



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

ESTUDIO DE VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE PET MEDIANTE RECICLAJE
QUÍMICO PARA APLICACIONES EN CONSTRUCCIÓN SUSTENTABLE

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

MAURICIO ANDRÉS AVDALOV RICHTER

PROFESOR GUÍA:

HUMBERTO CRISTIÁN PALZA CORDERO

PROFESOR CO-GUÍA:

JUAN RAÚL QUIJADA ABARCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

CLAUDIO TERRAZA INOSTROZA

FRANCISCO GRACIA CAROCA

SANTIAGO DE CHILE

2018

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR: al título de Ingeniero Civil Químico y al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería, Mención Química.

POR: Mauricio Andrés Avdalov Richter

FECHA: 19/04/2018

PROFESOR GUÍA: Humberto Cristián Palza Cordero

PROFESOR CO-GUÍA: Juan Raúl Quijada Abarca

Estudio de valorización de residuos de PET mediante reciclaje químico para aplicaciones en construcción sustentable

EL 40% del consumo mundial de plástico corresponde a empaques; entre ellos destacan las botellas de polietiléntereftalato (PET), un producto de corta vida útil que al ser desechado tiene un alto impacto debido al volumen que ocupa y al tiempo que permanece en el medioambiente. El objetivo principal de este trabajo fue sintetizar una resina de poliéster insaturado (UPER) utilizando residuos de PET reciclado mediante un proceso químico de despolimerización vía glicólisis con etilenglicol (EG).

Se obtuvo una eficiencia del 100% en las pruebas realizadas al despolimerizar PET, con una razón molar PET:EG en el rango de 0,1:1 a 1:1 permitiendo minimizar el consumo de EG. El producto de la glicólisis está constituido por: EG sin reaccionar, bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) y oligómeros de bajo peso molecular. Este producto se utiliza de forma directa junto a anhídrido maleico (AM) para producir un poliéster insaturado (UPE) mediante un proceso de policondensación. Se identificó que debe usarse una razón molar EG:AM de 1:1 para que la resina UPER formada al mezclar el UPE con estireno (Es) pueda curar (entrecruzamiento químico) y formar un plástico termoestable rígido.

Con la resina termoestable se elaboran probetas para evaluar sus propiedades mecánicas y térmicas, e identificar la razón molar óptima de los reactivos utilizados. Se identifican dos resinas de naturaleza tereftálica (UPER), de formulación $PET:EG:AM:Es = 0,5:1,0:1,1:0,75$ y $PET:EG:AM:Es = 0,5:1,0:0,9:1,0$, que presentan una tensión de rotura de: 32,8 MPa, la primera y 34,4 MPa, la segunda; valores similares a los de una resina comercial utilizada como referencia. Además, las resinas presentaron una estabilidad térmica acorde a los valores reportados, con una temperatura de degradación de 395 °C a 397 °C.

Las propiedades térmicas y mecánicas validan el potencial de aplicación en construcción de la UPER sintetizada a partir de residuos de botellas PET sin necesidad de etapas de purificación. Esto permite proyectar estudios de validación en aplicaciones específicas y desarrollos en el escalamiento del proceso presentado.

*...recuerde siempre sus metas
y nunca olvide sus principios...*

Mantoi - "Como empiezo"

Agradecimientos

Este trabajo de tesis no solo refleja el trabajo ~~del último año~~ los últimos ~~18~~ 20 meses, también representan la culminación de un camino que comenzó cuando entre a la universidad hace ~~6~~ casi 8 años atrás. Antes de empezar los agradecimientos pregunté si era obligación incluirlos y me informaron que no, aunque después de más de 24.000 palabras, ¿por qué no añadir otras 400? Y aquí estoy, pesando en que esto no existiría sin el apoyo directo e indirecto de muchas personas sobre las que haré una pequeña mención (en orden más o menos cronológico) y muchas otras que probablemente olvidaré incluir.

A mi mamá y mi papá que me han apoyado desde mucho antes de entrar a la universidad y en todo ámbito se han esforzado para darme todo lo que tengo y siempre me han ayudado con mis proyectos, metas, pasatiempos. Faltan palabras para agradecerles.

A mis hermanos Bastian y Justtine que más de una vez tuvieron que escucharme hablar sobre la tesis, los ramos y un montón de cosas que quizás ni entendían, pero estuvieron ahí y sé que seguirán estando.

A mi abuela Ita que desde chico siempre se ha preocupado por mí, preguntándome como estoy, cómo me ha ido, regalome y siempre presente con sus comidas (a pesar de que no le gusta cocinar).

A Cristian y Michelle que nos conocimos en viña. Muchos han ido y venido y ellos siguen estando presentes. A los ~~compañeros~~ amigos de la universidad: los que conocí durante los primeros años: Marcelo, Alo, Caro, Nacho, Macaya, Rodri, Javi, Kim, Vale, Ro, Dani, Pipo. A los que conocí en IQBF IQBM (?): Nati, Stefan, Marcelo (de nuevo), Mariana, Galia, Cueto, Ceci, Feña, Pato, Nico, Anariky, Jabibi. A los que conocí en Indonesia (medias ~~vacaciones~~ práctica viaje): Claudio, Mati, Pipe, Pivo. Los del laboratorio Felipe, Caro, Jorge, Carlos, Diego, Ariel, Rodrigo, Pablo, Joseph. Y a los que se me olvida nombrar. Todos de alguna manera formaron parte de esto, de mí.

A los profesores: ~~Heriberto~~ Humberto Plaza Palza y Raúl Quijada por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo.

Al técnico del laboratorio Juanito cuya ayuda, buena onda y conocimientos ~~fueron~~ son indispensables para el trabajo en el lab.

A Marco, Abraham y Carolina del Idiem por su ayuda con los ensayos.

A Mariana y al Toby, nos conocimos hace años y de repente nos enamoramos (de Mariana, no del Toby, aunque le Toby es bacán (me cae bien)).

Salud.

Tabla de contenido

1	Introducción.....	1
1.1	Síntesis de PET	2
1.2	Aplicaciones, producción y residuos de PET.....	3
1.3	Reciclaje	5
2	Estado del Arte	7
2.1	Solvólisis.....	8
2.1.1	Glicólisis	9
2.1.2	Estudio de variables en el proceso de glicólisis de PET con EG	13
2.2	Síntesis de una resina de poliéster insaturada	17
2.2.1	Poliéster insaturado (UPE)	18
2.2.2	Entrecruzamiento de UPE con estireno	23
3	Hipótesis.....	26
4	Objetivos	27
4.1	Objetivo General	27
4.2	Objetivos Específicos	27
5	Metodología	27
5.1	Materiales	27
5.2	Reacciones	28
5.2.1	Glicólisis de PET.....	28
5.2.2	Síntesis de UPE – Policondensación	28
5.2.3	Elaboración de la mezcla UPE y estireno	29
5.2.4	Entrecruzamiento químico.....	29
5.3	Caracterización	30
6	Resultados y discusión.....	31
6.1	Estudio preliminar de variables	31
6.1.1	Glicólisis	31
6.1.2	Síntesis de la UPER	34
6.2	Estudio cuantitativo de variables y caracterización de productos.....	38
6.2.1	Glicólisis de PET.....	38
6.2.2	Síntesis de UPE	42
6.2.3	Elaboración de la mezcla UPE+Es.....	48

6.2.4	Curado de la mezcla UPE+Es.....	50
6.3	Caracterización de la UPER	52
6.3.1	Ensayos de tracción y propiedades mecánicas	52
6.3.2	Análisis de resultados de propiedades mecánicas	63
6.3.3	Ensayos de flexión	65
6.3.4	Estabilidad térmica	67
7	Conclusiones	71
8	Bibliografía.....	73
9	Anexos	80
9.1	Anexo A: Cromatogramas HPLC realizado a los productos de la glicólisis de PET con EG.....	80
9.2	Anexo B: Espectrometría de masa realizada a UPE	83

Índice de tablas

Tabla 1: Condiciones de operación y cantidades/concentración de reactivos utilizados en la síntesis de UPE.....	22
Tabla 2: Condiciones de operación utilizadas en el estudio preliminar de las variables del proceso de glicólisis de PET.....	32
Tabla 3: Condiciones de operación utilizadas en el estudio preliminar de las variables del proceso de policondensación, de anhídrido maleico (AM) con los productos de la glicólisis, y curado a fin de obtener la UPER.....	35
Tabla 4: Formulaciones y condiciones de operación utilizadas en el estudio de la glicólisis.....	39
Tabla 5: Resumen de los análisis HPLC de los productos de glicólisis bajo diferentes concentraciones de PET:EG, el área bajo los picos se normaliza respecto al Pico 1 para cada muestra.....	41
Tabla 6: Formulaciones y condiciones de operación utilizadas en el estudio de la síntesis de UPE.....	43
Tabla 7: Formulaciones utilizadas en el estudio de elaboración de las mezclas UPE+Es. La segunda columna indica el porcentaje en masa de estireno respecto a la masa total de resina.....	49
Tabla 8: Temperaturas y porcentajes de masa degradada y residual en las etapas identificadas a partir del análisis TGA.....	68

Índice de figuras

Figura 1: Producción mundial de plástico desde 1950 en adelante.[2]	1
Figura 2: Demanda de plásticos por tipo de polímero y segmento de mercado. No considera fibras de PET, PA y PP [3].....	2
Figura 3: Reacciones químicas en la producción de PET.	3
Figura 4: Consumo de plásticos por tipo en Chile (2014) [8] y en la Unión Europea (2015) [3].....	3
Figura 5: Cantidad de botellas de PET recolectadas en EE.UU., UE, Brasil y Japón [4], [11]–[16].....	5
Figura 6: Diagrama del proceso de síntesis de un producto (pieza de plástico termoestable o resina de poliéster insaturado) a partir del reciclaje químico de residuos de PET.....	7
Figura 7: Esquema de la glicólisis o reacción de transesterificación de PET con un glicol genérico.	10
Figura 8: Esquema de las reacciones intermedias en la glicólisis usando catalizadores metálicos [17].	10
Figura 9: Reacciones presentes en la glicólisis de PET con etilenglicol [31].	11
Figura 10: Cromatograma HPLC de la fracción sólida de los productos separados por solubilidad y filtrado [31].....	12
Figura 11: Cromatograma HPLC de la fracción líquida de los productos de la glicólisis en condiciones supercríticas (450 °C y 15,3 MPa) con distintos tiempos de reacción [31].....	12
Figura 12: Efecto del tipo de PET sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a 198 °C, presión atmosférica, razón molar PET:EG 1:8,5 y 1% p/p de Zn(Ac) ₂ como catalizador [29].....	13
Figura 13: Efecto del tipo de PET sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a 450 °C, 15,3 MPa, razón másica PET/EG=0,06 [31].	14
Figura 14: Efecto del tamaño de hojuelas de PET sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a 175 °C, presión atmosférica, razón molar EG/PET=7,6 y 1% p/p de Na ₂ CO ₃ como catalizador [33].	14
Figura 15: Efecto de la velocidad de agitación sobre rendimiento en la producción de BHET. Reacción a 185 °C, presión atmosférica, razón molar EG/PET=7,6 y 1% p/p de Na ₂ CO ₃ como catalizador [33].	15
Figura 16: Efecto de la cantidad de EG sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a 198 °C, presión atmosférica, 1% p/p de Zn(Ac) ₂ como catalizador. Valores a las 8 horas de reacción [29].	15

Figura 17: Efecto de la concentración de catalizador sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a 198 °C, presión atmosférica, razón molar PET:EG 1:8,5. Valores a las 8 horas de reacción [29].	16
Figura 18: Efecto de la concentración de catalizador y la temperatura de reacción sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a presión atmosférica, razón molar EG/PET=7,6 y uso de Na ₂ CO ₃ como catalizador [33].	16
Figura 19: Efecto de la temperatura (y presión) de reacción sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a razón másica PET/EG=0,06 [31].	17
Figura 20: Polimerización en función del tiempo. A: Curva de referencia. B: Comportamiento del entrecruzamiento al aumentar la concentración de iniciador adicionado a la mezcla UPE+Es. C: Comportamiento del entrecruzamiento al existir inhibidor (hidroquinona) en la mezcla UPE+Es.	18
Figura 21: Estructura química de los tres tipos de poliéster.	19
Figura 22: Reacción química de la producción de un poliéster insaturado ortoftálico genérico.	20
Figura 23: Reacción química en la producción de UPE.	21
Figura 24: Cromatografía de exclusión molecular (GPC). Para poliésteres sintetizados bajo diferentes condiciones de reacción [32].	22
Figura 25: Espectro FTIR y estructura química de un UPE tereftálico [30].	23
Figura 26: Espectro FTIR y estructura química de una UPER tereftálica entrecruzada con estireno [30].	24
Figura 27: Espectro FTIR de una UPER tereftálica antes y después de curar [32].	25
Figura 28: Comportamiento de una UPER, con diferentes concentraciones de estireno, en ensayos mecánicos de flexión [54].	26
Figura 29: Reactantes y productos de la glicólisis. (a) Mezcla de PET y etilenglicol previo a la reacción. (b), (c) y (d) Corresponden al producto de la reacción, tipo A, tipo B y tipo C respectivamente, en las imágenes los productos se encuentran a 200 °C.	33
Figura 30: Cambios en el producto de la glicólisis el enfriarse. (a) Producto a 200 °C, líquido translúcido. (b) Producto a 25 °C, sólido de color blanco.	34
Figura 31: Reactantes y productos de la policondensación. (a) Reactantes: abajo el producto sólido de la glicólisis y arriba el anhídrido maleico (AM), también sólido a temperatura ambiente. (b) Producto: UPE líquido viscoso a ~50 °C.	36
Figura 32: Esquema de las reacciones químicas en la glicólisis de PET y productos finales propuestos.	40

Figura 33: Esquema de la policondensación considerando los reactivos presentes y el producto propuesto. n1: BHET u oligómero de PET. n2: producto de reacción entre anhídrido maleico (AM) y BHET (u oligómero de PET). n3: producto de reacción entre anhídrido maleico (AM) y etilenglicol (EG).	43
Figura 34: Espectro ¹ HNMR de un UPE de formulación PET:EG:AM = 0,5:1:1,1.	45
Figura 35: Espectro de infrarrojo (FTIR) del UPE y la UPER, entre 4000 y 400 cm ⁻¹ (gráfico superior) y aumento del mismo espectro entre 2250 y 400 cm ⁻¹ (gráfico inferior).	47
Figura 36: Molde de probetas, según normas ASTM 638 y ASTM 790 para ensayos tracción y flexión, utilizado para el curado de la mezcla UPE+Es...	50
Figura 37: Esquema del entrecruzamiento químico considerando los reactivos presentes y el producto propuesto. n1: BHET u oligómero de PET. n2: producto de reacción entre anhídrido maleico (AM) y BHET (u oligómero de PET). n3: producto de reacción entre anhídrido maleico (AM) y etilenglicol (EG). n5: segmento de estireno, puede participar más de una molécula en el entrecruzamiento.	51
Figura 38: Probetas de UPER listas para ensayos de tracción (izquierda). Probetas de UPER después de ser ensayadas (derecha).....	53
Figura 39: Curvas de tensión-deformación típicas obtenidas al realizar los ensayos de tracción a las resinas termoestables estudiadas.	53
Figura 40: Comparación del módulo de elasticidad al variar la cantidad de PET (PET:EG) en UPERs de diferentes formulaciones (EG:EM:Es).....	54
Figura 41: Comparación de la elongación de rotura al variar la cantidad de PET (PET:EG) en UPERs de diferentes formulaciones (EG:EM:Es).....	54
Figura 42: Comparación de la tensión de rotura al variar la cantidad de PET (PET:EG) en UPERs de diferentes formulaciones (EG:EM:Es).....	55
Figura 43: Comparación del módulo de elasticidad al variar la cantidad de AM (EG:AM) en UPERs de diferentes formulaciones (PET:EG:Es).....	56
Figura 44: Comparación de la elongación de rotura al variar la cantidad de AM (EG:AM) en UPERs de diferentes formulaciones (PET:EG:Es).....	56
Figura 45: Comparación de la tensión de rotura al variar la cantidad de AM (EG:AM) en UPERs de diferentes formulaciones (PET:EG:Es).....	57
Figura 46: Comparación del módulo de elasticidad al variar la cantidad de Es (EG:Es) en UPERs de diferentes formulaciones (PET:EG:AM).....	57
Figura 47: Comparación de la elongación de rotura al variar la cantidad de Es (EG:Es) en UPERs de diferentes formulaciones (PET:EG:AM).....	58
Figura 48: Comparación de la tensión de rotura al variar la cantidad de Es (EG:Es) en UPERs de diferentes formulaciones (PET:EG:AM).....	58

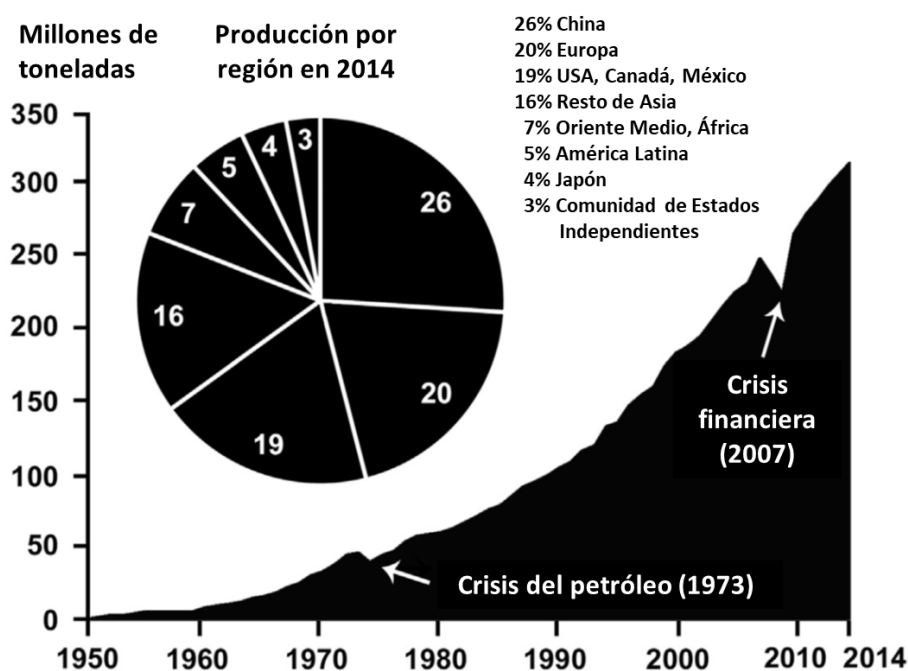
Figura 49: Comparación del módulo de elasticidad al variar el tiempo de reacción de la policondensación (de 3 a 6 horas) en dos formulaciones de UPER.	59
Figura 50: Comparación de la elongación de rotura al variar el tiempo de reacción de la policondensación (de 3 a 6 horas) en dos formulaciones de UPER.	59
Figura 51: Comparación de la tensión de rotura al variar el tiempo de reacción de la policondensación (de 3 a 6 horas) en dos formulaciones de UPER.	60
Figura 52: Comparación del módulo de elasticidad de todas las UPER y la resina comercial (RC) utilizada como referencia.	60
Figura 53: Comparación de la elongación de rotura de todas las UPER y la resina comercial (RC) utilizada como referencia.....	61
Figura 54: Comparación de la tensión de rotura de todas las UPER y la resina comercial (RC) utilizada como referencia.	61
Figura 55: Comparación de módulo de elasticidad de resina comercial (RC) y mejores UPERs.....	62
Figura 56: Comparación de la elongación de rotura de resina comercial (RC) y mejores UPERs.....	62
Figura 57: Comparación de la tensión de rotura de resina comercial (RC) y mejores UPERs.....	62
Figura 58: Imágenes de microscopía en la zona de fractura de las probetas posterior a los ensayos de tracción.	64
Figura 59: Dos esquemas de la red tridimensional de la UPER, en negro se representa el UPE y en rojo el estireno. (a) Reticulado formado con cadenas cortas de UPE. (b) Reticulado formado con cadenas largas de UPE.....	65
Figura 60: Comparación del módulo de flexión entre una resina comercial (RC) y la mejor UPER sintetizada.	66
Figura 61: Comparación de la flexión de rotura entre una resina comercial (RC) y la mejor UPER sintetizada.	66
Figura 62: Comparación de la tensión de rotura entre una resina comercial (RC) y la mejor UPER sintetizada.....	67
Figura 63: Análisis termogravimétrico (TGA) de resinas curadas. Se comparan 3 formulaciones de UPER y la resina comercial (RC). Las leyendas corresponden a la formulación en razón molar PET:EG:AM:Es.	67
Figura 64: Derivada de la curva termogravimétrica (DTG). Se comparan 3 formulaciones de UPER y la resina comercial (RC). Las leyendas corresponden a la formulación en razón molar PET:EG:AM:Es.	68
Figura 65: Esquema de las reacciones intermedias que ocurren durante la degradación térmica de una resina ortoftálica entrecruzada.	70

Figura 66: Esquema de las reacciones intermedias que ocurren durante la degradación térmica de una resina tereftálica entrecruzada.	70
Figura 67: Cromatograma de la muestra PET:EG = 0,25:1,0 y TITB = 0,300 % (0,23 %).	80
Figura 68: Cromatograma de la muestra PET:EG = 0,50:1,0 y TITB = 0,300 % (0,46 %).	81
Figura 69: Cromatograma de la muestra PET:EG = 0,50:1,0 y TITB = 0,150 % (0,23 %).	81
Figura 70: Cromatograma de la muestra PET:EG = 0,67:1,0 y TITB = 0,300 % (0,63 %).	81
Figura 71: Cromatograma de la muestra PET:EG = 1,0:1,0 y TITB = 0,300 % (0,93 %).	82
Figura 72: Cromatograma de la muestra PET:EG = 1,0:1,0 y TITB = 0,075 % (0,23 %).	82
Figura 73: Espectro de masa del UPE, adquirido en polaridad positiva.	84
Figura 74: Espectro de masa del UPE, adquirido en polaridad negativa.	84

1 Introducción

La producción mundial de plástico ha tenido un crecimiento del 9 % anual, llegando a 311 millones de toneladas por año en 2014 y se pronostica que para el año 2050 la producción anual sea de entre 850 y 1.200 millones de toneladas [1].

Se ha estimado que aproximadamente el 10 % de todo el plástico producido ha terminado en el océano, y las estimaciones actuales indican que entre el 15-40 % del plástico descartado cada año termina en el océano, arrastrado desde los rellenos sanitarios por el viento, ríos y cursos de agua urbanos.



La producción de PET ha mantenido un crecimiento continuo los últimos 30 años, y en 2015 la producción mundial fue de 18 millones de toneladas, llegando a ser el 4º plástico más consumido después del PE, PP y PVC [3], [4]. La Figura 1 muestra la distribución geográfica y evolución temporal de producción de plástico y la Figura 2 muestra la demanda de plástico por tipo y aplicación en la unión europea.

Cabe destacar el predominante uso de PET en la elaboración de envases como botellas de bebidas gaseosas y recipientes de alimentos, todos estos, productos de baja vida útil que generan un gran volumen de residuos. Estos residuos plásticos pueden ser valorizados, integrándolos en ciclos de vida útil; en la industria del embalaje y/o de la construcción, rubros que engloban el 60 % del mercado de los plásticos.

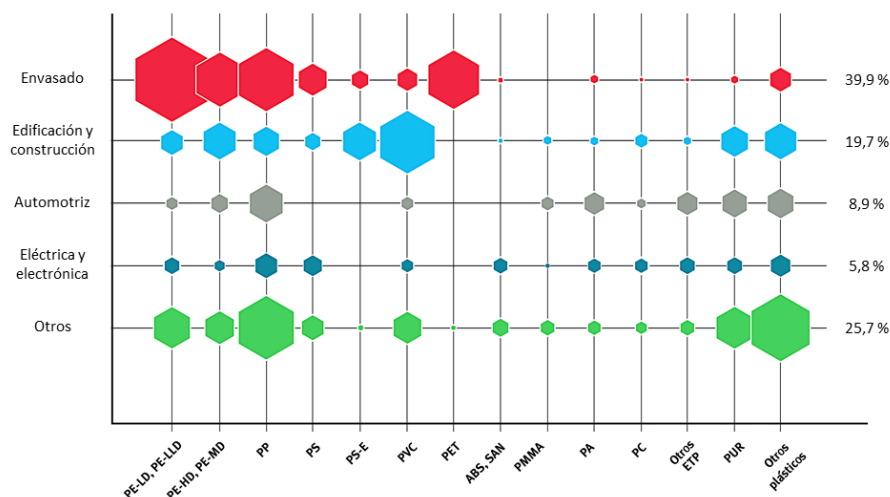


Figura 2: Demanda de plásticos por tipo de polímero y segmento de mercado. No considera fibras de PET, PA y PP [3]

Para investigar procesos de valorización de residuos plásticos, y en particular del PET, se debe entender qué es y de dónde viene este polímero, cuál ha sido su evolución histórica, qué alternativas de reciclaje existen para disminuir su impacto ambiental y cuáles son las potenciales aplicaciones que tendría un producto reciclado de este polímero.

1.1 Síntesis de PET

El polietiléntereftalato (PET) es un polímero sintético que pertenece al grupo de los termoplásticos, en particular al grupo de los poliésteres y se sintetiza a partir de derivados del petróleo (etilenglicol y ácido tereftálico o dimetil tereftalato) mediante un proceso de policondensación.

La síntesis de PET consta de 2 ó 3 etapas, según el peso molecular que se requiera alcanzar. La primera etapa se puede realizar mediante dos vías según el monómero que se utilice, como se resume en la Figura 3. La reacción (1a) se efectúa a 240-260 °C y 300-500 kPa, la reacción (1b) se efectúa a 140-220 °C y 100 kPa, en ambos casos se produce el producto intermedio bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET). La segunda etapa es una policondensación que se lleva a cabo a 250-280 °C y 2-3 kPa y se remueve continuamente el etilenglicol (EG) que se produce, esto ocurre por una transesterificación catalizada por trióxido o triacetato de antimonio, además se añade trifenilfosfano como estabilizante. Si se requieren pesos moleculares más altos la policondensación continua en una tercera etapa de policondensación en estado sólido que se realiza a 200-240 °C y 100 kPa [5].

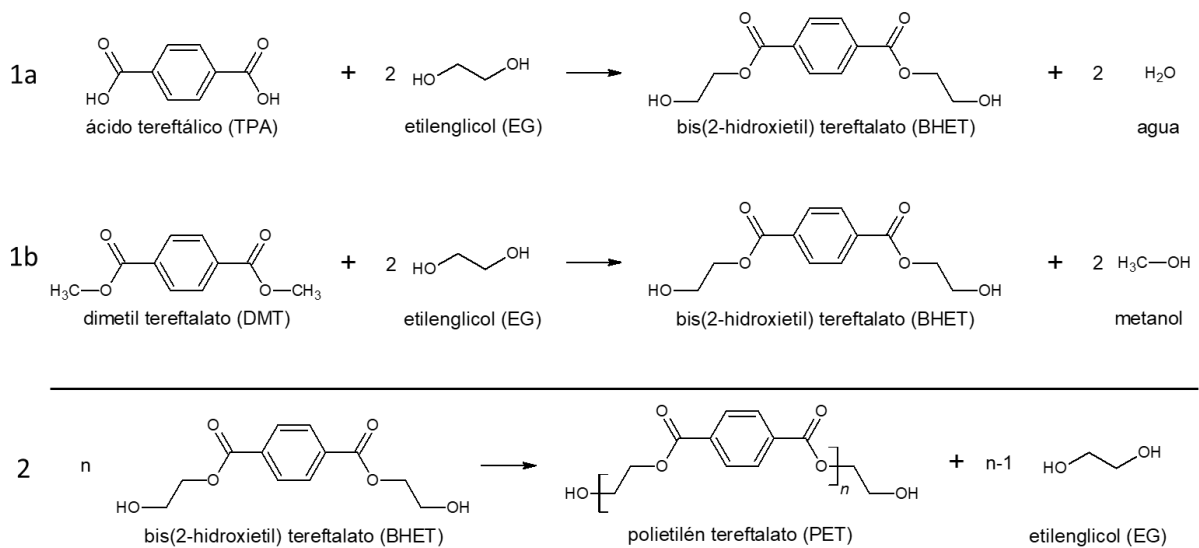


Figura 3: Reacciones químicas en la producción de PET.

La estructura lineal del PET, su alto grado de cristalinidad y la presencia de grupos aromáticos en la estructura principal lo hacen un material particularmente resistente a la degradación térmica y química, al desgaste, a la corrosión y es muy buena barrera a CO₂, aceptable barrera a O₂ y humedad [6], [7].

1.2 Aplicaciones, producción y residuos de PET

Aproximadamente el 33 % del plástico es no reutilizable al contener productos orgánicos o de riesgo biológico, y típicamente se desecha en un periodo inferior a 12 meses desde su fabricación, principalmente envases que son el 40 % del total de plásticos producidos anualmente. En el caso del PET, un 65 % se utiliza para producir fibras textiles y un 30 % en la elaboración de botellas para bebidas gaseosas y envases de alimentos, es decir, productos con un corto periodo de vida útil, en particular los envases de PET [7].

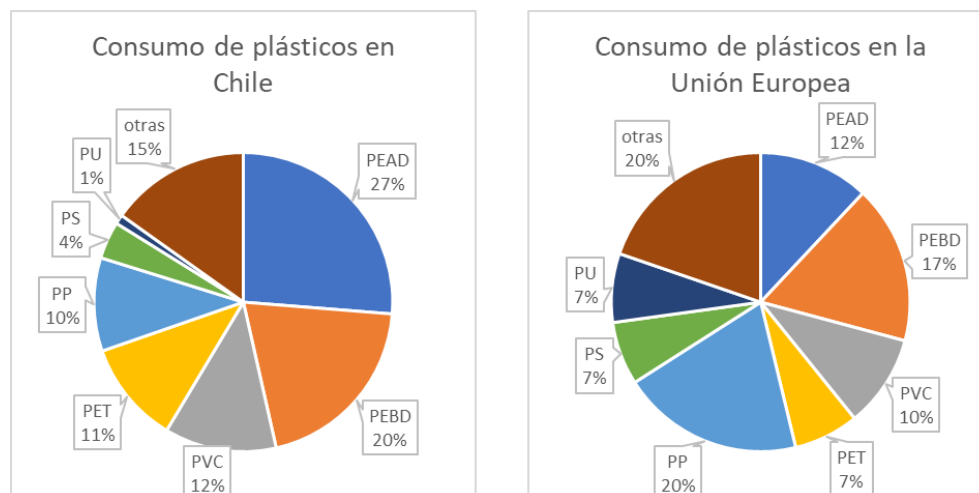


Figura 4: Consumo de plásticos por tipo en Chile (2014) [8] y en la Unión Europea (2015) [3].

En el año 2014 el consumo de plástico en Chile fue de 900.000 toneladas. El 48% correspondió a envases y embalajes con una tasa de vida útil corta, aproximadamente 100.000 toneladas corresponden a productos de PET [8]. En Chile, se espera que el crecimiento de la industria del plástico siga la misma tendencia que a nivel mundial tal como ha sido durante los últimos 5 años tanto en volumen como en la distribución de productos, tal como se ve en la Figura 4 donde el PET se posiciona como el 4º plástico más consumido.

El año 2014, en la Unión Europea, 25,8 millones de toneladas (54 % del plástico consumido) terminaron en alguna corriente de residuos oficial (29,3 % fue reciclado, 39,5 % en recuperación energética mediante incineración y 30,8 % termino en rellenos sanitarios) en contraste con las 47,8 millones de toneladas consumidas el mismo año [9]. En Chile, en el año 2013 la cantidad de residuos plásticos recuperados fue del orden de 11 %, la participación de materia prima reciclada en el mercado nacional de sólo un 1 % y se estima que la cantidad recuperada aumente a una tasa cercana al 10 % anual [10].

Dentro de las diferentes aplicaciones o productos plásticos desechados, los envases/embalajes alcanzan la tasa de reciclaje más alta con un 40 % (en la Unión Europea el 2014) y representan el 80 % de las cantidades recicladas totales. Del mismo modo, en Chile diversas comunas cuentan con experiencia focalizada en reciclaje de botellas y envases de PET. La principal razón de que los envases plásticos lideren el *ranking* en cuanto a reciclaje es la simpleza en recolección y clasificaciones, pues en estas aplicaciones, las piezas plásticas se encuentran independientes (partes únicas y no sub-partes de un producto mayor que se deba desmontar o reprocesar) y “puras” (menos cantidad de residuos desconocidos, aditivos y/o impurezas).

Las botellas de PET son ejemplo evidente de un material con alto potencial de reciclaje; es un producto de corta vida útil; es una pieza plástica pura no reforzada con otros materiales y fácil de separar, pues tanto etiquetas como tapas son elementos sobrepuestos y no soldados; los contaminantes que presenta son inocuos y simples de remover (alimentos). El PET reciclado puede utilizarse para elaborar nuevos envases, producir fibras textiles y recuperar sus monómeros estructurales para utilizar como materias primas alternativas a los derivados del petróleo. Todo esto, sumado al gran impacto ambiental asociado al volumen y resistencia a la degradación del PET, ha incidido en el aumento mundial de botellas de PET recolectadas, como se resume en la Figura 5, tendencia de recolección que se espera aumente con el desarrollo de nuevas tecnologías de valorización y reciclaje.

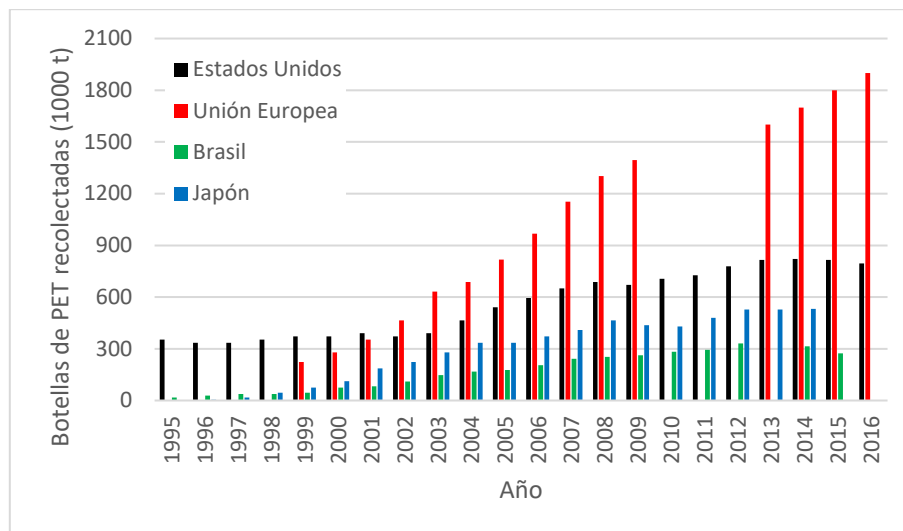


Figura 5: Cantidad de botellas de PET recolectadas en EE.UU., UE, Brasil y Japón [4], [11]–[16].

1.3 Reciclaje

El reciclaje permite reintegrar los residuos plásticos en ciclos de vida útil mediante su valorización, disminuyendo al mismo tiempo el impacto ambiental que representan. Actualmente, se continúan desarrollando tecnologías que, además de ser técnicamente factibles, sean económicamente rentables. Las categorías de reciclaje [6], [17]–[20] de plásticos son:

- **Reciclaje primario:** es la reutilización directa de polímero descartado y no contaminado, en un nuevo producto sin pérdida de propiedades. En general este proceso es realizado directamente por el fabricante, teniendo la ventaja de que el material, en etapas postindustriales, aun no presenta contaminantes, impurezas y no requiere ser seleccionado de entre un conjunto de diferentes polímeros. Además, para el procesamiento se utilizan los mismos equipos presentes en la línea productiva donde se originaron los residuos. Este reciclaje está principalmente limitado a termoplásticos.
- **Reciclaje secundario o mecánico:** es la recuperación de desechos y posterior tratamiento físico, generalmente tratamientos térmicos, y posterior procesamiento. A diferencia del reciclaje primario, se requieren procesos adicionales de separación, purificación, triturado y/o molienda para obtener el polímero deseado y en general, luego del reciclaje, las propiedades del polímero cambian debido a contaminantes o interacción de polímeros diferentes. En este tipo de reciclaje se suelen utilizar mecanismo de caracterización como espectroscopía de infrarrojo y rayos x, junto con tecnologías de separación electrostática, decoloración y desodorización según el impacto que tengan en las propiedades y precio del producto final. Tanto termoplásticos como termoestables son reciclados mediante estos mecanismos, sin embargo, los procesos térmicos son limitados en los termoestables, aunque participan en mezclas de compósitos como refuerzos o rellenos.

- Reciclaje terciario o químico: es el término utilizado para referirse a tecnologías de procesamiento que permiten convertir polímeros en moléculas de menor tamaño, típicamente líquidos o gases útiles para producción de nuevos materiales, plásticos, combustibles u otros compuestos químicos. Estas tecnologías son procesos de despolimerización que incluyen pirólisis, solvólisis, gasificación y craqueo catalítico entre otros. El tipo de tecnología aplicada tendrá ventajas dependiendo de la naturaleza de los polímeros, por ejemplo: para polietiléntereftalato (PET), poliamidas (nylon 6 o nylon 66) y otros plásticos producidos mediante policondensación resulta eficiente la despolimerización mediante solvólisis catalítica. Por otro lado, para poliolefinas se reportan mejores resultados mediante craqueo catalítico y para materiales termoestables (caucho, resinas epóxicas, fenólicas y poliésteres) se han desarrollado y aplicado principalmente craqueos térmicos.
- Reciclaje cuaternario o recuperación energética: consiste en la incineración de residuos para producir energía en forma de calor, vapor o electricidad. Se utiliza cuando los plásticos están muy mezclados, ensamblados con metales u otros materiales, o tienen demasiadas impurezas (fibras textiles, aditivos, material orgánico, etc.) por lo que otros métodos de reciclaje no son posibles ya sea por limitaciones técnicas o económicas. Los plásticos tienen un poder calorífico similar, y en algunos casos mayor (polietileno y polipropileno), al poder calorífico de los combustibles tradicionales como son el carbón y derivados del petróleo. Los polímeros se utilizan como combustibles sólidos y entre los productos de la combustión es posible recuperar los rellenos inorgánicos o los metales contenidos en la mezcla de residuos.

En adición a los diferentes tipos de reciclaje, se deben desarrollar procesos enfocados en cumplir con los requisitos específicos según el producto o la aplicación final que se busca satisfacer. El principal mercado de los plásticos, con un 40 %, corresponde a envases de alimentos, que deben cumplir estándares de pureza e inocuidad [4] implicando procesos de limpieza y purificación que encarece los productos. El siguiente rubro, con un 20 % del mercado, corresponde a materiales de construcción e infraestructura que deben cumplir con los requisitos técnicos (resistencia mecánica, térmica, química, etc.) del material [21]–[23]. El tercer gran mercado de los plásticos, con un 13 %, son las fibras textiles donde la principal dificultad de los materiales reciclados es satisfacer los requisitos de color y compatibilidad con otros materiales. Junto a las limitaciones técnicas, se suman las limitaciones económicas, donde existe una ventaja asociada al aumento del costo del petróleo y por lo tanto de los productos que lo usan como materia prima, en contraste con los costos del reciclaje que se mantienen constantes e incluso disminuyen con el desarrollo tecnológico.

En el caso del PET, al ser un material termoplástico, el reciclaje mecánico mediante fundición es un proceso conocido e implementado donde el principal desafío y costo del proceso está en el lavado de las botellas debido al consumo de agua y productos de limpieza [4], [24]. Además, los ciclos de reciclaje están limitados, producto de la degradación térmica y mecánica que sufre el material en el proceso de extrusión [25]–[27]. El reciclaje químico surge como la siguiente alternativa de valorización.

Para polímeros sintetizados mediante policondensación, como es el caso del PET, la despolimerización vía solvólisis es el proceso que reporta mayor eficiencia en la recuperación de monómeros estructurales. A continuación, se presenta el desarrollo actual de tecnologías de solvólisis idóneas y posterior síntesis de productos a partir del reciclaje de PET.

2 Estado del Arte

Para obtener un producto a partir del reciclaje químico de PET se requiere una serie de etapas que implican reacciones químicas y operaciones mecánicas. En la Figura 6 se esquematiza el proceso de síntesis de un producto a partir del reciclaje de PET, indicando las etapas seleccionadas a partir de las diferentes alternativas reportadas.

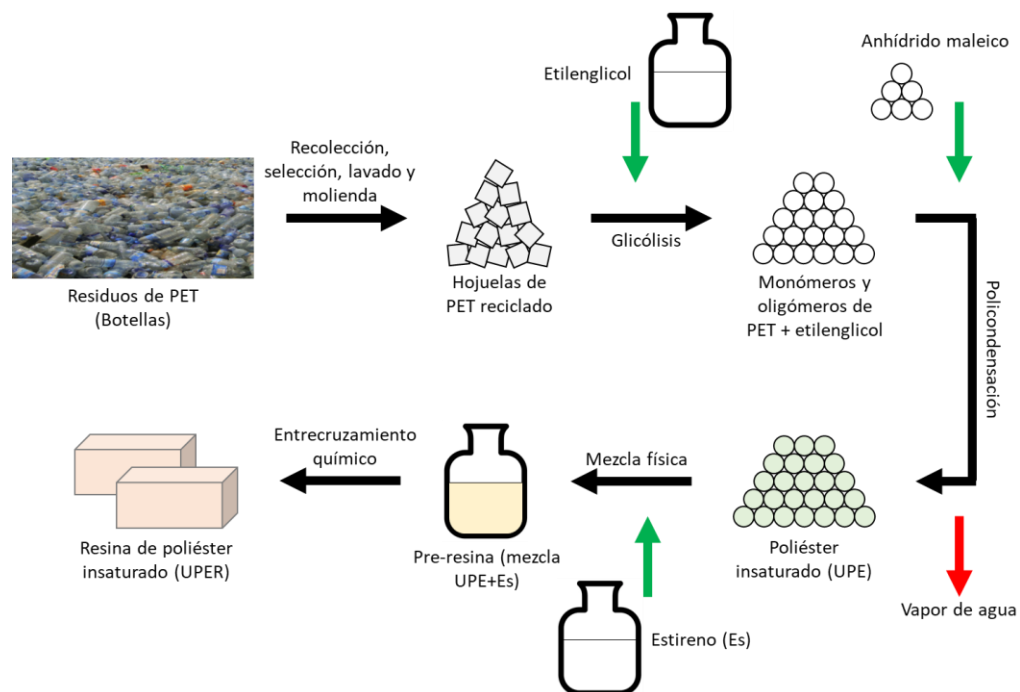


Figura 6: Diagrama del proceso de síntesis de un producto (pieza de plástico termoestable o resina de poliéster insaturado) a partir del reciclaje químico de residuos de PET.

El reciclaje químico se puede realizar mediante hidrólisis, aminólisis, amonólisis, metanólisis y glicólisis, donde se elige la glicólisis por presentar mayor rendimiento en la despolimerización de PET y aplicaciones reportadas

de los productos obtenidos. Con el producto de la glicólisis se decide elaborar una resina de poliéster insaturado pues tiene aplicaciones como aglutinante en concreto y en elaboración de laminados con fibra de vidrio, permitiendo la incorporación de residuos de PET en productos con un ciclo de vida del orden de décadas.

A continuación, se presentan los antecedentes y las investigaciones que respaldan la selección de las etapas y productos mencionados.

2.1 Solvólisis

Según se mencionó en la introducción, debido a que el PET se sintetiza vía policondensación, la solvólisis catalítica es el método de reciclaje químico más adecuado, pues, es posible romper enlaces químicos específicos en el polímero y presenta un consumo energético inferior al de métodos de craqueo térmico.

La solvólisis permite convertir el polímero en monómeros y oligómeros de bajo peso molecular mediante un solvente capaz de reaccionar con los grupos funcionales presentes en el PET, típicamente sustituciones nucleofílicas sobre los grupos éster. Según los solventes utilizados, los procesos se han dividido en: hidrólisis, aminólisis, amonólisis, metanólisis y glicólisis [17], [18], [28]. Sobre cada uno de estos procesos se han estudiado los productos obtenidos y las variables relevantes como concentración, temperatura, tiempo, presión y catalizadores utilizados.

- Hidrólisis: se divide en tres tipos; hidrólisis ácida, hidrólisis neutra e hidrólisis básica. La hidrólisis neutra se lleva a cabo a temperaturas de 200 °C a 300 °C y presiones de hasta 4 MPa, los productos obtenidos son ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG) [17]. Cuando se realiza la hidrólisis ácida o básica se utiliza ácido sulfúrico o hidróxido de sodio (u otros ácidos y bases fuertes) respectivamente, las altas concentraciones (hasta 14 mol/L) y reactividad permiten realizar la reacción a temperaturas de 90 °C a 100 °C, sin embargo, como producto se obtienen sales de TPA lo que dificulta la obtención y purificación de TPA y EG. Las principales desventajas que han impedido la implementación de este proceso son las condiciones de operación, el impacto ambiental y el impacto económico del uso de ácidos y bases concentradas [18].
- Aminólisis y amonólisis: la utilización de amoníaco o aminas como solventes y medio de reacción para reciclar PET resulta en la obtención de bis(2-hidroxi) tereftalamida (BHETA) [17]. Las reacciones se pueden realizar a temperaturas de 20 °C a 100 °C y sin sobrepresiones. No hoy reportes del uso de este proceso en escala comercial y no se conocen potenciales aplicaciones para este producto, sin embargo, el proceso se ha estudiado para la degradación de mezclas de fibras de PET y poliamidas [28].

- **Metanólisis:** la degradación de PET mediante metanol, a modo de solvente y medio de reacción, tiene como productos dimetil tereftalato (DMT) y etilenglicol (EG), la reacción se lleva a cabo a temperaturas de 180 °C a 280 °C y presiones de hasta 4 MPa [17]. También se ha estudiado la metanólisis en condiciones supercríticas a 300 °C y 11 MPa [17], aunque los costos impiden su aplicación a gran escala. La principal ventaja de este proceso es que puede ser instalada en la línea de producción del polímero PET y se obtiene DMT con una calidad idéntica a la del DMT virgen, sin embargo, las desventajas son los costos de purificación y separación de DMT, EG y metanol [28].
- **Glicólisis:** la utilización de dioles como solvente y medio de reacción para la degradación del PET ocurre en presencia de catalizadores para la reacción de transesterificación. Etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol son algunos de los glicoles más utilizados, ya sea en conjunto con catalizadores organometálicos y sales metálicas de zinc, sodio, titanio, litio, entre otras [28] o catalizadores sólidos (glicólisis heterogénea con nanopartículas de sílice y óxidos metálicos) y últimamente se ha estudiado el uso de líquidos iónicos (sales con baja temperatura de fusión) que pueden ser recuperados y reutilizados [18]. Las condiciones de reacción reportadas van desde los 150 °C y presión atmosférica hasta 450 °C y 15 MPa operando en condiciones supercríticas [17]. Las principales ventajas de este proceso se relaciona con el uso de catalizadores y solventes amigables con el medio ambiente, y las potenciales aplicaciones de los productos, pues se obtienen compuestos bifuncionales (alcoholes y/o ácidos) que pueden ser purificados o utilizados directamente en procesos de policondensación [17].

La glicólisis es la alternativa que presenta los menores costos de implementación y desarrollo debido a que las condiciones de operación son favorables, pues existe la posibilidad de trabajar a menores temperaturas y presiones respecto a las otras alternativas [28]; la existencia de catalizadores que ya han sido estudiados [17], [18]; y los productos de la glicólisis tienen aplicaciones, pues se obtienen moléculas que pueden reemplazar a otros reactivos que actualmente se obtienen a partir de derivados del petróleo. Por estas razones, se aplicará el reciclaje de PET vía glicólisis. A continuación, se presentan las condiciones y detalles de este proceso.

2.1.1 Glicólisis

Es el proceso más estudiado de reciclaje químico de PET y presenta potencial de desarrollo debido a la gran cantidad de variables, tanto en el proceso mismo, como en la aplicación y síntesis de los productos obtenidos. La Figura 7 muestra la reacción de transesterificación de PET con un glicol, donde el rendimiento se puede cuantificar según la cantidad de monómero generado, de solvente consumido o de masa residual de PET.

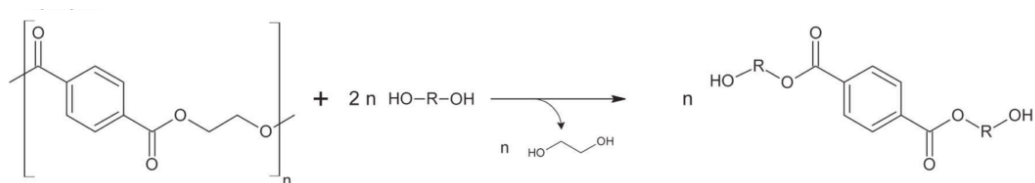


Figura 7: Esquema de la glicólisis o reacción de transesterificación de PET con un glicol genérico.

Algunos glicoles utilizados para llevar a cabo la reacción han sido: etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), propilenglicol (PG), dipropilenglicol (DPG) y trietilenglicol (TEG) entre otros menos reportados, siendo el etilenglicol el más utilizado y el que ha mostrado el mayor rendimiento variando entre 50 % y 98 % [18], [28] según los catalizadores utilizados. Las sales de zinc, magnesio, cobalto y titanio presentan los mejores desempeños desatacando el acetato de zinc ($Zn(Ac)_2$) y el butóxido de titanio (TNBT) [29], [30].

En la glicólisis con etilenglicol, el monómero obtenido es el bis(2-hidroxetil) tereftalato (BHET). La Figura 8 muestra un esquema de la reacción, un ataque nucleofílico en el que un par de electrones libres del oxígeno en los grupos hidroxilo del EG ataca el carbono del carbonilo en el grupo éster en zonas aleatorias de la cadena polimérica y el grupo hidroxilo del EG forma un enlace con el carbono del carbonilo en el poliéster, generando oligómeros como productos intermedios [18]. Los ataques nucleofílicos ocurren gracias a la participación del ion metálico, proveniente del catalizador, que forma un complejo con el grupo carbonilo del éster y aumenta su polaridad, indispensable para favorecer la transesterificación del PET y generar moléculas de menor peso molecular.

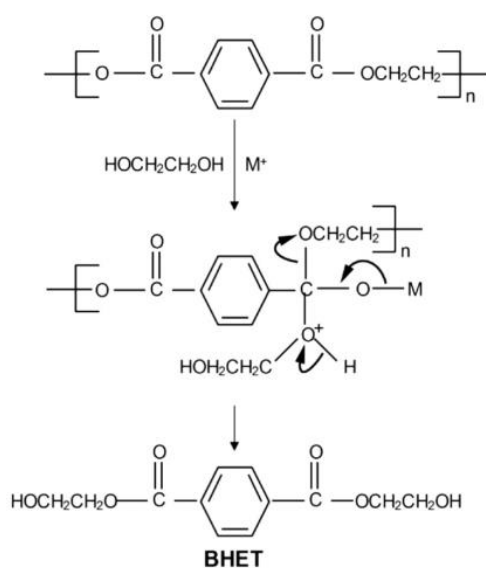


Figura 8: Esquema de las reacciones intermedias en la glicólisis usando catalizadores metálicos [17].

Durante la despolimerización vía glicólisis de PET con etilenglicol, se han reportado reacciones secundarias como se muestran en la Figura 9. Éstas se

han observado al utilizar condiciones de temperatura y presión elevadas, llegando a condiciones supercríticas del solvente. Las reacciones secundarias son una desventaja que se compensa con la disminución en el tiempo de reacción necesario para despolimerizar el PET.

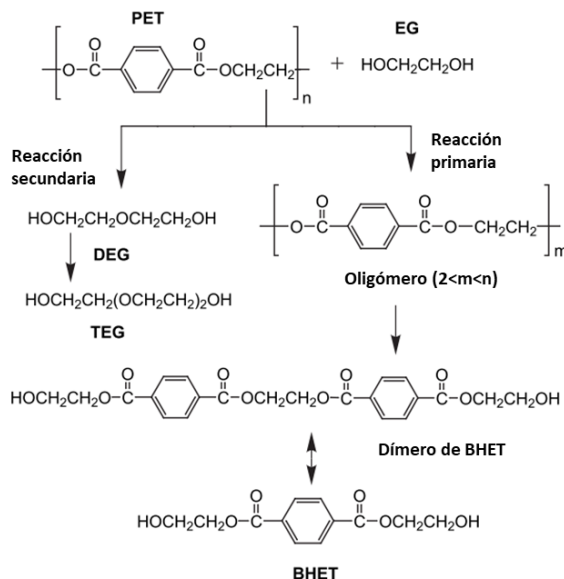


Figura 9: Reacciones presentes en la glicólisis de PET con etilenglicol [31].

Se ha propuesto que BHET reacciona espontáneamente para producir dímeros, implicando un equilibrio entre las concentraciones de estos y por lo tanto un límite en el rendimiento máximo (que varía según los catalizadores utilizados y las condiciones de operación) y en menor medida existe reacción entre moléculas de etilenglicol. La presencia de BHET, dímero, trímero, EG, DEG y TEG se ha identificado mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).

BHET es el producto de interés y en todos los estudios lo purifican mediante procesos de destilación y solubilidad para separarlo, con lo que se obtiene: una fase líquida que contiene EG sin reaccionar, una fase sólida de BHET y una fase sólida compuesta por dímeros, trímeros y otros oligómeros. Para la purificación del BHET se utiliza agua fría (4 °C) en la que se disuelve BHET y así se remueve de la mezcla de productos de la glicólisis. Con propósitos de caracterizar los productos de la glicólisis, se realiza una segunda etapa con agua hirviendo (100 °C) que permite disolver el dímero [29], [31].

La Figura 10 compara la cromatografía realizada a BHET (purificado) producto de una glicólisis (EG en condiciones supercríticas, 450 °C y 15,3 MPa), con BHET comercial de concentración y pureza conocidas, concluyendo que el proceso de purificación permite obtener productos con un alto grado de pureza debido a que no existen picos secundarios en el cromatograma [31].

Estudios de glicólisis realizadas a 198 °C y presión atmosféricas reportan los mismos resultados respecto a la obtención de BHET y purificación o separación mediante solubilidad con agua. Mediante espectroscopía de masa se ha reportado mayor presencia de oligómeros (trímero y tetrámeros, además de dímeros) en la fase sólida no soluble [29].

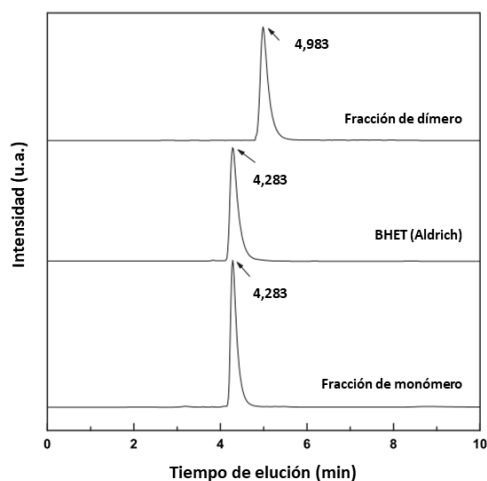


Figura 10: Cromatograma HPLC de la fracción sólida de los productos separados por solubilidad y filtrado [31].

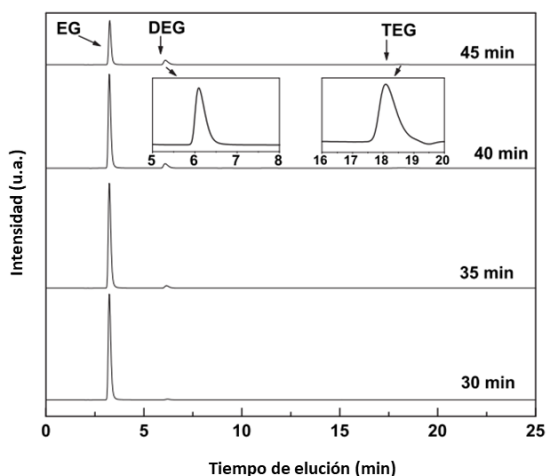


Figura 11: Cromatograma HPLC de la fracción líquida de los productos de la glicólisis en condiciones supercríticas (450 °C y 15,3 MPa) con distintos tiempos de reacción [31].

En la Figura 11 se muestran resultados de la cromatografía realizada a la fracción líquida del producto de la glicólisis, correspondiente al EG en exceso que no reacciona con el PET, donde se observa que al aumentar el tiempo de reacción aparecen picos asociados a la formación de DEG y TEG.

En resumen, de la glicólisis de PET con etilenglicol (EG) se obtiene una mezcla de EG sin reaccionar, BHET y oligómeros de bajo peso molecular. El BHET obtenido se debe purificar (utilizando agua) para ser utilizado como materia

prima. El EG puede recuperarse mediante destilación del producto y los oligómeros son considerados residuos no útiles.

En la siguiente sección se presentan los estudios de rendimiento en la obtención de BHET y su dependencia respecto a las variables existentes en el proceso. Desde variables inherentes al origen del material, hasta las condiciones de operación de la reacción química.

2.1.2 Estudio de variables en el proceso de glicólisis de PET con EG

El tipo de PET implica diferencias en las propiedades, morfología y pureza. La Figura 12 muestra la diferencia entre el uso de hojuelas y de fibras. Los autores atribuyen el menor rendimiento al ordenamiento molecular de las fibras versus las hojuelas, pues estas últimas fueron sintetizadas a partir de la disolución de fibras de PET en una mezcla de fenol/tetracloroetano. También se observa que el rendimiento tiene una cota congruente con los análisis de equilibrio en la reacción de producción de BHET mediante glicólisis de PET [31]–[33]. En la Figura 13 se muestra el comportamiento de diferentes tipos (vírgenes y reciclados) de PET. No se observan diferencias entre PET virgen y PET procesado, pero sí se ve un cambio en el comportamiento al usar polvo de PET que, debido a su menor tamaño, tiene mayor área superficial. Un comportamiento similar se observa en la Figura 14 donde es claro el aumento en la velocidad de reacción al disminuir el tamaño de las hojuelas de PET, esto debido al aumento de la superficie de reacción [33].

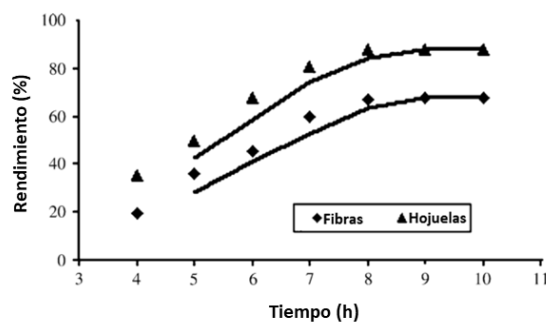


Figura 12: Efecto del tipo de PET sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a 198 °C, presión atmosférica, razón molar PET:EG 1:8,5 y 1% p/p de Zn(Ac)₂ como catalizador [29].

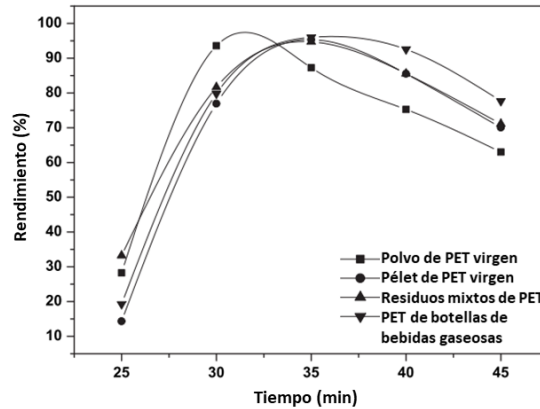


Figura 13: Efecto del tipo de PET sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a 450 °C, 15,3 MPa, razón másica PET/EG=0,06 [31].

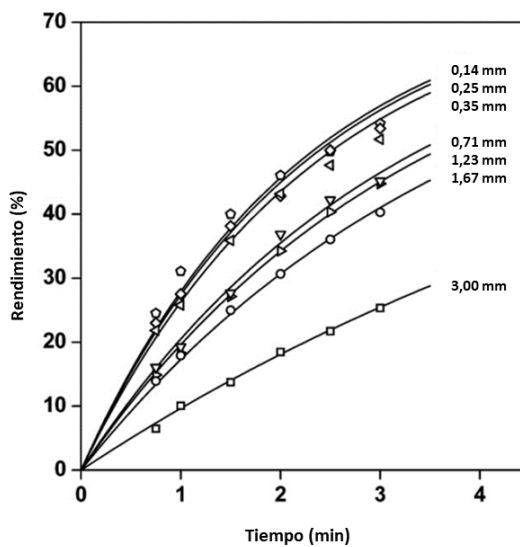


Figura 14: Efecto del tamaño de hojuelas de PET sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a 175 °C, presión atmosférica, razón molar EG/PET=7,6 y 1% p/p de Na₂CO₃ como catalizador [33].

Entre las condiciones de operación que han sido estudiadas se encuentran; la agitación, concentración de EG (o relación PET:EG), tipo de catalizador, concentración de catalizador, temperatura de reacción, presión en el reactor (la presión aparece como consecuencia de mantener el solvente en fase líquida a temperaturas superiores a la temperatura de ebullición) y el tiempo de reacción.

En la Figura 15 se observa un aumento del rendimiento al aumentar la agitación hasta un límite con lo que se infiere que la actividad llega a un máximo cuando se logra una mezcla completa [33]. La Figura 16 muestra el rendimiento alcanzado luego de 8 horas de reacción bajo diferentes cantidades de EG mantenido la cantidad de PET constante y se observa un aumento en el rendimiento hasta alcanzar un valor constante cuando la razón molar PET:EG llega a 1:9,5 [29] (usando como referencia de 1 mol a la unidad repetitiva del

PET). En la Figura 17 se muestran los resultados del estudio de diferentes catalizadores, para todos se observa que existe una concentración óptima [29] y se evidencian las diferencias en la actividad catalítica de cada compuesto. En la Figura 18 se muestra el rendimiento al utilizar carbonato de sodio como catalizador. Se observan resultados levemente inferiores a los obtenidos al utilizar acetatos metálicos, sin embargo, se destaca el menor impacto ambiental del carbonato de sodio [33].

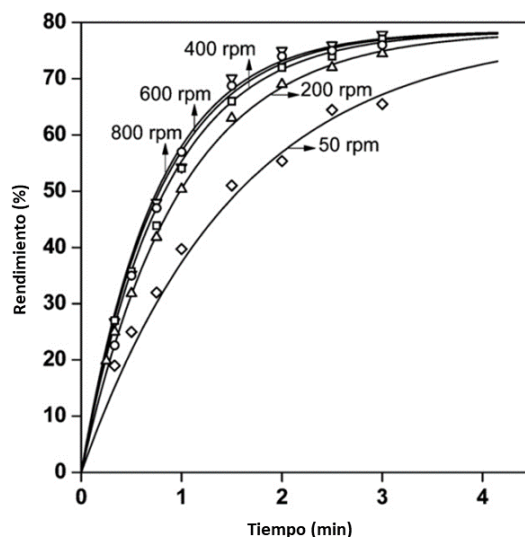


Figura 15: Efecto de la velocidad de agitación sobre rendimiento en la producción de BHET. Reacción a 185 °C, presión atmosférica, razón molar EG/PET=7,6 y 1% p/p de Na_2CO_3 como catalizador [33].

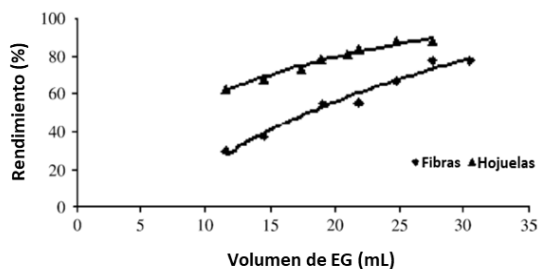


Figura 16: Efecto de la cantidad de EG sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a 198 °C, presión atmosférica, 1% p/p de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ como catalizador. Valores a las 8 horas de reacción [29].

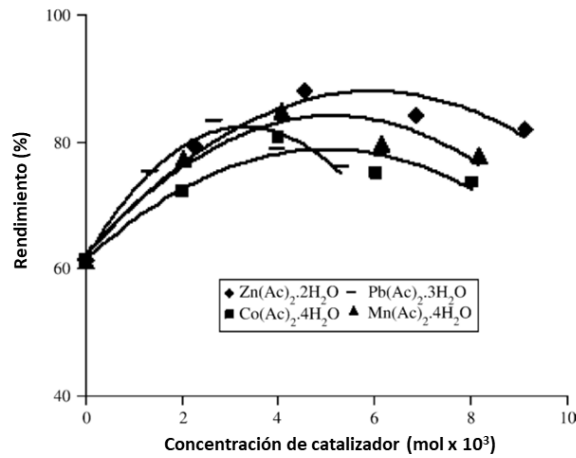


Figura 17: Efecto de la concentración de catalizador sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a 198 °C, presión atmosférica, razón molar PET:EG 1:8,5. Valores a las 8 horas de reacción [29].

En la Figura 18, además se muestra el aumento del rendimiento al aumentar la temperatura de reacción en el rango de 165 °C a 196 °C [33] y en la Figura 19 se observa el mismo efecto para temperaturas entre 300 °C y 450 °C [31]. Se hace explícito que el aumento de la temperatura por sobre los 198 °C implica un aumento en la presión de operación, debido a que se sobrepasa la temperatura de ebullición del etilenglicol. Además, se puede ver en la Figura 19 que existe un rendimiento máximo que no se observa en los resultados presentados en la Figura 18. Esto puede deberse a la no utilización de catalizador que junto a las condiciones de temperatura y presión promueven la polimerización vía policondensación de los monómeros presentes en la mezcla [31].

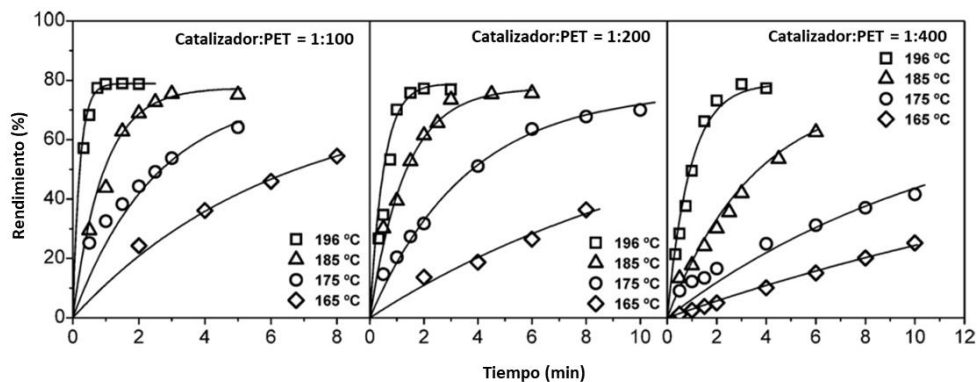


Figura 18: Efecto de la concentración de catalizador y la temperatura de reacción sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a presión atmosférica, razón molar EG/PET=7,6 y uso de Na₂CO₃ como catalizador [33].

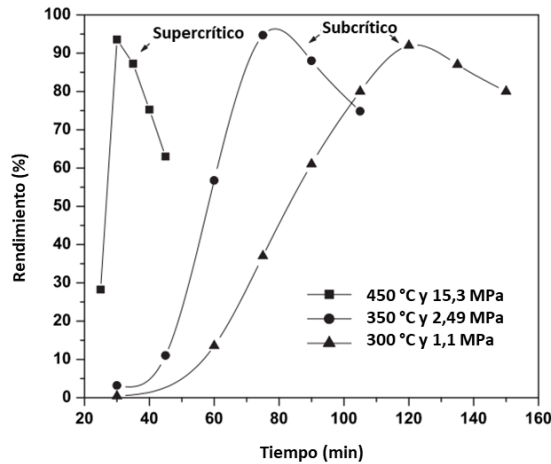


Figura 19: Efecto de la temperatura (y presión) de reacción sobre el rendimiento en la producción de BHET. Reacción a razón másica PET/EG=0,06 [31].

2.2 Síntesis de una resina de poliéster insaturada

El BHET obtenido a partir del reciclaje químico del PET vía glicólisis con EG se puede utilizar para sintetizar resinas de poliéster. En esta sección se presentan los antecedentes que respaldan la importancia del desarrollo de esta aplicación y los requisitos o variables técnicas del proceso de elaboración.

Las resinas de poliéster insaturado (UPER) son actualmente uno de los materiales termoestables más importantes en la industria. Estos polímeros son bien conocidos por su excelente balance entre propiedades mecánicas, eléctricas y químicas. Tienen aplicaciones en diversas áreas incluyendo: revestimientos, materiales reforzados en la construcción, industria naval y automotriz [34].

La UPER es un material termoestable que se obtiene mediante el entrecruzamiento químico de un líquido viscoso que consiste en una mezcla entre un poliéster insaturado (UPE) y un monómero insaturado que actúa como agente entrecruzante, típicamente estireno (Es). El entrecruzamiento se desencadena vía radicales libres mediante la adición de un agente iniciador (peróxidos orgánicos).

Durante el entrecruzamiento químico se conjuga el efecto de tres componentes; 1) un inhibidor, compuesto que se agrega durante la elaboración de la mezcla UPE+Es para mantener estable la pre-resina y evitar la formación y/o propagación de radicales libres que podrían generar un entrecruzamiento no deseado; 2) el iniciador, compuesto que mediante un ruptura homolítica genera dos radicales que inician y propagan el entrecruzamiento; y 3) el catalizador, una sal metálica que permite que la ruptura homolítica del iniciador ocurra a temperatura ambiente.

La Figura 20 muestra un esquema simplificado del efecto del iniciador e inhibidor en la velocidad de reacción (o grado) del entrecruzamiento. En resumen; el aumento en la concentración de iniciador aumenta la velocidad de reacción debido al aumento de radicales libres; el aumento de la concentración de inhibidor aumenta el tiempo en que la reacción comienza a ocurrir luego de haber agregado el iniciador, es decir, el inhibidor reacciona con los radicales libres generando compuestos estables. En este proceso se consume el inhibidor y una vez consumido comienza la polimerización. Por último, el catalizador modifica la temperatura a la que comienza a ocurrir la reacción y aumenta la velocidad de reacción pero los efectos no se pueden generalizar directamente sobre el comportamiento del porcentaje de polimerización en el tiempo [35].

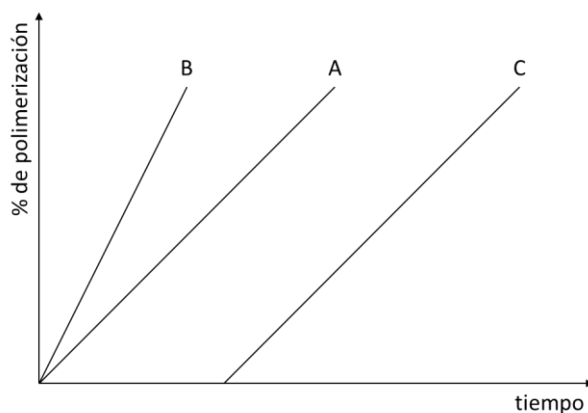


Figura 20: Polimerización en función del tiempo. A: Curva de referencia. B: Comportamiento del entrecruzamiento al aumentar la concentración de iniciador adicionado a la mezcla UPE+Es. C: Comportamiento del entrecruzamiento al existir inhibidor (hidroquinona) en la mezcla UPE+Es.

Las propiedades mecánicas de la UPER entrecruzada (termoestable) dependen exclusivamente de la composición y estructura de la mezcla UPE+Es (pre-resina líquida) y no de las condiciones del proceso de curado, que sólo afectan el tiempo que le toma a la pre-resina constituirse en un material termoestable con las propiedades esperadas. Es por esta razón, que a continuación se presentan estudios sobre la síntesis de UPE y la elaboración de UPER, junto con la posibilidad de utilizar BHET como componente de la estructura de la UPER.

2.2.1 Poliéster insaturado (UPE)

Los poliésteres insaturados (UPE) son parte de una familia de materiales que presentan ésteres, éteres, anillos aromáticos e insaturaciones en la estructura principal de la cadena polimérica, donde la cantidad y distribución de estos grupos modifican las propiedades del UPE. Los poliésteres más comunes son del tipo ortoftálico, isoftálico y tereftálico. La Figura 21 muestra la posición de los sustituyentes en el grupo aromático que hacen diferentes a estos tipos de poliésteres (sustitución orto, meta y para) e implican diferencias en las

propiedades químicas y mecánicas debido a efectos estéricos, peso molecular y estabilidad química del grupo aromático.

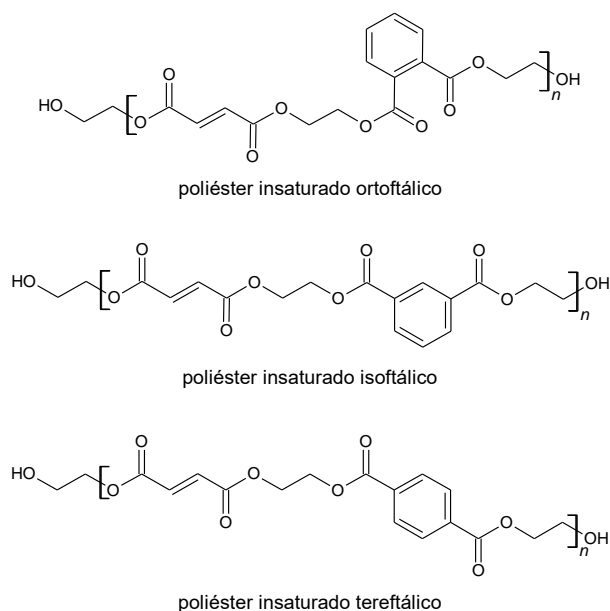


Figura 21: Estructura química de los tres tipos de poliéster.

Los poliésteres insaturados se sintetizan por reacciones de policondensación entre un diol y un diácido o un anhídrido insaturado. La Figura 22 es un ejemplo de policondensación entre propilenglicol, anhídrido ftálico y anhídrido maleico utilizados para sintetizar un poliéster insaturado ortoftálico.

Anhídrido ftálico y ácido isoftálico son usados típicamente para producir resinas ortoftálicas e isoftálicas respectivamente. El ácido tereftálico no es muy utilizado, por consecuencia, las resinas tereftálicas son escasamente elaboradas, debido a su alto costo y alta temperatura de fusión (300 °C) que dificulta y encarece el proceso de síntesis [36]. Por otro lado, las propiedades mecánicas y químicas de las resinas ortoftálicas son inferiores a las de resinas isoftálicas, debido principalmente al mayor peso molecular que se puede lograr para la segunda [37], [38].

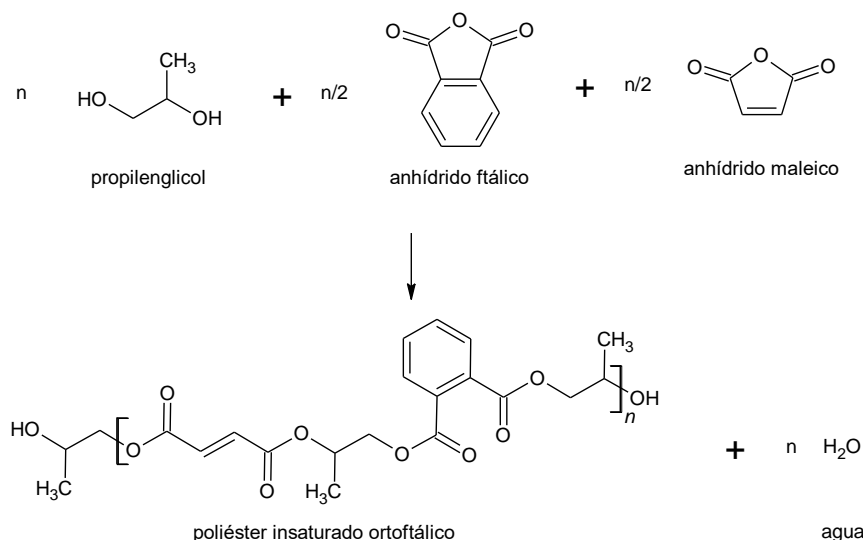


Figura 22: Reacción química de la producción de un poliéster insaturado ortoftálico genérico.

En la policondensación de resinas ortoftálicas, el anhídrido ftálico muestra una fuerte tendencia a regenerarse (reacción reversible), lo que produce un mayor número de cadenas de bajo peso molecular, que son más susceptibles a ataques químicos [39]. La cercanía de los grupos carboxilo, debido a la orientación orto, produce interferencias en el crecimiento de la cadena; por el contrario, en la síntesis de resinas isoftálicas y tereftálicas la ubicación de los grupos carboxilo en meta y para permiten la obtención de cadenas más largas y disminuye la cantidad de grupos hidroxilo terminales [40]. Además, las resinas tereftálicas presentan una matriz de entrecruzamiento más uniforme y estructurada, con un mayor grado de resistencia, rigidez y dureza que los poliésteres isoftálicos u ortoftálicos [39].

El BHET, proveniente de PET reciclado, es eficaz en la incorporación de la funcionalidad tereftálica en la columna vertebral de una resina de poliéster [36], [37], pues su temperatura de fusión es de 100 °C que, en contraste con la temperatura de fusión del ácido tereftálico (300 °C), facilita alcanzar las condiciones de operación requeridas para realizar la policondensación. Esto se debe a que una condición indispensable es tener los reactivos en una fase líquida homogénea.

Diversos autores han reportado el uso de BHET como materia prima para sintetizar otros polímeros como: las ya mencionadas resinas de poliéster, espumas y adhesivos de poliuretano, copoliésteres y polímeros (resinas o poliuretanos) para revestimientos [32], [33], [41]. Cabe notar que los estudios de síntesis de resina de poliéster insaturada (UPER) utilizan: BHET virgen derivado del petróleo o BHET purificado mediante procesos de destilación, solubilidad y filtración para remover el etilenglicol (u otro glicol utilizado), el PET residual que haya quedado sin reaccionar y oligómeros de bajo peso molecular [32], [42], [43]. La Figura 23 muestra un esquema de la reacción

química entre BHET y anhídrido maleico (AM), una policondensación donde los productos obtenidos son el poliéster insaturado tereftálico (UPE) y agua.

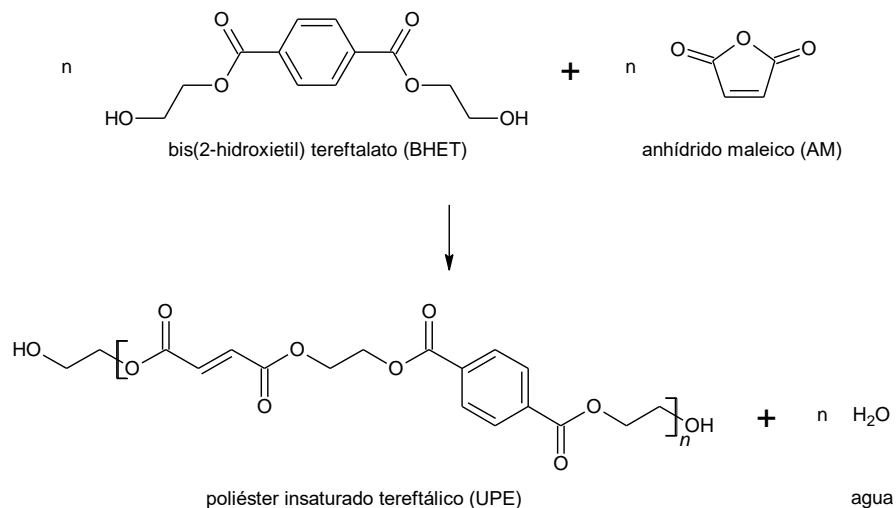


Figura 23: Reacción química en la producción de UPE.

Los estudios de síntesis de UPE han evaluado aplicaciones de la resina principalmente como aglutinante de áridos en reemplazo del cemento, para la fabricación de concreto polimérico [44], [45] y en compósitos reforzados de resina con fibra de vidrio [46], destacando su alta resistencia frente a productos químicos [47], [48]. Por otro lado, hay estudios termodinámicos de la UPER, análisis cinéticos del proceso de curado y factores como el efecto del tiempo de reacción, la temperatura de reacción y el uso de diferentes materias prima en la síntesis de la resina. Los principales resultados y conclusiones de estos estudios se presentan a continuación.

La Figura 24 muestra el efecto de los cambios en la temperatura y tiempo de reacción sobre el peso molecular en la síntesis de UPE. Se observa el comportamiento esperado para una policondensación donde, tanto al aumentar el tiempo de reacción como la temperatura de reacción, se alcanza un mayor grado de avance de la reacción y se obtienen cadenas poliméricas de mayor peso molecular. Los autores concluyen que reacciones sobre 180 °C y 4 horas generan un incremento dramático en la viscosidad, otorgando deficientes propiedades térmicas y mecánicas a la resina [32].

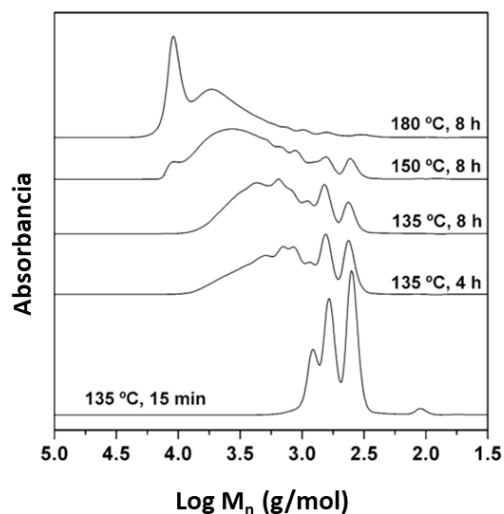


Figura 24: Cromatografía de exclusión molecular (GPC). Para poliésteres sintetizados bajo diferentes condiciones de reacción [32].

En la Tabla 1, se presenta un resumen de las condiciones de temperatura y tiempo de reacción reportados por diferentes autores, donde además se muestran las composiciones o cantidades de reactivos que se utilizan para la síntesis de UPE.

Tabla 1: Condiciones de operación y cantidades/concentración de reactivos utilizados en la síntesis de UPE.

Referencia	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Composición	Razón molar diol:diácido
[30]	180	4	Razón másica PET:EG de 1:1,5 AM:PET de 0,6:1	1:0,25
[49]	-	-	DEG – 250 g AM – 250 g	1:1,08
[50]	100 150 200	1 2 2	-	-
[32]	135 – 180	2 – 8	Razón molar BHET:AM de 1,1:1	1:0,91
[36]	-	-	DEG – 28 g AM – 10,5 g AF – 10,5 g	1:0,67
[43]	170 – 210	4	EG – 66 g PG – 81 g AM – 196 g	1:0,94
[42]	190	8	-	-

PET: polietilentereftalato, BHET: bis(2-hidroxietil) tereftalato, EG: etilenglicol, DEG: dietilenglicol, PG: propilenglicol, AM: anhídrido maleico y AF: anhídrido ftálico.

La última columna de la Tabla 1, corresponde a la razón molar diol:diácido y se incorpora para normalizar y poder comparar entre los valores reportados por diferentes estudios. Se observa que la temperatura de reacción oscila entre los 150 °C y 200 °C, temperaturas necesarias para mantener los reactivos en fase líquida y así mantener el avance de la reacción. Respecto a la concentración de reactivos, se observa una variabilidad amplia entre diferentes estudios y no se concluye una relación o concentración de reactivo óptima.

Por otro lado, en la síntesis del UPE (o posterior a la síntesis) se agrega entre 0,01 % y 0,5 % de hidroquinona (u otro inhibidor/antioxidante) para prevenir y estabilizar la mezcla UPE+Es frente a entrecruzamientos o reacciones espontáneas asociadas a radicales libres que interactúen con las insaturaciones de la cadena polimérica [30], [32], [34], [42], [43], [51].

La Figura 25 muestra la estructura química propuesta de un poliéster insaturado (UPE) sintetizado a partir de BHET puro y anhídrido maleico [30]. El espectro de infrarrojo corrobora la presencia de los enlaces y grupos propuestos.

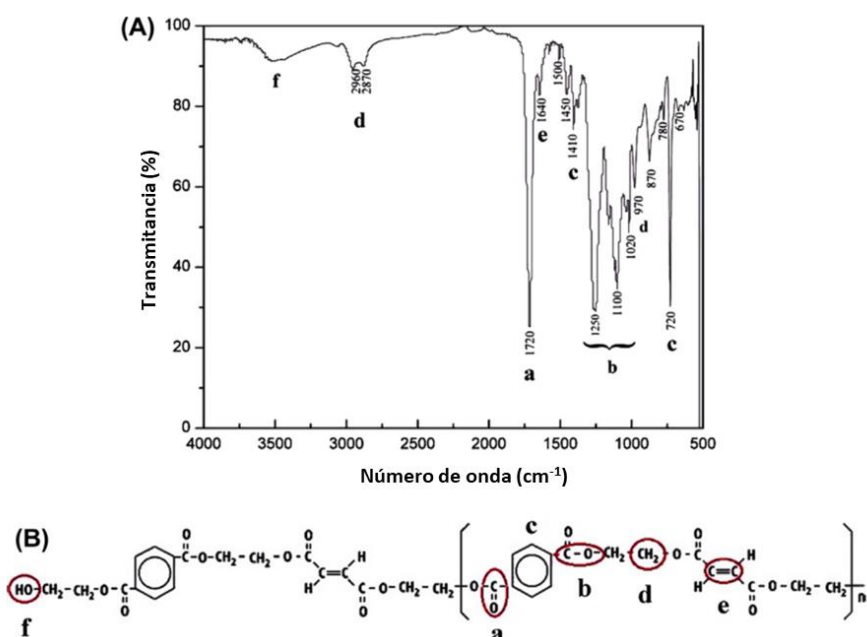


Figura 25: Espectro FTIR y estructura química de un UPE tereftálico [30].

2.2.2 Entrecruzamiento de UPE con estireno

Estireno (Es) es un hidrocarburo aromático volátil cuya estructura consiste en un anillo de benceno con un sustituyente etileno. Como constituyente de la UPER tiene dos funciones principales; la primera es como agente entrecruzante, es decir, conecta las cadenas de UPE formando un reticulado tridimensional covalente; la segunda es como diluyente del UPE, al realizar la

mezcla física de Es y UPE se obtiene una pre-resina homogénea que puede utilizarse para laminados, recubrimientos y formar piezas en moldes.

Para el curado o entrecruzamiento de la mezcla se utiliza un catalizador metálico, típicamente octoato de cobalto en cantidades entre 0,1 y 5 % p/p donde la concentración o pureza de la sal utilizada varía según el proveedor. Esto permite que la reacción ocurra a temperatura ambiente. Luego de homogeneizar la incorporación del catalizador se agrega el iniciador, típicamente peróxido de etilmetilcetona entre 0,5 % y 3 % p/p donde la concentración de oxígeno activo y pureza del peróxido utilizado varía según el proveedor [30], [52], [53]. La cantidad de catalizador, iniciador e inhibidor implican cambios en los tiempos de reacción, pero no en las propiedades finales del material termoestable.

Los estudios sobre el efecto del estireno están directamente relacionados con el entrecruzamiento de la resina, pues son las propiedades y características del producto termoestable las importantes de medir y conocer, enfocado en las aplicaciones deseadas.

La Figura 26B muestra la estructura propuesta para una UPER con estireno entrecruzada a partir del UPE de la Figura 25. Se observa que las insaturaciones del UPE reaccionan con el estireno, es decir, los enlaces C-C que generan el reticulado se forman a partir de los enlaces C=C que reaccionan [30].

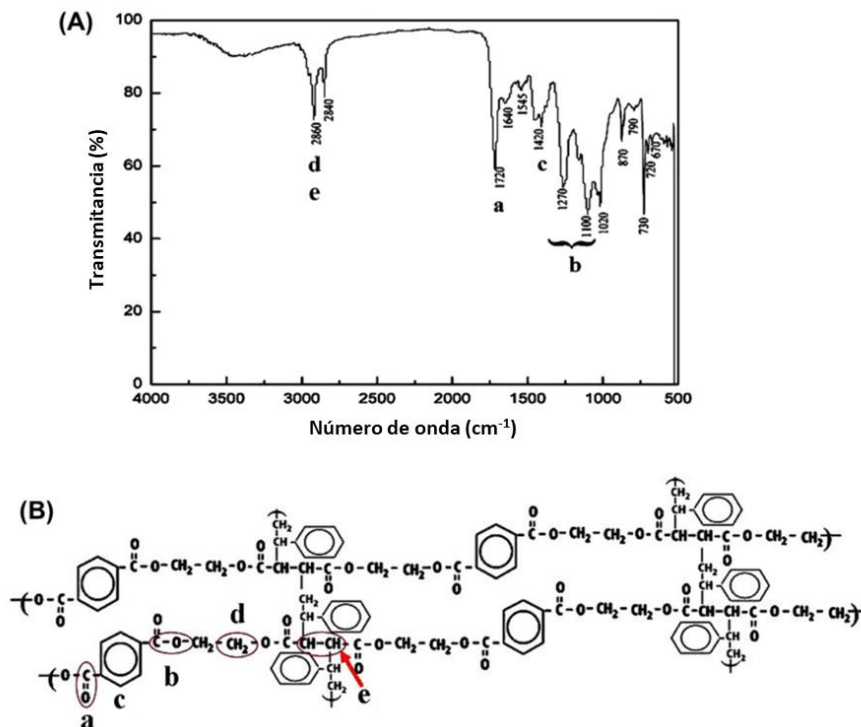


Figura 26: Espectro FTIR y estructura química de una UPER tereftálica entrecruzada con estireno [30].

El análisis de los espectros mostrados en las Figura 25A y Figura 26A corrobora los cambios esperados de disminución en los picos asociados a las insaturaciones ($1642-1645\text{ cm}^{-1}$) y aumento de la intensidad de los picos asociados a enlaces C-C, consecuencia del entrecruzamiento covalente. La Figura 27 muestra resultados similares; se utilizó el pico a 1730 cm^{-1} ($1721-1730\text{ cm}^{-1}$) asociado al grupo carbonilo para normalizar los espectros, debido a que es una señal intensa de un grupo que no es afectado durante el entrecruzamiento [34].

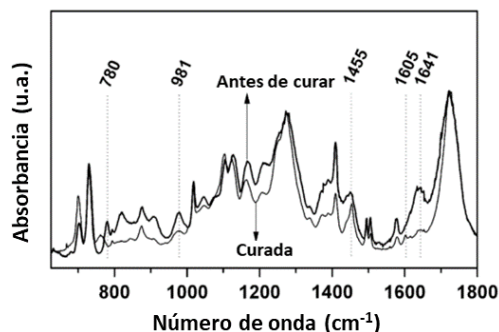


Figura 27: Espectro FTIR de una UPER tereftálica antes y después de curar [32].

Sobre el efecto de la cantidad de estireno utilizado, se reportan concentraciones de entre 5 % p/p y 60 % p/p [54], [55], aunque las cantidades típicas utilizadas en resinas comerciales y diversos estudios varía entre 20 % p/p y 40 % p/p, valores limitados por la necesidad de disminuir la viscosidad de la pre-resina (cota inferior) y el límite de solubilidad entre Es y UPE (cota superior) [23], [56]. La Figura 28 muestra el efecto de la concentración de estireno en las propiedades mecánicas de la UPER; se ve que la UPER con 24 % de estireno presenta la máxima carga. Esto se debe a que cuando la cantidad de estireno es inferior a la óptima, se obtiene un entrecruzamiento menor, y si la cantidad de estireno es mayor a la óptima, ocurre una homopolimerización de estireno y se forma poliestireno en la matriz de la UPER.

El efecto del estireno y los estudio sobre las propiedades mecánicas se han realizado sobre resinas comerciales (UPER), y de los estudios de síntesis de UPE presentados en la Tabla 1, sólo 2 de los 7 estudios corresponden a resinas sintetizadas a partir de BHET o productos derivados del reciclaje de PET. Los otros estudios utilizan derivados del petróleo con estructuras de naturaleza orto-ftálica e iso-ftálica. Los estudios en los que se utiliza BHET o derivados del reciclaje de PET se centran en analizar la estructura química y física de la resina validando su potencial aplicación, pero no verifican las propiedades mecánicas o desempeño de la resina en una aplicación final o producto definitivo. La mezcla UPE+Es líquida es un producto intermedio que se comercializa, y luego, el usuario final procede con el entrecruzamiento para obtener el producto termoestable junto a un material de relleno.

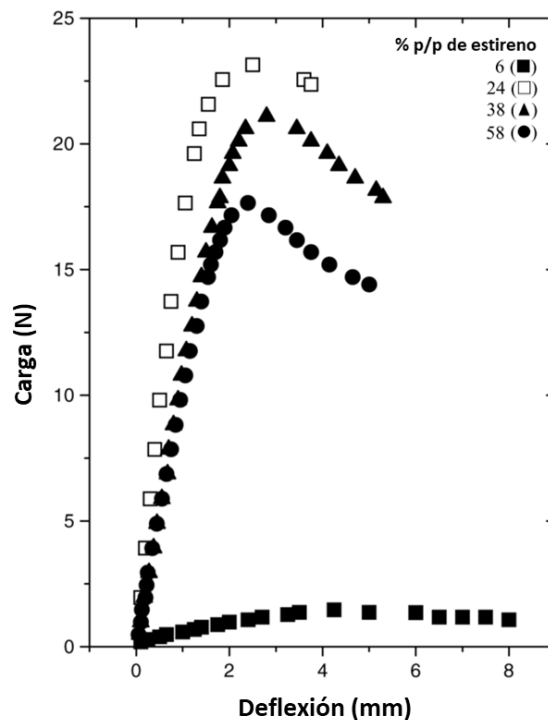


Figura 28: Comportamiento de una UPER, con diferentes concentraciones de estireno, en ensayos mecánicos de flexión [54].

Finalmente, diversos autores han reportado análisis termogravimétricos (TGA) y calorimetrías diferencial de barrido (DSC), donde las resinas llegan hasta 250 °C sin muestras significativas de degradación. Posteriormente, la degradación ocurre entre los 350 °C y 500 °C con lo que se concluye que las resinas tienen potenciales aplicaciones en ingeniería debido a su buena resistencia térmica [32], [49], [52]. Los análisis DSC realizados muestran que la mayoría de las resinas presentan una temperatura de transición vítrea, y cuando ocurre, las temperaturas se encuentran entre 40 °C y 130 °C [32], [54].

3 Hipótesis

Se puede sintetizar un poliéster insaturado (UPE) utilizando los productos de glicólisis del PET proveniente de botellas recicladas, sin remover los subproductos (oligómeros) o reactantes residuales (etilenglicol).

El UPE sintetizado utilizando derivados de la glicólisis de PET como materia prima, puede curar mediante un entrecruzamiento químico con estireno a temperatura ambiente para obtener un material termoestable de propiedades mecánicas competitivas comercialmente.

4 Objetivos

4.1 Objetivo General

Reciclar químicamente residuos de PET mediante su despolimerización vía glicólisis para sintetizar resinas de poliéster termoestables, sin realizar procesos de purificación para el BHET.

4.2 Objetivos Específicos

Estudiar los efectos de la concentración de solvente (EG), catalizador (TITB), temperatura y tiempo de reacción en el proceso de despolimerización de PET mediante glicólisis para obtener el monómero bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) e identificar condiciones óptimas para el proceso.

Utilizar el BHET y oligómeros producto de la glicólisis de PET para sintetizar un poliéster insaturado (UPE), y luego, mezclar el UPE con estireno para elaborar una resina de poliéster insaturado (UPER) que pueda curar a temperatura ambiente.

Relacionar las propiedades mecánicas de la resina termoestable con la concentración de PET, etilenglicol (EG), anhídrido maleico (AM) y estireno (Es); y las condiciones de operación de las reacciones involucradas.

5 Metodología

5.1 Materiales

Los reactivos que se listan a continuación se utilizan sin realizar modificaciones previas.

- Polietiléntereftalato (PET) en formato de hojuelas de entre 2 y 8 milímetros provenientes de botellas de PET reciclado previamente seleccionado, limpiado y molido por el proveedor.
- Etilenglicol (EG) 98 %, comprado a Sigma-Aldrich.
- Tetrabutóxido de titanio (TITB) 97 %, comprado a Sigma-Aldrich.
- Anhídrido maleico (AM) 99 %, comprado a Sigma-Aldrich.
- Estireno (Es) 99 %, comprado a Sigma-Aldrich.
- Hidroquinona (HQ) 99 %, comprado a Sigma-Aldrich.
- Peróxido de etilmetilcetona (MEKP) 35 % p/p 9 % oxígeno disponible, comprado a Sigma-Aldrich.
- Octoato de cobalto (Co) 65 % p/p, comprado a Sigma-Aldrich.
- Resina de poliéster ortoftálica, comprado a MasterFibra

Se utiliza un reactor cerrado montado con un balón de vidrio de 500 cc, una columna refrigerante para mantener reflujo de los vapores en la reacción y un baño de aceite térmico para controlar la temperatura de reacción.

5.2 Reacciones

5.2.1 Glicólisis de PET

Para la despolimerización de PET vía glicólisis utilizando etilenglicol (EG) se emplea una masa de entre 0,3 y 3,0 gramos de EG por gramo de PET, equivalente a una razón molar PET:EG de entre 1:1 y 1:9,3. La razón molar PET:EG se calcula considerando la unidad repetitiva del PET como base para el cálculo de número de moles. Por ejemplo: una razón molar PET:EG de 1:4 significa que por cada unidad repetitiva de PET hay 4 moléculas de EG.

La cota superior PET:EG=1:9,3 corresponde a la concentración que optimiza la obtención de BHET según los estudios reportados y la cota inferior PET:EG=1:1 corresponde a la mínima cantidad de EG según la estequiometría de la reacción [29], [31].

Como catalizador para la transesterificación se usa tetrabutóxido de titanio (TITB) en concentración de 0,3 % p/p respecto a la masa de PET [28], [30].

La temperatura y tiempos de reacción se determinarán dentro del rango de 180 a 250 °C y de 2 a 8 horas respectivamente [17], [29], [33]. Estas temperaturas corresponden a las que tendrá el aceite utilizado en el baño térmico del reactor, y están limitadas por la temperatura al interior del reactor que depende de; la temperatura de ebullición del etilenglicol que es 198 °C y la sobrepresión máxima, que no supera 1 psi manométrico.

5.2.2 Síntesis de UPE – Policondensación

La síntesis de resina a partir de los productos de la reacción de despolimerización se realizará en el mismo reactor. Se utilizará anhídrido maleico, entre 0,25 y 2 gramos por gramo de PET, para llevar a cabo una policondensación a temperaturas entre 180 y 190 °C durante 2 a 8 horas según los estudios de síntesis de resinas [32], [43].

La temperatura está limitada por la temperatura de ebullición de los reactivos y productos de la reacción. En principio, por la temperatura de ebullición del anhídrido maleico (202 °C) y el etilenglicol (198 °C), luego al producirse agua (H₂O) es esperable que esta genere una limitación en la máxima temperatura de reacción, pues no se considera un sistema de condensación y remoción para ésta.

Finalizado el tiempo de reacción, se espera a que la temperatura disminuya a 150 °C y se abre el reactor manteniendo la temperatura durante una hora para remover el agua producida, con la ayuda de un flujo constante de aire seco.

5.2.3 Elaboración de la mezcla UPE y estireno

Posterior a la síntesis de UPE se procede a la mezcla física con estireno como agente entrecruzante, utilizando cantidades entre 15 % y 40 % respecto a la masa de resina [54], [55].

Durante esta etapa también se agrega hidroquinona (HQ), en concentraciones de 0 %, 0,01 %, 0,05 % y 0,1 % en peso respecto a la mezcla UPE+Es.

La mezcla de UPE y estireno se agita manualmente hasta obtener una mezcla homogénea. En caso de que el UPE a temperatura ambiente tenga una consistencia muy viscosa que impida la mezcla, se procede a calentar teniendo la precaución de no superar los 80 °C. Esto es a fin de disminuir la evaporación de estireno y para prevenir que ocurra una iniciación del entrecruzamiento por rupturas térmicas del doble enlace del estireno.

5.2.4 Entrecruzamiento químico

El curado de la mezcla UPE+Es se realizará a temperatura ambiente, siguiendo los protocolos estándar de entrecruzamiento químico de resinas de poliéster comerciales mediante un catalizador (octoato de cobalto) y un iniciador (peróxido de metiletilcetona), evaluando experimentalmente las concentraciones óptimas de cada compuesto.

Los informes técnicos y fichas técnicas [57], [58] reportan tiempos de gel de entre 5 y 20 minutos (punto en el que la viscosidad de la resina aumenta hasta dejar de comportarse como fluido, debido al entrecruzamiento) y el tiempo en que la resina alcanza la rigidez final varía entre 6 y 24 horas.

Se testean concentraciones de octoato de cobalto (Co) entre 0,05 % p/p y 5 % p/p y peróxido de etilmetilcetona (MEKP) en concentraciones de 0,1 % p/p a 3 % p/p [30], [52], [53]. La prueba se realiza añadiendo progresivamente Co y MEKP según el siguiente protocolo:

- 1) Se añade 0,05 % de Co a la mezcla UPE+Es y se agita hasta homogeneizar.
- 2) Se añade 0,10 % de MEKP a la mezcla UPE+Es y se agita hasta homogeneizar.
- 3) Luego de 5 minutos se revisa el estado de la mezcla. Si ésta continúa comportándose como líquido se repiten los pasos 1), 2) y 3). Si por el

contrario gelifica, es decir, no fluye o no es posible agitar, se deja reposar y se revisa su estado luego de 6, 12 y 24 horas.

- 4) Se repite el curado añadiendo en una etapa la concentración de Co y MEKP para corroborar la concentración requerida para tener un tiempo de gel de entre 5 y 10 minutos y un curado completo en 24 horas (o menos).

5.3 Caracterización

Los productos de la glicólisis se identifican mediante técnicas de HPLC (cromatografía líquida de alta eficiencia) y espectrometría de masa. Los análisis son realizados en el Centro de Estudios para el Desarrollo de la Química (CEPEDEQ) de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile y se utiliza un sistema LC-MS que consiste del cromatógrafo HPLC 1100 (Agilent Technologies Inc., CA-USA) acoplado al espectrómetro de masas de tipo electrospray-trampa iónica Esquire 4000 ESI-IT (Bruker Daltonik GmbH, Alemania) (ver Anexo A para detalles de la solución de trabajo y condiciones de operación y detección).

El UPE se analiza mediante $^1\text{H-NMR}$ para corroborar su estructura. El análisis se desarrolla en la Unidad Central de Instrumentación de la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile y se utiliza el equipo BRUKER AVANCE III HD-400, como solvente se utiliza acetona deuterada (Acetona- d_6) 99,9 % de Sigma-Aldrich y TMS como referencia.

El UPE se analiza mediante espectroscopía de masa para identificar el rango de peso molecular del polímero sintetizado. El análisis es realizado en el Centro de Estudios para el Desarrollo de la Química (CEPEDEQ) de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile y se utiliza un equipo MALDI-TOF Microflex (Bruker Daltonics Inc., MA-USA) (ver Anexo B para detalles de la solución de trabajo, matriz y metodología de detección).

Los cambios en la estructura química del UPE durante el proceso de curado se estudian mediante FTIR. Los análisis se realizan en el Laboratorio de Nanobiomateriales de la Facultad de Odontología de la Universidad de Chile y se utiliza el espectrómetro Agilent Cary 630 FTIR.

Se realizan probetas de UPER para ensayos de tracción y flexión mediante las normas ASTM 638 y ASTM 790, respectivamente. Las propiedades mecánicas se registran para estudiar el efecto de la concentración de PET y EG durante la glicólisis, concentración de AM y condiciones de operación durante la policondensación y la concentración de Es. Además, se utiliza una resina comercial como referencia para los valores y el comportamiento que debe tener la UPER. Los ensayos se realizan en el Centro de Investigación,

Desarrollo e Innovación de Estructuras y Materiales (IDIEM) con un equipo de tensión y compresión universal marca Jinan modelo WDW-S50.

A la UPER se le realizan análisis térmicos mediante TGA-DTA para verificar que la estabilidad térmica concuerda con los valores reportados para productos termoestables de resinas de poliéster. El análisis se realiza en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile y se utiliza un equipo Netzsch TG 209 F1 Libra con un flujo de 20 mL/min de nitrógeno 99,9 % y temperatura entre 25 °C y 900 °C con un incremento de 10 °C /min.

6 Resultados y discusión

6.1 Estudio preliminar de variables

Dado el número de variables (temperatura, tiempo y concentración o proporción de reactivos principalmente) y el amplio rango de valores que estas pueden tomar, tanto para la glicólisis como para la síntesis de UPE, se realiza un estudio preliminar enfocado a dos sub-objetivos:

- Despolimerizar el PET y determinar el rendimiento que es posible alcanzar sujeto a las limitaciones experimentales.
- Sintetizar un UPE que posteriormente entrecruce y forme un material termoestable.

6.1.1 Glicólisis

La Tabla 2 resume los valores de las variables estudiadas en diferentes experimentos de despolimerización de PET vía glicólisis. La proporción molar PET:EG se estudia entre 1,0:2,0 y 1,0:9,3 acorde a valores reportados, y para todas las pruebas se añade 0,30 % p/p de tetrabutóxido de titanio (TITB) respecto a la masa de PET.

La temperatura se determina a partir de 200 °C y se aumenta evaluando las limitaciones experimentales. Hasta 230 °C se puede mantener un baño térmico estable durante la reacción, pero al aumentar a 240 °C el aceite del baño comienza a degradarse y la temperatura no se mantiene estable.

En la Tabla 2 también se indica la clasificación de los productos obtenidos, en tipo A, tipo B y tipo C, que se describen a continuación.

Tabla 2: Condiciones de operación utilizadas en el estudio preliminar de las variables del proceso de glicólisis de PET.

PET:EG	Temperatura	Tiempo	Producto ⁽¹⁾
Razón molar	°C	Horas	
1,0:4,6	200	4	Tipo A
1,0:4,6	200	8	Tipo B
1,0:9,3	200	8	Tipo B
1,0:2,0	210	14	Tipo B
1,0:9,3	210	6	Tipo B
1,0:2,0	230	4	Tipo C
1,0:2,0	230	6	Tipo C
1,0:4,0	230	4	Tipo C
1,0:5,0	230	4	Tipo C
1,0:4,6	230	4	Tipo C
1,0:9,3	230	4	Tipo B
1,0:9,3	230	6	Tipo C
1,0:2,0	240	3	Tipo C
1,0:4,0	240	3	Tipo C

(1) Tipo A: producto con PET residual, Tipo B: producto líquido de color blanco, Tipo C: producto translúcido.

La Figura 29 muestra los 3 diferentes tipos de productos obtenidos que fueron clasificados cualitativamente.

- El producto tipo A (Figura 29b) corresponde a una mezcla en la que se observa claramente la presencia de hojuelas de PET. Las partículas blancas corresponden a hojuelas que cristalizan al estar sometida durante un tiempo prolongado a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea del PET (80 °C). Por lo tanto, las pruebas que presentan estos resultados se consideran “no exitosas”.
- El producto tipo B (Figura 29c) corresponde a una mezcla líquida homogénea de color blanco. Es posible que existan hojuelas de PET, pero no se observan debido al color de la mezcla. Por otro lado, a temperatura ambiente la mezcla solidifica, como se muestra en la Figura 30, lo que tampoco permite observar si su constitución es homogénea.
- El producto tipo C (Figura 29d) corresponde a una mezcla homogénea translúcida (a 200 °C) donde es posible observar que no existen sólidos particulados. Al igual que para el producto tipo B, a temperatura ambiente cambia de fase y se obtiene un sólido homogéneo de color blanco.

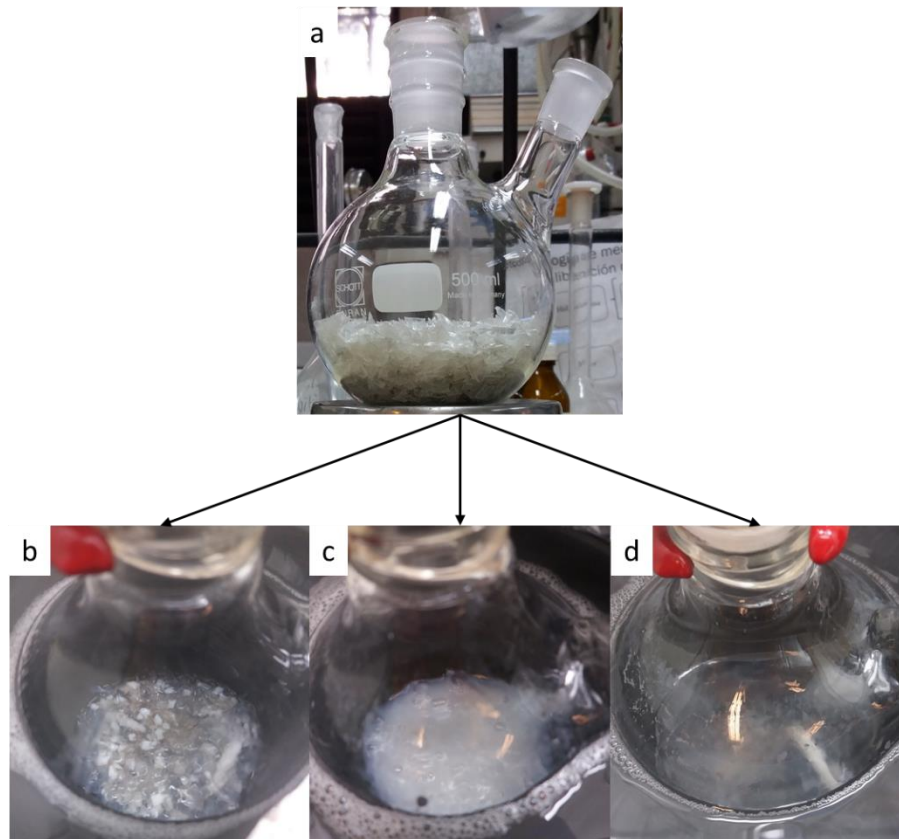


Figura 29: Reactantes y productos de la glicólisis. (a) Mezcla de PET y etilenglicol previo a la reacción. (b), (c) y (d) Corresponden al producto de la reacción, tipo A, tipo B y tipo C respectivamente, en las imágenes los productos se encuentran a 200 °C.

El sistema de reacción PET-EG se comporta como un modelo de núcleo sin reaccionar, donde la reacción ocurre en la superficie de las hojuelas y los productos (monómeros y oligómeros) forman parte de la fase líquida pues son solubles en EG y/o tienen temperatura de fusión inferior a la temperatura de reacción [59], [60]. El tamaño de las hojuelas de PET disminuye al transcurrir la reacción hasta que solo existe una fase líquida de productos y EG sin reaccionar. Esta fenomenología permite concluir que los productos tipo A, tipo B y tipo C corresponden a etapas consecutivas del proceso de despolimerización como se detalla a continuación.

El producto tipo A también se observa como fase inicial en todas las reacciones. Luego, con tiempos de reacción sobre 4 horas y/o temperaturas superiores a 200 °C, se observa la transición a una solución de color blanco (producto tipo B) que se puede atribuir a una suspensión de oligómeros de alto peso molecular y partículas pequeñas de PET. Finalmente, para temperaturas sobre 230 °C, la solución de color blanco pasa a ser una solución translúcida (producto tipo C) donde no se observan partículas sólidas lo que permite inferir que no queda PET sin reaccionar y toda la solución es una mezcla de: EG sin reaccionar y oligómeros de bajo peso molecular (monómeros (BHET), dímeros, trímeros, etc.).

En la siguiente fase experimental se estudiará la glicólisis utilizando sólo las condiciones de operación que permiten un 100 % de despolimerización de PET, es decir, 230 °C y 4 horas de reacción, y se analizará la composición de los productos de la glicólisis para identificar y cuantificar la presencia de BHET y oligómeros. Aunque cabe resaltar que el producto tipo C, que a 200 °C es translúcido, cambia de fase a temperatura ambiente y constituye un sólido de color blanco. Esto es consistente con lo esperado, pues BHET es un sólido de color blanco con una temperatura de fusión de 100 °C y se espera que la mezcla de productos de la glicólisis presente esta transición [31], [33], [61].

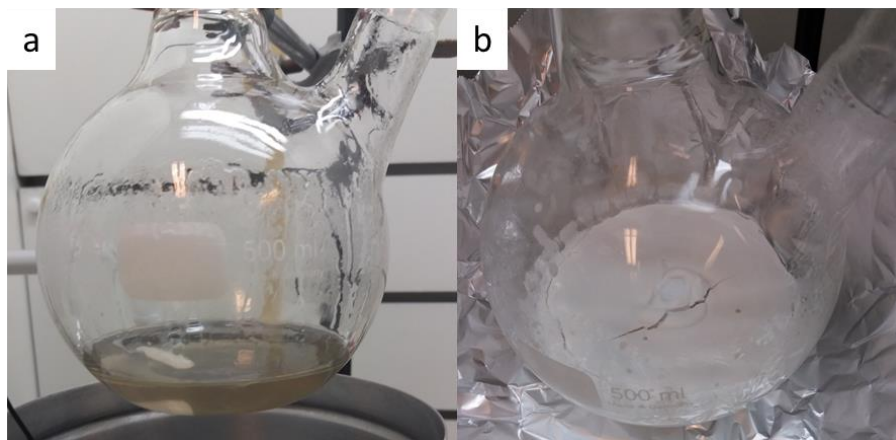


Figura 30: Cambios en el producto de la glicólisis al enfriarse. (a) Producto a 200 °C, líquido translúcido. (b) Producto a 25 °C, sólido de color blanco.

Sobre las concentraciones o proporciones PET:EG se observa que es posible obtener rendimientos del 100 % en la despolimerización del PET al realizar glicólisis con razones molares PET:EG entre 1,0:4,0 y 1,0:2,0, las que corresponden a una baja contracción de EG comparado con los valores reportados que indican proporciones óptimas PET:EG de entre 1:6 y 1:9. Aunque es posible que no se obtenga una producción óptima de BHET y en su lugar se esté obteniendo una mayor cantidad de oligómeros de bajo peso molecular, la menor cantidad de EG utilizado hace interesante estudiar la glicólisis minimizando el consumo de EG y evaluar el efecto de este parámetro en la posterior síntesis y curado del UPE.

Se concluye preliminarmente que es posible tener un rendimiento del 100 % en la despolimerización del PET al realizar glicólisis con razones molares PET:EG entre 1,0:4,0 y 1,0:2,0, temperaturas de al menos 230 °C y tiempos de reacción sobre 4 horas, utilizando 0,3 % p/p de catalizador (tetrabutóxido de titanio) respecto a la masa de PET.

6.1.2 Síntesis de la UPER

Para la síntesis de la UPER, el primer paso corresponde a la reacción de policondensación cuyo producto es el UPE. En una segunda etapa se mezcla el

UPE con estireno para formar una mezcla homogénea y en un tercer paso se realiza el curado o entrecruzamiento de esta.

La Tabla 3 muestra un resumen de las formulaciones estudiadas. Los reactivos para la policondensación son AM (anhídrido maleico) y el producto de la glicólisis, el cual sólo se utiliza cuando es "tipo C". Es decir, para la síntesis del UPE se utiliza el producto de la glicólisis cuando hay un 100 % de despolimerización. La concentración de AM se prueba en razón molar PET:AM de 1,0:1,2 [30], [32] y también se prueba en razón molar EG:AM de 1,0:1,0 y 1,0:0,5 [36], [43] para así identificar qué formulación permite la formación de una UPER termoestable rígida.

Tabla 3: Condiciones de operación utilizadas en el estudio preliminar de las variables del proceso de policondensación, de anhídrido maleico (AM) con los productos de la glicólisis, y curado a fin de obtener la UPER.

PET:EG:AM	Temperatura	Tiempo	Curado
Razón molar	°C	Horas	
1,0:4,6:1,2	180	4	No ocurre
1,0:4,6:1,2	190	8	No ocurre
1,0:9,3:1,2	190	6	No ocurre
1,0:2,0:1,2	190	6	Si ocurre (semi-rígida)
1,0:2,0:1,2	180	4	Si ocurre (semi-rígida)
1,0:2,0:1,0	180	4	Si ocurre (flexible)
1,0:2,0:2,0	180	4	Si ocurre (rígida)
1,0:4,0:2,0	180	4	Si ocurre (flexible)
1,0:4,0:4,0	180	4	Si ocurre (rígida)
1,0:5,0:5,0	180	4	Si ocurre (rígida)

La Figura 31 muestra el producto de la policondensación. Todas las formulaciones presentadas en la Tabla 3 resultan en un UPE viscoso y homogéneo. Posteriormente se mezcla el UPE con estireno (Es), añadiendo 30 % p/p de Es respecto a la masa de pre-resina a todas las formulaciones con lo que disminuye la viscosidad y se obtiene la mezcla UPE+Es. Se observan

leves diferencias en la solubilidad y/o facilidad de homogeneizar la mezcla de UPE y estireno. En particular las formulaciones con mayor cantidad de EG presentaron mayor dificultad al momento de mezclar con estireno, lo que se puede deber a una mayor presencia de EG sin reaccionar, que al ser un compuesto polar es inmiscible con el estireno que es un reactivo apolar.



Figura 31: Reactantes y productos de la policondensación. (a) Reactantes: abajo el producto sólido de la glicólisis y arriba el anhídrido maleico (AM), también sólido a temperatura ambiente. (b) Producto: UPE líquido viscoso a ~ 50 °C.

Finalmente, se procede al entrecruzamiento; se añade progresivamente Co y MEKP en el rango indicado en la metodología y se identifica qué formulaciones forman un plástico termoestable posterior al curado (ver Tabla 3).

Las concentraciones óptimas de Co y MEKP se presentan y discuten a continuación, donde los valores corresponden a porcentajes en peso respecto a la masa total de la mezcla UPE+Es. Las pruebas se realizaron con todas las formulaciones presentadas en la Tabla 3.

- Sobre el inhibidor: la hidroquinona (HQ) se agrega durante el proceso de mezcla del UPE con Es, en concentraciones de 0 %, 0,01 %, 0,05 % y 0,1 %, acorde a la metodología presentada. Al trabajar con 0 %, ocurre una gelificación temprana de la mezcla, por lo que no se logra obtener la mezcla UPE+Es. Al trabajar con 0,01 %, 0,05 % y 0,1 % se obtiene una mezcla UPE+Es estable, sin embargo, para concentraciones de 0,05 % y 0,1 % no se logra obtener un producto termoestable sólido luego del proceso de curado. En cambio, la concentración de 0,01 % permite que el entrecruzamiento ocurra adecuadamente y se obtiene, finalmente, un sólido rígido.

La razón por la que cantidades de 0,05 % y 0,1 % de HQ impiden el entrecruzamiento químico es que ésta reacciona con los radicales libres para mantener estable la pre-resina. Al agregar el iniciador, la HQ reacciona y estabiliza los radicales formando otras moléculas estables. Cuando la HQ se consume, los radicales que no reaccionaron con ella pueden propagar e iniciar el entrecruzamiento, pero se debe cumplir que la cantidad de radicales producidos por el iniciador sea superior a la cantidad de moléculas de HQ presentes [35].

- Sobre el catalizador e iniciador: se identifica que utilizando 0,15 % de Co y 0,30 % de MEKP es posible obtener un producto termoestable sólido en menos de 24 horas de curado a temperatura ambiente. Cantidades superiores de Co o de MEKP producen un entrecruzamiento rápido con tiempos de gel inferiores a 5 minutos, lo que impide la correcta homogenización entre el iniciador y la mezcla UPE+Es.

En resumen, para mantener el UPER estable se debe agregar un 0,1 % de HQ, que a su vez permite que se desarrolle un curado adecuado luego de agregar 0,15 % de Co y 0,30 % de MEKP, es decir, un curado cuyo tiempo está en el rango de los valores reportados para resinas comerciales [57], [58]. Por lo que, en adelante, son estas las concentraciones utilizadas en todas las formulaciones incluyendo los resultados de entrecruzamiento presentados en la Tabla 3.

Los resultados de entrecruzamiento químico (curado) muestran que la cantidad de AM afecta directamente el proceso de entrecruzamiento. Con las mezclas de formulación molar PET:AM de 1,0:1,2 se observa entrecruzamiento sólo para las muestras en las que la cantidad de EG utilizado en la despolimerización corresponde a PET:EG 1,0:2,0, lo que indica que un exceso de EG impide el entrecruzamiento de la resina.

En contraste, formulaciones donde la razón molar de PET:EG es de 1,0:5,0 o 1,0:4,0, y la razón molar PET:AM es 1,0:5,0 ó 1,0:4,0, resultan en mezclas que sí entrecruzan y se constituyen en materiales termoestables rígidos. Este resultado indica que el exceso de EG utilizado en la despolimerización no impide el entrecruzamiento.

El factor común entre los resultados de los párrafos anteriores es la razón EG:AM. Se puede concluir que para obtener una mezcla UPE+Es que entrecruce y forme un producto termoestable rígido, esta razón debe estar en torno a 1,0:1,0. Esta proporción corresponde a mantener una relación estequiométrica entre los grupos funcionales que reaccionan en la policondensación, es decir, una molécula de anhídrido maleico y un diol, donde el diol puede ser el EG, el BHET o algún oligómero (dímero, trímero, etc) de PET. Cabe notar que durante la policondensación el AM reacciona tanto con

BHET y los oligómeros producto de la despolimerización del PET, como con el EG residual que no reaccionó en la glicólisis y forma parte de la mezcla.

Por simplicidad, en adelante el EG se utilizará como referencia para la relación PET:EG en la formulación de la glicólisis, pues, al analizar esta reacción se observa que al ser una reacción de transesterificación, la cantidad de dioles antes y después de la glicólisis permanece constante. Por ejemplo: si 400 moléculas de EG reaccionan con una molécula de PET cuya cadena tiene 100 unidades repetitivas (caso hipotético), se tienen 400 dioles inicialmente. Posterior a la reacción, como producto se obtienen (en el caso ideal de un rendimiento del 100 % en la producción de BHET) 100 moléculas de BHET y 300 moléculas de EG, en total 400 dioles (revisar Figura 7 como referencia de la glicólisis). De esta forma, resulta válido usar EG como referencia tanto para la glicólisis como para la policondensación, es decir, al momento de escribir las proporciones molares "PET:EG", "PET:EG:AM" y "PET:EG:AM:Es" el valor de EG será 1,0.

A partir de los resultados preliminares se obtienen las condiciones de operación que permiten una despolimerización completa del PET y se plantea minimizar el consumo de EG manteniendo el foco en optimizar las propiedades mecánicas de la resina. También se obtuvo la razón molar PET:EG:AM y las condiciones de operación durante la policondensación que permiten obtener una mezcla que puede ser entrecruzada químicamente (curado). De esta forma será posible obtener un plástico termoestable, estandarizando las condiciones de curado que se utilizarán para el estudio y optimización de las condiciones de operación y la concentración de AM y Es.

6.2 Estudio cuantitativo de variables y caracterización de productos

En esta sección se presentan resultados del proceso de transformación del PET en UPER a partir de las condiciones de operación y concentraciones presentados en la sección 6.1 de resultados preliminares y se caracterizan los productos obtenidos. El proceso se divide y presenta en 4 etapas: glicólisis de PET, síntesis de UPE, elaboración de la mezcla UPE+Es y curado de la UPER.

6.2.1 Glicólisis de PET

Considerando los resultados preliminares, se estudia la proporción molar PET:EG utilizando como referencia EG, partiendo de la razón PET:EG = 1,0:4,0 que en adelante será 0,25:1,0 y disminuyendo la cantidad de EG utilizado hasta llegar a una proporción PET:EG = 1,0:1,0. Se reduce así el consumo de EG y aumenta el porcentaje de PET como materia prima de la aplicación final.

Respecto al catalizador (TITB), se mantiene como punto base una concentración de 0,3 % p/p respecto a la masa de PET. Cabe notar que al

mantener la cantidad de PET y disminuir la cantidad de EG, la concentración de catalizador respecto al PET se mantiene, pero la concentración en la fase líquida de EG aumenta. Por esta razón, se hacen pruebas manteniendo la concentración de catalizador constante respecto al EG (ver líneas 3 y 6 de la Tabla 4).

El tiempo de reacción se fija en 4 horas y la temperatura de reacción se mantiene en 230 °C para todas las pruebas. Esta corresponde a la temperatura del aceite utilizado para mantener el baño térmico del reactor.

La Tabla 4 resume las formulaciones estudiadas. En la tercera columna se reporta el tiempo en que no hay PET sólido en el reactor, determinado visual y cualitativamente.

Tabla 4: Formulaciones y condiciones de operación utilizadas en el estudio de la glicólisis.

PET:EG	Catalizador (TITB)	Tiempo hasta 0 % de PET ⁽²⁾
Razón molar	% p/p ⁽¹⁾	Horas
0,25:1,0	0,300 (0,23)	3
0,50:1,0	0,300 (0,46)	2
0,50:1,0	0,150 (0,23)	4
0,67:1,0	0,300 (0,63)	2
1,0:1,0	0,300 (0,93)	2
1,0:1,0	0,075 (0,23)	4

(1): % en peso respecto al PET y entre paréntesis % en peso respecto al EG. (2): Tiempo en que visualmente se determina que todo el PET ha sido despolimerizado.

Se determinó experimentalmente que la diferencia de temperatura entre el aceite al exterior del reactor y el seno del medio de reacción en el interior del reactor es de 35 ± 5 °C, por lo tanto, la temperatura de reacción alcanza los 195 °C aproximadamente, acorde con la temperatura de ebullición del solvente.

Para todas las formulaciones estudiadas se obtuvo un 100 % de despolimerización de PET. Se obtiene un producto cuya composición sería una mezcla entre etilenglicol, BHET y oligómeros (dímeros, trímeros, etc); a la temperatura de reacción. La mezcla es un líquido homogéneo translucido y a temperatura ambiente, es un sólido homogéneo de color blanco. El cambio de fase ocurre en torno a los 100 °C y no se observa ninguna división de fases, congruente con el comportamiento esperado de una mezcla de BHET cuya temperatura de fusión es 100 °C y al ser polar es soluble en el EG residual, al igual que los oligómeros de PET [31], [33], [61].

La Figura 32 esquematiza las reacciones químicas de transesterificación que ocurren durante la glicólisis, hasta la obtención de BHET y oligómeros de bajo peso molecular solubles en etilenglicol. Se propone que los oligómeros producidos poseen un largo de cadena lo suficientemente pequeño como para ser solubles debido a que se observa una fase líquida homogénea como producto de la reacción. Esta hipótesis es respaldada por la información obtenida de los análisis mediante HPLC y espectroscopía de masa que se presentan a continuación.

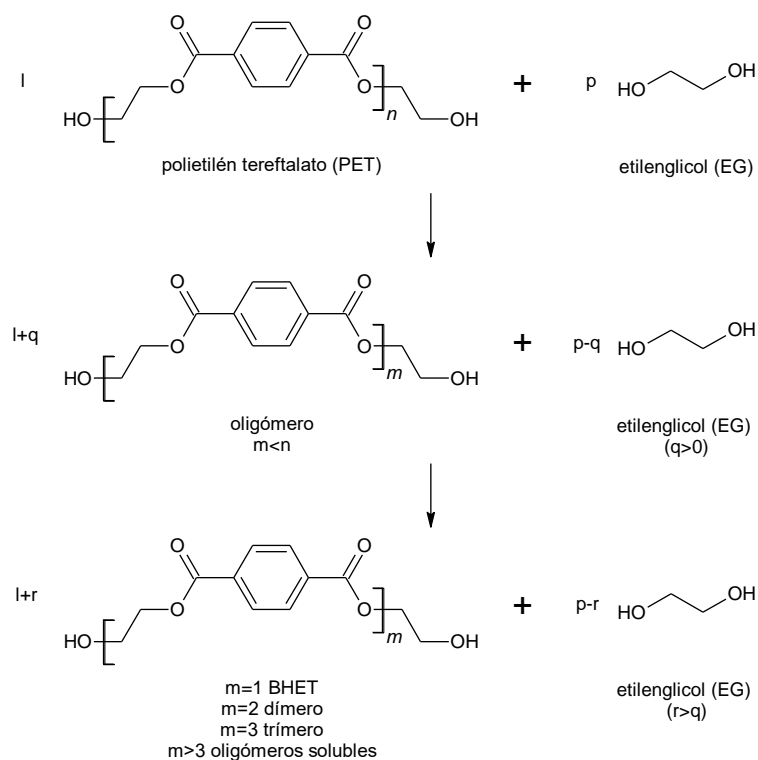


Figura 32: Esquema de las reacciones químicas en la glicólisis de PET y productos finales propuestos.

Los productos de las 6 formulaciones presentadas en la Tabla 4 fueron caracterizados mediante HPLC acoplado a espectroscopía de masa. Los cromatogramas se encuentran en el Anexo A. Para todas las muestras se observan 4 picos característicos a tiempos de elución de: 19,3 minutos; 29,8 minutos; 34,8 minutos y 37,7 minutos. Estos picos se asocian al monómero BHET, dímero, trímero y tetrámero respectivamente, y en algunos cromatogramas se identificaron picos asociados a moléculas de mayor peso molecular, llegando hasta la forma heptamérica ($n=7$, fórmula: $C_{72}H_{62}O_{30}$, masa nominal: 1.406 g/mol) según se aprecia en los espectros de masa (ver Anexo A) [29], [62].

Tabla 5: Resumen de los análisis HPLC de los productos de glicólisis bajo diferentes concentraciones de PET:EG, el área bajo los picos se normaliza respecto al Pico 1 para cada muestra.

PET:EG	Catalizador (TITB)	Pico 1 19,3 ⁽²⁾	Pico 2 29,8 ⁽²⁾	Pico 3 34,8 ⁽²⁾	Pico 4 37,7 ⁽²⁾
Razón molar	% p/p ⁽¹⁾	Área del pico u.a.	Área del pico u.a.	Área del pico u.a.	Área del pico u.a.
0,25:1,0	0,300 (0,23)	1,00	0,33	0,07	0,01
0,50:1,0	0,300 (0,46)	1,00	0,47	0,18	0,04
0,50:1,0	0,150 (0,23)	1,00	0,52	0,18	0,04
0,67:1,0	0,300 (0,63)	1,00	0,60	0,24	0,07
1,0:1,0	0,300 (0,93)	1,00	0,74	0,43	0,14
1,0:1,0	0,075 (0,23)	1,00	0,67	0,38	0,11

(1): % en peso respecto al PET y entre paréntesis % en peso respecto al EG. (2): Tiempo de elución, en minutos.

En la Tabla 5 se encuentra un resumen de los valores observados en los cromatogramas de HPLC. Se puede ver que el área bajo los picos a 29,8 minutos; 34,8 minutos y 37,7 minutos aumenta progresivamente al disminuir la cantidad de EG respecto al PET, es decir, al disminuir la cantidad de EG en la glicólisis de PET, aumenta la cantidad de dímeros, trímeros y tetrámeros respecto a la cantidad de BHET en los productos.

Esto último concuerda con los estudios realizados que indican un óptimo en la obtención de BHET al aumentar la cantidad de EG utilizado en la glicólisis [29]. Sin embargo, con las pruebas realizadas se confirma que es posible despolimerizar PET con cantidades de EG hasta 9 veces menores respecto a los valores reportados [29], [31], [33] y se obtiene una mezcla de BHET y oligómeros de PET de largo inferior a 7 unidades repetitivas.

Respecto a las pruebas en las que se disminuye la concentración del catalizador (TITB), a partir de los mismos espectros presentados en el Anexo A, no se observan diferencias en los resultados, es decir, la concentración de TITB no modifica la composición del producto de la glicólisis. A partir de estos resultados es posible concluir que el tiempo de reacción en que el PET es despolimerizado completamente, coincide con el tiempo en que la reacción llega a un equilibrio. Esto último se explica al considerar el tiempo de reacción reportado en la tercera columna de la Tabla 4 y los cromatogramas de las formulaciones PET:EG = 0,5:1,0 y PET:EG = 1,0:1,0. Para ambos casos, luego de 2 horas de reacción se observa una despolimerización completa del PET y este tiempo aumenta a 4 horas al disminuir la concentración de TITB. Cabe recordar que, para todos los experimentos, el tiempo de reacción se mantiene en 4 horas, es decir, en los casos donde luego de 2 horas se alcanza una despolimerización completa, la reacción continua hasta cumplir las 4 horas.

Se tiene entonces un caso donde PET despolimeriza en 2 horas y luego la reacción continua por 2 horas, y otro caso donde el PET despolimeriza luego de 4 horas. En ambas situaciones, los cromatogramas muestran un producto de igual composición, es decir, durante las 2 horas adicionales en que la reacción continua en fase líquida, no hay un aumento en la producción de BHET, ni una mayor despolimerización de los oligómeros presentes. De esto, se concluye que el producto de la reacción de glicólisis se obtiene en su condición final (o composición de equilibrio) al momento en que termina la despolimerización de PET, es decir, cuando no se observan partículas sólidas de PET en el medio de reacción.

En las siguientes secciones se utilizan los productos de la glicólisis para sintetizar una UPER y evaluar los efectos de la relación PET:EG, de las 4 formulaciones presentadas en la Tabla 5, en las propiedades mecánicas del producto termoestable.

6.2.2 Síntesis de UPE

Para la síntesis de UPE mediante policondensación, se estudia la concentración de AM en proporción estequiométrica con respecto al EG, acorde a los resultados obtenidos preliminarmente. En base a la proporción estequiométrica (EG:AM = 1,0:1,0), la cantidad de AM se varía en un 10 % para evaluar el efecto en las propiedades de la resina. Formulaciones con menor concentración de AM generan resinas flexibles (EG:AM = 1,0:0,5 en Tabla 3) por lo que se descarta su evaluación.

La Tabla 6 resume las formulaciones y condiciones de operación utilizadas. La temperatura de reacción se establece en 180 °C y el tiempo de reacción en 4 horas sin considerar el tiempo de calentamiento, además se realizan pruebas con 6 horas de reacción [32]. Para todas las pruebas, y posterior al tiempo de reacción, se disminuye la temperatura a 150 °C, se abre el reactor y se mantiene durante una hora añadiendo un flujo de aire seco para remover subproductos o reactivos residuales (agua, anhídrido maleico y ácido maleico principalmente).

Experimentalmente, se determina que la diferencia de temperatura entre el aceite al exterior del reactor y el seno del medio de reacción en el interior del reactor es de 30 °C, manteniéndose una temperatura de reacción estable de 150 °C.

Tabla 6: Formulaciones y condiciones de operación utilizadas en el estudio de la síntesis de UPE.

PET:EG:AM	Tiempo
Razón molar	Horas
0,25:1,0:0,9	4
0,25:1,0:1,0	4
0,25:1,0:1,1	4
0,50:1,0:0,9	4
0,50:1,0:1,0	4
0,50:1,0:1,1	4
0,50:1,0:1,0	6
0,50:1,0:1,1	6
0,67:1,0:1,1	4
1,0:1,0:1,0	4

En todas las formulaciones estudiadas, se obtiene un UPE viscoso sin diferencias cualitativas relevantes. Aunque se observa que la concentración de AM afecta directamente las propiedades mecánicas de la UPER e incide en la solubilidad del UPE en estireno, factores que se analizan con detalle en los siguientes capítulos (resultados en sección 6.3.1 y discusión en 6.3.2).

En la Figura 33 se esquematizan las reacciones propuestas considerando los reactantes utilizados. El esquema permite ver la relación estequiométrica propuesta, de donde se desprende que en el caso límite de una conversión del 100 % se obtendría una sola cadena de UPE, aunque es claro que a medida avanza la reacción, la velocidad disminuye debido principalmente a la disminución de sitios activos de crecimiento de cadenas poliméricas.

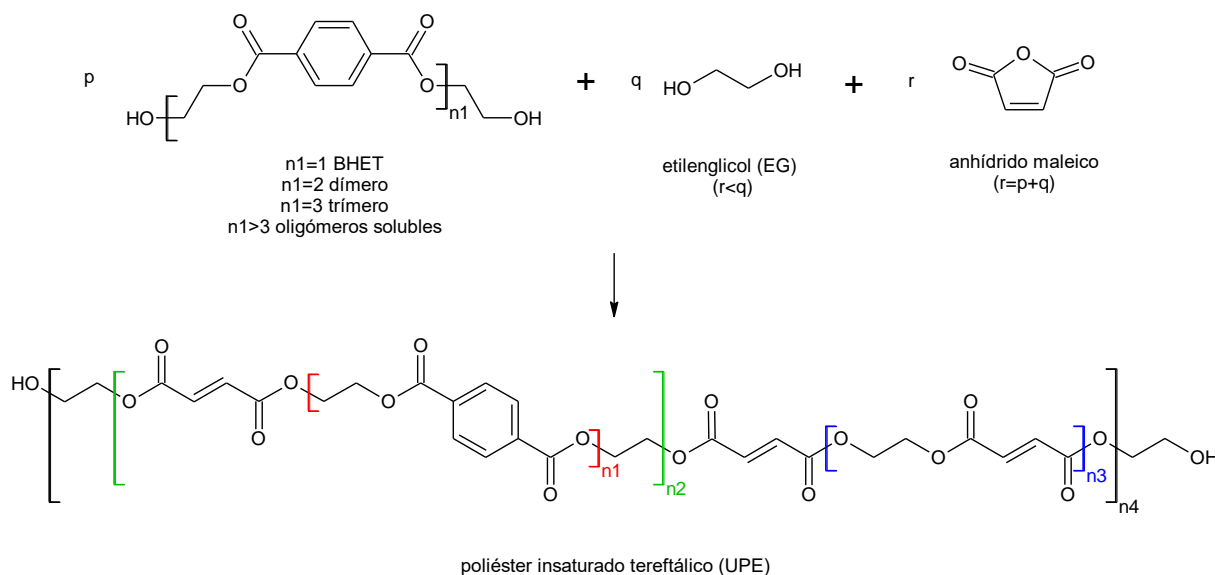


Figura 33: Esquema de la policondensación considerando los reactivos presentes y el producto propuesto. n1: BHET u oligómero de PET. n2: producto de reacción entre anhídrido maleico (AM) y BHET (u oligómero de PET). n3: producto de reacción entre anhídrido maleico (AM) y etilenglicol (EG).

En la estructura del poliéster insaturado tereftálico (UPE) de la Figura 33 se señalan subestructuras mediante los índices n2 y n3. La subestructura n2 se obtiene de la reacción entre AM y BHET, donde cabe notar que oligómeros de PET (dímeros, trímeros, etc) identificados con el índice n1 reaccionan en lugar del BHET de forma equivalente. La subestructura n3 se obtiene de la reacción entre AM y EG. En conjunto, estas subestructuras forman un copolímero ABABAB donde A corresponde al AM y B puede ser indistintamente EG, BHET u oligómeros de PET y se incorporan de forma aleatoria en la estructura final del UPE.

Considerando las formulaciones estudiadas, un déficit en la cantidad de AM generará cadenas más cortas de UPE o aumentará la posibilidad de que quede EG o BHET sin reaccionar. Esto se debería a que el AM reacciona con los grupos hidroxilo para generar el copolímero ABABAB y un déficit de AM es equivalente a un exceso de EG y BHET que no podrán formar parte del polímero.

En cambio, un exceso de AM implica la formación de cadenas de UPE más largas y un aumento en la cantidad de AM residual en los productos de la reacción. En forma análoga a la explicación anterior, un exceso de AM favorece la incorporación de EG y BHET en la forma polimérica ABABAB y en este caso sería el AM en exceso el que termina como reactivo residual posterior a la reacción.

Lo anterior implica que, teóricamente, una proporción no estequiométrica de AM modifica la composición de reactivos residuales, pero no afecta la estructura polimérica del UPE propuesto en el esquema de la Figura 33. Esta estructura es corroborada con el análisis del espectro $^1\text{HNMR}$ presentado a continuación.

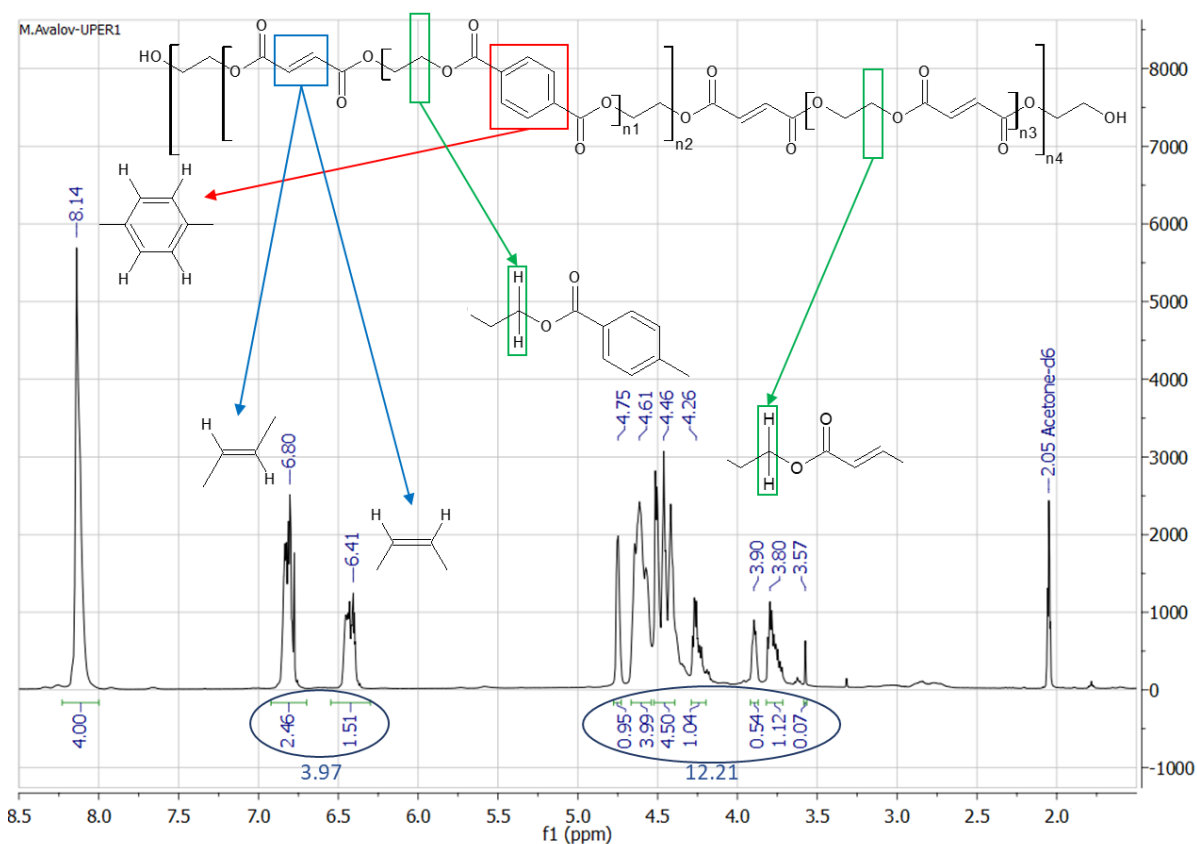


Figura 34: Espectro ¹HNMR de un UPE de formulación PET:EG:AM = 0,5:1:1,1.

La Figura 34 muestra el espectro de un ¹HNMR realizado a un UPE sintetizado a partir de la formulación PET:EG:AM = 0,5:1,0:1,1. Se identifican las estructuras esperadas: a 8,14 ppm los hidrógenos del anillo aromático; a 6,80 ppm y 6,41 ppm los hidrógenos adyacentes a las insaturaciones, donde se identifican los isómeros trans y cis, respectivamente; entre 3,5 ppm y 5 ppm se encuentran las señales asociadas a CH₂, con múltiples picos debido a las diversas estructuras adyacentes con protones que se acoplan y generan desplazamientos diferentes dependiendo de qué tan cerca están los grupos aromáticos o los dobles enlaces, donde los primeros desplazan hacia valores más altos las señales.

Del espectro también es posible cuantificar la proporción entre las señales identificadas, integrando el área bajo los picos. En este caso se utiliza la señal a 8,14 ppm como referencia y se le asigna el valor 4 para simplificar el análisis, pues el anillo aromático posee 4 hidrógenos; por lo tanto, esta señal cuantifica, en proporción, 1 anillo. Luego, las señales correspondientes a los dobles enlaces integran 3,97 y, como cada doble enlace tiene asociados dos hidrógenos, estas señales representan 2 dobles enlaces. Por último, las señales asociadas a CH₂ integran 12,21, indicando 6 grupos CH₂.

Estos valores permiten calcular la proporción PET:EG:AM. Primero, el PET es 1 pues es la única estructura que contribuye con anillos aromáticos; del mismo modo, AM es 2 pues es el único compuesto que incorpora insaturaciones en la estructura. De los 6 grupos CH₂ identificados, 2 forman parte de la unidad repetitiva de PET (ver Figura 3), los 4 CH₂ restantes son aportados por EG; cada EG tiene 2 CH₂ (ver Figura 3) por lo tanto, se tienen 2 EG. En resumen, la proporción PET:EG:AM obtenida a partir del espectro ¹HNMR es 1:2:2 o bien 0,5:1,0:1,0 que comparado con la formulación de la muestra analizada (0,5:1,0:1,1) difiere en la cantidad de AM, lo que indica que el exceso de AM no forma parte de la cadena polimérica y tampoco queda retenido en la mezcla, con lo que se puede inferir que es removido por el flujo de aire seco junto con el agua, al finalizar la policondensación.

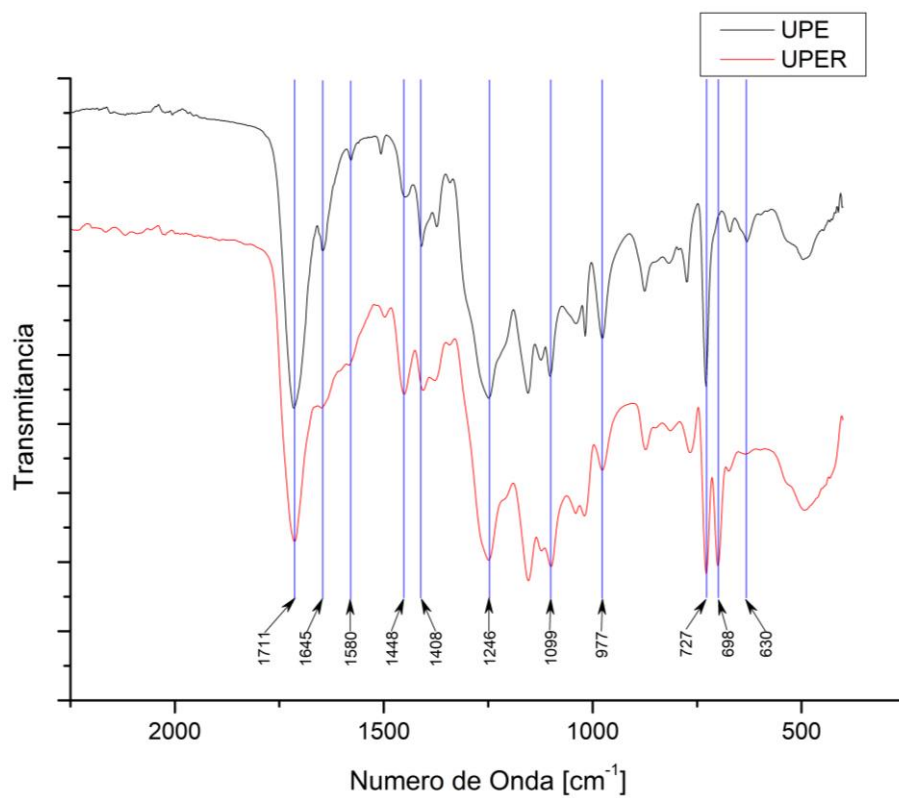
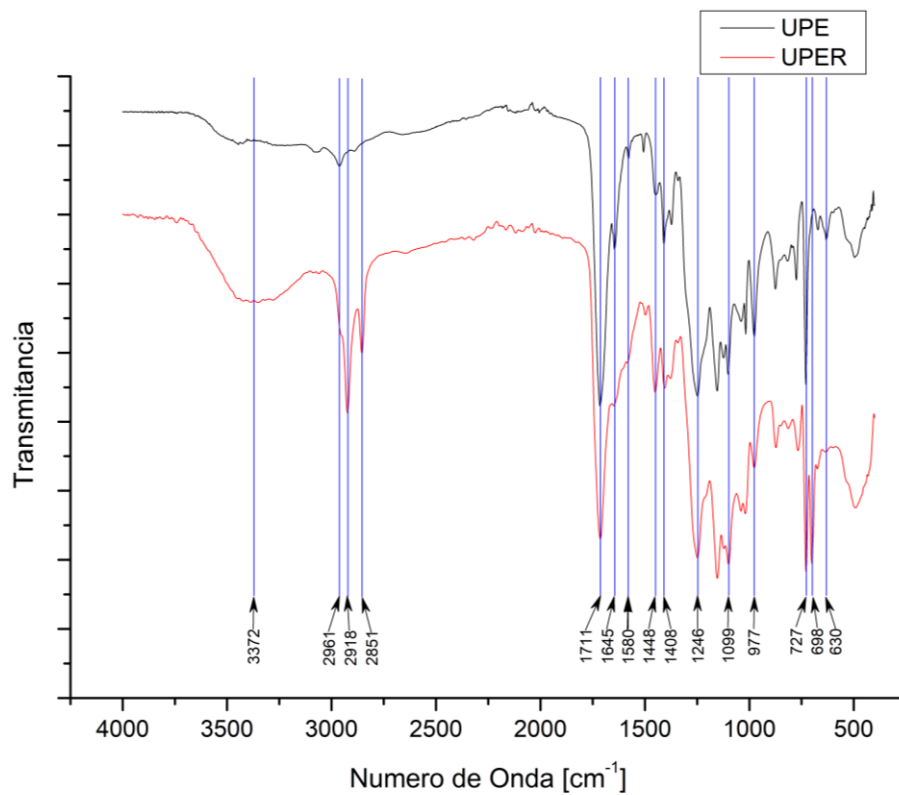


Figura 35: Espectro de infrarrojo (FTIR) del UPE y la UPER, entre 4000 y 400 cm^{-1} (gráfico superior) y aumento del mismo espectro entre 2250 y 400 cm^{-1} (gráfico inferior).

La Figura 35 presenta los resultados de la espectroscopía de infrarrojo realizada al UPE posterior a la síntesis (en negro) y se compara con el espectro de la UPER termoestable, formado por el mismo UPE posterior a la mezcla con estireno y entrecruzamiento químico (en rojo). A 3372 cm^{-1} se presenta una banda típica de vibración del enlace OH, a 1711 cm^{-1} se observa la vibración del enlace C=O del grupo éster, a 1246 cm^{-1} , la vibración del enlace C-O del grupo éster y a 1099 cm^{-1} , la vibración del C-O en $-\text{O}-\text{CH}_2-$. En 1408 cm^{-1} y 727 cm^{-1} se presentan vibraciones C-H aromáticas en estructuras *para*-disustituidas. Los picos a 1645 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} corresponde a vibraciones de enlaces C=C y los picos a 977 cm^{-1} y 630 cm^{-1} son vibraciones de enlaces C-H en alquenos trans y cis, respectivamente [30], [32], [34], [39], [42]. El espectro de la UPER entrecruzada respalda el entrecruzamiento químico del estireno y el UPE mediante enlaces covalentes, el detalle del análisis y comparación de los espectros se presentan al final de la sección 6.2.4 luego de los resultados de elaboración y curado.

Por último, en la espectroscopía de masa realizada al UPE se identifican señales a m/z 4545 y m/z 7336 que corresponden a formas poliméricas de 40 y 65 unidades considerando una composición uniforme entre EG, AM y BHET. Las imágenes de la espectroscopía y los detalles del análisis se encuentran en el Anexo B.

Entre los datos de FTIR y ^1H NMR que confirman la estructura del UPE y los datos de espectroscopía de masa que confirman el peso molecular del polímero obtenido, se ratifican las reacciones propuestas en la Figura 33.

6.2.3 Elaboración de la mezcla UPE+Es

El UPE obtenido mediante la policondensación de los productos de glicólisis de PET, se mezcla con estireno y se homogeneiza mediante agitación mecánica a temperaturas entre $60\text{ }^\circ\text{C}$ y $80\text{ }^\circ\text{C}$, pues el UPE es muy viscoso a temperaturas inferiores. La incorporación completa se logra luego 5 minutos y se continúa agitando por 10 minutos para asegurar homogeneidad. La Tabla 7 muestra las proporciones de estireno utilizadas en base a los UPE sintetizados, donde a todos los UPE se les añade estireno en cantidades de hasta 30 % en peso acorde a los resultados de solubilidad obtenidos previamente (ver sección 6.1.2).

Tabla 7: Formulaciones utilizadas en el estudio de elaboración de las mezclas UPE+Es. La segunda columna indica el porcentaje en masa de estireno respecto a la masa total de resina.

PET:EG:AM:Es	Es
Razón molar	% p/p
0,25:1,0:0,9:0,5	20,8
0,25:1,0:1,0:0,5	20,0
0,25:1,0:1,1:0,5	19,3
0,25:1,0:1,1:1,0	32,3
0,50:1,0:0,9:0,5	17,4
0,50:1,0:0,9:1,0	29,7
0,50:1,0:1,0:0,5	16,9
0,50:1,0:1,0:0,75	23,4
0,50:1,0:1,0:1,0	28,9
0,50:1,0:1,1:0,5	16,4
0,50:1,0:1,1:0,75	22,7
0,50:1,0:1,1:1,0	28,1
0,67:1,0:1,1:1,0	25,8
1,0:1,0:1,0:-	-

Al estireno utilizado, en todas las mezclas, se le agregó 0,04 % p/p de HQ como estabilizante para prevenir el curado prematuro (equivalente a 0,01 % p/p respecto la masa total).

Respecto a las mezclas realizadas y los valores utilizados; se trabaja con razones molares para mantener la notación, aunque en bibliografía se suele reportar el contenido de estireno como porcentaje en masa. Experimentalmente, se observó un límite de solubilidad entre UPE y estireno para todas las mezclas. La máxima cantidad de estireno que permite obtener soluciones homogéneas está en torno al 25 % p/p. Al utilizar cantidades cercanas al 30 % p/p, se observan micelas de estireno que no se dispersan durante el mezclado y al dejar en reposo la mezcla, se agrupan formando una fase no soluble. Esto implica problemas en el proceso de curado e imperfecciones en el producto termoestable, lo que se discutirán en la siguiente sección.

Cabe destacar que con el UPE de formulación PET:EG:AM=1,0:1,0:1,0 no es posible obtener una resina, pues su mezcla con estireno no forma una fase homogénea líquida y viscosa. En su lugar, se obtiene un sólido plástico, de aspecto similar a la plastilina. De forma similar, para la formulación PET:EG:AM=0,67:1,0:1,1 se obtiene una pre-resina muy viscosa que a temperatura ambiente no fluye y sólo fue posible proceder con el curado manteniéndola a una temperatura de aproximadamente 60 °C. Estas dos formulaciones, al no constituir una pre-resina líquida a temperatura ambiente

y por lo tanto imposibilitar el proceso de curado y producción de probetas, son descartadas para el proceso de producción de UPER. Respecto a las demás formulaciones, todas resultan en pre-resinas que posteriormente pueden entrecruzar para formar un material termoestable y sus diferencias serán evaluadas a partir de las propiedades mecánicas obtenidas en los ensayos de tracción.

Las formulaciones descartadas corresponden a UPE sintetizados con productos de glicolisis donde se utilizó una baja cantidad de EG. Previamente, se confirmó que al disminuir la cantidad de EG, aumenta la presencia de oligómeros de PET respecto al monómero BHET y es esta mayor cantidad de oligómeros durante la policondensación pasa a formar parte del UPE. Esto incide en las propiedades del UPER llegando a impedir el comportamiento viscoso esperado.

6.2.4 Curado de la mezcla UPE+Es

El curado de la mezcla UPE+Es se estandariza a partir de las pruebas preliminares. Se utiliza una superficie de vidrio bajo un molde de caucho con las dimensiones que deben tener las probetas para los ensayos de flexión y tracción según las normas ASTM 638 y ASTM 790, respectivamente. En la Figura 36 se muestran los moldes descritos.

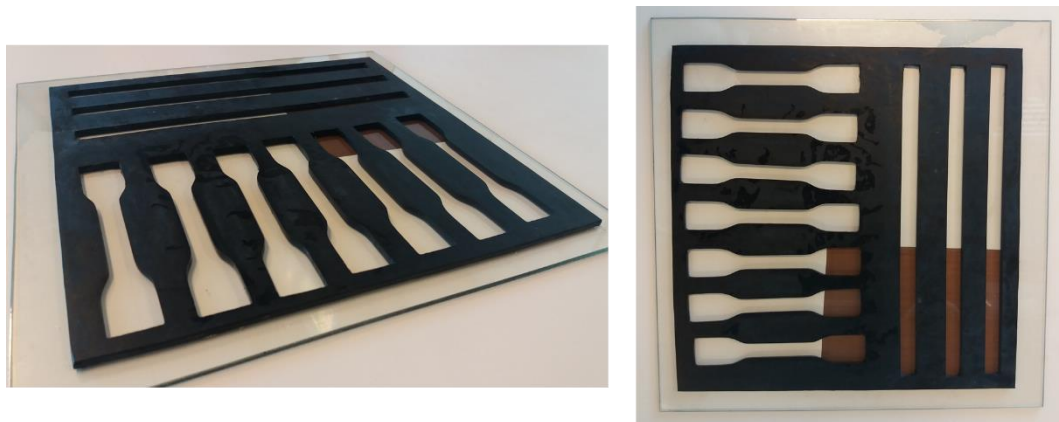


Figura 36: Molde de probetas, según normas ASTM 638 y ASTM 790 para ensayos tracción y flexión, utilizado para el curado de la mezcla UPE+Es.

El protocolo de curado consiste en:

- Se añade 0,15 % p/p de octoato de cobalto (Co) a la mezcla y se agita hasta lograr homogeneidad.
- Se añade 0,45 % p/p de peróxido de metiletilcetona (MEKP) a la mezcla que contiene Co y se agita hasta homogeneizar.
- Inmediatamente y posterior a la adición y mezcla de MEKP, se vierte la mezcla en los moldes (previamente preparados y nivelados).
- El curado se realiza a temperatura ambiente y se deja durante 24 horas, para luego desmoldar las probetas.

Posterior al curado, las probetas se deben preparar para los ensayos. En particular, se deben remover las imperfecciones superficiales. Primero, y en caso de ser necesario, se lavan con acetona para remover residuos superficiales; y segundo, se lijan para obtener superficies lisas y parejas. Las imperfecciones corresponden generalmente a burbujas y partículas presentes en la estructura de la probeta, las que producen resultados irregulares en los ensayos.

La Figura 37 muestra la reacción química de entrecruzamiento del UPE con estireno (Es), donde se observa que los enlaces dobles se abren para formar enlaces covalentes simples y formar una reticulado tridimensional.

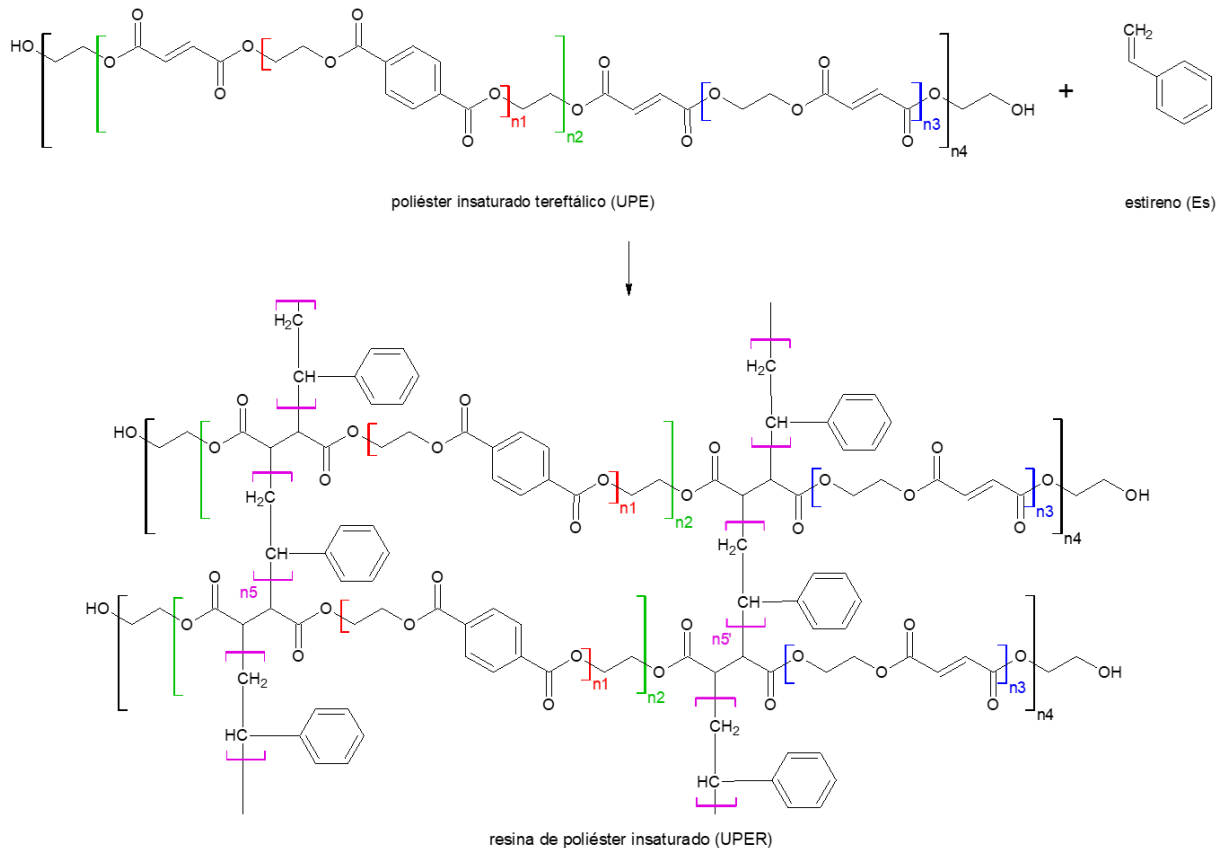


Figura 37: Esquema del entrecruzamiento químico considerando los reactivos presentes y el producto propuesto. n1: BHET u oligómero de PET. n2: producto de reacción entre anhídrido maleico (AM) y BHET (u oligómero de PET). n3: producto de reacción entre anhídrido maleico (AM) y etilenglicol (EG). n5: segmento de estireno, puede participar más de una molécula en el entrecruzamiento.

La modificación en la estructura química y el cambio en los enlaces existentes se confirma mediante los espectros de infrarrojo mostrados en la Figura 35 y que se analiza y discute en detalle a continuación.

El espectro de la UPER muestra, en general, los mismos picos que el UPE, lo que se esperaba considerando que la estructura principal del poliéster se mantiene durante el entrecruzamiento químico. En particular, la señal a 1711 cm^{-1} se utiliza para normalizar la intensidad entre los espectros, pues los

grupos éster no deberían presentar ninguna modificación [32]. Cambios relevantes se observan en 2961 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} y 2851 cm^{-1} , picos correspondientes a vibraciones de enlaces C-H en carbonos con hibridación sp^3 los que aumentan cuando se abren los enlaces dobles en el entrecruzamiento, tanto del poliéster como del estireno. También se observa una disminución de los picos a 1645 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 977 cm^{-1} y 630 cm^{-1} asociados a enlaces C=C, acorde a lo esperado debido al entrecruzamiento [30], [32], [34], [39], [42]. Finalmente, se observa un pico intenso a 698 cm^{-1} que corresponde a vibraciones C-H aromáticas en anillos monosustituídos, lo que confirma la inclusión del estireno en el reticulado polimérico, además del aumento en la intensidad del pico a 1448 cm^{-1} que se asocia a la formación de poliestireno [42].

6.3 Caracterización de la UPER

6.3.1 Ensayos de tracción y propiedades mecánicas

Se realizan pruebas de tracción a los diferentes UPER para analizar comparativamente sus módulos de elasticidad (o módulo de Young), carga máxima a la rotura y elongación máxima a la rotura. Además de los análisis comparativos entre las UPER sintetizadas, se utiliza una resina de poliéster ortoftálico comercial como referencia de las propiedades mecánicas que se espera obtener.

Esta resina comercial corresponde al tipo de producto más utilizado a nivel industrial. A pesar de que resinas de naturaleza isoftálica o tereftálica poseen mejores características, el mayor costo de estas últimas genera que se utilicen para aplicaciones específicas donde se requieran por su mejor resistencia química y no solo por las mejores propiedades mecánicas. Respecto a las resinas elaboradas a partir de residuos PET, se espera competir con el segmento más masivo del mercado, que actualmente está dominado por las resinas de poliéster ortoftálicas.

La Figura 38 corresponde a una serie típica de probetas antes y después de realizar los ensayos. Se observa la ruptura característica de materiales frágiles que no presentan deformación plástica. La Figura 39 muestra dos curvas de tracción-deformación representativas obtenidas en los ensayos de las probetas, donde se ve una zona de deformación elástica y luego la ruptura que ocurre antes de que se presente una zona de deformación plástica. En estas curvas, la pendiente de la parte lineal corresponde al valor del módulo de elasticidad y el último punto corresponde a la ruptura del material y se utiliza para determinar la tensión y elongación de rotura.

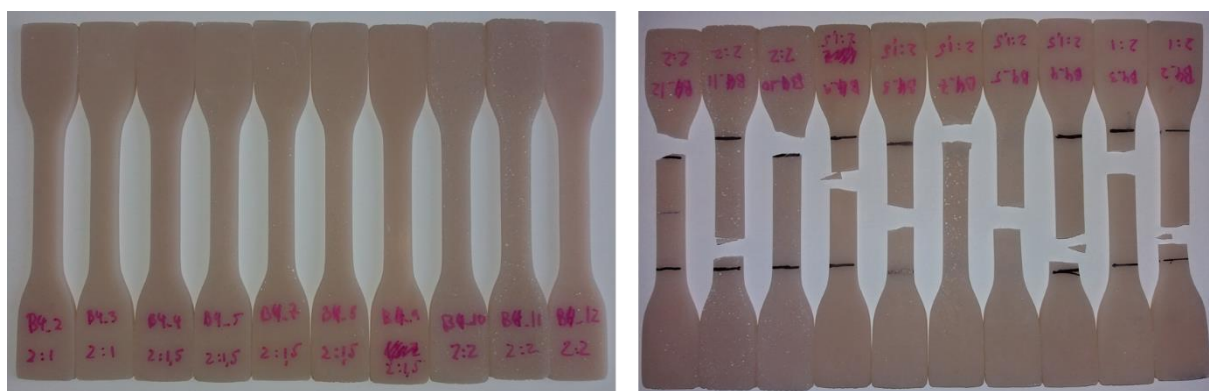


Figura 38: Probetas de UPER listas para ensayos de tracción (izquierda). Probetas de UPER después de ser ensayadas (derecha).

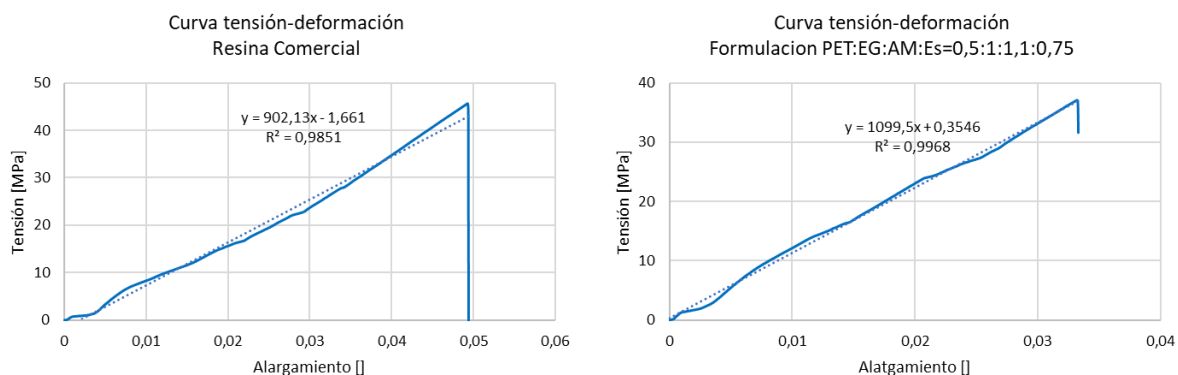


Figura 39: Curvas de tensión-deformación típicas obtenidas al realizar los ensayos de tracción a las resinas termoestables estudiadas.

Los resultados se agrupan según las variables estudiadas para comparar de forma independiente el efecto de: la concentración de EG (relación PET:EG), la concentración de AM, la concentración de Es y el tiempo de reacción en la policondensación.

Las Figura 40, Figura 41 y Figura 42 resumen los resultados agrupando las formulaciones según la proporción molar de EG:AM:Es para visualizar el efecto de la cantidad de PET. Se observa que, para 4 formulaciones diferentes, al aumentar la cantidad de PET: aumenta el valor del módulo de elasticidad, disminuye la elongación de rotura y aumenta la tensión de rotura. Es decir, el aumento de grupos tereftalato en la estructura de la UPER origina un material más frágil (se deforma menos) y más resistente (mayor tensión de rotura). Cabe notar que para la formulación EG:AM:Es=1,0:1,1:1,0, al aumentar la cantidad de PET se observa una disminución en la tensión máxima, esto se debe a imperfecciones en la probeta, condición que se discutirá en la siguiente sección.

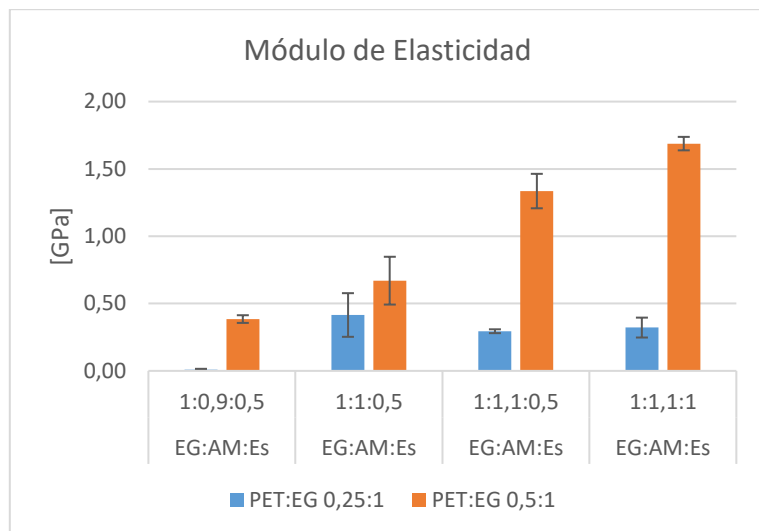


Figura 40: Comparación del módulo de elasticidad al variar la cantidad de PET (PET:EG) en UPERs de diferentes formulaciones (EG:AM:Es).

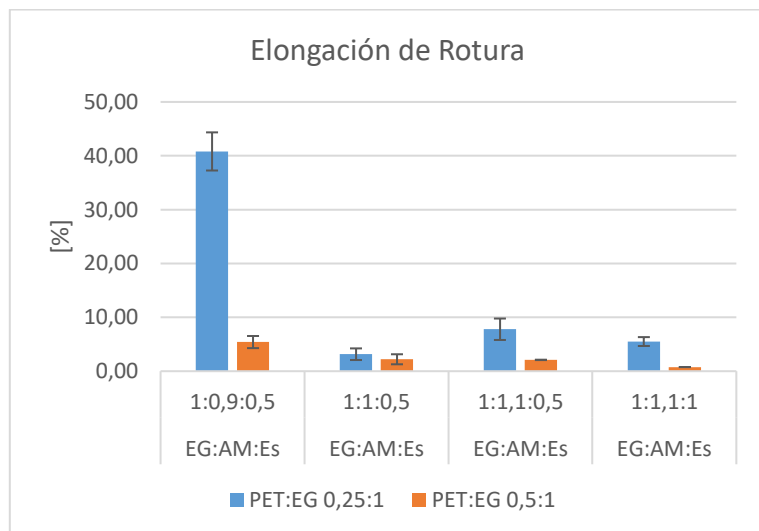


Figura 41: Comparación de la elongación de rotura al variar la cantidad de PET (PET:EG) en UPERs de diferentes formulaciones (EG:AM:Es).

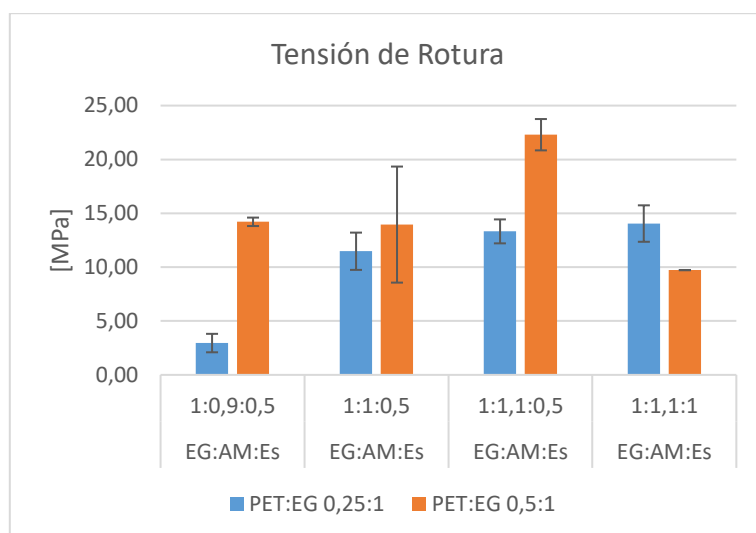


Figura 42: Comparación de la tensión de rotura al variar la cantidad de PET (PET:EG) en UPERs de diferentes formulaciones (EG:AM:Es).

Las Figura 43, Figura 44, Figura 45 resumen los resultados agrupando las formulaciones según la proporción molar de PET:EG:Es para visualizar el efecto de la cantidad de AM. Para 3 formulaciones diferentes, no es posible observar una tendencia evidente, aunque se identifica formulaciones que destacan por sobre las demás. Para el módulo de elasticidad se puede apreciar un aumento de su valor al aumentar la cantidad de AM, al menos al comparar entre las proporciones 0,9 y 1,1; del mismo modo ocurre con la elongación de rotura, la que disminuye al aumentar el AM (comparando 0,9 versus 1,1). Sin embargo, los datos de tensión de rotura no muestran la misma tendencia en todas las formulaciones estudiadas. Para las dos primeras formulaciones se ve un aumento de resistencia y para la tercera formulación se observa una disminución en la resistencia (valor de tensión alcanzado). Esta última disminución se puede asociar a problemas de homogenización del estireno, efecto que se discute en el siguiente párrafo. Omitiendo este último efecto en la tensión de rotura, se destaca una mejora de las propiedades mecánicas con el aumento del contenido de AM.

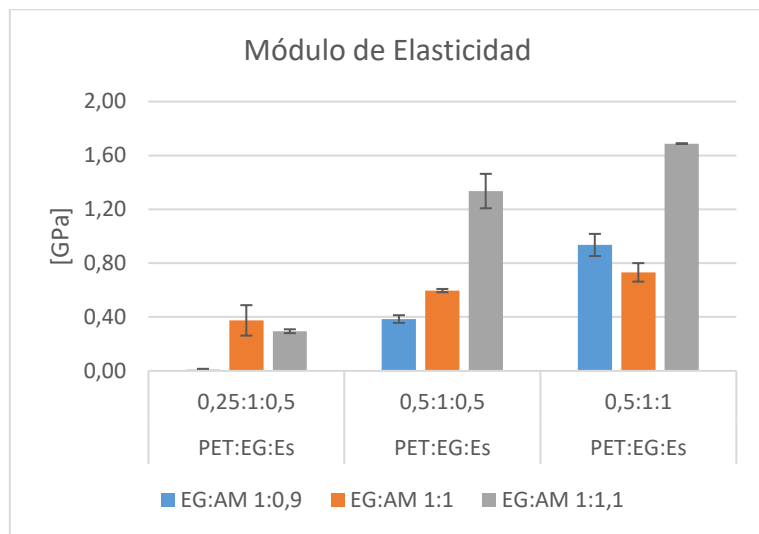


Figura 43: Comparación del módulo de elasticidad al variar la cantidad de AM (EG:AM) en UPERs de diferentes formulaciones (PET:EG:Es).

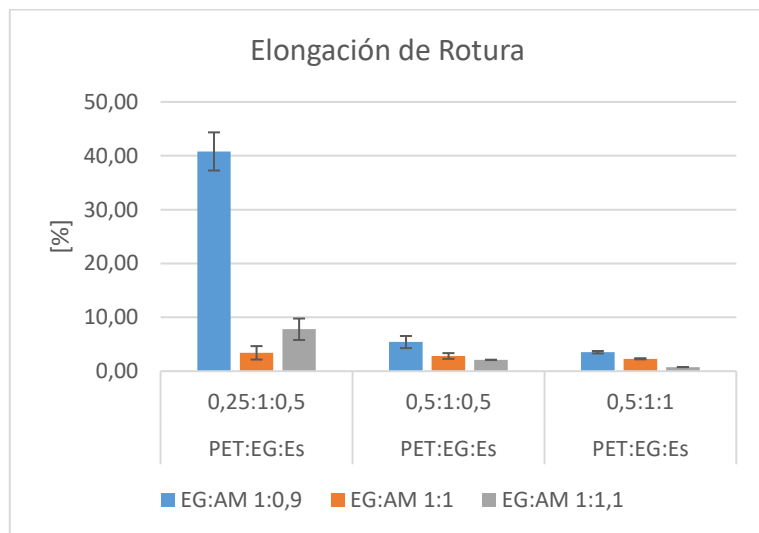


Figura 44: Comparación de la elongación de rotura al variar la cantidad de AM (EG:AM) en UPERs de diferentes formulaciones (PET:EG:Es).

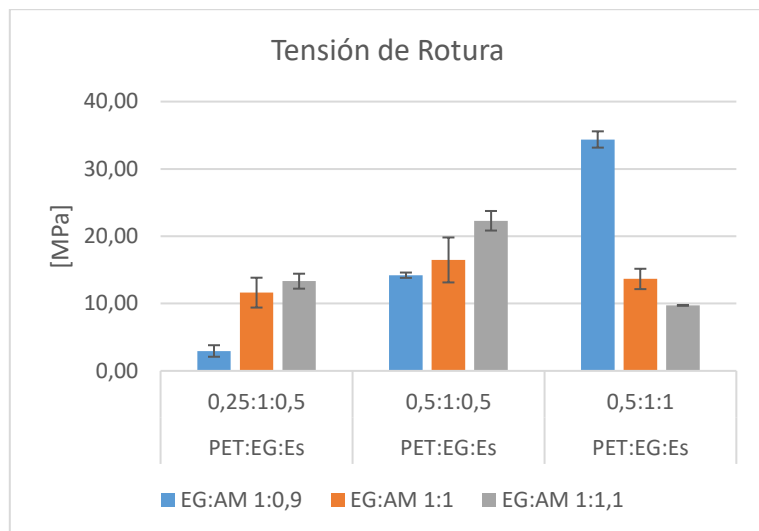


Figura 45: Comparación de la tensión de rotura al variar la cantidad de AM (EG:AM) en UPERs de diferentes formulaciones (PET:EG:Es).

Las Figura 46, Figura 47 y Figura 48 resumen los resultados agrupando las formulaciones según la proporción molar de PET:EG:AM para visualizar el efecto de la cantidad de Es. Para 5 formulaciones diferentes, se observa que al aumentar la cantidad de Es aumenta el valor del módulo de elasticidad y disminuye la elongación de rotura, sin embargo, la tendencia sobre la tensión de rotura no es significativa. Esto último se atribuye a la presencia de imperfecciones en las probetas que generan un fallo anticipado. Este efecto se observa en la mayoría de las probetas de formulación EG:Es=1,0:1,0, pues en estas UPER no se logra homogeneizar el UPE con el estireno (exceso de Es), el cual forma micelas que generan burbujas en la resina, o bien, se produce un homopolimerización de estireno dentro de la matriz de la resina.

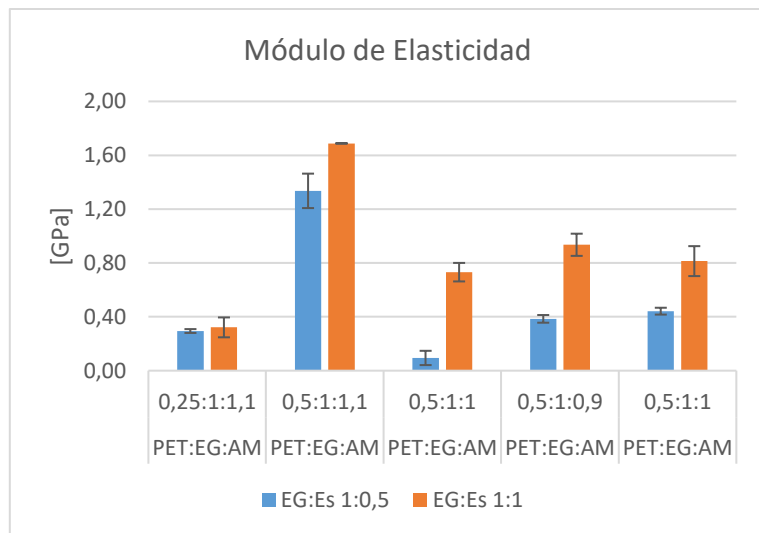


Figura 46: Comparación del módulo de elasticidad al variar la cantidad de Es (EG:Es) en UPERs de diferentes formulaciones (PET:EG:AM).

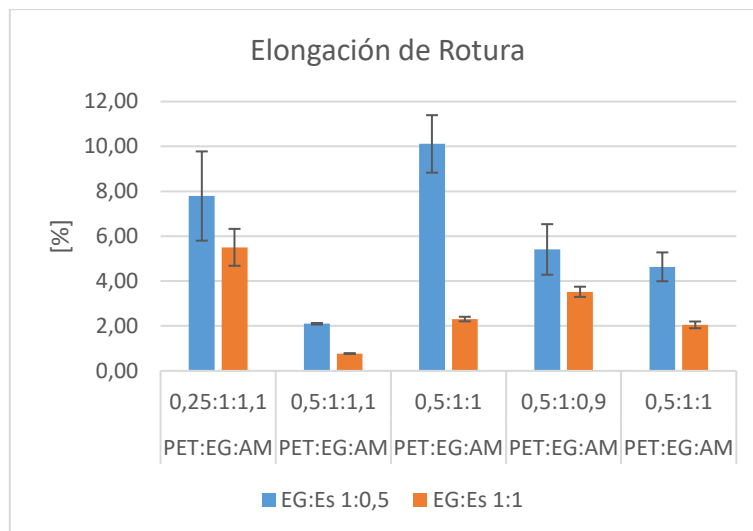


Figura 47: Comparación de la elongación de rotura al variar la cantidad de Es (EG:Es) en UPERs de diferentes formulaciones (PET:EG:AM).

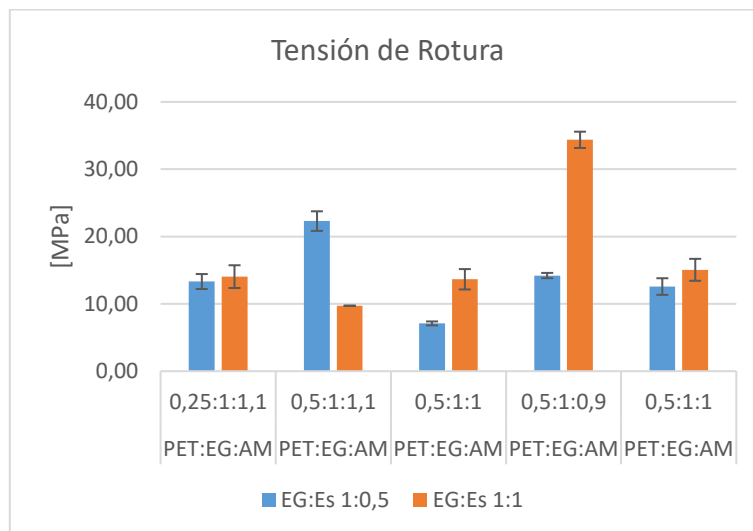


Figura 48: Comparación de la tensión de rotura al variar la cantidad de Es (EG:Es) en UPERs de diferentes formulaciones (PET:EG:AM).

Finalmente, las Figura 49, Figura 50 y Figura 51 resumen los resultados para dos formulaciones en las que se modifica el tiempo de reacción de la policondensación (síntesis de UPE). Se observa que al duplicar el tiempo de reacción: aumenta el valor del módulo de elasticidad, disminuye la elongación de rotura y aumenta la tensión de rotura, aunque para la formulación con mayor contenido de estireno estos cambios no son significativos.

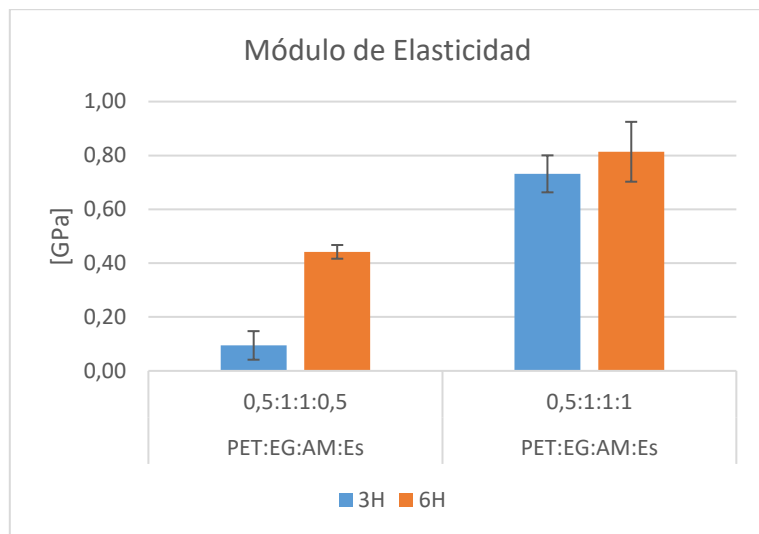


Figura 49: Comparación del módulo de elasticidad al variar el tiempo de reacción de la policondensación (de 3 a 6 horas) en dos formulaciones de UPER.

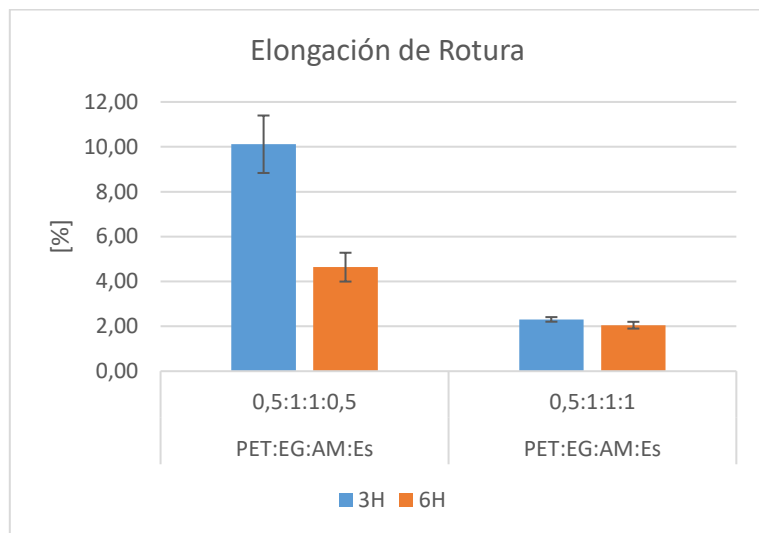


Figura 50: Comparación de la elongación de rotura al variar el tiempo de reacción de la policondensación (de 3 a 6 horas) en dos formulaciones de UPER.

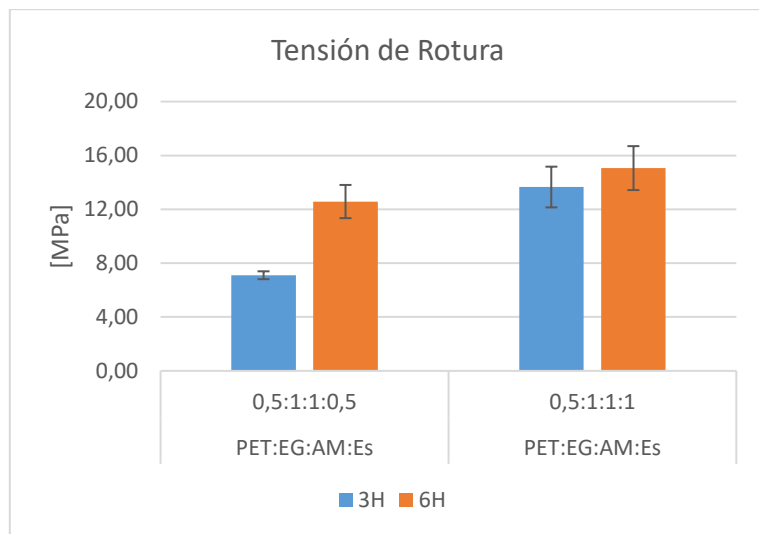


Figura 51: Comparación de la tensión de rotura al variar el tiempo de reacción de la policondensación (de 3 a 6 horas) en dos formulaciones de UPER.

Además de estudiar el efecto de las concentraciones y condiciones de operación, se realizan ensayos a una resina de poliéster comercial, para utilizar como referencia de valor esperado. Las Figura 52, Figura 53 y Figura 54 resumen las propiedades de todas las formulaciones estudiadas junto a la resina comercial y en las Figura 55, Figura 56 y Figura 57 se comparan las propiedades de la resina comercial con las dos formulaciones de propiedades más similares, que corresponde las UPER con mayor potencial de desarrollo y aplicaciones. Cabe notar que, tanto en módulo de elasticidad como en la elongación de rotura, entre 7 y 10 formulaciones presentan valores similares, pero en cuanto a la tensión de rotura sólo 2 formulaciones alcanzan valores cercanos con un 20 % inferior a la tensión de rotura de la resina comercial. Las demás formulaciones presentan tensiones de rotura 60 % inferiores a la tensión de rotura de la resina comercial.

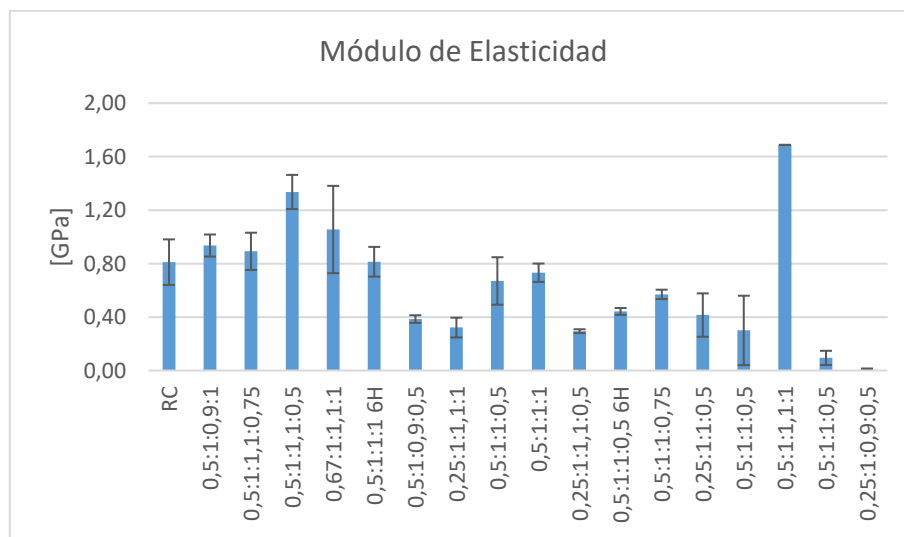


Figura 52: Comparación del módulo de elasticidad de todas las UPER y la resina comercial (RC) utilizada como referencia.

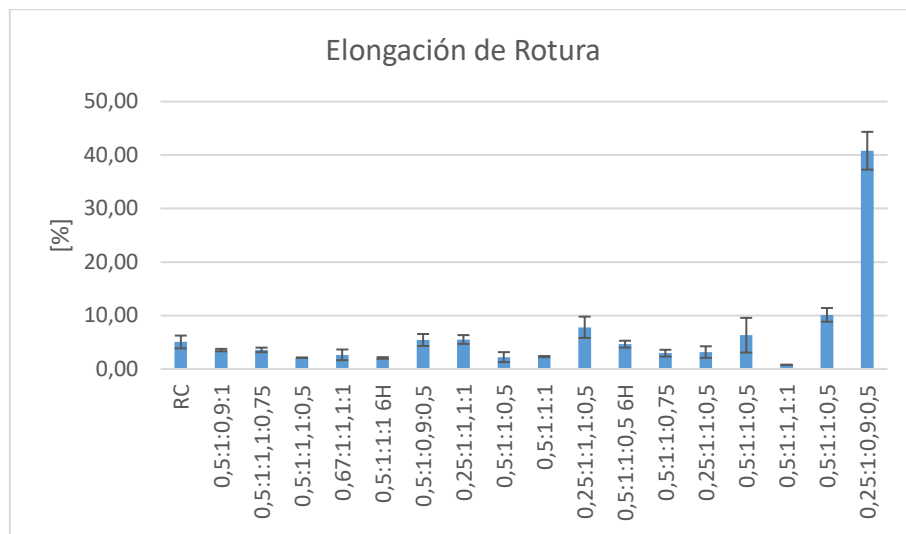


Figura 53: Comparación de la elongación de rotura de todas las UPER y la resina comercial (RC) utilizada como referencia.

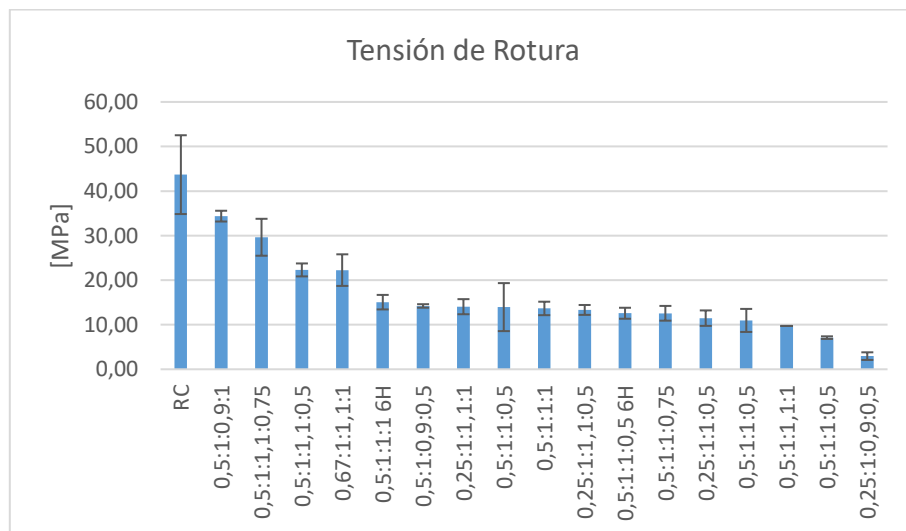


Figura 54: Comparación de la tensión de rotura de todas las UPER y la resina comercial (RC) utilizada como referencia.

Otro factor relevante de notar es que las dos formulaciones con mejores propiedades mecánicas (más cercanas a la resina comercial) presentan, no corresponden a una formulación similar: aunque ambas tienen la misma relación PET:EG. Las proporciones de AM:Es para un caso son 1,1:0,75 y para el otro caso 0,9:1,0. En la siguiente sección se discuten, analizan y explican los resultados y las tendencias observadas.

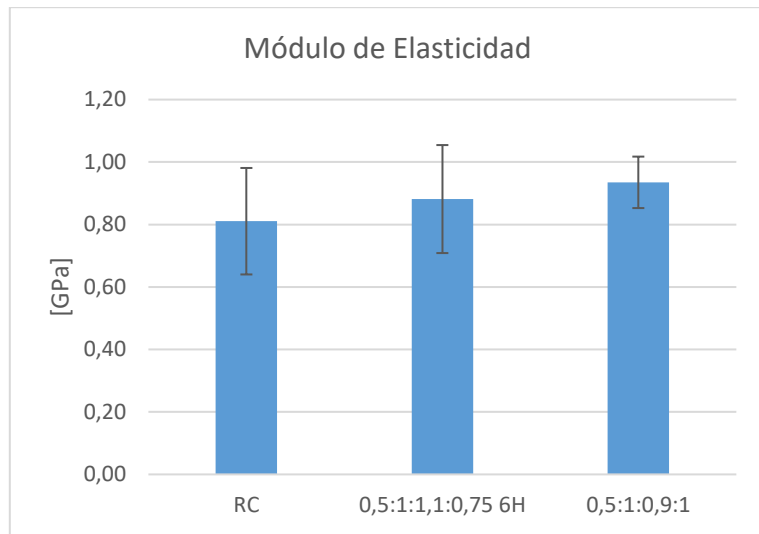


Figura 55: Comparación de módulo de elasticidad de resina comercial (RC) y mejores UPERs.

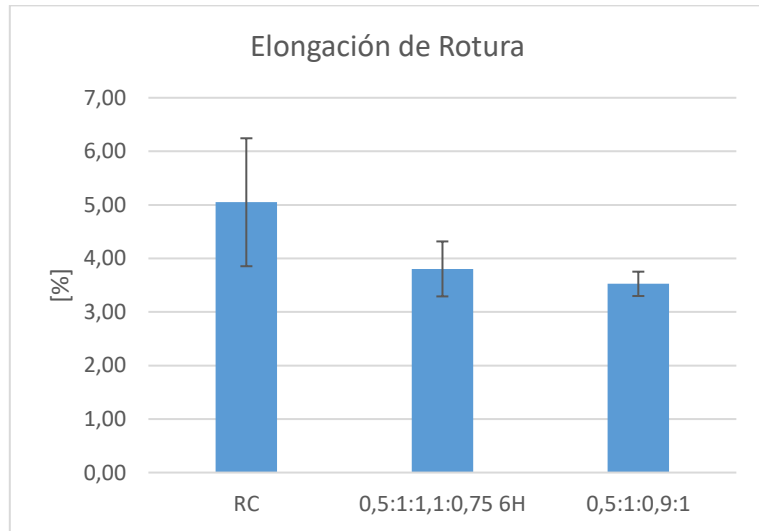


Figura 56: Comparación de la elongación de rotura de resina comercial (RC) y mejores UPERs.

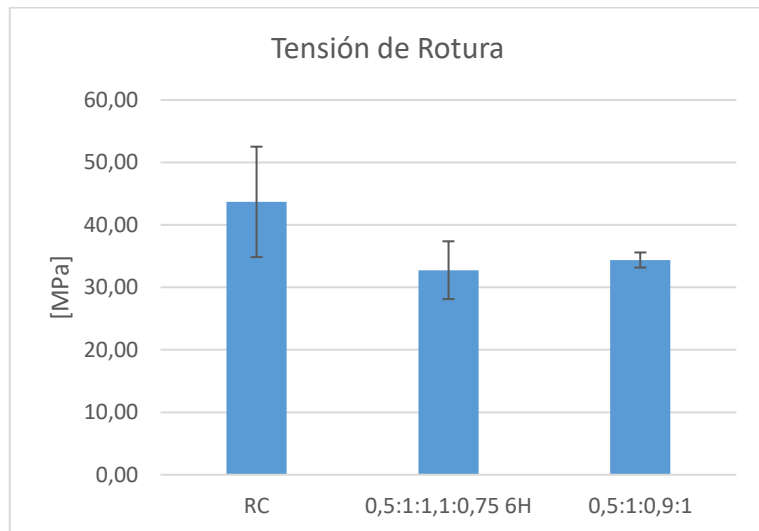


Figura 57: Comparación de la tensión de rotura de resina comercial (RC) y mejores UPERs.

6.3.2 Análisis de resultados de propiedades mecánicas

Es claro que la modificación en la cantidad de PET, etilenglicol, anhídrido maleico y estireno modifican las propiedades mecánicas de las UPERs sintetizadas. Sin embargo, los resultados no muestran tendencias evidentes respecto al efecto de cada una de las variables por separado. En el análisis que se presenta a continuación, se hablará de un "mejor UPER" o "mejores propiedades" para referirse a un mayor módulo de elasticidad, menor elongación de rotura y mayor tensión de rotura, en base a las propiedades que se busca alcanzar, es decir, valores similares a los que presenta la resina comercial.

La cantidad de PET es quizá la variable cuyo efecto es más evidente. En cuanto a las propiedades mecánicas se ve una mejora al aumentar la cantidad de PET (respecto al EG y, en consecuencia, respecto a la masa de resina). Esta se limita hasta una razón molar PET:EG de 0,5:1,0 pues para valores mayores se obtiene una mezcla UPE+Es muy viscosa (para el caso PET:EG=0,67:1,0) que a temperatura ambiente tiene un comportamiento más cercano a un sólido que a un líquido (para el caso PET:EG=1,0:1,0 no fue posible elaborar la resina). Esto último se atribuye a que al disminuir la cantidad de EG o bien, aumentar la cantidad de PET en la glicólisis, la producción de BHET disminuye, por lo que aumenta la presencia de oligómeros de PET que interfieren en la formación del poliéster deseado.

Respecto a las cantidades de AM y Es, en general se obtienen mejores propiedades al aumentar la cantidad de estos compuestos, aunque se observa en diversas formulaciones el efecto contrario. La disminución en las propiedades se da en UPERs que, debido a diferentes factores presentan imperfecciones (burbujas o impurezas sólidas que implican discontinuidades en su estructura). Esto se observa al analizar las probetas. En algunos casos durante el lijado se aprecia la presencia de burbujas o después de realizar los ensayos, al analizar la zona de ruptura, se observa que existió una burbuja o impureza que actuó como núcleo de fractura.

En las imágenes (a), (b), (c) y (d) de la Figura 58 se muestran imágenes de microscopía de la superficie de ruptura en probetas de resina comercial (a y b) y de resina sintetizada (c y d) donde la falla ocurre en puntos donde se presentaba una burbuja, y se observa la propagación radial del fallo. En las imágenes (e), (f), (g) y (h) se muestra la superficie de ruptura en probetas con mayor cantidad de imperfección y se aprecia que en estos casos las burbujas no son estructuras huecas, pues se observan estructuras fibrilares que surgen o nacen de ellas. En las imágenes (i), (j), (k) y (l), que son tomadas perpendiculares a la zona de ruptura, se observan los filamentos o estructuras fibrilares que surgen de las burbujas. Considerando que se observan micelas de estireno en las mezclas UPE+Es cuando hay dificultades en la homogenización, se propone que estas burbujas corresponden a poliestireno

expandido o plastificado (al interactuar con las estructuras insaturadas del UPE o monómeros residuales) producido por homopolimerización de estireno que no se integra a la matriz del UPER, generando impurezas que debilitan la resina y que, en las zonas de fractura, se estira generando las estructuras fibrilares observadas.

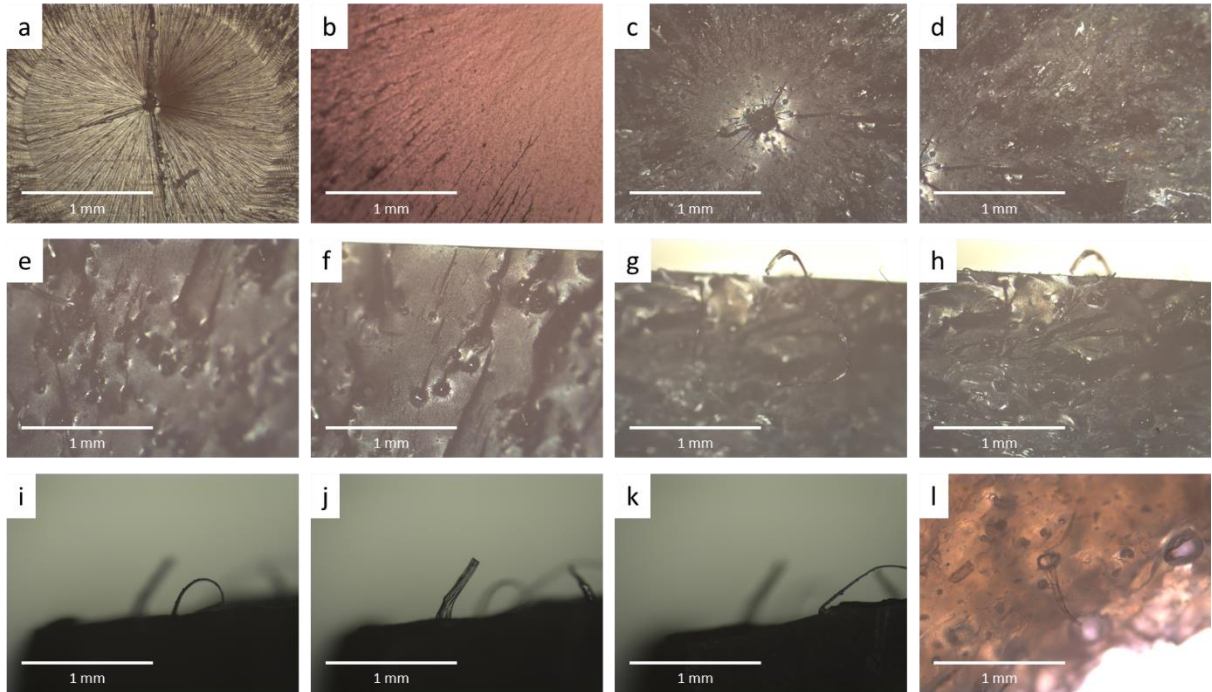


Figura 58: Imágenes de microscopía en la zona de fractura de las probetas posterior a los ensayos de tracción.

Tanto las burbujas como las micelas de poliestireno se deben principalmente a dos razones; la homogenización y solubilidad del UPE que produce micelas de estireno, problema que se presenta al superar la cantidad máxima de estireno que puede ser incorporado por el UPE; y una alta viscosidad que implica retención de burbujas por parte de la resina durante el entrecruzamiento. Esto último se produce cuando no se agrega la suficiente cantidad de estireno que diluye y disminuye la viscosidad de la mezcla. Es decir, existe una cantidad óptima de estireno.

Por otro lado, poniendo ahora el foco en las probetas que presentaron buenas propiedades mecánicas, tienen cantidades diferentes de estireno (23 % y 30 % en peso) y están en proporción inversa respecto a las cantidades de AM (31 % y 25 % en peso), es decir, AM:Es de 1,1:0,75 versus 0,9:1,0. Es importante recordar que las formulaciones AM:Es=1,1:1,0 y AM:Es=0,9:0,75 resultan con peores propiedades mecánicas, es decir, el aumento o disminución de ambas variables en conjunto no mejora las propiedades de la UPER. Es posible explicar este comportamiento al analizar la UPER desde el punto de vista de la red tridimensional de enlaces covalentes que se desea producir.

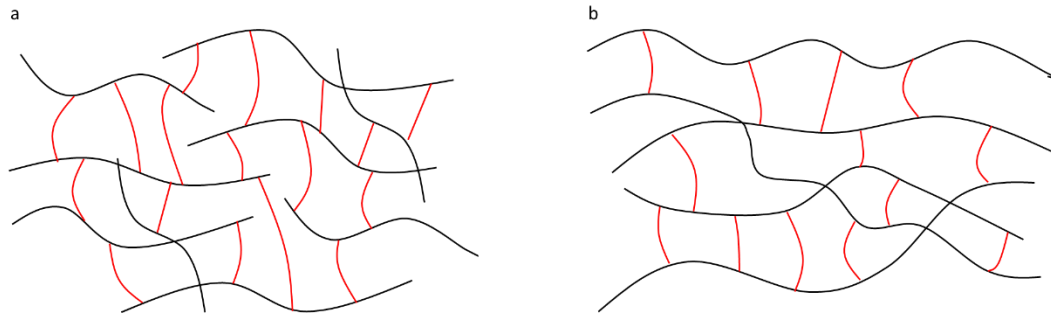


Figura 59: Dos esquemas de la red tridimensional de la UPER, en negro se representa el UPE y en rojo el estireno. (a) Reticulado formado con cadenas cortas de UPE. (b) Reticulado formado con cadenas largas de UPE.

La Figura 59 esquematiza dos posibilidades de UPERs, ambas son redes covalentes rígidas que no presentarían diferencias, pero se hace la distinción en la composición de las UPERs previo al entrecruzamiento [63]–[65]. Para el caso de la Figura 59a, la red se constituye a partir de cadenas de UPE (en color negro) de bajo peso molecular y se logra el entrecruzamiento mediante el estireno (en color rojo). Para el caso de la Figura 59b, la red se constituye a partir de cadenas de UPE (en color negro) más largas y se requiere de una menor cantidad de estireno (en color rojo) para enlazar las cadenas y formar el material termoestable.

Además, en un UPE de bajo peso molecular existen menos barreras físicas al momento de realizar la mezcla con estireno, por el contrario, al tener cadenas más largas se dificulta la “separación” entre ellas y por lo tanto se dificulta la incorporación y homogenización del estireno con el UPE. Esto implica que un aumento de estireno en UPE de alto peso molecular no mejora el entrecruzamiento debido a que no logra difundir y en su lugar produce discontinuidades en la estructura [66].

6.3.3 Ensayos de flexión

Se realizan ensayos de flexión para comparar los resultados de la resina comercial con la UPER de formulación PET:EG:Es=0,5:1:1,1:0,75. Las Figura 60, Figura 61 y Figura 62 muestran los valores obtenidos de módulo de flexión, tensión de rotura y flexión de rotura. La UPER sintetizada presenta un módulo de flexión 28 % menor que la resina comercial, es decir, es más flexible. Además, tanto la flexión de rotura como la tensión de rotura son un 55 % menor, implicando que también es una resina más frágil frente a esfuerzos de flexión.

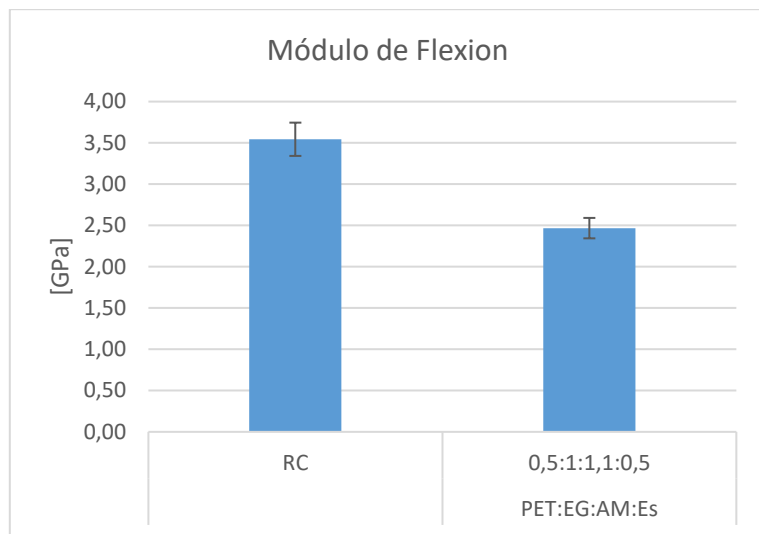


Figura 60: Comparación del módulo de flexión entre una resina comercial (RC) y la mejor UPER sintetizada.

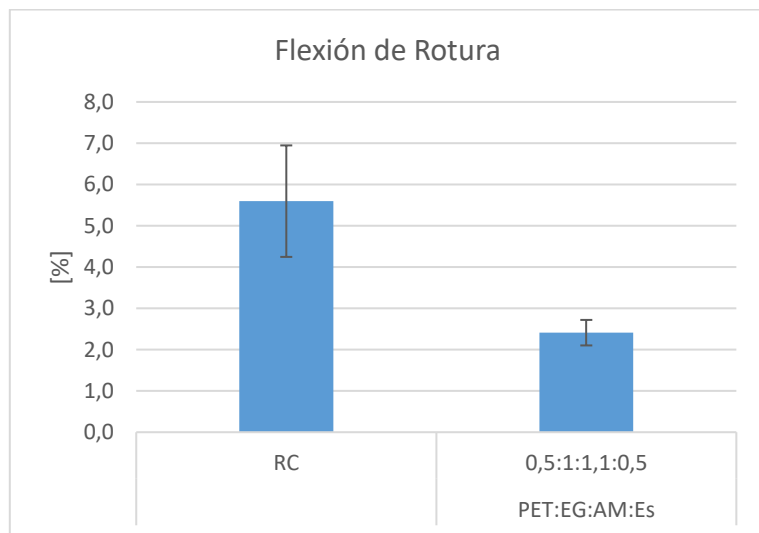


Figura 61: Comparación de la flexión de rotura entre una resina comercial (RC) y la mejor UPER sintetizada.

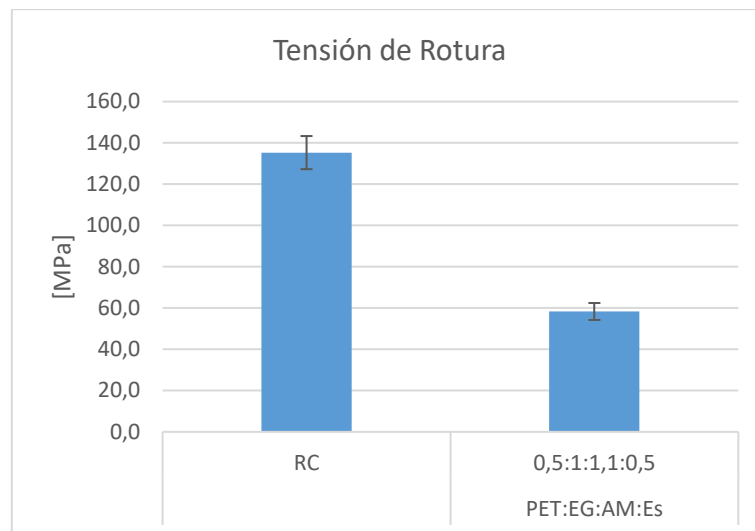


Figura 62: Comparación de la tensión de rotura entre una resina comercial (RC) y la mejor UPER sintetizada.

6.3.4 Estabilidad térmica

La Figura 63 muestra los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) realizado a 3 formulaciones de UPERs y a la resina comercial. Las 3 formulaciones escogidas corresponden a: una resina flexible y valor de módulo de elasticidad bajo (en rojo), una resina frágil con alto contenido de estireno (considerando los valores estudiados) (en verde) y la resina que mejores propiedades mecánicas presenta (en azul). En la Figura 64 se presenta la derivada de las curvas termogravimétricas (DTG). Esto permite identificar y cuantificar los tramos de temperatura en los que ocurre degradación, la existencia de diferentes etapas y la temperatura en la que la velocidad de degradación es máxima.

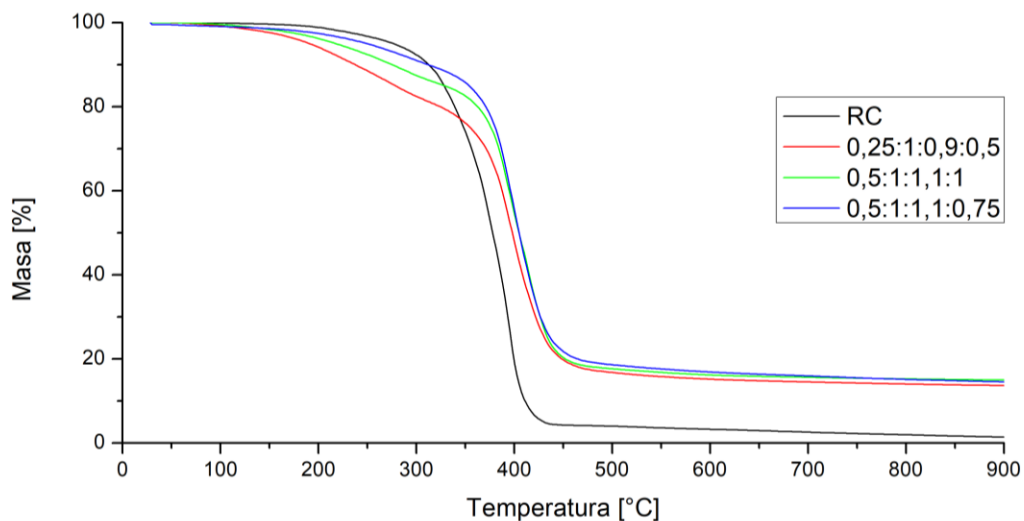


Figura 63: Análisis termogravimétrico (TGA) de resinas curadas. Se comparan 3 formulaciones de UPER y la resina comercial (RC). Las leyendas corresponden a la formulación en razón molar PET:EG:AM:Es.

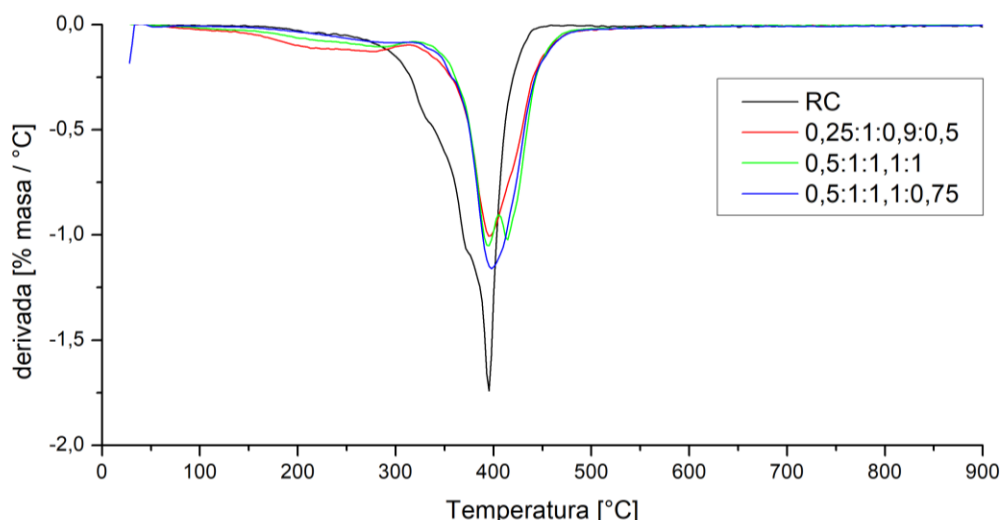


Figura 64: Derivada de la curva termogravimétrica (DTG). Se comparan 3 formulaciones de UPER y la resina comercial (RC). Las leyendas corresponden a la formulación en razón molar PET:EG:AM:Es.

Se identifican 3 características relevantes en los gráficos; las resinas sintetizadas presentan una leve pérdida de masa entre 100 °C y 315 °C; las resinas sintetizadas presentan una masa residual significativa; y todas las resinas presentan una temperatura similar de máxima velocidad de degradación. La Tabla 8 resume los valores asociados a estas observaciones.

Tabla 8: Temperaturas y porcentajes de masa degradada y residual en las etapas identificadas a partir del análisis TGA.

Muestra	Degradación entre 0 °C y 315 °C (%)	Degradación entre 315 °C y 900 °C (%)	Temperatura de máxima velocidad de degradación (°C)	Masa residual (%)
RC	10,8	87,8	395,5	1,6
0,25:1:0,9:0,5	18,6	67,7	395,1	13,6
0,5:1:1,1:1,0	14,1	70,9	395,5	15,0
0,5:1:1,1:0,75	10,3	75,1	397,8	14,5

RC: resina comercial. Formulaciones en razón molar PET:EG:AM:Es.

La pérdida de masa observada entre 0 °C y 315 °C se asocia a la volatilización de reactivos residuales (monómeros) presentes en la matriz polimérica, principalmente a; etilenglicol, que tiene una temperatura de ebullición de 198 °C; anhídrido maleico, cuya temperatura de ebullición es 202 °C; ácido cis-butanodioico y ácido trans-butanodioico (productos de la reacción entre anhídrido maleico y agua durante la policondensación) cuyas temperaturas de ebullición son 135 °C y 275 °C, respectivamente; y estireno, cuya temperatura de ebullición es 145 °C.

Cabe notar que tanto la resina comercial como la resina con mejores propiedades mecánicas tienen disminuciones del orden del 10 % en masa entre los 0 °C y 315 °C, en cambio las resinas con peores propiedades mecánicas tienen disminuciones de masa mayores, lo que podría indicar una menor incorporación de monómero en la matriz polimérica. Esto último es congruente con la formación de un reticulado más débil o de propiedades mecánicas inferiores.

La temperatura a la que ocurre la máxima degradación es muy similar para las 4 resinas y corresponde a la etapa principal de descomposición. Diversos estudios han concluido que la degradación primaria en poliésteres y en resinas de poliéster ocurre con la ruptura de enlaces C-O adyacentes a los grupos éster mediante un proceso iónico de transferencia del hidrogeno β -CH₂ [67]–[69]. Por lo tanto, que tanto la resina comercial como las resinas sintetizadas presenten la misma temperatura de máxima degradación, corrobora que el retículo está constituido por enlaces covalentes entre cadenas de poliésteres que caracterizan la estabilidad térmica de las resinas. Las cadenas de estireno u oligómeros de estireno se degradan térmicamente por rupturas de los enlaces C-C, relativamente débiles, adyacentes al poliéster [68], [69].

Respecto a la masa residual obtenida, diversos autores han reportado los mecanismos de degradación donde en general se producen compuestos volátiles. En particular, para resinas de poliéster ortoftálicas, posterior a la ruptura de los enlaces C-O se produce ácido ftálico, compuesto que por deshidratación forma anhídrido ftálico y se volatiliza (esquema Figura 65) [68]–[70]. Por otro lado, se reporta el fenómeno de intumescencia, donde compuestos esterificados ricos en carbono se descomponen vía deshidratación y/o descarboxilación, resultando en la formación de un residuo de carbón inorgánico [71]–[74]. Esto último ocurre en resinas de poliéster tereftálicas donde, posterior a la ruptura de los enlaces C-O, se produce ácido tereftálico compuesto que no tiene temperatura de ebullición y a altas temperaturas se degrada vía deshidratación y/o descarboxilación, con lo que se obtiene un residuo de carbón inorgánico (esquema Figura 66). Estudios de estabilidad térmica del PET también muestran la obtención de un residuo al realizar TGAs [75]. En resumen, la diferencia entre los residuos de la resina comercial versus las resinas sintetizadas se debe a que: la resina comercial es de tipo ortoftálica, cuya descomposición térmica produce anhídrido ftálico que se volatiliza, y las resinas sintetizadas tienen grupos aromáticos *para*-sustituídos (grupo tereftalato) que se descompone vía deshidratación y descarboxilación formando una estructura de carbono inorgánico.

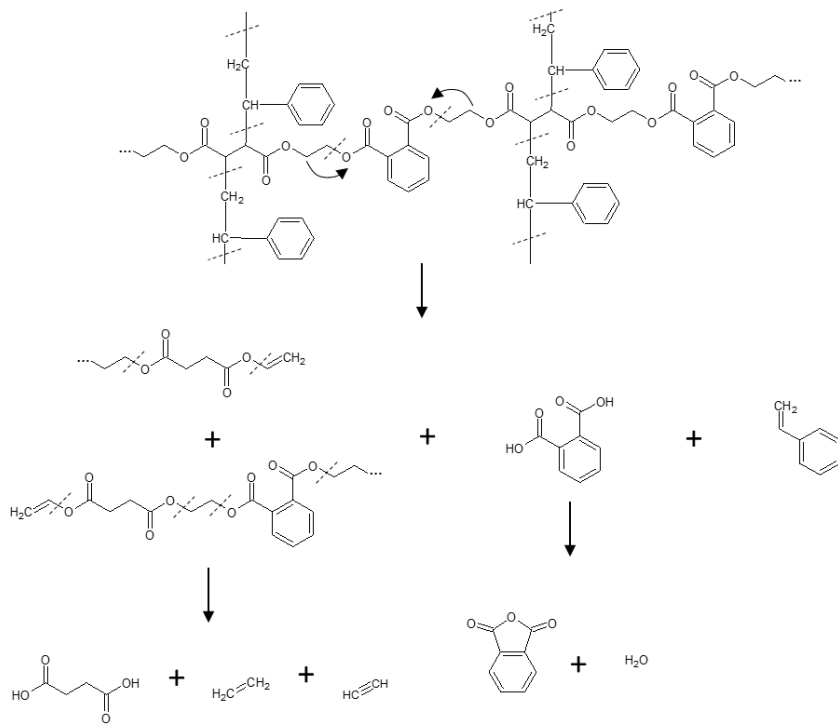


Figura 65: Esquema de las reacciones intermedias que ocurren durante la degradación térmica de una resina ortoftálica entrecruzada.

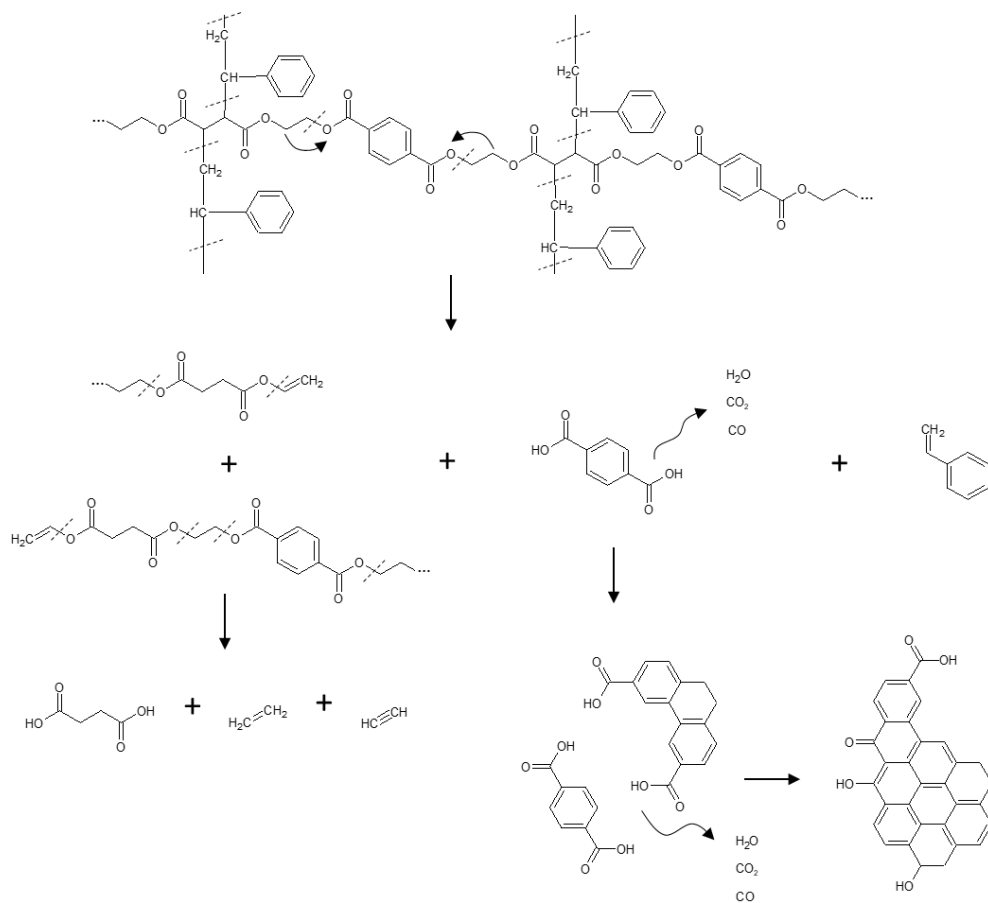


Figura 66: Esquema de las reacciones intermedias que ocurren durante la degradación térmica de una resina tereftálica entrecruzada.

7 Conclusiones

Es posible alcanzar una despolimerización completa de PET mediante glicólisis con EG en proporción molar 1:1, cantidad hasta 9 veces menor de EG respecto a los valores óptimos reportados. En estas condiciones, el producto obtenido se compone de BHET y oligómeros: dímeros, trímeros, tetrameros y otros, que no superan las 7 unidades repetitivas.

Se pueden sintetizar resinas de poliéster insaturado utilizando anhídrido maleico (AM) y productos de la glicólisis de PET (BHET y oligómeros) sin implementar procesos de purificación para remover el etilenglicol (EG) y oligómeros residuales. El polímero obtenido integra en su estructura tanto el EG como el BHET y los oligómeros presentes. Además, para que la mezcla UPE+Es pueda curar y formar un material termoestable rígido, la proporción molar EG:AM debe estar en torno a 1:1.

Las concentraciones de los reactivos utilizados, tanto en la glicólisis como en la policondensación, están relacionadas con las propiedades mecánicas de la resina. La resistencia y la fragilidad de la resina aumentan al incrementar: la cantidad de PET utilizado en la glicólisis, la cantidad de anhídrido maleico utilizado en la policondensación y la cantidad de estireno utilizado en la elaboración de la mezcla UPE+Es.

Se identifican dos formulaciones de resinas de naturaleza tereftálica (UPER), PET:EG:AM:Es = 0,5:1,0:1,1:0,75 y PET:EG:AM:Es = 0,5:1,0:0,9:1,0, que presentan una tensión de rotura de: 32,8 MPa, la primera y 34,4 MPa, la segunda. Estos valores, comparados con las propiedades mecánicas de una resina comercial de naturaleza orto-ftálica (43,7 MPa), utilizada como referencia, varían en un rango del 25 %.

Las resinas sintetizadas tienen una estabilidad térmica acorde a los valores reportados, presentando una temperatura de degradación de 395 °C a 397 °C. Por otro lado, se obtuvo una masa residual de 15 % a diferencia de la resina comercial, donde la masa residual no supera el 2 %.

Las propiedades térmicas y mecánicas validan el potencial de aplicación en construcción de una UPER sintetizada a partir de residuos de botellas PET sin necesidad de etapas de purificación.

El montaje utilizado para llevar a cabo las reacciones de glicólisis y policondensación presenta limitaciones técnicas en comparación a los equipos utilizados a escala industrial. Los principales efectos de estas limitaciones están asociados a los rendimientos y tiempos de reacción, y al control de temperatura. Factores que incluyen variabilidades adicionales sobre los

resultados obtenidos, sin embargo, estas variables no son limitantes para un potencial escalamiento de este proceso de reciclaje químico de PET.

8 Bibliografía

- [1] Ellen MacArthur Foundation, "The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics", 2016.
- [2] C. B. Crawford y B. Quinn, "Plastic production, waste and legislation", en *Microplastic Pollutants*, vol. 1, 2017, pp. 39–56.
- [3] Plastics Europe: Association of Plastic Manufacturers, "Plastics – the Facts 2016. An analysis of European plastics production, demand and waste data", Brussels, 2016.
- [4] F. Welle, "Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview", *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, nº 11, pp. 865–875, 2011.
- [5] F. Awaja y D. Pavel, "Recycling of PET", *Eur. Polym. J.*, vol. 41, nº 7, pp. 1453–1477, 2005.
- [6] L. Pilato, *Phenolic Resins : A Century of Progress*. 2010.
- [7] H. K. Webb, J. Arnott, R. J. Crawford, y E. P. Ivanova, "Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate)", *Polymers (Basel)*., nº 5, pp. 1–18, 2013.
- [8] FullPlast 2015, "ESTADÍSTICAS DE LA INDUSTRIA DEL PLÁSTICO 2014", 2015. [En línea]. Disponible en: <http://www.fullplast.cl/estadisticas-sector.php>. [Accedido: 01-nov-2017].
- [9] Plastics Europe: Association of Plastic Manufacturers, "Plastics – the Facts 2014 / 2015. An analysis of European plastics production , demand and waste data", Brussels, 2015.
- [10] CIPA, U. de Concepción, A. de I. del P. (ASIPLA), y M. de M. Ambiente, "Guía para la Elaboración de Estrategias de Gestión de Residuos", 2013.
- [11] petcore Europe, "Growth of PET collection and recycling in Europe continues", 2018. [En línea]. Disponible en: <http://www.petcore-europe.org/news>.
- [12] European PET Bottle Platform, "How to keep a sustainable PET recycling industry in Europe", 2018. [En línea]. Disponible en: <http://www.epbp.org/>.
- [13] ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET, "Censo da Reciclagem

de PET no Brasil”, 2018. [En línea]. Disponible en: <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>.

- [14] The Council for PET Bottle Recycling, “Actual Volume of Collected PET Bottles and Collection Rate”, 2018. [En línea]. Disponible en: <http://www.petbottle-rec.gr.jp/english/>.
- [15] H. Zhang y Z. G. Wen, “The consumption and recycling collection system of PET bottles: A case study of Beijing, China”, *Waste Manag.*, vol. 34, nº 6, pp. 987–998, 2014.
- [16] NAPCOR, “Report on Postconsumer PET Container Recycling Activity”, 2018. [En línea]. Disponible en: <https://napcor.com/>.
- [17] A. M. Al-Sabagh, F. Z. Yehia, G. Eshaq, A. M. Rabie, y A. E. ElMetwally, “Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate”, *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, nº 1, pp. 53–64, 2015.
- [18] L. Bartolome, M. Imran, B. G. Cho, W. a. Al-Masry, y D. H. Kim, “Recent Developments in the Chemical Recycling of PET”, *Mater. Recycl. - Trends Perspect.*, pp. 65–84, 2012.
- [19] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, y J. Baeyens, “Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review”, *Waste Manag.*, vol. 29, nº 10, pp. 2625–2643, 2009.
- [20] I. A. Ignatyev, W. Thielemans, y B. Vander, “Recycling of Polymers : A Review”, *ChemSusChem*, vol. 7, pp. 1579–1593, 2014.
- [21] M. Frigione, “Recycling of PET bottles as fine aggregate in concrete”, *Waste Manag.*, vol. 30, nº 6, pp. 1101–1106, 2010.
- [22] S. Rahimi R., I. M. Nikbin, H. Allahyari, y S. Habibi T., “Sustainable approach for recycling waste tire rubber and polyethylene terephthalate (PET) to produce green concrete with resistance against sulfuric acid attack”, *J. Clean. Prod.*, vol. 126, pp. 166–177, 2015.
- [23] K. S. Rebeiz y A. P. Craft, “Plastic waste management in construction: technological and institutional issues”, *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 15, nº 3–4, pp. 245–257, 1995.
- [24] T. Chilton, S. Burnley, y S. Nesaratnam, “A life cycle assessment of the closed-loop recycling and thermal recovery of”, *Resour. , Conserv.*

Recycl., vol. 54, pp. 1241–1249, 2010.

- [25] L. Shen, E. Worrell, y M. K. Patel, "Open-loop recycling : A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling", *Resour. , Conserv. Recycl.*, vol. 55, pp. 34–52, 2010.
- [26] R. Assadi, X. Colin, y J. Verdu, "Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion", vol. 45, pp. 4403–4412, 2004.
- [27] L. K. Nait-ali, X. Colin, y A. Bergeret, "Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion", vol. 96, pp. 236–246, 2011.
- [28] B. Geyer, G. Lorenz, y A. Kandelbauer, "Recycling of poly(ethylene terephthalate) - A review focusing on chemical methods", *Express Polym. Lett.*, vol. 10, nº 7, pp. 559–586, 2016.
- [29] M. Ghaemy y K. Mossaddegh, "Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol", *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, nº 3, pp. 570–576, 2005.
- [30] J. M. Miranda Vidales, L. Narváez Hernández, J. I. Tapia López, E. E. Martínez Flores, y L. S. Hernández, "Polymer mortars prepared using a polymeric resin and particles obtained from waste pet bottle", *Constr. Build. Mater.*, vol. 65, pp. 376–383, 2014.
- [31] M. Imran, B. K. Kim, M. Han, B. G. Cho, y D. H. Kim, "Sub-and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET)", *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, nº 9, pp. 1685–1693, 2010.
- [32] I. Duque-Ingunza, R. López-Fonseca, B. de Rivas, y J. I. Gutiérrez-Ortiz, "Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes", *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 15, nº 3, pp. 256–263, 2013.
- [33] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, L. Flores-Giraldo, y J. I. Gutiérrez-Ortiz, "Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate", *Chem. Eng. J.*, vol. 168, nº 1, pp. 312–320, 2011.
- [34] C. S. M. F. Costa, A. C. Fonseca, J. Moniz, M. Godinho, J. F. J. Coelho, y A. C. Serra, "Going greener : Synthesis of fully biobased unsaturated polyesters for styrene crosslinked resins with enhanced thermomechanical properties", vol. 11, nº 11, pp. 885–898, 2017.

- [35] X. R. JUAN, "ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE SISTEMAS QUÍMICOS DE INICIACIÓN DEL CURADO DE RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO", UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA, 1993.
- [36] A. P. C. K.S. Rebeiz, A. S. Banko, S. M. Nesbit, "Thermomechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin Based on Recycled Poly(ethylene terephthalate)", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 56, pp. 757–760, 1995.
- [37] J. P. Gorninski, D. C. Dal Molin, y C. S. Kazmierczak, "Comparative assessment of isophthalic and orthophthalic polyester polymer concrete: Different costs, similar mechanical properties and durability", *Constr. Build. Mater.*, vol. 21, nº 3, pp. 546–555, 2007.
- [38] J. P. Gorninski, D. C. Dal Molin, y C. S. Kazmierczak, "Strength degradation of polymer concrete in acidic environments", *Cem. Concr. Compos.*, vol. 29, nº 8, pp. 637–645, 2007.
- [39] F. R. Jones, *Unsaturated Polyester Resins*. 2016.
- [40] B. Jankovic, "The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy", *Chem. Eng. J.*, vol. 162, nº 1, pp. 331–340, 2010.
- [41] E. Rusen, A. Mocanu, D. Fiat, A. M. Dumitrescu, P. O. Stanescu, y A. Diacon, "Straightforward manufacturing of polyurethane adhesives and foams from post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) bottles", *Mater. Plast.*, vol. 52, nº 2, pp. 209–213, 2015.
- [42] F. Mahdi, A. A. Khan, y H. Abbas, "Physiochemical properties of polymer mortar composites using resins derived from post-consumer PET bottles", *Cem. Concr. Compos.*, vol. 29, nº 3, pp. 241–248, 2007.
- [43] S. N. Tong, D. S. Chen, C. C. Chen, y L. Z. Chung, "Unsaturated polyesters based on bis(2-hydroxyethyl)terephthalate", *Polymer (Guildf)*, vol. 24, nº 4, pp. 469–472, 1983.
- [44] B.-W. Jo, S.-K. Park, y J.-C. Park, "Mechanical properties of polymer concrete made with recycled PET and recycled concrete aggregates", *Constr. Build. Mater.*, vol. 22, nº 12, pp. 2281–2291, 2008.
- [45] R. Bedi, R. Chandra, y S. P. Singh, "Mechanical Properties of Polymer Concrete", *J. Compos.*, vol. 2013, pp. 1–12, 2013.

- [46] MOLDED FIBER GLASS COMPANIES, "Technical Design Guide for FRP Composite Products and Parts".
- [47] SIR INDUSTRIALE Spa, "Unsaturated polyester resins", 2005.
- [48] P. Penczek y C. Jan, "Unsaturated Polyester Resins: Chemistry and Technology", nº July, pp. 1–95, 2005.
- [49] F. Mahdi, H. Abbas, y A. A. Khan, "Strength characteristics of polymer mortar and concrete using different compositions of resins derived from post-consumer PET bottles", *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, nº 1, pp. 25–36, 2010.
- [50] I. C. & M. D. Edina Rusen, Alexandra Mocanu, Florica Rizea, Paul O. Stanescu, Aurel Diacon, "Post-consumer PET Bottles Recycling III. Obtaining of unsaturated polyester resins and mechanical characterization of cross-linked materials with styrene", *Mater. Plast.*, vol. 51, nº 2, pp. 185–189, 2014.
- [51] A. Nzihou, P. Sharrock, y A. Ricard, "Reaction kinetics and heat transfer studies in thermoset resins", *Chem. Eng. J.*, vol. 72, nº 1, pp. 53–61, 1999.
- [52] M. A. Vargas, H. Vázquez, y G. Guthausen, "Non-isothermal curing kinetics and physical properties of MMT-reinforced unsaturated polyester (UP) resins", *Thermochim. Acta*, vol. 611, pp. 10–19, 2015.
- [53] M. Y. Abdelaal, T. R. Sobahi, y M. S. I. Makki, "Chemical transformation of pet waste through glycolysis", *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, nº 8, pp. 3267–3271, 2011.
- [54] E. M. S. Sanchez, C. A. C. Zavaglia, y M. I. Felisberti, "Unsaturated polyester resins: Influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties", *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, nº 2, pp. 765–769, 2000.
- [55] E. Bureau *et al.*, "Fragility of unsaturated polyester resins cured with styrene: Influence of the styrene concentration", *Eur. Polym. J.*, vol. 37, nº 11, pp. 2169–2176, 2001.
- [56] M. A. Vargas, K. Sachsenheimer, y G. Guthausen, "In-situ investigations of the curing of a polyester resin", *Polym. Test.*, vol. 31, nº 1, pp. 127–135, 2012.

- [57] A. Gil, "Resinas de poliéster Guía de manejo", 2012.
- [58] CIMPA s.a.s., "Ficha Técnica", 2013.
- [59] M. E. Viana, A. Riul, G. M. Carvalho, A. F. Rubira, y E. C. Muniz, "Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction", *Chem. Eng. J.*, vol. 173, nº 1, pp. 210–219, 2011.
- [60] M. Genta, M. Goto, y M. Sasaki, "Heterogeneous continuous kinetics modeling of PET depolymerization in supercritical methanol", *J. Supercrit. Fluids*, vol. 52, nº 3, pp. 266–275, 2010.
- [61] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, y J. I. Gutiérrez-Ortiz, "Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts", *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, nº 6, pp. 1022–1028, 2010.
- [62] Y. Yang, Y. Lu, H. Xiang, Y. Xu, y Y. Li, "Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling", *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 75, nº 1, pp. 185–191, 2002.
- [63] X. Sheng, J. K. Lee, y M. R. Kessler, "Influence of cross-link density on the properties of ROMP thermosets", *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, nº 5, pp. 1264–1269, 2009.
- [64] A. Shokuhfar y B. Arab, "The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: Molecular dynamics simulation", *J. Mol. Model.*, vol. 19, nº 9, pp. 3719–3731, 2013.
- [65] D. L. Safranski y K. Gall, "Effect of chemical structure and crosslinking density on the thermo-mechanical properties and toughness of (meth)acrylate shape memory polymer networks", *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, nº 20, pp. 4446–4455, 2008.
- [66] T. F. Scott, W. D. Cook, y J. S. Forsythe, "Kinetics and network structure of thermally cured vinyl ester resins", *Eur. Polym. J.*, vol. 38, nº 4, pp. 705–716, 2002.
- [67] G. Montaudo, C. Puglisi, y F. Samperi, "Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT", *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 42, nº 1, pp. 13–28, 1993.
- [68] B. K. Kandola, L. Krishnan, D. Deli, y J. R. Ebdon, "Blends of unsaturated polyester and phenolic resins for application as fire-resistant matrices in

fibre-reinforced composites. Part 2: Effects of resin structure, compatibility and composition on fire performance”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 113, pp. 154–167, 2015.

- [69] E. Kandare, B. K. Kandola, D. Price, S. Nazaré, y R. A. Horrocks, “Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, n° 11, pp. 1996–2006, 2008.
- [70] C. T. Vijayakumar Lederer, K., “Mechanisms of the thermal degradation of polyesters based on 1,2-propanediol, phthalic anhydride, maleic anhydride and 1,4,5,6,7,7-hexachlorobicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid”, *Makromol. Chemie*, vol. 189, pp. 2559–2587, 1988.
- [71] S. Bourbigot y S. Duquesne, “Fire retardant polymers: recent developments and opportunities”, *J. Mater. Chem.*, vol. 17, n° 22, p. 2283, 2007.
- [72] S. Wang, C. Bian, B. Jia, Y. Wang, y X. Jing, “Structure and thermal pyrolysis mechanism of poly(resorcinol borate) with high char yield”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 130, pp. 328–337, 2016.
- [73] P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, y M. Percy, “Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, n° 5, pp. 709–718, 2010.
- [74] Z. Terzopoulou *et al.*, “Thermal degradation of biobased polyesters: Kinetics and decomposition mechanism of polyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and long-chain aliphatic diols”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 117, pp. 162–175, 2016.
- [75] Adnan, J. Shah, y M. R. Jan, “Effect of polyethylene terephthalate on the catalytic pyrolysis of polystyrene: Investigation of the liquid products”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 51, pp. 96–102, 2015.

9 Anexos

9.1 Anexo A: Cromatogramas HPLC realizado a los productos de la glicólisis de PET con EG

Las figuras 67 a la 72 corresponden a los cromatogramas realizados a las 6 muestras presentadas en la Tabla 4, en el mismo orden. Las condiciones de trabajo se detallan a continuación.

Las soluciones de trabajo preparadas se examinaron en un sistema LC-MS que consistió del cromatógrafo HPLC 1100 (Agilent Technologies Inc., CA-USA) acoplado al espectrómetro de masas de tipo electrospray-trampa iónica Esquire 4000 ESI-IT (Bruker Daltonik GmbH, Alemania). Para la separación HPLC se utilizó una columna Chromolith RP-18e de 100×4.6 mm (Merck KGaA, Alemania), la salida de la columna se conectó a un split que dividió el flujo hacia el detector UV y al espectrómetro de masas. La separación de 20 µL de cada solución de trabajo se realizó a temperatura ambiente utilizando el siguiente programa:

t (min)	B (%)	Fase A: ácido fórmico 1% v/v (agua)
0.0	5.0	Fase B: metanol
5.0	5.0	Flujo: 1 mL/min
45.0	100.0	Longitud de onda: 254 nm
50.0	100.0	
55.0	5.0	
60.0	5.0	

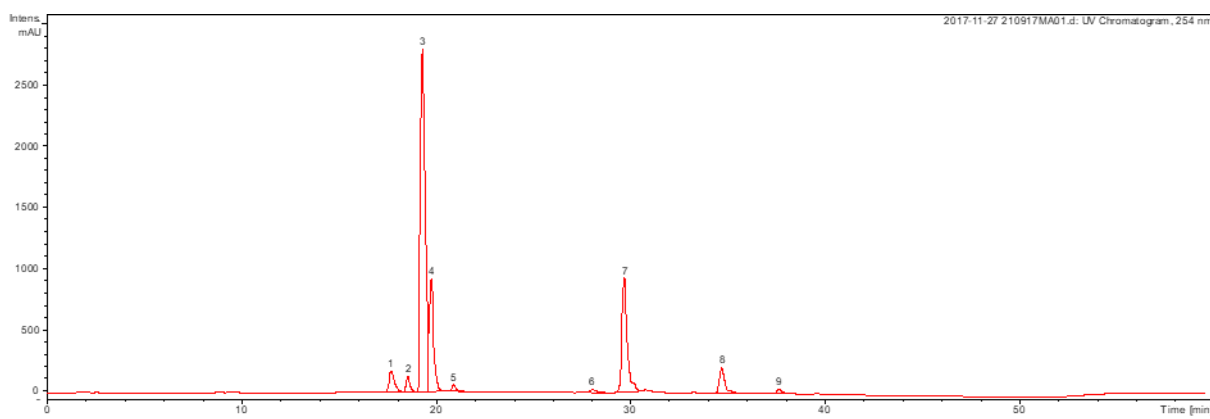


Figura 67: Cromatograma de la muestra PET:EG = 0,25:1,0 y TITB = 0,300 % (0,23 %).

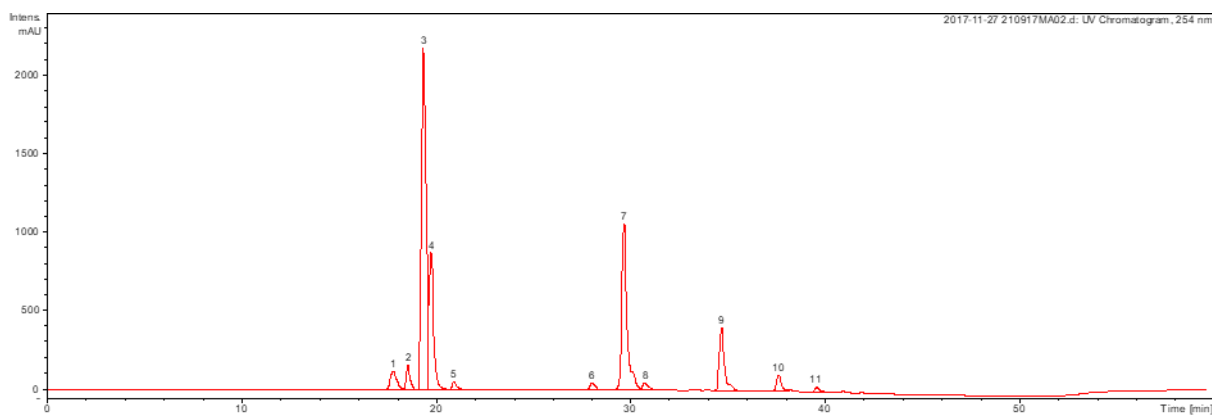


Figura 68: Cromatograma de la muestra PET:EG = 0,50:1,0 y TITB = 0,300 % (0,46 %).

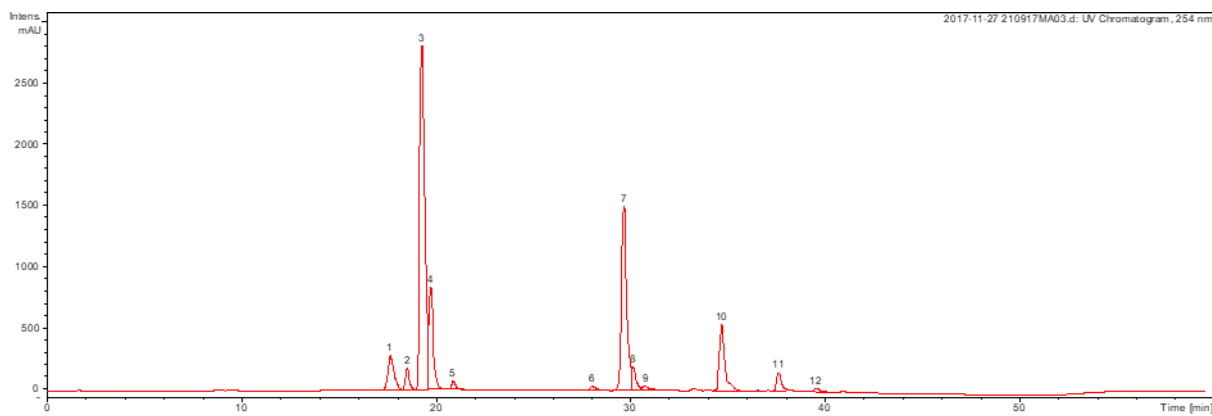


Figura 69: Cromatograma de la muestra PET:EG = 0,50:1,0 y TITB = 0,150 % (0,23 %).

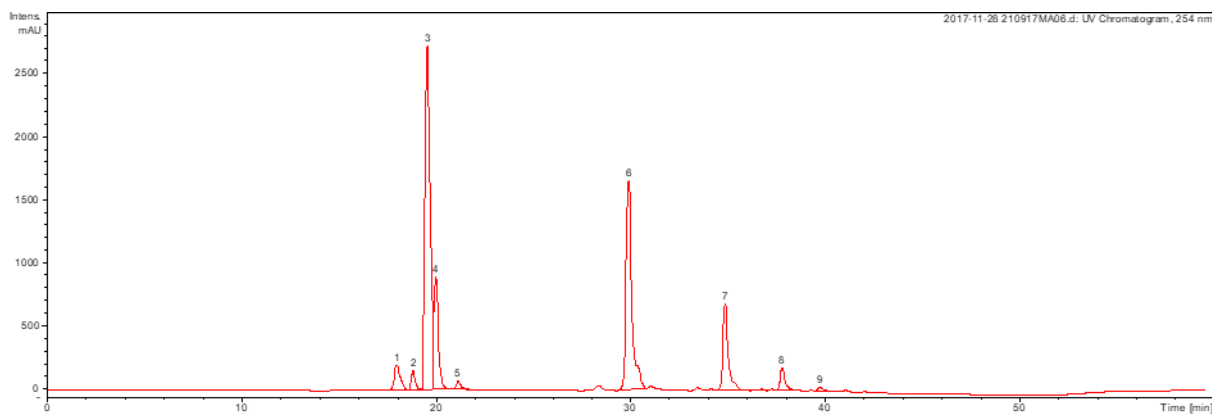


Figura 70: Cromatograma de la muestra PET:EG = 0,67:1,0 y TITB = 0,300 % (0,63 %).

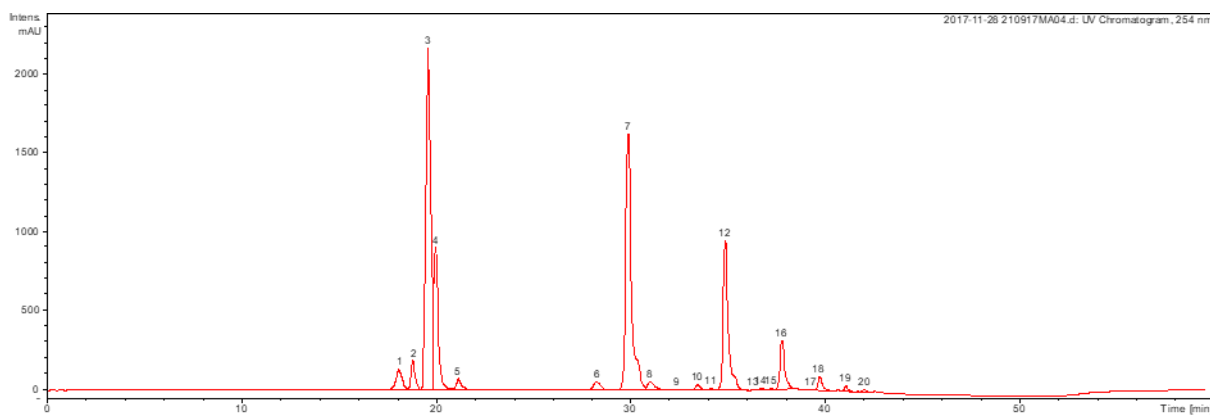


Figura 71: Cromatograma de la muestra PET:EG = 1,0:1,0 y TITB = 0,300 % (0,93 %).

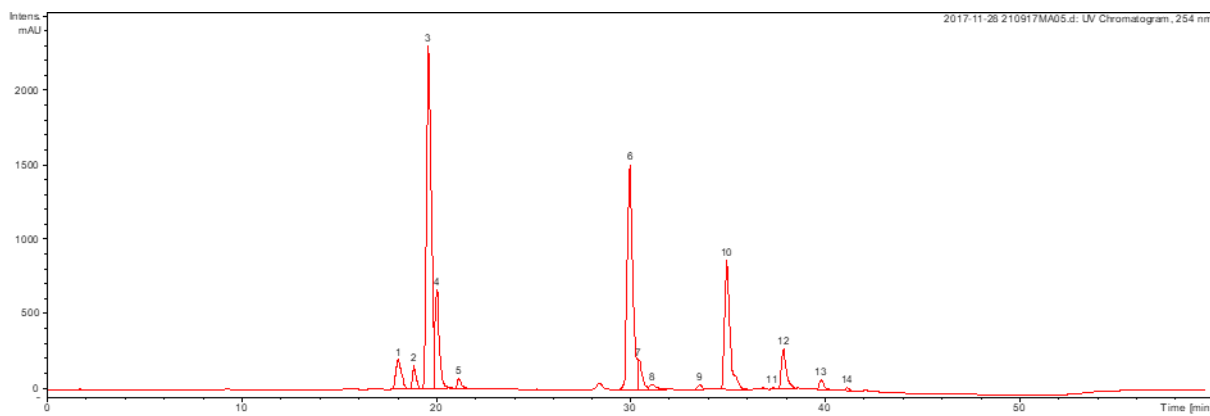


Figura 72: Cromatograma de la muestra PET:EG = 1,0:1,0 y TITB = 0,075 % (0,23 %).

Mediante la espectrometría de masa se identificó:

Para el pico a t_R 19,3 min en polaridad positiva se observó una señal m/z 255 que correspondería a la forma protonada de BHET (fórmula, $C_{12}H_{14}O_6$; masa nominal, 254 g/mol), para su confirmación se observaron en el espectro las señales m/z 237, m/z 193 y m/z 149 que corresponderían a fragmentos de BHET originados durante el proceso de ionización donde m/z 237 correspondería a la especie $[M-H_2O+H]^+$, m/z 193 a la especie $[M-CH_2=CH-OH-H_2O+H]^+$ y m/z 149 a la especie $[M-2CH_2=CH-OH-H_2O+H]^+$ y cuya relación quedaría confirmada al observar en la fragmentación de m/z 237 las señales m/z 193 y m/z 149 y en la fragmentación de m/z 193 se observó la señal m/z 149.

Para el pico a t_R 29,8 min la señal m/z 429 correspondería a un fragmento de la forma dimérica de BHET (fórmula, $C_{22}H_{22}O_{10}$; masa nominal, 446 g/mol) que se observó con baja intensidad en m/z 447 formado durante su ionización y que correspondería a la especie $[M-H_2O+H]^+$, la presencia del dímero se vería reforzada por la presencia de la señal m/z 469 que correspondería a la especie $[M+Na]^+$. La fragmentación de m/z 429 contiene las señales m/z 193 y m/z 149.

Para el pico a t_R 34,8 min la forma trimérica (fórmula, $C_{32}H_{30}O_{14}$; masa nominal, 638 g/mol) se observó en la señal m/z 639 de baja intensidad acompañada de la señal m/z 661 que correspondería a su aducto sódico (especie $[M+Na]^+$) y de la señal m/z 621 que correspondería a la forma deshidratada (especie $[M-H_2O+H]^+$). La fragmentación de m/z 661 contiene las señales m/z 429, m/z 237 y m/z 193. La fragmentación de m/z 429 contiene las señales m/z 193 y m/z 237. La señal m/z 385 sería un fragmento del dímero de BHET y cuya fragmentación presentó las señales m/z 341, m/z 358 y m/z 297.

Para el pico a t_R 37,7 min en polaridad positiva contendría la forma tetramérica (fórmula, $C_{42}H_{38}O_{18}$; masa nominal, 830 g/mol) dado que se observó la señal m/z 853 que correspondería a la especie $[M+Na]^+$ y la señal m/z 813 que correspondería a la especie $[M-H_2O+H]^+$.

Para pico a tiempos de retención mayores se presentan diversas señales no identificadas, aunque la señal m/z 705 correspondería a un derivado de BHET ya que su fragmentación contiene las señales m/z 237, m/z 385, m/z 429, m/z 193 y m/z 661 eventualmente correspondería a la forma diprotonada (especie $[M+2H]^{2+}$) de la forma heptamérica (fórmula, $C_{72}H_{62}O_{30}$; masa nominal, 1406 g/mol) que se observa en señales de m/z sobre 1400.

9.2 Anexo B: Espectrometría de masa realizada a UPE

Se presenta el análisis del UPE obtenido mediante la policondensación entre AM y los productos de la glicólisis de PET. Se preparó una solución stock de la muestra (4,4 mg) a una concentración de 10 mg/mL en acetona, a partir de la cual se preparó una solución de trabajo de concentración 1,5 mg/mL en acetona.

Para la obtención de espectros se mezcló 5 μ L de la solución de trabajo con 5 μ L de la matriz ácido α -ciano-4-hidroxicinámico (CHCA preparada a una concentración de 10 mg/mL en acetonitrilo 50 % v/v y ácido fórmico 0,1 % v/v). La adquisición de espectros de masas se realizó en un equipo MALDI-TOF Microflex (Bruker Daltonics Inc., MA-USA) en modo ion positivo mediante detección lineal. Los espectros finales corresponden a la suma de 10 barridos de 30 impactos de láser (300 impactos de láser en total) aplicados en diferentes puntos tomados al azar de cada mezcla depositada en la placa porta muestra.

En las Figura 73 y Figura 74 se muestran los espectros adquiridos en polaridad positiva y adquirido en polaridad negativa, respectivamente.

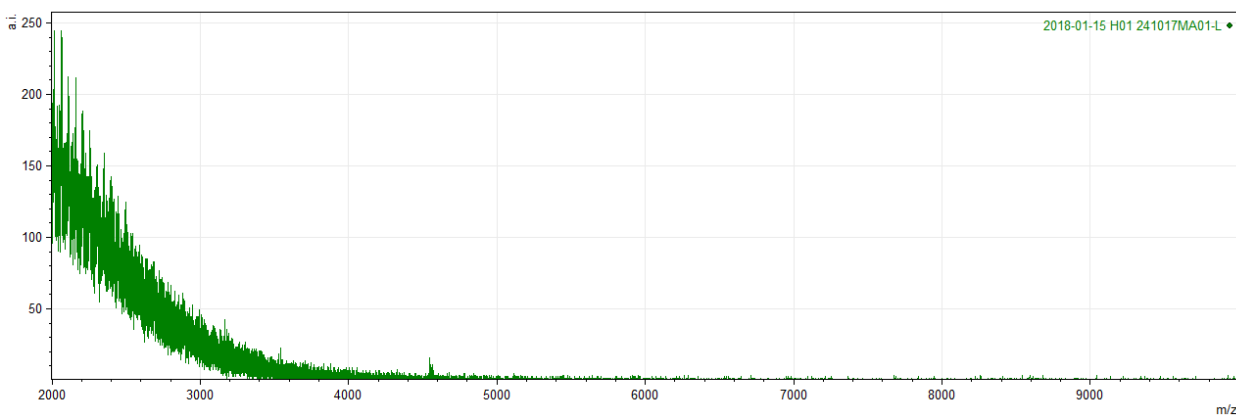


Figura 73: Espectro de masa del UPE, adquirido en polaridad positiva.

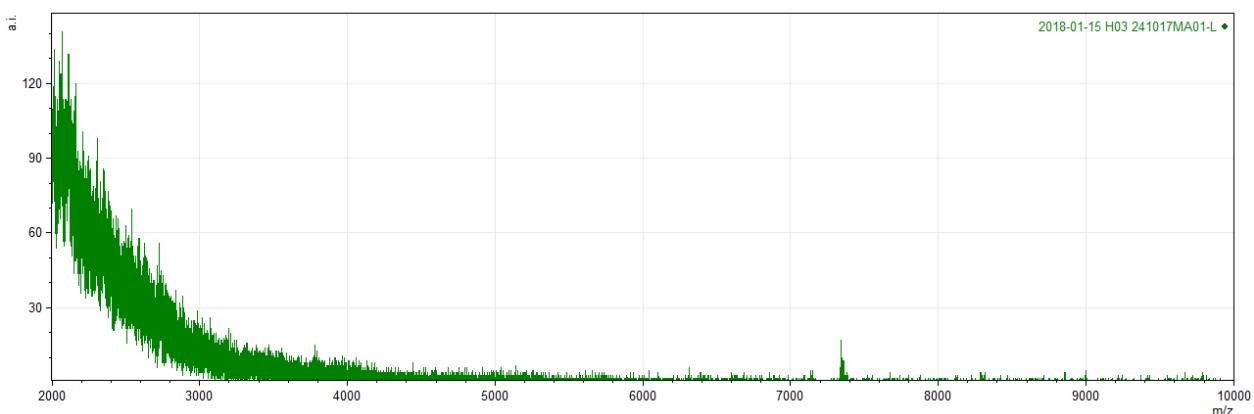


Figura 74: Espectro de masa del UPE, adquirido en polaridad negativa.

Se identifica una señal m/z 4545 y una señal m/z 7336, considerando la estructura del UPE propuesta (ver Figura 33) se estima que las unidades monoméricas que lo componen son 50 % AM, 25 % EG y 25 % BHET (u oligómeros de PET). Estos compuestos tienen pesos moleculares de 98 g/mol, 62 g/mol y 192 g/mol con lo que se calcula un peso molecular promedio (ponderado) de 112,5 g/mol. Este último valor se utiliza para calcular la cantidad de unidades que componen la estructura polimérica a partir de las señales identificadas.

Los valores obtenidos son 40 y 65 para las señales a m/z 4545 y m/z 7336, respectivamente.