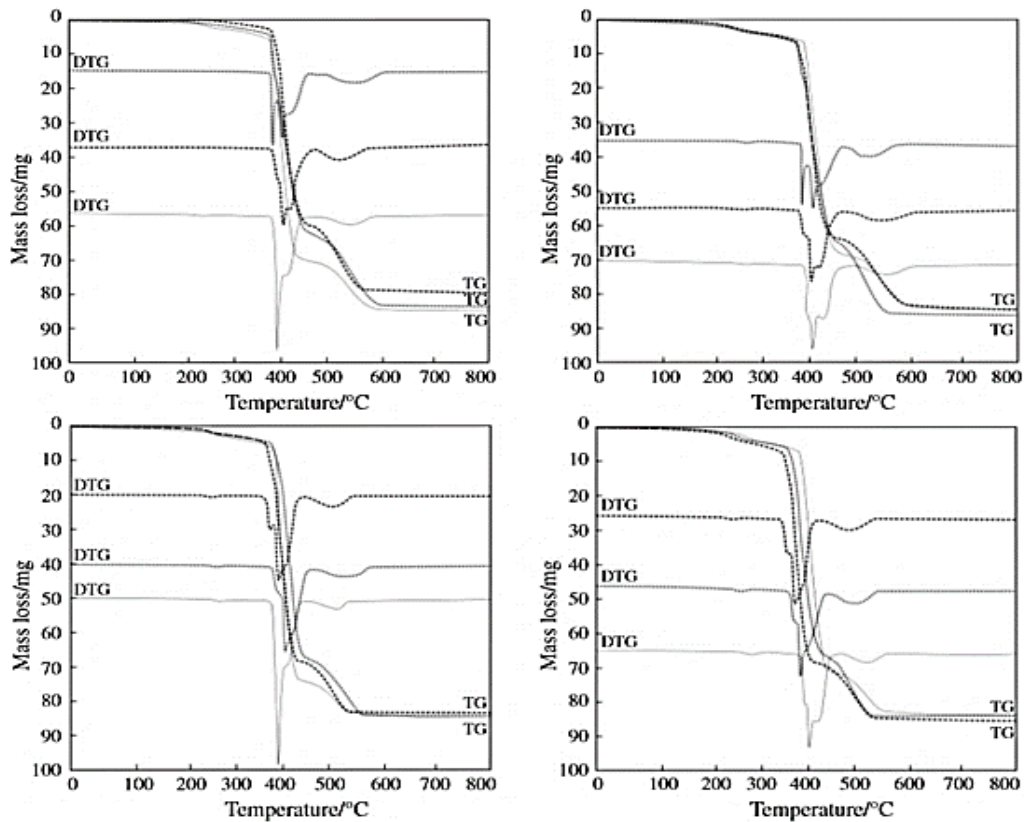


Figura 1.2. Estabilidad térmica de elastómeros coloreados con pigmentos de ftalocianina [48].

Buccella *et. al.* [49], reportó el efecto de colorear un polímero, en este caso una poliamida, utilizando un masterbatch de un pigmento a base de ftalocianina de cobre. A repetidos ciclos de extrusión, se apreciaron reducciones importantes en las viscosidades del plástico a causa de la separación de cadenas entre sí. Además, concluyeron que la dispersión del colorante sobre la matriz aumenta con los ciclos, lo que puede indicar una disminución en su tamaño de partícula, asociado con su degradación termo-oxidativa.

Gurudatt *et. al.* [50], durante un experimento para la fabricación de tapetes para autos a base de PET reciclado transparente, utilizaron ftalocianina verde (nombre comercial de la ftalocianina de cobre clorada) para otorgar color a dicho producto. De lo observado, sobresale la pérdida de esfuerzos mecánicos en el material al aumentar la concentración del pigmento verde y asociaron este fenómeno al debilitamiento de las fuerzas secundarias que sostiene los enlaces dentro de la macromolécula.

Por lo anterior, y para recuperar su valor comercial ampliando su gama de aplicaciones, se han realizado diferentes esfuerzos para decolorar el PET reciclado obtenido de los residuos sólidos, siendo los más comunes los textiles y los envases grado botella. Los estudios de decoloración de envases PET grado botella color verde, son los más comunes. El uso de carbón activado como agente adsorbente de los pigmentos orgánicos ha sido estudiado aplicando diferentes técnicas mayormente relacionadas con su depolimerización.

Otra técnica de reciclado, presentada en la patente US 7,192,988 B2 [24], comprende el uso de carbón activado para retirar una porción del colorante presente en el bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET), producto obtenido de la depolimerización de un poliéster. En el estudio exponen que el carbón activado es más propenso a remover colorantes azules que los amarillos (ambos contenidos en los colorantes verdes, según los autores). Sin embargo, el colorante remanente (amarillo) fue retirado con ayuda de un alcohol o un glicol.

Un método similar es presentado en la patente US 7,214,723 B2 [25], en el que se depolimeriza el PET utilizando etanodiol (un solvente orgánico) para producir BHET entra en contacto con un agente adsorbente de carbón activado en una mezcla en solución. Los resultados manifestados por los autores permiten aseverar que no sólo partículas de color fueron retenidas sino también otros contaminantes (o impurezas) presentes en la solución.

Otra técnica, aunque utilizada con menor frecuencia, para la decoloración de plástico consiste en la extrusión reactiva del material. Enríquez [4] y Gupta [5] utilizaron agentes químicos durante este proceso para blanquear muestras de envases PET color verde resultando el peróxido de dicumilo como el que mejor efecto de decoloración produjo sobre las muestras. Cabe mencionar que, a pesar de que pueden ser reducidas, el proceso de extrusión reactiva conlleva pérdidas de peso molecular debido a la degradación térmica que sufre el material durante este proceso.

De las investigaciones presentadas anteriormente es preciso destacar que la tendencia en los procesos de decoloración implica la depolimerización o degradación del polímero en mayor o menor medida para poder llevar a cabo la decoloración. Esto, independientemente de la técnica de procesamiento o mezclado utilizada. Posiblemente, aunque no es explicado detalladamente en las investigaciones, a causa del debilitamiento en las interacciones físicas entre ambas estructuras debido a la ruptura de las cadenas poliméricas facilita el desprendimiento de las moléculas de colorante.

A partir de lo anterior, podemos concluir que poco se ha trabajado con la decoloración de plásticos en general en estado disuelto, es decir, sin la necesidad de reducir el peso molecular del polímero (M_w). Esto, posiblemente se deba a las características de peligrosidad del solvente o a su costo. Sin embargo, representa un campo de investigación a explorar considerando las alternativas en las aplicaciones que pudieran resultar. Por ello, el presente trabajo se enfoca en la decoloración de envases PET color verde en estado disuelto, añadiendo como alternativa la extrusión del plástico como una fase más previa como parte del proceso de decoloración. De esta forma comparar cuál de los procesos de decoloración representa un método mejor. En adición, la comparación de estas técnicas ayudaría a determinar si la pérdida de M_w es un factor esencial para la decoloración de plásticos o por el contrario si dicho proceso está más relacionado con la eficiencia de los agentes involucrados.

MARCO TEÓRICO

1.1 Poli(Tereftalato de Etileno) (PET)

El Poli(Tereftalato de Etileno), comúnmente conocido como PET por sus siglas, es un polímero clasificado como poliéster dado que el producto de la reacción por medio de la cual es obtenido es una cadena cuya unidad repetitiva contiene un éster. Para esto, es necesario hacer reaccionar por policondensación un diol con un ácido carboxílico siendo comercialmente utilizados el Etilenglicol (EG) y la esterificación con el Ácido Tereftálico (PTA) o la transesterificación con el Dimetil Tereftalato (DMT) [51], [52]. En la *Figura 1.3* se aprecia primeramente la estructura de los monómeros que conforman este polímero, así como la de su cadena principal.

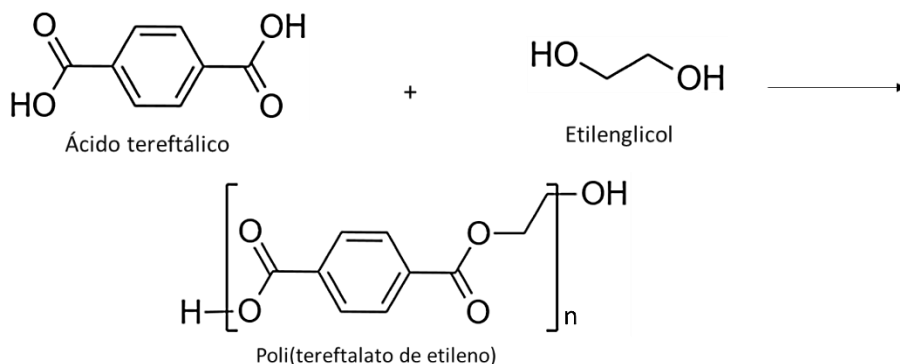


Figura 1.3. Mecanismo de reacción del PET.

El PET es un polímero termoplástico utilizado principalmente en la industria textil y en el envasado de alimentos, agua y bebidas carbonatadas. La diferencia entre este plástico en sus diferentes aplicaciones radica en su peso molecular y grado de cristalinidad por lo que existen dos métodos para la preparación de resinas sintéticas de PET. Para obtener resinas grado textil o productos con viscosidad intrínseca ($[\eta] \leq 0.6$), se emplea la policondensación en fase fundida dentro de un reactor; mientras que para la obtención de resina PET para la fabricación de envases (o productos de $[\eta] > 0.6$) es empleada una técnica de polimerización, posterior a la policondensación en fase fundida, que se lleva a cabo en estado sólido [51], [52]. La polimerización en estado sólido consiste en mejorar el peso molecular del PET tras la remoción de agua y etilenglicol generados como subproducto de la policondensación en fundido.

1.1.1 Propiedades fisicoquímicas del PET

El PET es un polímero termoplástico de gran uso en la ingeniería de materiales que posee propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas que le permiten una gran diversidad de aplicaciones. Por ello, se cataloga dentro de los denominados *commodities* junto con el Polietileno de Alta y Baja Densidad (PEHD/PELD), PP, PVC, Poli(Estireno) (PS), Poli(Metil Metacrilato) (PMMA), entre otros. También posee alta resistencia al ataque de agentes químicos, transparencia y baja absorción de humedad [53].

Las propiedades de un polímero dependen de su naturaleza, el arreglo de los grupos funcionales que lo componen y la magnitud de sus fuerzas inter e intramoleculares. Por otro lado, la degradación, ocurre debido a la influencia de factores térmicos, químicos, radiantes, mecánicos y bioquímicos. El PET contiene una sección rígida en su cadena conformada por un anillo aromático de seis carbonos, al igual que una sección corta de mayor movilidad compuesta por un par de metilenos (*Figura 3*) que resultan en una matriz polimérica de alta rigidez. Un factor importante que debe ser considerado en el procesamiento del PET es la presencia de agua que influye significativamente sobre el peso molecular de la cadena debido a las reacciones de hidrólisis ácido/base con los grupos ésteres. [54].

A consecuencia del alto grado de ordenamiento en la geometría y arquitectura de su estructura, se considera un polímero cristalizable. Este material plástico tiene aplicaciones viables tanto en estado amorfo como en fase cristalina (estado semicristalino), lo que aumenta su campo de aplicación e importancia comercial. Al poseer una cadena polimérica lineal éste puede ser cristalizado desde su fase amorfa con sólo calentarlo por encima de su temperatura de transición vítrea ($T_g=67-81^{\circ}C$) si su temperatura de cristalización es alcanzada ($T_c=180^{\circ}C$). Para que estos cristales puedan ser fundidos se requiere alcanzar la temperatura de fusión de este polímero ($T_m=260^{\circ}C$) y por encima de esta temperatura el material empezará a sufrir la degradación de sus cadenas (*i.e.* pérdida de peso molecular) [55].

El PET en estado amorfo presenta alta transparencia, pero es vulnerable a la degradación térmica. En cambio, el semicristalino posee mayor resistencia mecánica, mayor hidrofobicidad, así como a la actividad térmica, por lo tanto, un aumento en su T_g . En el envasado de alimentos, bebidas y fármacos es común encontrar PET de muy baja cristalinidad debido a la buena relación entre las propiedades de sus fases que permiten alta permeabilidad a gases y resistencia a agentes

químicos, considerando también facilidad de reprocesamiento [53], [56]. Los aspectos térmicos dependen de la flexibilidad de la estructura de la cadena principal.

1.2 Reciclaje del PET

El reciclaje de un polímero consiste en la devolución de la vida útil de un material post consumo, a través de diferentes técnicas de procesamiento que someten al material a una transformación de su estructura original con la finalidad de recuperar su valor comercial en el mercado [34]. El reciclaje es el método por el cual se reduce el impacto ambiental causado por la generación desmesurada de residuos sólidos constituidos por materiales de naturaleza polimérica que son utilizados de forma cotidiana. En otras palabras, el reciclaje es el resultado de la recolección, separación, procesamiento y manufactura de los residuos [57].

Existen cuatro diferentes mecanismos para reprocesar un polímero de acuerdo con el tipo de tratamiento al que son sometidos durante su reciclaje. En el esquema de la *Figura 1.4* se ilustra en qué etapa interviene cada mecanismo que posteriormente se describe a detalle.

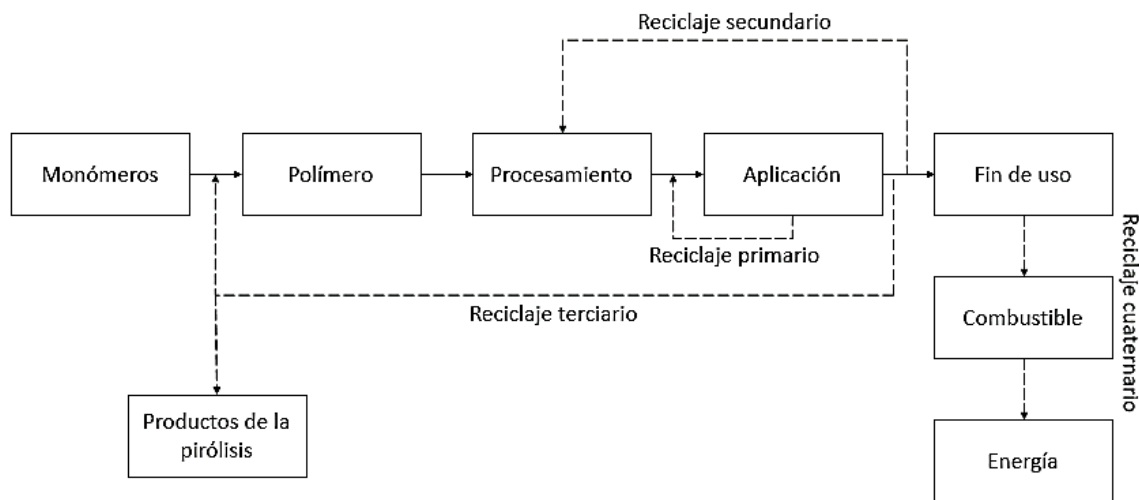


Figura 1.4. Esquema de la clasificación de las técnicas de reciclaje.

Las prácticas más comunes a la hora de reprocesar el PET post consumo en una escala industrial son las tres que se presentan:

- **Reciclaje primario:** Consiste en la reutilización de los productos en su forma original. Es el mecanismo más sencillo debido a su bajo costo, pureza de los materiales recuperados, baja contaminación, control de la calidad y homogeneidad. Si el material será reprocesado

una consideración importante es el historial de procesamiento de los productos debido a que existe un límite en el número de ciclos que éstos pueden soportar antes de sufrir una disminución en sus propiedades [57], [58].

- **Reciclaje Secundario:** También se le conoce como reciclaje mecánico por los distintos tratamientos físicos para separar y descontaminar los residuos plásticos. Aunado a los esfuerzos mecánicos de corte y/o triturado para facilitar su reprocesamiento que, por esta vía, implica la fundición del plástico comúnmente por extrusión. Aunque también pueden utilizarse otras técnicas como la inyección, rotomoldeo, termoformado, moldeo por soplado, etc. La principal desventaja son las impurezas provenientes de la mezcla heterogénea de la que se extraen los plásticos y la deterioración de sus propiedades en cada ciclo. Esto ocurre por la reducción en el peso molecular (*i.e.* degradación) a causa de la escisión de cadenas provocada por las reacciones con el agua e impurezas presentes. Por lo que esta técnica involucra la descontaminación mediante pasos previos al tratamiento térmico de procesamiento. Los materiales son clasificados y separados de los residuos sólidos, seguidamente se muele en hojuelas para facilitar su manejo, se lavan y se secan para finalmente ser fundidos para su procesamiento (*Figura 1.5*) [57], [59].

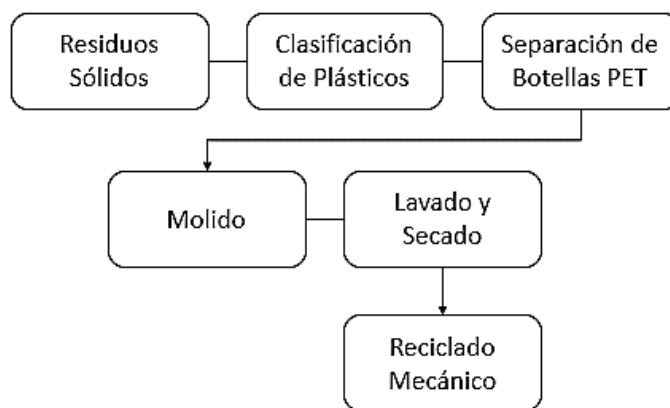


Figura 1.5. Proceso para el reciclaje mecánico del PET.

La clasificación y separación consiste en retirar contenedores de PVC, polietileno (de alta o baja densidad) y otros plásticos que pudieran perjudicar la calidad del material al ser reciclado. Como ya se mencionó, se muelen y lavan las hojuelas de PET para facilitar el procesamiento y retirar contaminantes que puedan estar aún presentes, pero antes deben pasar por un proceso de secado a temperaturas entre 140-170 °C durante 3 a 7 horas para reducir el contenido de humedad y prevenir la degradación homolítica. Por último, una vez

en las condiciones óptimas, se procesa el material en fundido siendo el extruido el método más común. Este proceso se lleva a cabo a 260-280 °C y es generalmente afectado por la existencia (aún mínima) de los contaminantes ya mencionados [58].

- **Reciclaje Terciario:** Consiste en la depolimerización total del PET en monómeros o bien, la depolimerización parcial del polímero en oligómeros. A este mecanismo también se le conoce como reciclaje químico porque está basado directamente en la modificación química de las cadenas. Los monómeros sirven como materia prima para la obtención de la estructura polimérica original u otros polímeros similares. Los químicos causantes de la degradación de la cadena principal a cadenas de orden inferior pueden ser agua (hidrólisis), metanol (metanólisis) o etilenglicol (glicólisis). En la *Figura 1.6* se expone la estructura de los compuestos que pueden ser obtenidos de este proceso de depolimerización [57]–[59].

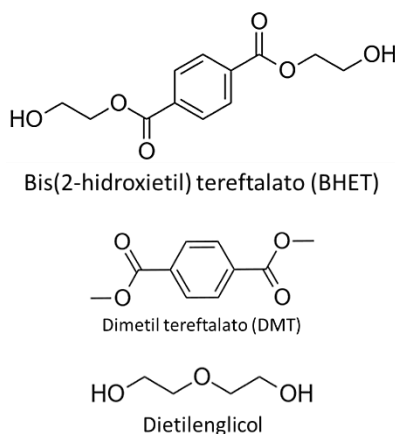


Figura 1.6. Compuestos formados como producto del reciclaje químico del PET.

Además de la depolimerización a monómeros u oligómeros de mezclas homogéneas, es posible obtener energía y otros compuestos químicos de mezclas heterogéneas de residuos. Se debe considerar las diferentes fuentes de exposición que pueden conducir a la ruptura de las cadenas poliméricas (*Tabla 1.2*).

Tabla 1.2. Subclasificación de los tipos de reciclaje químico según la fuente de exposición.

Procesamiento	Descripción	Productos
Gasificación	Combustión parcial del plástico, es posible variar el gas a utilizar durante el proceso. Normalmente la atmósfera es oxidante (O ₂ , CO ₂ o aire). La temperatura va desde 600 hasta a 1,600 °C dependiendo del gas.	Combustible gaseoso, carbón, cenizas.
Hidrogenación	Calentamiento con hidrógeno. Al romperse las moléculas se saturan de hidrógeno a presión controlada para evitar la repolimerización.	Hidrocarburos líquidos y gaseosos, petróleo crudo.
Pirólisis	Procesamiento térmico en ausencia de oxígeno entre 400-900 °C. No es necesaria la separación entre residuos plásticos.	Derivados de petróleo, gases, energía.
Solvólisis	Reacción química con otros compuestos líquidos (agua, alcoholes o ácidos, comúnmente).	Monómeros, oligómeros, compuestos de bajo peso molecular.

- **Reciclaje Cuaternario:** Este mecanismo está basado en la recuperación energética producto de la incineración de la materia orgánica (polímeros y otros incluidos en la mezcla de residuos) por lo que también se le conoce con ese nombre y es un método efectivo para la reducción de volumen de los residuos. Esta técnica está consiste en la reducción de volumen mediante la incineración de residuos y de esta manera producir energía calórica o eléctrica. Este proceso no requiere separación ni clasificación de residuos, se utiliza cuando la mezcla de residuos está altamente contaminada y no puede ser reciclada por otros métodos. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 900 °C. Uno de los problemas relacionados con el reciclaje cuaternario es la emisión de gases tóxicos al aire que deben ser controlados para su tratamiento, de lo contrario esta técnica puede considerarse como ecológicamente no viable. Otros que no han sido mencionados, a parte de la incineración, son la recuperación del combustible de los residuos y la recuperación de emisiones en los rellenos sanitarios. [34], [57], [59].

1.3 Color

1.3.1 Percepción del Color

Para comprender mejor cómo funciona la ciencia del color, es necesario entender tres factores fisiológicos indispensables para su percepción (*Figura 1.7*). Sin alguno de éstos factores podría

decirse que el color no existiría, la razón de esto es porque el color se considera un fenómeno de percepción y no una propiedad de los objetos [60].

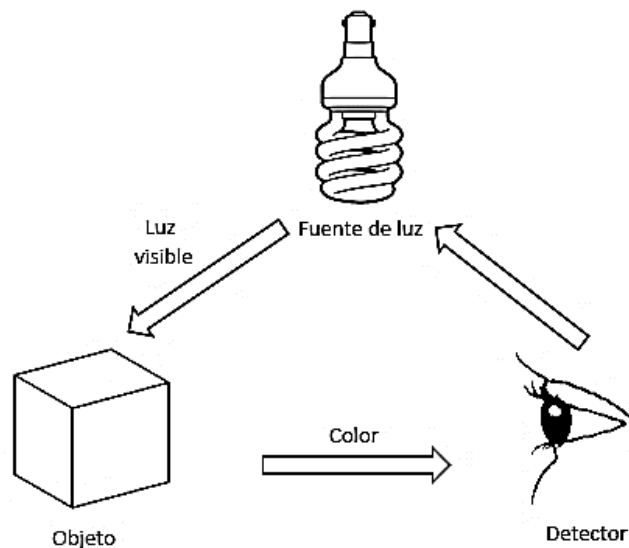


Figura 1.7. Triángulo de la percepción del color.

Como es presentado en la figura anterior son necesarios una fuente de energía (fuente de luz), un material que sea iluminado por esta fuente e interactúe con ella (el objeto) y un detector que perciba dicho evento (el observador). El observador puede ser un humano o bien detector fotosensible conectado a un computador [8]. El interés en este trabajo es la explicación del color desde la interacción de la luz visible con el objeto.

1.3.2 Relación del Color con la Luz

Para empezar, hay que definir que la luz es el conjunto de energía electromagnética que se propaga, ya sea en forma de onda o fotones, sin la necesidad de un medio para hacerlo. De acuerdo con qué tanta energía posea la radiación que emita la luz o bien su longitud de onda (λ). Ésta se clasifica dentro de un espectro que va desde los rayos gamma, siendo éstos los más energéticos y con menor longitud de onda, hasta las ondas de radio, las menos energéticas y de mayor longitud de onda por el otro extremo [8].

En la zona intermedia de dicho espectro, se encuentra una sección que es la que se conoce como luz visible ($\lambda=380-780$ nm). Para que el ojo humano pueda percibir la luz emitida por un cuerpo irradiado ésta debe encontrarse dentro del espectro electromagnético de luz visible (*Figura*

1.8). Dicho intervalo es el que contiene los colores que el ojo humano recepta, lo que quiere decir que un haz dentro de éste posee carácter policromático y en la *Tabla 1.3* se encuentra descrita la longitud de onda perteneciente a cada color que compone la luz visible [8], [61], [62]. Por debajo del espectro de luz visible (> 780 nm) se encuentra la luz infrarroja (IR) y por encima (< 380 nm) la luz ultravioleta (UV).

Tabla 1.3. Longitud de onda de los colores en el espectro electromagnético [8], [61], [62].

Color	Longitud de onda (λ) nm
Rojo	618-780
Naranja	581-618
Amarillo	570-581
Verde	497-570
Cian	476-497
Azul	427-476
Violeta	380-427

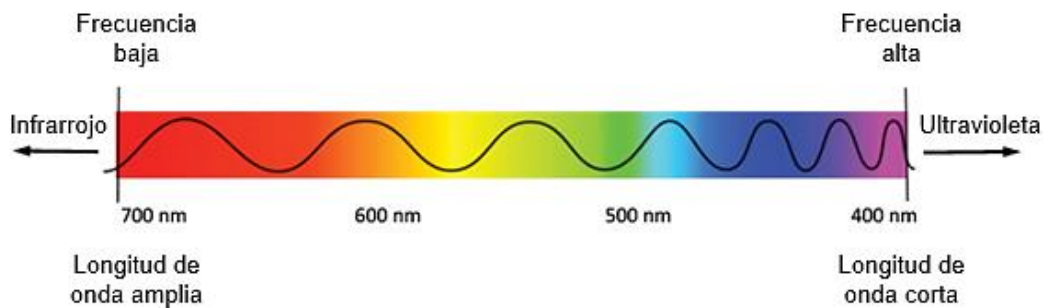


Figura 1.8. Segmento de luz visible en el espectro electromagnético.

Al existir esta gama de longitudes de onda dentro del espectro con diferente coloración es común encontrar la combinación de éstas, lo que tiene como consecuencia la percepción de otro color. Esto es presentado de dos formas: aditiva o subtractiva. La aditiva consiste en la combinación de los haces de luz directamente captada por el ojo desde la fuente de iluminación, por ello, al combinar los colores primarios rojo, azul y verde, la luz se percibe como blanca y en ella se contiene todo el espectro visible, incluidas sus interacciones aditivas para producir los colores secundarios como es presentado en la *Figura 1.9a*. Cuando la luz visible incide sobre un objeto y lo irradia, la energía puede ser absorbida y reflejada o transmitida dependiendo de su opacidad o transparencia, de estos fenómenos dependerá el color con el cual se percibe dicho

objeto. A esta combinación se le conoce como substractiva y posee como colores primarios el cian, magenta y amarillo, los cuales usa como base para formar los colores restantes como (*Figura 1.9b*). En otras palabras, si la luz visible incide sobre un material y el ojo humano lo percibe de color verde, por ejemplo, la longitud de onda (o porción de energía) que está siendo reflejada o transmitida se encontrará entre los 497 y 579 nm (que es el segmento al que pertenece este color en el espectro electromagnético), mientras que las longitudes restantes son absorbidas por el cuerpo irradiado [60].

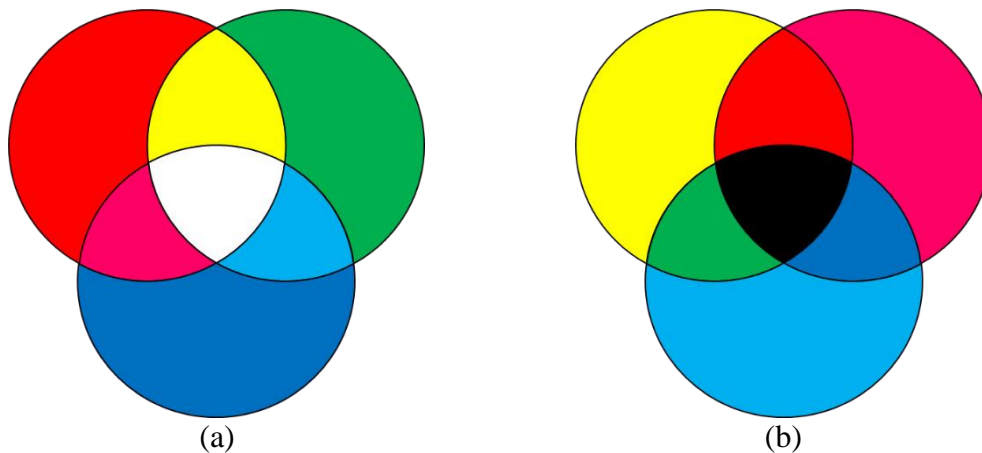


Figura 1.9. (a) Combinación aditiva de los colores; (b) Combinación substractiva de los colores [60].

Esta segunda forma, la substractiva, es utilizada frecuentemente para el uso de pigmentos y tintes y sus combinaciones probablemente con el motivo de reducir costos. Cuando todos los colores substractivos primarios (azul, cian y magenta) se combinan, el color resultante es el negro, debido a que todos los haces de luz son absorbidos, cuando al mismo tiempo absorbe una fracción constante de la luz visible el color es gris. Los colores: blanco, negro y gris en objetos, son colores acromáticos pues no existe selectividad en la absorción de luz involucrada. Entonces, la luz es cromática para el resto de los colores del espectro (*Tabla 1.3*), cuya combinación aditiva de todas las longitudes de onda tendrá como resultado una luz blanca (por ello la luz visible también recibe ese nombre). Por lo tanto, si un objeto se percibe con este color significa que está reflejando todas las longitudes de onda que inciden sobre él o bien, si es transparente incoloro deja pasar todas las longitudes del espectro a través de él [60]. Cuando un color es transparente y presenta coloración el fenómeno sigue siendo el de transmisión; sin embargo, el segmento del espectro visible que se transmite es el del color que se aprecia.

1.4 Color en Polímeros

Generalmente los polímeros son incoloros o de baja coloración y comercialmente lo que se busca es volver atractivo el producto que se va a vender en el mercado. Para ello, es requerida la adición de colorantes de distinta naturaleza (orgánica o inorgánica) que sean compatibles con el plástico en cuestión para adherirse a su estructura de forma superficial. Por esto, los pigmentos o los tintes, o bien, mezclas entre ambos son utilizados en la industria del plástico [8], [9].

Los pigmentos y los tintes son dos diferentes tipos de colorantes. Un pigmento es un sólido de partículas muy finas, insolubles en el medio polimérico en que se aplica y puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los pigmentos son agregados al polímero en su fase líquida o fundida, una vez que el polímero es solidificado las partículas del pigmento se retienen de forma física en la matriz. Por otro lado, los tintes son solubles en la matriz polimérica y poseen únicamente naturaleza orgánica, su retención resulta de la afinidad en fase disuelta con el polímero [9].

Estos dos compuestos son causantes de la coloración en los materiales debido a los átomos que los componen. Existen dos grupos de átomos que son diferenciados de acuerdo con la función que cumplen: los cromóforos y los auxocromos. Los cromóforos son aquellos a los que se les atribuye la causa del color como consecuencia de su resonancia lo que permite la absorción de determinadas longitudes de onda dentro del espectro visible (380-780 nm) y energía en general. El color que emitan dependerá de qué tanto la longitud de onda excite los electrones en su estado basal a niveles de energía superiores. En cambio, los auxocromos son aquellos que sin absorber la energía que incide sobre el material tienen como rol mejorar el color emitido y fijar la molécula colorante al medio o sustrato a colorear [60].

En la *Figura 1.10* se presentan los grupos más comunes tanto de los compuestos (a) cromóforos como los (b) auxocromos.

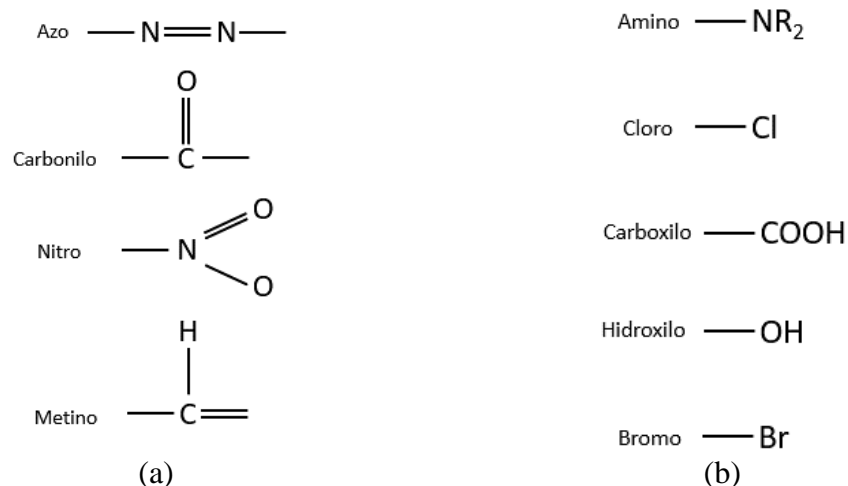


Figura 1.10. (a) Grupos cromóforos; (b) Grupos auxocromos.

Ya se ha comentado que la transparencia en los polímeros está relacionada inversamente proporcional a la cristalinidad del polímero, pero en relación con la aplicación de colorantes la naturaleza de estos es un factor importante. Los pigmentos orgánicos y los tintes proveerán colores más brillantes y transparentes a polímeros poco cristalinos, mientras que los pigmentos inorgánicos brindan coloración débil y opaca. Esto, porque los grupos funcionales orgánicos que están interactuando con la luz la dispersan en menor proporción que aquellos que son inorgánicos, esto se debe al bajo índice de refracción de los grupos orgánicos como resultado de un tamaño de partícula menor al de la longitud de onda de la luz visible en el caso de los pigmentos de este tipo [9]. En este documento se describirán las características de los grupos más importantes y más comúnmente usados en la industria, tanto de pigmentos como tintes, para entender las diferencias entre ellos, así como la de sus aplicaciones para pigmentos de ambas naturalezas químicas.

1.4.1 Tintes

Dentro de la familia de los tintes existen diferentes grupos de acuerdo con su estructura química y el tipo de color que otorgan al material sobre el cual son aplicados, incluso se subdividen de acuerdo con el tipo de interacción que tienen con la matriz polimérica. En esta última clasificación se encuentran los tintes dispersivos y los reactivos. Como su nombre lo indica, los dispersivos son de fácil aplicación y están diseñados para introducirse a través de su disolución entre las cadenas poliméricas con mayor facilidad. Éstos, se aplican bajo condiciones de presión y temperatura controladas, y como se mencionó anteriormente. La eficiencia de su aplicación depende de la afinidad intermolecular con el polímero por lo que su diseño cuenta con grupos

polares como los nitritos (-NO₂), cianuros (-CN), hidroxilos, aminos, ésteres (-COO-), amidas, y sulfonas (-SO₂-). La principal diferencia con los tintes reactivos es que los segundos son diseñados para reaccionar químicamente con la cadena de matriz a la que son aplicados y poseen estructuras con cargas iónicas o radicales libres [9], [63].

Existe un tercer tipo de tintes cuya presentación comercial se conoce como tinte soluble. Éstos están diseñados para disolverse en el medio orgánico sin la necesidad de agregados o agentes de dispersión. A diferencia de los tintes solubles, los tintes dispersivos se diseñan añadiendo a ellos agentes que facilitan su disolución en medios acuosos y de esta manera integrarse mejor al medio. Su naturaleza hidrofóbica facilita su disolución si el medio polimérico es igualmente hidrofóbico [63].

Aquellos usados con mayor frecuencia en la industria para brindar color a los poliésteres sintéticos como el PET son los tintes dispersivos, ya que una práctica común y de bajo costo para alcanzar ciertos atributos de coloración es la mezcla de tintes como base para la formación de otros colores en conjunto con pigmentos [64]. Esta práctica pretende también mejorar la dispersión, distribución y adhesión de los colorantes sobre la matriz polimérica a la que se aplican.

1.4.2 Pigmentos Inorgánicos

La mayoría de los pigmentos inorgánicos provienen de fuentes minerales o son sintetizados a partir de ellas y brindan colores sólidos acromáticos como el blanco y el negro y una amplia gama de colores cromáticos. La importancia de su aplicación en los plásticos radica en la mejora de sus propiedades de resistencia al calor, a la luz, clima, migración y a los agentes químicos a un precio relativamente bajo. Por otro lado, otorgan un color no tan brillante ni intenso por lo que se usan cuando se quiere otorgar opacidad al material, enseguida se describen algunos de los más utilizados.

- **Dióxido de Titanio (TiO₂):** Polvo insoluble que otorga color blanco y opaco, comercialmente se le conoce como *CI Pigment White 6*. Es uno de los pigmentos más importantes debido a su gran durabilidad y además no es tóxico. Se manufactura a partir de

rutilo y anatasa. En plásticos su uso está relacionado con la alta protección a la degradación por radiación UV debido a la alta absorción que poseen de ésta [9], [60].

- **Negro de Humo:** También conocido comercialmente como *CI Pigment Black 6* o *7* y es el segundo pigmento más utilizado en términos de volumen en la industria del plástico después del dióxido de titanio. Estrictamente es un pigmento orgánico, pero en la industria de los colorantes siempre se considera como inorgánico. Incorporado en los polímeros tiene otras funciones como la protección ante las condiciones climáticas y la fotodegradación por el gran poder de absorción de radiación UV y la habilidad para atrapar radicales libres producto de esta descomposición. Además, funciona como antioxidantes y puede mejorar la conductividad del material al que se aplica [9], [60].
- **Pigmentos Inorgánicos de Color:** Los pigmentos más importantes de este tipo son los óxidos de hierro que proveen colores que van del amarillo, rojo e incluso café y es factible obtenerlos tanto de fuentes naturales como por vías sintéticas. La composición de los pigmentos rojos *CI Pigment Red 101* y *102* consiste en moléculas de Fe_2O_3 con su estructura en forma α -cristalina. Los pigmentos amarillos *CI Pigment Yellow 42* y *43* se componen de moléculas de óxidos hidratados, específicamente el $\text{FeO}(\text{OH})$. El óxido de cromo (Cr_2O_3) o *CI Pigment Green 17* es otro pigmento inorgánico de gran significancia por su alta durabilidad y el peculiar color verde que lo caracteriza [9], [60].

1.4.3 Pigmentos Orgánicos

Los pigmentos orgánicos son característicos por su alta intensidad y transparencia, aunque sus propiedades pueden variar de acuerdo con el diseño del colorante. Los pigmentos para los colores amarillo, naranja y rojo están bien establecidos en la industria por el uso de los pigmentos azo. Uno de los eventos más importantes en la industria de los pigmentos orgánicos fue el descubrimiento de las ftalocianinas de cobre azul en el año 1920, ya que proveía propiedades sobresalientes en relación con su color y propiedades. Este trabajo se centrará en el estudio del color verde adherido en las cadenas poliméricas de PET en envases grado alimenticio para bebidas carbonatadas que, como se menciona en el apartado de Antecedentes, el pigmento contenido

presuntamente pertenece a las ftalocianinas. La coloración verde será un tema tratado el próximo apartado, en este apartado se presentará una descripción breve de las principales familias de pigmentos orgánicos para identificarlas y diferenciarlas unas de otras.

- Pigmentos Azo:** Los colorantes azo generalmente se describen como estructuras que contienen uno o más grupos azo (*Figura 1.10*). Los pigmentos azo más simples son los monoazo como el *CI Pigment Yellow 1* y el *CI Pigment Red 3* (*Figura 1.11a* y *1.11b*, respectivamente) que proporcionan un color brillante y con alta resistencia a la luz, pero baja hacia los solventes. Su buena resistencia a la luz se atribuye a los puentes de hidrógeno intramoleculares que se forman en los anillos con seis sustituyentes que conforman principalmente la molécula. Por el contrario, la baja resistencia a los solventes y agentes químicos se debe a las fuerzas intermoleculares principalmente de van der Waals cuando interactúa con estructuras cristalinas [9], [60].

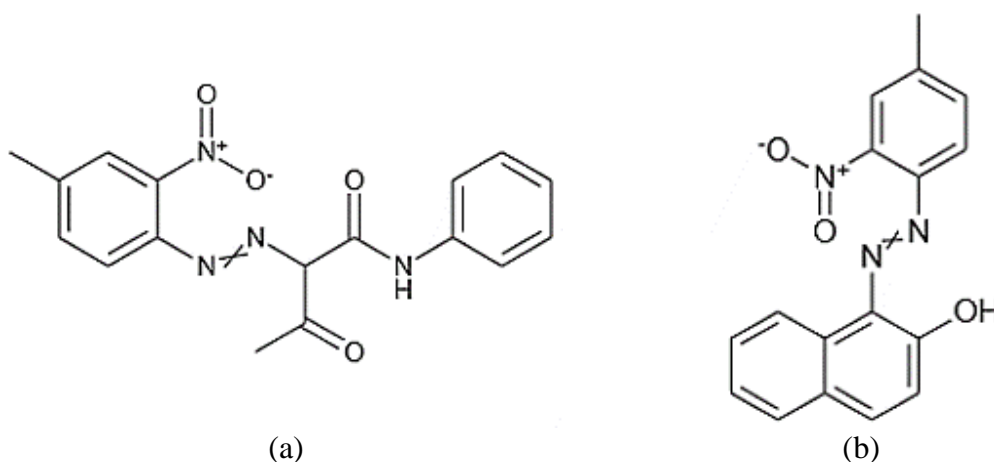


Figura 1.11. Estructura química de los pigmentos (a) CI Pigment Yellow 1; (b) CI Pigment Red 3.

- Ftalocianinas:** Originalmente estos compuestos fueron sintetizados libres de metales (*Figura 1.12a*). No fue hasta dos décadas después que fue tratado con compuestos que contienen cobre hasta la obtención de partículas coloreadas con un matiz azul con la estructura que se ilustra en la *Figura 1.12b*. La estructura de la ftalocianina consiste comúnmente en cuatro unidades de isoindol conectadas por cuatro átomos de nitrógeno formando internamente un anillo de 16 sustituyentes alternados entre átomos de carbono y

nitrógeno. En su forma natural las ftalocianinas están ligadas a la clorofila y al hemin; sin embargo, en su forma sintética poseen mejores cualidades y mayor estabilidad.

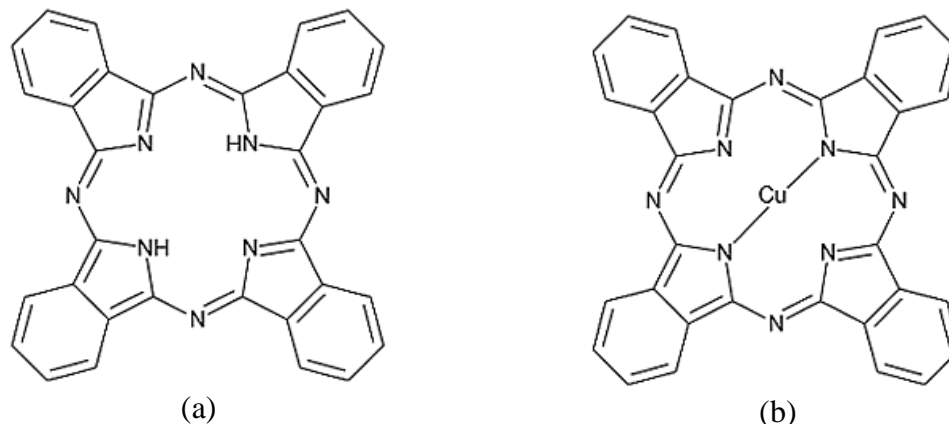


Figura 1.12. Estructura química de los pigmentos de (a) Ftalocianina; (b) Ftalocianina de cobre.

Las ftalocianinas normalmente brindan un color entre el azul y el verde, aunque hoy en día ya han sido diseñadas para otros matices. Las ftalocianinas libres de metales presentan dos bandas de absorción en el espectro UV-Visible la primera a los 699 y la segunda a los 664 nm. Mientras que las ftalocianinas metálicas presentan una sola banda más estrecha y con mayor absorción y el color es independiente del metal asociado a su estructura, siendo el más común el cobre. Esta familia de pigmentos es considerada como la más importante para brindar matices azules y verdes en el campo de la pintura, impresión y en los plásticos, entre sus cualidades más sobresalientes destacan su excepcional estabilidad a la luz, calor, solventes y agentes químicos [9], [60].

- **Pigmentos Carbonilos:** Los pigmentos que contienen grupos carbonilos son los segundos más importantes en cuanto a variedad de arreglos estructurales. Se caracterizan porque generalmente poseen dos o más grupos carbonilos unidos entre ellos por sistemas conjugados, comúnmente anillos aromáticos. Es posible ilustrar su estructura general como se aprecia en la *Figura 1.13*. El grupo más importantes de esta familia de colorantes son las

estructura química del pigmento *CI Pigment Green 7* (Figura 1.14a). Otro pigmento verde perteneciente a esta familia, pero con tonos más amarillos que azules es el *CI Pigment Green 36* (Figura 1.14b) que posee una estructura halogenada que además de cloros posee átomos de bromo que le brindan dicho matiz. La cantidad de átomos de cloro o bromo en la superficie dependerá del matiz que desee el fabricante por lo que es probable que varíe dependiendo el autor [8].

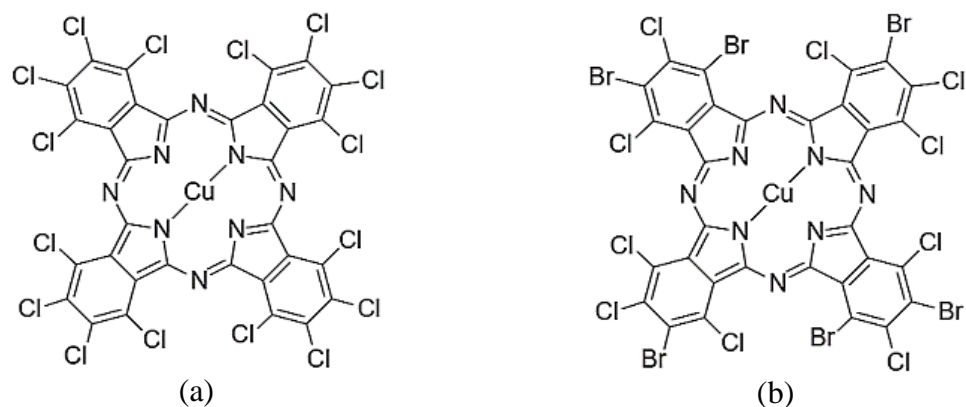


Figura 1.14. Estructura química de los pigmentos de (a) Ftalocianina de cobre clorada; (b) Ftalocianina de cobre clorada y bromada.

Como se mencionó anteriormente, las ftalocianinas destacan por sus buenas propiedades de resistencia ante agentes externos. En la región visible del espectro electromagnético cuando este pigmento únicamente está clorado presenta una banda de absorción en los 620-650 nm. Cuando son tratadas con bromo, la banda de absorción aumenta cerca de los 700 nm [65], [66].

- **Mezclas entre Tintes y Pigmentos:** Como ya ha sido mencionado, uno de los pigmentos orgánicos más importantes es el *CI Pigment Blue 15*, que es una ftalocianina de cobre color azul como su nombre comercial lo indica (Figura 1.12b) [9]. Una práctica común en la industria para alcanzar los colores verdes o verdes amarillentos, consiste en utilizar colorantes líquidos amarillos (tintes), como el *Solvent Yellow 93* por ejemplo, mezclados con ftalocianinas ya sea azul o verde [64].

1.5 Cómo Medir el Color

Dos factores adicionales por considerar para entender cómo se clasifica un color son la intensidad y tipo de energía con la que se irradie un objeto, ya que éstos modificarán la saturación e iluminación con la que se perciba el material en cuestión. Para expresar un color se hace en términos del matiz, la iluminación y la intensidad o saturación de éste. El matiz es el que se usa para diferenciar entre los colores puros como el rojo, azul, verde y amarillo. La iluminación indica qué tan claro u oscuro es el color, en función de las longitudes de onda que puede o no reflejar el color; y por último la intensidad describe el grado de pureza con que se percibe el color. Estos tres parámetros, son mejor conocidos como atributos y pueden ser medidos por separado, aunque en la realidad su interacción sea simultánea [60, 61].

Una de las formas más representativas para expresar matemáticamente la forma en la que interactúan los atributos del color es la técnica desarrollada por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE, por sus siglas en francés). El sistema CIELAB, cuantifica los parámetros de iluminación (L^*), matiz (a^* y b^*) y saturación (C^*) para determinar la coloración de una muestra (Figura 1.15). La iluminación se encuentra representada por el eje central L^* , va de 0 a 100, siendo 100 el valor asignado a la mayor cantidad de iluminación detectada (blanco) y 0 la menor (negro). Los matices están representados por el eje a^* , que va del rojo ($+a^*$) al verde ($-a^*$) y el eje b^* , que va del amarillo ($+b^*$) al azul ($-b^*$). El color en este sistema también se encuentra determinado por un ángulo h° que el vector C^* , referente a la saturación, forme con estos ejes [8], [60], [62].

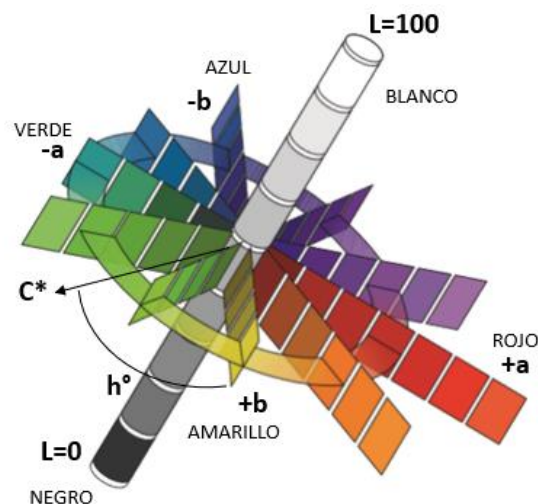


Figura 1.15. Representación gráfica en tres dimensiones del espacio del color de acuerdo con el sistema CIE [62].

Una de las principales aplicaciones de este sistema es la de medir la diferencia de color entre dos objetos. Esto se realiza mediante el cálculo de la distancia euclidiana (ΔE), que matemáticamente se obtiene como la distancia entre dos puntos en un plano coordenado con tres dimensiones que, entre otras aplicaciones, es utilizado para determinar el grado de decoloración que ha sufrido un material después de ser sometido a cierto proceso [60], [62].

1.6 Carbón Activado

El carbón activado es un material sólido inerte compuesto mayormente por átomos de carbón procesado con la finalidad de concederle una estructura porosa y una amplia área superficial. Puede poseer otros elementos dependiendo de la técnica de procesamiento y la materia prima a partir del que se preparó [67]. Lo anterior le permite poseer propiedades adsorbentes en fases líquidas y gaseosas principalmente [68].

Su estructura está compuesta de moléculas cíclicas, hexagonales en su mayoría, unidos entre sí a los que se les puede denominar microcristales. Estos microcristales se componen de anillos que pueden ser homocíclicos o heterocíclicos, siendo los heteroátomos principalmente oxígeno, nitrógeno, azufre y halógenos. De éstos, los enlaces carbono-oxígeno resultan los más importantes debido a su influencia sobre las propiedades y características del carbón, normalmente se presentan en forma de ácidos carboxílicos (-COOH), hidroxilos (-OH) y grupos carbonilos (>C=O) [69], [70]. En la *Figura 1.16* se ilustra el arreglo de anillos en la estructura del carbón activado con los grupos funcionales y átomos mencionados en este párrafo.

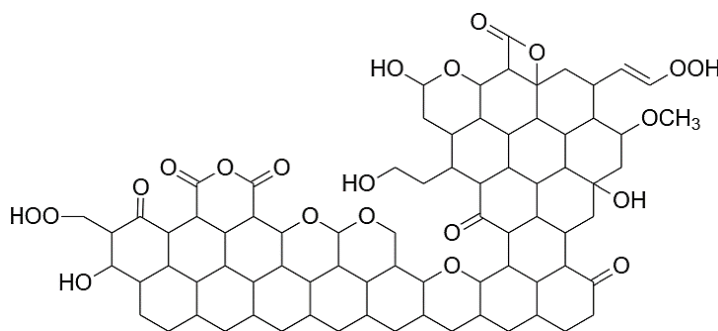


Figura 1.16. Estructura del carbón activado.

Este material es preparado por combustión, combustión parcial o descomposición térmica de material carbonoso. Puede ser obtenido en forma de gránulos o polvo. Otras formas que han surgido

con los avances tecnológicos son la esférica, en fibras, pellets y en forma de tela para aplicaciones específicas. De las presentaciones anteriores, el carbón activado granular está relacionado a una amplia área superficial interna pero poros de menor tamaño, mientras el carbón activado en polvo posee mayor diámetro de poros y una menor área superficial interna [70]. La preparación de este material carbonizado es factible realizarla en cualquier estado que se encuentre, ya sea sólido, líquido o gaseoso [71]. Para fines del presente estudio, el enfoque sobre la obtención del carbón activado se dirigirá hacia el estado sólido de éste, pues de acuerdo con las fichas técnicas de los carbones adquiridos comercialmente indican que el método de preparación fue a partir de materia prima vegetal.

1.6.1 Estructura y Composición Química

La estructura microcristalina que caracteriza al carbón activado es formada durante el proceso de carbonización, consiste en capas de grafeno orientadas al azar dispuestas una sobre otra. Ésta, se diferencia de la del grafito en el espacio entre las capas y su orientación, siendo en el carbón activado esta última menos ordenada (*Figura 1.17*). Dicho desorden se genera a causa de los heteroátomos como oxígeno e hidrógeno y por los espacios vacíos en su composición. La estructura del carbón activado influencia en la reactividad de éste considerablemente. Los sitios basales planos en su estructura poseen menor reactividad que aquellos en los bordes o los sitios defectuosos o vacíos, en su estructura. Por lo tanto, aquellos carbones altamente grafitizados con superficie homogénea (con más sitios basales planos) son menos reactivos que aquellos no grafitizados con estructura irregular y desordenada [67], [70].

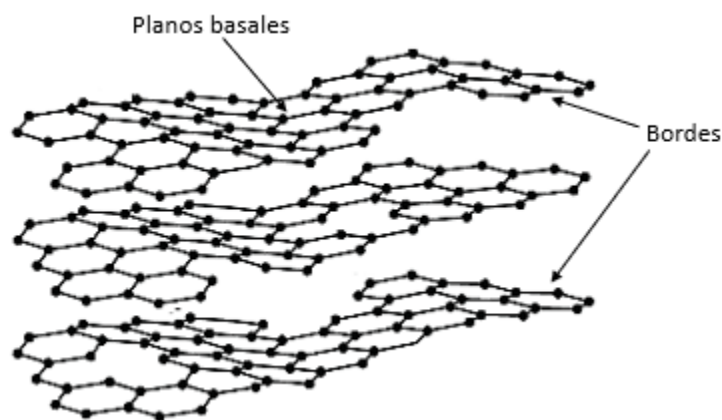


Figura 1.17. Estructura y disposición de las capas de grafeno en el carbón activado.

La capacidad de adsorción de los carbones activados también se encuentra determinada por su estructura química, debido a que de los átomos que la conformen dependerán las interacciones intermoleculares. Los heteroátomos se enlazan químicamente a la estructura del carbón activado durante alguna de las fases de preparación o activación, o bien son consecuencia de imperfecciones en el material. Por esto, se sabe que los carbones activados tienen afinidad a adsorber especies que posean grupos aminas, fenoles, y otras especies catiónicas [70].

Como se ha mencionado con anterioridad, la presencia o ausencia de los grupos funcionales en la superficie del carbón activado reside en la capacidad del carbón para interactuar con otros adsorbatos. Un factor importante relacionado con los grupos en la superficie es la modificación de la hidrofobicidad de las partículas de carbón activado. Generalmente, su naturaleza es hidrofóbica; sin embargo, la presencia de grupos polares que contienen oxígeno reduce esta naturaleza convirtiéndolas en partículas más hidrofílicas. Es posible determinar esta modificación estudiando la mojabilidad del carbón activado [67].

Otro factor relacionado es la determinación de las componentes ácido-base del carbón activado. Los carbones activados tienen naturaleza anfotérica, lo que significa que en su superficie coexisten sitios tanto ácidos como básicos. Independientemente de la carga de los grupos funcionales, una condición esencial a considerar es el pH del medio. Si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero (pzc), los grupos en la superficie liberarán protones cargando las partículas de carbón activado negativamente. Mientras que en caso de que el pH fuera menor que el pzc los protones del medio se enlazarán con los sitios de naturaleza básica cargando positivamente las partículas [67].

1.6.2 Métodos de Procesamiento y Activación

Debido a la estructura no gráfica de los materiales carbonosos, casi toda la materia sólida carbonosa puede ser transformada en carbón activado. Comúnmente, las materias primas más utilizadas son la madera, biomasa lignocelulósica, material orgánico de naturaleza fibrosa, lignito, entre otros [67].

La técnica de procesamiento y activación de materiales carbonosos debe ser considerada para precisar los grupos funcionales, la porosidad y su afinidad hacia ciertas moléculas en la producción de carbones activados. La activación de un carbón activado se realiza a través del medio la que se

expone, generalmente a altas temperaturas para remover masa inerte y crear poros. Existen dos diferentes técnicas para la preparación de un carbón activado, la física (o térmica) y la química. Incluso es factible aplicar ambas técnicas de activación a un mismo carbón [70], [71].

- **Activación Física:** Generalmente consiste en dos pasos. El primer paso es la carbonización, donde la volatilización de toma lugar. Seguido de la activación, donde el material carbonizado se expone a agentes oxidantes. La carbonización es la etapa en donde la formación de microporos tiene lugar, en esta etapa la rampa de calentamiento es importante para ello. Durante la activación normalmente se utiliza dióxido de carbono, vapor de agua o ambos para mejorar las propiedades de la superficie. Esta etapa consiste en la oxidación parcial del carbón con, los gases mencionados reaccionan con el carbón y remueven masa inerte dentro de los poros [67], [71].
- **Activación Química:** Esta ruta de activación involucra la reacción previa de la materia prima con un agente químico. La eficiencia de este método depende de la facilidad para recuperar dicho agente con la finalidad de reciclarlo. A diferencia de la activación física, en la que intervienen dos etapas, la activación química únicamente necesita una. Esta etapa consiste en el tratamiento térmico de la materia prima a altas temperaturas entre 623 y 1173 K, seguido a un lavado y secado posterior para remover el agente sobrante. Entre los agentes más utilizados para la activación se encuentran el cloruro de zinc, ácido fosfórico e hidróxido de potasio [67], [71].

De manera general se puede resumir el procesamiento para la producción de un carbón activado como se aprecia en la *Figura 1.18*.

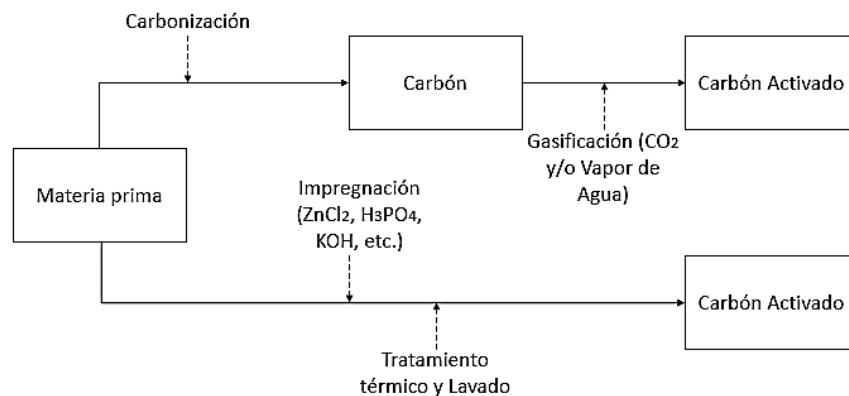


Figura 1.18. Esquema general del proceso para la preparación de un carbón activado.

1.6.3 Porosidad

La preparación en estado sólido del carbón activado involucra cambios estructurales por remoción y sustitución de átomos debido a las altas temperaturas de tratamiento ($> 800^{\circ}\text{C}$), lo que creará orificios en la estructura del material denominadas poros [71]. Los poros se forman durante el proceso de activación cuando el espacio entre el arreglo entrecruzado de los cristales se limpia de impurezas y otros subproductos que forman durante dicho proceso. Por lo tanto, el proceso de activación es utilizado para mejorar el volumen y tamaño de poros [70].

La distribución y estructura de los poros depende en gran medida de la naturaleza del material a partir del cual es preparado el carbón activado. Estos poros poseen diferentes tamaños y determinarán la capacidad de adsorción directamente influenciados por los grupos funcionales en su superficie y su afinidad para interactuar mediante fuerzas intermoleculares [67], [71]. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) ha propuesto una clasificación para nombrar a los poros de acuerdo con su tamaño, la cual se divide en tres grupos: microporos, mesoporos y macroporos [70].

- **Microporos:** Son poros con un radio igual o menor a 2 nm, la adsorción en estos poros ocurre mediante moléculas que puedan ocupar su volumen. Poseen un volumen de poro aproximado de 0.15 a 0.7 cm^3/g y constituyen cerca de un 95 % del área superficial respecto al área superficial total del carbón activado. Por sus características, estos poros determinan en mayor medida la capacidad de adsorción del carbón activado siempre y cuando el adsorbato (partícula que será adsorbida) no rebase el tamaño de éste [70], [72].
- **Mesoporos:** Las dimensiones de su radio se encuentran desde los 2 hasta los 50 nm. Su volumen varía entre los 0.1 y 0.2 cm^3/g y no ocupan más del 5% del área superficial total del carbón activado. Estos poros se caracterizan por la condensación capilar del adsorbato debido a que actúan como el conducto que traslada el adsorbato hacia los microporos [70], [72].
- **Macroporos:** Los macroporos son los menos importantes para el proceso de adsorción porque su contribución al área superficial es mínima. Poseen un radio mayor a 50 nm con

un volumen de poro de 0.2 a 0.4 cm³/g. Estos poros actúan como canales de transporte del adsorbato hacia los meso- y microporos [70], [72].

1.7 Diseño Experimental

1.7.1 Diseño Experimental tipo Taguchi

El japonés Gen'ichi Taguchi desarrolló una metodología basada en la optimización de productos y procesos con la finalidad de que éstos sean elaborados bajo los parámetros óptimos, asegurando su calidad. Para ello, el Dr. Taguchi propuso tres etapas de diseño:

- (1) El diseño del sistema consiste en la selección de los niveles para cada factor que será incluido en el experimento de acuerdo con la tecnología que se tenga al alcance, incluyendo en éste un nivel de innovación.
- (2) El diseño de parámetros ayuda a seleccionar los niveles que produzcan los resultados ideales seleccionando las condiciones óptimas para que con esto la variación de los factores que no se controlan (error) sea mínima.
- (3) El diseño de tolerancia es usado para determinar la contribución de cada factor en los resultados y tomar decisiones al respecto [73].

La construcción del diseño experimental desarrollado por Taguchi está constituida por un ajuste de datos a través de un arreglo ortogonal que facilita la estructuración del experimento. Estos arreglos consideran diseños ortogonales fraccionarios que reducen el número de filas de la matriz del diseño mediante la identificación de factores principales y factores de interacción. El arreglo incluye todas las combinaciones entre los niveles de cada factor de forma que cada renglón indica el número de ensayos y su conformación [73], [74]. Entre los arreglos ortogonales más comúnmente utilizados se encuentran los *L4*, *L9*, *L12*, *L18* y *L27*. En estos arreglos, las columnas indican los factores y sus correspondientes niveles, mientras que cada renglón representa las condiciones a las que se llevará a cabo cada ensayo.

Para la aplicación de un diseño experimental tipo Taguchi es necesario definir el tipo de arreglo ortogonal que se va a utilizar. Existe el arreglo interno, el cual contiene los niveles de los factores de control y el arreglo externo, éste, contiene los factores de ruido y sus niveles. Es posible combinarlos para poder constituir otro arreglo denominado arreglo del producto. El arreglo del

producto es utilizado para medir sistemáticamente varias combinaciones entre los factores de control y los factores de ruido, para lo que se utiliza como respuesta el promedio y la desviación estándar en cada corrida experimental [75]

Para el ajuste de parámetros, entonces, se determina a través de la señal de ruido. En donde el nivel pertinente a cada factor que maximice la señal de ruido apropiada es el nivel óptimo. Dependiendo de la respuesta deseada, existen tres convenciones que pueden determinar la señal de ruido [75]:

- (1) Menor es mejor (hace que la respuesta del sistema sea la menor posible)
- (2) Nominal es mejor (reduce la variabilidad alrededor del objetivo)
- (3) Mayor es mejor (hace que la respuesta del sistema sea la mayor posible)

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar el efecto del tipo de carbón activado, su concentración y el tiempo de mezclado sobre el cambio de color de envases de poli(tereftalato de etileno) color verde, en su fase disuelta, con la finalidad de propiciar un reciclaje eficiente.

Objetivos Particulares

- Identificar la interacción entre el carbón activado y los envases poli(tereftalato de etileno) color verde durante el proceso de cambio de color caracterizando ambos materiales, previo a dicho proceso.
 - Comparar el espectro UV-Vis de las muestras de poli(tereftalato de etileno) color verde con los espectros UV-Vis de los colorantes en la literatura para la determinación del colorante en las muestras.
 - Analizar la composición elemental de las muestras de poli(tereftalato de etileno) color verde mediante la prueba de XPS para la determinación del colorante en las muestras.
 - Determinar el tamaño de partícula y morfología de las muestras de carbón activado mediante una prueba de distribución de tamaño de partícula y SEM para conocer las características físicas externas de las muestras.
 - Determinar el área superficial y distribución de poros de las muestras de carbón activado por medio de una prueba BET y BJH para conocer las características físicas internas de las muestras.
 - Determinar el punto de carga cero (*pzc*) de las muestras de carbón activado mediante una prueba de barrido ácido-base para comprender las características químicas polares de las muestras.

- Determinar la contribución de los niveles de cada factor mediante un diseño ortogonal tipo Taguchi midiendo de cambio de color del poli(tereftalato de etileno) color verde al final de cada ensayo realizando pruebas de colorimetría.

- Diseñar un arreglo ortogonal interno tipo Taguchi L_9 con ayuda del software Qualitek-4 para la determinación de la señal de ruido de los resultados de cada ensayo.
- Evaluar el cambio de color de las fibras de poli(tereftalato de etileno) realizando una prueba de colorimetría mediante la técnica CIELAB.
- Analizar cualitativamente el peso molecular de las hojuelas de poli(tereftalato de etileno) recuperadas del proceso de cambio de color propuesto mediante su estabilidad térmica por Análisis Termogravimétrico (TGA).

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizaron 200 envases PET color verde de 1.5 L que fueron donados por la empresa Bepensa Bebidas S.A. de C.V. (Mérida, México), dedicada al embotellado y envasado de bebidas en la región sureste de la República Mexicana de los productos Coca Cola. También, fueron adquiridos tres diferentes tipos de carbón activado; uno de ellos, el que posee activación física, se obtuvo de la empresa QR Minerales S.A. de C.V. (Estado de México, México), y los otros dos, con activación química, de Carbotecnia S.A. de C.V. (Zapopan, México), las características comerciales de cada uno se enlistan en la *Tabla 2.1*.

Tabla 2.1. Descripción comercial de los carbones activados.

Nombre Comercial	Materia prima	Técnica de activación	Tamaño de malla
Carbón Activado QR (CAQR)	Vegetal	Física	< 20
Megapol C (CAMC)	Madera de pino	Química (H ₃ PO ₄)	< 325
Megapol E (CAME)	Madera de pino	Química (H ₃ PO ₄)	< 200

Los solventes fenol $\geq 96\%$ y 1,1,2,2-tetracloroetano $\geq 98\%$ grado reactivo, fueron adquiridos de la compañía Sigma Aldrich-Merck (Estado de México, México) a través de la empresa local B Medina (Mérida, México).

Metodología

2.1 Diseño Experimental

Mediante un diseño experimental de tipo Taguchi, basado en arreglos ortogonales, se evaluaron los factores y niveles del experimento como se presenta en la *Tabla 2.2* bajo un arreglo interno L_9 evaluando tres niveles para los factores con los códigos A, B y C. El arreglo ortogonal fue construido con la ayuda de un software especializado en la determinación de este tipo de arreglos llamado Qualitek-4.

Tabla 2.2. Factores y niveles seleccionados para el diseño Taguchi.

Factores	Código	Niveles		
		1	2	3
Tipo de Carbón Activado	A	Carbón Activado QR	Megapol C	Megapol E
Concentración de Carbón Activado	B	2.5 %	5 %	10 %
Tiempo de Mezclado (minutos)	C	2	4	8

En la *Tabla 2.3* se presenta el resultado del arreglo L_9 el cual expone la combinación de niveles de cada factor que fue evaluado en el presente proyecto de tesis y su contribución, en este caso, a la decoloración del polímero. Las corridas experimentales serán ejecutadas de forma aleatoria de acuerdo con la información proporcionado por el software Qualitek-4.

Tabla 2.3. Arreglo ortogonal L_9 .

No. de Ensayo	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3	1	3
8	3	2	1
9	3	3	2

En primer lugar, los envases PET fueron despojados de sus etiqueta y tapa, y molidas en un Molino marca Pagani modelo 2030 bajo una malla de 4 mm. Las hojuelas fueron lavadas en agua destilada en repetidos ciclos utilizado un colador metálico para eliminar impurezas en la superficie. Todos los materiales utilizados, tanto las hojuelas PET como los diferentes tipos de carbón activado, previo a la corrida de cada uno de los ensayos que serán descritos en este apartado fueron secados en una estufa de convección marca FELISA modelo FE-291AD a 120 °C durante 4 horas. Este procedimiento se realizó con la finalidad de evitar y/o reducir la degradación hidrolítica del PET al entrar en contacto con la mezcla de solventes en cuestión.

2.1.1 Ensayos en Disolución

Para los ensayos del arreglo ortogonal (*Tabla 2.3*) el procedimiento consistió en preparar primeramente la mezcla de solventes. Se realizaron los cálculos para la determinación en volumen manteniendo la relación 60/40 en peso entre fenol/tetracloroetano. Esta mezcla fue agregada al PET contenidos en un matraz aforado de 250 ml, conservando la relación 0.02:1 entre gramos del soluto y el volumen (ml) de la mezcla de solventes. Se colocó el matraz sobre una placa precalentada a 110 °C durante 45 minutos (revisando la solución después de los primeros 15 minutos y posteriormente cada 10 minutos) bajo agitación magnética. Una vez a temperatura ambiente, se agregó la concentración y tipo de carbón activado pertinente y se agitó durante 10 minutos.

Para la separación de la mezcla heterogénea PET disuelto/carbón activado y su posterior caracterización, se efectuó el proceso de filtración a vacío. Para este proceso se requirió el uso de un embudo Buchner que contenía un papel filtro marca WHATMAN grado 3 con diámetro de poros alrededor de los 6 mm de diámetro, en un matraz Kitasato conectado a una bomba de vacío. Una vez concluida la separación del carbón activado de la solución de PET, ésta fue calentada en una placa precalentada a 200 °C durante aproximadamente 2 horas para evaporar la mezcla de solventes y recuperar la película PET recristalizada. Una vez recuperadas las películas PET pertinentes a cada ensayo, fueron dispuestas bajo una campana y una vez secadas a temperatura ambiente, se situaron dentro de un desecador, asegurando de esta manera, remover la mayor cantidad de solvente y humedad residual. Los efectos en la coloración del PET en estado sólido fueron estudiados al finalizar cada ensayo.

2.2 Carbón Activado

2.2.1 Distribución de Tamaño de Partícula

El análisis de la distribución de tamaño de partícula se realizó utilizando un analizador láser Coulter LS100 con capacidad para medir de 0.1 a 1,000 μm , durante la medición se usó una fuente de luz con un diodo láser de 5mW con una longitud de onda de 750 nm. Se preparó dentro de una celda una suspensión líquida para cada tipo de carbón activado a base de agua desionizada con aproximadamente 5 mg de cada muestra sólida y se colocó en agitación ultrasónica durante la

medición. La cantidad de muestra fue variable debido al porcentaje de oscuración requerido (8-11%) por el equipo para la medición. El equipo se programó para efectuar tres corridas por cada medición que se llevó a cabo.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Para la proyección de imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) fue utilizado un equipo marca JEOL modelo JSM-6360LV con magnificación de 50x (500 μm) y 5000x (5 μm). Los análisis microestructurales de los carbones activados fueron realizados para observar la morfología de su superficie y su distribución en la composición de la muestra. Para esto, las muestras fueron recubiertas con oro para impedir una distorsión en el haz de electrones por la acumulación de carga estática.

2.2.3 Área Superficial y Distribución de Tamaño de Poros

El equipo utilizado fue un Surface area & pore size analyzer de la marca Quantachrome modelo Nova 2200e. La dinámica ocupada para realizar los análisis consistió en desgasificar cada muestra de carbón activado de 30 mg durante 5 horas a 250°C aplicando vacío para eliminar restos de agua y aceites dentro de la muestra. Se configuró la medición para 30 puntos de adsorción y 30 puntos de desorción usando un intervalo de 0.005 a 0.99 de presión relativa (P/P₀). Después, se colocó la muestra a evaluar con nitrógeno líquido durante aproximadamente 20 horas a 77 K. Todas las mediciones se llevaron a cabo a condiciones de temperatura y presión estándar. Para el cálculo del área superficial se utilizó la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [76] y la distribución de tamaños de poros con el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [77].

2.2.4 Determinación del Punto de Carga Cero (pzc)

Para la determinación de este parámetro se utilizó el método por valoración indirecta [78], [79]. Este método consiste en preparar cinco soluciones de NaCl 0.01M a las cuales se les ajustó el pH con valores de 3 a 11 utilizando soluciones de HCl y NaOH 0.1M dependiendo el valor de pH deseado. Las soluciones permanecieron en reposo durante 48 horas y posteriormente se realizó la medición del pH de las soluciones (pH inicial). Para llevar a cabo esta técnica se utilizó un

potenciómetro marca OAKTON modelo WD-35619-23. Seguido a esto, se agregó una misma masa del carbón activado a las cinco soluciones (0.15 g) y de igual manera permanecieron en reposo durante 48 horas. Al término de este tiempo, se prosiguió a tomar el pH de las soluciones (pH final). Finalmente, se utilizaron los valores obtenidos en la medición del pH inicial y se graficó contra el pH final. Se ajustaron los valores a una recta empleando la metodología de regresión lineal. El punto en que la regresión lineal intercepta el punto $\text{pH inicial}=\text{pH final}$ se determinó como el valor del punto de carga cero (*pzc*) del carbón activado [79]–[81]. Este experimento se realizó para cada tipo de carbón activado utilizado en el presente trabajo, los cuales se secaron durante 4 horas a 120°C en una estufa de convección marca FELISA modelo FE-291AD previo a su utilización.

2.3 Poli(Tereftalato de Etileno)

2.3.1 Espectrometría UV-Visible

Este análisis fue llevado a cabo utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Cary 60 desarrollado por la compañía Aglient Technologies. Para la medición el equipo utiliza un haz de luz que se encuentra entre los 200 y los 900 nm, es decir, desde la región ultravioleta (UV) hasta la región infrarroja (IR) cercana. Para la lectura de cada muestra el equipo se programó para emitir un haz de luz con longitud de onda entre los 200 y 800 nm, abarcando la región UV y la región visible. Para la preparación de las muestras (3 por cada tipo de PET) se cortaron películas directamente de los envases PET color verde (E-PET-V) al igual que para los envases PET transparentes-incoloros (E-PET-T) de aproximadamente 1 cm de largo x 4 cm de alto y 0.24 mm de espesor. Posteriormente, todas las películas se lavaron con agua destilada y después se secaron a 40 °C durante 15 minutos dentro de una estufa de convección. Una vez secas se lavaron con etanol y se secaron con papel absorbente para asegurarse de obtener películas lo más limpias posible. Durante la medición, dichas películas fueron introducidas dentro de una celda de cuarzo y se promedió la lectura de las tres muestras de los dos tipos de PET para ser graficados.

2.3.2 Espectroscopía de rayos-X por energía dispersiva (XPS)

Las propiedades químicas de los polvos de envases E-PET-T y envases E-PET-V fueron analizados mediante la técnica de XPS, utilizando un equipo Thermo Scientific K-Alpha el cual cuenta con una fuente de rayos X de aluminio. Primeramente, se hizo un análisis superficial y posteriormente se realizó un perfil de XPS de profundidad. En este último, las muestras fueron sometidas a una erosión con iones de Ar^+ durante 30 segundos, a una razón de $7\text{\AA}/\text{s}$, erosionando alrededor de 21 nm de la superficie original. Después, se realizó la medición del espectro general (Survey) y de alta resolución para los elementos de C, y O principalmente, así como también de los elementos identificados en el espectro general, denominado Survey. El pico de fotoemisión del carbono (C 1s) a 284.6 eV fue utilizado para calibrar los espectros.

2.4 Películas PET Recuperadas de los Ensayos de Decoloración

2.4.1 Análisis Colorimétrico CIELAB

Para este análisis se empleó un colorímetro marca X-rite modelo SP62. Las mediciones se realizaron bajo el método de medición de color y diferencia de color que consistió en realizar tres mediciones en la zona central de la muestra para obtener las coordenadas L^* , a^* y b^* . Una vez obtenidos estos parámetros, se promediaron los valores de cada muestra obteniendo un valor promedio por zona para obtener la desviación estándar. Para mantener condiciones constantes durante las mediciones, se realizaron sobre un fondo blanco y opaco para evitar el fenómeno de reflexión de la luz o alteración en las mediciones por variación del color o irregularidad del fondo.

2.4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos fueron realizados utilizando equipo marca Perkin Elmer modelo TGA 8000. Este estudio se realizó considerando un intervalo de calentamiento de 50° a 650°C sometiendo las muestras a una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, tiempo durante el cual se midieron un total de 3,600 lecturas. Para este análisis se utilizaron las muestras R-PET-T y R-PET-V como referencias, mismas utilizadas para el estudio de colorimetría CIELAB. De la misma manera, se observó el comportamiento térmico de la masa de las películas recuperadas de

los 9 ensayos del diseño Taguchi. Por último, se tomó una porción de masa, directamente del papel filtro, del carbón activado CAMC utilizado para el ensayo 6 del diseño Taguchi.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Carbón Activado

3.1.1 Distribución de Tamaño de Partícula y Microscopía Electrónica de Barrido

Los resultados de la distribución de tamaño de partícula de los tres tipos de carbón activado adquiridos comercialmente son presentados en este apartado. Se realizó una comparación de cada muestra con las imágenes obtenidas de la prueba SEM y de igual forma con la información descrita en su ficha técnica (*Tabla 2.1*).

3.1.1.1 Carbón Activado QR

En la *Figura 3.1a* se presenta el gráfico que corresponde a la medida de la distribución del tamaño de partícula del Carbón Activado QR (CAQR). En ésta, es posible apreciar que la curva incrementa súbitamente aproximadamente a los $0.9\ \mu\text{m}$. Posteriormente, tres picos sobresalen del resto alrededor de las 22 , 35 y $55\ \mu\text{m}$, lo que indica los tamaños de mayor distribución presentes en la muestra. La moda de la distribución de tamaños, es decir, el valor de diámetro de partícula que más veces se repitió durante la medición fue de $55.14\ \mu\text{m}$. Si se comparan estos valores con las imágenes SEM presentadas en la *Figura 3.1b*, se observa la presencia de una distribución dispersa de tamaños de partícula.

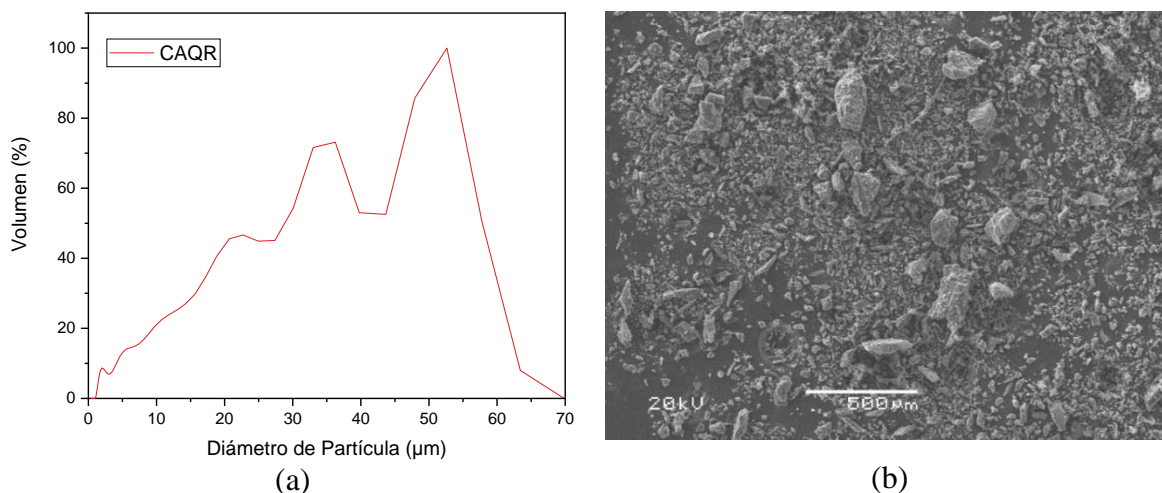


Figura 3.1. (a) Distribución de tamaño de partícula; (b) Imagen SEM del carbón activado.

Al ampliar la resolución de la imagen SEM se percibe que las partículas de mayor tamaño forman agregados con partículas de menor tamaño. Estas imágenes permiten aseverar también que las partículas de menor tamaño se insertan y acumulan dentro de las hendiduras más grandes en la superficie (*Figura 3.2*).

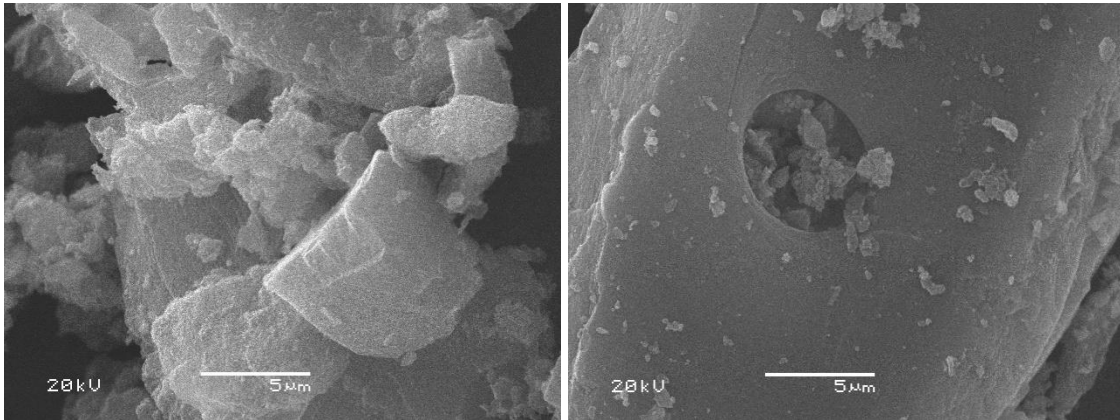


Figura 3.2. Imagen SEM ampliada del carbón activado.

3.1.1.2 Carbón Activado Megapol C

La distribución de tamaño de partícula del Carbón Activado Megapol C (CAMC) manifestó dos picos que resaltan en la curva, el primer pico alrededor de los 25 µm y el de mayor magnitud cerca de los 43 µm (*Figura 3.3a*). La moda del tamaño registrada durante la prueba fue de 45.75 µm. De los tres carbones, éste es el que fue preparado con el menor tamaño de malla. Al compara las imágenes SEM de esta muestra de carbón activado (*Figura 3.3b*) con la muestra anterior, se observa la diferencia en la distribución de diámetros debido a la diferencia entre tamaños de malla utilizadas para su preparación es mayor lo que significa menor apertura del tamiz usado para su preparación.

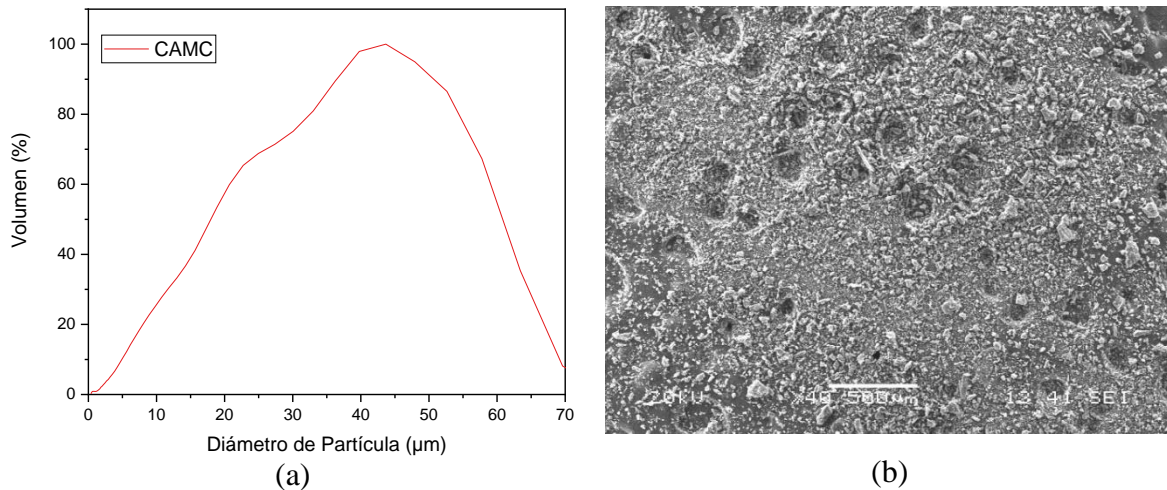


Figura 3.3. (a) Distribución de tamaño de partícula; (b) Imagen SEM del carbón activado.

En las imágenes SEM proyectadas a una escala menor (5 μm) se aprecia mejor la estructura superficial de las partículas que al igual que con la muestra anterior se forman agregados entre partículas grandes y pequeñas. Además, se observa que las cavidades en la superficie son propensas a atrapar partículas de menor tamaño y, por otro lado, también las partículas pequeñas tienden a aglomerarse (*Figuras 3.4*).

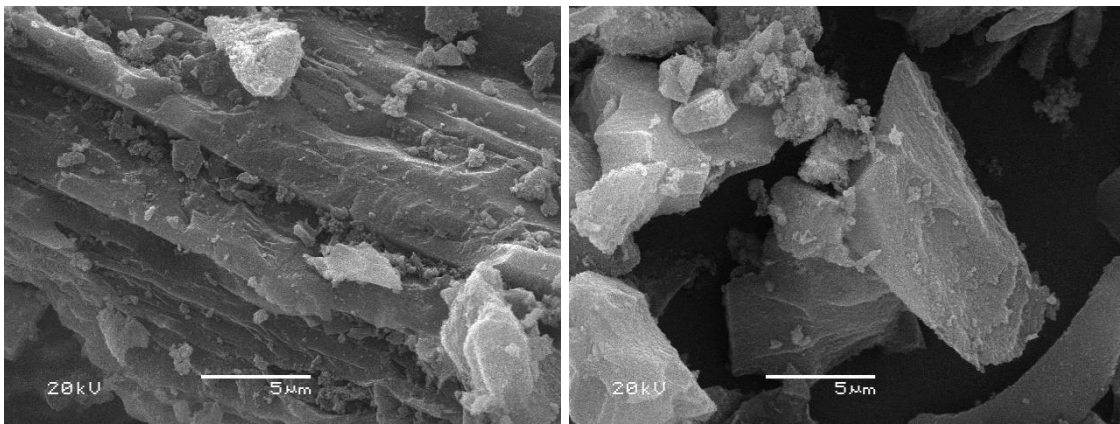


Figura 3.4. Imagen SEM ampliada del carbón activado.

3.1.1.3 Carbón Activado Megapol E

En la *Figura 3.5* se indica tanto los resultados de la medición de la distribución de tamaño de partícula como la imagen por SEM de la muestra de Carbón Activado Megapol E (CAME). De los tres, este carbón activado fue el que presentó picos de mayor distribución en los menores tamaños. El pico más alto se exhibe en una región alrededor de los 33 μm, el segundo pico más

pronunciado se encuentra en una región mayor cercana a los 50 μm , pero con menor volumen que la de 33 μm . La moda registrada se encuentra en los 34.58 μm , lo que indica que este carbón activado posee el menor tamaño registrado con mayor distribución de los tres carbones.

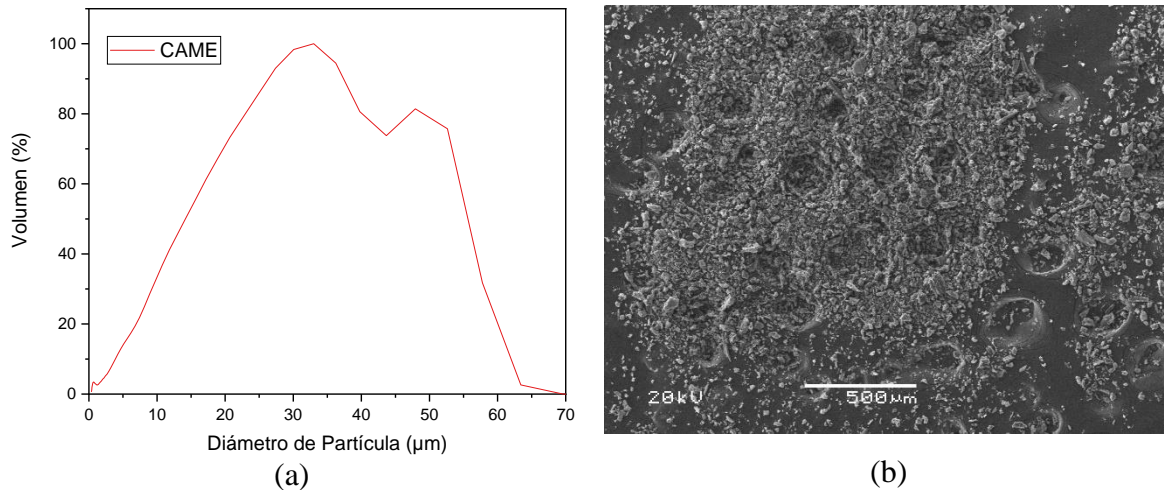


Figura 3.5. (a) Distribución de tamaño de partícula; (b) Imagen SEM del carbón activado.

En la *Figura 3.6* se presentan las imágenes SEM a una escala menor (5 μm) en donde se aprecia la existencia de hendiduras y cavidades en la superficie de las partículas del carbón activado que se asemejan a los macroporos. Al igual que las dos muestras anteriores, se observa como las partículas de menor tamaño se adhieren dentro y fuera de los sitios huecos en la superficie que pueden ser apreciados, formando agregados.

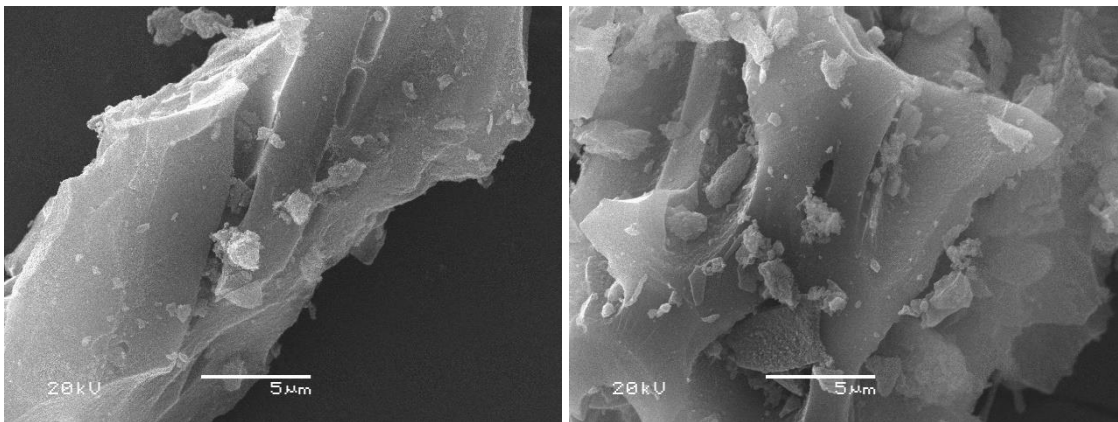


Figura 3.6. Imagen SEM del carbón activado.

Es posible concluir a partir de los estudios SEM presentados en esta sección que las tres muestras de carbón activado exhiben formas irregulares no esféricas, lo que dificulta la exactitud en la lectura del equipo para la prueba de distribución de tamaños de partícula [82]. Sin embargo, las mediciones de cada muestra coinciden con los tamaños de malla utilizados para la preparación

de cada uno. Es importante resaltar que a pesar de que el menor tamaño de malla (< 325) fue utilizado para el CAMC, el que presentó una mayor distribución con el menor tamaño de partícula fue el CAME, pero el que presentó distribución importante de volumen en un menor tamaño de diámetro fue el CAMC. Esto no significa necesariamente una incongruencia porque el tamaño de malla solo controla que no pasen partículas mayores a ésta, mas no controla el volumen de cada tamaño de partícula que atraviesa (*Figura 3.7*).

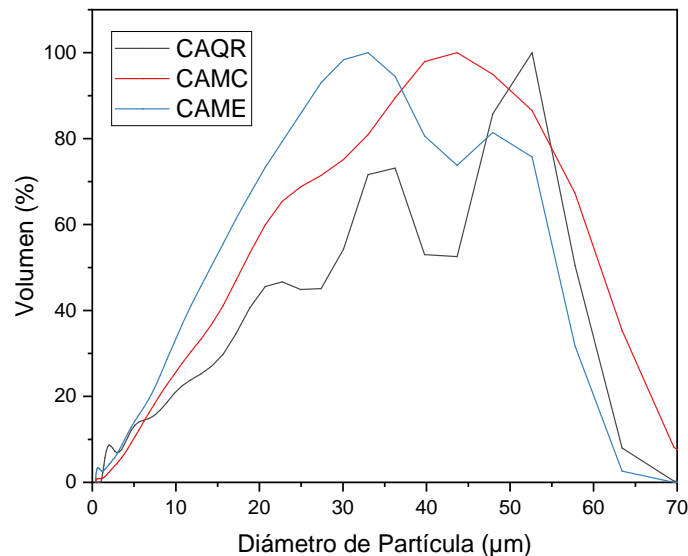


Figura 3.7. Distribución de tamaño de partícula de los tres tipos de carbón activado.

Otro resultado que es importante discutir, aunque de forma cualitativa, por el momento, es la existencia de algunas irregularidades con forma hueca en el material particulado, ya que en el próximo apartado se describen de forma cuantitativa. Por ahora, el SEM únicamente captó la presencia de algunos orificios, hendiduras, y fisuras en la superficie de los carbones activados que se asemejan a los macroporos. Esto fue más evidente en el CAME mas no en los otros dos carbones activados de manera evidente. Por ello, se reafirma la necesidad de la ejecución de la prueba para medir el área superficial y la porosidad para conocer cuantitativamente la existencia de los diferentes tamaños de los poros en las partículas de cada carbón activado.

Lo que es posible concluir, es que el tratamiento con H_3PO_4 para los carbones CAMC y CAME significó un aumento en la rugosidad de su superficie, lo que podría indicar un incremento en la porosidad de los materiales como lo indican los fabricantes y algunos autores [70], [71]. El CAQR, que tuvo un tratamiento físico en su preparación, a diferencia de los otros dos exhibe una

superficie aparentemente lisa a escala microscópica y con casi nulas fisuras lo que probablemente significaría una estructura más regular y poros de menor tamaño.

En general, del análisis de los tamaños de partícula, es evidente concluir que existe una similitud entre la distribución de los diámetros en los tres diferentes tipos de carbón activado. A pesar de que cada uno de estos materiales posee picos máximos en diferentes regiones, la señal detectada se distribuye dentro del mismo intervalo entre 0 y 70 μm , aproximadamente.

3.1.2 Área Superficial

Para este cálculo, el equipo utiliza la ecuación de BET [76], tal como ha sido mencionado. Cada carbón activado presentó un área superficial diferente debido a factores como su técnica de activación, tamaño de partícula y origen de la materia prima a partir del cual se preparó [71]. En la *Tabla 3.1*, se exponen los valores resultantes de esta técnica para cada carbón activado.

Tabla 3.1. Área superficial de los tipos de carbón activado.

Carbón Activado	Área Superficial (m^2/g)
CAQR	979.144
CAMC	1002.691
CAME	628.567

Debido a que el área superficial se traduce como el área disponible por gramo de muestra para que otras moléculas puedan ser adsorbidas, es viable dictaminar que el CAMC es el carbón activado con mayor capacidad para adsorber respecto al área de su superficie. Sin embargo, no es posible concluir que éste es el que mayor adsorción presenta porque habría que tomar en cuenta tanto su porosidad como su afinidad polar a los adsorbatos con los que interactúe. Ambas pruebas pertinentes que serán presentadas en apartados posteriores.

3.1.3 Distribución de Tamaño de Poros

Esta prueba, como la de área superficial y tamaño de partícula, se realizó con la intención de comparar, ilustrar y resaltar las diferencias de las propiedades físicas entre las tres muestras de carbón activado. En las *Figuras 3.8* a la *3.10*, se utilizó el valor diferencial del volumen de poros por logaritmo de su diámetro ($dV(\log d)$) para determinar la distribución del tamaño de poros.

3.1.3.1 Carbón Activado QR

Este carbón activado presentó un mayor volumen en el diámetro correspondiente a los 4.39 nm de diámetro. Esta información indica que, de acuerdo con lo establecido por la IUPAC, los poros de este carbón activado están clasificados dentro de los mesoporos [70]. A pesar de la clasificación, es preciso resaltar la tendencia a la microporosidad del material debido al bajo tamaño del diámetro y su predominancia en la mayor parte de la estructura. En la *Figura 3.8* se aprecia que, cerca de los 50 nm disminuye la presencia de poros y por arriba de los 100 nm una mínima cantidad de volumen (casi despreciable) se presenta. En términos de porosidad, es factible concluir que en la estructura del material no predominan los macroporos, lo que se atribuye a la técnica de activación que reporta el comerciante en su ficha técnica (*Tabla 4*).

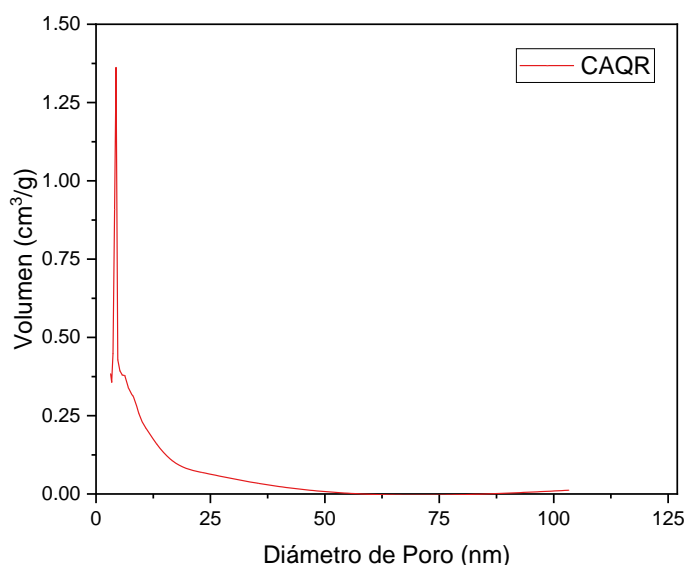


Figura 3.8. Distribución de tamaño de poros del carbón activado

3.1.3.2 Carbón Activado Megapol C

La estructura porosa de este carbón activado se encuentra en proporciones mejor distribuida entre las diferentes clasificaciones de poros según la IUPAC [70]. De igual forma, predominan los mesoporos con tendencias microporosas debido al reducido valor del diámetro en la mayoría de sus poros. Esto, es respaldado al observar que el pico más pronunciado que se aprecia se encuentra en los 4.75 nm (*Figura 3.9*). A diferencia del CAQR, este carbón activado, similar al CAME, exhibe en sus lecturas la presencia de diámetros mayores ya clasificados como macroporos (>

50nm) con valores de 112.64 nm de diámetro. Aunque el volumen de estos macroporos es mínimo, se resalta que respecto al tamaño de diámetro superan a los del CAQR, pero no así en el caso del CAME donde el tamaño de macroporos es mayor.

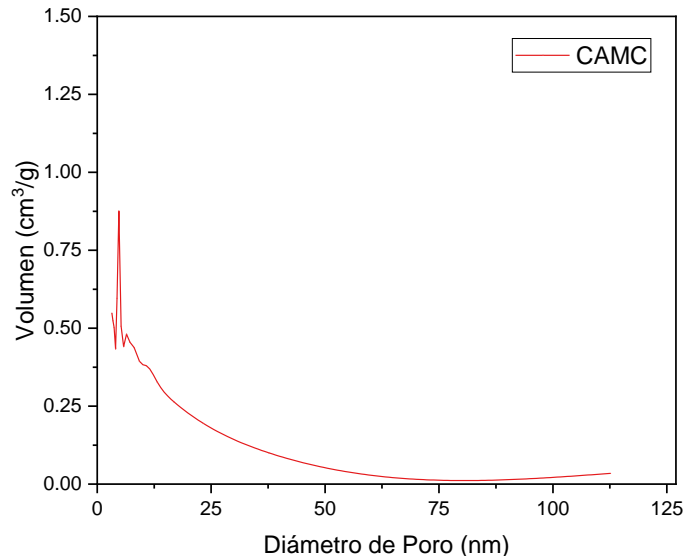


Figura 3.9. Distribución de tamaño de poros del carbón activado.

3.1.3.3 Carbón Activado Megapol E

Este carbón activado, presentó mayor distribución en el diámetro de 4.34 nm. Por lo que en comparación con los otros dos es en el que menor tamaño de diámetro se registró y también el que exhibió menor volumen de distribución que los carbones activados anteriores (*Figura 3.10*). A pesar de lo anterior, este carbón activado es menos regular en su distribución de poros que el CAMC, sin embargo, la mayoría de éstos se encuentran clasificados como mesoporos muy cerca del límite inferior en que se clasifican los microporos según la IUPAC (2 nm) [70]. Con respecto a los macroporos, este carbón activado presentó el mayor tamaño de diámetro (125.92 nm), aunque con valores mínimos en su volumen de distribución.

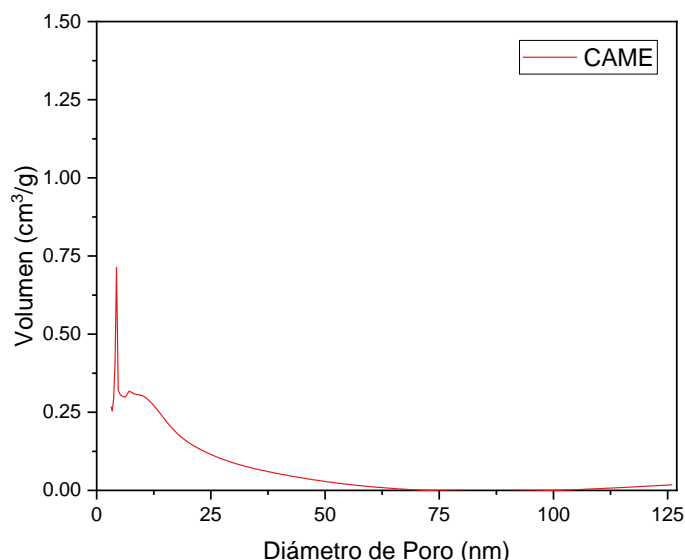


Figura 3.10. Distribución de tamaño de poros del carbón activado.

Los resultados de esta prueba de caracterización estarían indicando que el CAMC es el carbón activado con mayor área superficial de acuerdo con el método BET, y esto puede ser sustentado observando los resultados de la distribución de tamaño de poros por el método de BJH. Estos resultados denotan una relación entre el volumen de poros y el área superficial en las partículas de las muestras de carbón activado. Como se observa en las Figuras 3.8 a la 3.10 los carbones CAQR y CAMC presentaron mayor distribución de mesoporos y resultaron aquellos con mayor volumen de poros y área superficial. Por ende, el tamaño de poros es indiferente y se debe priorizar su volumen para una correlación con el área superficial. En la Tabla 3.2 se observa que a mayor volumen de poros el carbón activado aumentó su área superficial. Esto se atribuye a que el área de la superficie interna de los poros significa un incremento en el área total de las partículas independientemente de su tamaño.

Tabla 3.2. Comparación entre el volumen de poro y su área superficial.

Carbón Activado	Volumen de Poros (cm³/g)	Área Superficial (m²/g)
CAQR	0.3026	979.144
CAMC	0.4223	1002.691
CAME	0.2846	628.567

Es necesario destacar que a pesar de que el CAME y el CAMC fueron tratados con H₃PO₄ para incrementar su porosidad, este análisis reveló que el tratamiento no favoreció significativamente la formación de microporos. Sin embargo, se observa la presencia de poros de

mayor tamaño, clasificados como macroporos, que aquel carbón (CAQR) que fue activado por la vía física. Estos resultados coinciden con lo observado en las imágenes SEM (*Figuras 3.2, 3.4 y 3.6*) en el apartado anterior, en donde se mencionó las hendiduras observadas en la superficie del material. En donde se mencionó que en el CAME fue el material en el cual éstas fueron más evidentes y, por lo tanto, de mayor tamaño (125.92 nm), seguido del CAMC (112.64 nm) y por último el CAQR (103.28 nm).

De las tres muestras el CAME es el que menor volumen de poros exhibe mientras que el CAMC el mayor, lo que explicaría por qué resultaron ser los carbones activados que menor y mayor área superficial, respectivamente. Estos dos parámetros dependen de dos factores en su preparación. El primero es la técnica de activación en la cual, cuando un carbón activado es preparado por activación física el volumen de sus poros está relacionado con el material a partir del cual se preparó. Mientras que la activación química se utiliza para mejorar estas características propias de la materia prima carbonizada [83], [84]. Por lo tanto, el hecho de que el CAQR cuenta con mayor volumen de poros (*Tabla 3.2*) posiblemente se deba a la materia prima utilizada y su óptima activación. Por otro lado, cabe denotar la ineficiencia en la activación química del CAME cuyo valor respecto al volumen de poros y área superficial fue menor.

En relación con el tamaño de partícula, se encontró una relación con el área superficial por encima del volumen de poros, tal que en la *Tabla 3.2*, se identifica que existe una similitud en cuanto al volumen de poros de cada carbón activado. Sin embargo, el área superficial del CAME es menor en cerca de la mitad que los otros dos. Siendo el CAME, aquel carbón activado que presentó una mayor distribución en el menor diámetro de partícula y a su vez, resultó aquel carbón activado con menor área superficial. Por el contrario, el CAQR y el CAMC presentan el comportamiento inverso. Lo que refleja la importancia de la periferia de la estructura externa de este material que influye en mayor magnitud sobre el área superficial que el propio volumen de poros y sus respectivos tamaños.

A pesar de que el área superficial y la porosidad en un carbón activado podrían ser determinantes en su carácter adsorbente, es importante conocer cómo se comportará el carbón activado dentro del medio en el que actuará. Para esto, es necesario definir la naturaleza polar que predomina en cada carbón ya sea catiónica o aniónica con ayuda de la determinación del punto de

carga cero (pzc) y así, tomando en cuenta cada una de las características del material, explicar los resultados del proceso de decoloración.

3.1.4 Determinación del Punto de Carga Cero (pzc)

3.1.4.1 Carbón Activado QR

Para el CAQR, fue posible observar, primeramente, que la adición de este carbón activado, al paso de las 48 h de reposo en las cinco soluciones mencionadas, tendió a disminuir el pH de todas las soluciones respecto al pH inicial medido. Siendo esto más evidente conforme el pH inicial era mayor; es decir, que la disminución de pH fue más notoria en las soluciones más básicas, incluso en la que únicamente se añadió NaOH. Como indica la *Figura 3.11* se determinó que el pzc del CAQR se encuentra alrededor de 2.37. Lo anterior, por lo tanto, indica que la superficie del CAQR posee gran acidez en su superficie, esto debido a que exista mayor presencia de grupos ácidos (carboxílicos, hidroxilos, anhídridos o lactonas) o bien, que los grupos ácidos en el CAQR son grupos más fuertes que los básicos (cromenos, pironas o quinonas) [85]. Esto, explicaría por qué la tendencia a disminuir los pH en las soluciones que se prepararon y también por qué la disminución fue más notoria en las soluciones con pH básico ($pH > 7$).

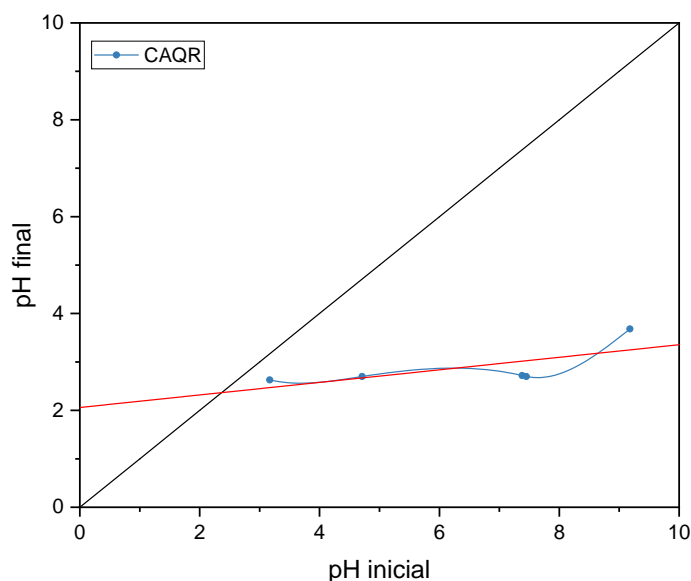


Figura 3.11. Determinación del pzc del CAQR.

3.1.4.2 Carbón Activado Megapol C

Como se aprecia en la *Figura 3.12*, el CAMC posee un pzc de alrededor de 7.6. Esto, sugiere un comportamiento equilibrado entre las cargas de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de este carbón activado. El comportamiento para el pzc de este carbón activado exhibió la particularidad de que se manifiesta en contra del comportamiento esperado, ya que, según información brindada por el proveedor (*Tabla 2.1*), éste cuenta con un tratamiento con H_3PO_4 . Esto, porque el tratamiento ácido permite y facilita la interacción de los grupos en la superficie del carbón activado a interactuar con moléculas de oxígeno y como resultado la formación de un mayor número de grupos carboxílicos que aumenten la acidez de éste y disminuyan su pzc [85], [86]. Sin embargo, se desconocen los detalles del tratamiento ácido con HPO_3 suministrado durante el proceso de activación química de este carbón por lo que es posible que algunos factores del proceso de producción como el tiempo de tratamiento o las cantidades suministradas no hayan fomentado dicha interacción.

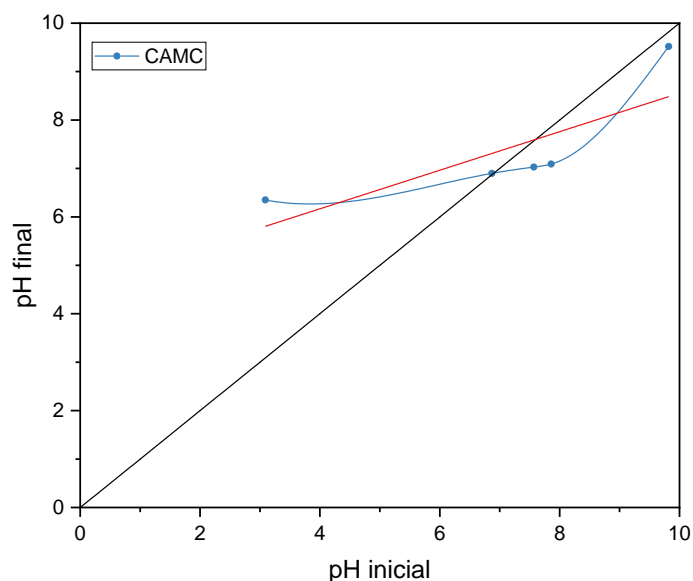


Figura 3.12. Determinación del pzc del CAMC.

3.1.4.3 Carbón Activado Megapol E

En la *Figura 3.13* es posible observar como el pzc del CAME se encuentra alrededor de 7.98. Al igual que el CAMC, de acuerdo con las especificaciones del proveedor, este carbón activado

posee activación química con H_4PO_3 por lo que se esperaría por razones similares que el pzc se encuentre entre valores menores que 7 [85], [86].

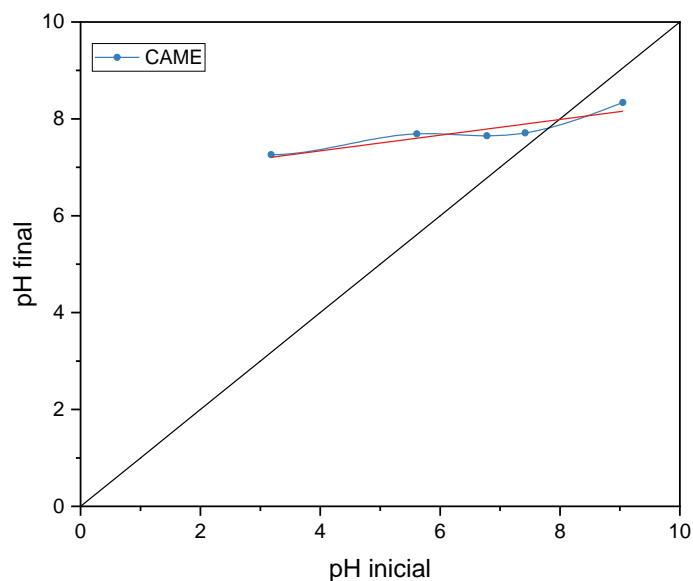


Figura 3.13. Determinación del pzc del CAME.

Lo más factible para estos dos últimos tipos de carbón activado (CAMC y CAME) sería concluir que existe un balance entre los grupos ácidos y básicos en su superficie y la fuerza de interacción entre éstos. Incluso debido a que la tendencia hacia un pH neutro fue más perceptible en las soluciones de pH inicial ácido es factible sugerir que la basicidad de los grupos que se formaron es más fuerte que la de los ácidos. A diferencia de lo que se concluyó respecto al CAQR que posee una acción ácida mucho más perceptible en su pzc [85]–[87].

Con respecto a los grupos formados y su naturaleza, si bien estos no fueron caracterizados puntualmente para fines del experimento, diferentes estudios sugieren su naturaleza y comportamiento [86], [88]. Para los grupos que brindan superficie ácida a un carbón activado se encuentran los grupos funcionales oxidados como los grupos carboxílicos y lactonas (grupos fuertes) o los hidroxilos (grupos débiles). Por otro lado, respecto de los grupos básicos, se sugiere que la presencia de grupos cromeno, quinona, cetonas y pironas pueden contribuir al comportamiento básica de la superficie de un carbón activado. Sin embargo, la mayor contribución de basicidad se presenta a partir de la deslocalización del electrón- π en la capa grafénica debido a que de esta forma los grupos pueden actuar como bases de Lewis.

La importancia de conocer el pzc de un carbón activado radica en identificar si este parámetro es mayor o menor que el pH del medio sobre el cual va a actuar con el objeto de predecir si el

comportamiento será catiónico o aniónico. Por lo tanto, sabiendo que el medio de acción para la etapa de disolución de PET se lleva a cabo en un medio ácido compuesto por una mezcla de solventes entre Fenol/Tetracloroetano en una relación 60/40 en peso con $\text{pH} = 2.4$, es posible determinar el comportamiento que el pzc de los tres carbones. Siendo similar el comportamiento entre el CAMC y CAME, que al ser pH del medio menor que su pzc , es posible predecir un comportamiento con cargas positivas. Mientras que se esperaría una acción de carga negativa mucho mayor en el CAQR al encontrarse su pzc (2.36) más cercano del pH del medio (2.4) y siendo éste último mayor [85]–[87]. Estos resultados, permitirán discutir los resultados de las pruebas de colorimetría entre las diferentes corridas experimentales.

Por último, se debe contemplar cómo influye el área superficial en el pzc , al igual que el volumen de poros, pues estas propiedades determinarán la cantidad de grupos funcionales y sitios activos presentes en la estructura superficial, externa e interna, de los carbones activados. Al existir similitud entre el área superficial del CAQR y CAMC, se diferencian entre el comportamiento polar de sus cargas al existir diferencia entre sus pzc , siendo uno con comportamiento preferentemente aniónico y otro catiónico, respectivamente. Mientras que el CAME contando con menor área superficial que los dos anteriores predominará un comportamiento catiónico. Por lo cual, se demuestra la diferencia entre los tipos de carbones activados utilizados para el diseño experimental.

3.2 Poli(Tereftalato de Etileno)

3.2.1 Espectrometría UV-Visible

De acuerdo con los resultados del análisis de espectrometría UV-Visible, es posible observar en la *Figura 3.14* que las principales regiones de absorción en el espectro visible se encuentran primeramente entre las bandas de 400 a 500 nm y más adelante entre los 600 y 700 nm. En cuanto a la reflexión, es importante remarcar que este fenómeno se puede apreciar en la zona en la que no existen bandas de absorción, que para la muestra E-PET-V se encuentra entre los 500 y 600 nm. Dicha región pertenece a los colores verde y amarillo. El punto más bajo de absorción se encuentra en los 535 nm por lo que indica que el color predominante es el verde [60], [89].

También es válido mencionar, debido a la naturaleza transparente de las muestras (*i.e.* que permite el paso de la luz a través de él), que la muestra color verde únicamente se encuentra

transmitiendo la sección del haz de luz descrita en el párrafo anterior. Por lo tanto, la muestra color verde estaría transmitiendo la longitud de onda referente dicho color o bien, las longitudes de onda que al interactuar de forma subtractiva exhiben como resultante dicho color [60].

Respecto al E-PET-T simplemente es conveniente mencionar que se confirma que cuando este material no entra en contacto con algún colorante no absorbe ninguna longitud de onda dentro del espectro visible. Esto quiere decir que el haz de luz policromático atravesó por completo la muestra en la región visible al ser de naturaleza transparente e incolora, siendo absorbida de forma casi nula. La baja absorbancia que se presenta en esta muestra se debe a la presencia de grupos carbonilos en los enlaces ésteres y grupos metino en el anillo aromático en la cadena polimérica [90], [91].

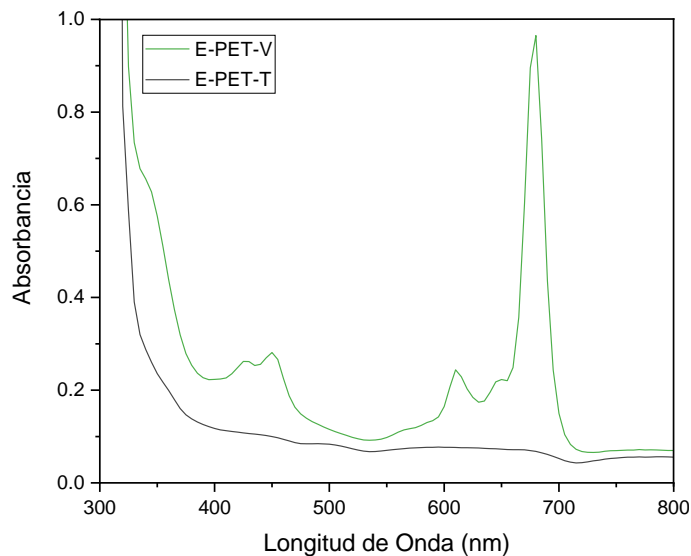


Figura 3.14. Espectro de absorción UV-Visible de los envases PET.

En comparativa con los espectros de absorción de tintes y pigmentos en la región visible es factible aseverar que, en la región entre los 400 y 500 nm los dos picos de absorción exhibidos presentan similitud con el tinte *CI Solvent Green 5*, mientras que entre 635-650 nm se asemeja a al espectro de absorción del *CI Solvent Green 28* [92]. Otra probabilidad, es que en este último intervalo mencionado del espectro visible pertenezca a un tinte amarillo conocido como *CI Solvent Yellow 98* debido a que muestra una señal de respuesta similar en la misma región [92]. Por otra parte, en la región que va desde los 600 hasta los 700 nm es más complejo comparar con otros colorantes debido a la similitud entre las bandas de absorción entre los pigmentos de ftalocianina azul y verde. Es preciso hacer énfasis en que debido a la similitud con la banda de absorción tanto

de las ftalocianinas metálicas de zinc (ZnPc), cobalto (CoPc) y cobre (CuPc) como con las ftalocininas halogenadas, incluso podría tratarse de una mezcla de ambos pigmentos [93], [94].

Estos resultados exponen la importancia de realizar una prueba de espectroscopía de fotoelectrónica de rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés) para conocer los elementos en la superficie del PET y comparar si son congruentes con los de los colorantes identificados para otorgar coloración verde. Así, por esta vía, detectar la composición elemental de los grupos auxocromos y cromóforos en los colorantes utilizado. Debido que, para el caso de los pigmentos, la presencia de cloros o bromos, estarían indicando que el pigmento utilizado fue el *CI Pigment Green 7* o el *CI Pigment Green 36*, respectivamente. De modo opuesto, su ausencia indicaría que el pigmento podría ser una ftalocianina azul metálica que dentro de su composición podría encontrarse alguno de los tres metales ya mencionados [9], [60].

Por último, es conveniente presentar el análisis de las longitudes de onda de absorción del espectro resultante (*Figura 3.14*) con las reportadas para los colorantes comerciales más utilizados que fueron identificados y discutidos en este apartado (*Tabla 3.3*). También se presenta el valor de absorción de cada banda de absorción para un mejor entendimiento.

Tabla 3.3. Longitud de onda y absorbancia de la muestra E-PET-V y los pigmentos comerciales [65], [92]–[94].

Nombre Comercial		Colorantes				
E-PET-V	Longitud de Onda (nm)	680	650	610	450	425
	Absorbancia	0.965	0.223	0.244	0.281	0.262
CI Pigment Blue 15 (CuPc)	Longitud de Onda (nm)	673	618	-	-	-
	Absorbancia	0.95	0.5	-	-	-
CI Pigment Blue 75 (CoPc)	Longitud de Onda (nm)	675	618	-	-	-
	Absorbancia	0.9	0.4	-	-	-
ZnPc	Longitud de Onda (nm)	680	620	-	-	-
	Absorbancia	0.9	0.2	-	-	-
CI Pigment Green 7	Longitud de Onda (nm)	645	-	-	-	-
	Absorbancia	0.85	-	-	-	-
CI Pigment Green 36	Longitud de Onda (nm)	660	-	-	-	-
	Absorbancia	0.81	-	-	-	-
CI Solvent Green 28	Longitud de Onda (nm)	690	635	300	-	-
	Absorbancia	0.15	0.21	0.35	-	-
CI Solvent Green 5	Longitud de Onda (nm)	460	440	260	220	-
	Absorbancia	0.24	0.2	0.29	0.38	-
CI Solvent Yellow 98	Longitud de Onda (nm)	450	270	-	-	-
	Absorbancia	0.21	0.65	-	-	-

3.2.2 Espectroscopía de rayos-X por energía dispersiva (XPS)

En los espectros generales sin erosión (*Figura 3.15a*), de la muestra de E-PET-T se detectaron principalmente cuatro elementos. Entre estos elementos destacan el oxígeno (O), calcio (Ca), carbono (C) y silicio (Si) con intervalos de energía de 523-538, 343-360, 278-291 y 93-110 eV, respectivamente. Mientras que para el E-PET-V, se detectaron estos mismos más los elementos Bario (Ba) e Indio (In) y sus intervalos de energía son 525-541, 345-360, 277-295, 94-107, 778-799 y 441-448 eV, respectivamente.

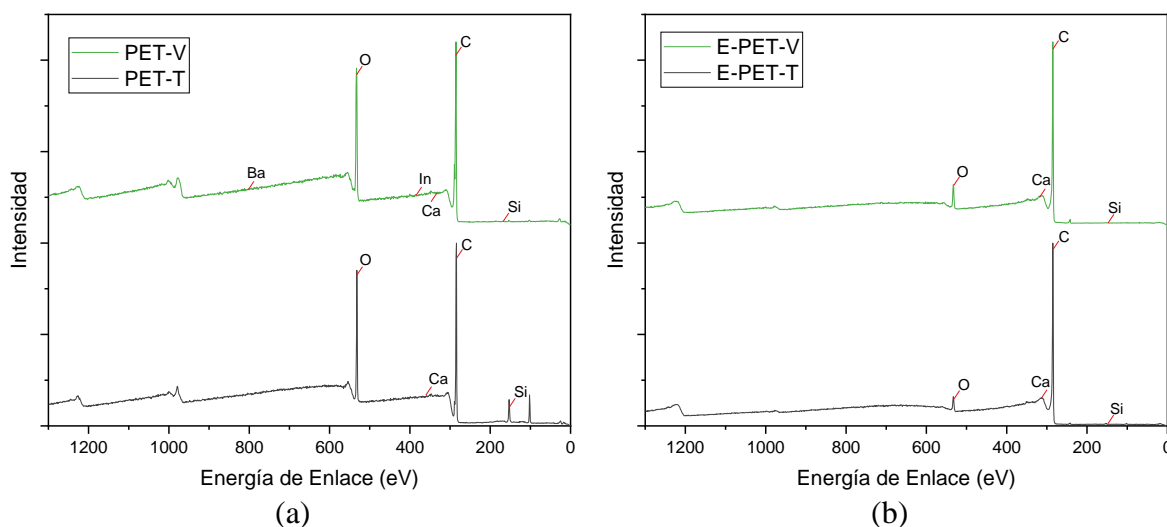


Figura 3.15. Espectro general de energía elemental en la superficie de las muestras de PET (a) sin erosionar; (b) 30 s de erosión.

Los espectros después de la erosión muestran la eliminación de contaminantes superficiales. Como se observa en la *Figura 3.15b*, persisten en ambas muestras los elementos O, Ca, C y Si. No se detectó la presencia de Ba e In, por consiguiente, se concluye que formaban parte de los contaminantes presentes durante la prueba. Los intervalos de energía detectados fueron 527-548, 345-353, 277-297, 98-105 eV, respectivamente para el E-PET-T. Y para el E-PET-V 525-542, 344-352, 277-297 y 99-106 eV, respectivamente.

Para el análisis de alta resolución, se tomaron ambas muestras, posterior al proceso de erosión para confirmar la presencia que existen señales que indiquen la presencia de los cuatro elementos centrales (O, C, Si y Ca) eliminando la contribución de posibles contaminantes. Con este análisis, se logra también discutir la intensidad de los picos de energía que emitió cada elemento puntualizando la concentración en que estos están presentes y hacer factible una comparación entre una muestra y otra. Igualmente, permite conocer el estado de oxidación en que se encuentran los

elementos presentes en la superficie. Para este fin, se efectuó la deconvolución de las curvas de alta resolución obtenidas de los elementos oxígeno y carbono, con la finalidad de obtener la energía pertinente a cada enlace y determinar a qué molécula pertenece la presencia de cada elemento detectado.

Para el Ca (*Figura 3.16a*), se aprecia similitud en las curvas detectadas en las regiones entre los intervalos 350-353 eV y 345-350 eV. Mientras que, para el Si (*Figura 3.16b*), se identificó una única curva en el intervalo de 99-105 eV, siendo la lectura para la muestra E- PET-V con una intensidad menor y más irregular. Esta irregularidad en la denotación de las curvas es explicada a causa de una concentración baja o interferencia durante la medición. La presencia de estos dos elementos es explicada como parte de los aditivos utilizados en la industria alimenticia para brindar propiedades sobresalientes a envases PET como contenedor de bebidas. El Ca es utilizado en su forma mineral como CaCO_3 , se usa como relleno en bajas concentraciones (< 5 %) para otorgar brillo y blancura, además de resistencia térmica y mecánica [95], [96]. Por otro lado, el Si es utilizado como una película elaborada a partir de óxidos, suministrada por plasma, utilizada como barrera para mejorar la permeabilidad a gases y conservar los sabores de los productos contenidos, y también para proteger la superficie del envase contra efectos mecánicos externos [97]–[99].

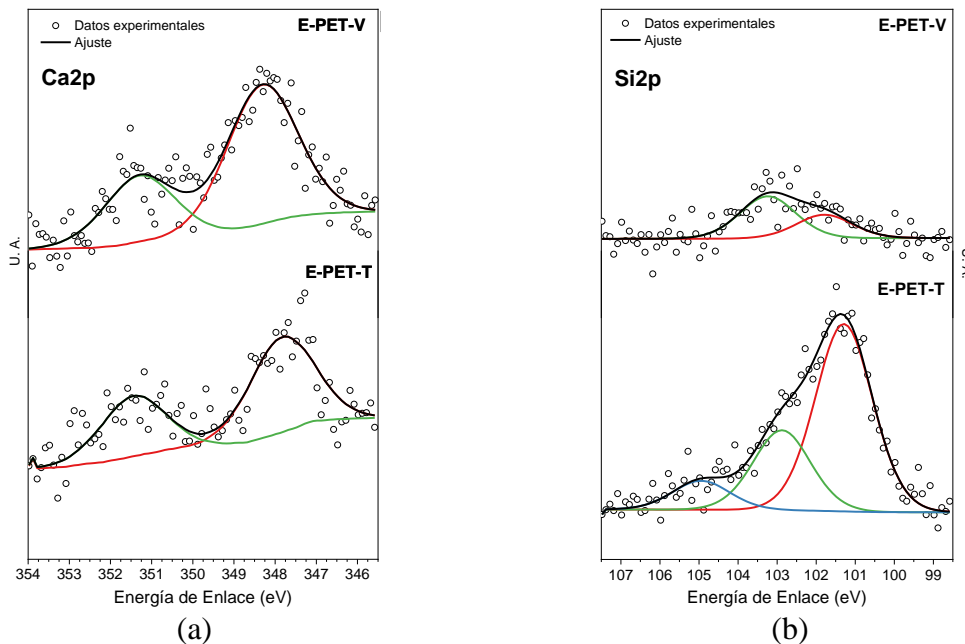


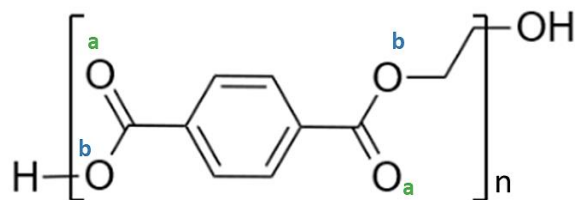
Figura 3.16. Espectro de alta resolución del (a) Ca 2p; (b) Si 2p.

El oxígeno y el carbono, por su parte, constituyen la estructura de la cadena principal de los polímeros. Por lo que su presencia es inminente. Sin embargo, es preciso señalar que existieron

diferencias en las intensidades entre las muestras. Siendo así, que la muestra E-PET-V emitió una mayor señal para ambos elementos, sugiriendo la presencia de un mayor número de enlaces y por consecuencia de moléculas de naturaleza orgánica. Lo anterior entonces, es factible atribuirlo al uso de colorantes de esta naturaleza como aditivos para otorgar el color verde al plástico.

En la *Figura 3.17* se exhiben los resultados de la deconvolución de las curvas del espectro de alta resolución del oxígeno. Los resultados indican la presencia de compuestos que contienen oxígeno en ambas estructuras, E-PET-T y en la muestra E-PET-V. Es preciso resaltar que la razón por la que la curva que se pronuncia alrededor de 536 eV se encuentra presente con menor intensidad es porque ésta es inherente a vibraciones en los enlaces [100]. Coincidentemente, las señales de O 1s en el CaCo3 se encuentran alrededor del valor de eV anterior, por lo que es factible su atribución [101].

En relación a las dos curvas restantes entre 532-536 y 530-535 eV, éstas son propias de compuestos con enlaces alifáticos de tipo C-O y O-C=O, respectivamente [100], [102]. Inclusive, en bajas proporciones, los enlaces en el CaCo3 [101], [103] y SiO_x [98], [104] influyeron en la diferencia en la intensidad de los picos del O 1s. Debido a la baja señal emitida no es preciso determinar la señal restante extendida como una línea aparentemente recta a lo largo de todo es el espectro y se concluye que su presencia no altera los análisis descritos.



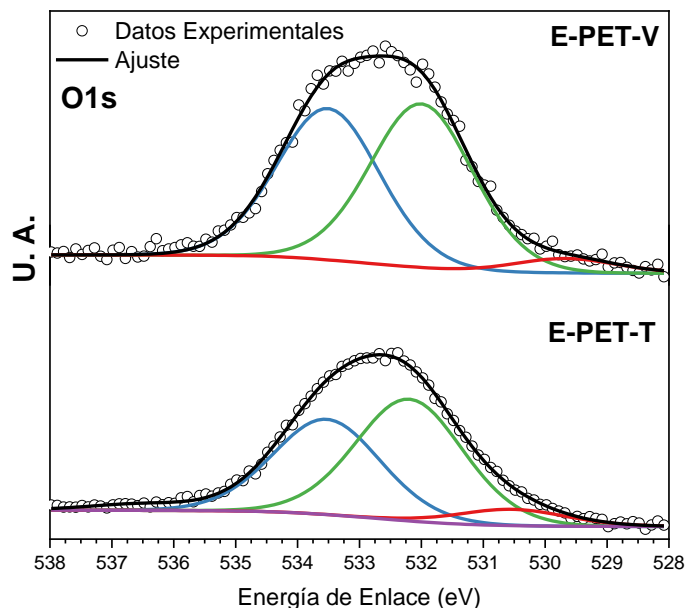
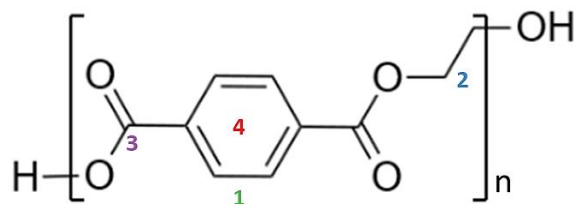


Figura 3.17. Espectro de alta resolución y deconvolución de curvas del O 1s.

En lo que respecta al C 1s, las curvas que se aprecian con una tendencia similar en la *Figura 3.18* ayudan a confirmar los enlaces O-C=O (pico máximo. ≈ 286.8 eV) y C-O (pico máximo. ≈ 285.5 eV) [100], [105]. Además de su presencia, también ayuda a confirmar la diferencia en la concentración de éstos. Confirmando una vez más la presencia de más especies con este tipo de enlaces, asegurando de esta manera, que existen tintes de naturaleza orgánica. También, en el intervalo de energía 283-286 eV se observan los enlaces C-H en ambas muestras pertinentes a las contenidas, como parte principal de la estructura, en los polímeros [100]. La última curva, que se extiende a través del espectro y tiene una tendencia a pronunciarse cerca de los 292 eV, pertenece a la resonancia en el anillo aromática en los enlaces $\pi-\pi^*$ que se repite a lo largo de la unidad polimérica [105]–[107] y coincide con la señal C 1s en el compuesto CaCo3 [103].



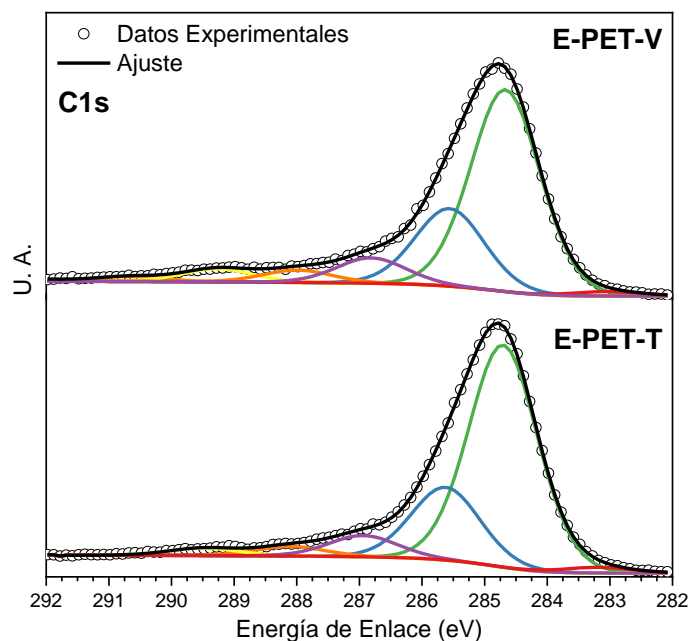


Figura 3.18. Espectro de alta resolución y deconvolución de curvas del C 1s.

La diferencia en la intensidad, tanto en las curvas de O 1s como de C 1s, confirman la presencia de especies de naturaleza orgánica en el PET-V, relacionadas con la apreciación del color verde en éstas. Debido a la similitud con los espectros en la región visible los colorantes utilizados, es viable sugerir que los colorantes empleados corresponden tanto a pigmentos como tintes solubles. En referencia de los pigmentos, resulta complejo asegurar que tipo de ftalocianina verde o azul que es suministrada. Sin embargo, con los tintes por su gran similitud en las curvas de absorción del espectro visible (*Figura 3.14*) del PET-V con la de los tintes (*Tabla 3.3*) [92], se destacan nuevamente al *CI Solvent Green 5* y al *CI Solvent Green 28*, que son tintes solubles en medio poliméricos que cuentan con este tipo de enlaces en su estructura y otorgan una cromaticidad similar.

La estructura química de estos dos tintes orgánicos está conformada en gran parte por anillos aromáticos y enlaces carboxílicos y carbonilos. En la *Figura 3.19*, se encuentran acotados por color, del mismo modo que para el PET, los enlaces y su pertenencia a las respectivas curvas de deconvolución en las señales de alta resolución detectadas para el C 1s (números) y para el O 1s (letras). El *CI Solvent Green 5*, posee una molécula policíclica conformada de cinco hidrocarburos aromáticos llamados perileno (cromóforos), además de grupos laterales de naturaleza estérica y un par de metanos en los extremos, que actúan como auxocromos (*Figura 3.19a*). En éste, prevalecerá el comportamiento polar de los oxígenos en los enlaces ésteres al poseer mayor electronegatividad

que los hidrocarburos del resto de la estructura. Mientras que el *CI Solvent Green 28* (Figura 3.19b), consiste en una molécula con una antraquinona central (cromóforo) con diferentes ramificaciones entre grupos hidroxilos por un lado y por el otro un par de aminas secundarias que enlazan a un grupo fenilo y radicales de metilo subsecuentemente (auxocromos). En el que sería propensa una electronegatividad predominada o por los alcoholes o por el oxígeno enlazado en el grupo carbonilo dependiendo el tipo de interacción intermolecular que se presente.

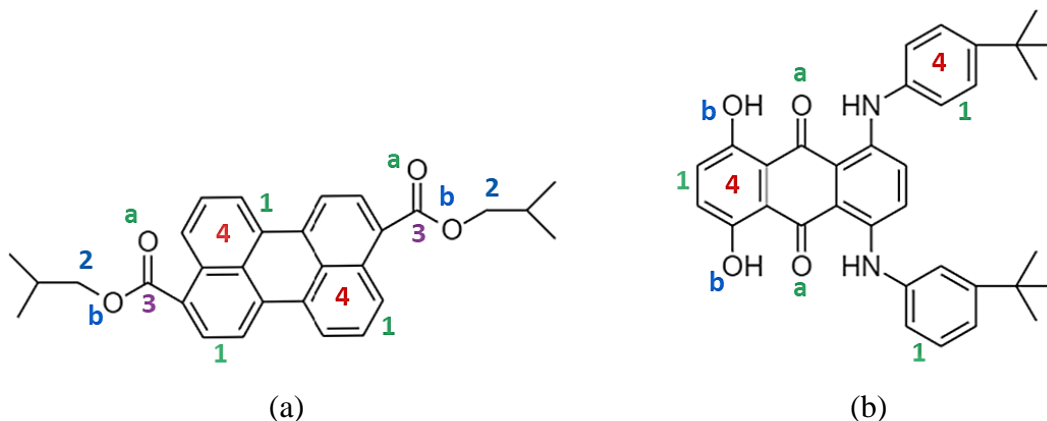


Figura 3.19. Estructura química de los colorantes (a) *CI Solvent Green 5*; (b) *CI Solvent Green 28*.

Ambos colorantes se disuelven en la matriz polimérica interactuando mediante enlaces secundarios posicionándose entre las cadenas. Aunque como resultado del análisis de las estructuras químicas de los tintes orgánicos que se dictaminaron, concretamente, el *CI Solvent Green 5* cuenta con una mayor similitud de enlaces y elementos presentes, no obstante, deben realizarse estudios a mayor detalle para asegurarlo. Debido a que también es probable que los enlaces del *CI Solvent Green 28* creen puentes de hidrógeno o mediante fuerzas de van der Waals se fijen a la matriz polimérica (Figura 1.3). Por ende, probablemente la práctica realizada para dar color a los envases PET esté relacionada con una mezcla entre pigmentos y tintes. Siendo el tinte un medio para mejor la distribución de los pigmentos que se encuentren en concentraciones muy bajas (< 2 %) [64]. Lo que imposibilitó en la práctica, aunado a alcance y fundamento de esta prueba, la detección de los metales presentes en las ftalocianinas y otros elementos relacionados como nitrógeno, cloro y bromo.

3.3 Películas PET Recuperadas de los Ensayos de Decoloración

3.3.1 Análisis Colorimétrico CIELAB

En la *Figura 3.20* se muestran identificados, de acuerdo con el número de ensayo, la evidencia fotográfica de las muestras obtenidas de éstos. Mientras que en la *Tabla 3.4* se muestra el resultado de las mediciones realizadas para la evaluación de los parámetros de color planteados.

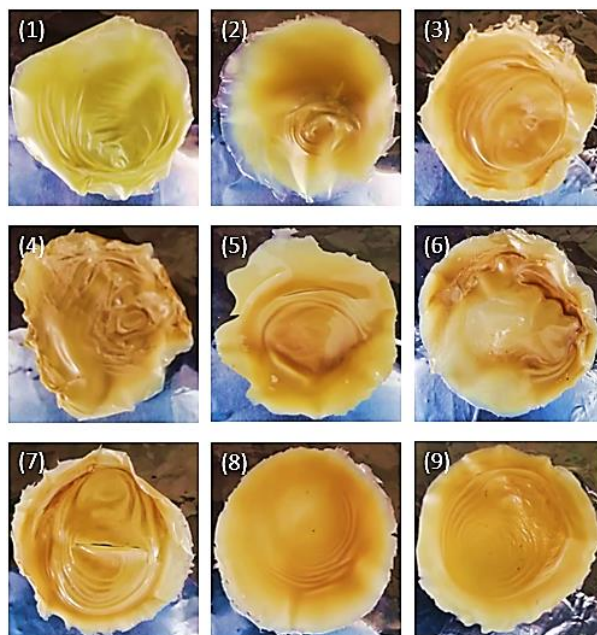


Figura 3.20. Muestras recuperadas de los ensayos.

Tabla 3.4. Resultados de la evaluación de colorimetría CIELAB por tipo de carbón activado.

CAQR			
No. de ensayo	L^*	a^*	b^*
1	69.69	- 3.03	+ 28.1
	69.69	- 3.03	+ 28.18
	69.68	- 3.04	+ 28.12
	69.69 ± 0.01	-3.03 ± 0.01	28.13 ± 0.04
2	60.16	+ 1.01	+ 20.38
	60.2	+ 0.97	+ 20.43
	60.13	+ 1.02	+ 20.4
	60.16 ± 0.04	1.00 ± 0.03	20.40 ± 0.03
3	72.75	+ 2.06	+ 27.24
	72.85	+ 2.07	+ 27.54
	72.71	+ 2.11	+ 27.44
	72.77 ± 0.07	2.08 ± 0.03	27.41 ± 0.15
CAMC			
4	63.95	+ 3.92	+ 25.11
	62.91	+ 3.93	+ 25.04
	62.99	+ 3.93	+ 25.09
	63.28 ± 0.58	3.93 ± 0.01	25.08 ± 0.04
5	66.47	+ 3.96	+ 26.1
	66.62	+ 3.93	+ 26.05
	66.38	+ 3.93	+ 26.06
	66.49 ± 0.12	3.94 ± 0.02	26.07 ± 0.03
6	76.27	+ 0.09	+ 17.24
	76.28	+ 0.1	+ 17.12
	76.23	+ 0.1	+ 17.31
	76.26 ± 0.03	0.10 ± 0.01	17.22 ± 0.1
CAME			
7	67.97	+ 2.75	+ 26.86
	67.95	+ 2.73	+ 26.91
	67.98	+ 2.72	+ 26.9
	67.97 ± 0.02	2.73 ± 0.02	26.89 ± 0.03
8	66.99	+ 3.74	+ 30.3
	66.99	+ 3.73	+ 30.31
	67.02	+ 3.7	30.29
	67.00 ± 0.02	3.72 ± 0.02	30.30 ± 0.01
9	70.93	+ 2.41	+ 28.87
	70.9	+ 2.42	+ 28.85
	70.88	+ 2.41	+ 28.91
	70.90 ± 0.03	2.41 ± 0.01	28.88 ± 0.03

Este apartado se centrará en comparar la información obtenida de las mediciones de una muestra de referencia que fue obtenida por el mismo proceso de disolución sin la adición de ningún tipo o concentración de carbón activado. Para dicho fin, se obtuvo la muestra de referencia (*Figura*

3.21) a partir de hojuelas de envases PET con coloración verde (R-PET-V). Esta información está expuesta en la *Tabla 3.5*.



Figura 3.21. Muestra de referencia R-PET-V.

Tabla 3.5. Resultados de la evaluación de colorimetría CIELAB por tipo de carbón activado.

Referencia	L^*	a^*	b^*
	62.65	-4.14	28.19
R-PET-V	62.65	-4.18	28.24
	62.64	-4.19	28.2
	62.65 ± 0.01	-4.17 ± 0.03	28.21 ± 0.03

Es importante resaltar, previo al análisis, que fue posible detectar influencia del solvente en las muestras sometidas al proceso propuesto. Tanto la muestra de referencia como las que se recuperaron del proceso de decoloración en cada ensayo, mostraron coloración que altera la medición en relación con el color blanco deseado de las películas recristalizadas. Por este motivo, se realizó un primeramente un análisis tomando como referencia parámetros ideales de color blanco ($L^* = 100$, $a^* = 0$, $b^* = 0$) de películas PET transparente incoloro (R-PET-T) corridas bajo el proceso propuesto de cambio de color en los ensayos.

3.3.2 Análisis Estadístico del Diseño Taguchi

3.3.2.1 Referencia R-PET-T

En la *Tabla 3.6*, se exhiben los resultados de la distancia euclidiana del cambio de color entre los resultados del análisis de colorimetría CIELAB de las muestras recuperadas de los ensayos experimentales y las referencias ideales de los parámetros de color de una película obtenida de hojuelas PET transparentes e incoloras.

Tabla 3.6. Cambio de color calculado a partir de la distancia euclidiana.

No. de Ensayo	ΔE		
1	41.44	41.50	41.46
2	44.76	44.75	44.80
3	38.59	38.73	38.76
4	44.11	44.92	44.89
5	42.67	42.52	42.72
6	29.33	29.25	29.41
7	41.89	41.94	41.91
8	44.96	44.97	44.93
9	41.04	41.05	41.10

Los resultados anteriores fueron evaluados mediante el diseño Taguchi planteado, utilizando el software Qualitek-4. El parámetro de diseño que se seleccionó para la evaluación fue por promedios. Sin embargo, al contrario que con las referencias de la muestra R-PET-V, el criterio evaluado fue “menor es mejor”. Con el propósito de detectar que muestras recuperadas de los ensayos, en relación con la distancia, que representa el cambio de color, exhibió una menor diferencia de promedios y esperar congruencia con los resultados del análisis utilizando las referencias R-PET-V.

En la *Figura 3.22*, es posible apreciar que los valores promedios con valor mínimo de los niveles de cada factor, en relación con los parámetros ideales, resultaron ser aquellos con mayor contribución al cambio de color evaluado a partir de las referencias de las películas recuperadas del diseño Taguchi (*Figura 3.22*). Por consecuencia, las condiciones óptimas, de acuerdo con los valores promedios coincidieron con las condiciones del ensayo 6 del diseño experimental.

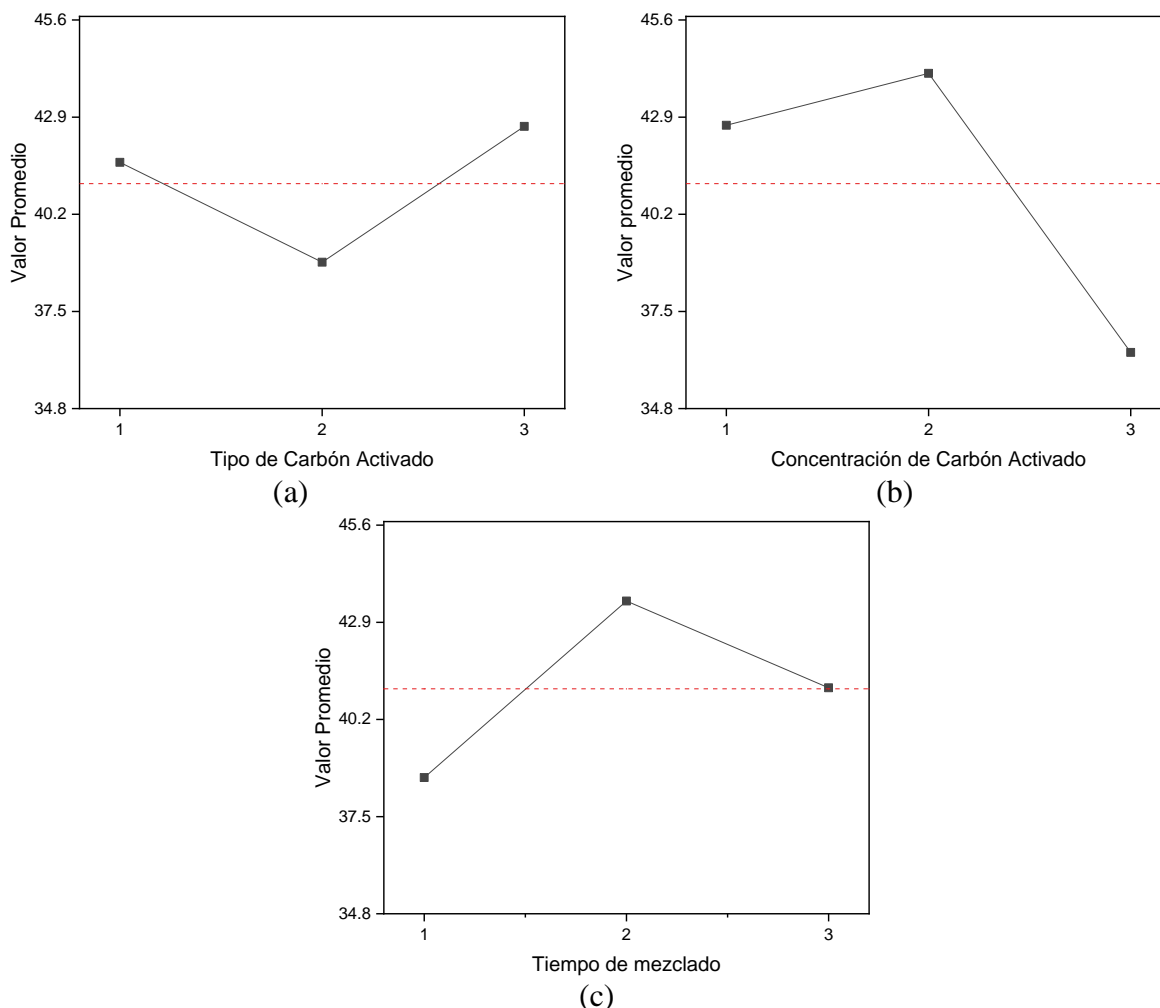


Figura 3.22. Valores promedios de los niveles de cada factor (a) Factor A; (b) Factor B; (c) Factor C.

Es preciso hacer mención que, el análisis en esta sección se realizó de esta manera debido a que se detectó la influencia del solvente sobre la coloración durante los ensayos y la obtención de la referencia R-PET-T. Por lo que se eliminó dicha influencia utilizando parámetros ideales. Este comportamiento del solvente sobre las películas PET, se puede explicar por la interacción de los grupos auxocromos o cromóforos de los colorantes con los grupos funcionales polares en el medio de disolución [108], [109]. Incluso, es factible atribuir el efecto a las interacciones polares entre el polímero y el solvente, que ocasionan la absorción de moléculas de solvente durante su proceso de recristalización [110], [111].

En otra perspectiva, el efecto del solvente podría ser, puntualmente, causado como consecuencia de la reacción entre los grupos fenólicos en la mezcla de solventes usada con los compuestos halogenados, oxidados y alifáticos en la superficie de las moléculas que dan color al polímero, o bien los enlaces nitrogenados e incluso el átomo de cobre central. Aunque solo se

detectó la presencia de los compuestos oxidados y alifáticos durante el análisis XPS, atribuidos a dos colorantes en específico según los enlaces, el espectro UV-Vis (*Figura 3.14*) de las muestras R-PET-V hacen alusión a la existencia tanto de alguno o varios de los pigmentos como los tintes solubles debido a que asemejan su espectro es la región visible.

Lo anterior, entonces, es probable que haya tenido como efecto resultante un blanqueamiento en la cromaticidad final de la película y de igual manera en la tonalidad naranja en las películas. Y, al efecto descrito, es posible que se encuentra aunado el efecto de otros colorantes (tintes o pigmentos) inmersos para otorgar y mejorar las cualidades cromáticas del color verde en los envases PET, como los tintes solubles propuestos. Por esta razón, es difícil atribuir directamente el efecto de amarillamiento a causa de la degradación debido, también, a que los procesos planteados de disolución y recristalización no deberían propiciar el rompimiento de cadenas. Ya que, aunque los ensayos se realizaron en un medio ácido-base, se eliminó la presencia de humedad residual durante los procesos previos de secado. Sin embargo, a causa de este fenómeno y para detectar el comportamiento de las cadenas poliméricas durante los ensayos, se realizó el análisis Termogravimétrico (TGA). De este modo, determinar la influencia de la degradación durante el proceso de decoloración en el cambio de color de las películas poliméricas recristalizadas.

A pesar de lo anterior, se presenta en la *Tabla 3.7*, el análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) obtenido de la evaluación estadística del resultado del ΔE de las muestras recuperadas del diseño Taguchi con los parámetros ideales R-PET-T asignados previamente. En este análisis se aprecia como la concentración de carbón activado, parámetro asignado al Factor B resulta el único parámetro por encima del error experimental. Lo que indica su relevancia estadística sobre los otros dos parámetros correspondientes al tipo de carbón activado (Factor A) y tiempo de mezclado (Factor C).

Tabla 3.7. Resultados ANOVA del diseño Taguchi.

Factor	f	S	V	F	S'	%
A	2	68.83	34.415	8.407	60.643	10.725
B	2	306.317	153.158	37.415	298.13	52.728
C	2	108.395	54.197	13.24	100.209	17.723
Error	20	81.867	4.093			18.824
Total	26	565.412				100

f = Grados de libertad; S = Suma de cuadrados; V = Varianza; F = Radio; S' = Suma; % = Porcentaje.

3.3.2.2 Referencia R-PET-V

Para la evaluación haciendo uso de las muestras de referencia color verde R-PET-V, es viable comenzar realizando un análisis detallado, de los parámetros de interés de manera independiente para explicar los fenómenos que ocurrieron durante los ensayos y determinar cuál es el ensayo que realmente mostró mayor decoloración. En consideración de que el parámetro a^* es el que determina la posición cromática entre el verde ($- a^*$) y el rojo ($+ a^*$), sobresalen los ensayos 2 y 6 ($a^* = 1$ y 0.10 , respectivamente) como aquellos en los que la disminución del verde, sin tender a una coloración rojiza, se encuentra mejor definida. Para esta conclusión hay contemplar que la región central entre ambos pertenece a una zona carente de color, por lo que es preferente un valor central en a^* para fines del proyecto que uno que tienda hacia la región abarcada por el color rojo, el cual podría ser causado por la presencia de solvente absorbido por la película al recristalizar [110], [111].

También es notable resaltar los resultados obtenidos de calcular la diferencia de color a partir de la distancia euclidiana (Tabla 3.8). Este proceso permite examinar que los ensayos 3, 6 y 9 ($\Delta E = 11.92$, 18.01 y 10.58 , respectivamente) son los ensayos en los que mayor diferencia de color ocurrió. Esto podría atribuirse como consecuencia de que son los ensayos en los que mayor concentración de carbón activado se utilizó, por lo tanto, en los que mayores moléculas en el medio fueron adsorbidas, sin descartar la posibilidad de que no todo lo que haya sido adsorbido sea colorante. Sin embargo, para respaldar el análisis y determinar las contribuciones de cada factor, se evaluó estadísticamente el diseño experimental.

Tabla 3.8. Cambio de color calculado a partir de la distancia euclidiana.

No. de Ensayo		ΔE	
1	7.14	7.14	7.12
2	9.71	9.64	9.71
3	11.91	11.98	11.89
4	8.76	8.7	8.69
5	9.23	9.28	9.17
6	18	18.09	17.93
7	8.83	8.8	8.81
8	9.26	9.26	9.24
9	10.6	10.58	10.56

Con ayuda del software Qualitek-4 se analizó, de acuerdo con los valores promedios de ΔE , utilizando el parámetro de evaluación: “mayor es mejor”, la contribución estadística de los niveles de cada factor al cambio de color. En las Figuras 3.23a, 3.23b y 3.23c, se muestran las gráficas obtenidas del análisis de los promedios de los niveles de cada factor.

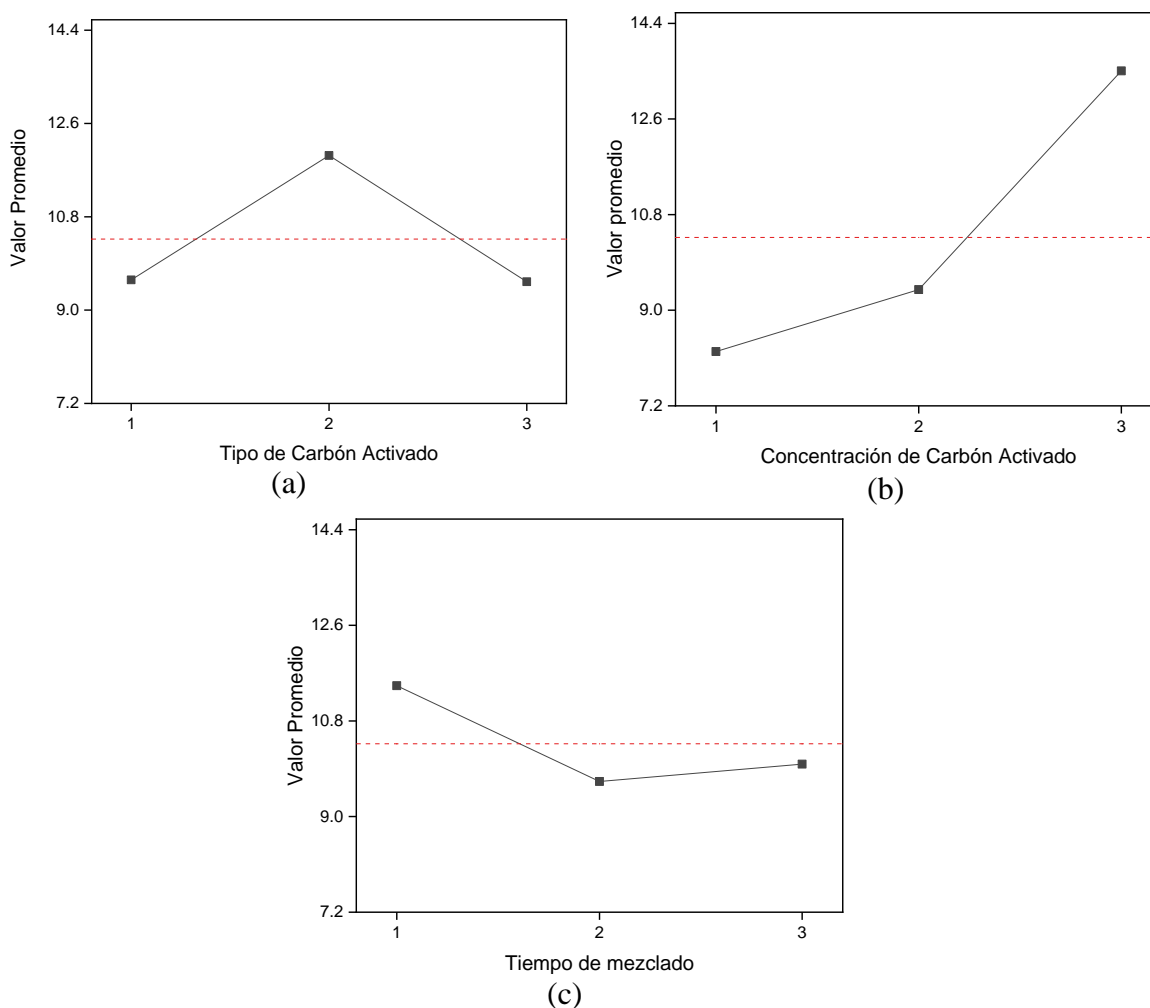


Figura 3.23. Valores promedios de los niveles de cada factor (a) Factor A; (b) Factor B; (c) Factor C.

Por lo tanto, es posible apreciar que, por encima de la media, los niveles que más contribuyeron al cambio de color, de acuerdo con su valor promedio, corresponden: al Nivel 2 para el Factor A, Nivel 3 para el Factor B y Nivel 1 para el Factor C. Siendo estas condiciones iguales a las condiciones realizadas durante en ensayo experimental número 6. Esto quiere decir, que las condiciones de Tipo y Concentración de Carbón Activado (CAMC y 10%), y el Tiempo de Mezclado (2 minutos), fueron las condiciones óptimas para la remoción de colorantes y posiblemente otras moléculas inmersas en los envases PET con coloración verde.

Continuando, la evaluación ANOVA expuso los valores porcentuales de cada factor, al igual que el del error experimental. Así, fue posible comparar la significancia de la contribución porcentual de cada factor dependiendo si esta contribución era mayor o menor que la del error (*Tabla 3.9*). Siendo coincidente, con el análisis estadístico al R-PET-T (*Tabla 3.7*), el resultado sobre la influencia de la concentración de carbón activado sobre el cambio de color en el proceso de decoloración propuesto.

Tabla 3.9. Resultados ANOVA del diseño Taguchi.

Factor	f	S	V	F	S'	%
A	2	35.078	17.539	7.305	30.277	12.702
B	2	138.645	69.322	28.874	133.843	56.154
C	2	16.609	8.304	3.459	11.808	4.954
Error	20	48.016	2.4			26.19
Total	26	238.35				100

f = Grados de libertad; S = Suma de cuadrados; V = Varianza; F = Radio; S' = Suma; % = Porcentaje.

En este sentido, se identificó que la concentración de carbón activado utilizada resultó ser el único factor con contribución significativa por encima del error experimental para la evaluación al R-PET-V. De forma contrario, el tipo de carbón activado y el tiempo de mezclado resultaron no significativos. Es decir:

$$\text{Factor C} < \text{Factor A} < \text{Error} < \text{Factor B}$$

Lo anterior sugiere una preferencia por una mayor concentración de carbón activado en lugar del tipo o tiempo de mezclado, en ese orden. A diferencia del análisis estadístico ANOVA del R-PET-T que describe una preferencia del tiempo de mezclado sobre el tipo de carbón activado. Aunque aún por debajo del error experimental. A partir de este punto, para los análisis posteriores se usarán los resultados obtenidos de la evaluación al R-PET-V, ya que fueron los únicos resultados obtenidos de forma experimental. Por lo cual, con éstos, se construirán los gráficos comparativos relativos a la concentración de carbón activado y su afectación a los parámetros de color L^* , a^* y b^* de interés.

De manera que, dados los resultados, es conveniente hacer una comparación entre los resultados de las pruebas de colorimetría con los resultados de las caracterizaciones al carbón activado. Mas es importante resaltar que las propiedades puntuales de cada tipo de carbón se orientarán en función de la concentración como consecuencia del resultado estadístico ANOVA

del R-PET-V (*Tabla 3.9*), el cual considera a éste como el Factor más significativo para el cambio de color.

En función de la concentración el tamaño de partícula de cada tipo de carbón activado utilizado para las corridas experimentales parece no haber reflejado una relación importante con el cambio de color. Esto, ya que los tres cuentan con partículas de diferente distribución de tamaño siendo más irregular para el CAQR que para el CAMC y CAME y con un mayor número de picos que éstos (*Figura 3.7*). Resulta complejo discernir el vínculo entre sus características y los resultados obtenidos del proceso de decoloración, aparentemente, éstas no manifestaron un cambio sustancial entre sus ΔE (*Tabla 3.8*). Así como tampoco, el hecho de contar con mayor distribución para tamaños de diámetro de partícula más altos se tradujo en mayor rendimiento respecto al cambio de color observado. Este comportamiento, resultaría similar si se considera que un mayor volumen o masa de carbón implica mayor o menor presencia de los diferentes tamaños de diámetros en las partículas de carbón activado.

Por lo anterior, la relación del cambio de color respecto a la remoción del color verde en el PET, es más evidente percibirla en el área superficial y volumen de poros. Pues la inherencia de estas características a la concentración permite una discusión más clara. Por ende, ligado con la concentración de cada tipo de carbón activado utilizada, estos dos parámetros beneficiaron la decoloración de las hojuelas PET sometidas a las condiciones del diseño experimental al ser recuperadas como películas. Siendo entonces, una mayor concentración equivalente a una mayor cantidad de carbón activado, por consiguiente, mayor concentración significa mayor área superficial al igual que más volumen de poros, habilitando un mayor número de sitios activos disponibles. Con esto, se vio favorecida la adhesión del colorante y otras moléculas en el medio de acción, tal y como lo demuestra el análisis estadístico en el diseño Taguchi (*Tabla 3.9*) [15], [16], [45].

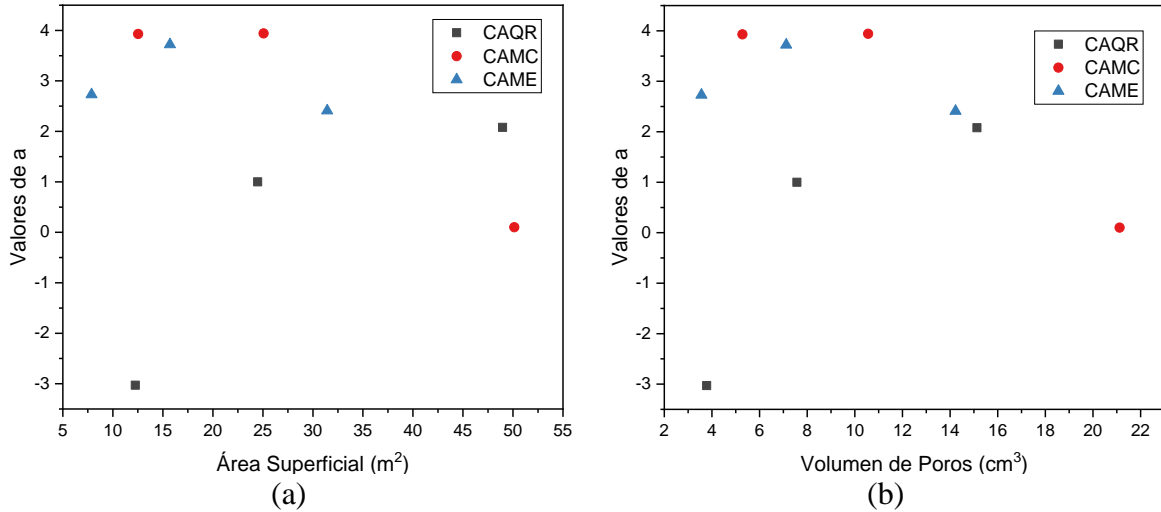


Figura 3.24. Comparación en la variación del color verde respecto el (a) Área superficial; (b) Volumen de poros de los carbones activados.

En la *Figura 3.24*, se aprecia la similitud entre las tendencias de comportamiento para cada tipo de carbón activado para los parámetros de área superficial (*Figura 3.24a*) y volumen de poros (*Figura 3.24b*). Ambos parámetros, fueron comparados con el valor de a^* de los resultados del análisis de colorimetría CIELAB (*Tabla 3.4*), para conocer el comportamiento específico en cuanto a su influencia en el color verde con la intención de eliminar otros factores que pudieron haber aportado color, como el solvente [110], [111]. Es destacable que a diferencia del CAMC y el CAME, por su parte, el CAQR tiene una tendencia gradual creciente hacia la remoción del verde. En cambio, los otros dos carbones activados, desde una menor concentración han removido el verde en su totalidad y una mayor concentración tiene como resultado mayor adsorción de moléculas inmersas en el medio, por lo que a^* tiende hacia 0.

A su vez, esto se aprecia también observando los resultados para los valores de b^* (*Tabla 3.4*), por lo cual, las películas de las corridas en los que los valores de b^* y a^* tenían la misma tendencia a la baja, son aquellas que cuentan con mayor valor de ΔE como consecuencia. Esto, podría sugerir como resultado mayores valores en L^* debido a la disminución en la presencia de colorantes en las muestras PET obtenidas. Pero, cuando los valores de a^* y b^* se acercaban a 0, respecto a los demás ensayos y L^* se mantuvo cerca del valor de referencia de la muestra R-PET-V, no existió un cambio visible de color en la película resultante (*Figura 3.20*).

Por su parte, es notable la diferencia en comportamiento de la concentración respecto al cambio de color entre el CAMC y el CAME en comparación con el CAQR, se explica, en parte,

por la relación del proceso de adsorción con el pzc de cada carbón activado [78], [86], [88], [108], [109]. Al poseer CAMC y CAME valor neutros de $pzc \approx 7.6$ y 7.98 (*Figura 3.9* y *3.10*), respectivamente, pero por encima del pH del medio, éstos tuvieron un comportamiento catiónico [86], [108], [109]. Derivado de la condición anterior, los grupos funcionales oxidados activos en la superficie de este material carbonoso atrajeron moléculas de color verde desde la concentración menor utilizada. Lo que, al ir aumentando la concentración, exhibe una tendencia a valores centrales de a^* por causa del incremento en las interacciones polares que se suscitan con otras moléculas en el medio relativas al solvente (*Figura 3.24*).

Continuando, cabe hacer mención de que al entrar en contacto con moléculas con el medio de disolución que contiene fenoles (Fenol/Tetracloroetano), éstos son atraídos con mayor afinidad por las superficies catiónicas [108], [109]. Por el contrario, el CAQR con $pzc \approx 2.37$ (*Figura 3.8*) con comportamiento altamente aniónico [86], [108], [109] en el medio, requiere un aumento en la concentración gradual para interactuar intermolecularmente con primeramente con las moléculas que brindan color verde. Incluso con la concentración mayor utilizada para este carbón activado, no se percibe una tendencia central, por lo que se infiere que no interactúa con otras moléculas en el medio más que con las de los colorantes verde (*Figura 3.24*).

Analizando los valores de b^* (*Figura 3.25*) obtenidos se distingue el efecto del pzc sobre moléculas otorgando coloraciones de cromaticidad amarillo. Hay que tomar en cuenta que la combinación de condiciones (denominados Factores y Niveles dentro del diseño tipo Taguchi) tiene un efecto en el análisis. A pesar de esto, el valor de b^* no se vio afectado en gran medida por debajo de la media en la mayoría de los ensayos. Lo que posiblemente sea interpretado como que no existió afinidad polar entre las moléculas otorgando las coloraciones pertinentes a este eje y los pzc de los diferentes carbones activados, o bien, sea posible atribuirlo al tiempo de mezclado.

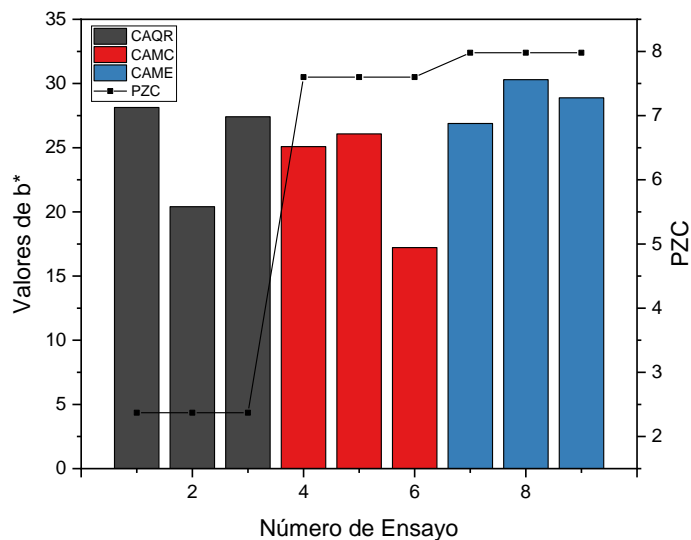


Figura 3.25. Variación de los valores b^* respecto al pzc de los carbones activados.

Tomando en cuenta la estructura de los compuestos presuntamente identificados en el análisis XPS (Figura 3.19), compuestos en su superficie por enlaces carboxílicos, es más fácil visualizar como se favorecen las atracciones polares entre los diferentes compuestos. Así como el comportamiento catiónico o aniónico en la superficie de los carbones activados dictado por la correlación pzc y el pH del medio.

Por último, el tiempo de mezclado es el Factor del diseño experimental que contribuyó en menor medida al cambio de color en las muestras recuperadas de los ensayos de acuerdo con la determinación del error en la evaluación estadística del diseño Taguchi (Tabla 3.9). Su efecto es complejo de comparar con los resultados obtenidos del estudio de colorimetría, ya que, aunque todos los Factores y sus respectivos Niveles actúan en sinergia, no resulta evidente atribuir una correlación al tiempo de mezclado.

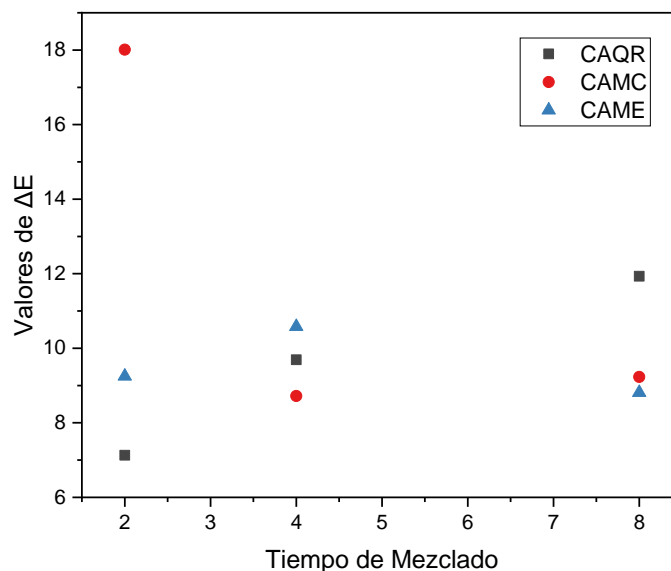


Figura 3.26. Efecto del tiempo de mezclado en el cambio de color.

A pesar de lo anterior, en la *Figura 3.26* es evidente que existe una relación mínima, en comparación con la concentración y por debajo incluso del tipo de carbón activado, entre el tiempo de mezclado y el cambio de color. Tal que un mayor tiempo de mezclado incrementa el valor de ΔE hasta un punto en el que disminuye a causa de que el equilibrio de este Factor, requerido en el sistema de adsorción, es rebasado [112], [113]. No obstante, la concentración de carbón activado, tal como lo demostró el análisis estadístico ANOVA, persistió como el Factor de mayor significancia.

Concluyendo, el área superficial y su relación con la concentración de carbón activado utilizado, independientemente del *pzc* y el volumen y tamaño de poros que puedan poseer diferentes tipos de este material, es el valor más importante para su uso como agente decolorante en el proceso propuesto. Ya que, como consecuencia de las caracterizaciones del tipo de carbón activado se establece que, sin importar la tendencia predominante del comportamiento polar existirán siempre interacciones tanto catiónicas como aniónicas. Por lo que la adherencia superficial entre una molécula y otra se efectuará sin importar esta propiedad. De igual forma, que el tamaño y volumen de poro no reflejarán un cambio importante de color debido a que, a pesar de la superficie interna en la estructura de la partícula, la estructura superficial externa y su variación con relación a la cantidad de material utilizada, tendrá prioridad en la interacción con el adsorbato para su retención.

Por su parte, el tiempo de mezclado, pudiera ser el Factor con menor relevancia estadística sobre el cambio de color de las películas PET a causa de dos posibles escenarios:

1. El intervalo de tiempo de mezclado entre los Niveles de este Factor, utilizados para el diseño de experimental, sean demasiado cortos que no se logre percibir una diferencia entre la influencia de un Nivel y otro.
2. La interacción carbón activado-colorante ocurre de manera inmediata al interactuar en el medio mediante enlaces débiles por lo que los parámetros de tiempo de cada Nivel sean demasiado prolongados.

Es probable que, tomando en cuenta estos escenarios, sea viable evaluar el Factor pertinente al tiempo para conocer el equilibrio en el sistema que indique el tiempo óptimo al que el carbón activado tuvo mejor rendimiento como agente decolorante en un medio polimérico de baja viscosidad, tal como el medio disuelto contemplado para los ensayos.

3.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Respecto la prueba de Termogravimetría, se realizaron las comparaciones primeramente entre las muestras R-PET-T y R-PET-V, y posteriormente entre muestras recuperadas de las corridas experimentales. Haciendo referencia al análisis de las muestras de R-PET-T y el R-PET-V (*Figura 3.27*), no se identificó un cambio notable entre la estabilidad térmica de éstas. Ambas muestras de referencia poseen estabilidad térmica ≈ 350 °C y la pendiente se pronuncia a partir de este valor de temperatura (*Figura 3.27a*). Sin embargo, existe ligeramente una mayor resistencia térmica del R-PET-V atribuida al colorante adicionado (*Figura 3.27b*) pues el R-PET-T alcanzó su descomposición máxima entre los 440 °C y el R-PET-V alrededor de los 446 °C. Al interaccionar de forma intermolecular con la cadena polimérica, las moléculas dispersas dificultan su movilidad haciéndolas más rígidas, lo que se traduce en este aumento [48], [114]. El cambio, probablemente sea ligero a causa de una baja concentración de este aditivo.

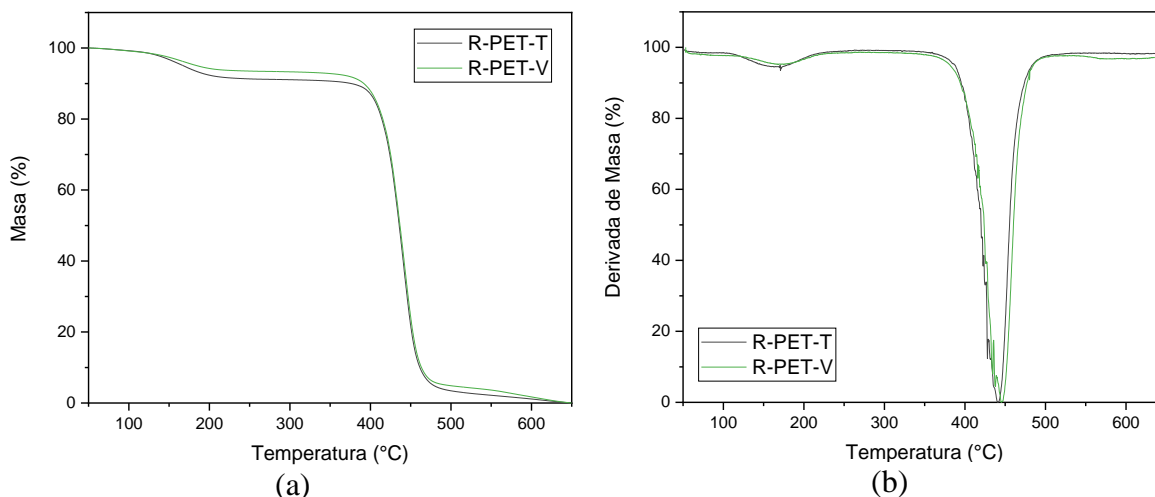
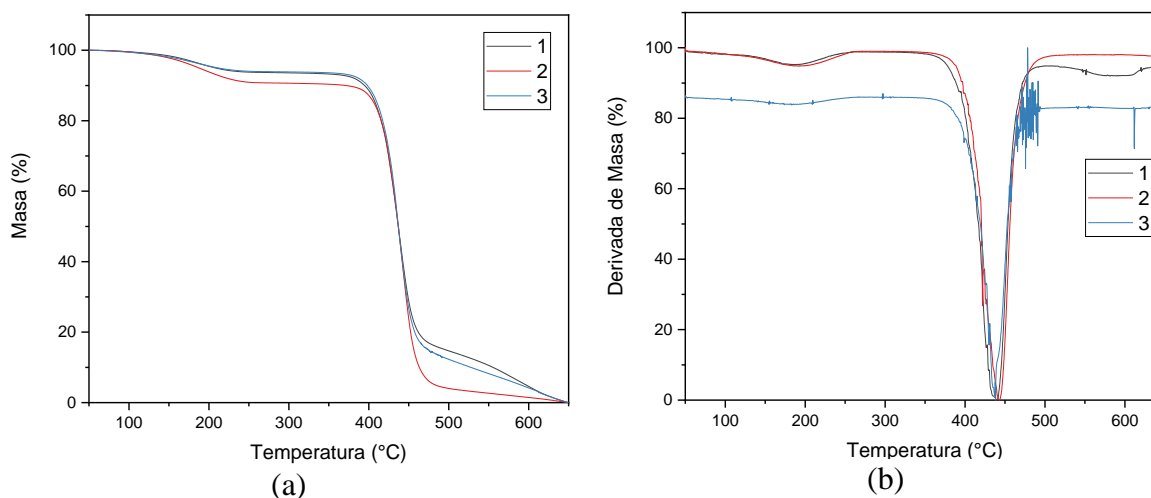


Figura 3.27. Análisis termogravimétrico de muestras de referencia: (a) pérdida de masa; (b) primera derivada.

También es importante resaltar, la presencia del fenol que se exhibe cerca de los 180 °C apreciándose una curva que indica el contenido de esta sustancia en las muestras. Dicha sustancia, relativa a la presencia de compuestos fenólicos, se presenta como consecuencia de su absorción al polímero durante la recristalización de las películas PET y éstos tienen una influencia importante sobre el grado de cristalización del polímero [115]. El mismo comportamiento es observado en todas las muestras, tanto de referencia como las extraídas de los ensayos (*Figura 3.28*). Los resultados de este análisis no representan indicios de degradación, sino de interacción intermolecular. Por lo tanto, es viable aseverar que el proceso de decoloración respecto a la cantidad de masa de PET o carbón activado no promueve su degradación por hidrólisis con fenol.



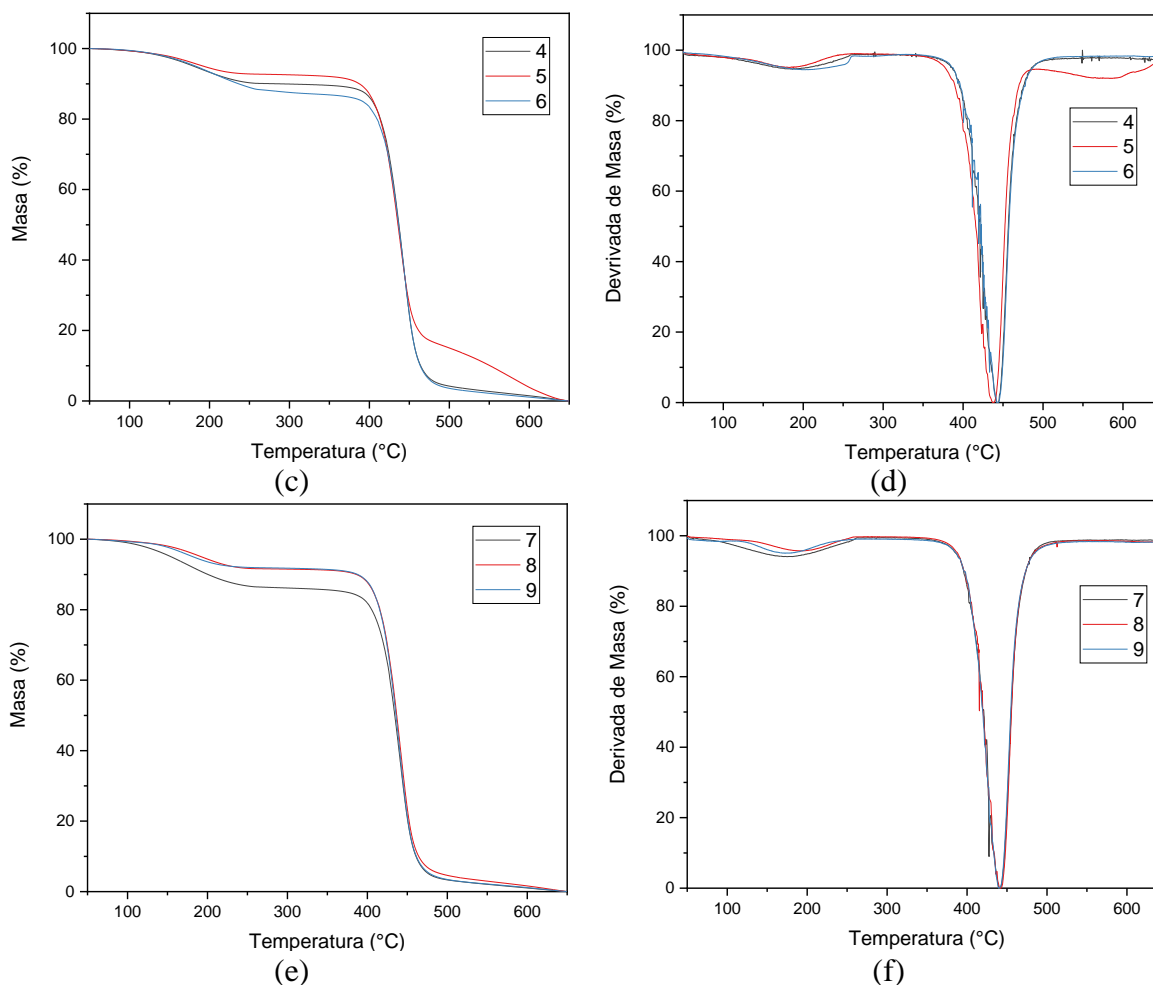


Figura 3.28. Análisis termogravimétrico de las muestras de los ensayos del diseño Taguchi: (a), (c) y (e) Pérdida de masa; (b), (d) y (f) Primera derivada.

La *Figura 3.28*, manifiesta que, bajo las diferentes condiciones de tipo y concentración de carbón activado como también de tiempo de mezclado, no existió un cambio significativo en el comportamiento a la exposición térmica del PET. Esto, ya que existió mínima diferencia entre la tasa a la que la masa se pierde conforme incrementa la temperatura, y también respecto a la temperatura a la que ocurre la pérdida de ésta. Para todos los ensayos, el comportamiento térmico se dirigió a una pérdida abrupta de masa a partir de los 350 °C alcanzado su máxima entre los 437 y 444 °C exhibiendo similitudes con lo analizado para las muestras de referencia.

La diferencia estrecha entre una muestra y otra podría corresponder al efecto del fenol absorbido por las películas PET o bien a los residuos de carbón activado desprendidos del proceso de filtración. Como es notable en las *Figuras 3.28a*, *3.28c* y *3.28e*, las muestras de las corridas con mayor contenido fenólico fueron las que tendieron, ligeramente, a una mayor resistencia térmica

(Figuras 3.28b, 3.28d y 3.28f). Lo que podría señalar la influencia sobre la resistencia térmica de las interacciones intermoleculares entre un compuesto agregado como aditivo y el polímero. En este mismo sentido, al realizar un análisis comparativo entre la resistencia térmica y el valor de ΔE en cada ensayo, para exponer la influencia del colorante sobre esta propiedad, no se encontró una relación proporcional para dicho efecto. Posiblemente debido a la influencia misma del solvente [116], [117]. En cuanto a la presencia residual de carbón activado, parece no existir correlación con respecto a la resistencia térmica o incluso al cambio de color en cada muestra pertinente a los ensayos.

Por otra parte, estudios al carbón activado recuperado del proceso de filtración del ensayo 6, condiciones de ensayo denominadas como óptimas respecto al cambio de color una vez evaluado el diseño estadístico (Figura 3.23), ayuda a comprender que compuestos fueron adheridos a su superficie. Entre estos compuestos se encuentran identificados fenoles [116], [117], con pérdidas de masa en temperaturas cercanas a los 180 °C, como también cadenas poliméricas de PET aparentemente de diferentes pesos moleculares, menores a los de las películas decoloradas (Figura 3.29a). Siendo esto último, confirmado en la Figura 3.29b, ya que existe una pérdida de masa cerca de los 424 °C a la cual se adjudica su presencia a cadenas poliméricas de PET de bajo peso molecular o inclusive a oligómeros del mismo polímero [118], [119]. Lo anterior, indica que potencialmente existiría un incremento en el M_w promedio de las películas polímero resultado de los ensayos.

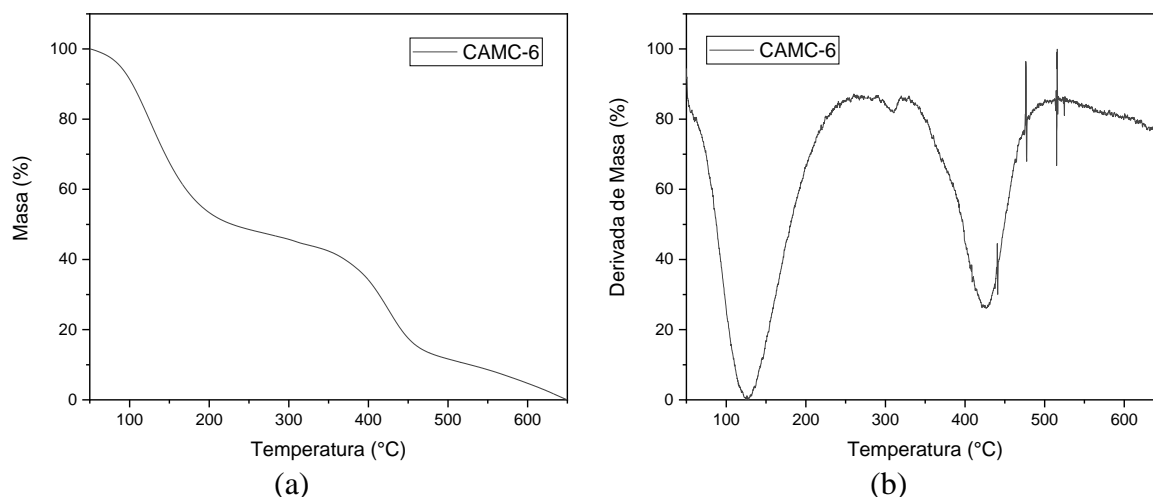


Figura 3.29. Análisis termogravimétrico de la muestra de carbón activado pertinente al ensayo 6 del diseño Taguchi.

Además, existe una curva que se encuentra por los 310 °C. Se sugiere que esta curva podría estar relacionada con la adsorción de algún colorante. Se descartaron las ftalocianinas ya que

poseen una estabilidad térmica en un intervalo de 450 a 470 °C [48], y a su posible relación con la señal que se exhibe en la *Figura 3.29b*. Que probablemente se atribuya a la presencia del colorante orgánico *CI Solvent Green 5* con descomposición térmica a temperaturas similares [120]. Por consecuencia, la curva a esta temperatura, contrario a lo que sugiere el estudio de XPS, estaría indicando la presencia del *CI Solvent 28*, debido a que la temperatura térmica es similar en algunos compuestos de la misma naturaleza [121], [122]. Es importante resaltar nuevamente que sería necesario realizar más estudios para identificar concretamente el tipo de colorante presente.

Para finalizar, haciendo una relación entre las curvas de la película PET resultado del ensayo 6 (*Figura 3.28c*) y la curva del carbón activado recuperado por filtración de ese mismo ensayo (*Figura 3.29*) es factible concluir que no solo existen las interacciones intermoleculares entre el colorante y el carbón activado, sino que también interviene el polímero. Los enlaces ésteres en la estructura química del PET, conformados por un átomo central de carbono unido por medio de un doble enlace a un átomo de oxígeno unido a un grupo radical alquilo y otro oxidado por los laterales, se unen mediante enlaces débiles a los grupos carbonilos y carboxílicos en la superficie del carbón activado. Es más viable que cadenas cortas sean atraídas, debido a que poseen mayor movilidad y capacidad para fluir.

En la *Figura 3.30*, se presenta el esquema de interacción tanto de los grupos funcionales en la superficie del carbón activado como el de los posibles colorantes detectados, así como con las cadenas poliméricas del PET. De tal manera que, los hidrógenos en la superficie formarían puentes de hidrógeno con los oxígenos de la otra molécula y por su parte los átomos de carbono y oxígeno formarían fuerzas de van der Waals.

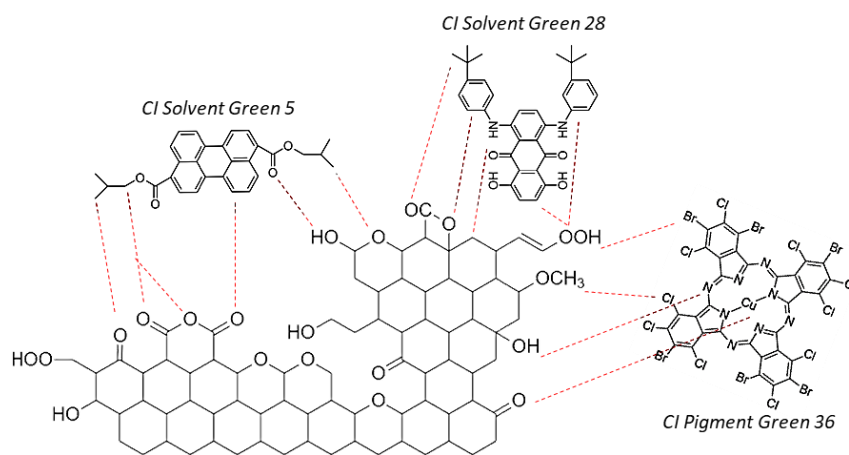


Figura 3.30. Interacciones intermoleculares entre el carbón activado y los colorantes.

CONCLUSIONES

Se demostró el mecanismo de acción durante el proceso de adsorción, mediante el uso de diferentes carbones activados, de colorantes que otorgan una cromaticidad verde a los envases PET de bebidas carbonatadas. En este el análisis estadístico prioriza la concentración (área superficial) del agente decolorante sobre las cualidades que definen su tipo, como el tamaño de partícula, su *pzc* y el volumen de poros y sus tamaños. De igual forma, sobre el tiempo de mezclado, que resultó el Factor que en menor proporción contribuye a este cambio de color para el diseño Taguchi construido.

El diseño, análisis y evaluación de los resultados obtenidos en las diferentes pruebas a las que fueron sometidos los materiales involucrados en el diseño ortogonal tipo Taguchi, permitieron concluir, científicamente, que:

- El resultado experimental centra su importancia en la cantidad de interacciones existentes mediante fuerzas intermoleculares, independientemente de la tendencia indicada por su comportamiento polar en el medio de disolución. A la par de que estas interacciones, o se presenten de forma inmediata sin importar su el tiempo de contacto con el agente decolorante o el diseño de los experimentos no permitió estudiar el tiempo suficiente estas interacciones a bajo diferentes condiciones.
- Resulta importante la relación entre el área superficial, volumen y tamaño de poro, *pzc* y la concentración de carbón activado utilizada, ya que definen la cantidad de sitios activos disponible para que una molécula pueda ser adherida y que tan viable es una interacción de acuerdo con la naturaleza polar de los grupos funcionales en la misma superficie.
- El tamaño de partícula de los carbones activados se relaciona con el tipo de tratamiento de activación suministrado, como de la fuente orgánica a partir de la cual éste sea obtenido.
- De acuerdo con las longitudes de onda absorbidas en el intervalo que comprende el espectro UV-Vis, es posible definir la naturaleza orgánica de los colorantes y asemejarlas a las longitudes absorbidas por los colorantes comerciales más utilizados.
- Los colorantes inmersos en los envases E-PET-V tienen mayor similitud en estructura a colorantes clasificados como tintes orgánicos. Debido a que, dependiendo el espectro emitido por la excitación superficial de los elementos, según su energía de enlace en el compuesto en que se encuentran, se detectaron presuntamente los compuestos, *CI Solvent*

Green 5 y *CI Solvent Green 28*, pertinentes al grupo de los perilenos y antraquinonas, respectivamente.

- No se detectó una relación directa entre la cantidad de colorante removido, según el cambio de color, de las películas recuperadas de los ensayos con la resistencia térmica del polímero en la prueba TGA como se esperaba. No obstante, es posible sean requeridas pruebas de mayor precisión para definir esta relación.
- El carbón activado parece adsorber cadenas poliméricas de bajo peso molecular lo que podría tener una afectación sobre el M_w del PET y otras propiedades que dependen de esta variable.

Tecnológicamente, los resultados del experimento favorecieron la conclusión de cuestiones a considerar para el futuro desarrollo y escalamiento de los trabajos relacionados:

- Las propiedades que inherentemente definen a cada tipo de carbón activado (tamaño de partícula, volumen de poros y pzc) utilizado durante la etapa experimental no representan, estadísticamente, significancia sobre el cambio de color en las películas R-PET-V. La condición experimental, denominada Factor en el diseño Taguchi, más importante y que estadísticamente es la que su efecto tiene mayor significancia, es la concentración de carbón activado (área superficial). Por lo que, es necesario hacer una relación de las propiedades entre cada tipo de carbón utilizado y como estas varían según la concentración (volumen o masa) determinada.
- Es factible el uso de carbón activado como agente decolorante para la remoción de moléculas que brindan color verde al PET en estado disuelto.
- Carbones activados de pzc neutro resultan convenientes cuando se pretende remover una sustancia compuesta de moléculas cuya naturaleza y composición es desconocida, sobre aquellos carbones activados con comportamientos más definidos entre catiónicos o aniónicos.
- Existe una influencia del solvente en el cambio de color en la fase disuelta de las muestras E-PET-V causada por la atracción polar entre las cadenas poliméricas del PET y el solvente utilizado. Aunado a la absorción de estas moléculas en el medio durante la recristalización que impide y dificulta su remoción una vez solidificado el polímero.

- La influencia del solvente conlleva alteraciones en el color de las películas lo que impide exactitud en las mediciones cromáticas en las pruebas de colorimetría efectuadas. Sobre todo, para películas transparentes. Lo anterior, dificultó la medición de la diferencia de color de verde a blanco esperada.
- Implementando una técnica de remoción de colorantes en fase disuelta mediante el uso de carbón activado como agente decolorante, es posible que el reciclaje secundario de las películas PET se vea favorecido. Siempre y cuando, la eliminación de solvente residual sea efectiva, de lo contrario, seguramente éste tendrá una influencia sobre las propiedades del polímero al ser sometido a cambios elevados de temperatura.

PERSPECTIVAS

- Para una mejor precisión en la obtención de resultados, es necesario llevar a cabo pruebas en estados de disolución definiendo otros parámetros como Factores y Niveles. Como también, evaluar el rendimiento en diferentes intervalos de concentración de carbón activado para determinar los parámetros óptimos de uso de este agente decolorante.
- Elaborar diseños experimentales que contemplen la adición de carbón activado durante el procesamiento en fundido del PET y comparar su rendimiento con el de la fase disuelta. Esto, para demostrar que, durante la fase fundida, más viscosa que la fase disuelta, es viable el uso de carbón activado para la remoción de color, lo que conlleva el desarrollo tecnológico de técnicas y proceso que faciliten la separación de las componentes para obtener un rendimiento medible.
- Evaluar la inclusión y modificación del uso de carbón activado en las técnicas convencionales para el reciclaje mecánico del PET.
- Efectuar mediciones al M_w , para conocer la afectación de la adsorción de cadenas poliméricas cortas que se suscita durante el proceso de decoloración y como influiría en las propiedades térmicas del material. Para lo que sería necesario también realizar análisis de Calorimetría de Barrido Diferencias (DSC, por sus siglas en inglés), para conocer cómo se comportan las fases térmicas del PET con relación al grado de decoloración resultante del proceso propuesto.

REFERENCIAS

- [1] F. Welle, "Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, no. 11, pp. 865–875, 2011.
- [2] SEMARNAT, "Informe de Situación de Medio Ambiente en México," p. 44, 2016.
- [3] ECOCE, "Cifras y Estadísticas," 2017. [Online]. Available: <http://ecoce.mx/cifras.php>.
- [4] J. Enríquez and J. Guillén, "EFECTO DE INCORPORAR AGENTES QUÍMICOS EN EL CAMBIO DE COLOR DE ENVASES PET VERDES EXTRUIDOS," Tesis de maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., 2013.
- [5] M. Gupta, S. A. Bandi, S. Mehta, and D. A. Schiraldi, "Decolorization of colored poly(ethylene terephthalate) bottle flakes using hydrogen peroxide," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, no. 5, pp. 3212–3220, 2008.
- [6] L. Incarnato, P. Scarfato, L. Di Maio, and D. Acierno, "Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion," *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, no. 18, pp. 6825–6831, 2000.
- [7] C. Cerbu and I. Curtu, "Mechanical characterization of the glass fibres/rubber/resin composite material," *Mater. Plast.*, vol. 48, no. 1, pp. 93–97, 2011.
- [8] R. A. Charvat, *Coloring Of Plastics*, 2nd ed. Cleveland: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [9] R. M. Christie, "Pigments, dyes and fluorescent brightening agents for plastics: An overview," *Polym. Int.*, vol. 34, no. 4, pp. 351–361, 1994.
- [10] M. Arslan and M. Yiğitoğlu, "Adsorption behavior of Congo red from an aqueous solution on 4-vinyl pyridine grafted poly(ethylene terephthalate) fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, no. 5, pp. 2846–2853, 2008.
- [11] X. FEI, D. Hinks, and H. S. Freeman, "Decolorization of Dyed Polyester Fabrics using Sodium Formaldehyde Sulfoxylate," 2015.
- [12] H. Zhang *et al.*, "A novel modification of poly(ethylene terephthalate) fiber using anthraquinone-2-sulfonate for accelerating azo dyes and nitroaromatics removal," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 132, pp. 323–329, 2014.
- [13] C. Suwanchawalit, P. Chanhom, P. Sriprang, and S. Wongnawa, "A Ag-Doped TiO₂ Photocatalyst for Dye Decolorization under UV and Visible Irradiation," *Pure Appl. Chem. Int. Conf.*, vol. 2011, pp. 375–377, 2011.
- [14] E. C. Bernardo, R. Egashira, and J. Kawasaki, "Decolorization of molasses' wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse," *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 9, pp. 1217–1221, 1997.
- [15] S. Kalathil, J. Lee, and M. H. Cho, "Granular activated carbon based microbial fuel cell for simultaneous decolorization of real dye wastewater and electricity generation," *N. Biotechnol.*, vol. 29, no. 1, pp. 32–37, 2011.
- [16] W. Hao, E. Björkman, M. Lilliestråle, and N. Hedin, "Activated Carbons for Water

- Treatment Prepared by Phosphoric Acid Activation of Hydrothermally Treated Beer Waste,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 40, pp. 15389–15397, 2014.
- [17] M. M. Lakdawala and J. M. Lakdawala, “Vigilancia de Rabia Silvestre,” vol. 2, pp. 90–97, 2013.
- [18] K. Santhy and P. Selvapathy, “Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon,” *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 11, pp. 1329–1336, 2006.
- [19] K. P. Singh, D. Mohan, S. Sinha, G. S. Tondon, and D. Gosh, “Color Removal from Wastewater Using Low-Cost Activated Carbon Derived from Agricultural Waste Material,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 9, pp. 1965–1976, 2003.
- [20] M. Ahmedna, W. E. Marshall, and R. M. Rao, “Surface properties of Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products : Preparation , Properties , and Application in Cane Sugar Refining,” *Bioresour. Technol.*, vol. 71, pp. 103–112, 2000.
- [21] H. L. Mudoga, H. Yucel, and N. S. Kincal, “Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 9, pp. 3528–3533, 2008.
- [22] E. S. Hertzog and S. J. Broderick, “Activated Carbon for Sugar Decolorization,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 33, no. 9, pp. 1192–1198, 1941.
- [23] S. K. Verma, S. Ansari, H. Devnani, and S. Saxena, “Sugar decolorization through activated carbon made from agricultural by-product based waste material,” in *2016 IEEE Region 10 Humanitarian Technology Conference (R10-HTC)*, pp. 1–6, 2016.
- [24] B. L. Smith, P. Nayar, and G. Shaw, “United States Patent 7,192,988 B2.”
- [25] S. M. West, “United States Patent 7,214,723 B2.”
- [26] M. Li, Y. Li, J. Lu, X. Li, and Y. Lu, “Decolorization and reusing of PET depolymerization waste liquid by electrochemical method with magnetic nanoelectrodes,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 34, pp. 34531–34539, 2018.
- [27] D. Feldman, “Polymer History,” *Des. Monomers Polym.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–15, 2008.
- [28] A. R. Bunsell, *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*. Woodhead Publishing, 2018.
- [29] F. Pacheco-Torgal, J. Khatib, F. Colangelo, and R. Tuladhar, *Use of Recycled Plastics in Eco-efficient Concrete*. Woodhead Publishing, 2018.
- [30] G. Clinica and C. Zugravu, “Use and safety of pet , package material in contact with beverages,” *Food Technolgy*, vol. 2, no. December 2010, pp. 1–5, 2014.
- [31] D. Cava, E. Giménez, R. Gavara, and J. M. Lagaron, “Comparative Performance and Barrier Properties of Biodegradable Thermoplastics and Nanobiocomposites versus PET for Food Packaging Applications,” *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 22, no. 4, pp. 265–274, 2006.
- [32] D. H. Jeon, K. H. Lee, and H. J. Park, “The effects of irradiation on physicochemical characteristics of PET packaging film,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 71, no. 5, pp. 1059–1064, 2004.
- [33] ECOCE, “ECOCE, 15 AÑOS,” 2017.

- [34] I. A. Ignatyev, W. Thielemans, and B. Vander Beke, "Recycling of Polymers: A Review," *ChemSusChem*, vol. 7, no. 6, pp. 1579–1593, 2014.
- [35] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, "Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review," *Waste Manag.*, vol. 29, no. 10, pp. 2625–2643, 2009.
- [36] W. Camacho and S. Karlsson, "Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multi-extruded recycled PP, HDPE and a blend thereof," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 78, no. 2, pp. 385–391, 2002.
- [37] J. D. Badía, F. Vilaplana, S. Karlsson, and A. Ribes-Greus, "Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate)," *Polym. Test.*, vol. 28, no. 2, pp. 169–175, 2009.
- [38] M. Paci and F. P. La Mantia, "Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 61, no. 3, pp. 417–420, 1998.
- [39] B. Itim and M. Philip, "Effect of multiple extrusions and influence of PP contamination on the thermal characteristics of bottle grade recycled PET," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 117, pp. 84–89, 2015.
- [40] N. Torres, J. J. Robin, and B. Boutevin, "Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding," *Eur. Polym. J.*, vol. 36, no. 10, pp. 2075–2080, 2000.
- [41] R. Assadi, X. Colin, and J. Verdu, "Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion," *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 13, pp. 4403–4412, 2004.
- [42] L. K. Nait-Ali, X. Colin, and A. Bergeret, "Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 2, pp. 236–246, 2011.
- [43] M. J. Palimi, E. Alibakhshi, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, and M. Mahdavian, "Screening the anti-corrosion effect of a hybrid pigment based on zinc acetyl acetonate on the corrosion protection performance of an epoxy-ester polymeric coating," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 82, pp. 261–272, 2018.
- [44] J. Li, W. Wang, L. Zhao, S. Li, L. Yang, and Y. Huang, "In situ synthesis of PBO- α -(amino phthalocyanine copper) composite fiber with excellent UV-resistance and tensile strength," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 48, p. 46870, 2018.
- [45] S. I. Ahmed, R. Shamey, R. M. Christie, and R. R. Mather, "Comparison of the performance of selected powder and masterbatch pigments on mechanical properties of mass coloured polypropylene filaments," *Color. Technol.*, vol. 122, no. 5, pp. 282–288, 2006.
- [46] D. Lee, W. Roger, and I. Tanner, "The impact of blue organic and inorganic pigments on the crystallization and rheological properties of isotactic polypropylene," pp. 75–88, 2010.
- [47] I. F. M. Major, G. M. McNally, A. Clarke, and H. Ross, "Effect of Phthalocyanine Blue Pigment on Mechanical and Thermal Properties of polypropylene copolymers," *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.*, vol. 12, no. 1–2, pp. 91–105, 2008.
- [48] A. Pająk, P. Rybiński, G. Janowska, and A. Kucharska-Jastrząbek, "The thermal properties and the flammability of pigmented elastomeric materials," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol.

- 117, no. 2, pp. 789–798, 2014.
- [49] M. Buccella, A. Dorigato, F. Rizzola, M. Caldara, and L. Fambri, “Effects of the extrusion processes on the rheological, chemical, and coloration properties of a copper phthalocyanine-based masterbatch,” *J. Elastomers Plast.*, vol. 50, no. 4, pp. 295–311, 2018.
- [50] K. Gurudatt, P. De, A. K. Rakshit, and M. K. Bardhan, “Dope-dyed Polyester Fibers from Recycled PET Wastes for Use in Molded Automotive Carpets,” *J. Ind. Text.*, vol. 34, no. 3, pp. 167–179, 2005.
- [51] J. C. Salamone, *Concise Polymeric Materials Encyclopedia*. CRC PRESS, 1999.
- [52] J. E. McIntyre, *Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin.*, 2005.
- [53] S. Thomas, A. V. Rane, K. Kanny, A. VK, and G. Martin, *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*. Oxford: Elsevier, 2019.
- [54] S. Venkatachalam, S. G., J. V., P. R., K. Rao, and A. K., “Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate),” in *Polyester*, vol. i, no. tourism, InTech, p. 13, 2012.
- [55] B. Demirel, A. Yaras, and H. Elcicek, “Crystallizations Behavior of PET Materials,” vol. 13, no. 1, pp. 26–35, 2011.
- [56] S. Alavi, S. Thomas, K. P. Sandeep, and N. Kalarikkal, *Polymers for Packaging Applications*. Toronto: Apple Academic Press, 2015.
- [57] R. Francis, *Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
- [58] F. Awaja and D. Pavel, “Recycling of PET,” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 7, pp. 1453–1477, 2005.
- [59] V. Goodship, *Introduction to plastics recycling*, vol. 2, 2007.
- [60] R. M. Christie, *Colour chemistry*, 2nd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [61] K. Nassau, “Fundamentals of colors science,” in *Color for Science, Art and Technology*, Amsterdam: Elsevier B.V., pp. 3–30, 1998,
- [62] B. Brainard and K. Nassau, “The science of color,” in *Science of Color*, S. K. Shevell, Ed. Oxford: Elsevier Ltd, pp. 192–213, 248–279, 2003.
- [63] K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*. Nueva York: Academic Press, 1978.
- [64] I. N. Christensen, “Developements in Colorants for Plastics,” 2003.
- [65] S. U. Lee, C. Kim, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, “The Origin of the Halogen Effect on the Phthalocyanine Green Pigments,” pp. 1341–1346, 2010.
- [66] G. Poldi and S. Caglio, “Phthalocyanine Identification in Paintings by Reflectance Spectroscopy . A Laboratory and In Situ Study 1,” no. January, pp. 929–935, 2013.
- [67] J. A. Menéndez-Díaz and I. Martín-Guillón, “Types of carbon adsorbents and their production,” in *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, T. J. Bandosz, Ed. Elsevier Ltd, pp. 1–45, 2006.
- [68] Intratec, *Activated Carbon Production from Coconut Shell*. Intratec, 2019.

- [69] D. Knappe, L. Li, P. A. Quinlivan, and T. B. Wagner, “Effects of Activated Carbon Characteristics on Organic Contaminant Removal,” North Carolina State, 2004.
- [70] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*. Boca raton: Taylor and Francis Group, 2005.
- [71] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso, “Characterization of Activated Carbon,” in *Activated Carbon*, Elsevier, pp. 143–365, 2006.
- [72] S. M. Manocha, “Porous carbons,” *Sadhana*, vol. 28, no. 1–2, pp. 335–348, 2003.
- [73] R. K. Roy, *A Primer on the Taguchi Method (Competitive Maniufaacturing Series)*. Nueva Yowk: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [74] M. Ruiz, “Desarrollo de la metodología de Taguchi,” pp. 1–11, 2012.
- [75] R. A. Wysk, B. W. Niebel, P. H. Cohen, and T. W. Simpson, “Manufacturing Processes: Integrated Product and Process Design,” in *Manufacturing Processes: Integrated Product and Process Design*, New York: McGraw Hill, pp. 1–9, 2000.
- [76] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” pp. 309–319, 1938.
- [77] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951.
- [78] Y. Matsui *et al.*, “Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size: Effects of adsorbent and adsorbate characteristics,” *Water Res.*, vol. 85, pp. 95–102, 2015.
- [79] G. Müller, C. . Radke, and J. . Prausnitz, “Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part II. Multisolute systems,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 103, no. 2, pp. 484–492, 1985.
- [80] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M. A. Ferro-García, and C. Moreno-Castilla, “Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 76, no. 12, pp. 1209–1215, 2001.
- [81] J. J. M. Órfão *et al.*, “Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—Influence of pH,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 296, no. 2, pp. 480–489, 2006.
- [82] Beckman Coulter Inc, “LS 13 320 Particle Size Analyzer Manual PN 7222061A:,” 2011.
- [83] K. Ahmida, M. Darmoon, F. Al-tohami, M. Erhayem, and M. Zidan, “Effect of Physical and Chemical Preparation on Characteristics of Activated Carbon from Agriculture Solid Waste and their Potential Application,” in *International Institute of Chemical, Biological & Environmental Engineering June 5-6, 2015 Istanbul (Turkey)*, 2015.
- [84] P. Williams and A. Reed, “Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, no. 2, pp. 144–152, 2006.
- [85] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Marin, “On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques,” *Carbon*

- N. Y., vol. 37, no. 8, pp. 1215–1221, 1999.
- [86] L. Giraldo and J. C. Moreno-Piraján, “Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignocellulosic residues,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 1, pp. 143–151, 2008.
- [87] F. Amaringo and A. Hormaza, “Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes Determination of the point of zero charge and,” *Investig. Agrar. y Ambient.*, vol. 4, pp. 27–36, 2013.
- [88] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, and A. Shamiri, “A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 89, no. 2, pp. 143–151, 2010.
- [89] Royal Society of Chemistry, “Ultraviolet - Visible Spectroscopy (UV).” 2009.
- [90] D. A. S. Vijay Kumar, Sonkawade R G, Yasir Ali, “Study of chemical , optical and structural properties of 120 MeV Ni 11⁺ ions beam irradiated poly (ethylene terephthalate) film,” *Int. J. Appl. Eng. Res. Dindigul*, vol. 2, no. 2, pp. 419–430, 2011.
- [91] S. G. Prasad, A. De, and U. De, “Structural and Optical Investigations of Radiation Damage in Transparent PET Polymer Films,” *Int. J. Spectrosc.*, vol. 2011, pp. 1–7, 2011.
- [92] A. Marzec, Z. Boruszcak, J. Rogowski, and M. Zaborski, “Effects of solar irradiation on the properties of ethylene-norbornene composites containing solvent dyes,” *Polym. Test.*, vol. 62, no. July, pp. 392–401, 2017.
- [93] J. Lee *et al.*, “Electrochemical and Optical Characterization of Cobalt, Copper and Zinc Phthalocyanine Complexes,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 6, pp. 4338–4341, 2013.
- [94] E. Ç. Kaya, M. Durmus, E. Yanmaz, and H. Kantekin, “Synthesis and spectral and thermal characterization of new metal-free and metallophthalocyanines: investigation of their photophysical, photochemical, and thin film properties,” *TURKISH J. Chem.*, vol. 38, no. 6, pp. 1118–1134, 2014.
- [95] W. Gao, X. Ma, Y. Liu, Z. Wang, and Y. Zhu, “Effect of calcium carbonate on PET physical properties and thermal stability,” *Powder Technol.*, vol. 244, pp. 45–51, Aug. 2013.
- [96] W. L. Edwards, R. J. Schiavone, C. S. Nichols, and T. C. Moore, “United States Patent No. 6710158B2,” 2004.
- [97] J. Schneider *et al.*, “Silicon Oxide Barrier Coatings Deposited on Polymer Materials for Applications in Food Packaging Industry,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, no. S1, pp. S700–S704, 2009.
- [98] M. Nakaya, K. Kodama, S. Yasuhara, and A. Hotta, “Novel Gas Barrier SiOC Coating to PET Bottles through a Hot Wire CVD Method,” *J. Polym.*, vol. 2016, pp. 1–7, 2016.
- [99] M. Nakaya, K. Motomura, T. Maeda, and A. Hotta, “Gas and flavor barrier thin film coating to plastic closures,” *Q. Phys. Rev.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–17, 2018.
- [100] A. Doren, M. J. Genet, and P. G. Rouxhet, “Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 3, no. 4, pp. 337–341, 1994.
- [101] M. Ni and B. D. Ratner, “Differentiating calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques-an XPS and TOF-SIMS study,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 40, no. 10, pp. 1356–

1361, 2008.

- [102] D. La Zara *et al.*, “Sub-nanoscale Surface Engineering of TiO₂ Nanoparticles by Molecular Layer Deposition of Poly(ethylene terephthalate) for Suppressing Photoactivity and Enhancing Dispersibility,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 6737–6748, 2020.
- [103] T. Roychowdhury, S. Bahr, P. Dietrich, M. Meyer, A. Thißen, and M. R. Linford, “Calcite (CaCO₃), by near-ambient pressure XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 26, no. 1, p. 014025, 2019.
- [104] A. U. Alam, M. M. R. Howlader, and M. J. Deen, “Oxygen Plasma and Humidity Dependent Surface Analysis of Silicon, Silicon Dioxide and Glass for Direct Wafer Bonding,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 12, pp. P515–P523, 2013.
- [105] T. G. Avval *et al.*, “Polyethylene terephthalate by near-ambient pressure XPS,” *Surf. Sci. Spectra*, vol. 27, no. 1, p. 014006, 2020.
- [106] J. A. Gardella, S. A. Ferguson, and R. L. Chin, “ $\pi^* \leftarrow \pi$ Shakeup Satellites for the Analysis of Structure and Bonding in Aromatic Polymers by X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 40, no. 2, pp. 224–232, 1986.
- [107] C. Contini *et al.*, “Storage Stability of an Antioxidant Active Packaging Coated with Citrus Extract Following a Plasma Jet Pretreatment,” *Food Bioprocess Technol.*, vol. 7, no. 8, pp. 2228–2240, 2014.
- [108] U. Beker, B. Ganbold, H. Dertli, and D. D. Gülbayir, “Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 2, pp. 235–240, 2010.
- [109] P. Khare and A. Kumar, “Removal of phenol from aqueous solution using carbonized Terminalia chebula-activated carbon: process parametric optimization using conventional method and Taguchi’s experimental design, adsorption kinetic, equilibrium and thermodynamic study,” *Appl. Water Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 317–326, 2012.
- [110] S. B. Yamaki, M. G. de Oliveira, and T. D. Z. Atvars, “The effect of dye-polymer interactions on the kinetics of the isomerization of 4-dimethylaminoazobenzene and mercury dithizonate,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 15, no. 2, pp. 253–261, 2004.
- [111] F. Würthner, G. Archetti, R. Schmidt, and H.-G. Kuball, “Solvent Effect on Color, Band Shape, and Charge-Density Distribution for Merocyanine Dyes Close to the Cyanine Limit,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 24, pp. 4529–4532, 2008.
- [112] N. A. Rashidi, S. Yusup, and L. H. Loong, “Kinetic studies on carbon dioxide capture using activated carbon,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 35, pp. 361–366, 2013.
- [113] B. Belhamdi, Z. Merzougui, M. Trari, and A. Addoun, “A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones),” *J. Appl. Res. Technol.*, vol. 14, no. 5, pp. 354–366, 2016.
- [114] E. H. El-Gendy and I. A. El-Shanshoury, “Thermal stability of radiation-grafted and dyed poly(ethylene terephthalate) fabric,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 2, pp. 1007–1020, 2006.
- [115] D. T. W. Toolan *et al.*, “Insights into the Influence of Solvent Polarity on the Crystallization of Poly(ethylene oxide) Spin-Coated Thin Films via in Situ Grazing Incidence Wide-Angle

- X-ray Scattering,” *Macromolecules*, vol. 49, no. 12, pp. 4579–4586, 2016.
- [116] E. Lorenc-Grabowska, M. A. Diez, and G. Gryglewicz, “Influence of pore size distribution on the adsorption of phenol on PET-based activated carbons,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 469, pp. 205–212, 2016.
- [117] B. S. Schueller and R. T. Yang, “Ultrasound Enhanced Adsorption and Desorption of Phenol on Activated Carbon and Polymeric Resin,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 22, pp. 4912–4918, 2001.
- [118] D. Chamovska and A. Porjazoska Kujundziski, “Adsorption of polyacrylamide on activated carbon,” *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 51, no. 4, pp. 521–526, 2019.
- [119] M. Wiśniewska *et al.*, “Adsorption of poly(acrylic acid) on the surface of microporous activated carbon obtained from cherry stones,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 514, pp. 137–145, 2017.
- [120] G. Türkmen, S. Erten-Ela, and S. Icli, “Highly soluble perylene dyes: Synthesis, photophysical and electrochemical characterizations,” *Dye. Pigment.*, vol. 83, no. 3, pp. 297–303, 2009.
- [121] A. S. Mahmoud, A. E. Ghaly, and S. L. Brooks, “Influence of Temperature and pH on the Stability and Colorimetric Measurement of Textile Dyes,” *Am. J. Biochem. Biotechnol.*, vol. 3, no. 1, pp. 33–41, 2007.
- [122] M. Matsui *et al.*, “Solubility and decomposition temperature of 1,4-bis(arylamino)anthraquinone dyes,” *Dye. Pigment.*, vol. 40, no. 1, pp. 21–26, 1999.