



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en MATERIALES POLIMÉRICOS

RECICLADO QUÍMICO DE POLI (ETILEN  
TEREFTALATO) (PET) DE COLOR VERDE POR  
EXTRUSIÓN REACTIVA PARA LA OBTENCIÓN DE  
OLIGÓMEROS

Tesis que presenta

DIANA CELIA SALAZAR SÁNCHEZ

En opción al título de

MAESTRO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, México

2024

## **Declaración de propiedad**

Declaro que la información contenida en las secciones de: Materiales y Métodos, 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 Federal de Protección a 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 se registrarán, en todo caso, por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Firma: \_\_\_\_\_

Nombre: Diana Celia Salazar Sánchez

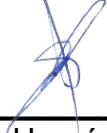
*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.  
POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS*



**RECONOCIMIENTO**

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Diana Celia Salazar Sánchez titulado **Reciclado químico de poli (etilen tereftalato) (PET) de color verde por extrusión reactiva para la obtención de oligómeros** , fue realizado en la Unidad de Materiales, en la línea de investigación de Reciclado y Procesamiento de Materiales, en los laboratorios de Química Macromolecular y del Centro de Innovación Tecnológica del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Juan Valerio Cauich Rodríguez y la codirección del Dr. Javier Guillén Mallette, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



---

Dr. José Luis Hernández-Stefanoni  
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 27 de noviembre de 2024

## **Agradecimientos**

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada no. 1224327 para la realización de este proyecto.

Así como al Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) por la formación académica recibida, la alta calidad de los profesores y la disponibilidad de equipos y reactivos, especialmente agradezco al Laboratorio de Química Macromolecular y al Centro de Innovación Tecnológica.

Extiendo el agradecimiento también para el CINVESTAV, especialmente al departamento de LannBio a cargo de la Dra. Patricia Quintana y al Dr. Daniel Aguilar por las pruebas de DRX; al Dr. William Santiago González y al Dr. Erbin Guillermo Uc Cayetano por las pruebas realizadas en DSC; al Ing. William Cauich por las pruebas de XPS. Así mismo agradezco al CIATEJ y al Dr. Manuel Octavio Ramírez por el préstamo del colorímetro; y a la Dra. Claudia Vásquez de la universidad UNISON, por el préstamo de equipo de Resonancia (RMN-H).

Agradezco ampliamente a mi director el Dr. Juan Valerio Cauich Rodríguez y mi co-director el Dr. Javier Guillén Mallette por su apoyo y asesoría en mi formación y llevarme de la mano en la elaboración de este trabajo. Así como al Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis y el Dr. Víctor Hugo Antolin Ceron, integrantes de mi comité tutorial.

Mi reconocimiento también para la Q. Rossana F. Vargas por su disponibilidad y apoyo en las pruebas de caracterización, así como al Q. Santiago Duarte, ya que ambos siempre se mostraron atentos para ayudarme en la realización de las prácticas experimentales. Adicionalmente agradezco al Dr. Alex Valadez González por el apoyo moral y académico brindado.

Este agradecimiento se extiende para mis padres y mis hermanos; a mis amigas: Dania Gramajo, Rosario Estrada, Diana Rodríguez, Gabriela Alvarado, Aylin Chab; todos han estado presentes a pesar de la distancia y han creído en mis capacidades. A la Lic. Ana Moguel por su acompañamiento moral en la ciudad de Mérida.

A mis compañeros de posgrado por hacer amena mi estancia en el CICY, por sus asesorías y palabras de aliento: al Dr. Juan José Encalada, al M.C. Alexis Sabido, Dra. Fabiola Gutiérrez, Dra. Claudia Vásquez, M.C. Geovanny Ayora, Dr. Carlos Bellaner y Dr. David Cisneros. Y por supuesto a Dios, por permitirme vivir esta retadora experiencia donde no solo aprendí sobre ciencias de polímeros, sino también a reconocer mis debilidades, fortalezas y capacidades.

## **Dedicatoria**

Para mi familia que siempre ha sido mi principal soporte. A las siguientes generaciones interesadas en la conservación de nuestro planeta Tierra.

# Contenido

Resumen .....	i
Abstract .....	ii
Introducción .....	1
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES .....</b>	<b>3</b>
1.1 Poli (etilen tereftalato) (PET) .....	3
1.2 Reciclaje químico .....	4
1.2.1 Diferentes vías de reciclaje químico .....	5
1.2.2 Glicólisis .....	5
1.2.3 Condiciones de reacción glicolítica .....	7
1.3 Características del PET de color .....	9
1.3.1 Naturaleza de los pigmentos y colorantes .....	10
1.3.2 Estabilidad de los colorantes .....	11
1.3.3 Reciclaje de PET de colores .....	13
1.4 Extrusión reactiva .....	15
1.4.1 Partes y funcionamiento de un extrusor .....	15
1.4.2 Extrusión reactiva .....	16
1.4.3 Escalamiento de procesos de glicólisis .....	18
1.5 Justificación .....	19
1.6 Hipótesis .....	19
1.7 Objetivo general .....	19
1.7.1 Objetivos específicos .....	19
<b>CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>20</b>
2.1. Estrategia .....	20
2.2. Materiales .....	21

2.2.1 Colecta y conteo de material posconsumo .....	22
2.2.2 Lavado y molienda de hojuelas.....	23
2.3. Selección de parámetros de extrusión .....	23
2.3.1 Husillo y temperatura.....	23
2.3.2 Relación PET:EG.....	25
2.4. Arreglo experimental de tipo Taguchi.....	26
2.5 Caracterización de la materia prima y productos .....	28
2.5.1 Espectroscopía (FT-IR, Raman, XPS).....	28
2.5.2 Ensayos térmicos de TGA y DSC.....	28
2.5.3 índice de fluidez (MFI) e inicio de flujo .....	29
2.5.4 Difracción de rayos X (DRX).....	29
2.5.5 Resonancia magnética nuclear (RMN-H).....	29
2.5.6 Pérdida de peso por secado .....	30
2.5.7 Número ácido (-COOH) .....	30
2.5.8 Viscosimetría .....	30
2.5.9 Separación de la fracción monomérica.....	31
2.5.10 Colorimetría .....	32
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	33
3.1. Conteo y selección de envases.....	33
3.2. Caracterización de la materia prima .....	34
3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo y Raman.....	34
3.2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	39
3.2.3 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	40
3.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	42
3.2.5 Difracción de Rayos X (DRX).....	43

3.2.6 índice de fluidez (MFI) y viscosimetría.....	44
3.3 Extrusión preliminar con PET transparente.....	45
3.3.1 Evidencia de degradación por MFI.....	46
3.3.2 Separación de oligómeros y análisis espectroscópicos después de la REX preliminar de PET transparente .....	47
3.3.3 Análisis térmicos de TGA y DSC después de la REX preliminar de PET transparente.....	49
3.3.4 Resonancia magnética nuclear (RMN-H).....	52
3.4. Extruidos del diseño experimental Taguchi .....	55
3.4.1 Pérdida de peso por secado .....	56
3.4.2 Determinación de número ácido (-COOH).....	57
3.4.3 Viscosimetría .....	58
3.5. Caracterización de monómero y oligómeros después de la REX.....	60
3.5.1 Cuantificación de monómero .....	60
3.5.2 Espectroscopía FT-IR .....	61
3.5.3 Espectroscopía Raman .....	63
3.5.4 Colorimetría .....	65
3.5.5 Difracción de rayos X (DRX).....	67
3.5.6 Ensayos térmicos DSC y TGA .....	69
3.6 Discusión .....	72
CONCLUSIONES .....	82
Futuros intereses .....	83
Anexo 1. Glicólisis en batch.....	84
Anexo 2. REX bajo condiciones óptimas .....	85
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	86



## Listado de Tablas

<b>Tabla 1.1</b> Condiciones operativas de glicólisis por REX. ....	18
<b>Tabla 2.1.</b> Zonas del extrusor a diferente temperatura. ....	24
<b>Tabla 2.2.</b> Relación EG:PET empleada por otros autores. ....	27
<b>Tabla 2.3.</b> Arreglo estadístico tipo Taguchi con factores y niveles. ....	27
<b>Tabla 2.4.</b> Arreglo ortogonal L9, donde 1, 2 y 3 son los niveles bajo, medio y alto. ....	28
<b>Tabla 3.1.</b> Asignaciones a las bandas del espectro de IR de PET transparente (CC).....	35
<b>Tabla 3.2.</b> Asignación de bandas de absorción de Raman de la muestra CC.....	38
<b>Tabla 3.3.</b> Bandas de absorción de Raman, típicas para un compuesto de ftalocianina. ....	39
<b>Tabla 3.4.</b> Datos del segundo barrido después del enfriamiento.....	42
<b>Tabla 3.5.</b> Índice de fluidez (MFI) y viscosidad intrínseca (VI) para diferentes colores de PET. ....	45
<b>Tabla 3.6.</b> Temperaturas de inicio de flujo de materia prima y CC extruido con diferentes cantidades de EG (g/g PET). ....	46
<b>Tabla 3.7.</b> Asignación de bandas de IR para fracción soluble en agua (BHET). ....	49
<b>Tabla 3.8.</b> Peso molecular, funcionalidad y rendimiento monomérico para extruidos de PET transparente (CC) con diferentes tratamientos. ....	54
<b>Tabla 3.9.</b> Pérdida de peso por secado. ....	56
<b>Tabla 3.10.</b> Número ácido de los diferentes tratamientos de PET transparente (CC), verde medio (SQ), y verde intenso (PL). ....	58
<b>Tabla 3.11.</b> Viscosidad intrínseca (VI) antes y después del tratamiento de glicólisis por REX. ...	59
<b>Tabla 3.12.</b> Rendimiento de fracción monomérica. ....	60
<b>Tabla 3.13.</b> Medición de color por CIELAB para materia prima y fracciones oligoméricas. ....	66
<b>Tabla 3.14.</b> Rendimiento de monómero a partir de glicólisis tipo batch de botella (SQ) con 1.5% de catalizador AcZn y diferentes cantidades de glicol. ....	75

## Listado de Figuras

Figura 1. Diferentes embalajes de PET de grado alimenticio y para productos no alimenticios (exótico). Ambos se definen bajo la clasificación 1 del reciclaje y se señalan como “PET” o como “PETE”.....	2
Figura 1.1. Estructura química del PET con “n” unidades repetitivas.....	3
Figura 1.2. Carbonilos de éster del PET reactivos hacia reacciones de adición nucleofílica. ....	4
Figura 1.3. Reacción de glicólisis con etilenglicol como agente despolimerizante.....	6
Figura 1.4. Mecanismo de reacción de una glicólisis catalizada de PET.....	9
Figura 1.5. Grupos cromóforos a la derecha y grupos auxóchromos a la izquierda. ....	11
Figura 1.6. Colorantes verdes comerciales para PET.....	12
Figura 1.7. Partes que constituyen un extrusor (imagen de Sánchez, 2024).....	15
Figura 2.1. Diagrama de flujo de la metodología empleada. ....	21
Figura 2.2. Marcas seleccionadas para este estudio: Coca-cola (CC), Squirt (SQ) y Pinol (PL). .	22
Figura 2.3. a) Extrusor Plasti-corder PLE 330, b) monohusillo y c) husillo doble cónico. ....	23
Figura 2.4. Esquema de extrusor doble husillo cónico. ....	25
Figura 2.5. a) Método de lavado y filtrado con agua fría y caliente; b) Fracción oligomérica insoluble en agua; c) Fracción monomérica soluble en agua caliente; d) fracción monomérica concentrada; e) cristales de monómero seco. ....	32
Figura 3.1. Porcentaje de envases PET verdes y transparentes, contabilizados en anaqueles de supermercado y en recolecta. ....	33
Figura 3.2. Espectro de IR de botella PET transparente (CC) que muestra las señales características del PET. ....	34
Figura 3.3. Espectros normalizados de FT-IR de botellas de PET transparente, verde claro y verde intenso, que muestran el mismo espectro característico del PET. ....	35
Figura 3.4. Espectro normalizado de FT-IR ampliado en la región 1500-500 $\text{cm}^{-1}$ que denota la ausencia de señales de ftalocianina en PET transparente y verde: estructura molecular del complejo (1165-1068 $\text{cm}^{-1}$ ), ión metálico (941 $\text{cm}^{-1}$ ), C=N de anillo bencénico (1464 $\text{cm}^{-1}$ ). ....	36
Figura 3.5. Espectros normalizados de Raman; el envase CC señala las bandas características del PET en líneas punteadas y difieren de las señales del colorante (franja gris) correspondientes a los espectros de envases verdes. ....	37

Figura 3.6. A la izquierda, espectro Raman reportado por De Faria y Puglieri (2016) donde se compara b1) pigmento verde, b2) pigmento azul y b3) ftalocianina de cobre (II); a la derecha, estructura química del colorante ftalocianina de cobre clorada. ....	39
Figura 3.7. Espectro de XPS para los diferentes colores de botella PET.....	40
Figura 3.8. Termograma de DSC de envases de PET de diferentes colores. ....	41
Figura 3.9. Termogramas de TGA, pérdida de masa (arriba) y derivada (abajo) de PET incoloro, verde claro y verde intenso.....	43
Figura 3.10. Difractogramas normalizados de PET transparente, verde claro y verde intenso. ....	44
Figura 3.11. Ángulos de contacto menor a 90° entre etilenglicol y hojuelas de diferente color. ..	45
Figura 3.12. Producto extruido y enfriado de PET incoloro (CC) con diferentes cantidades de glicol: a) 0.0 EG, b) 0.1 EG, c) 0.25 EG, d) 0.3 EG.....	46
Figura 3.13. Espectro normalizado FT-IR de PET (CC) sin tratar y sus fracciones soluble e insolubles en agua, después de REX (tratamiento 0.5 EG/0.0%AcZn). ....	47
Figura 3.14. Arriba se muestran los termogramas de TGA para PET transparente (CC) y sus diferentes oligómeros derivados de REX. Abajo se muestran sus curvas derivadas. Ambas exhiben que los productos oligoméricos poseen menor estabilidad térmica al descomponerse en dos etapas. ....	50
Figura 3.15. Termogramas de DSC de monómero (fracción soluble en agua), oligómeros y PET CC sin tratamiento.....	51
Figura 3.16. Espectro de resonancia magnética de protón del monómero extraído de PET transparente (CC). ....	52
Figura 3.17. Espectro de resonancia magnética de protón de la fracción oligomérica del extruido (0.5EG/0%AcZn) de PET transparente (CC).....	53
Figura 3.18. Ejemplo ilustrativo del sólido que entra y sale. ....	55
Figura 3.19. Resultados de pérdida de peso por secado donde se observa más material volátil a partir del uso de catalizador AcZn. ....	57
Figura 3.20. Cuantificación del número ácido donde los valores más altos derivan del uso de catalizador y en menor medida del color del PET. ....	58
Figura 3.21. Resultados de viscosimetría donde los menores pesos moleculares surgen del uso de EG en cantidad de 0.6 (g/g).....	59

Figura 3.22. Efecto de contribución de los tres diferentes factores que afectan la obtención de monómero.....	61
Figura 3.23. Espectros normalizados FT-IR de fracciones monoméricas derivados de envases de diferente color, los cuales muestran similitudes entre sí. ....	62
Figura 3.24. Espectros normalizados de FT-IR de botellas PET y su comparación con oligómeros y monómeros derivados de la glicólisis por REX: a) Derivados de PET transparente, b) derivados de PET verde claro, c) derivados de PET verde intenso. ....	63
Figura 3.25. Espectros Raman de los polímeros, oligómeros y monómeros después de la glicólisis: a) PET transparente (CC), b) PET verde claro (SQ) y c) PET verde intenso (PL). ....	64
Figura 3.26. Comparación visual de PET en polvo sin tratamiento y sus productos glicolisados por REX a diferentes condiciones, separados en fracciones oligomérica y monomérica. ....	66
Figura 3.27. Espacio de color CIELAB; la aproximación de los parámetros $a^*$ y $b^*$ hacia el 0, sugieren una baja saturación del color verde original, es decir, una coloración grisácea. ....	67
Figura 3.28. Espectros normalizados de DRX para las fracciones monoméricas de tres diferentes colores de botella PET: Transparente (CC), verde medio (SQ) y verde intenso (PL). ....	68
Figura 3.29. Oligómeros de diferentes colores de envases PET con picos más definidos y su comparación con PET sin tratamiento, donde predomina la región amorfa. ....	68
Figura 3.30. Termogramas de DSC para las tres diferentes muestras de envase sin tratar y sus fracciones oligoméricas y monoméricas que muestran menores puntos de fusión. ....	70
Figura 3.31. Termogramas de TGA para PET de diferentes colores y sus oligómeros, los cuales poseen una estabilidad térmica ligeramente menor.....	71
Figura 3.32. Posibles compuestos colorantes en el PET, presentes en el sistema glicolítico, donde la ftalocianina es más probable, de acuerdo al espectro Raman del PET verde.....	72
Figura 3.33. Esquema de degradación térmica del PET. ....	73
Figura 3.34. Esquema de degradación hidrolítica del PET. ....	73
Figura 3.35. Posible formación de puentes de hidrogeno entre grupos hidroxilo y aminos. Arriba, amina secundaria formando puentes de hidrógeno entre sí como donador y aceptor de hidrógeno; abajo, interacciones con grupos hidroxilo de agua y etilenglicol. ....	74
Figura 3.36. Difusión molecular del glicol (motas naranja) en el extrusor, donde altas concentraciones del gas fluyen rápidamente hacia el exterior. ....	76

Figura 3.37. Las flechas punteadas indican la preferencia del glicol por reaccionar con zonas aleatorias a la cadena polimérica, mientras que las flechas de los extremos muestran la preferencia por reaccionar al final de la cadena, como una escisión específica. .... 78

Figura 3.38. Representación de cadenas de PET en esquema de ovillo (estado fundido), donde el catalizador catiónico favorece la formación de complejos al final de las cadenas, mientras EG no muestra una distinción particular. .... 79

Figura A.1. a) Sistema de glicólisis batch; b) monómero filtrado con agua fría; c) monómero filtrado con agua caliente. .... 84

Figura A.2. Extrusor modular de 6 zonas con relación L/D = 40 utilizado para optimizar la glicólisis por REX..... 85

## Resumen

En aras de promover la economía circular, se estudió el reciclaje químico de poli(etilen tereftalato) (PET) usando la técnica de extrusión reactiva (REX), mediante una reacción de glicólisis con etilenglicol (EG) y catalizador de acetato de zinc (AcZn). Se recolectaron botellas PET de posconsumo en la ciudad de Mérida, Yucatán, donde el 94.4% fueron incoloras y 5.6% de color verde. Éstas se caracterizaron por técnicas de FT-IR, Raman, MFI, DSC, TGA y DRX.

Se hicieron pruebas preliminares y un diseño experimental de tipo Taguchi de tres factores con tres niveles para evaluar el peso molecular (viscosimetría), pérdida de peso por secado, número ácido y rendimiento de monómero. Los tres factores con tres niveles incluyeron “Color” = transparente, verde medio, verde intenso; “etilenglicol” = 0.3, 0.6 y 0.9 g/g PET; “AcZn” = 0.00%, 0.75% y 1.50% (g/g PET). Para caracterizar los monómeros y oligómeros, se usaron técnicas de H-RMN, DSC, TGA, FT-IR, Raman y DRX, así como ensayos de colorimetría.

Se encontró que el factor que más contribuyó a la despolimerización fue la concentración de glicol en cantidad de 0.6 g y que actúa mediante reacciones aleatorias, mientras que el catalizador tuvo mayor efecto significativo en la obtención del monómero, donde una concentración de 1.5% en peso favorece las escisiones específicas, al final de la cadena. Se reporta la obtención de monómero incluso sin catalizador. Y se observó que el colorante verde no sufrió modificaciones importantes ni afectó a la despolimerización o a la obtención del monómero, pero está ligeramente vinculado con valores ácidos.

La fracción monomérica, libre de colorante, se obtuvo en cantidades menores al 5% y fue identificada mediante FT-IR como BHET con un peso molecular de 271.1 g/mol, un punto de fusión de 101.6 °C, así como su descomposición en dos pasos por TGA. Sin embargo, resultados de DSC y DRX sugieren que esta fracción contiene materiales contaminantes, por lo que la técnica de separación utilizada se reporta como no eficiente.

Las fracciones oligoméricas resultaron con puntos de fusión entre 216 y 224 °C, y se determinó que pueden contener especies con peso molecular entre 641.3-888.8 g/mol correspondiente a trímeros y tetrameros.

## Abstract

As part of circular economy, the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) was studied using reactive extrusion (REX) by means of glycolysis reaction with ethylene glycol (EG) and zinc acetate (ZnAc) as a catalyst. Post-consumer PET bottles were collected in Mérida, Yucatán, where 94.4% were colorless and 5.6% were green. These were characterized using FT-IR, Raman, MFI, DSC, TGA, and XRD techniques.

Preliminary tests and a Taguchi experimental design with three factors at three levels were performed to evaluate the molecular weight (viscometry), mass loss, acid value, and monomer yield. The three factors with three levels were: "Color" = clear, medium green, deep green; "ethylene glycol" = 0.3, 0.6, and 0.9 g/g PET; "ZnAc" = 0.00%, 0.75%, and 1.50% (g/g PET). To characterize monomers and oligomers, H-NMR, DSC, TGA, FT-IR, Raman, XRD, and colorimetry assays were used.

It was found that the most important factor for depolymerization was glycol concentration at 0.6 g, which acts through random scission reactions, while the catalyst at 1.5 wt% had a more significant effect on monomer recovery promoting specific chain-end cleavages. It is reported the recovery of monomer even without using catalyst. It was also observed that the green dye did not undergo significant chemical changes neither affected depolymerization nor monomer recovery, but it is slightly linked to acid values.

The monomeric fraction, free of dye, was obtained in less than 5 wt% and identified by FT-IR as BHET with a molecular weight of 271.1 g/mol, a melting point of 101.6 °C and by its two-step TGA decomposition. However, DSC and XRD results suggest that this fraction contains contaminants, indicating that the separation technique used was not efficient.

The oligomeric fractions had melting points between 216 and 224 °C, and was composed of species with a molecular weight between 641.3-888.8 g/mol, corresponding to trimers and tetramers.

## Introducción

De acuerdo con un estudio realizado por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), en México (2020), se produjeron 0.944 kg de residuos sólidos urbanos por persona por día, es decir un total de 120,128 toneladas diarias, del cual el 2.63% correspondió a PET. Si bien este porcentaje en peso parece poco, no considera el volumen total (una botella de PET pesa entre 10 a 60 g). El destino final de las botellas de PET puede ser el reciclaje mecánico, el reciclaje químico y como última medida, su recuperación energética mediante la incineración; estas alternativas dependen de la pobre de gestión de los residuos sólidos urbanos en México.

El reciclaje mecánico es el proceso más socorrido actualmente en México y el mundo; inicia con el acopio del PET, de manos de recolectores principalmente. Luego, es llevado a plantas de procesamiento para separarlo por colores y limpiarlo; después se tritura hasta obtener hojuelas para extruir. Algunas desventajas de este proceso son, que los materiales extraños como papeles, metales, vidrios, sustancias orgánicas, polvo, arena, y otros polímeros (PS, PVC, PE, PP, ABS) causan cambios de color en el material y afectan disminuyendo la viscosidad intrínseca (es decir, su peso molecular) (Alvarado *et al.* 2020). Para restaurar (compensar) esta degradación, el material se somete a un proceso conocido como *solid-state policondensation* (SSP), que eleva el peso molecular y aumenta el grado de cristalinidad, mediante agitación, alto vacío, atmósfera inerte y temperaturas entre 220 °C y 230 °C, por periodos de 10 o más horas.

Sin embargo, derivado del proceso SSP, ocurre un amarillamiento del material y se amplía la distribución del peso molecular que resulta en problemas de procesabilidad (Thoden *et al.*, 2016). Además, esta restauración se ve afectada por los contaminantes y, por lo tanto, se puede decir que la estrategia de reciclaje mecánico no es infinita.

Otra consideración importante es que, aunque existen muchas presentaciones de embalajes de PET (Figura 1), no todas pueden ser aprovechadas en la fabricación de envases alimenticios. A estas presentaciones se les puede distinguir como “PET exótico”. Por ejemplo, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), restringe a 5% la incorporación de material de grado no alimenticio. Mientras que México se rige bajo la Food & Drug Administration (FDA), que no establece un límite, pero recomienda verificar las concentraciones de posibles contaminantes.





**Figura 1.** Diferentes embalajes de PET de grado alimenticio y para productos no alimenticios (exótico). Ambos se definen bajo la clasificación 1 del reciclaje y se señalan como “PET” o como “PETE”.

Un estudio realizado por Pereira da Silva (2019) indica que los embalajes de PET de colores son menospreciados por las recicladoras y en ocasiones, su disposición final es únicamente a través de los basureros o incineradores. Un factor importante del por qué ocurre eso, es el volumen disponible de material coloreado. Por ejemplo, el PET incoloro se acumula rápidamente formando grandes volúmenes para comercializar, pero no es así para los colores café, rosa, azul o verde. Estos colores alternativos no están tan disponibles en el mercado, por lo que reunir un volumen considerable para su venta tardaría mucho tiempo y resta espacio en los almacenes. Además, no es fácil conseguir uniformidad en los colores de los lotes y su pigmentación los hace menos versátiles frente al PET incoloro.

De acuerdo a la Guía de diseño para la Reciclabilidad publicada en el sitio web oficial de la ECOCE (2023), son preferibles procesar mecánicamente las botellas PET transparente, en segundo lugar, las botellas azules (pues éstas pueden ser añadidas al transparente para compensar la coloración amarilla) y después siguen los envases verdes translúcido, que pueden representar hasta 30% del volumen comercial. También clasifica como perjudiciales a las botellas de colores opacos y blancos. En nuestro entorno podemos observar botellas verdes y de otros colores que cuando se les lleva a vender a centros de acopio, no solo tienen un precio de compra menor que el PET transparente, sino que en ocasiones ni siquiera es aceptado. Por lo tanto, en este trabajo se explora el reciclaje químico del PET de color verde, mediante una reacción de glicólisis usando una técnica alternativa de extrusión reactiva (REX).

# CAPÍTULO 1

## MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

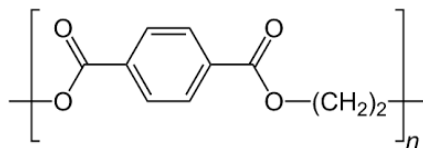
### 1.1 Poli (etilen tereftalato) (PET)

El poli (etilen tereftalato) (PET) es un material polimérico que se usa principalmente en la industria del embalaje, para envasar bebidas, alimentos, cosméticos, medicamentos, agentes de limpieza, entre otros. También se emplea para fabricar productos para la industria como piezas inyectadas, aplicaciones eléctricas, de audio/video, en la construcción y decoración (Martínez, 2007), incluso dispositivos médicos, como son los injertos vasculares de alto calibre.

Una característica importante del PET es su peso molecular medido en términos de viscosidad intrínseca (VI); de manera que, el PET con VI = 0.65 dL/g puede servir como fibras, mientras que el PET con VI = 0.73-0.80 dL/g se emplea para la fabricación de botellas de bebida carbonatada (Martínez, 2007).

Los envases de PET suelen ser transparentes gracias a que poseen una región amorfa, que además provee resistencia al impacto y a la presión que ejerce el gas de las bebidas carbonatadas. Pero también posee una región cristalina que aporta resistencia a la abrasión e impermeabilidad a los gases. Esto lo convierte en un material semicristalino.

Este polímero pertenece a la familia de los poliésteres (Figura 1.1) y deriva de la síntesis de monómeros petroquímicos, que son el etilenglicol (EG) y el ácido tereftálico (TPA), o en su lugar, dimetiltereftalato (DMT).



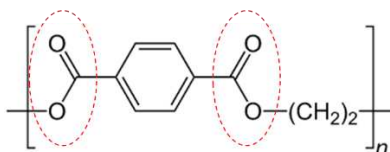
**Figura 0.1.** Estructura química del PET con “n” unidades repetitivas.

Su síntesis se puede dividir en tres pasos (Villalobos, 2018):

1. Se produce el monómero bis(2-hidroxi-etileno) (BHET) mediante una reacción de esterificación cuando se usa TPA, o bien, una transesterificación cuando se emplea DMT. Los subproductos son agua o metanol, según los precursores.
2. El BHET (254 g/mol) se calienta a 280 °C a bajas presiones, con un catalizador de antimonio para obtener un alto grado de polimerización (hasta 33,000 g/mol); esto es una policondensación; hasta aquí, el tiempo total es de 5 a 10 h y se obtiene EG como subproducto; su eliminación controla la velocidad. Se producen también dietilenglicol (DEG) y acetaldehído (AA).
3. Finalmente, para obtener PET de grado botella, se requiere un último paso de SSP que logra alcanzar pesos de hasta 45,000 g/mol. Las condiciones son: alto vacío, atmósfera inerte, agitación, temperatura entre 220-230 °C y tiempo de 10 a 30 h.

## 1.2 Reciclaje químico

El reciclaje químico es una alternativa para el aprovechamiento de los materiales que el reciclaje mecánico desvaloriza. Si bien, el PET presenta resistencia ante varias sustancias, su grupo funcional éster (-CO-O-) (Figura 1.2) crea un dipolo permanente que lo hace altamente reactivo hacia reacciones de adición nucleofílica (Farahat, 2021). Esta reactividad abre la posibilidad de reciclar químicamente al PET, pues pretende desintegrar el polímero hasta llegar a sus monómeros y oligómeros de bajo peso molecular, con potencial para volver a ser materia prima.



**Figura 0.2.** Carbonilos de éster del PET reactivos hacia reacciones de adición nucleofílica.

Este tipo de reciclaje consiste en una solvólisis mediante un agente despolimerizante (ya sea agua, alcohol, glicol, etc.) que ataca al carbono del carbonilo del PET, dividiendo así las cadenas. Esto se logra mediante la protonación de dicho carbono y la velocidad de la despolimerización varía en qué tan rápido éste agente lo ataca (Patterson, 2007). Esta reacción es un sistema dinámico donde la distribución del peso molecular varía con el tiempo debido a la división de las cadenas e influyen dos vías: La degradación aleatoria (la escisión que ocurre a lo largo de la cadena) y la reacción

específica (la escisión toma lugar al final de la cadena), donde ambas determinan el rendimiento de las especies monoméricas (Han, 2019).

### **1.2.1 Diferentes vías de reciclaje químico**

En la literatura es posible encontrar diferentes formas de despolimerización, de acuerdo al agente utilizado: Glicólisis, hidrólisis, aminólisis, metanólisis, amoniólisis y enzimas, donde los primeros tres ya han alcanzado niveles comerciales e industriales (Roy, *et al.*, 2013). De acuerdo con Padhan y Sreeram (2019) y Sheel y Pant, (2019), algunas características son las siguientes:

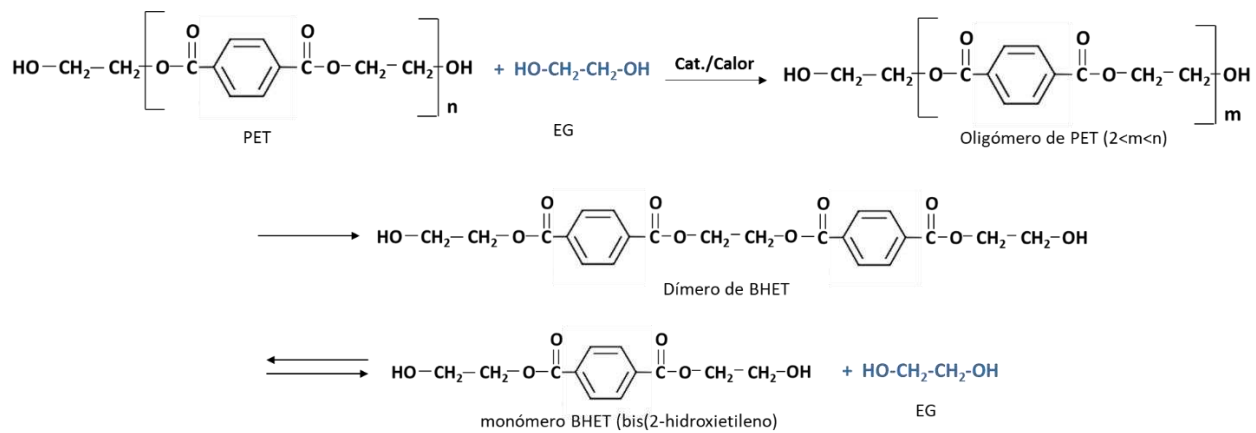
- Glicólisis: Su principal producto consiste en monómero de BHET y mezclas de oligómeros. Resulta viable de pequeña a mediana escala de producción.
- Hidrólisis: Sus productos son ácido tereftálico y EG (Han, 2019). Se divide en ácida, básica y neutra. Los medios ácidos y básicos permiten la corrosión de los equipos y generan desechos ácidos y alcalinos (Xin, *et al.*, 2021)
- Aminólisis: Método poco explorado; sus productos son diamidas de TPA de alto rendimiento y pureza. Genera grandes cantidades de productos indeseables que limitan su escalamiento (Xin, *et al.*, 2021).
- Metanólisis: Sus productos son DMT, EG, alcoholes y oligómeros. Emplea reactores con presiones de 20 a 40 atm y temperaturas de 180-280 °C (Han, 2019).
- Amoniólisis: Utiliza agentes de amonio en un medio de EG para producir TPA.
- Enzimas: Método poco explorado; un ejemplo es el trabajo del investigador Japonés Kohei Oda, quien identificó una bacteria que usa enzimas para degradar PET; sus investigaciones siguen en curso (Suasnavas, 2017).

### **1.2.2 Glicólisis**

Uno de los pioneros en el tema de glicólisis es Challa (1959), quién estudiando la cinética de policondensación del PET, encontró una reacción secundaria reversible, es decir una despolimerización. Numerosos trabajos han surgido a partir de entonces.

Se sabe que el principal producto de la reacción de glicólisis es el monómero y dímero de BHET, con rendimientos mayores de 62% (Baliga y Wong, 1989, Ghaemy y Mossaddegh, 2005). En esta reacción (Figura 1.3) intervienen factores como la temperatura, la composición del glicol, la

cantidad de glicol, catalizador y tiempo de reacción; de manera global, estos factores afectan la reactividad del agente despolimerizante (Pardal y Tersac, 2006, Ghaemy y Mossaddegh, 2005).



**Figura 0.3.** Reacción de glicólisis con etilenglicol como agente despolimerizante.

Pardal y Tersac, sugieren diferentes posibles reacciones e indican que el glicol empleado afectará la estructura final del oligómero, generando productos de intercambio, de policondensación (glicólisis reversible) y de glicólisis. De las siguientes reacciones, de la 1 a la 4 corresponden a la utilización del glicol EG y de la 5 a la 10 corresponden a otras interacciones reportadas:

1.  $\text{PET} + \text{EG} \rightarrow \text{oligómero} + \text{oligómero}$
2.  $\text{PET} + \text{oligómero} \rightarrow \text{oligómero de alto peso molecular} + \text{oligómero}$
3.  $\text{oligómero} + \text{oligómero} \rightarrow \text{oligómero de alto peso molecular} + \text{EG}$
4.  $\text{oligómero} + \text{EG} \rightarrow \text{oligómero} + \text{EG}$
5.  $\text{PET} + \text{agua (degradación hidrolítica)} \rightarrow \text{grupo carboxilo} + \text{grupo hidroxilo}$
6.  $\text{Ácidos carboxílicos} + \text{diol} \rightarrow \text{Poliéster} + \text{agua}$
7.  $\text{PET (degradación térmica)} \rightarrow \text{grupos vinil éster} + \text{grupos carboxilo}$
8.  $\text{Vinil éster (transesterificación)} \rightarrow \text{vinil alcohol} \rightarrow \text{AA}$
9.  $\text{PET} + \text{O}_2 \text{ (elevadas temperaturas)} \rightarrow \text{hidroperóxidos (R-O-OH)} \rightarrow \text{AA}$
10.  $\text{PET} + \text{catalizadores metálicos} \rightarrow \text{grupos carboxilo}$

Las reacciones de mayor interés son la 1 y 4, que generan oligómeros pequeños con grupos terminales  $\text{-OH}$ . Las reacciones 2 y 3 corresponden a la repolimerización del PET, lo cual es indeseable y deriva de una atmósfera inerte y prolongados tiempos de reacción, así como EG en exceso (Sheel y Pant, 2019). La 5 es correspondiente a la degradación hidrolítica por la presencia de agua en la muestra y

en el ambiente. La reacción 6 es otra poliesterificación derivada de la interacción entre dioles de varios tamaños, diácidos y moléculas hidroxilo, presentes en la reacción, dando como resultado una policondensación con agua como subproducto (Vaidya y Nadkarni, 1988).

Las reacciones 7 a 9 son reportadas por Mahesh *et al.*, (2020) y corresponden la formación de acetaldehído (AA) y grupos carboxilos como subproducto. Esto resulta de una degradación térmica que forma grupos terminales vinil éster y carboxilo (reacción 7), seguida de una transesterificación del vinil éster a vinil alcohol para la formación de AA que además está relacionado con la presencia de humedad (reacción 8) y también una degradación termo-oxidativa (reacción 9). La reacción 10 representa la actividad catalítica de los metales para acelerar la escisión del enlace éster del polímero, lo cual produce grupos finales carboxilos.

Aunque estas reacciones podrían ocurrir de forma simultánea, algunos efectos podrían minimizarse. Por ejemplo, se sabe que la repolimerización (policondensación) es insignificante en etapas iniciales (Shukla *et al.*, 2008), por lo que se evita llevando a cabo la reacción en el menor tiempo posible, y sin excesos de EG; mientras que la hidrólisis puede minimizarse secando previamente la muestra.

Las reacciones asociadas a la degradación térmica (7, 8 y 9) son usuales para el PET fundido cuando se expone a largos periodos de calor; por lo tanto, es preferible efectuar reacciones cortas. En cuanto a la reacción 10, podría ausentarse si se evita añadir catalizadores metálicos a la reacción.

### **1.2.3 Condiciones de reacción glicólica**

El progreso de la glicólisis depende del glicol seleccionado. Se ha descrito que la reactividad del PET es inversamente proporcional al peso molecular del glicol; Pardal y Tersac notaron que el dietilenglicol (DEG) y dipropilenglicol se consumen en media hora y después permanecen sin reaccionar, mientras que el glicerol (menos reactivo) se consume lentamente. Chaudhary *et al.*, (2013), indicó que a diferencia de glicoles grandes como PEG600 Y PEG1500, los glicoles pequeños como etilenglicol (EG), DEG y PEG200 (polietilenglicol 200) permiten obtener altos grados de conversión de PET.

De todos estos glicoles, EG es el de menor peso molecular (62 g/mol), y es señalado como el mejor agente despolimerizante (Costa *et al.*, 2011, Vaidya y Nadkarni, 1989). Cabe mencionar que el uso

de glicoles de funcionalidad igual o mayor de tres favorecen el entrecruzamiento de los productos, lo cual es indeseable.

Por otra parte, la relación glicol:PET puede usarse para regular el grado de despolimerización del producto, pues para obtener cadenas de corta longitud, se requiere cantidad suficiente de EG. Sánchez (2004) indicó que conforme sea mayor la concentración de glicol, será menor el peso molecular (Mw) del oligómero obtenido. Ghaemy y Mossaddegh (2005) indicaron que el rendimiento de los oligómeros será mayor con el incremento de volumen de EG. Por lo regular se emplean 4 o más moles de glicol por 1 de PET, pero también se han reportado relaciones molares de hasta 30:1, EG:PET (Al-Sabagh *et al.*, 2014).

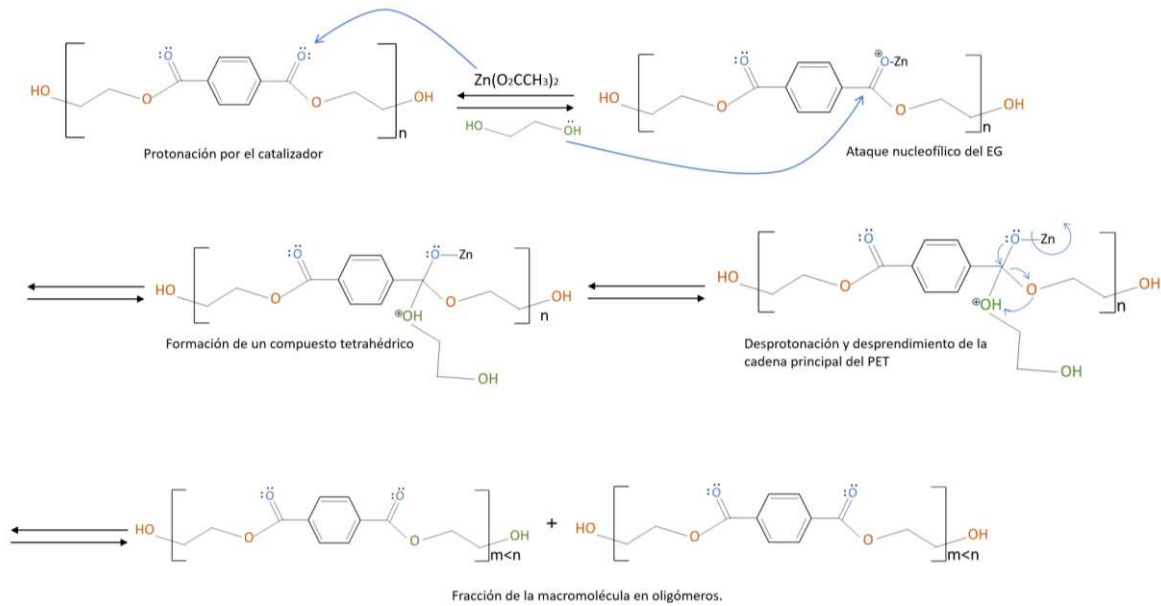
Otra condición importante es la temperatura. Altas temperaturas favorecen la despolimerización del PET al permitir un decremento en el peso molecular promedio (Goje y Mishra, 2003). Hoang *et al.*, (2018) indicó que la temperatura óptima es alrededor del punto de fusión (aproximadamente 240 °C).

El tiempo de reacción también influye sobre el porcentaje de conversión del PET. La mayoría de trabajos describen glicólisis desde 1 h (López-Fonseca *et al.*, 2010) hasta 8 h (Syariffudeenn *et al.*, 2012). Por otra parte, Goje y Mishra (2003) indicaron que incrementar el tiempo de reacción permite incrementar la pérdida de masa del PET. Sin embargo, autores como Roy *et al.*, (2013) y Hoang *et al.*, (2018) lograron buenos resultados disminuyendo el tiempo a 30 min y 45 min, respectivamente, mediante el uso de microondas.

Por último, muchos autores reportan que la glicólisis requiere invariablemente un catalizador, pues en su ausencia, el grado de reacción es bajo o casi nulo (Sheel y Pant, 2019). La despolimerización de PET por glicólisis tiene una energía de activación de alrededor de 100 kJ/mol, la cual se puede disminuir usando catalizadores o empleando la técnica de microondas (Xin *et al.*, 2021).

La función del catalizador es acelerar la transesterificación formando un complejo con el grupo carbonilo del PET, facilitando el ataque del glicol al poliéster. El par solitario del oxígeno en EG, ataca al grupo carbonilo del poliéster, formando así un nuevo enlace y rompiendo la cadena en pequeños oligómeros, hasta formar BHET (Chaudhary *et al.*, 2013). El mecanismo de reacción se muestra en la Figura 1.4. Se ha propuesto que el primer paso en la escisión de las moléculas de PET, es cortar las cadenas a 1/3 de su tamaño, después ocurre la despolimerización en zonas

aleatorias, para formar oligómeros y finalmente, la despolimerización de oligómeros a monómeros (Pardal y Tersac, 2006).



**Figura 0.4.** Mecanismo de reacción de una glicólisis catalizada de PET.

Aunque hay muchos tipos de catalizadores, autores como Ghaemy y Mossaddegh (2005) y Baliga y Wong (1989) sitúan al zinc en primer lugar por orden de reactividad ( $Zn^{+2} > Pb^{+2} > Mn^{+2} > Co^{+2}$ ), siendo la sal de acetato de zinc el mejor catalizador para reacciones de glicólisis. La cantidad utilizada no es mayor al 2% respecto al peso de PET; Syarriuffuddenn *et al.*, (2012) obtuvo mayor rendimiento de BHET con catalizador al 1.5% (g/g PET), sin notar mejoría con 2% y además notó que variar la cantidad del catalizador, modifica las proporciones de los productos obtenidos, lo cual concuerda con Dannoux *et al.*, (2002) quien utilizó la técnica de extrusión reactiva (REX) y reportó que la ausencia del catalizador ( $Bu_2SnO$ ) generó altos pesos moleculares (6,000 g/mol).

### 1.3 Características del PET de color

Como se comentó al inicio, el PET de colores es rechazado por la actual industria del reciclaje debido a los bajos volúmenes de recolección y la baja versatilidad frente al PET transparente. La pigmentación del PET causa pobres propiedades ópticas y dificultad al conseguir un color consistente (Ahmed *et al.*, 2006).



La transparencia del PET está determinada por la cristalinidad, defectos ópticos, formación de mezclas y dispersión de partículas. Incluso sin emplear pigmentos, el PET reciclado puede presentar una coloración grisácea, relacionada con la contaminación de partículas y aditivos; mientras que el amarillamiento se relaciona con la degradación del polímero por oxidación que genera subproductos como hidroquinona, quinona, benzofenonas, entre otros (Alvarado *et al.*, 2020). Por esta razón, una práctica común, es colorear al PET para que enmascare los efectos indeseados. Una forma común de medir el color en el PET, es con el método CIELAB.

Sin embargo, las moléculas de los tintes pueden alterar los arreglos estructurales de los átomos, formando agregados afectando el posterior procesamiento del polímero, causando pérdida de resistencia mecánica durante el moldeo y ocasionando que se vuelva quebradizo en procesos como el *spinning*. Si bien, los colorantes logran extender el reciclaje del PET, al final también lo entorpece.

### **1.3.1 Naturaleza de los pigmentos y colorantes**

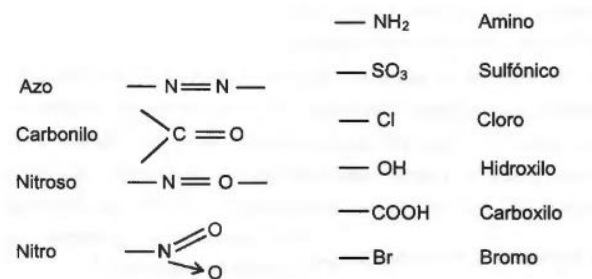
Existen un sinnúmero de aditivos colorantes comerciales que son empleados con fines de estética y como bloqueador de rayos UV; estos se encuentran en concentraciones tan pequeñas como 0.055% en peso (Enríquez, 2013). Regularmente se nombra a los colorantes por su “*color index*” que consiste en un nombre genérico y un número de cinco dígitos relacionado a su estructura química, aunque también hay otros nombres informales que describen el color y la forma de aplicación, por ejemplo “*solvent green*”.

Una manera de clasificar estos aditivos es por su solubilidad, como colorantes y pigmentos; la diferencia radica en que los primeros son solubles en la mayoría de disolventes, y no así los pigmentos (Gürses *et al.*, 2016). El colorante (generalmente líquido) se disuelve en el medio donde se utiliza y se dispersa en el sustrato a nivel molecular, por mecanismo de absorción, retención mecánica, enlaces iónicos o covalentes y tienden a migrar hacia la superficie. Los pigmentos (de presentación sólida) suelen ser insolubles y actúan en la superficie de los polímeros o bien, se mantienen en el sustrato mediante una dispersión con sustancias auxiliares.

El 97% de los pigmentos generalmente son de naturaleza inorgánica como sales y óxidos inorgánicos; no son tan brillantes, proveen una coloración débil y opaca y son más estables que

los orgánicos. Algunos pigmentos son el óxido de cromo (III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), el verde de cobalto, dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), negro de humo, cromato de plomo y óxido de hierro. (Gürses *et al.*, 2016).

En su mayoría, los colorantes son de naturaleza orgánica constituidos de grupos cromóforos (dobles enlaces conjugados) cuyos electrones se excitan con la absorción selectiva de la luz visible. También se distinguen los grupos auxocromos que fijan el colorante al sustrato y en algunos casos intensifican la labor de los cromóforos (Figura 1.5) (Enríquez, 2013).



**Figura 0.5.** Grupos cromóforos a la derecha y grupos auxóchromos a la izquierda.

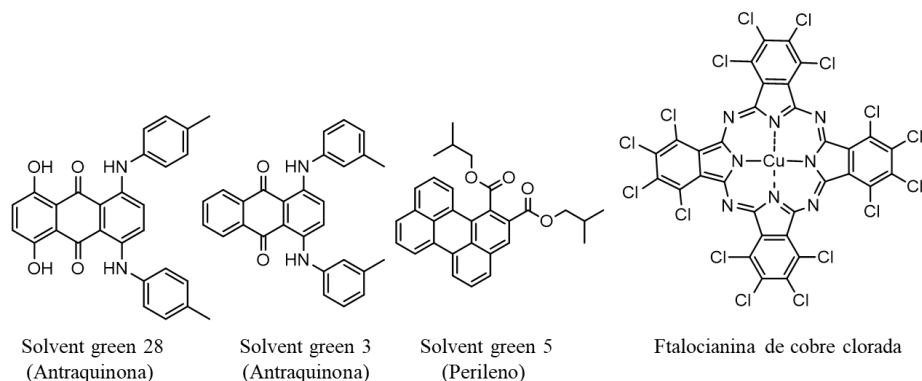
En este punto se puede hablar de una subclasificación, que se refiere a la estructura química de los colorantes orgánicos, por ejemplo hay azocompuestos (enlace  $\text{N=N}$ ), antraquinonas, ftalocianinas (macrociclos), indigoides, nitro ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ), entre otros.

### 1.3.2 Estabilidad de los colorantes

La resistencia química de los aditivos de color depende de su estructura y composición química, así como el tiempo de permanencia, resina base, entre otros factores y son más estables los de naturaleza inorgánica que orgánica. Ejemplos de pigmentos verdes inorgánicos son el óxido de cromo (III) que es un óxido metálico verde que tiene uso como pigmento y catalizador en reacciones químicas; no es soluble en agua y es poco soluble en ácidos, se disuelve en bases fuertes. Se reduce a sales de cromo (II). Así como el verde de cobalto que es una mezcla de óxido de cobalto (II) y óxido de zinc. Su principal aplicación es pigmentaria.

Entre los colorantes verdes comerciales para PET se distinguen los “*solvent dyes*” como el solvent Green 28 (SG28), solvent green 3 (SG3), solvent green 5 (SG5), pertenecientes a las familias de las antraquinonas y perilenos, así como las ftalocianinas (Figura 1.6). Estos colorantes suelen ser de naturaleza hidrófoba (como el PET), con lo que se evita su migración a los líquidos de las

bebidas. Pueden soportar temperaturas por encima de 250 °C y hasta 300 °C por un pequeño lapso de minutos, suficientes para la inyección en las preformas con PET fundido.



**Figura 0.6.** Colorantes verdes comerciales para PET.

Más a detalle, es posible observar la estabilidad de estos compuestos y posibles interacciones; por ejemplo, las antraquinonas son los colorantes más importantes después de los azo compuestos, especialmente usado en aplicaciones textiles. Puede tener diferentes sustituyentes y son estables a altas temperaturas (300°C). Entre sus sustituyentes es posible ver grupos amina e hidroxilo; mientras que el primero podría interactuar como nucleófilo en competencia con EG durante la adición nucleofílica, el grupo hidroxilo podría presentar un comportamiento ácido, donde el hidrógeno tiene un enlace relativamente débil en comparación con el oxígeno-aromático (Viña, 2013).

Por otra parte, los perilenos son compuesto policíclicos de gran estabilidad térmica y química, persistente ante soluciones básicas y ácido sulfúrico a 220°C; muestran estabilidad térmica por encima de 550°C. Así como las antraquinonas, también pueden presentar grupos auxóchromos que modifican su color, como son grupos amina, hidroxilo y metoxi (Expósito, 2015). En este caso, dadas las condiciones solvolíticas con glicol y catalizador, su grupo éster podría ser vulnerable a la misma escisión molecular que sufre el PET. Es decir, compite contra el PET para lograr la esterificación. Si esto fuera así, no solo se modifica la estructura del colorante, sino también generaría un compuesto hidroxilado (isobutanol), que a su vez podría reaccionar con terminaciones de ácido carboxílico, ocasionando reacciones de policondensación, con agua como subproducto.

Y por último, las ftalocianinas se describen como complejos coordinados muy estables. Las reacciones más notables de las ftalocianinas son oxidación y reducción. El precursor de una ftalocianina halogenada, es una ftalocianina ácida no metálica, las cuales son fácilmente oxidadas y reducidas (Garza y Kharisov, 2008), y cuyos grupos carboxilo pueden participar en reacciones de esterificación con otros grupos hidroxilo (Alcalá-Octaviano *et al.*, 2012). Es decir, que en el caso de una ftalocianina ácida, ésta competiría contra el PET, para lograr una esterificación con el glicol. Lo cual no es el caso de la ftalocianina clorada de cobre; específicamente ésta es muy estable y presenta su descomposición a 405-420 °C en presencia de aire.

Enríquez (2013) determinó mediante un análisis por XPS que el colorante verde empleado en las botellas de PET corresponde a un colorante de tipo ftalocianina, con elementos de cobre y cloro, y propone que estos aditivos de color pueden producir fenómenos de hidrólisis al contener humedad, o bien, al contener trazas de metales, o si es ácido o básico, también podría degradar al polímero.

En general, la naturaleza de los colorantes es tal, que les permite ser resistentes a la luz, así como al calor y productos químicos. Sus estructuras voluminosas protegen dobles enlaces y cromóforos, y son de mayor tamaño que el agente EG, por lo que su propio efecto estérico sería un impedimento para interactuar con el PET y sus productos. Aunado a eso, sus bajas concentraciones, hace poco probable una interacción significativa.

### **1.3.3 Reciclaje de PET de colores**

Esfuerzos en el reciclaje de PET contaminado se pueden encontrar en la literatura. Un ejemplo es el de Thoden *et al.*, (2016) quien realizó procesos de SSP al PET con diferentes contaminantes y evaluó el incremento de peso molecular por viscosidad intrínseca (VI). Encontró que el material contaminado con PVC y con tintas de etiqueta, fueron los de menor VI después del tratamiento, por lo que sugirió que éstos dos contaminantes favorecen una tendencia hacia la despolimerización.

Autores como Rahimi y García (2017) sugirieron que los métodos de reciclaje químicos pueden ser muy sensibles a la pureza del PET reciclado, e indican que es menos eficiente cuando la materia

prima está coloreada. También, a través de una patente, la empresa IONIQ (2020) menciona que los aditivos en los polímeros representan un problema común para los procesos químicos, porque cuando se degrada el material, éstos se liberan e interfieren en el mismo proceso de degradación, provocando reacciones secundarias.

Sin embargo, estas afirmaciones sobre una menor eficiencia glicolítica del PET verde frente a uno incoloro, resultan ambiguas, al no mostrar evidencias sólidas sobre las posibles interacciones químicas entre el colorante, el glicol y el polímero. De hecho, existen trabajos que demuestran que el reciclaje químico de PET de colores no es muy diferente del PET transparente. López-Fonseca *et al.*, (2010) despolimerizó PET mediante glicólisis en batch, con exceso de EG y catalizador de acetato de zinc, por 2 h a 196 °C. Tras una serie de experimentos con PET transparente y de color, señaló que ambos proveen rendimientos muy similares de BHET (entre 59 y 66%) y asume que los colorantes no intervienen químicamente en el proceso. Además, señaló que el producto se decolora, como también lo reportan Baliga y Wong (1989).

En 2017, Cruz despolimerizó PET de color verde por glicólisis e hidrólisis en batch, usando EG, NaOH y acetato de zinc por 6 h. Obtuvo BHET y TPA cristalizados de color azulado, el cual remueve posteriormente con NaOH, pues indica que éste juega un rol como catalizador y promueve la decoloración. Cruz indica que el monómero tiene un efecto adhesivo con el colorante que complica su decoloración.

Por su parte, Aguado *et al.*, (2022), despolimerizó PET en un reactor con exceso de EG con tiempos de 2.5 a 3.5 h, encontrando rendimientos similares de monómero en PET virgen y PET de color; determinó que el parámetro más importante fue la relación EG:PET. También Sanda *et al.*, (2023), realizó una glicólisis por microondas e indica que la reacción sigue un mismo patrón independiente del color del PET. Estos dos últimos estudios no hacen observaciones sobre los cambios de color que sufre el producto. Peng *et al.*, (2023) despolimerizó PET textil de colores con ácido acético (acetólisis) a 280 °C para recuperar TPA; pudo observar la disolución del tinte en el ácido, pero también señala su descomposición y carbonización porque el TPA mostró un color oscuro.

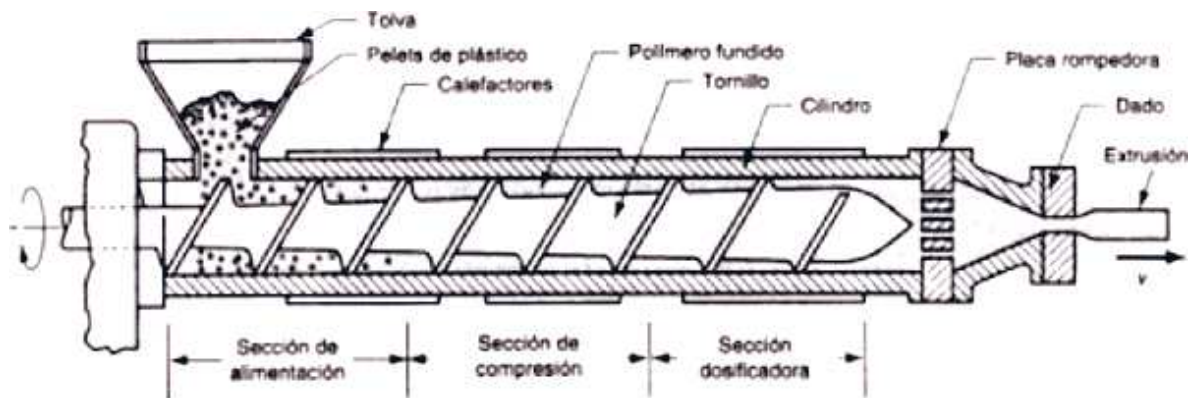
De acuerdo con lo anterior, aunque la literatura señala que el reciclaje químico puede ser sensible al color, los antecedentes indican lo contrario. En general, se puede decir que los colorantes se

caracterizan por su gran estabilidad química y térmica. Además, se presentan en concentraciones muy bajas, por lo que no se espera un efecto importante sobre la reacción de despolimerización. Incluso, podría esperarse que como indica Thoden, su presencia favorezca la despolimerización del PET, ya sea por la presencia de metales, humedad, carácter ácido o básico.

## 1.4 Extrusión reactiva

### 1.4.1 Partes y funcionamiento de un extrusor

Un extrusor (Figura 1.7) es un equipo ampliamente utilizado en la industria de los polímeros para fundir y moldear el plástico a flujo constante y obtener una forma específica como películas, tuberías, mangueras, filamentos, pellets, entre otros.



**Figura 0.7.** Partes que constituyen un extrusor (imagen de Sánchez, 2024).

Tiene cuatro funciones principales: presurizar, calentar, mezclar y bombear; y se pueden distinguir tres zonas principales (Ramos del Valle, 1993):

- **Alimentación:** Los gránulos de la tolva se transportan hacia adelante, calentándose y comprimiéndose. En un transporte eficiente, los gránulos se adhieren a la pared del barril y se deslizan fácilmente en la pared del canal del husillo; por esto es recomendable tener un canal profundo en esta zona.
- **Compresión:** Aquí ocurre la fusión de los gránulos. En una extrusión convencional, una zona estrecha de compresión es útil para polímeros con un estrecho intervalo de fusión como nylon, sin embargo, la mayoría de polímeros se procesan en una amplia zona de compresión, como el polietileno.

- Dosificación: Esta zona requiere presión alta para obtener un buen mezclado del material, con propiedades constantes del producto (homogéneo). Para esto se imponen restricciones al flujo del plástico fundido, como la utilización de un dado.

Los extrusores se desarrollaron alrededor de 1930 y actualmente son usados en la industria alimenticia, del plástico, y del metal. Los hay de husillo simple y de doble husillo (que puede ser de movimiento co-rotatorio o contra-rotatorio). El mecanismo co-rotatorio provee un mejor mezclado, pero el contra-rotatorio tiene mejor capacidad de bombeo y acumula mayor presión haciendo más eficiente la extrusión (Hyvärinen *et al.*, 2020).

Algunas ventajas de la técnica de extrusión son: Baja inversión de capital, menos consumo de energía que los reactores discontinuos, mejora el mezclado, evita largas exposiciones al calor, capacidad para remover materiales volátiles, requiere poco disolvente, procesa productos muy viscosos y se acopla a equipos que peletizan o dan forma. Asimismo, proporciona poca transferencia de calor hacia los alrededores.

#### **1.4.2 Extrusión reactiva**

El extrusor es una herramienta común en la industria del PET que permite procesos de reciclaje primario (re-extrusión de scrap), y reciclaje secundario (re-extrusión de PET posconsumo). Aunque es poco común, también se ha utilizado en relación al reciclaje terciario (despolimerización), donde el extrusor se emplea como reactor; a esto se le conoce como extrusión reactiva (REX).

Esta técnica se caracteriza por la capacidad de manipular sustancias altamente viscosas usando poco o nulo disolvente, proveer un mezclado dispersivo y distributivo, tolerar altas presiones y permitir hacer reacciones de 1 a 15 minutos y es de fácil descarga. Las altas temperaturas de este sistema propician la degradación térmica y mecánica en el polímero, y contribuye así a la disminución del peso molecular.

La técnica de REX permite seis tipos de reacciones (López, 2014): polimerización en masa (partiendo de monómeros o pre-polímeros), reacciones de injerto (polímero-monómero), formación de copolímeros (dos o más polímeros), reacciones de entrecruzamiento, degradación controlada (reología controlada) y funcionalización (introducción de grupos funcionales).

Ejemplos de copolimerización son los reportados por Killaris (2006) y López (2014), que utilizaron la técnica de REX para incrementar el peso molecular del PET y mejorar sus propiedades mecánicas, mediante el uso de extensores de cadena. Otros ejemplos son la funcionalización del PET para reforzar con láminas de vidrio (Estrada, 2020), así como la modificación de las propiedades mecánicas y térmicas del PET (Moshin, 2017).

Sobre despolimerización, Dannoux *et al.*, (2002) despolimerizó PET en solo 1 min, usando EG (0.1-1 molar) y catalizador de óxido de dibutil de estaño ( $\text{Bu}_2\text{SnO}$ ) al 0-2%. Con técnicas de RMN-H y SEC, pudo determinar la obtención de oligómeros con pesos moleculares aproximados a 6,000 g/mol, 3000 g/mol y 1,000 g/mol.

Colomines *et al.*, (2005) empleó un sistema de dos extrusores de doble-husillo; en el primero despolimerizó PET con DEG y en el segundo introdujo oligoésteres (previamente sintetizados), con el fin de usar el producto como polioli para poliuretano. Aunque el exceso de glicol facilitó la glicólisis, éste no fue removido y permaneció al final como dioles libres; el autor señala que esos dioles libres fueron más reactivos en la segunda extrusión, que los propios oligoésteres del PET.

Hoang *et al.*, (2018) al igual que Colomines, empleó productos oligoméricos sin purificación, y estableció que las propiedades de los productos finales dependieron fuertemente del exceso de glicol y no de los productos glicolizados.

Por su parte, Patterson (2007) empleó dos extrusores continuos; en el primer husillo fundió el polímero y en el segundo incorporó EG (entre 0.01 y 0.04 p/p), sin catalizador, e indicó una reducción de peso molecular de 20,000 a 2,500 g/mol (en términos de viscosidad intrínseca, de 0.83 a 0.11). Señala que con 0.01 de EG, obtuvo una despolimerización mayor al 65%, (grado de polimerización de 102 a 35).

Si bien, la técnica de REX se ha explorado para reciclar PET, los estudios se han limitado al uso de PET virgen, scrap y posconsumo transparente, lo cual propicia nuevamente el rezago del PET de color. La Tabla 1.1 muestra algunas condiciones glicolíticas reportadas en la literatura:



**Tabla 0.1** Condiciones operativas de glicólisis por REX.

Referencia	Condiciones	PET
Dannoux <i>et al.</i> , 2002	EG:PET (0.1-1 mol/mol) / Catalizador DBTO (0-2%)	Grado botella
Saint Loup, 2003	EG:PET / Catalizador DBTO	PET (40,000 g/mol)
Colomines <i>et al.</i> , 2005	DEG:PET (1.4 mol) / Cat. AcZn 1%	PET posconsumo
Patterson, 2007	EG:PET (0.1-0.3 g/g) /Sin catalizador	PET virgen
Costa <i>et al.</i> , 2011	EG:PET (0.05) / Sin catalizador	PET virgen
Mohsin <i>et al.</i> , 2017	EG:PET (0.6-2:20 g/g) / Sin catalizador	PET posconsumo
Estrada, 2020	1,4-butanodiol:PET (0.05-2 molar) / Sin catalizador	PET virgen

### 1.4.3 Escalamiento de procesos de glicólisis

Actualmente solo una pequeña fracción de PET es reciclada químicamente (Padhan y Sreeram, 2019). Adediji y Adediji (2024) realizaron un interesante análisis económico de los diversos métodos de reciclaje de PET, y señalan que la glicólisis convencional (en batch) es un proceso altamente eficiente y técnicamente factible, pero que todavía no es claro su escalamiento industrial. Además, no es económicamente viable, pues el costo del BHET producido es más del doble, que el comercial. Por otra parte, señalan que la técnica de REX representa un reto debido a la complejidad del equipo, pero que tiene posibilidad de ser perfeccionado para su escalamiento.

El escalamiento de los métodos en batch requiere considerables cantidades de energía e instalaciones propicias (Rahimi y García, 2017); ejemplos son la compañía italiana Garbo y Ionika en Países Bajos. Ya que el extrusor es un equipo de uso común en el procesamiento de plásticos, se espera que este estudio contribuya a la posibilidad del escalamiento de la glicólisis de PET coloreado por REX; además, se compararán las diferencias con los productos de un PET transparente para saber si el colorante causa algún efecto significativo en la reducción del peso molecular. Debido a que la obtención de monómero no se ha explorado mediante esta técnica, será un punto importante a evaluar.

## **1.5 Justificación**

La creciente producción de envases PET nos demanda sumar esfuerzos contra los retos involucrados en la industria del reciclaje, cuya actividad es de gran interés comercial, pues compite con materia prima virgen, genera empleo y es fuente de ingresos. Actualmente los procesos de reciclaje mecánico tienen preferencia por el PET transparente, mientras que el PET verde es infravalorado y su destino se limita a basureros e incineradores. En la literatura existe amplia información sobre el reciclaje químico del PET, pero la investigación sobre el PET coloreado es escasa. Además, las técnicas reportadas de glicólisis en solución requieren complejas instalaciones y gran capital para su escalamiento a niveles industriales, en cambio, los extrusores son equipos comunes en la industria del reciclaje en México. La importancia de estudiar la despolimerización de botellas de PET verde por extrusión reactiva, abre la posibilidad a aprovecharlas mediante esta técnica.

## **1.6 Hipótesis**

El PET coloreado verde puede ser despolimerizado al igual que el PET transparente mediante la técnica de REX para producir oligómeros.

## **1.7 Objetivo general**

Obtener monómeros y oligómeros a partir de botellas de PET color verde mediante la técnica de extrusión reactiva.

### **1.7.1 Objetivos específicos**

- a) Acopiar y caracterizar PET posconsumo.
- b) Glicolizar PET de color verde por extrusión reactiva variando la concentración del glicol y catalizador.
- c) Caracterizar los productos glicolisados y determinar el efecto del colorante, relación glicol:PET y catalizador.

## CAPITULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 2.1. Estrategia

Para poder estudiar el efecto del PET coloreado sobre sus productos por glicólisis mediante REX, se eligieron una serie de pruebas y tres diferentes envases de PET, dos verdes y un transparente (control).

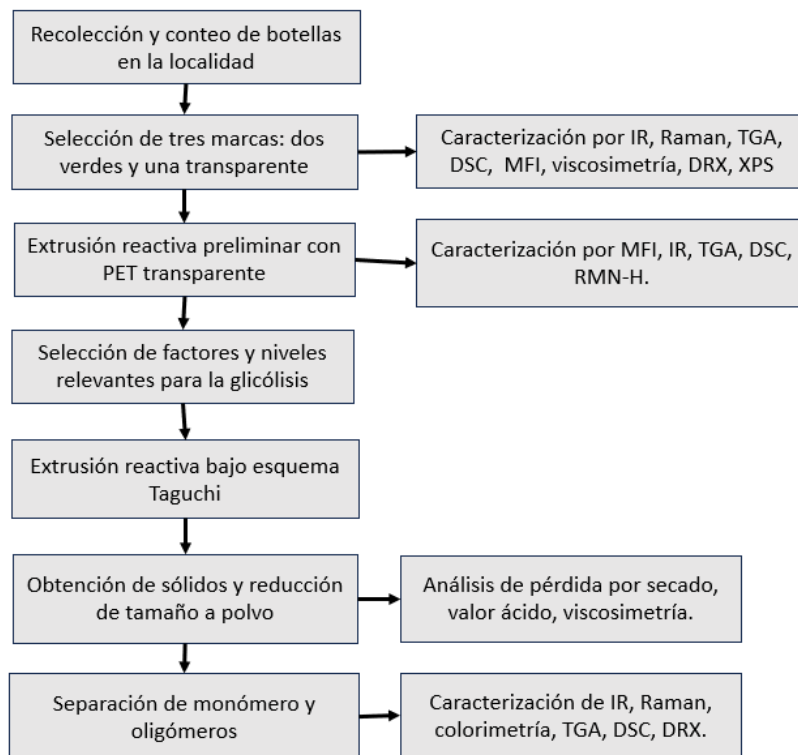
Primero, es necesario conocer la naturaleza de la materia prima para saber si los envases seleccionados son compuestos de PET o bien, si existe algún otro grupo funcional presente en la estructura. También es necesario conocer el comportamiento térmico del PET, pues esto definirá la temperatura del extrusor.

Una vez, caracterizada la muestra y establecidas las condiciones de reacción para el diseño de experimentos, la muestra deberá secarse antes de la glicólisis para evitar la presencia de humedad que propicie reacciones de hidrólisis. Los productos así obtenidos se deben lavar con agua a fin de remover cualquier sobrante de glicol y catalizador. Emplear agua caliente para este lavado, también permitirá extraer el monómero resultante de la reacción. El agua de los lavados deberá desecharse y los productos serán secados a fin de analizarlos. La caracterización consistirá en:

- Pérdida de peso por secado: permite cuantificar el glicol libre.
- Numero ácido: relacionado con la degradación térmica e hidrolítica.
- Viscosidad intrínseca: Este parámetro indica cuán efectivo es el tratamiento en la reducción del peso molecular.
- Recuperación de monómero: comprobará si existen diferencias entre despolimerizar PET verde y transparente.
- IR y Raman: permitirá observar la formación de grupos funcionales de interés.
- Espectroscopía XPS: permitirá conocer los elementos presentes en la muestra.
- DSC y TGA: permitirá conocer el punto de fusión de los productos y su comportamiento térmico.

- Colorimetría: visual y por CIELAB que permita identificar si hubo algún cambio de color producto de la modificación del colorante, descomposición (partículas carbonizadas), formación de subproductos (coloración grisácea o amarilla), así como la decoloración.
- RMN-H: esta prueba permite conocer el número hidroxilo y de manera indirecta, el peso molecular de los oligómeros.

En este trabajo, se usó un diseño experimental de tipo Taguchi, donde las variables de control son el color del envase, la cantidad de etilenglicol y la cantidad de acetato de zinc; siendo los parámetros óptimos aquellos que permitan una mayor reducción en peso molecular y la mayor obtención del monómero. Otra variable de respuesta a estudiar son los cambios de color del producto. A continuación, se muestra un esquema de la metodología empleada (Figura 2.1).



**Figura 0.1.** Diagrama de flujo de la metodología empleada.

## 2.2. Materiales

Se recolectaron botellas de posconsumo de color verde y transparente. Para la extrusión reactiva, se emplearon etilenglicol de la marca Gardenia Naturals y catalizador de acetato de zinc dihidratado de Sigma-Aldrich (Merck). NaOH de Macron Chemicals, alcohol bencílico de Gardenia Naturals

y Cloroformo de J.T. Baker. Se empleó fenol y 1,1,2,2-tetracloroetano de las marcas Sigma-Aldrich y Aldrich Chemical Company, respectivamente.

### 2.2.1 Colecta y conteo de material posconsumo

Se realizó una recolección de botellas de marzo a agosto de 2023 al poniente de la ciudad de Mérida, Yucatán, México, con ayuda de los colonos y comercios cercanos. El material recolectado fue clasificado por colores y por su grado alimenticio, y luego, contabilizado. Posteriormente, algunas botellas fueron amablemente proporcionadas por la recicladora local “El efectivo”.

Se seleccionó la marca “Squirt” como envase verde medio de grado alimenticio que corresponde a una bebida carbonatada sabor toronja; como envase verde intenso no alimenticio, se seleccionó la marca “Pinol”, botella de producto de limpieza con aroma de pino cuya etiqueta contiene la leyenda “100% reciclada”. Se seleccionó un tercer tipo de envase sin color que permita la comparación de resultados, que fue la marca “Coca-Cola”, bebida carbonatada sabor cola. Estas se distinguirán a lo largo de este trabajo, mediante las letras SQ, PL, y CC, respectivamente (Figura 2.2).



**Figura 0.2.** Marcas seleccionadas para este estudio: Coca-cola (CC), Squirt (SQ) y Pinol (PL).

Para conocer el papel de las botellas verdes en el mercado, se contabilizaron las botellas de colores transparente, y verde de los anaqueles de un supermercado en la localidad, ya que los supermercados representan una fuente importante de los residuos sólidos urbanos. También se contactaron a 11 acopiadoras de la localidad para hacer las siguientes preguntas:

1. ¿El PET de color verde lo compra al mismo precio que el transparente?
2. ¿Recibe botellas PET de color verde de la marca ®PINOL (agente de limpieza)?
3. Si la respuesta es negativa, ¿por qué?

### 2.2.2 Lavado y molienda de hojuelas

Las botellas fueron despojadas de sus tapas y etiquetas para molerse en un molino Brabender con malla de 2 mm. Este tamaño se eligió debido a que facilita la incorporación del glicol sobre las hojuelas. Además, su molienda fue rápida y fácil.

No se recomienda un tamaño mayor porque el glicol no se incorpora fácilmente a las hojuelas propiciado una mezcla poco homogénea. Tamaños menores tampoco se recomiendan porque ralentiza el proceso de molienda y además libera un exceso de polvos en el entorno, haciéndolo inseguro para el operador y dificulta el control de su limpieza.

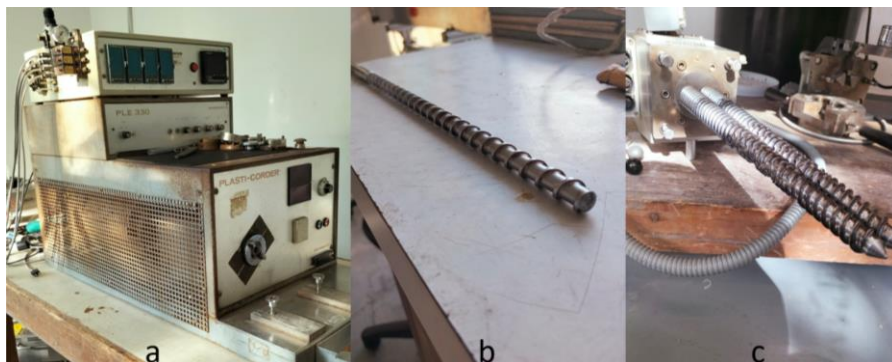
Las hojuelas fueron lavadas en una solución de NaOH 1% (p/p) durante 1 hora con agitación constante y fueron removidas todas las partículas flotantes. Finalmente se lavaron con agua destilada y se secaron a 120 °C durante 4 horas para su posterior caracterización.

## 2.3. Selección de parámetros de extrusión

### 2.3.1 Husillo y temperatura

La etapa de extrusión se llevó a cabo en instalaciones del Centro de Innovación Tecnológica (CIT). Se empleó un equipo Plasti-corder PLE 330 y se probaron inicialmente un monohusillo y un husillo doble cónico (Figura 2.3). El doble husillo cónico fue más eficiente y se seleccionó para llevar a cabo los experimentos posteriores.

La alimentación del PET a la tolva se hizo manualmente; usar dosificadores automatizados fue deficiente porque las hojuelas humedecidas se quedaban adheridas a la tolva del dosificador. También se probaron dos perfiles de temperatura (Tabla 2.1).



**Figura 0.3.** a) Extrusor Plasti-corder PLE 330, b) monohusillo y c) husillo doble cónico.

**Tabla 0.1.** Zonas del extrusor a diferente temperatura.

Zonas	1era	2da	3ra	Dado
Perfil 1	250°C	255°C	260°C	260°C
Perfil 2	270°C	280°C	290°C	Sin dado

El perfil 2 se descartó ya que mostró un exceso de humos blancos saliendo por la tolva y la salida, lo cual se asume que corresponde a vapores de EG. Si bien, ambos están por encima del punto de ebullición del EG (198 °C), la temperatura moderada del perfil 1 no genera tal exceso de vapor, permitiendo que permanezca más tiempo dentro del barril haciendo la reacción. La temperatura no pudo ser menor, ya que está condicionada al punto de fusión del PET (242 °C), de acuerdo al análisis de DSC.

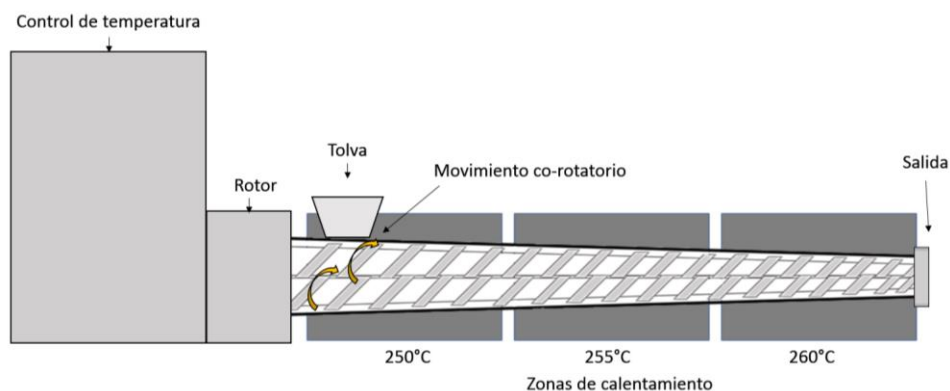
La última zona del extrusor requiere alta presión para obtener un buen mezclado y propiedades consistentes en el material, motivo por el cual se consideró usar un dado de 5 mm de diámetro. Sin embargo, con y sin dado, la descarga del material no mostró diferencias en cuanto a la presión de salida, pues el fundido es sumamente fluido. Los siguientes experimentos se hicieron sin dado.

La velocidad se mantuvo constante a 10 rpm. En la bibliografía, autores como Patterson (2007), Colomines *et al.*, (2005) y Dannoux *et al.*, (2002) reportan altas velocidades desde 100 hasta 150 rpm. En este caso, se optó por una baja velocidad para permitir que el glicol interactúe con el material por más tiempo y no tan rápidamente como lo haría a altas velocidades.

Previo a la extrusión, las hojuelas se secaron en la estufa a 100 °C. Por otra parte, se secaron en la estufa 20 g de tamiz molecular a 100 °C por 24 h para después añadirlas al EG y prevenir trazas de agua se disolvió el catalizador en el glicol y posteriormente se incorporaron las hojuelas. El mezclado se hizo manualmente variando la cantidad de EG y catalizador conforme las cantidades previstas. Con ayuda de un cronómetro se contabilizó el tiempo de residencia del material en el barril, es decir, el tiempo desde que ingresa por la tolva hasta que se observa el flujo salir del extrusor.

Así, las condiciones finales de extrusión fueron, doble husillo cónico co-rotatorio, extrusor de 3 zonas Mark III, modelo CTSE-V-32 MM, con un razón L/D = 13, con temperaturas de 250 °C/255 °C/260 °C, ausencia de dado, sin ventilación intermedia, velocidad de husillo de 10 rpm y

alimentación manual ininterrumpida (Figura 2.4). El ambiente se mantuvo a 22 °C y con ventilación apropiada. El extruido fundido se recolectó en bandejas de aluminio donde solidificó a temperatura ambiente. Los sólidos fueron fácilmente triturados hasta polvo fino con ayuda de un mortero y después se resguardaron.



**Figura 0.4.** Esquema de extrusor doble husillo cónico.

Cabe mencionar que además de emplear EG, se realizaron dos corridas experimentales con glicoles de mayor punto de ebullición, glicerina y dietilenglicol (290 °C y 245 °C, respectivamente), en cantidades de 1:1 g/g de PET. Ambos extruidos resultaron en fluidos que al secar se volvieron de consistencia pastosa.

Todos los glicoles utilizados mostraron vapores blancos durante la extrusión; usar un dado a la salida del extrusor, no mejoró la contención de estos vapores. De estos tres glicoles, el EG es reportado como el más eficiente para glicólisis, y esta rapidez con la que hace el ataque nucleofílico es compatible con la rapidez en que se lleva a cabo la extrusión reactiva.

### 2.3.2 Relación PET:EG

A diferencia de las reacciones en batch, el extrusor puede mezclar el material fundido sin la necesidad de un disolvente, permitiendo reducir la cantidad de glicol en el sistema. Al mismo tiempo, fue deseable utilizar relaciones molares mayores a las que han sido reportadas para REX, esto, sin generar excedentes. Para conocer la cantidad máxima que se puede incorporar a las hojuelas, se pesó 1 g de hojuelas de 2 mm y se añadió el glicol, mL por mL, hasta ver escurrir los excedentes. También se recurrió a un ensayo de ángulo de contacto para conocer la adherencia del glicol con las hojuelas, mediante un medidor goniométrico de la marca Ramé-Hart.



Además, se realizaron corridas experimentales preliminares de glicólisis en REX, con PET transparente (CC), usando diferentes cantidades de glicol desde 0.0 – 1.25 g/g. El catalizador se añadió en 0.00% y 0.75% de peso respecto al PET. Los productos resultantes se aprovecharon para análisis de MFI, FT-IR, DSC y RMN-H, que sirvieron como control para experimentos posteriores.

## **2.4. Arreglo experimental de tipo Taguchi**

Desarrollado por el Dr. Genichi Taguchi, este método implica reducir la variación a través de un diseño de experimentos robusto. El objetivo es obtener productos de alta calidad a bajo costo, a partir de un diseño experimental que investiga cómo diferentes parámetros afectan la media y varianza de una característica de rendimiento del proceso, estos parámetros definen qué tan bien está funcionando dicho proceso (Zalewski *et al.*, 2024).

Este diseño experimental consiste en matrices ortogonales que organiza los parámetros que afectan al proceso, con los niveles en que varían. Así, en lugar de tener que probar todas las combinaciones posibles, el Método Taguchi hace pruebas con pares de combinaciones. Los datos recolectados determinarán qué factores afectan la calidad de los productos gracias a una cantidad mínima de experimentos, ahorrando tiempo y recursos.

El paquete computacional utilizado para generar la matriz fue Qualitek-4, que también permite hacer el análisis de varianza ANOVA. Al final del análisis se espera conocer los valores de los parámetros que optimizan los rendimientos de monómero y la reducción del peso molecular, así como determinar si el color tiene relación en la contribución de la despolimerización, o bien, si impacta negativamente en la calidad de los oligómeros propiciando la formación de grupos ácidos.

Los parámetros que más afectan la glicólisis son la temperatura, el glicol empleado, la cantidad de glicol, catalizador y el tiempo de reacción (Pardal y Tersac, 2006, Ghaemy y Mossaddegh, 2005, Carta *et al.*, 2003). De estos, la temperatura se mantuvo fija de acuerdo al perfil 1 probado en los preliminares y como glicol se eligió EG. El tiempo de reacción quedó supeditado a la velocidad del husillo que también fue constante (10 rpm). Por lo tanto, solo se modificó la cantidad de glicol y catalizador.

De acuerdo con los ensayos preliminares, se establecieron tres niveles de glicol: 0.3, 0.6 y 0.9 (g/g respecto a PET) que en términos molares corresponden a 0.9, 1.86 y 2.79, pues el EG tiene un peso molecular de 62 g/mol y la U.R. del PET pesa 192 g/mol. La intención de establecer estos tres

niveles de glicol fue superar las cantidades ya reportadas por REX (Tabla 2.2) y promover así la despolimerización.

**Tabla 0.2.** Relación EG:PET empleada por otros autores.

Referencia	Glicol:PET
Dannoux <i>et al.</i> , 2002*	EG:PET, 0.1-1:1 molar
Troev <i>et al.</i> , 2003	EG:PET, 2.77:1 molar
Petterson, 2007*	EG:PET, 0.04:1 g/g
López-Fonseca <i>et al.</i> , 2010	EG:PET, 7.6:1 molar
Al-Sabagh <i>et al.</i> , 2014	EG:PET, 30:1 molar
Mohsin <i>et al.</i> , 2017*	EG:PET, 2 g:20 g (0.31 molar)

\* Estos autores reportan el uso de extrusión reactiva.

El catalizador (AcZn) se mantuvo en cantidades de 0.00% y 0.75%, y se añadió un tercer nivel a 1.50%. Así, las variables independientes seleccionadas fueron el color del PET, relación glicol:PET y el catalizador. Sus niveles se muestran en la Tabla 2.3. Esta cantidad de factores y niveles corresponde a un arreglo de 3x3, denominado L9, es decir, un total de 9 experimentos descritos en la Tabla 2.4.

Las variables dependientes fueron el rendimiento de monómero (BHET), el peso molecular, el valor ácido y cambios en la coloración. Cabe mencionar que estos tratamientos se deben hacer en orden aleatorio, por ejemplo, comenzando con el No. 9, después el 6, el 3, el 5, etcétera, de acuerdo a lo indicado por el software. Cabe mencionar que únicamente se siguió un arreglo interno, es decir que no se consideraron variables causantes de ruido (arreglo externo).

**Tabla 0.3.** Arreglo estadístico tipo Taguchi con factores y niveles.

Factores	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
Color de envase	Transparente (CC)	Verde claro (SQ)	Verde oscuro (PL)
Etilenglicol (g/g de PET)	0.30	0.60	0.90
AcZn (% g/g PET)	0.00	0.75	1.50

Inmediatamente después de la extrusión, se realizaron pruebas de pérdida de peso por secado, número ácido y viscosimetría; estas tres pruebas se hicieron previo a la recuperación del monómero

para evitar que el procedimiento de separación influyera sobre los productos, pues éste implica una exposición a temperatura entre 90-100 °C, así como una degradación mecánica por el golpeteo constante del agitador sobre las moléculas. Posteriormente, se llevaron a cabo análisis de FT-IR, Raman, DSC, TGA y DRX.

**Tabla 0.4.** Arreglo ortogonal L9, donde 1, 2 y 3 son los niveles bajo, medio y alto.

No.	Factor 1 (color)	Factor 2 (EG)	Factor 3 (AcZn)	Tratamiento:
1	1	1	1	CC – 0.30 – 0.00%
2	1	2	2	CC – 0.60 – 0.75%
3	1	3	3	CC – 0.90 – 1.50%
4	2	1	2	SQ – 0.30 – 0.75%
5	2	2	3	SQ – 0.60 – 1.50%
6	2	3	1	SQ – 0.90 – 0.00%
7	3	1	3	PL – 0.30 – 1.50%
8	3	2	1	PL – 0.60 – 0.00%
9	3	3	2	PL – 0.90 – 0.75%

## 2.5 Caracterización de la materia prima y productos

### 2.5.1 Espectroscopía (FT-IR, Raman, XPS)

La materia prima y los productos oligoméricos se ensayaron por FT-IR en un equipo Nicolet 8700 de ThermoScientific, con accesorio de reflexión total atenuada (ATR) en un intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  con 32 barridos y una resolución de 8  $\text{cm}^{-1}$ .

Para el ensayo en Raman se empleó un equipo de la marca Renishaw con un láser de longitud de onda de 633 nm con potencia al 10%. Para los extruidos se realizaron pastillas de KBr así como 100 barridos con resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , para evitar señales de ruido.

El ensayo de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) fue realizado solo para la materia prima, en un equipo K-alpha Surface Analysis de Thermo Scientific, con una erosión de 15 s, el cual fue facilitado por CINVESTAV IPN, campus Mérida.

### 2.5.2 Ensayos térmicos de TGA y DSC

El ensayo en TGA fue realizado en un TGA 8000 de Perkin Elmer con flujo de nitrógeno. La temperatura se programó de 50 a 700 °C a una velocidad de 10 °C/min.

El ensayo en DSC se realizó en un equipo DSC7 de Perkin Elmer con flujo de nitrógeno, a una temperatura de 50 a 280°C a una velocidad de 10 °C y se calculó la entalpía de fusión y el porcentaje de cristalinidad con la ecuación 1 (Roy *et al.* 2013):

$$(1) \quad \% \text{ cristalinidad} = \frac{\Delta H (\text{asociado a la fusión del material})}{\Delta H (\text{entalpía de PET \% cristalino, } \frac{135.81}{\text{g}})} \times 100$$

### 2.5.3 índice de fluidez (MFI) e inicio de flujo

La materia prima se ensayó mediante la norma ASTM D1238-13, método A, en un equipo Kayeness Inc, a 248 °C, 2160 g de carga y 240 s de fundido para hojuelas de PET. La temperatura de fundido, los gramos de la muestra y el tiempo de corte, se determinaron a prueba y error.

La degradación de los extruidos después de la glicólisis no se pudo comprobar con el método A; la norma ASTM D-1238-13 señala que las temperaturas sugeridas para el PET son 250°C y 280 °C, no obstante, éstas no son aptas para los extruidos que poseen la cualidad de degradados. Por lo tanto, se midió la temperatura de inicio de flujo que se determinó calentando 3 g de muestra a 170 °C durante 10 min con el barril cerrado. Después de ese tiempo, se retiró el tapón y se puso la carga de 2160 g, incrementando 1 °C / min hasta ver fluir el material. Cabe mencionar que estas pruebas deben realizarse con sumo cuidado, portando equipo de seguridad.

### 2.5.4 Difracción de rayos X (DRX)

Se empleó un equipo D8 Advance con ánodo de cobre ( $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$ ),  $0.02^\circ \text{ min}^{-1}$  y un tiempo de conteo de 96 s por etapa. Los difractogramas se obtuvieron en el intervalo  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $60^\circ$ . Los análisis fueron realizados en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, CINVESTAV IPN campus Mérida.

### 2.5.5 Resonancia magnética nuclear (RMN-H)

Se llevó a cabo una prueba de RMN-H con un equipo Bruker Biospin, facilitado por la Universidad de Sonora (UNISON); se empleó DMSO para la fracción monomérica y cloroformo para la fracción oligomérica. Los espectros se analizaron a través del software Mestrelab Research S.L. Una vez señalados los picos, se obtuvieron sus valores integrales. Las ecuaciones (2) y (3) fueron propuestas por Dannoux *et al.*, (2002), para conocer el peso molecular y la funcionalidad de la muestra, respectivamente; se emplea la integral de los picos de los protones aromáticos (A) y la integral de protones metil alfa (E).

$$(2) \quad Mn = 192 \left( \frac{A}{E} \right) + 62$$

$$(3) \quad NH = 2 \left( \frac{E}{A} \right)$$

Donde:

Mn = peso molecular de la cadena

NH = funcionalidad, relación de hidroxilo respecto al anillo aromático

### 2.5.6 Pérdida de peso por secado

Inmediatamente después de la extrusión y solidificación, las muestras fueron resguardadas en bolsas herméticas para evitar la pérdida de glicol; todas presentaron olor a EG. Se molieron hasta polvo fino y se pesaron 5 g para permanecer en la estufa a 60 °C por 48 h al vacío; finalmente perdieron olor a EG y se pesaron en la misma balanza analítica en un ambiente de 22 °C, hasta registrar un peso constante de tres decimales. Esto se hizo por triplicado. También se hizo esta prueba con 5 g de EG puro y con PET extruido sin tratamiento.

### 2.5.7 Número ácido (-COOH)

Se utilizó el método Herbert A. Pohl, descrito por Estrada, (2020). Se colocaron entre 0.1-0.2 g de muestra pulverizada en un tubo de ensayo y se añadió 5 mL de alcohol bencílico. Se sumergió en un baño de aceite a 200 °C por 90 s y con agitación hasta disolver. Enseguida se sumerge en otro baño de temperatura a 30 °C por 7 s. Esta mezcla se transfiere a un Erlenmeyer de 125 ml con 10 mL de cloroformo para estabilizar. El tubo se lava con más alcohol bencílico (5 mL previamente calentado a 200 °C por 8 s) para depositar todo en el matraz. Esto se tituló con una solución de NaOH 0.1 N, con rojo de fenol como indicador, que vira de amarillo (ácido) a rosado (básico).

### 2.5.8 Viscosimetría

Se utilizó la norma ASTM D4603-18. La muestra se secó por al menos 2 h previas al análisis a 65°C. Se pesaron  $0.1250 \pm 0.0012$  g y se disolvieron en 10 mL de una solución de fenol/tetracloroetano (60/40 % en peso), en un matraz erlenmeyer de 125 mL con tapón, a 110°C con agitación constante durante 15 minutos, o hasta disolver. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente, para aforar con el mismo disolvente hasta 25 mL. Esta solución se lleva a un baño de agua a 30°C por 10 min y después se lleva al viscosímetro por otros 15 min. Es de suma

importancia mantener el control de la temperatura por lo que se utilizó un termopar electrónico. Se utilizó un viscosímetro capilar Cannon-Fenske 200. Entre cada muestra se hizo un breve enjuague con solvente, y otro enjuague con muestra. También se realizó un blanco de disolvente y todos los ensayos se hicieron por triplicado. Con un cronómetro se contabilizó el tiempo de flujo. La VI se calcula con la ecuación (4):

$$(4) \quad \eta = \frac{\ln(\eta_r)}{c}$$

Donde:

$\eta_r$  = viscosidad relativa  $t/t_0$

$t$  = tiempo promedio de la muestra

$t_0$  = tiempo promedio del blanco

$C$  = concentración del polímero (g/dL)

Adicionalmente, para conocer un aproximado del peso molecular se utilizó la forma despejada de la ecuación de Mark-Houwink (5) con las constantes reportadas por The Goodyear Tire & Rubber Co., (1964), específicas para el sistema PET/ fenol:tetracloroetano 3:2 / 30°C.

$$(5) \quad \eta = K \bar{M}_n^a$$

Donde:

$K = 2.1 \times 10^{-3}$

$a = 0.58$

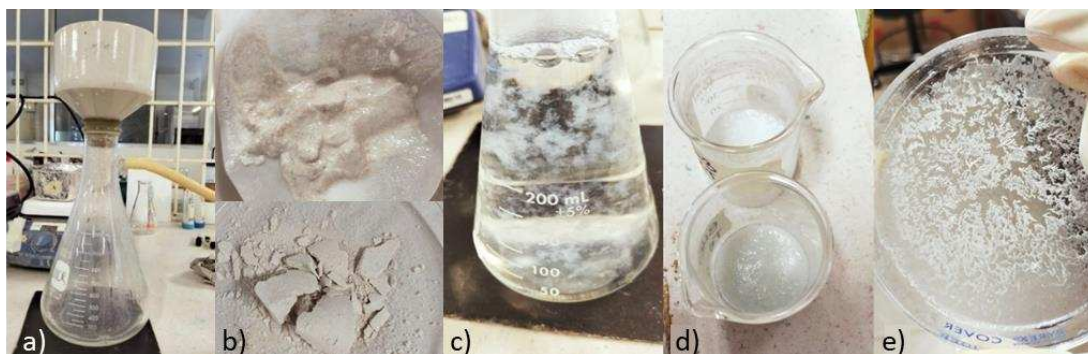
### 2.5.9 Separación de la fracción monomérica

Con el fin de eliminar remanentes de EG y catalizador, las muestras fueron lavadas en agua destilada fría; después se lavaron en agua destilada caliente (90-100 °C) con agitación constante durante 30 minutos. Luego se filtraron con ayuda de un matraz kitazato y bomba de vacío, como se observa en la Figura 2.5a. Sobre el filtro permaneció el producto extruido en polvo, que posteriormente se secó a 60 °C por 24 h (Figura 2.5b); ésta constituye la fracción oligomérica. Mientras, el agua caliente contenía pequeños cristales blancos (Figura 2.5c). El lavado de los extruidos se repitió varias veces, hasta dejar de observar la extracción de estos cristales, que

después se concentraron por precipitación a 4°C (Figura 2.5d), se decantó el agua y el monómero se colocó en cajas Petri para secarse en estufa por 24 h a 60 °C (Figura 2.5e). El rendimiento de monómero se obtuvo mediante la ecuación 6, descrita por varios autores en la literatura (Park *et al.*, 2019, Mendiburu-Valor *et al.*, 2021).

$$(6) \quad \text{Rendimiento molar de BHET (\%)} = \frac{W_{\text{BHET}}/MW_{\text{BHET}}}{W_{\text{PET}}/MW_{\text{PET}}} \times 100$$

Donde  $W_{\text{PET}}$  y  $W_{\text{BHET}}$  se refieren al peso inicial de la muestra de PET y de BHET seco, respectivamente y  $MW_{\text{PET}}$  y  $MW_{\text{BHET}}$  se refieren a los pesos moleculares que corresponden a 192 g/mol de la unidad repetitiva del PET y 254 g/mol del monómero.



**Figura 0.5.** a) Método de lavado y filtrado con agua fría y caliente; b) Fracción oligomérica insoluble en agua; c) Fracción monomérica soluble en agua caliente; d) fracción monomérica concentrada; e) cristales de monómero seco.

### 2.5.10 Colorimetría

Se usó un colorímetro de mesa (espectrofotómetro) marca Konica Minolta modelo CM-5. Este fue facilitado por el Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A.C. (CIATEJ). Los parámetros de  $L^*a^*b^*$  en modo reflectancia se midieron por triplicado. Las muestras en forma de polvo fueron colocadas en celdas de cuarzo. Una vez obtenidos los parámetros se obtuvo la diferencia total de color mediante el cálculo de  $\Delta E^*$  (ecuación 7).

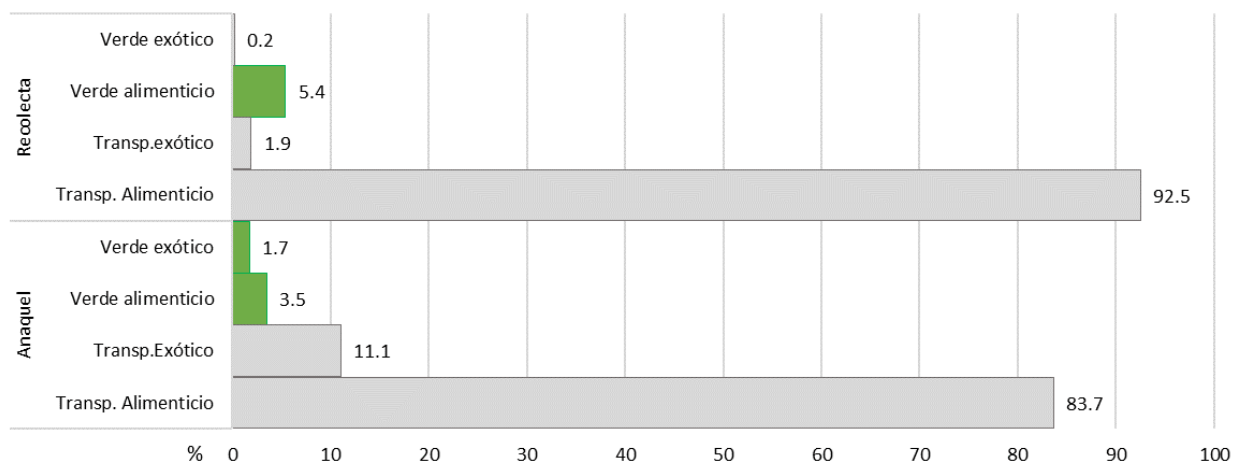
$$(7) \quad \Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Conteo y selección de envases

La recolección y conteo de envases es reportada en la Figura 3.1 donde se aprecia la abundancia de envases transparentes PET, mientras que las botellas verdes apenas superan el 5% (exótico y grado alimenticio). En la recolecta también se encontraron algunas botellas azules de agua, y en anaqueles otros colores como rosas, rojas, cafés y blancas, pero en menor medida.



**Figura 0.1.** Porcentaje de envases PET verdes y transparentes, contabilizados en anaqueles de supermercado y en recolecta.

El conteo de envases verdes apenas superó el 5%, lo cual es menor comparado con el 30% contenido en pacas de PET, indicado en la página web de la ECOCE (2023). Por otra parte, se pudo observar que durante la recolecta se tuvo más éxito al recaudar botellas de grado alimenticio; esto sugiere que los consumidores asocian el reciclaje con botellas de bebida y en menor medida con PET exótico. Debido a lo anterior, los envases exóticos (verdes y transparentes) tienden a desecharse como basura general.

Respecto a las acopiadoras que amablemente respondieron la encuesta, se encontró que todas reciben PET verde de grado alimenticio y lo compran al mismo precio que el PET incoloro (alrededor de 4.5 pesos MXN/kg). Sin embargo, 5 de ellas no reciben PET verde exótico, y los otros 6 que, si lo aceptan, pagan menos de 2.0 pesos MXN/kg.

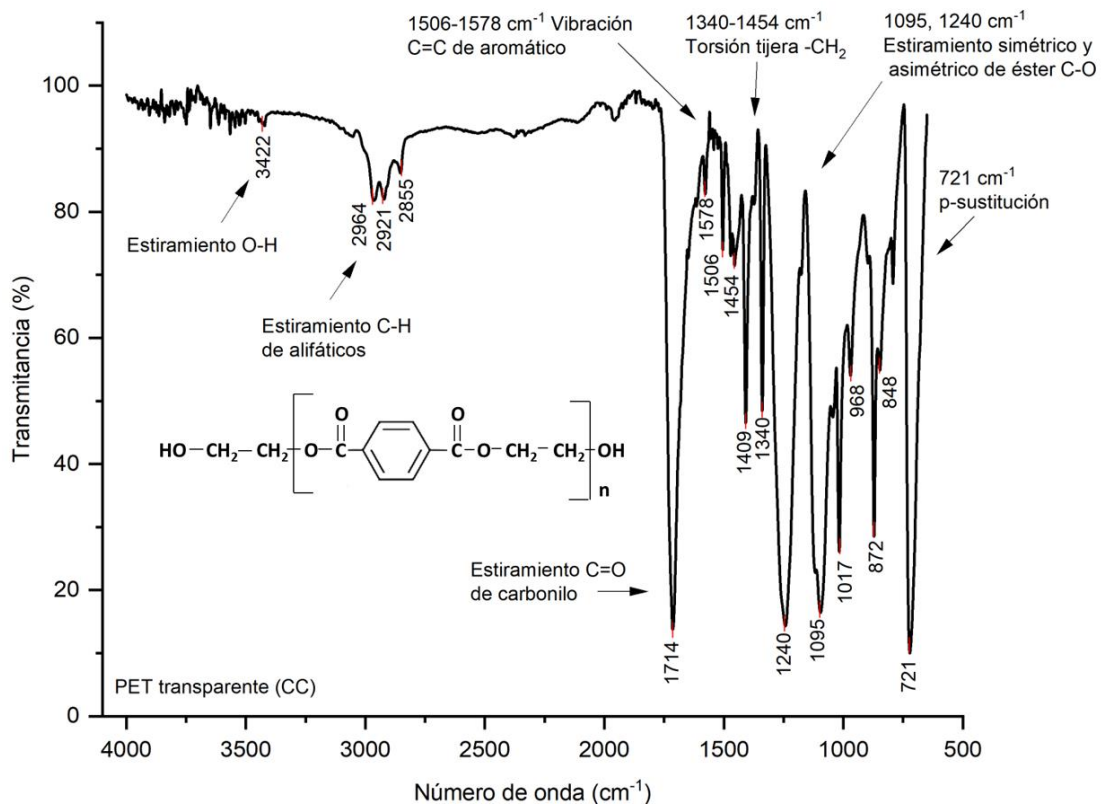


Cuando se les cuestionó el motivo de esta desvalorización, indicaron que ellos corren el riesgo de que sus compradores (acopiadoras más grandes) no lo acepten y entonces solo constituye basura. Dos de ellos indicaron que aceptan PET verde no alimenticio, bajo la clasificación de HDPE (poli etileno de alta densidad), que no solo es más barato, sino que además surge del desconocimiento de diferenciar HDPE de PET. De hecho, esta confusión es muy común entre los consumidores. Entre otros productos de PET que no se reciben, son charolas de huevo y charolas de comida.

## 3.2. Caracterización de la materia prima

### 3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo y Raman

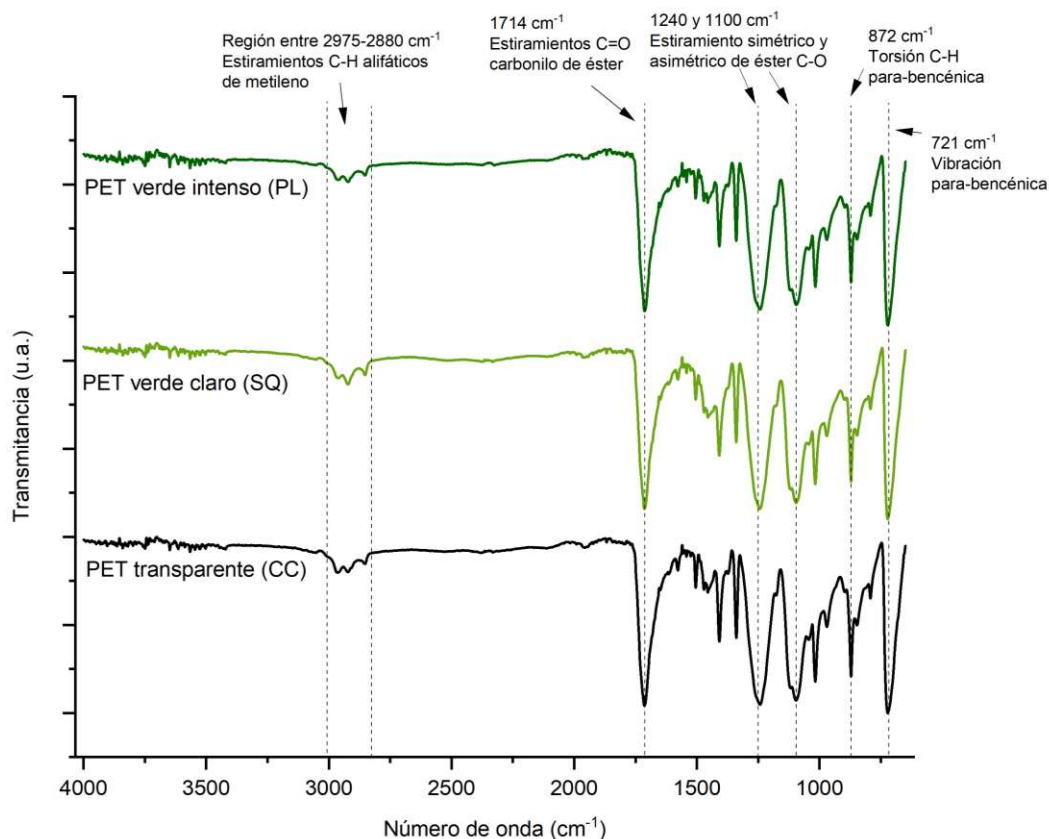
La Figura 3.2 y la Tabla 3.1 señalan a detalle las asignaciones correspondientes a las bandas encontradas en el PET incoloro (CC) después de su lavado. Éstas concuerdan con los espectros de FT-IR de PET reportados en la literatura (Pereira *et al.*, 2017). La Figura 3.3 muestra que los espectros son muy similares independientemente del color de las muestras.



**Figura 0.2.** Espectro de IR de botella PET transparente (CC) que muestra las señales características del PET.

**Tabla 0.1.** Asignaciones a las bandas del espectro de IR de PET transparente (CC).

No. de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibración
721	Típico para aromáticos p-disustituidos por interacción éster / aromático.
848, 872, 968	Meneo C-H fuera del plano de hidrógenos de aromáticos p-sustituidos.
1017	Bandas relativas al grupo aromático (Chen <i>et al.</i> , 2012).
1095, 1240	Estiramiento de grupo éster C-O-C, asimétrico y simétrico (Socrates, 2001)
1340, 1409, 1454	Segmento etilenglicol, flexión y torsión tijera de etilenglicol (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -) (Chen <i>et al.</i> , 2012).
1506, 1578	Vibración del anillo aromático, absorción interplanar del esqueleto C=C.
1714	Estiramiento C=O de carbonilo.
2855, 2921, 2964	Estiramiento de enlaces C-H alifáticos. (Chen <i>et al.</i> , 2012).
3422	Estiramiento grupo O-H, (Sócrates, 2001).

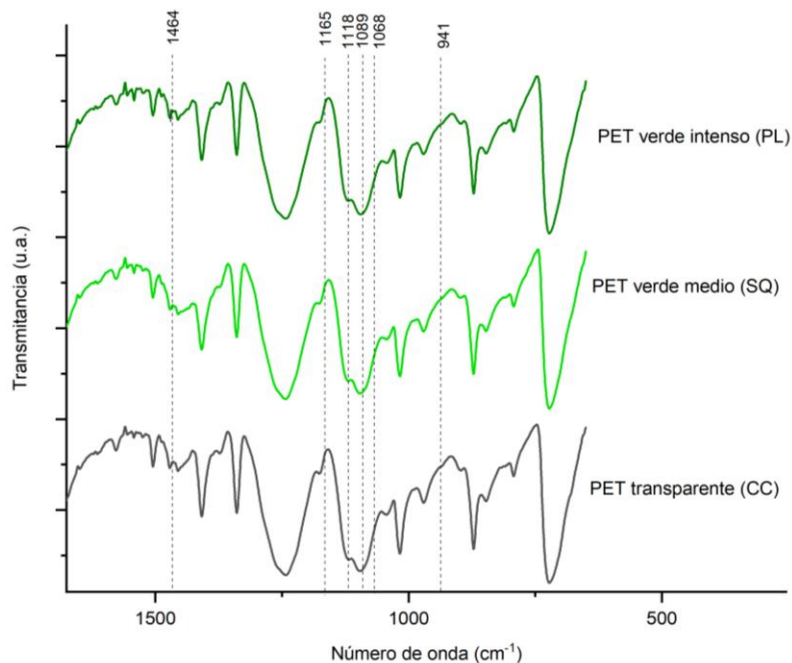


**Figura 0.3.** Espectros normalizados de FT-IR de botellas de PET transparente, verde claro y verde intenso, que muestran el mismo espectro característico del PET.

Los aditivos de color orgánicos se caracterizan por conformarse de anillos, grupos carbonilos e hidroxilos, por lo que su interpretación por IR puede resultar compleja cuando el sustrato contiene los mismos grupos funcionales. Siguiendo con la idea de Enríquez (2013) sobre la presencia de ftalocianinas en el PET verde, se buscaron posibles señales de éstos compuestos. Reyes, (2017), caracterizó un compuesto de ftalocianina de cobre mediante FT-IR e indica que los picos principales corresponden a vibraciones del anillo aromático, así como otras importantes señales, diferentes a las encontradas en el PET:

- 1068, 1089, 1118, 1165  $\text{cm}^{-1}$  (m): Dependientes de la estructura molecular del complejo
- 941  $\text{cm}^{-1}$  (w): Ión metálico
- 1464  $\text{cm}^{-1}$  (w): estiramiento C=N de anillo aromático

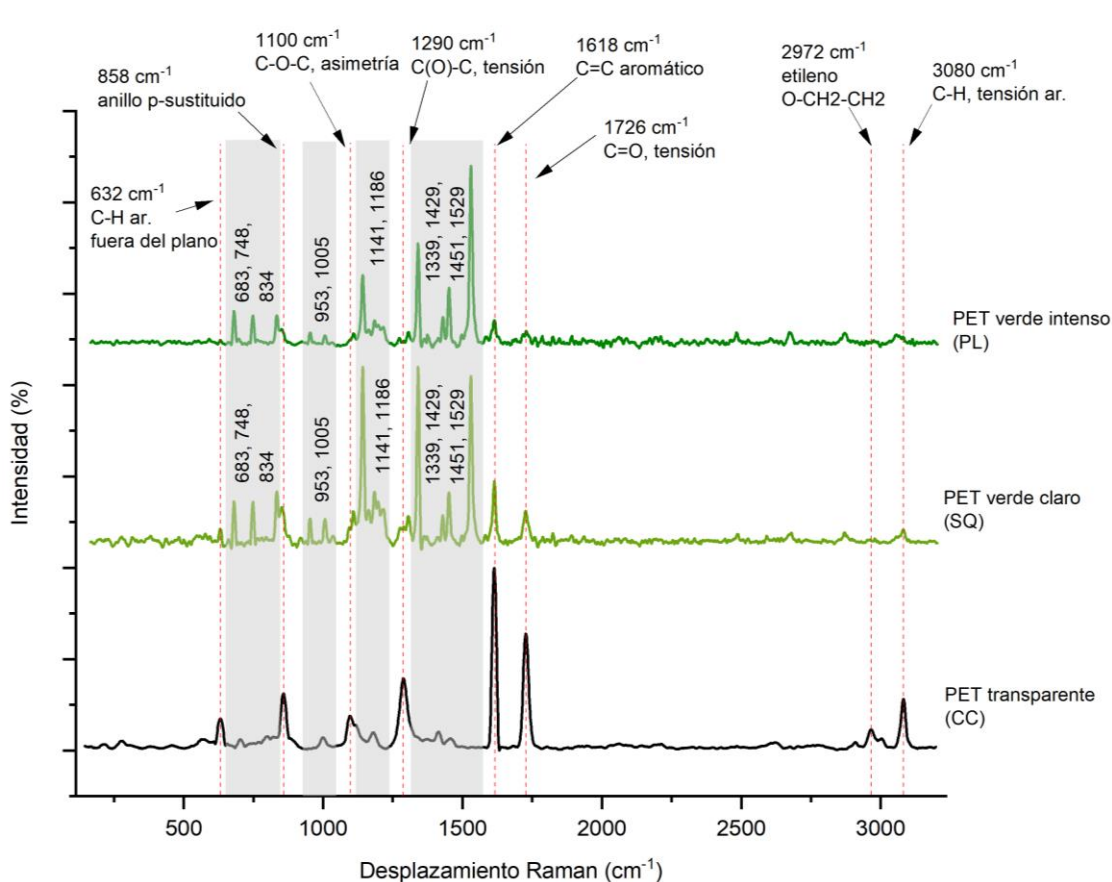
Sin embargo, al hacer un acercamiento (Figura 3.4) no parece existir diferencias entre el PET incoloro y verde. Por lo tanto, cualquiera que sea el pigmento, éste parece no causar cambios en la composición de la matriz polimérica, o bien, las señales correspondientes a esos aditivos no son perceptibles por su baja concentración.



**Figura 0.4.** Espectro normalizado de FT-IR ampliado en la región 1500-500  $\text{cm}^{-1}$  que denota la ausencia de señales de ftalocianina en PET transparente y verde: estructura molecular del complejo (1165-1068  $\text{cm}^{-1}$ ), ión metálico (941  $\text{cm}^{-1}$ ), C=N de anillo bencénico (1464  $\text{cm}^{-1}$ ).

Por otra parte, la Figura 3.5 muestra los espectros Raman de los tres diferentes tipos de PET, donde las líneas punteadas corresponden a la naturaleza química del poliéster (Tabla 3.2) y que también coinciden con los reportados (PublicSpectra, 2023). Las muestras SQ y PL muestran bandas relativas al colorante (franja gris) las cuales fueron comparadas con las reportadas en la literatura para compuestos de ftalocianina (Tabla 3.3).

Una limitación de la técnica de Raman es su sensibilidad e ineficiencia frente a muestras fuertemente absorbentes; este fenómeno es conocido como fluorescencia, que enmascara los picos característicos de la muestra (Zhu *et al.*, 2015). El PET verde (PL y SQ) presentó un espectro diferente con señales en 1530, 1450, 1339, 1141, 953, 748 y 680  $\text{cm}^{-1}$ . Usualmente los picos que aparecen débiles en IR, aparecen de fuerte intensidad en Raman; estos son los compuestos sin momentos dipolares, como los grupos aromáticos.



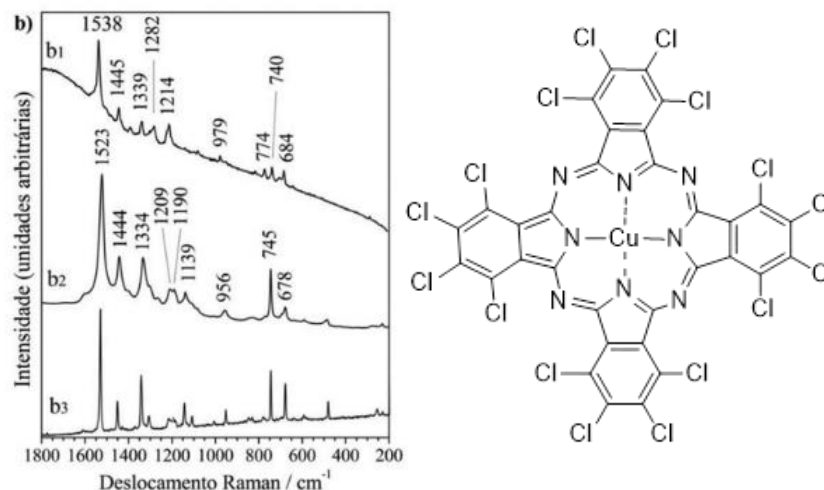
**Figura 0.5.** Espectros normalizados de Raman; el envase CC señala las bandas características del PET en líneas punteadas y difieren de las señales del colorante (franja gris) correspondientes a los espectros de envases verdes.

**Tabla 0.2.** Asignación de bandas de absorción de Raman de la muestra CC.

No. de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
650-900 (débil)	Vibraciones C-H fuera del plano del anillo aromático.
858	Vibración fuera del plano p-sustitución 1,4 del benceno. (Sócrates, 2001)
1100	Vibración asimétrica de C-O-C. (Zhu <i>et al.</i> , 2015)
1290	Estiramiento C(O)-C (Rebollar <i>et al.</i> , 2014).
1618 (fuerte)	Estiramiento del enlace C=C del anillo aromático (Socrates, 2001).
1726 (fuerte)	Estiramiento del enlace C=O (Rebollar <i>et al.</i> , 2014)
2972	Grupos metileno adyacentes al oxígeno (O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) (Rebollar <i>et al.</i> , 2014)
3080	Tensión enlace C-H del anillo aromático (Sócrates, 2001, Rebollar <i>et al.</i> , 2014).

En cambio, es posible comparar el espectro de PL y SQ con el reportado por De Faria y Puglieri (2016) para ftalocianinas. Los autores señalan fuertes absorciones en 1538, 1446, 1390, 1339, 1083, 980, 741 y 643 cm<sup>-1</sup> (Figura 3.6-b3) las cuales coinciden al sobreponerse los espectros de PL y SQ; esto permite asumir que el aditivo usado en las muestras verdes es una ftalocianina, muy posiblemente de cobre. Kleymer (2019) reportó que la zona de *fingerprint* para las ftalocianinas está entre 1350-1550 cm<sup>-1</sup> en Raman.

Además, se descarta la presencia de perilenos y antraquinonas, cuyos picos Raman característicos se ubican próximos a 1290, 1365, 1560 cm<sup>-1</sup> y 1260, 1280, 1390 cm<sup>-1</sup> respectivamente, de acuerdo con espectros reportados por el sitio web Infrared & Raman Users Group.



**Figura 0.6.** A la izquierda, espectro Raman reportado por De Faria y Puglieri (2016) donde se compara b1) pigmento verde, b2) pigmento azul y b3) ftalocianina de cobre (II); a la derecha, estructura química del colorante ftalocianina de cobre clorada.

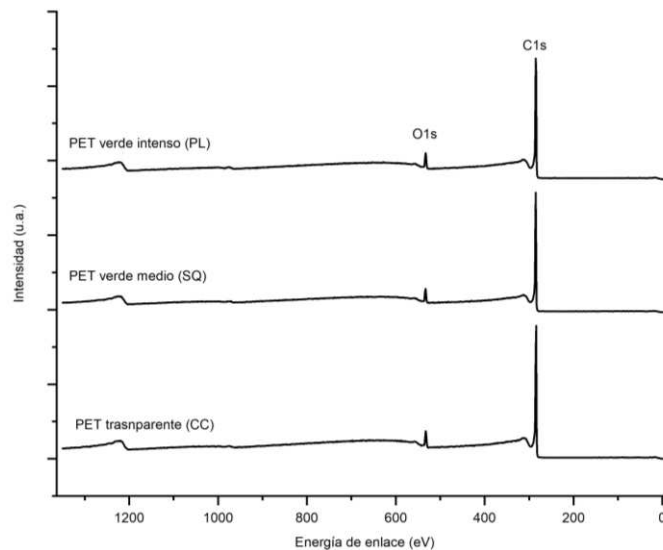
**Tabla 0.3.** Bandas de absorción de Raman, típicas para un compuesto de ftalocianina.

No. de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
1531	Bandas de estiramiento C=C, vibración en el plano. Fuerte dependencia al metal de cobre (Sócrates, 2001, p. 182, Klyamer <i>et al.</i> , 2019).
1458	Pirrol sustituido, estiramiento C=C (Sócrates, 2001).
1338, 1139	Vibración C=N en el plano, deformaciones de pirrol e isoindol.
1183, 1214	Relativo a estiramiento de sustituyentes halógenos C-X. (Klyamer <i>et al.</i> , 2019).
953	Relativo al número de halógenos sustituyentes. (Klyamer <i>et al.</i> , 2019)
834, 748, 683	Deformaciones del macroanillo y estiramientos metal-N.

### 3.2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los análisis de espectroscopía de XPS solo mostraron la presencia de carbono y oxígeno: CC (C 95.31%, O 4.69%), SQ (C 94.27%, O 5.73%), PL (C 93.97%, O 6.03%) tal como se aprecia en la Figura 3.7. De acuerdo con Enríquez (2013), ya que el PET verde podría estar pigmentado con ftalocianina de cobre clorada, se esperaba encontrar nitrógeno (400 eV), cobre (933-934 eV) y cloro (198-200 eV). Sin embargo, esta técnica se caracteriza por analizar la muestra

superficialmente y no penetra en la matriz polimérica, por lo tanto, no es posible descartar la presencia de dichos elementos.



**Figura 0.7.** Espectro de XPS para los diferentes colores de botella PET.

### 3.2.3 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

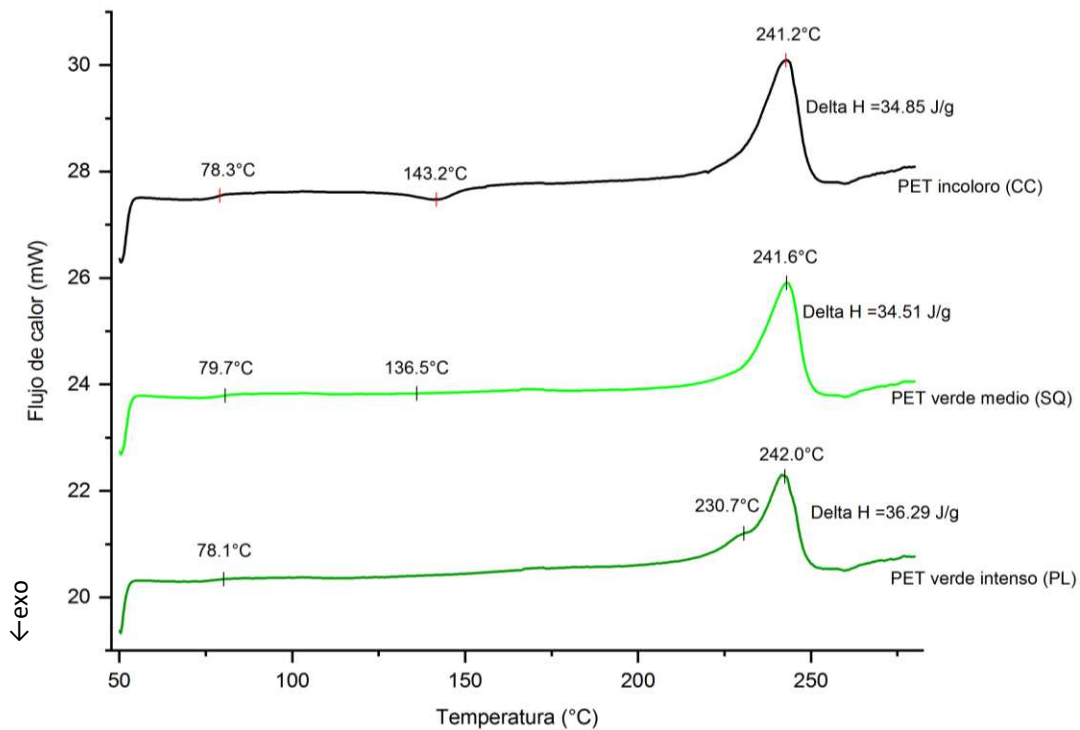
Ya que el PET es un material semicristalino presenta transiciones térmicas como la transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y temperatura de fusión ( $T_m$ ) (Figura 3.8). La  $T_g$  corresponde a la temperatura a la cual el polímero sufre una transición del estado vítreo o rígido, a uno más flexible.

Al continuar el calentamiento, la muestra puede cristalizar a una temperatura por debajo de su punto de fusión, lo cual ocurre por un reordenamiento de las moléculas, que se da si el material no cristalizó a su máximo cuando se enfrió. Las muestras CC y SQ presentan este pico a 143.2 °C y 136.5 °C respectivamente, y es atribuido a esa cristalización ( $T_c$ ); PL no mostró este pico, pues todos sus cristales posibles ya fueron formados, probablemente debido a algún agente nucleante, cuya presencia se corrobora más tarde al observar la  $T_m$ .

La  $T_m$  fue muy similar entre las muestras de grado alimenticio, pero PL mostró dos picos, que se pueden explicar como un fenómeno de polimorfismo. Baldenegro (2006), resume varias hipótesis sobre este fenómeno donde destaca la presencia de cristales primarios y secundarios. Esto no interviene con la naturaleza química del PET, sino más bien, con su morfología. El autor describe que los cristales primarios son lamelas esferulíticas que exhiben una morfología perfecta y

presentan altos puntos de fusión, mientras que los cristales secundarios exhiben una morfología imperfecta correspondiente a lamelas subsidiarias, de menores puntos de fusión y que usualmente son rechazadas de la estructura cristalina primaria.

Los dos picos de fusión en PL sugieren estos dos tipos de cristales. Es sabido que los pigmentos actúan como agentes nucleantes que afectan la tasa de cristalización; por ejemplo, las ftalocianinas de cobre, logran modificar la estructura esferulítica del polímero, fenómeno conocido como transcristalización (Fagelman y Guthrie, 2006). Además, ya que PL es un material reciclado, es probable que sus propiedades hayan sido deliberadamente modificadas mediante la adición de agentes nucleantes para promover su cristalización (López 2014), con lo cual las ftalocianinas cumplen un doble propósito; un ejemplo es el de Major *et al.*, (2004), quien señala que las ftalocianinas de pigmento azul funcionan como agentes nucleantes y además causan un encogimiento en los productos, así como cambios morfológicos.



**Figura 0.8.** Termograma de DSC de envases de PET de diferentes colores.

En glicólisis en solución, la reacción se da superficialmente y con preferencia en las regiones amorfas, pero en este trabajo, la cristalinidad no sería una limitante para la técnica de REX, pues lleva al material a un estado amorfo mientras mezcla.



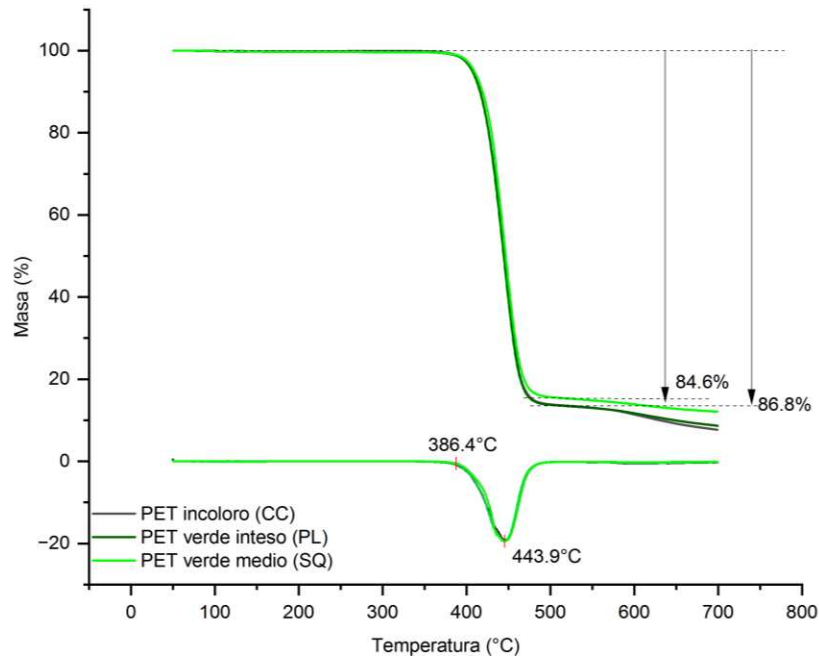
En la siguiente Tabla 3.4 se resumen las temperaturas de los cambios de fase y porcentaje de cristalinidad. La  $T_m$  y cristalinidad son cercanas a las reportadas por Roy *et al.*, (2013) para sus muestras de PET de botella postconsumo ( $T_m = 246\text{ °C}$  y cristalinidad= 27.2%).

**Tabla 0.4.** Datos del segundo barrido después del enfriamiento.

Muestra	$T_g$	$T_c$	$T_m$	Cristalinidad
CC	$78.3 \pm 0.4\text{ °C}$	$143.2 \pm 4.0\text{ °C}$	$241.2 \pm 1.7\text{ °C}$	25.66%
SQ	$79.7 \pm 1.0\text{ °C}$	$136.5 \pm 0.1\text{ °C}$	$241.6.0 \pm 1.2\text{ °C}$	25.41%
PL	$78.1 \pm 1.3\text{ °C}$	Ausente	$230.7 \pm 1.3\text{ °C}$ y $242.0 \pm 0.6\text{ °C}$	26.72%

### 3.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

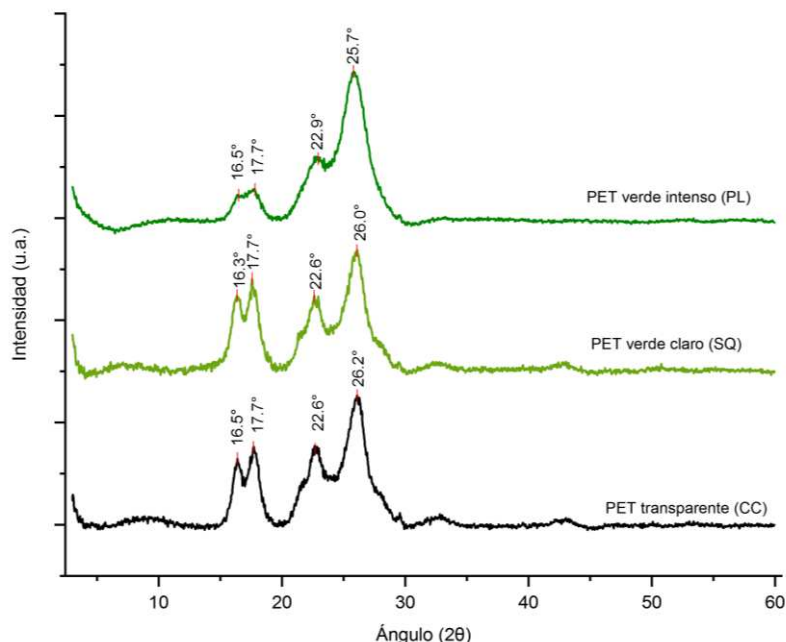
En la figura 3.9 se aprecia el análisis termo gravimétrico (TGA) de las tres muestras, donde se observa que la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición son similares entre ellas. No se observó otra descomposición, pero se observa un porcentaje residual de aproximadamente 15%, el cual puede atribuirse a los propios residuos carbonizados del PET (Pawlak *et al.*, 2000) y aditivos de gran estabilidad química, pues el PET es comúnmente auxiliado con catalizadores, antioxidantes y estabilizantes. Un ejemplo claro para el PET de color, son las ftalocianinas que pueden superar  $900\text{ °C}$  sin descomponerse en atmosfera inerte (Garza y Kharisov, 2008). Cabe mencionar que una completa degradación térmica del PET se puede lograr con un medio oxidante (Pawlak *et al.*, 2000)



**Figura 0.9.** Termogramas de TGA, pérdida de masa (arriba) y derivada (abajo) de PET incoloro, verde claro y verde intenso.

### 3.2.5 Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 3.10 muestra el difractograma de las diferentes muestras de PET con picos cercanos a los ángulos  $2\theta$  de  $16^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $22^\circ$  y  $26^\circ$ , los cuales son muy similares a los reportados en la literatura ( $18^\circ$ ,  $23.4^\circ$  y  $25.8^\circ$  unidos por una banda ancha) (Demirel *et al.*, 2011, Ramírez-Hernández *et al.*, 2015, Singh, 2017). Nuevamente, PL muestra diferencias respecto a los otros dos, ya que sus picos son menos definidos; está reportado que las moléculas de los tintes pueden fácilmente penetrar en la cadena del polímero y alterar la geometría y arreglos estructurales de los átomos (Mehdi *et al.*, 2017). Pero también los múltiples ciclos de reciclaje de PET en estos envases reciclados resultan en una reducción del ancho lamelar (Badia *et al.* 2009), con lo que la definición de sus cristales se ve afectada.



**Figura 0.10.** Difractogramas normalizados de PET transparente, verde claro y verde intenso.

### 3.2.6 índice de fluidez (MFI) y viscosimetría

El MFI es una medida de la facilidad de flujo de un termoplástico y se puede usar para diferenciar el grado de degradación de un material, pues cuando un polímero se degrada, se rompen sus cadenas moleculares y al ser más cortas, pueden fluir con mayor facilidad que las cadenas originales (Reynoso, 2018). Así pues, se puede considerar a este índice como una medida indirecta del peso molecular, donde altos flujos corresponden a bajos pesos moleculares.

La tabla 3.5 muestra que el PET de grado alimenticio (CC, SQ) tiene un MFI similar, mientras que PL fluye con facilidad. En principio, esto puede sugerir que la glicólisis de PL sea más eficiente que los PET de grado alimenticio, pues las cadenas son de menor tamaño.

También la Tabla 3.5 muestra los valores derivados de la prueba de viscosimetría, los cuales son coherentes con el índice de fluidez, pues la viscosidad depende de la distribución del peso molecular, donde las cadenas más largas tardan más tiempo en cruzar por el capilar, por lo que se considera que la solución es más viscosa, y viceversa. Así, es posible hacer correlaciones satisfactorias entre la viscosidad de soluciones diluidas y su peso molecular de diferentes longitudes de cadena. Cabe mencionar que esta correlación solo es posible para polímeros lineales y no para especies ramificadas (Farah, *et al.*, 2015).

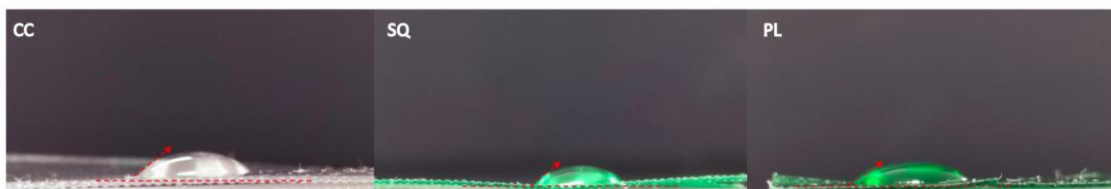
**Tabla 0.5.** Índice de fluidez (MFI) y viscosidad intrínseca (VI) para diferentes colores de PET.

Muestra	MFI (g/10 min)	VI (dL/g)
PET incoloro (CC)	46.9 ± 7.8	0.83 (±0.03)
PET verde medio (SQ)	43.2 ± 2.6	0.81 (±0.01)
PET verde intenso (PL)	72.4 ± 2.1	0.70 (±0.02)

Las diferencias encontradas en el envase PL se pueden relacionar no solo al colorante sino también a su calidad de PET “reciclado”, como así lo indica en su etiqueta. Ambos factores (sin descartar que el fabricante haya usado algún otro aditivo) causan un efecto de agente nucleante que favorece a la formación de cristales en PET. Los cristales en el PET pueden ser deliberadamente provocados para mejorar las propiedades mecánicas del producto final. Pero, para la técnica de REX la región cristalina no es un impedimento; contrario a la glicólisis por batch, el extrusor trabaja con material en su estado amorfo.

### 3.3 Extrusión preliminar con PET transparente

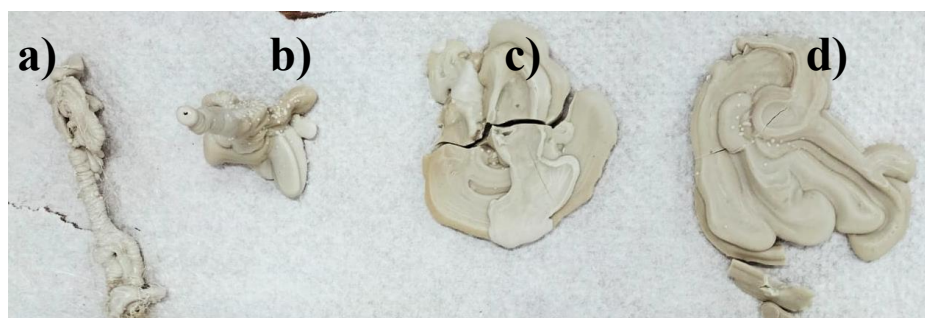
En la Figura 3.11 se puede observar que las hojuelas mantienen un ángulo de contacto menor a 90° con el etilenglicol (48.8° CC, 50.7° SQ, 53.2° PL). Esto asegura la mojabilidad del glicol al PET, durante los experimentos en el extrusor. Los excedentes son innecesarios porque al momento de alimentar la mezcla por la tolva, el glicol sobrante simplemente se deposita al fondo del contenedor arrastrando consigo al catalizador, generando mezclas no homogéneas.



**Figura 0.11.** Ángulos de contacto menor a 90° entre etilenglicol y hojuelas de diferente color.

Las Figuras 3.12a y 3.12b muestra los productos de extrusión con 0 y 0.1 de EG, respectivamente. Como se puede observar en ambos casos, el material salió del extrusor formando gotas sumamente viscosas que se apilaron sobre si mismas mientras se enfriaban. En cambio, las Figuras 3.12c y 3.12d son productos de extrusión con 0.25 y 0.3 de EG, donde el incremento de EG provocó que el material fuera más fluido (menos viscoso), derramándose sobre la superficie hasta enfriar. Estas

últimos extruidos también fueron más frágiles, con lo que se puede decir de forma cualitativa que la degradación fue mayor y evidente a simple vista.



**Figura 0.12.** Producto extruido y enfriado de PET incoloro (CC) con diferentes cantidades de glicol: a) 0.0 EG, b) 0.1 EG, c) 0.25 EG, d) 0.3 EG.

### 3.3.1 Evidencia de degradación por MFI

El ensayo por MFI fue una forma cuantitativa de comprobar la degradación o despolimerización del PET, la cual se obtuvo mediante la temperatura de inicio de flujo. La Tabla 3.6 muestra que cuanto más glicol se haya usado en un tratamiento, menor temperatura requiere para comenzar a fluir. Esta facilidad en la movilidad de las cadenas pequeñas también se puede relacionar con una mayor disponibilidad de grupos funcionales terminales (Bocz *et al.*, 2021), aunque hasta este momento se desconocía qué grupos terminales se habían generado.

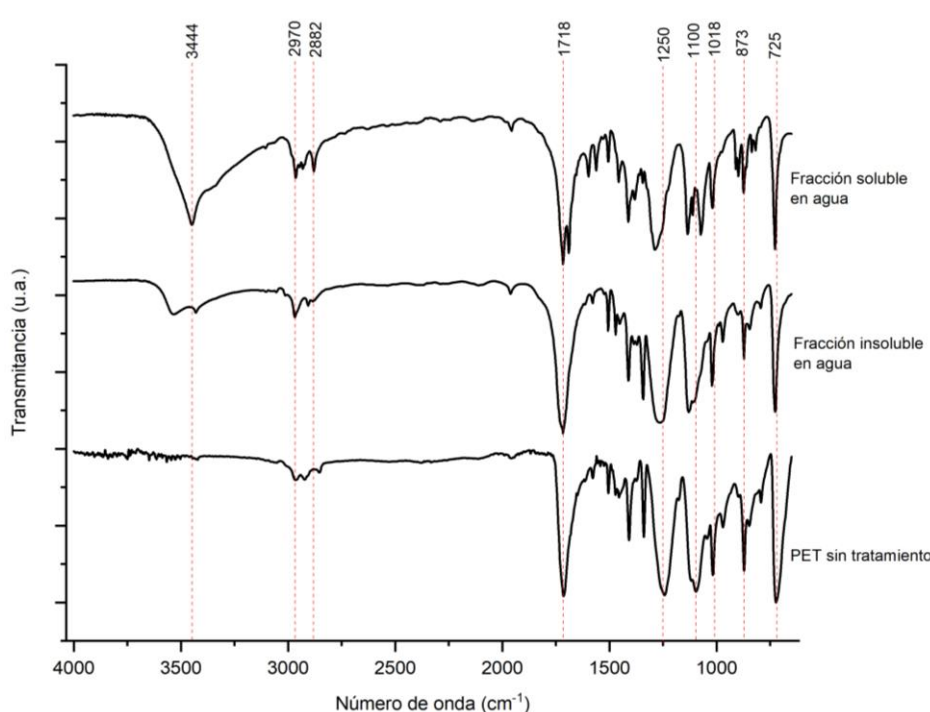
**Tabla 0.6.** Temperaturas de inicio de flujo de materia prima y CC extruido con diferentes cantidades de EG (g/g PET).

Muestra	Temperatura de inicio de flujo
CC sin tratamiento	257 °C
SQ sin tratamiento	255 °C
PL sin tratamiento	255 °C
CC extruido (0.00 EG/0.75% AcZn)	253 °C
CC extruido (0.25 EG/0.75% AcZn)	211 °C
CC extruido (0.30 EG/0.75% AcZn)	210 °C
CC extruido (0.50 EG/0.75% AcZn)	202 °C
CC extruido (0.60 EG/0.75% AcZn)	184 °C

Estos resultados se pueden comparar con los de Mohsin *et al.*, (2017), quien observó el mismo comportamiento. Por medio de la técnica de MFI determinó que el EG interactuó como plastificante en el PET, ya que es una molécula de bajo peso molecular que se difunde entre las macromoléculas. Sin embargo, el autor no habla sobre una degradación, sino que atribuye el fenómeno a un simple efecto de plastificante, donde las fuerzas intramoleculares del PET decrecen con la presencia del glicol que se implantan entre las cadenas poliméricas. Por lo tanto, para descartar el efecto de plastificante de los experimentos consecuentes, se optó por lavar y secar los productos, previo a otros análisis, y así descartar que la funcionalidad o la baja viscosidad fueran producto del glicol libre.

### 3.3.2 Separación de oligómeros y análisis espectroscópicos después de la REX preliminar de PET transparente

Una vez pulverizados los extruidos, el polvo se enjuagó con agua fría y agua caliente de acuerdo a la metodología. Mediante la técnica de FT-IR fue posible obtener la Figura 3.13 que muestra los diferentes espectros derivados del PET sin tratar y las fracciones soluble e insoluble en agua.



**Figura 0.13.** Espectro normalizado FT-IR de PET (CC) sin tratar y sus fracciones soluble e insolubles en agua, después de REX (tratamiento 0.5 EG/0.0%AcZn).

El espectro producido por los oligómeros es muy similar al PET sin tratar, con la diferencia de la formación de una banda entre  $3400 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a grupos hidroxilo y que señala una interacción de puentes de hidrógeno (R-OH - - - O=C-R) (Socrates, 2001) y cuya gran amplitud refleja el incremento en la concentración de este grupo. La presencia de grupos terminales ácidos absorben en  $3260 \text{ cm}^{-1}$  (Sócrates, 2001), por lo que hasta este punto podrían descartarse.

Otro cambio notable es la reducción de la intensidad en la región conocida como “huella dactilar” (*fingerprint*), entre  $1100-730 \text{ cm}^{-1}$ , que pudiera estar relacionada a la disminución del tamaño molecular, ya que esto es más evidente para la fracción soluble en agua. Este mismo comportamiento lo reportó Benke *et al.*, (2022), quien evaluó la degradación de PET, y observó que una mayor exposición a condiciones ambientales causa una mayor reducción en la intensidad en esa misma región. Cabe mencionar que este fenómeno no se observa para las señales  $1720$  y  $1250 \text{ cm}^{-1}$ , cuyas intensidades permanecen prácticamente sin cambio.

La Tabla 3.7 del espectro de la fracción soluble, confirman que ésta corresponde al monómero de BHET, pues está de conformidad con lo reportado en la literatura para BHET (Pingale *et al.*, 2009). También se observa que las bandas entre  $3100-2800 \text{ cm}^{-1}$  muestran dos picos; de acuerdo con Mendiburu-Valor *et al.*, (2021), esos picos bien definidos corresponden a la fracción alifática (-CH<sub>2</sub>)- del BHET, por lo que es una manera de distinguir al monómero, mientras que la aparición de un solo pico definido está relacionada a los oligómeros. Además, el doblete relativo al carbonilo también es característico del BHET, donde  $1718 \text{ cm}^{-1}$  se refiere al carbonilo per se (libre), mientras que la señal de  $1687 \text{ cm}^{-1}$  revela enlaces de puentes de hidrógeno – carbonilo (asociado) (Miyake A., 1956).

**Tabla 0.7.** Asignación de bandas de IR para fracción soluble en agua (BHET).

No. de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibración
566 (medio, amplio)	Derivado de los alcoholes, vibración fuera del plano (Sócrates, 2001).
725	Típico para aromáticos p-disustituidos, por interacción éster-anillo.
875, 899	Meneo C-H en fase, fuera del plano de aromáticos p-sustituidos.
1018	Bandas relativas al grupo aromático (Chen <i>et al.</i> , 2012).
1073 (fuerte)	Alcohol primario R-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH (Sócrates, 2001).
1135	Estiramiento de enlace C-O (Sócrates, 2001)
1412 (media)	Deformación O-H para alcoholes primarios (Sócrates, 2001).
1430-1625	Vibraciones C-C del anillo aromático (Sócrates, 2001).
1687	Puentes de hidrógenos enlazados a carbonilo. (Miyake A, 1956)
1718	Estiramiento del enlace C=O, grupos carbonilos del éster libres.
1953 (débil)	Sobretono vibración C-C de grupo aromático.
2878, 2964	Estiramiento de alquil C-H, región alifática (Pingale <i>et al.</i> , 2009)
3445	Grupo hidroxilo. Enlace intramolecular O-----H, dependiente de la concentración (Sócrates, 2001).

### 3.3.3 Análisis térmicos de TGA y DSC después de la REX preliminar de PET transparente

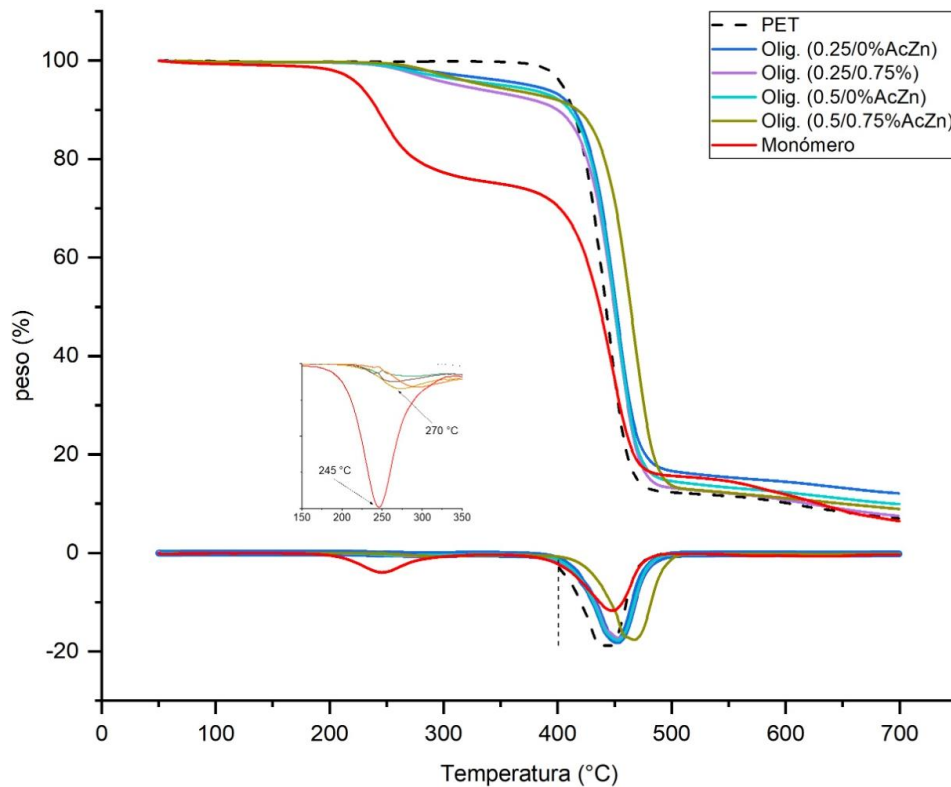
La Figura 3.14 muestra la pérdida de masa y derivadas de fracciones insolubles (oligómeros) de diferentes tratamientos, así como el monómero del tratamiento CC-0.5EG-0.00%AcZn. Como se puede observar, tanto el monómero como los oligómeros, inician su descomposición a menores temperaturas que el PET original.

Se sabe que los oligómeros tienen dos etapas de descomposición, primero entre 200-270 °C y después entre 400-450 °C, y para el monómero BHET entre 190-220 °C y después entre 380-400 °C (Syariffuddeen *et al.*, 2012; Pingale *et al.*, 2009; Chen, 2003).

Resulta interesante que diversos autores afirman que hay un efecto de polimerización térmica durante los ensayos de TGA (Syariffuddeen *et al.*, 2012; Pingale *et al.*, 2009; Chen, 2003). Esto es, que la primera descomposición se asocia con la degradación del monómero, mientras que la



segunda se asocia con la degradación térmica de cadenas largas producidas por el mismo dímero durante el propio análisis.

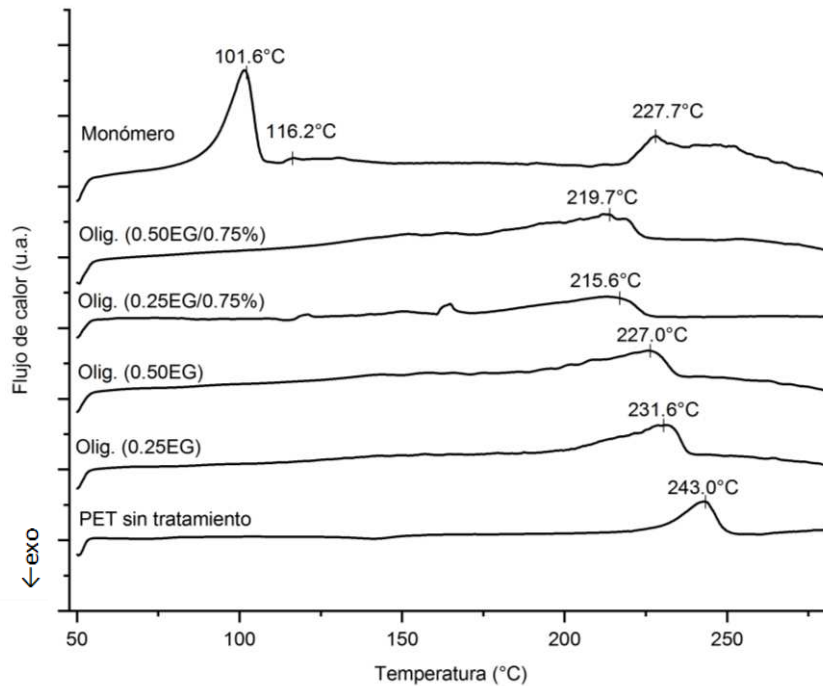


**Figura 0.14.** Termogramas de TGA (arriba) y derivada (abajo) para PET transparente (CC) y sus diferentes oligómeros derivados de REX. Ambas exhiben que los productos oligoméricos poseen menor estabilidad térmica al descomponerse en dos etapas.

Esto significa que las cadenas pequeñas de BHET y su dímero, se convierten a trímeros y oligómeros más grandes durante el ensayo térmico. Esto cobra sentido si se considera que está ocurriendo un “mini” proceso de SSP (repolimerización), el cual requiere una atmósfera inerte, tiempo en el orden de horas, así como una temperatura entre  $T_g$  y  $T_m$ , lo cual sucede en este ensayo. Incluso, las derivadas refuerzan esta idea; tal parece que los oligómeros poseen una mayor estabilidad que el PET sin tratar.

Esto sugiere dos cosas: que la degradación ha sido ineficiente y las cadenas de mediano tamaño efectivamente repolimerizan; o bien, que hay cadenas de tamaño considerablemente pequeño, pero que su estabilidad térmica está poco influenciada por el tamaño de sus cadenas (pues incluso el monómero logra superar la temperatura de descomposición del PET sin tratar).

La Figura 3.15 muestra los termogramas de DSC correspondientes al primer barrido de los oligómeros, monómero y PET sin tratamiento. Por este medio se confirma nuevamente la degradación del PET, así como la identificación del monómero con bajo punto de fusión.



**Figura 0.15.** Termogramas de DSC de monómero (fracción soluble en agua), oligómeros y PET CC sin tratamiento.

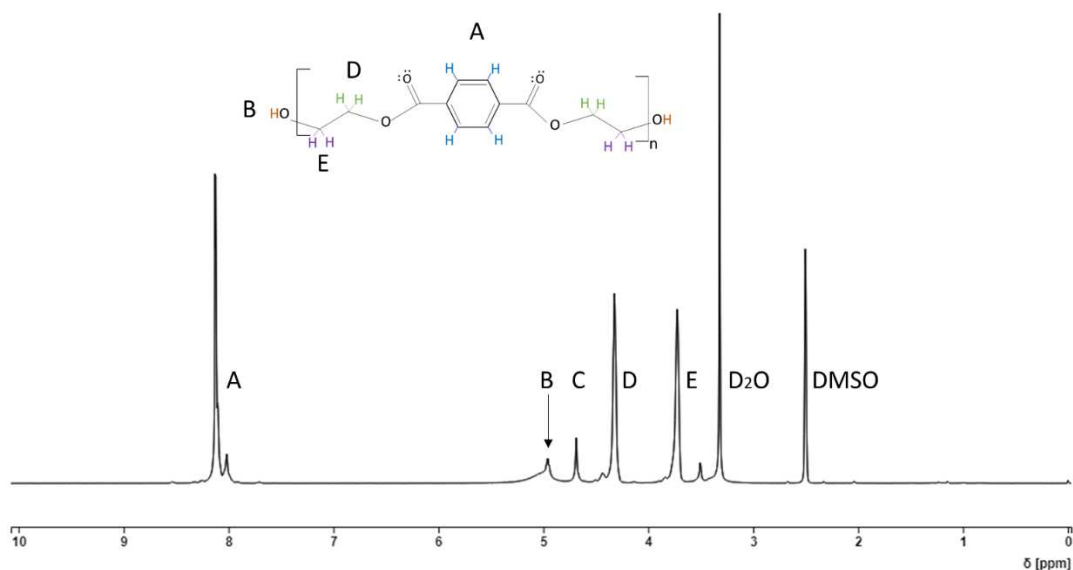
En el termograma del monómero, la posición del pico a 101.6°C y el alto consumo de flujo de calor están relacionados con la alta pureza del monómero (Syariffuddeen *et al.*, 2012). El pico que aparece en 116.2 °C podría corresponder al dímero de BHET, derivado de una interacción entre monómero y dímero a elevadas temperaturas que puede verse como un pico ancho entre 110 y 170 °C (Chen, 2003). El pico en 227.7 °C es probable que se deba a oligómeros remanentes del lavado.

Por otra parte, se ha reportado que la temperatura de fusión ( $T_m$ ) de los oligómeros de BHET son dependientes del número de unidades repetitivas (Ghaemy y Mossaddegh, 2005), por ejemplo, el monómero BHET funde entre 105 – 111 °C (Pingale *et al.*, 2009; Shukla *et al.*, 2008), el dímero de BHET entre 134 – 172 °C (Ghaemy y Mossaddegh, 2005; Shukla *et al.*, 2008; Troev *et al.*, 2003), y las mezclas de oligómeros muestran un pico a 230 °C de base ancha (Ghaemy y Mossaddegh, 2005).

El ensayo de DSC es otra prueba cualitativa que permite afirmar la disminución del tamaño de las cadenas poliméricas, reflejado en picos amplios y de menor  $T_m$ , que a su vez sugiere una amplia distribución de tamaños de cadenas. Este decremento en la  $T_m$  se acentúa con el uso de catalizador.

### 3.3.4 Resonancia magnética nuclear (RMN-H)

Una forma más precisa de conocer el peso molecular de los extruidos fue a partir del análisis de RMN-H. La Figura 3.16 muestra el patrón de resonancia de la fracción monomérica ensayado en DMSO deuterado, donde se aprecian los siguientes protones  $\delta_H$ : 3.9 ppm ( $\text{CH}_2$ , posición alfa, E), 4.5 ppm ( $\text{CH}_2$ , posición beta, D), 5.0 ppm ( $-\text{OH}$ , B), 8.2 ppm (H-Ar, A); estos corresponden con lo reportado por Elgegren *et al.*, (2009). Se puede observar también un pico en 4.7 ppm (C) que corresponde a protones de la porción alifática para cadenas más largas como se observa en la Figura 3.17 para oligómero; esta señal de fracción alifática sugiere la presencia del dímero.

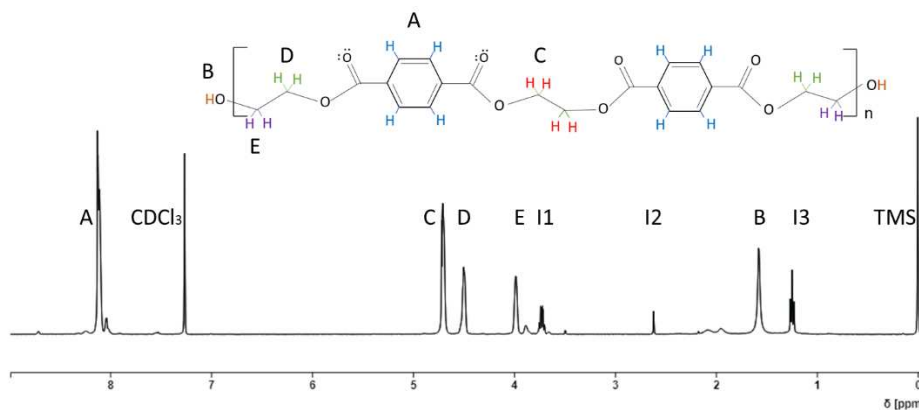


**Figura 0.16.** Espectro de resonancia magnética de protón del monómero extraído de PET transparente (CC).

En la Figura 3.17, se aprecia el espectro de RMN-H de la fracción oligomérica (CC-0.5-0.75%) ensayada en  $\text{CDCl}_3$ , cuyos protones  $\delta_H$  son: 1.5 ppm ( $-\text{OH}$ , B), 3.9 ppm ( $\text{CH}_2$ , posición alfa, E), 4.5 ppm ( $\text{CH}_2$ , posición beta, D), 4.7 ppm ( $\text{CH}_2$ , éster, C) 8.2 ppm (H-Ar, A); así como algunas impurezas (I1- I3) y el compuesto de referencia TMS. Estas señales están de conformidad con lo reportado por Han *et al.*, (2018). Es posible que los picos relativos a impurezas (I1-I3)

correspondan a etanol cuyos protones  $\delta_H$  se sitúan en 3.71 para ( $\text{CH}_2$ -), 2.62 para ( $-\text{OH}$ ) y 1.23 para ( $-\text{CH}_3$ ), y cuya procedencia puede estar relacionada con la manipulación de la muestra durante el ensayo de resonancia.

Cabe señalar que no toda la fracción oligomérica fue soluble en cloroformo a temperatura ambiente, por lo que este análisis solo sería representativo de las especies solvatadas en tales condiciones y no para toda la muestra.



**Figura 0.17.** Espectro de resonancia magnética de protón de la fracción oligomérica del extruido (0.5EG/0%AcZn) de PET transparente (CC).

Como se puede apreciar en ambos espectros, el protón del grupo hidroxilo se ubica en diferentes posiciones. Ubicar los protones  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  puede ser una tarea compleja, especialmente si la muestra contiene varios de estos protones, pudiendo ver solo una sola señal en una posición promedio de los tres, causado por el rápido intercambio molecular del protón. Los protones hidroxilo tienen un intercambio intermolecular muy rápido por lo que difícilmente se acoplan con protones de carbonos adyacentes; por lo tanto, no es usualmente observado, es decir, sin señal.

Estos cambios en el acoplamiento pueden modificarse de acuerdo al solvente utilizado; por ejemplo, en soluciones con DMSO este intercambio suele ser más lento logrando visibilizar el acoplamiento  $(\text{HO})\text{---CH}$  cercano a 4.31 ppm (aunque algunos autores lo reportan cercano a 5.0 ppm), mientras que usar cloroformo, señala este acoplamiento a 1.51 ppm; al usar agua deuterada, no es visible (Pretsch *et al.*, 2020).

Con los valores integrales de los picos fue posible construir la Tabla 3.8 de diferentes tratamientos; en ésta se describe el peso molecular calculado, la relación de funcionalidad y el monómero

obtenido en cada tratamiento. La última línea describe el peso molecular y funcionalidad de la fracción monomérica.

**Tabla 0.8.** Peso molecular, funcionalidad y rendimiento monomérico para extruidos de PET transparente (CC) con diferentes tratamientos.

Tratamiento	Peso molecular (g/mol)	Funcionalidad (-OH)	Monómero (% molar)
CC-0.25EG-0.0% AcZn	665.4	0.64	0.9%
CC-0.50EG-0.0% AcZn	641.3	0.66	2.6%
CC-1.25EG-0.0% AcZn	888.8	0.46	0.7%
CC-0.25EG-0.75% AcZn	735.7	0.57	1.9%
CC-0.50EG-0.75% AcZn	704.5	0.60	2.4%
CC-0.60EG-0.75% AcZn	753.4	0.56	3.1%
Monómero recuperado	271.1	1.84	-

Como se puede observar, usar cloroformo permitió solvatar oligómeros de bajo peso molecular (entre 641.3 y 888.8 g/mol) que podrían corresponder a trímeros y tetrámeros de BHET, cuyos pesos moleculares y funcionalidad teóricos son 638 g/mol, 0.67 y 830 g/mol, 0.50.

El peso molecular y la funcionalidad de la fracción designada como “monómero” fue de 271.1 g/mol y 1.84, que son cercanos a los valores teóricos (254 g/mol y 2). La diferencia entre estos valores puede sugerir la presencia del dímero, pues monómero y dímero suelen encontrarse en constante equilibrio.

De este análisis, fue posible observar que el peso molecular más bajo y la mayor funcionalidad derivan del experimento con 0.5 de EG y en ausencia del catalizador. Al mismo tiempo, es interesante notar cómo añadir catalizador favorece el rendimiento de monómero.

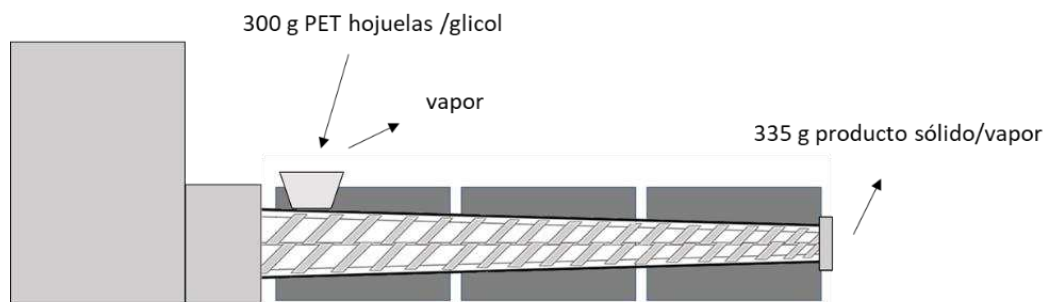
De los resultados preliminares se concluye que definir el peso molecular mediante MFI no es posible sin realizar previamente una curva de calibración con oligómeros de peso conocido. Afortunadamente, la prueba de RMN-H y los cálculos sugeridos por Dannoux proveyeron datos cuantitativos, pero la limitante fue la solubilidad de la muestra.

Por estas razones, el peso molecular de los siguientes experimentos solo se llevó a cabo por viscosimetría. Al menos, los solventes utilizados en la prueba de RMN-H permitieron identificar monómeros, dímeros, trímeros y tetrámeros; de hecho, se propone que el oligómero pueda ser así separado para su cuantificación y estudio. Los ensayos de FT-IR, DSC y TGA reforzaron la identificación del monómero.

### 3.4. Extruidos del diseño experimental Taguchi

Todos los experimentos tuvieron un tiempo de residencia de aproximadamente 3 min, es decir, el tiempo de reacción. El material viscoso solidificó al enfriarse a temperatura ambiente después de su salida del extrusor. Durante la extrusión se observaron vapores blancos, correspondientes a EG, por lo que se puede decir que el glicol añadido se repartió entre glicol evaporado, glicol remanente y glicol que reacciona químicamente. Si bien, glicolizar PET en fundido permitió superar la cristalinidad y facilitar la penetración del glicol entre el polímero, esto a su vez compitió con la temperatura de ebullición de EG (198 °C) que mostró grandes fumarolas.

Vale la pena mencionar que se registró una ganancia de peso en el material extruido, con respecto a la cantidad de PET ingresado por la tolva (Figura 3.18). Este incremento puede deberse a la incorporación del glicol a las cadenas poliméricas, pues actúa dividiendo las macromoléculas para incorporarse a ellas. La mayor ganancia de peso registrada fue del 14%. En cambio, cuando se extruyó el material sin glicol, únicamente se registraron pérdidas.



**Figura 0.18.** Ejemplo ilustrativo del sólido que entra y sale.

### 3.4.1 Pérdida de peso por secado

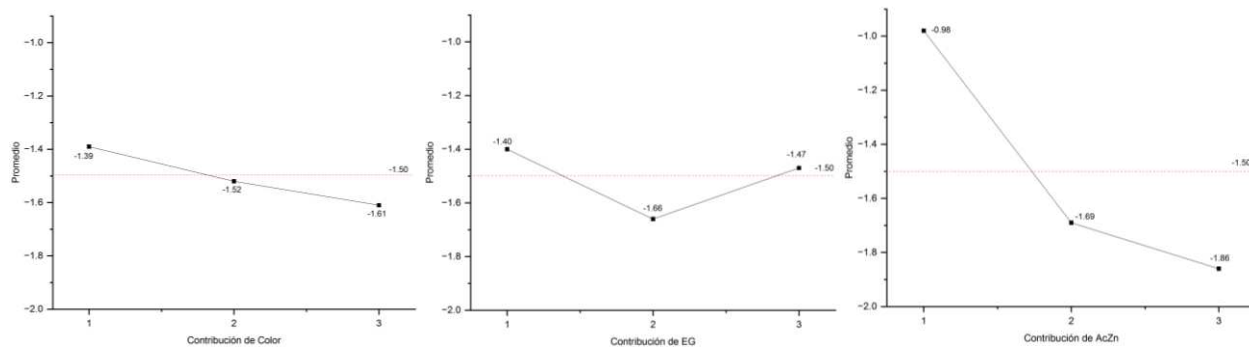
En teoría, esta prueba definiría la cantidad de glicol remanente, que no reaccionó y permanece entre las cadenas poliméricas como plastificante, de acuerdo a lo observado por Mohsin *et al.*, (2017), y que además pudiera intervenir en posteriores análisis (Tabla 3.9).

**Tabla 0.9.** Pérdida de peso por secado.

Extruido	% pérdida	Extruido	% pérdida	Extruido	% pérdida
CC-0.3-0.00%	-0.6 ( $\pm 0.1$ )	SQ-0.3-0.75%	-1.7 ( $\pm 0.0$ )	PL-0.3-1.50%	-1.9 ( $\pm 0.3$ )
CC-0.6-0.75%	-1.8 ( $\pm 0.2$ )	SQ-0.6-1.50%	-1.9 ( $\pm 0.0$ )	PL-0.6-0.00%	-1.3 ( $\pm 0.2$ )
CC-0.9-1.50%	-1.8 ( $\pm 0.4$ )	SQ-0.9-0.00%	-1.0 ( $\pm 0.1$ )	PL-0.9-0.75%	-1.6 ( $\pm 0.1$ )
CC sin tratar	-0.2 ( $\pm 0.0$ )	SQ sin tratar	-0.2 ( $\pm 0.0$ )	PL sin tratar	-0.2 ( $\pm 0.0$ )
EG puro	-100 ( $\pm 0.0$ )				

Los efectos de cada factor se observan en la Figura 3.19, donde la media de todos los resultados fue -1.5%. De acuerdo al análisis de varianza, el catalizador contribuyó al resultado con 70.41%, el color con 2.37% y el EG añadido con 4.06%, mientras que el error estadístico fue de 23.16%.

Este error estadístico (error residual) corresponde a la variabilidad que no se explica a través de los factores evaluados y permite estimar si los resultados de los factores son significativos o si son resultado de una mera casualidad. Vale la pena mencionar que este error podría deberse a factores como mediciones imprecisas, condiciones diferentes llevadas a cabo durante los ensayos, o incluso, a la existencia de un cuarto factor no considerado en este estudio. En este caso, el porcentaje de error moderado permite comparar efectivamente los factores y descartar dos de ellos.



**Figura 0.19.** Resultados de pérdida de peso por secado donde se observa más material volátil a partir del uso de catalizador AcZn.

Esto puede sugerir dos cosas: 1. El catalizador no promueve el consumo del glicol en la reacción y propicia el glicol remanente; 2. El catalizador favorece la presencia de compuestos volátiles; es decir que la pérdida de peso no solo corresponde al glicol, sino también a subproductos como el acetaldehído y el limoneno comúnmente encontrados en PET (Thoden *et al.*, 2016). Comprobar esto último requeriría una prueba de cromatografía de gases.

### 3.4.2 Determinación de número ácido (-COOH)

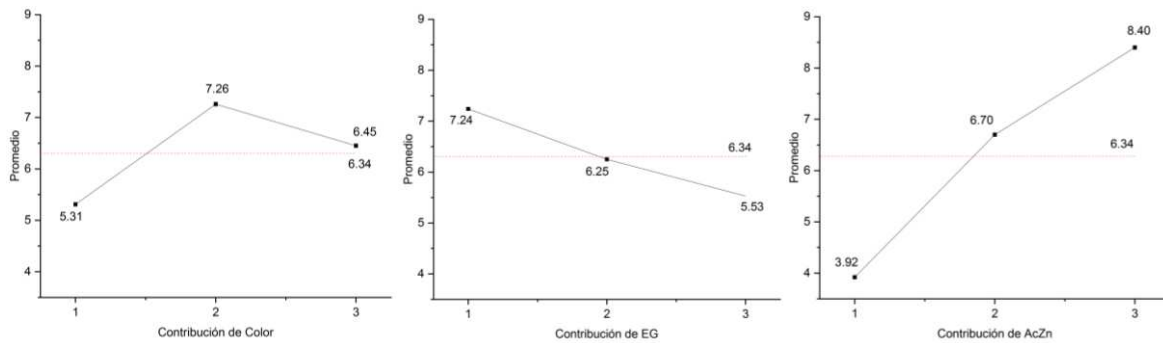
Esta prueba permite conocer si alguno de los factores contribuye a la degradación térmica o hidrolítica, por ejemplo, que el colorante promueva escisión por hidrólisis. La Tabla 3.10 muestra el número ácido (NA) para cada tratamiento, así como un poliol de referencia con número ácido conocido (0.19 mg KOH/g).

Al ensayar el poliol de referencia se aprecia un valor mayor al esperado, pero relativamente más bajo que cualquiera de los extruidos. El análisis de varianza muestra que el error estadístico fue de 9.87%, donde el factor “color” causó un 12.32%, el factor “EG” un 9.21% y el catalizador nuevamente mostró mayor efecto significativo con 68.60% (Figura 3.20). En otras palabras, el colorante contribuye solo ligeramente a la presencia de grupos ácidos en los productos.



**Tabla 0.10.** Número ácido de los diferentes tratamientos de PET transparente (CC), verde medio (SQ), y verde intenso (PL).

Tratamiento	NA (mg KOH/g)	Tratamiento	NA (mg KOH/g)	Tratamiento	NA (mg KOH/g)
CC-0.3-0.00%	3.5 ( $\pm 0.3$ )	SQ-0.3-0.75%	8.1 ( $\pm 0.2$ )	PL-0.3-1.50%	10.1 ( $\pm 0.9$ )
CC-0.6-0.75%	6.3 ( $\pm 0.4$ )	SQ-0.6-1.50%	9.0 ( $\pm 0.4$ )	PL-0.6-0.00%	3.5 ( $\pm 0.4$ )
CC-0.9-1.50%	6.12 ( $\pm 0.3$ )	SQ-0.9-0.00%	4.8 ( $\pm 0.2$ )	PL-0.9-0.75%	5.7 ( $\pm 0.3$ )
Poliol de referencia		0.93 ( $\pm 0.0$ )			



**Figura 0.20.** Cuantificación del número ácido donde los valores más altos derivan del uso de catalizador y en menor medida del color del PET.

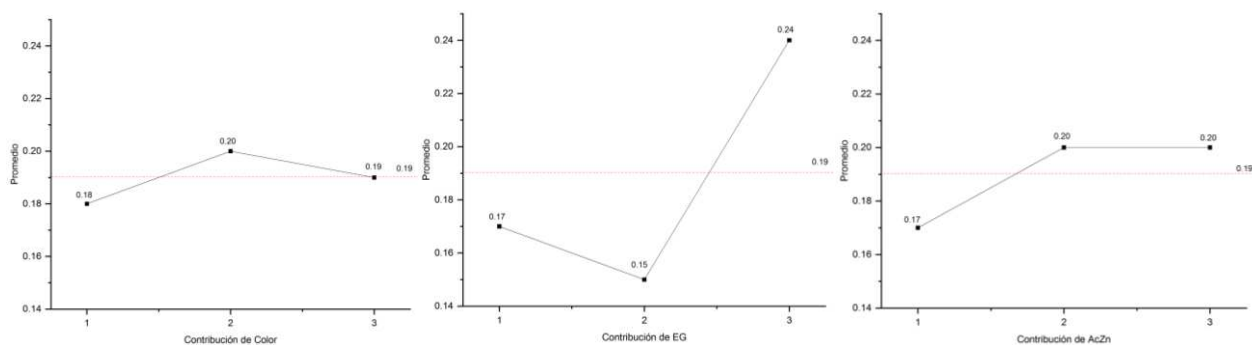
### 3.4.3 Viscosimetría

La Tabla 3.11 muestra que la metodología por REX logró una efectiva despolimerización del PET, pues los extruidos resultaron con menor viscosidad intrínseca en el rango de 0.13 – 0.26 dL/g, y de acuerdo con la ecuación de Mark-Houwink, se puede decir que los extruidos se conforman de especies desde 6 (1,214 g/mol) hasta 21 U.R. (4,094 g/mol).

**Tabla 0.11.** Viscosidad intrínseca (VI) antes y después del tratamiento de glicólisis por REX.

Muestra	VI (dL/g)	Peso molecular (g/mol)
CC sin tratar	0.83 ( $\pm 0.03$ )	29,747
CC-0.3-0.00%	0.14 ( $\pm 0.02$ )	1,393
CC-0.6-0.75%	0.13 ( $\pm 0.00$ )	1,249
CC-0.9-1.50%	0.26 ( $\pm 0.06$ )	4,023
SQ sin tratar	0.81 ( $\pm 0.01$ )	28,545
SQ-0.3-0.75%	0.21 ( $\pm 0.01$ )	2,824
SQ-0.6-1.50%	0.17 ( $\pm 0.01$ )	1,949
SQ-0.9-0.00%	0.22 ( $\pm 0.01$ )	2,977
PL sin tratar	0.70 ( $\pm 0.02$ )	22,155
PL-0.3-1.50%	0.17 ( $\pm 0.01$ )	1,946
PL-0.6-0.00%	0.14 ( $\pm 0.01$ )	1,479
PL-0.9-0.75%	0.26 ( $\pm 0.03$ )	4,075

En estos resultados el catalizador contribuye 8.4%, el color 2.1% y el glicol es el de mayor efecto significativo, al contribuir con 62.4% frente a un error estadístico de 27.1% (Figura 3.21). Este comportamiento también se observó en los ensayos preliminares, donde una cantidad moderada de glicol permitió pesos moleculares más bajos. De esta prueba se concluye que el factor “color” no afecta a la despolimerización.



**Figura 0.21.** Resultados de viscosimetría donde los menores pesos moleculares surgen del uso de EG en cantidad de 0.6 (g/g).

La viscosidad intrínseca provee información sobre el tamaño molecular de las cadenas poliméricas, que solo en el caso de los polímeros lineales, puede relacionarse con el peso molecular (Sanches, 2005). Por su puesto, el método más confiable para conocer el peso y la distribución molecular del PET no es la viscosimetría; está reportado que la herramienta que ofrece mayor reproducibilidad y exactitud es la cromatografía por permeación de gel (GPC) (Farah *et al.*, 2015).

### 3.5. Caracterización de monómero y oligómeros después de la REX

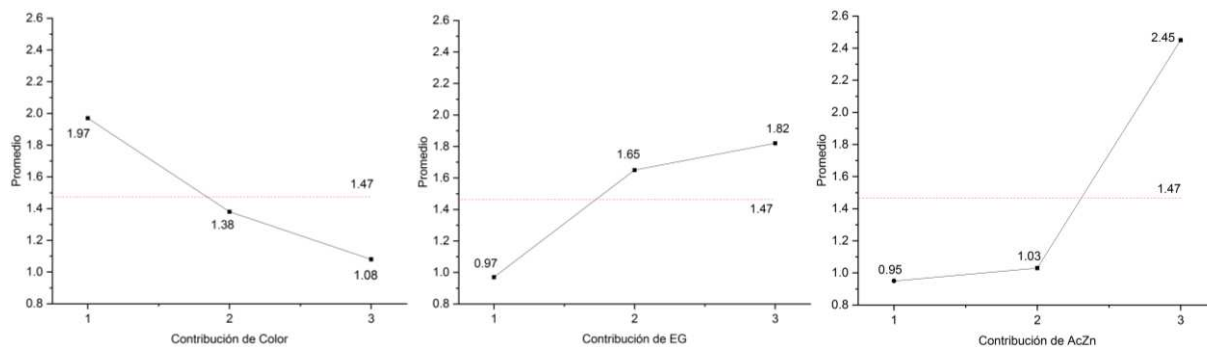
#### 3.5.1 Cuantificación de monómero

El monómero BHET es siempre el principal objetivo de una glicólisis en batch; este parámetro permite hacer una comparación con la técnica de REX. Otros autores que han realizado glicólisis por REX consiguieron pesos moleculares cercanos a 1,000 y 2,500 g/mol (Dannoux *et al.*, 2002, Patterson, 2007) pero se han limitado a explorar la obtención del monómero. Los resultados de este estudio se exponen en la Tabla 3.12. Otro dato importante para mencionar es que cada lavado requirió cerca de 1.5 L de agua, para la obtención de 1.5% de BHET (promedio).

**Tabla 0.12.** Rendimiento de fracción monomérica.

Extruido	% molar	Extruido	% molar	Extruido	% molar
CC-0.3-0.00%	1.2 ( $\pm 0.4$ )	SQ-0.3-0.75%	0.7 ( $\pm 0.0$ )	PL-0.3-1.50%	1.5 ( $\pm 0.2$ )
CC-0.6-0.75%	1.1 ( $\pm 0.1$ )	SQ-0.6-1.50%	2.8 ( $\pm 0.3$ )	PL-0.6-0.00%	1.0 ( $\pm 0.1$ )
CC-0.9-1.50%	3.5 ( $\pm 0.2$ )	SQ-0.9-0.00%	0.6 ( $\pm 0.0$ )	PL-0.9-0.75%	1.3 ( $\pm 0.0$ )

El promedio de todos los resultados fue de 1.47% y el error estadístico fue de 28.51%; la contribución de color fue de 11.39%, el EG de 11.47% y el catalizador 48.61%, siendo éste el factor con mayor efecto significativo (Figura 3.22). Como se puede observar, el factor color tampoco resultó significativo en este ensayo.



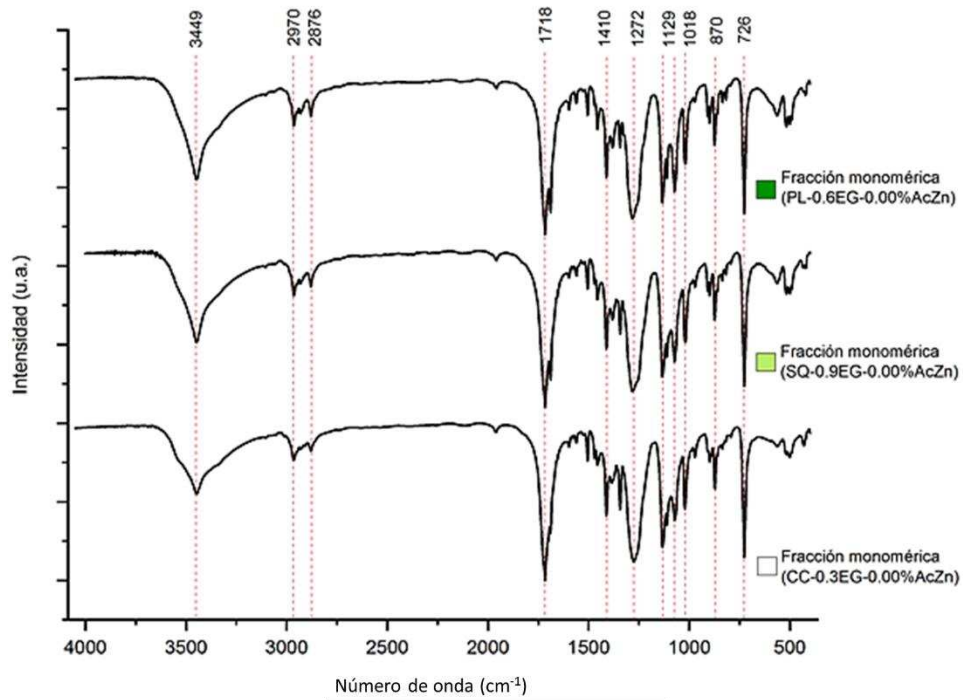
**Figura 0.22.** Efecto de contribución de los tres diferentes factores que afectan la obtención de monómero.

Para verificar si otro ciclo de REX eleva este rendimiento, un extruido al azar (PL-0.9-0.75%) se volvió a glicolizar (sin separar previamente por fracciones). Este producto en su forma sólida, se redujo de tamaño y nuevamente se mezcló con glicol y catalizador en las mismas proporciones de su tratamiento. Después fue llevado nuevamente al extrusor, esta vez con temperaturas menores para la zona 1, 2 y 3 (180 °C/185 °C/190 °C), considerando que el material degradado funde a menores temperaturas (según DSC).

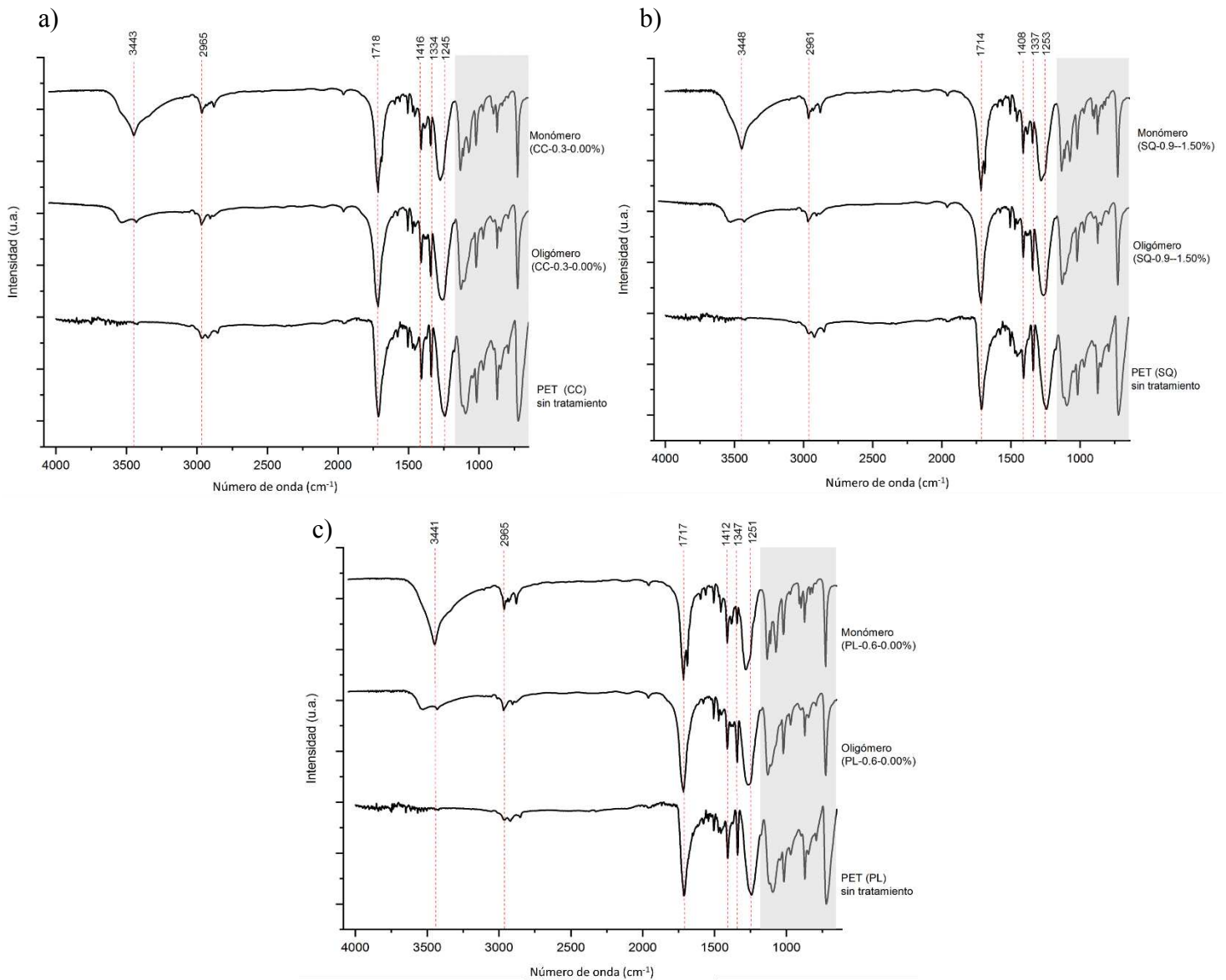
De esta prueba también se observó una ganancia de masa en el extruido y demostró que un segundo ciclo de extrusión pudo elevar el rendimiento de monómero casi 7 veces (pasó de 1.3% molar, a 8.7%). Siguiendo esa tendencia, una tercera extrusión podría proveer más de 50% de monómero. De hecho, este incremento se consiguió con menores temperaturas en el extrusor, lo que representan un menor consumo energético, pero duplicó a su vez, la relación PET:EG y PET:AcZn.

### 3.5.2 Espectroscopía FT-IR

En la Figura 3.23 se comparan el monómero BHET de diferentes botellas donde no se usó catalizador. Las señales se encuentran en la misma posición y similar intensidad, lo que permite decir que el colorante no fue un impedimento para obtener monómero de similar estructura que el PET transparente. En la Figura 3.24 se comparan las fracciones oligoméricas con el PET, donde se observa la banda relativa a grupos hidroxilo ( $3440\text{ cm}^{-1}$ ), así como la reducción de intensidad en la región de “huella dactilar” (franja gris).



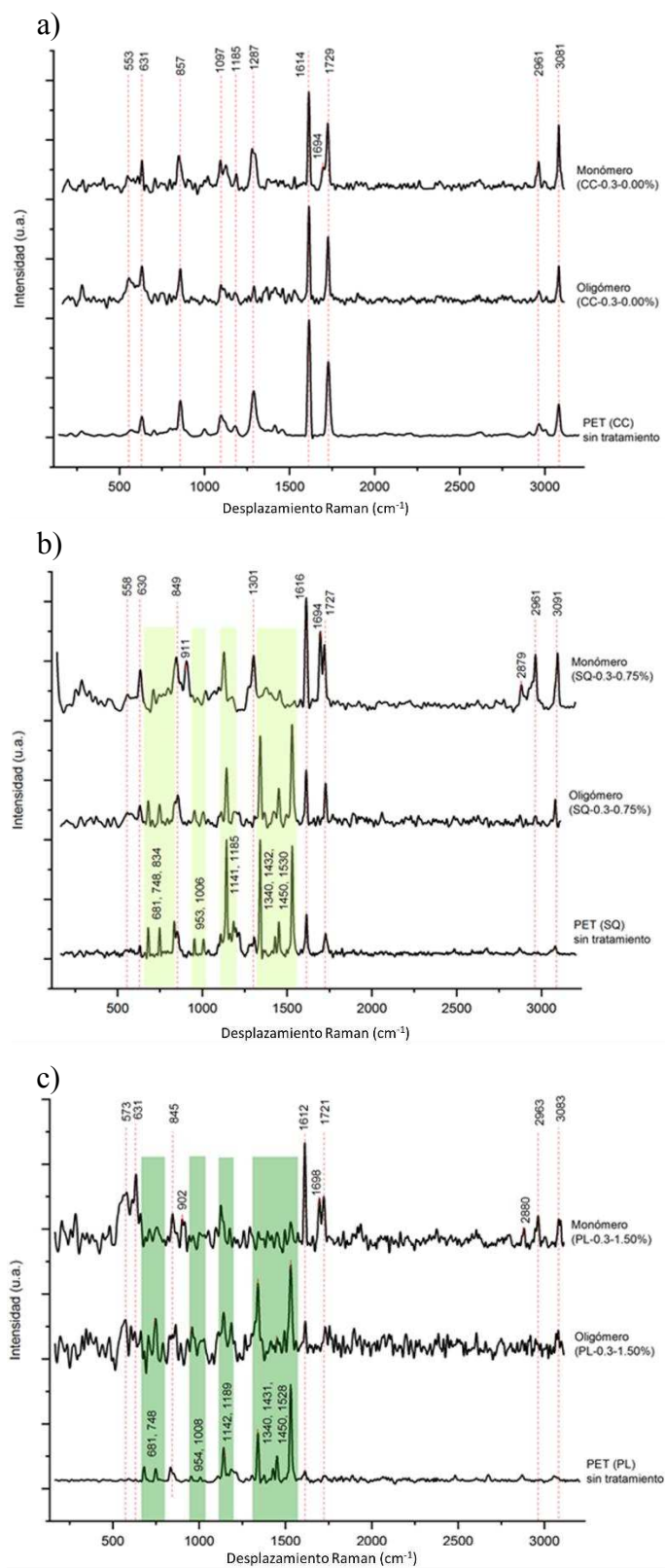
**Figura 0.23.** Espectros normalizados FT-IR de fracciones monoméricas derivados de envases de diferente color, los cuales muestran similitudes entre sí.



**Figura 0.24.** Espectros normalizados de FT-IR de botellas PET y su comparación con oligómeros y monómeros derivados de la glicólisis por REX: a) Derivados de PET transparente, b) derivados de PET verde claro, c) derivados de PET verde intenso.

### 3.5.3 Espectroscopía Raman

En la Figura 3.25 se comparan también las muestras sin tratar y sus oligómeros. Se distinguen en líneas punteadas las bandas características del anillo tereftálico y alifático del PET. Destacan las bandas alrededor de 1618 y 1726  $\text{cm}^{-1}$  (enlaces  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}=\text{O}$ , respectivamente); aunque éstas se presentan en baja intensidad para polímero y oligómero de PL. Señales derivadas del colorante de ftalocianina se encuentran en las franjas verdes, para SQ y PL.



**Figura 0.25.** Espectros Raman de los polímeros, oligómeros y monómeros después de la glicólisis: a) PET transparente (CC), b) PET verde claro (SQ) y c) PET verde intenso (PL).

Si bien, no se distinguen cambios importantes relativos a la estructura aromática del PET después del tratamiento, resulta interesante ver cómo las bandas relativas al colorante parecen disminuir en el monómero, lo que es coherente con la decoloración que sufre esta fracción después del lavado con agua caliente. Cabe mencionar que el grupo hidroxilo (-OH) es difícilmente visible en el espectro Raman, dada su polaridad.

#### **3.5.4 Colorimetría**

En la Figura 3.26 se observan los sólidos en polvo, sin tratar y los extruidos separados en oligómeros y monómeros, derivados de los nueve tratamientos. Como se puede observar, el producto monomérico adquiere un color blanquecino. Esta decoloración no se atribuye al proceso de glicólisis por REX, sino más bien, a la hidrofobicidad del colorante, que durante la separación con agua, tiene preferencia para permanecer retenido entre las cadenas de mayor tamaño. El monómero al tener mayor concentración de grupos hidroxilos, es soluble en agua caliente, y por lo tanto, es fácilmente purificado del colorante, mediante agua.

Debido al poco rendimiento de monómero en los extruidos, no fue posible realizar mediciones de colorimetría. En cuanto a los oligómeros, la Tabla 3.13 indica de manera numérica, los parámetros de color CIELAB.



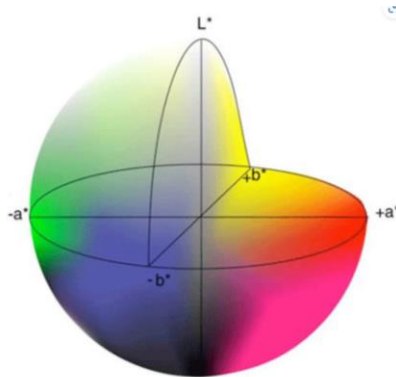


**Figura 0.26.** Comparación visual de PET en polvo sin tratamiento y sus productos glicolisados por REX a diferentes condiciones, separados en fracciones oligomérica y monomérica.

**Tabla 0.13.** Medición de color por CIELAB para materia prima y fracciones oligoméricas.

Muestra	L*	a*	b*	Diferencia ( $\Delta E^*$ )
CC sin tratar	88.5 ( $\pm 1.0$ )	-0.2 ( $\pm 0.4$ )	4.3 ( $\pm 0.4$ )	-
CC-0.3-0.00%	90.6 ( $\pm 0.2$ )	-0.8 ( $\pm 0.0$ )	2.5 ( $\pm 0.1$ )	2.83
CC-0.6-0.75%	90.8 ( $\pm 0.1$ )	-0.6 ( $\pm 0.0$ )	4.8 ( $\pm 0.3$ )	2.38
CC-0.9-1.50%	92.4 ( $\pm 0.2$ )	-0.5 ( $\pm 0.0$ )	3.2 ( $\pm 0.1$ )	4.11
SQ sin tratar	83.4 ( $\pm 0.3$ )	-20.0 ( $\pm 0.3$ )	15.4 ( $\pm 0.2$ )	-
SQ-0.3-0.75%	85.5 ( $\pm 0.2$ )	-14.2 ( $\pm 0.2$ )	6.2 ( $\pm 0.3$ )	12.71
SQ-0.6-1.50%	86.5 ( $\pm 0.4$ )	-12.6 ( $\pm 0.5$ )	5.2 ( $\pm 0.1$ )	8.26
SQ-0.9-0.00%	86.0 ( $\pm 0.3$ )	-14.1 ( $\pm 0.4$ )	8.1 ( $\pm 0.6$ )	6.45
PL sin tratar	73.9 ( $\pm 0.2$ )	-16.2 ( $\pm 0.4$ )	10.2 ( $\pm 0.2$ )	-
PL-0.3-1.50%	77.2 ( $\pm 1.7$ )	-10.6 ( $\pm 0.9$ )	4.5 ( $\pm 0.4$ )	8.63
PL-0.6-0.00%	76.9 ( $\pm 0.2$ )	-11.0 ( $\pm 0.1$ )	4.8 ( $\pm 0.2$ )	8.10
PL-0.9-0.75%	79.7 ( $\pm 0.4$ )	-9.9 ( $\pm 0.1$ )	5.1 ( $\pm 0.2$ )	9.97

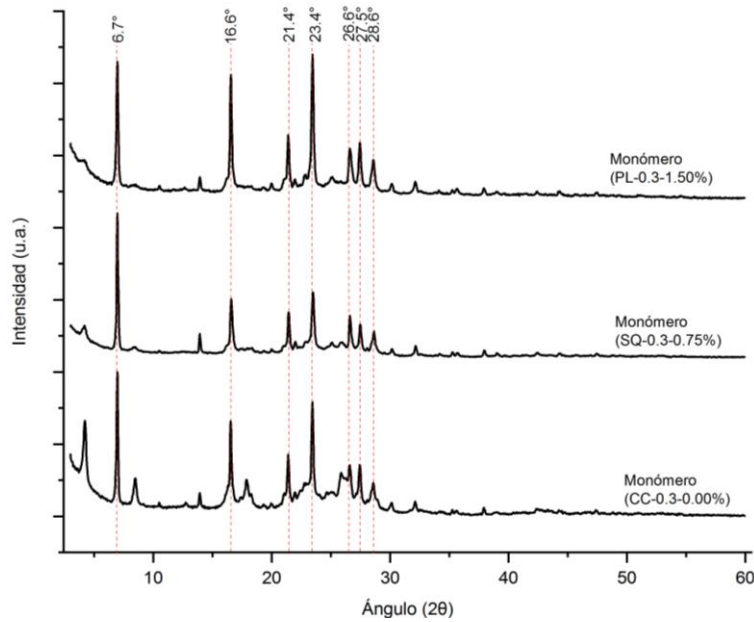
La Tabla 3.13 revela que después de la extrusión, el material adquiere ligeramente mayor luminosidad ( $L^*$ ), y se observa que la diferencia  $\Delta E^*$  es más pronunciada para los PET de colores. Destacan cambios de saturación por la aproximación de  $a^*$  y  $b^*$  hacia 0, que sugiere que los extruidos son menos verdes y menos amarillos, de acuerdo al espacio de color CIELAB (Figura 3.27).



**Figura 0.27.** Espacio de color CIELAB; la aproximación de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  hacia el 0, sugieren una baja saturación del color verde original, es decir, una coloración grisácea.

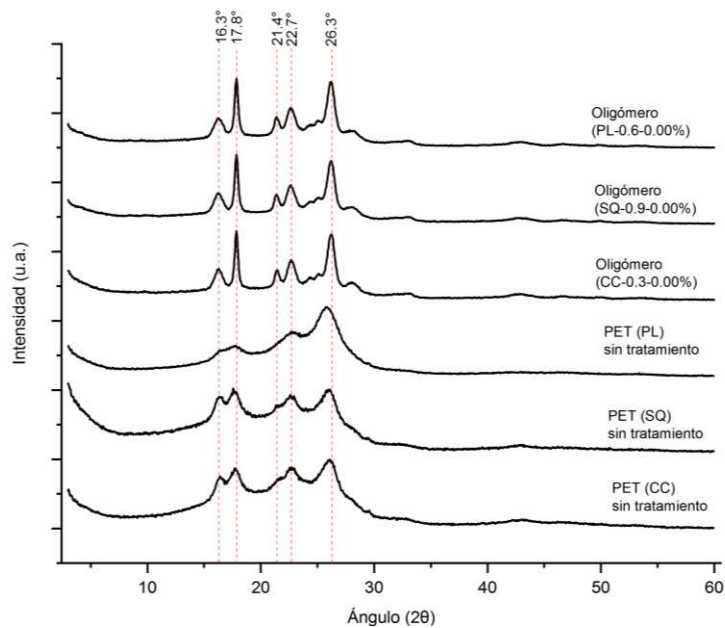
### 3.5.5 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 3.28 muestra los difractogramas de DRX para tres fracciones monoméricas, derivadas de tres diferentes colores de envases PET, los cuales se encuentran en las posiciones descritas en la literatura para BHET (Al-Sabagh, *et al.*, 2014, Zhou, *et al.*, 2010). Se observa cierta amplitud en cada uno de estos picos, lo que sugiere que, aunque predomina el sistema cristalino del monómero, posiblemente existan contaminantes involucrados. De hecho, la forma cristalina de las fracciones monoméricas se puede apreciar a simple vista.



**Figura 0.28.** Espectros normalizados de DRX para las fracciones monoméricas de tres diferentes colores de botella PET: Transparente (CC), verde medio (SQ) y verde intenso (PL).

En el caso de las fracciones oligoméricas se muestran patrones similares al PET pero con picos más definidos (Figura 3.29). Este incremento en la cristalinidad obedece al lento enfriamiento después de la extrusión, a diferencia del PET donde predomina la fase amorfa.



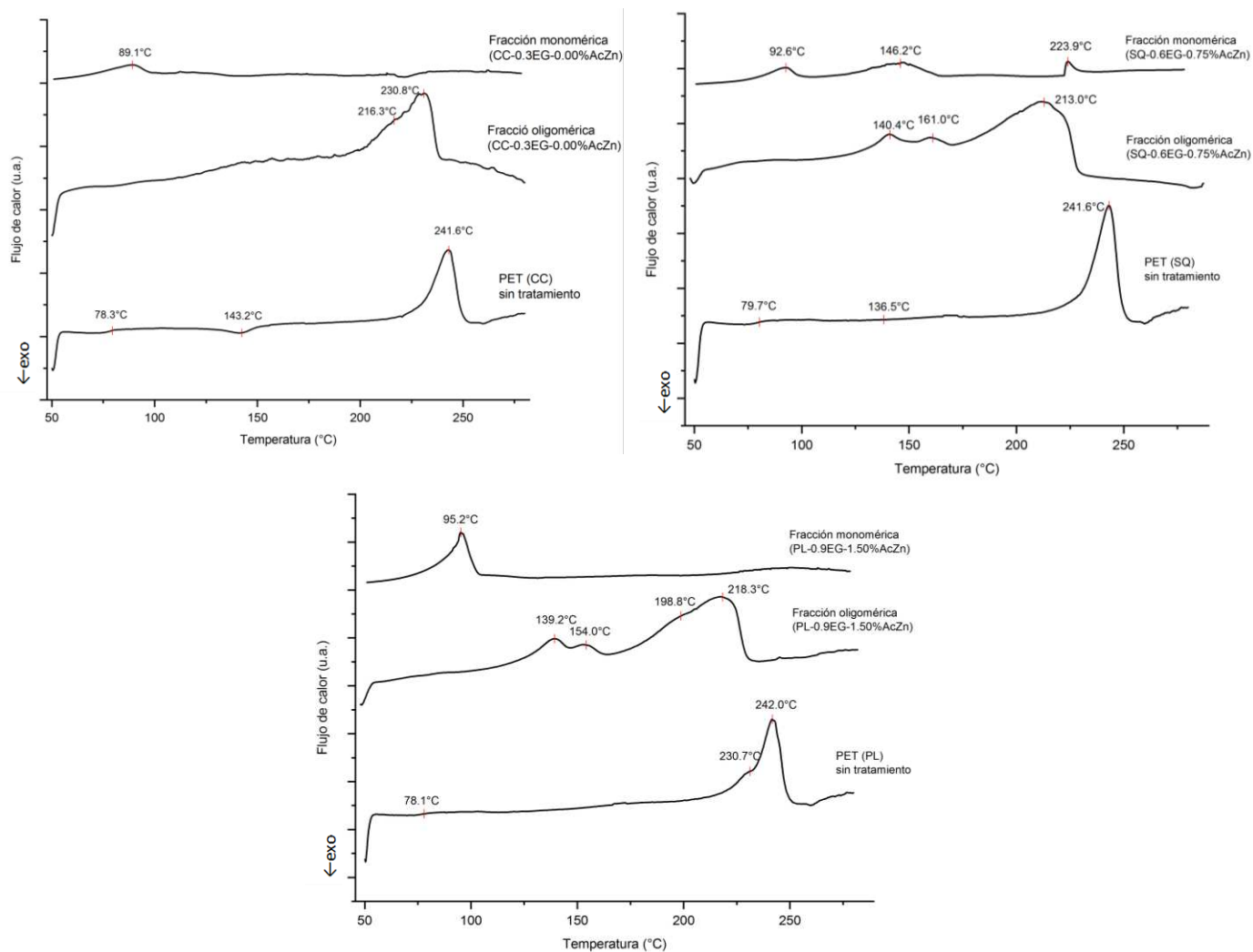
**Figura 0.29.** Oligómeros de diferentes colores de envases PET con picos más definidos y su comparación con PET sin tratamiento, donde predomina la región amorfa.

### 3.5.6 Ensayos térmicos DSC y TGA

Por último y no menos importante, las fracciones oligoméricas se ensayaron por técnicas de TGA y DSC. La Figura 3.30 muestra las tres muestras de envase con sus respectivos oligómeros. Se puede observar la disminución de los puntos de fusión para las fracciones oligoméricas y monoméricas. Los amplios picos de fusión para la fracción oligomérica se puede explicar cómo una amplia distribución de pesos moleculares en la muestra, derivado de la mezcla de cadenas de diferentes tamaños que conduce a cristales diferentes o imperfectos.

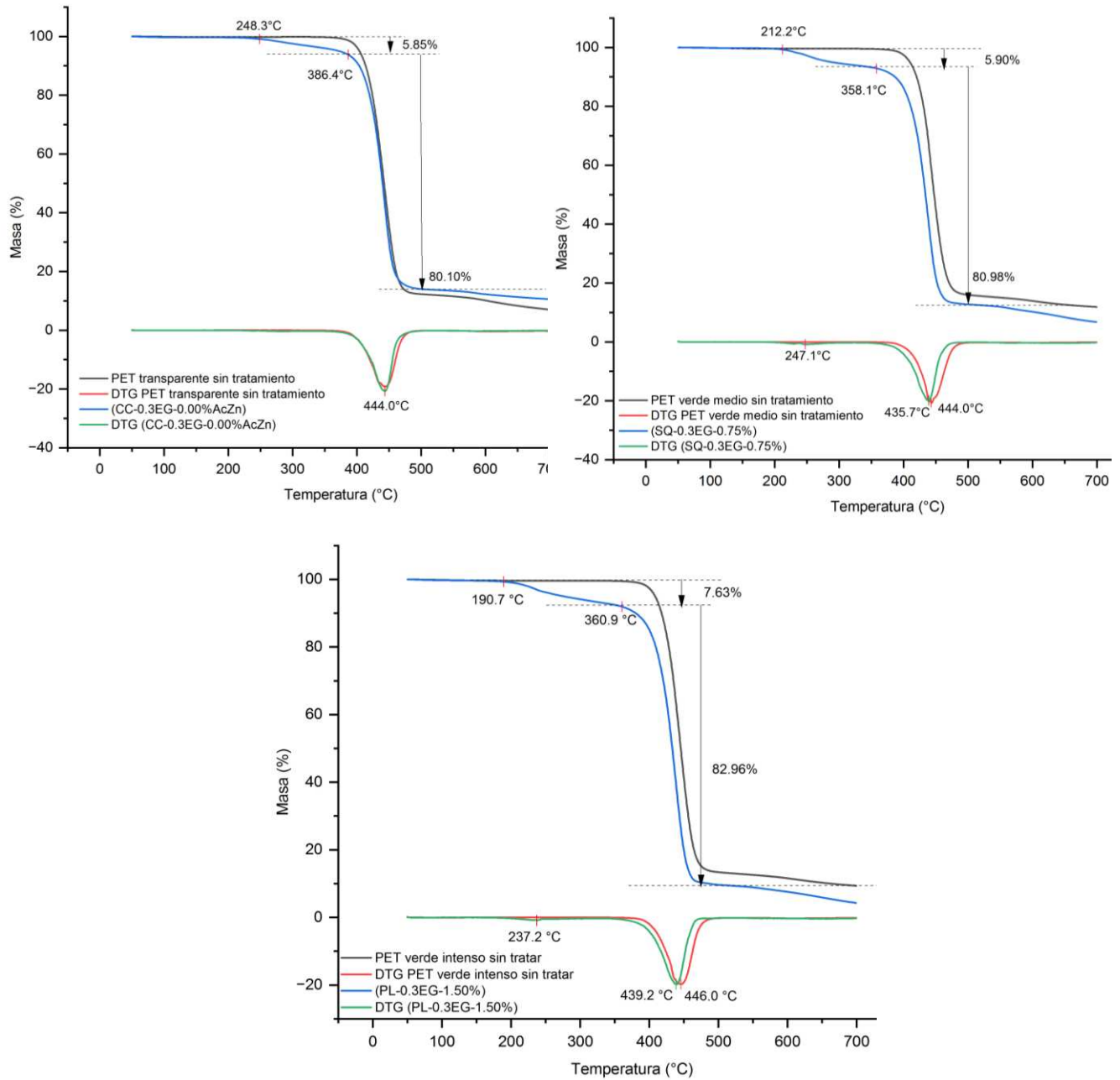
Sin embargo, en el caso de las fracciones monoméricas, se esperaba que ésta última mostrara un solo pico de fusión cercano a  $105^{\circ}\text{C}$ , que es la  $T_m$  reportada para BHET. En cambio, se observan amplios picos de fusión que van desde los  $67^{\circ}\text{C}$  hasta  $104^{\circ}\text{C}$ , mostrando máximos alrededor de  $90^{\circ}\text{C}$ . Además, muestran temperaturas de fusión correspondientes a oligómeros de mayor peso molecular ( $T_m = 230^{\circ}\text{C}$ ).

Esto refuerza la necesidad de mejorar la técnica de separación del monómero, pues seguramente otras especies oligoméricas insolubles migraron hacia la fracción soluble. Adicionalmente, se han relacionado los picos amplios en análisis de DSC, con la presencia de dietilenglicol (DEG), pues pequeñas cantidades como 1 o 2%, hace que disminuya la temperatura de fusión del PET en  $58^{\circ}\text{C}$  por cada incremento de DEG (Villalobos, 2018); así como también se ha sugerido que es el efecto de contener pequeñas cantidades de sustancias ajenas como poli vinil cloruro, cuya presencia deriva del reprocesamiento del PET reciclado (Kawamura *et al.*, 2002).



**Figura 0.30.** Termogramas de DSC para las tres diferentes muestras de envase sin tratar y sus fracciones oligoméricas y monoméricas que muestran menores puntos de fusión.

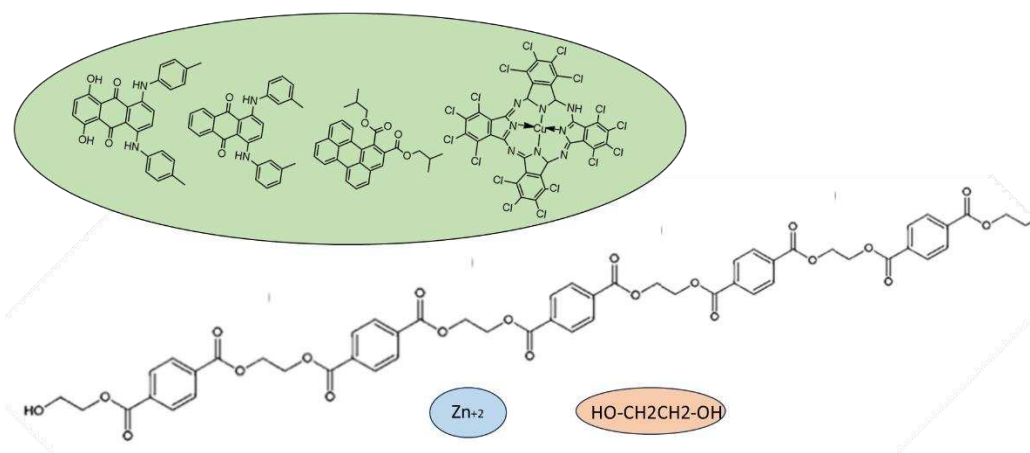
Por su parte, los termogramas de TGA (Figura 3.31) muestran una comparación entre el PET sin tratar y la fracción oligomérica; y se indica que la descomposición de estas especies oligoméricas comienzan a partir de 190-248°C con una pérdida de peso inicial entre 5 y 8%; cabe destacar una menor estabilidad térmica para el PET de color.



**Figura 0.31.** Termogramas de TGA para PET de diferentes colores y sus oligómeros, los cuales poseen una estabilidad térmica ligeramente menor.

### 3.6 Discusión

Se esperaba que el factor “EG” fuera determinante en la prueba de pérdida de peso, y que las cantidades 0.6 y 0.9 se vieran reflejadas en este remanente. Sin embargo, tal parece que estos excedentes se perdieron desde la extrusión. De acuerdo con Patterson (2007), hay un límite de EG que se solubiliza en el polímero fundido y cualquier cantidad extra simplemente se evapora. En la práctica, cuantificar este glicol evaporado es complejo; la misma autora indica la dificultad de conseguir un sistema presurizado en REX. También podría esperarse que las estructuras químicas de los colorantes causaran un efecto estérico que limitara la interacción PET-glicol, con lo que las muestras verdes pudieran tener mayores pérdidas de peso por secado, lo cual no fue el caso. Del análisis de Raman se pudo observar, que es muy probable que el compuesto colorante contenido en el PET, se trate de una ftalocianina verde (Figura 3.32).



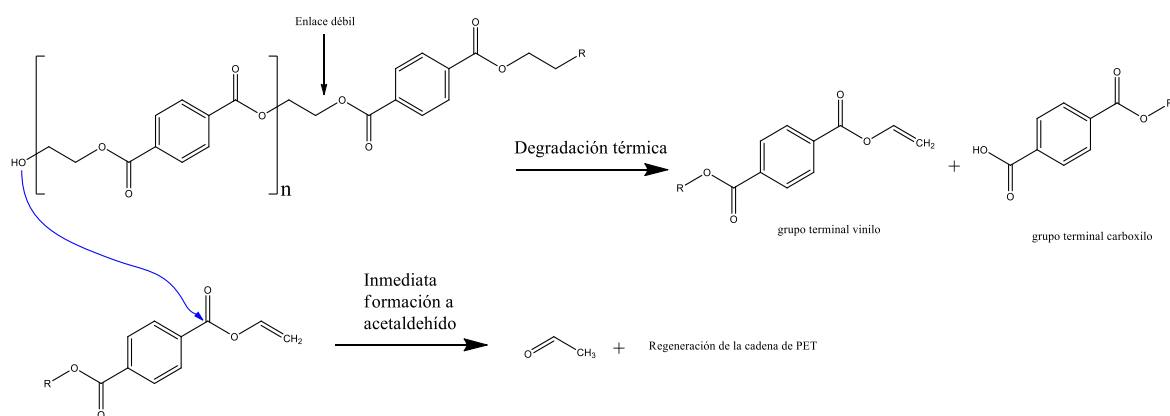
**Figura 0.32.** Posibles compuestos colorantes contenidos en el PET, presentes en el sistema glicolítico, donde la ftalocianina es más probable, de acuerdo al espectro Raman del PET verde.

#### Degradación térmica e hidrolítica:

Si bien, la prueba de pérdida de peso por secado no resultó útil en la cuantificación de glicol remanente, es posible relacionarla con subproductos volátiles, especialmente porque se observó que el catalizador tuvo la mayor contribución, al igual que en la prueba de número ácido.

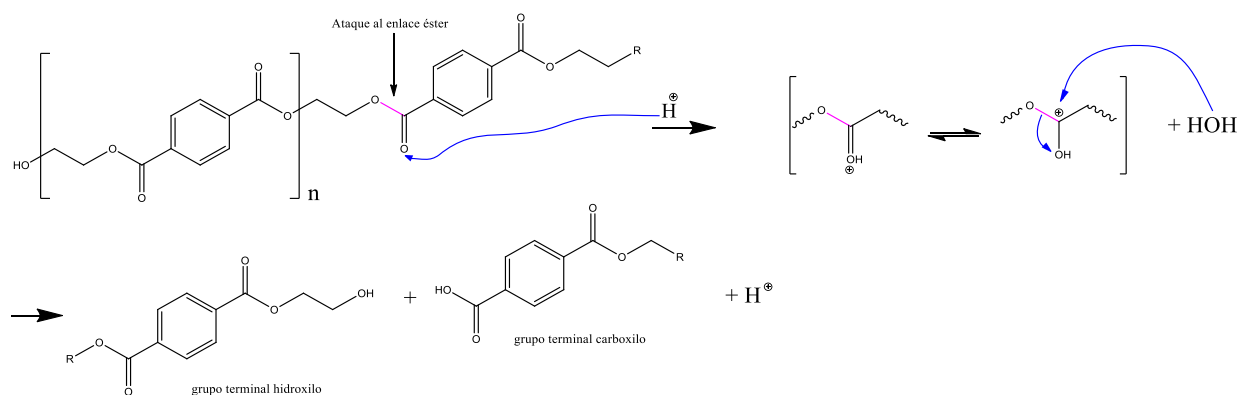
La aparición de grupos ácidos carboxílicos (y acetaldehído volátil) está relacionada con la ruptura de la cadena por vía térmica (Figura 3.33); este tipo de escisión reduce el peso molecular generando un grupo carboxilo y uno hidroxilo. Incluso, esta degradación térmica es capaz de formar injertos

por medio del grupo vinilo, resultando en dos o más terminaciones ácidas para la cadena (Estrada, 2020).



**Figura 0.33.** Esquema de degradación térmica del PET.

La aparición de estos grupos ácidos también se observa como un efecto de la degradación hidrolítica, (Figura 3.34), la cual se ve favorecida en medios neutros o ácidos (como con un ácido de Lewis como el acetato de zinc). En principio, el objetivo del catalizador es formar un enlace con el oxígeno del carbonilo para incrementar la vulnerabilidad del carbono del carbonilo y que el glicol ataque al grupo carbonilo del PET. Sin embargo, no hay distinción entre el ataque nucleofílico del glicol o de agua y entonces ambas reacciones son posibles.



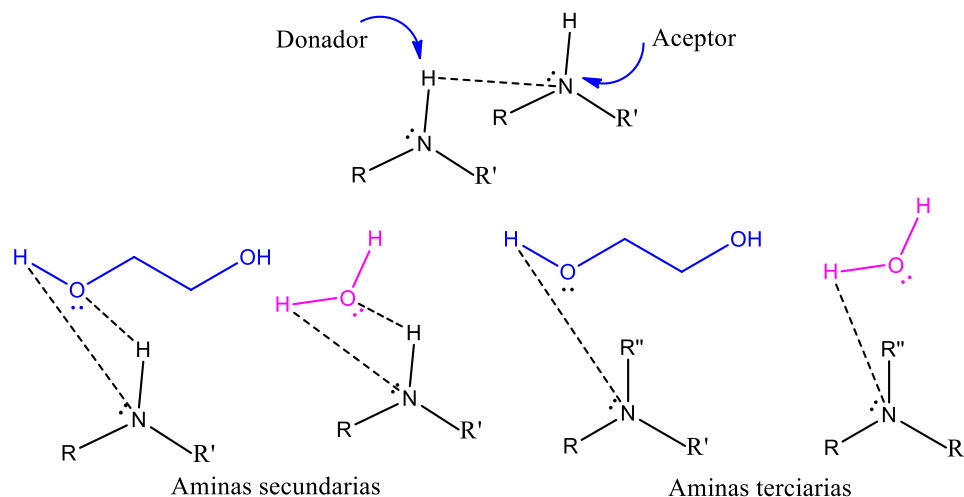
**Figura 0.34.** Esquema de degradación hidrolítica del PET.

De hecho, la adición de agua (18 g/mol) podría ser más rápida considerando su tamaño, a comparación de EG (62 g/mol), y esto propicia que sea más fácilmente absorbido entre la matriz polimérica, dando lugar a una degradación hidrolítica.



Por otro lado, el factor “color” mostró solo una ligera contribución al número ácido. Una posible explicación para esto es la presencia de grupos de ácidos presentes en los compuestos colorantes, por ejemplo, la fracción fenol de las antraquinonas. O bien, la presencia de ácidos carboxílicos, pero ni la ftalocianina identificada en Raman, ni los otros posibles compuestos verdes (SG28, SG3 y SG5), contienen este grupo.

Lo que si contienen estos colorantes son grupos hidroxilo (OH), carbonilo (CO) y amina (NH<sub>2</sub>). Todos estos logran formar puentes de hidrógeno que pueden formarse entre sí para el caso de aminas e hidroxilo, así como con solventes próticos como el agua y alcoholes. Por ejemplo, las aminas primarias y secundarias son donadoras yceptoras de hidrogeno, mientras que las terciarias son soloceptoras, como el carbonilo (Figura 3.35). Cabe mencionar que los puentes de hidrógeno N---H son más débiles que los formados por los carbonilos, O---H.



**Figura 0.35.** Posible formación de puentes de hidrogeno entre grupos hidroxilo y aminas. Arriba, amina secundaria formando puentes de hidrógeno entre sí como donador y aceptor de hidrógeno; abajo, interacciones con grupos hidroxilo de agua y etilenglicol.

Es posible que, como sugiere Enríquez (2013), los colorantes con estos grupos puedan tener afinidad a la humedad del ambiente y entonces promuevan la degradación hidrolítica indeseada. Aun así, la contribución no es tan importante como lo fue el catalizador. Por otro lado, si el PET inicialmente posee altos valores de grupos ácidos, éstos incrementarán su carácter hidrófilo, siendo más afín a la humedad, generando condiciones auto-catalíticas (López, 2014).

### Disminución del peso molecular:

Respecto a la viscosimetría, el factor que mas contribuyó fue el glicol, donde de los tres niveles: 0.3, 0.6 y 0.9 g/g de PET (0.9, 1.9 y 2.8 molar respectivamente), el mayor nivel/concentración fue menos eficiente. Se esperaba que la mayor cantidad de EG produjera los menores pesos moleculares. En principio, esto se debe a la incapacidad del extrusor para presurizar tal exceso, pues como indica Patterson, simplemente se evaporó durante la extrusión; pero esto no explica por qué el peso molecular fue aún más alto que el obtenido con 0.6EG.

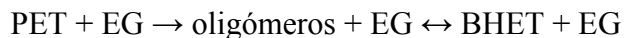
Este mismo comportamiento se observó en una glicólisis tipo batch descrita en el Anexo 1, donde las cantidades más altas de EG condujeron a bajos rendimientos de monómero (Tabla 3.14).

**Tabla 0.14.** Rendimiento de monómero a partir de glicólisis tipo batch de botella (SQ) con 1.5% de catalizador AcZn y diferentes cantidades de glicol.

Tratamiento en batch EG:PET	Rendimiento en monómero	
	% molar	% peso
1.4 g:1 g (4.3:1 molar)	6.4	8.4
5.55 g :1 g (17.2:1 molar)	0.3	0.4
11.1 g: 1 g (34.4:1 molar)	0.6	0.7

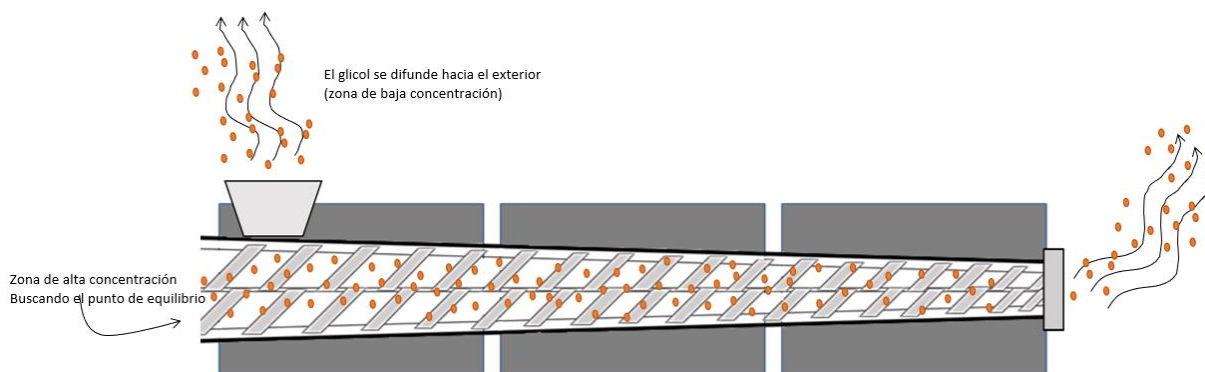
Esto puede sugerir lo siguiente:

1. Reacciones de re-polimerización. Autores como Ghaemy y Mossaddegh (2005) y Sánchez 2004 indicaron que entre mayor sea la concentración del glicol, menor será el peso molecular obtenido. En cambio, Shukla *et al.*, (2008), indica que si bien existe un límite favorable de EG, después de éste el rendimiento de monómero crece marginalmente. Al observar el esquema de reacción, se observa que una vez que el PET alcanza el equilibrio, comienza la reacción en reversa, repolimerización o policondensación. En el caso de Shukla, la relación óptima de EG fue de 6:1 molar, mientras que otros autores reportan más altas o bajas concentraciones, de acuerdo a las diferentes condiciones de reacción (Sheel y Pant, 2019).



Una forma de conocer este límite de EG es a través del estudio de la cinética de reacción, que deberá considerar el sistema de reacción en su conjunto (tipo de reactor, temperatura, tiempo de reacción, catalizador, EG). En este trabajo, pensar que la concentración de 0.9EG supera el límite de equilibrio y contribuye con la reacción reversible, es una posibilidad. Una forma de evitar este problema sería, favorecer la tendencia hacia los productos por medio de la remoción constante del monómero.

2. Difusión molecular: Durante las corridas experimentales, los tratamientos con 0.9EG sufrieron una notable pérdida de glicol por evaporación, a comparación de los otros tratamientos. El fenómeno de difusión molecular consiste en que las moléculas se distribuyen en el espacio moviéndose de una región de alta concentración, a una de baja. Este flujo es dependiente del gradiente de concentración: sin un gradiente no hay flujo, y cuanto mayor sea este gradiente, más rápida será la difusión. Es muy probable que las cantidades de 0.3EG y 0.6EG logren difundirse entre el polímero y luego difundirse lentamente hacia el exterior, mientras que la relación de 0.9EG fluye tan rápido que no permite una eficiente despolimerización (Figura 3.36). Esto nuevamente hace referencia a la complejidad que representa un equipo extrusor y su incapacidad de presurización.



**Figura 0.36.** Difusión molecular del glicol (motas naranja) en el extrusor, donde altas concentraciones del gas fluyen rápidamente hacia el exterior.

La baja temperatura usada en glicólisis en batch (135°C) puede ser causante de los bajos rendimientos de monómero, pero al menos se esperaba que las concentraciones mayores de EG tuvieran mayor rendimiento. Estos bajos rendimientos se pueden atribuir a reacciones de repolimerización (pues la reacción duró 8 h); en cambio, para el caso de las corridas experimentales

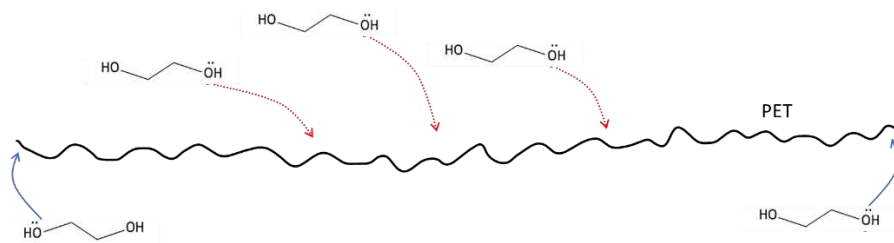
en REX, los medianos pesos moleculares de los tratamientos con 0.9EG, podrían derivar del fenómeno de difusión molecular.

Se propone que una forma de mejorar la eficiencia del extrusor ante el tema de la presurización, es con una constante inyección del glicol a lo largo del barril, o el acoplamiento de extrusores en serie, sin embargo, las instalaciones disponibles hasta ese momento no permitieron hacer tales configuraciones.

Otra mejoría podría ser el uso de un extrusor de mayor relación L/D con más zonas de calentamiento que permita correr una rampa de temperatura descendiente, así como el uso de un dado pequeño. Estas dos últimas opciones se llevaron a cabo y la metodología se describe en el Anexo 2. Para este experimento solamente se cuantificó el monómero, el cual mostró un incremento efectivo de 9.3% molar (12.3% peso), sin embargo, esta corrida experimental fue sumamente compleja; a diferencia de los nueve experimentos anteriores, el material salió expulsado violentamente por el dado y hubo grandes cantidades de EG evaporado. Por estas razones, es importante mencionar que las condiciones experimentales deben ser establecidas previamente para cada extrusor en particular, para evitar condiciones inseguras para el operador y daños en el equipo.

Por otra parte, se esperaba que el envase PL fuera más susceptible a la despolimerización, no por su color, sino por tener el menor peso molecular según la VI. Así lo estableció Roy et al., (2013) quien glicolisó PET posconsumo mediante batch/microondas y observó que el PET reciclado 10 veces (19,329 g/mol) alcanza una completa conversión en 20 min, mientras el PET sin reciclar (27,431 g/mol) tarda 30 min.

Ya que en este trabajo no hubo contribución por el tipo de envase, los resultados permiten señalar que, el hecho de que las cadenas tengan menor peso molecular al inicio, no es garantía de una mayor escisión aleatoria, y de acuerdo a las bajas cantidades de monómero, tampoco garantizan una eficiente escisión específica (Figura 3.37).



**Figura 0.37.** Las flechas punteadas indican la preferencia del glicol por reaccionar con zonas aleatorias a la cadena polimérica, mientras que las flechas de los extremos muestran la preferencia por reaccionar al final de la cadena, con el monómero de PET, como una escisión específica.

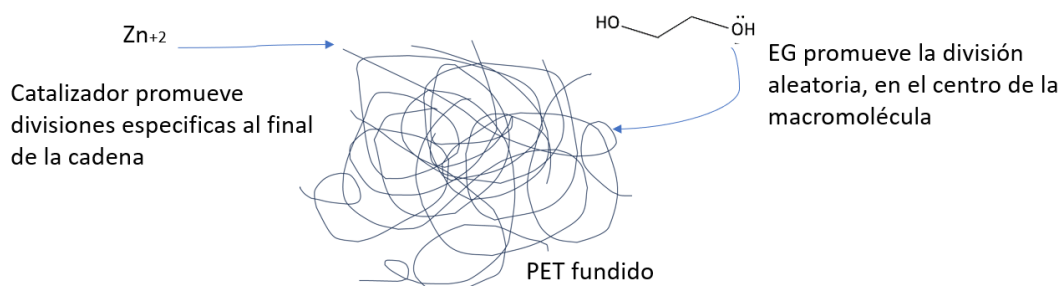
Es probable que nuevamente se deba recurrir a la idea de la re-polimerización, donde se asume que las cadenas inicialmente cortas tienden a la policondensación antes que a la despolimerización.

### Rendimiento de monómero

Los bajos porcentajes de rendimiento se atribuyen nuevamente a la incapacidad del sistema para retener al glicol dentro del barril, así como a los cortos tiempo de reacción. Sin embargo, hay que destacar que su obtención fue posible incluso en reacciones no catalizadas, lo cual refleja la eficiencia de la técnica de REX per se, pues la glicólisis en batch y otras técnicas alternativas, como el uso de microondas o reómetro (Hatt, 2022) requieren catalizador de manera imprescindible.

Los resultados aquí sugieren que el catalizador tuvo un efecto positivo relacionado con la promoción de escisiones específicas. Una herramienta visual se muestra en la Figura 3.38, donde se observa la selectiva formación del complejo carbonilo-zinc, al final de las cadenas poliméricas. Es posible que esto derive de que los extremos de la cadena polimérica tienen más movilidad que los carbonilos del centro, permitiendo que el ion de  $Zn^{+2}$  acceda más fácilmente para formar el compuesto coordinado. Los carbonilos al centro de la cadena tienen más limitación estérica, lo que dificulta la eficiencia del catalizador.

Hay varios factores posibles para que esto suceda, primero, que los extremos de la cadena están más expuestos y en un entorno químico menos confinado, por lo que el catalizador encuentra menores limitaciones estéricas para formar el compuesto coordinado con el carbonilo, en otras palabras, los grupos terminales son más reactivos.



**Figura 0.38.** Representación de cadenas de PET en esquema de ovillo (estado fundido), donde el catalizador catiónico favorece la formación de complejos al final de las cadenas, mientras EG no muestra una distinción particular.

Además, el uso de catalizador se puso a prueba en este estudio. Como ya se dijo, las glicólisis en batch son siempre reacciones catalizadas y se caracterizan por limitarse a la temperatura de ebullición de EG (198°C). En un estudio publicado en 1994, Campanelli *et al.*, reconoce que el catalizador AcZn favorece la despolimerización por debajo de 245°C, pero puso en discusión que éste deja de ser efectivo para temperaturas mayores. A través de la medición de la concentración de EG, el autor determinó que no existía diferencia entre usar o no catalizadores de zinc a 245°C. Por esta razón, Paterson (2007) que utilizó la técnica de REX, prescinde de catalizador en su estudio.

Campanelli explica que los catalizadores de zinc pierden su efectividad en estado fundido porque éstas sales mejoran las propiedades interfaciales agua-PET únicamente en reacciones de hidrólisis, pero señala que este mecanismo es innecesario cuando el glicol-PET se encuentran en una sola fase, en fundido. Lo anterior refuerza la idea de que el catalizador AcZn contribuye a la degradación hidrolítica observada en la sección de número ácido, pero no explica por qué contribuyó a la recuperación del monómero; ni Campanelli, ni Patterson reportaron la obtención de monómero.

El acetato de zinc tiene un punto de fusión de 237°C; la mayoría de las sales en solución o en estado fundido se disocian completamente en sus respectivos iones, derivado de lo cual obtienen la propiedad de conductividad. Contrariamente a lo indicado por Campanelli, en el presente trabajo, se demuestra la efectiva función del AcZn para escisiones específicas y se atribuye a que éste se distribuyó y disoció por medio de dos acciones, primero la disolución en EG, y luego la fusión derivado de las altas temperaturas, para la liberación de sus iones.

En cuanto a la pureza de la fracción monomérica, la técnica de FT-IR permitió la identificación del monómero BHET donde se puede observar la similitud entre los espectros de monómero de fuentes de diferente color. La técnica de Raman permite ver que el colorante es potencialmente removible del monómero, lo cual se corrobora a simple vista como un emblanqueamiento parcial. Sin embargo, las técnicas de DSC y DRX, que son clave en la identificación de compuestos, desmiente la pureza de esta fracción monomérica.

#### Cambios de coloración:

Por último, en relación al color, este factor no tuvo ninguna contribución importante para la despolimerización ni en la obtención del monómero. De hecho, como se vio por la técnica de Raman, la remoción del monómero tiene gran potencial. Es necesario, no obstante, mejorar el sistema de filtrado, tanto para reducir la cantidad de agua utilizada, como para evitar que los oligómeros de color y otras impurezas migren hacia el monómero, por ejemplo, mediante una recristalización o bien con un proceso de diálisis donde se retengan oligómeros y otros compuestos de mayor tamaño que el BHET.

Para las fracciones oligoméricas, el ligero incremento en el parámetro  $L^*$  permite descartar procesos de carbonización. Los cambios de saturación podrían vincularse con daños a la estructura de los colorantes, aunque esto es poco probable dada su estabilidad química y a los cortos tiempos de reacción. Aun así, se observa que los productos oligoméricos no son afectados por el colorante, de acuerdo a sus espectros de FT-IR. Específicamente, las ftalocianinas se caracterizan por su gran estabilidad química y térmica; incluso, los iones metálicos de  $Cu^{2+}$ , responsables del color, están fuertemente enlazadas al macrociclo y no pueden ser extraídos de él, sin destruirlo (Garza y Karishov (2008)). Más bien, el cambio de color puede estar influenciado por las modificaciones de cristalinidad, pues su color cambia con el tamaño de partícula de sus cristales, material floculado y aglomerado en la matriz polimérica.

#### Uso potencial de los productos:

La literatura describe que el principal producto de una glicólisis es su monómero de BHET; éste puede contribuir a la síntesis del PET, mezclándolo con BHET nuevo. De hecho, un BHET correctamente purificado puede producir PET reciclado con calidad comparable a un PET derivado de BHET ultra-puro. Incluso se han realizado estudios sobre las propiedades mecánicas de este

PET reciclado comparado con PET virgen y se han obtenido resultados similares. Por supuesto, el BHET obtenido por la vía química debe ser bien purificado, pues la contaminación resulta en un decremento de las propiedades (Westover & Long, 2023).

Por su parte, la fracción oligomérica en este estudio, mostró menores puntos de fusión que el PET original, por lo cual se podrían aprovechar estos oligómeros en reacciones entre 216°C-224 °C, por ejemplo, para la adición de un refuerzo o una modificación/funcionalización para cambiar sus propiedades. Además, a pesar de la reducción del tamaño molecular, todavía poseen buena estabilidad térmica, similar al PET.

Así, los sistemas de reacción tendrían que ajustarse a las temperaturas de fusión de dichos oligómeros, o bien, algún solvente que sea capaz de mantener en colisión las moléculas del oligómero con otro reactivo.

Ejemplos de esto son los trabajos de Kizilcan *et al.*, (1999) y Güçlü y Orbay (2009). Kizilcan utilizó los oligómeros de PET obtenidos con EG para una reacción con un compuesto diisocianato; sus condiciones de reacción fueron el uso del solvente de dicloroetano y largas horas de reacción (80 h) a 60°C. Al final logró obtener macroiniciadores para la síntesis de copolímeros de estireno tipo ABA.

Güçlü y Orbay (2009) obtuvieron fracciones soluble e insoluble en agua. Posteriormente, estos productos jugaron roles como diol y como ácidos dicarboxílicos en reacciones a 220-240°C para la formación de resinas alquídicas. Finalmente demostraron que las propiedades físicas y la estabilidad térmica las resinas en base PET, fueron mejores que la referencia utilizada.

En relación a, si los oligómeros obtenidos podrían tener aplicación como polioles, es importante mencionar que los polioles deben cubrir una serie de características, de acuerdo a lo descrito por autores como Vitkauskiene *et al.*, (2011), Chaundary, (2013), y Orjuela *et al.*, (2020), como funcionalidad hidroxilo, viscosidad (de 2-50 Pa.s a 25°C), número hidroxilo (de 200 – 600 mg KOH/g) y número ácido (necesariamente menor a 1 mg KOH/g). De acuerdo con Álvaro y col., el número ácido mide la cantidad residual de grupos carboxilo terminales y su presencia tiene múltiples efectos negativos en la producción de PU. Por lo tanto, los oligómeros producidos bajo las condiciones descritas en este trabajo, no serían adecuados.



## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- En la localidad de Mérida, Yucatán, la industria del reciclaje favorece la comercialización de botellas PET de grado alimenticio sin distinción del color. El PET exótico es desvalorizado.
- Las técnicas de caracterización sugieren que las botellas verdes son de la misma naturaleza polimérica que el PET incoloro; específicamente la técnica de Raman fue útil para determinar la presencia de ftalocianinas como colorante en botellas verdes.
- Las condiciones experimentales permitieron obtener un producto que solidifica en frío, constituido por menos del 5% de monómero, identificado por FT-IR, RMN-H, DSC y DRX. El resto del extruido correspondió a oligómeros de menores puntos de fusión que el PET (entre 216-224 °C), constituidos por trímeros y tetrámeros, identificados por la técnica de RMN-H.
- El colorante no tuvo ningún efecto significativo en el decremento de viscosidad intrínseca ni en la obtención de monómero, pero está ligeramente relacionado con la degradación hidrolítica del PET.
- La adición de catalizador promovió la presencia de compuestos volátiles y grupos ácidos, pero favoreció un mayor rendimiento de la fracción monomérica.
- El decremento de peso molecular (escisión aleatoria) fue favorecido por la cantidad de 0.6 EG (g/g). Mayores cantidades de glicol son desaprovechadas del sistema, pues no fue posible presurizar el extrusor.
- La glicólisis llevada a cabo por la técnica de REX permitió obtener monómero de BHET, incluso sin usar catalizador. El monómero puede ser decolorado eficazmente mediante el filtrado adecuado con agua caliente.
- La técnica de separación del monómero no fue eficiente en la purificación del BHET, pues hay oligómeros de color remanentes y otras impurezas.

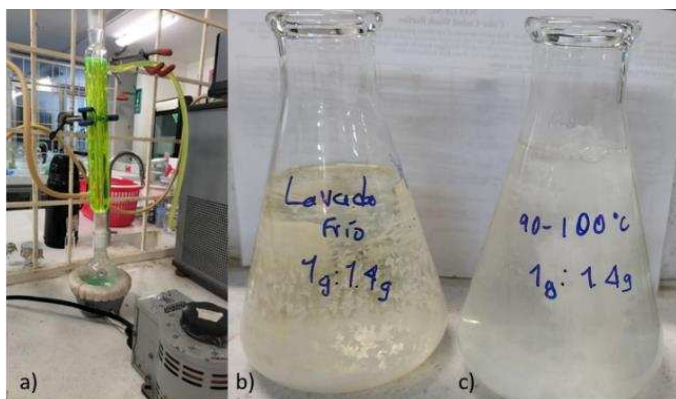
## **Futuros intereses**

Dentro de la economía circular se busca prescindir, tanto como sea posible, del recurso fósil. Si bien, hay numerosos artículos que describen una eficiente conversión con etilenglicol, éste sigue siendo precursor en la síntesis del PET y deriva del etileno, un compuesto químico derivado del petróleo. En cambio, podría emplearse el uso de bioetilenglicol, una prometedora materia prima renovable, aún en desarrollo.

Otros objetos de estudio son la glicólisis de otros colores de PET exóticos y textiles, así como aspectos ingenieriles, como el uso de inyección constante de EG a lo largo del barril y buscar reducir el consumo de agua en la separación del BHET.

## Anexo 1. Glicólisis en batch

Para hacer un comparativo con las glicólisis por REX, se llevó a cabo una glicólisis en batch. En matraces redondos de 250 mL se colocaron 50 mL de EG, y después se añadieron hojuelas de 2 mm de PET alimenticio verde (SQ) en cantidades de 5 g, 10 g y 20 g; así como AcZn al 1.50% respecto al peso de PET. Una vez llegado el punto de hervor (135°C) se contabilizaron 8 h de reacción y se utilizó un refrigerante para evitar la evaporación del glicol (Figura A-1). Al lavar las hojuelas, el agua fría separada contenía monómero y restos de glicol (color amarillo); el agua caliente separada también contenía monómero, sin glicol aparente. El sobrante líquido se decantó después de la precipitación del monómero. Una vez concentrado, se secó y se pesó.



**Figura A.1.** a) Sistema de glicólisis batch; b) monómero filtrado con agua fría; c) monómero filtrado con agua caliente.

## Anexo 2. REX bajo condiciones óptimas

Los parámetros óptimos derivados del diseño experimental, para la obtención de un oligómero de bajo peso molecular con el mayor contenido de monómero, fueron 0.6 EG (g/g) y 1.5% de catalizador. Se realizó una corrida experimental final con PET (PL), ya que la intención de este trabajo es promover el aprovechamiento del PET exótico verde.

Esta corrida experimental se llevó a cabo usando un extrusor modular doble husillo paralelo co-rotatorio entrelazado, modelo TSE 20/40, de relación L/D = 40, diámetro de 20 mm con 4 zonas de calentamiento internas y 2 externas (anillo adaptador y dado) (Figura A-2). El equipo de fuerza motriz fue un modelo Intelitorque de la marca Brabender. Esta vez, se adaptó un dado de 2 mm de diámetro y se utilizó una rampa de calentamiento descendente: 260/260/255/255/250/250 °C.



**Figura A.2.** Extrusor modular de 6 zonas con relación L/D = 40 utilizado para optimizar la glicólisis por REX.

Por supuesto, fue mandatorio portar equipo de seguridad adecuado, como gafas, careta, bata, guantes y mascarilla, así como ventilación apropiada; además el operador nunca debe pararse frente a la salida del extrusor, sino, a los costados.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adediji, Y.B. and A. Adediji. 2024. An overview of Mechanical and Chemical Recycling Methods for Polyethylene Terephthalate Plastics. [Online]. Web link ([https://www.researchgate.net/publication/378118720\\_An\\_overview\\_of\\_Mechanical\\_and\\_Chemical\\_Recycling\\_Methods\\_for\\_Polyethylene\\_Terephthalate\\_Plastics](https://www.researchgate.net/publication/378118720_An_overview_of_Mechanical_and_Chemical_Recycling_Methods_for_Polyethylene_Terephthalate_Plastics)) (Verificado 18 sep. 2024)
- Aguado A., L. Becerra, L.Martínez. 2022. Glycolysis optimization of different complex PET waste with recovery and reuse of ethylene glycol. Research Square.
- Ahmed S.I., R. Shamey, R.M. Christie, R.R. Mather. 2006. Comparison of the performance of selected powder and masterbatch pigments on mechanical properties of mass coloured polypropylene filaments. *Color. Technol.* 122:282–288.
- Al-Sabagh A.M., F.Z. Yehia, A.M.F. Eissa, M.E. Moustafa, G. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally. 2014. Cu- and Zn-acetate-containing ionic liquids as catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate). *Polym. Degrad.Stabil.* 110:364-377.
- Alcalá-Octaviano V.H., E. García-Hernández, M.J. Granados-Baeza, S. Hernández-López, V.M. Castaño-Meneses, A. Álvarez-Castillo. 2012. Síntesis y caracterización de poli(ftalocianina de cobre-co-óxido de etileno). *Rev. Iberoam. Polím.* 13(4):212-219.
- Alvarado C. A., M. T. Brouwer, and E.U.T. Velzen. 2020. Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles. *Packag. Technol. Sci.* 33:347–357.
- Baldenegro L. A. 2006. Tesis de doctorado: Estudio de la cristalización de PET, PCT y copolímeros al azar de P(ET/CT) en función del superenfriamiento. Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo, México.
- Baliga S. and W.T. Wong. 1989. Depolymerization of Poly(ethylene Terephthalate) Recycled from Post-Consumer Soft-Drink Bottles. *J. Polym.Sci. Part A: Polymer Chem.* 27:2071-2082.
- Benke, A., J. Sonnenberg, K. Oelschlägel, M. Schneider, M. Lux and A. Potthoff. 2022. Wettability after Artificial and Natural Weathering of Polyethylene Terephthalate. *Environments.* 9(11):134.
- Bocz K., F. Ronkay, K.E. Decsov, B. Molnár, G. Marosi. 2021. Application of low-grade recycle to enhance reactive toughening of poly(ethylene terephthalate). *Polym. Degrad. Stabil.* 185:109505.

- Campanelli J. R., M. R. Kamal and D. G. Cooper. 1994. Kinetics of Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Melts. *J. Appl. Polym. Sci.* 54:1731-1740.
- Carta D., G. Cao, C. D'Angeli. 2003. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) by hydrolysis and glycolysis. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* 10(6):390 -394.
- Challa G. 1959. The formation of polyethylene terephthalate by ester interchange. Institute for Cellulose Research of the AKU and affiliated Companies, Utrecht, Netherlands. P. 105-122.
- Chaudhary S., P. Surekha, D. Kumar, C. Rajagopal, P.K. Roy. 2013. Microwave Assisted Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) for Preparation of Polyester Polyols. *J. Appl. Polym. Sci.* 2779-2788.
- Chen, C. 2003. Study of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. *J. Appl. Polym. Sci.* 87:2004 –2010.
- Chen, Z., J. N. Hay, M.J. Jenkins. 2012. FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization. *Eur. Polym. J.* 48:1586-1610.
- Colomines G., F. Rivas, M. Lacoste, and J. Robin. 2005. Study of Polyurethane Formulations Containing Diols Obtained via Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) (PET) by Oligoesters Diols through a Reactive Extrusion Process. *Macromol. Mater. Eng.* 290:710–720.
- Costa F., A.V. Machado and J. Maia. 2011. Depolymerization of polyethylene terephthalate (PET): comparison between two different depolymerizing agents, Ethylene glycol (EG) and Diethylene glycol. Universidad de Minho.
- Cruz R., M.A. 2017. Obtención, decoloración y purificación de ácido tereftálico a partir de botellas de color verde de poli-(tereftalato de etileno) de desecho. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- Dannoux M., P. Cassagnau, and A. Michel. 2002. Synthesis of Oligoester  $\alpha,\omega$ -diols by Alcoholysis of PET through the Reactive Extrusion Process. *CJCE.* 80:1075-1082.
- De Faria D.L.A. y T. S. Puglieri. 2016. Diferenciando reproduções e pinturas verdadeiras: um interessante estudo de caso. *Quim. Nova.* XY(00):1-6.
- Demirel B., A. Yaras and H. Elçiçek. 2011. Crystallization Behavior of PET Materials. *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt.* 13(1):26-35.

- EFSA Panel on Food Contact Materials. 2023. Safety assessment of the process Green PET Recycling, based on the Starlinger iV+ technology, used to recycle post-consumer PET into food contact materials European Food Safety Authority. *EFSA Journal*. 21(3):7928.
- Elgegren L., M. y J. Nakamatsu K. 2009. Poliésteres insaturados a partir de desechos de PET. *Rev. Soc. Quím.* 75(1): 26-32.
- Enríquez R. J. 2013. Efecto de incorporar agentes químicos en el cambio de color de envases PET verdes extruidos. Tesis de maestría. Centro de Investigación Científica de Yucatán. México.
- Estrada, J. D. 2020. Modificación química de lajas de vidrio y modificación por glicólisis de PET vía extrusión reactiva para el desarrollo de compuestos. Tesis de doctorado. Centro de Investigación Química Aplicada. Saltillo, Mx.
- Expósito, J. E. 2015. Complejos con derivados de Perileno: Relación entre Estructura y Fluorescencia. Tesis de doctorado. Universidad de Valladolid. Valladolid.
- Fagelman F.E. and J.T. Guthrie. 2006. The effect of pigmentation on the mechanical properties and the crystallisation behaviour of polymer blends (Xenoy®). *Dyes and Pigments*. 69(1–2):62-73.
- Farah S., K. R. Kunduru, A. Basu, and A. J. Domb. 2015. Molecular Weight Determination of Polyethylene Terephthalate. p. 143-165. *In Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites*. Israel.
- Farahat M.S. 2021. New UV Curable Acrylated Urethane-Oligoesters Derived from Poly (Ethylene Terephthalate) PET Waste. *Sys. Rev. Pharm.* 12(10):561-565.
- Garza R. L.A., y B.I. Kharisov. 2008. Pigmentos tipo ftalocininas no sustituidas: Obtención y propiedades. *Ingenierías*. XI(38):43-51.
- Ghaemy M. and K. Mossaddegh. 2005. Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol. *Polym. Degrad. Stab.* 90:570-576.
- Goje A.S. and S. Mishra. 2003. Chemical kinetics, simulation, and thermodynamics of glycolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste with catalyst optimization for recycling of value added monomeric products. *Macromol. Mater. Eng.* 288:326–336
- Güçlü G. and M. Orbay. 2009. Alkyd resins synthesized from postconsumer PET bottles. *Progress in Organic Coatings*. 65:362–365.

- Gürses A., M. Açıkıldiz, K. Güneş, M. S. Gürses. 2016. Dyes and Pigments. Ed. Springer. India.
- Han M. 2019. Depolymerization of PET Bottle via methanolysis and hydrolysis. Elsevier Inc. Daejeon, Korea. Pág. 85-108.
- Han, Z., W. Yao, J. Wang, J. Tang. S. Wang, H. Zhuang, J. Liu, L. Huang, Y. Wang, L. A. Belfiore, J. Tang. 2018. Preparation of hybrid nanoparticle nucleatingagents and their effects on the crystallizationbehavior of poly(ethylene terephthalate). *Materials*. 11:587.
- Hatt J.P. 2022. Investigating the effects of a mechanical and chemical recycling method on the material properties of a virgin bottle-grade poly(ethylene terephthalate). M.S. tesis. Washington State University.
- Hoang C.N., T.T.N. Le, and Q.D. Hoang. 2018. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with diethyleneglycol under microwave irradiation and ZnSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O catalyst. *Polym. Bull.* 76:23–34.
- Hyvärinen M., J. Rowshni, T. Kärki. 2020. The Modelling of Extrusion Processes for Polymers—A Review. *Polymers* 2020, 12, 1306.
- Kawamura, C., K. Ito, R. Nishida, I. Yoshihara and N. Numa. 2002. Coating resins synthesized from recycled PET. *Progress in Organic Coatings*. 45:185–191.
- Killaris P., C. D. Papaspyrides and R. Pfaendner. 2006. Reactive-Extrusion Route for the Closed-Loop Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 104:1671–1678.
- Kizilcan N. O. Mecit, N. Uyanik, A. Akar. 1999. Block Copolymers of Styrene Containing Oligomeric Esters of Terephthalic Acids. *J. Appl. Polym. Sci.* 76:648–653.
- Klyamer D. D., T. V. Basova, P. O. Krasnov, A. S. Sukhikh. 2019. Effect of fluorosubstitution and central metals on the molecular structure and vibrational spectra of metal phthalocyanines. / *J. Mol. Struct.* 1189:73-80.
- Ioniqa Technologies B.V. 2020. Complejo de captura reutilizable mejorado. ES. Patent No.19194624.
- López B. F. 2014. Estudio del efecto del procesamieto y la extension de cadena sobre las propiedades reológicas y mecánicas de PET. Una alternativa de reciclado. Tesis de maestria. Centro de Investigación Química Aplicada.



- López-Fonseca R., I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz. 2010. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. *Polym. Degrad. Stab.* 95:1022-1028.
- Mahesh V.S., K. Tharpa, N.S. Gadigone, B.F. Al-Farhood, F.H. Al-Mutairi, and A. Kumar. 2020. Mechanism of acetaldehyde formation in polyethylene terephthalate resin—A new insight. *Polym. Eng. Sci.* 1–5.
- Major I.F.M, G.M. Nally, A. Clarke and H. Ross. 2004. Effect of phthalocyanine blue pigment on mechanical and thermal properties of polypropylene copolymers. *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.* 12(1/2): 91-105.
- Martínez A.G. 2007. Técnicas de caracterización fisicoquímicas en el reciclado del polietilentereftalato. Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo, Mx.
- Mehdi M., F.K. Mahar, U.A. Qureshi, M. Khatri, Z. Khatri, F. Ahmed, I.S. Kim. 2018. Preparation of colored recycled polyethylene terephthalate nanofibers from waste bottles: Physicochemical studies. *Adv Polym Technol.* 1–8.
- Mendiburu-Valor E. G. Mondragon, N. González, G. Kortaberria, A. Eceiza, C. Peña-Rodríguez. 2021. Improving the efficiency for the production of bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) from the glycolysis reaction of poly(ethylene terephthalate) (PET) in a pressure reactor. *Polymers* 2021, 13, 1461.
- Miyake A. 1956. Polymorphism of bis- $\beta$ -hydroxyethyl terephthalate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 30(4):361-363.
- Mohsin M.A., T. Abdulrehman, and Y. Haik. 2017. Reactive extrusion of PET waste and investigation of its thermal and mechanical properties after treatment. *Int. J.Chem. Eng.* Article ID 5361251.
- Orjuela Á., W.F. Bohórquez, M.A. Díaz, P.C. Narvárez, J.G. Cadavid, J.A. García. 2020. Polioles grasos: Producción, retos y oportunidades para el sector del aceite de palma. Centro de Investigación en aceite de palma. Colombia.
- Padhan R.K. and A. Sreeram. 2019. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Combined Chemolysis Methods. Elsevier Inc. Chemical. Hong Kong, P.R. China. p. 135-147.
- Pardal F. and G. Tersac. 2006. Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis. *Polym. Degrad. Stabil.* 91:2567-2578.

- Park R., V. Sridhar, H. Park. 2019. Taguchi method for optimization of reaction conditions in microwave glycolysis of waste PET. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 22:664-672.
- Patterson J.D. 2007. Continuous depolymerization of poly(ethylene terephthalate) via reactive extrusion. Tesis doctoral. N. C. State University. USA.
- Peng, Y., J. Yang, C. Deng, J. Deng, L. Shen, Y. Fu. 2023. Acetolysis of waste polyethylene terephthalate for upcycling and life-cycle assessment study. *Nature Communications.* 14:3249.
- Pereira da Silva, T.M. 2019. A Materially Contextualised Account of Waste Pickers' Marginalisation in Brazil: The Case of 'Rubbish PET'. *J. Interdiscip. Stud.* 2(1): 1–9.
- Pereira, A. P. S., M. H. Prado, É. P. Lima, A. S. Paula, F. J. Tommasini. 2017. Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste. *Materials Research.* 20(Suppl. 2):411-420.
- Pingale N.D., Palekar V.S. and Shukla S.R. 2009. Glycolysis of postconsumer polyethylene terephthalate waste. *J. Appl. Polym. Sci.* 115:249–254.
- Pretsch, E., P. Bühlmann and M. Badertscher. 2020. *Structure Determination of Organic Compounds.* Ed. Springer. Germany.
- Rahimi A. and J.M. García. 2017. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nature Reviews.* Article 0046
- Ramírez-Hernández A., M. Valera-Zaragoza, A. Aparicio-Saguilán, J.C. Conde-Acevedo. 2015. Comportamiento térmico de películas de almidón de plátano con poli(etileno tereftalato) degradado. *Revista mexicana de ingeniería química.* 14(2):513-521.
- Ramos del Valle L.F., 1993. *Extrusión de plásticos.* Editorial Limusa. Saltillo, Coahuila, México.
- Rebollar, E., S. Pérez, M. Hernández, C. Domingo, M. Martín, T. A. Ezquerro, J. P. García, M. Castillejo. 2014. Physicochemical modifications accompanying UV laser induced Surface structures on poly(ethylene terephthalate) and their effect on adhesion of mesenchymal cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16:17551.
- Reyes J. E. 2017. Síntesis de complejos de ftalocianina asistida con microondas con un nuevo solvente más barato y amigable para el medio ambiente. Tesis de maestría. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla.

- Roy, P.K., R. Mathur, D. Kumar, and C. Rajagopal. 2013. Tertiary recycling of poly(ethylene terephthalate) wastes for production of polyurethane–polyisocyanurate foams. *J. of Environmental Chemical Engineering*. 133: xxx-xxx.
- Sanches, N. B., M. L. Dias and E. B. A. V. Pacheco. 2005. Comparative techniques for molecular weight evaluation of poly (ethylene terephthalate) (PET). *Polym. Test*. 24:688–693.
- Sánchez A., M.G. 2004. Reciclado de PET para la obtención de recubrimientos fotocurables. Tesis de doctorado. Centro de Investigación Química Aplicada. México.
- Sánchez V. Extrusor de polímeros, ¿qué es y cómo funciona? 2024.  
<https://www.anahuac.mx/mexico/noticias/Extrusor-de-polimeros-que-es-y-como-funciona>.
- Sanda O., O.Y. Tindehuto, T.A. Oreofe, B.S. Fankinle, E.A. Taiwo. 2023. Microwave - Assisted alkaline solvolysis of pigmented polyethylene terephthalate flakes in glycerol media. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 8:100383.
- Secretaria de medio ambiente y recursos naturales. 2020. Diagnóstico para la gestión integral de los residuos. Publicado en:  
<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/554385/DBGIR-15-mayo-2020.pdf>
- Sheel A. and D. Pant. 2019. Chemical Depolymerization of PET Bottles via Glycolysis. Elsevier Inc. Himachal Pradesh, India. Pág. 61-84.
- Shukla S.R., V. Palekar, N. Pingale. 2008. Zeolite Catalyzed Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Bottle Waste. *J. Appl. Polym.* 110:501–506.
- Sócrates G. 2001. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Ed. John Wiley & Sons., England.
- Suasnavas F.D.F. 2017. Degradación de materiales plásticos “PET” (polyethylene terephthalate), como alternativa para su gestión. Monografía. Pontificia Universidad Católica del Ecuador.
- Syarifuddeen A.A., A. Norhafizah, A. Salmiaton. 2012. Glycolysis of PET waste under conventional convection-conductive glycolysis. *International JETR*. 1(10).
- The Goodyear Tire & Rubber Co. 1964. Tritium exchange studies on poly(ethylene terephthalate). *Contribución No.* 308(2):1069-1073.
- Thoden E.U., M.T. Brouwer and K. Molenveld. 2016. Technical quality of rPET. *Food&Biobased Research* 1661.

- Troev, K., G. Grancharov, R. Tsevi, I. Gitsov. 2003. A Novel Catalyst for the Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 90:1148 –1152.
- Vaidya U.R. and V.M. Nadkarni. 1988. Polyester Polyols for Polyurethanes from PET Waste: Kinetics of Polycondensation. *J. Appl. Polym.* 35:775-785.
- Vaidya U.R. and V. M. Nadkarni. 1989. Polyester Polyols from Glycolyzed PET Waste: Efect of Glycol Type on Kinetics of Polyesterification. *J. Appl. Polym. Sci.* 38:1179-1190.
- Villalobos H., A. 2018. Estudio del agrietamiento por tensión ambiental de envases de PET. Caso de estudio. Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo, Mx.
- Viña, S. Z. Compuestos fenólicos. *Productos Naturales Vegetales*. 2013. Editorial de la Universidad Nacional de La Plata.
- Vitkauskiene I., R. Makuska, U. Stirna and U. Cabulis. 2011. Synthesis and physical-mechanical properties of polyurethane-polyisocyanurate foams based on PET-waste-derived modified polyols. *J. Cell. Plas.* 47:467-482.
- Westover, C. C. and T. E. Long. 2023. Envisioning a BHET Economy: Adding Value to PET Waste. *Sustainable Chemistry*.
- Xin J., Q. Zhang, J. Huang, R. Huang, Q.Z. Jaffery, D. Yan, Q. Zhou, J. Xu, and X. Lu. 2021. Progress in the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. *J. Environ. Manag.* 296:113267.
- Zalewski J., S. Fraley, B. Terrien, M. Oom. Diseño de experimentos mediante métodos Taguchi. -Matrices ortogonales. 2024. Publicado en: [https://espanol.libretexts.org/Ingenieria/Ingenier%C3%ADa\\_Industrial\\_y\\_de\\_Sistemas/Libro%3A\\_Din%C3%A1mica\\_y\\_Control\\_de\\_Procesos\\_Qu%C3%ADmicos\\_\(Woolf\)/14%3A\\_Dise%C3%B1o\\_de\\_experimentos/14.01%3A\\_Dise%C3%B1o\\_de\\_experimentos\\_mediante\\_m%C3%A9todos\\_Taguchi\\_-\\_Matrices\\_ortogonales](https://espanol.libretexts.org/Ingenieria/Ingenier%C3%ADa_Industrial_y_de_Sistemas/Libro%3A_Din%C3%A1mica_y_Control_de_Procesos_Qu%C3%ADmicos_(Woolf)/14%3A_Dise%C3%B1o_de_experimentos/14.01%3A_Dise%C3%B1o_de_experimentos_mediante_m%C3%A9todos_Taguchi_-_Matrices_ortogonales)
- Zhu C., N. Tong, L. Song, G. Zhang. 2015. Investigation of Raman spectra of polyethylene terephthalate. *Proc. SPIE 9656, International Symposium on Photonics and Optoelectronics-96560E*.