

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

Depolimerización de PET (tereftalato de polietileno) mediante bloqueo de escisión de cadena
polimérica como alternativa para su reciclaje químico

Disertación previa a la obtención del título de Licenciada en Ciencias Químicas con Mención
en Química Analítica

FRANCIS DOMINIQUE ALDAZ GALLEGOS

Quito, 2019

CERTIFICACIÓN

Certifico que la disertación de Licenciatura en Ciencias Químicas con Mención en Química Analítica, de la Srta. Francis Dominique Aldaz Gallegos ha sido concluida de conformidad con las normas establecidas; por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente.

M.Ing. David Sebastián Chuquer Solá
Director de la Disertación
Quito, 10 de enero del 2019

A mi madre

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a Dios por bendecirme con la vida, por guiarme a lo largo de mi existencia, ser el apoyo y fortaleza en aquellos momentos de dificultad y de debilidad., también a mi familia mis tíos y primos que me apoyaron en todo este largo proceso en especial a mis abuelitos Manuel y Sarita que con sus palabras llenas de amor me ayudaron a solucionar todos los obstáculos que se me presentaron día con día.

A mi madre Sarita que es mi fortaleza y mi apoyo incondicional, con su ejemplo que enseñó a nunca rendirme y siempre luchar por mis objetivos, GRACIAS MAMÁ, mi hermano Estefano que siempre supo darme palabras de aliento

A mis profesores que me apoyaron en la carrera en especial a Mgstr. Pablo Pozo Pantoja ya que sus enseñanzas fueron más allá de un salón de clases.

A mi director de tesis M. Ing. David Sebastián Chuquer Solá que me ayudo con mucha paciencia y palabras de aliento a culminar de manera exitosa el presente trabajo de titulación, también a Dr. Iván Chango y al Ing. Vladimir Valle de la Escuela Politécnica Nacional que me guiaron en la parte experimental del trabajo facilitándome el uso de los laboratorios del Centro de Investigación Aplicada de polímeros.

Finalmente quiero agradecer a mis amigos Nicolay, David, Dennis, Andrea, Dianita y especialmente Nicole que me acompañaron en mi carrera universitaria, siempre con risas, apoyo incondicional, palabras de aliento y con mucho cariño. Y a una persona especial en mi vida Lenin que supo apoyarme cuando más lo necesitaba.

TABLA DE CONTENIDOS

DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	v
TABLA DE CONTENIDOS.....	vi
LISTA DE TABLAS.....	ix
LISTA DE ANEXOS.....	xiv
1. RESUMEN.....	1
2. ABSTRACT.....	2
3. INTRODUCCIÓN.....	3
3.1 PET (POLIETILENTERFTALATO).....	3
3.1.1 PROPIEDADES Y USOS DEL PET.....	3
3.1.2 ESTRUCTURA QUÍMICA.....	4
3.2 PROBLEMA AMBIENTAL DEL PET.....	5
3.3 TIPOS DE DEPOLIMERIZACIÓN.....	6
3.4 CONTROL DE LA DEPOLIMERIZACIÓN MEDIANTE BLOQUEO DE LA CADENA DE ESCISIÓN.....	9
3.5 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS BOTELLAS.....	11
3.6 CONTROL DE LA MATERIA PRIMA Y DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN.....	11
3.6.1 CALORIMETRÍA DE BARRIDO.....	12
3.6.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER.....	13
4 MATERIALES Y MÉTODOS.....	16

4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	16
4.2 DEPOLIMERIZACIÓN DEL PET (POLIETILENTERFTALATO)	16
4.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DEPOLIMERIZADO.....	18
4.3.1 FTIR (ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER)	18
4.3.1.2 TRATAMIENTO DE RESULTADOS PARA FTIR	19
4.3.2 DSC (CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO).....	21
4.4 ANÁLISIS ESTADISTICO	22
4.4.1 ANÁLISIS FACTORIAL	23
4.4.2 RANGOS MULTIPLES O PRUEBA DE DUNCAN	24
4.4.3 MÉTODO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA	24
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
5.1 MATERIAL DEPOLIMERIZADO	26
5.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR.....	26
5.2.1 ANÁLISIS DE LAS INTENSIDADES RELATIVAS DE LOS GRUPOS CARBOXILO, CARBONILO E HIDRÓXILO	28
5.2.1.1 ANOVA.....	28
5.2.1.2 RANGOS MULTIPLES.....	31
5.2.1.3 SUPERFICIE DE RESPUESTA.....	34
5.3 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DSC.....	37
5.3.1 ANÁLISIS ESTADISTICO DEL PUNTO DE FUSIÓN	38
5.3.1.2 ANOVA.....	39
5.3.1.2 RANGOS MULTIPLES.....	40
5.3.1.3 SUPERFICIE DE RESPUESTA.....	42
6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	44

6.1. CONCLUSIONES	44
6.2. RECOMENDACIONES.....	45
Bibliografía.....	47
9. ANEXOS	66

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Bandas más importantes para el espectro infrarrojo del envase PET

Tabla 2. Diseño experimental de pruebas de depolimerización.

Tabla 3. Intensidad relativa obtenida de los diferentes tratamientos realizados para depolimerizar el PET.

Tabla 4. Anova -statgraphics de las intensidades relativas del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo.

Tabla 5. Prueba de rangos múltiples de DUNCAN para tiempo de las intensidades relativas del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo.

Tabla 6. Prueba de rangos múltiples de DUNCAN para el porcentaje de ácido adípico de las intensidades relativas del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo.

Tabla 7. Anova método de superficie de respuesta para las intensidades relativas del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo.

Tabla 8. Optimización de la respuesta para las intensidades relativas del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo.

Tabla 9. Punto de fusión obtenido de los diferentes tratamientos realizados para depolimerizar el PET.

Tabla 10. Anova statgraphics de los puntos de fusión obtenido de los diferentes tratamientos realizados para depolimerizar el PET.

Tabla 11. Prueba de rangos múltiples de DUNCAN para tiempo del punto de fusión.

Tabla 12. Prueba de rangos múltiples de DUNCAN para porcentaje de ácido adípico de los punto de fusión.

Tabla 13. Anova método de superficie de respuesta para los puntos de fusión.

Tabla 14. Optimización de la respuesta de los puntos de fusión.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de policondenación para la formación de PET.

Figura 2. Estructura química del PET.

Figura 3. Proceso de degradación del PET por despolimerización mediante bloqueo de la cadena de escisión.

Figura 4. Laminadora

Figura 5. Deconvolución de la línea base del grupo carbonilo

Figura 6. Producto obtenido de la depolimerización de PET.

Figura 7. Probabilidad normal de los residuos-STATGRAPHICS para el grupo carboxilo.

Figura 8. Probabilidad normal de los residuos-STATGRAPHICS para el grupo carbonilo.

Figura 9. Probabilidad normal de los residuos-STATGRAPHICS para el grupo hidroxilo.

Figura 10. Superficie de respuesta-STATGRAPHICS para el grupo carboxilo.

Figura 11. Superficie de respuesta-STATGRAPHICS para el grupo carbonilo.

Figura 12. Superficie de respuesta-STATGRAPHICS para el grupo hidroxilo.

Figura 13. Probabilidad normal de los residuos-STATGRAPHICS para el punto de fusión.

Figura 14. Superficie de respuesta-STATGRAPHICS para el punto de fusión.

Figura 15. Espectro obtenido de la caracterización de la botella marca comercial, primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR.

Figura 16. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 15 minutos con un 5% de ácido adípico y 95% de PET , primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR

Figura 17. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 20 minutos con un 5% de ácido adípico y 95% de PET , primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR.

Figura 18. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 10 minutos con un 10% de ácido adípico y 90% de PET, primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR.

Figura 19. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 15 minutos con un 10% de ácido adípico y 90% de PET, primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR

Figura 20. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 20 minutos con un 10% de ácido adípico y 90% de PET, primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR

Figura 21. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 10 minutos con un 15% de ácido adípico y 85% de PET, primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR

Figura 22. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 20 minutos con un 15% de ácido adípico y 85% de PET, primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR

Figura 23. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 10 minutos con un 5% de ácido adípico y 95% de PET.

Figura 24. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 20 minutos con un 5% de ácido adípico y 95% de PET, primera, segunda y tercera repetición.

Figura 25. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 10 minutos con un 10% de ácido adípico y 90% de PET, primera, segunda y tercer repetición.

Figura 26. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 15 minutos con un 10% de ácido adípico y 90% de PET, primera, segunda y tercer repetición.

Figura 27. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 20 minutos con un 10% de ácido adípico y 90% de PET, primera, segunda y tercera repetición.

Figura 28. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 10 minutos con un 15% de ácido adípico y 85% de PET.

Figura 29. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 15 minutos con un 15% de ácido adípico y 85% de PET.

Figura 30. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 20 minutos con un 15% de ácido adípico y 85% de PET.

Figura 31. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC de la botella marca comercial utilizada como material de referencia para realizar la depolimerización de PET.

Figura 32. Termograma obtenido de la primera corrida mediante DSC del ácido adípico utilizado para realizar la depolimerización de PET

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Equipos y materiales utilizados para la depolimerización de PET mediante bloqueo de cadena de escisión

1. RESUMEN

Se ha generado un creciente interés en los últimos años por el reciclaje de PET por sus siglas en inglés (tereftalato de polietileno), debido al uso generalizado de las botellas de este polímero, ya que solo el mercado ecuatoriano colocó 4,133,672,690 envases de PET. El gran problema ambiental del PET es la alta resistencia a condiciones atmosféricas y biológicas, por lo se ha desarrollado métodos alternativos para el reciclaje químico de este material.

En el presente estudio se depolimerizó el PET mediante bloqueo de escisión de cadena polimérica como alternativa para su reciclaje químico. La depolimerización se realizó en un reómetro con diferentes tiempos de mezclado (10, 15 y 20 minutos) y diferentes porcentajes de ácido adípico (5, 10 y 15 %) con PET (95, 90 y 85 %). El producto de la depolimerización se caracterizó mediante FTIR por sus siglas en inglés (espectrofotometría de infrarrojo con transformadas de Fourier) y DSC por sus siglas en inglés (calorímetro diferencial de barrido). Para realizar el análisis de los resultados obtenidos mediante FTIR se calculó las intensidades relativas del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo, en el cual se obtuvo que la intensidad del grupo carboxilo e hidroxilo van disminuyendo a medida que se aumenta el tiempo de reacción y el porcentaje de ácido adípico, los puntos óptimos para el grupo carboxilo son 15,4 minutos con el 15% de ácido adípico y para el grupo hidroxilo de 20 minutos con 15% de ácido adípico, mientras que mediante DSC se determina que la depolimerización se dio de manera efectiva debido a que el punto de fusión del material depolimerizado es menor al PET sin depolimerizar, además se determinó que el punto óptimo para realizar el análisis es de 20 minutos con 15% de ácido adípico.

Palabras Claves: Intensidad relativa, depolimerización, PET y bloqueo de escisión.

2. ABSTRACT

A growing interest has been generated in recent years about the recycling of PET (polyethylene terephthalate), due to the widespread use of this polymer bottles, since only the Ecuadorian industry put 4,133,672,690 PET containers. The great environmental problem of the PET is the high resistance to the atmospheric and biological conditions, so it has been developed alternative methods for the chemical recycling of this material. In this study, PET was depolymerized through blocking the polymer chain as an alternative for chemical recycling. The depolymerization was performed in a rheometer with different mixing times (10, 15 and 20 minutes) and with different percentages of adipic acid (5, 10 and 15%) with PET (95, 90 and 85%), the product of the depolymerization was characterized through FTIR (fourier-transform infrared spectroscopy) and DSC (differential scanning calorimeter), to perform the analysis of FTIR results the relative intensities of the carboxyl, carbonyl and hydroxyl group were calculated, as a result, it was obtained that the intensity of the carboxyl and hydroxyl group decreases as the reaction time increases and the percentage of adipic acid. The optimal points for the carboxyl group are 15.4 minutes with 15% adipic acid and for the hydroxyl group is 20 minutes with 15% adipic. On the other hand, for the characterization by means of DSC it is determined that the depolymerization occurs effectively because the melting point of the depolymerized material is less than PET without depolymerizing, also was determined the optimum point to perform the analysis in 20 minutes with 15% adipic acid.

Key Words: Relative intensity, depolymerization, PET and excision block.

3. INTRODUCCIÓN

3.1 PET (POLIETILENTERFTALATO)

3.1.1 PROPIEDADES Y USOS DEL PET

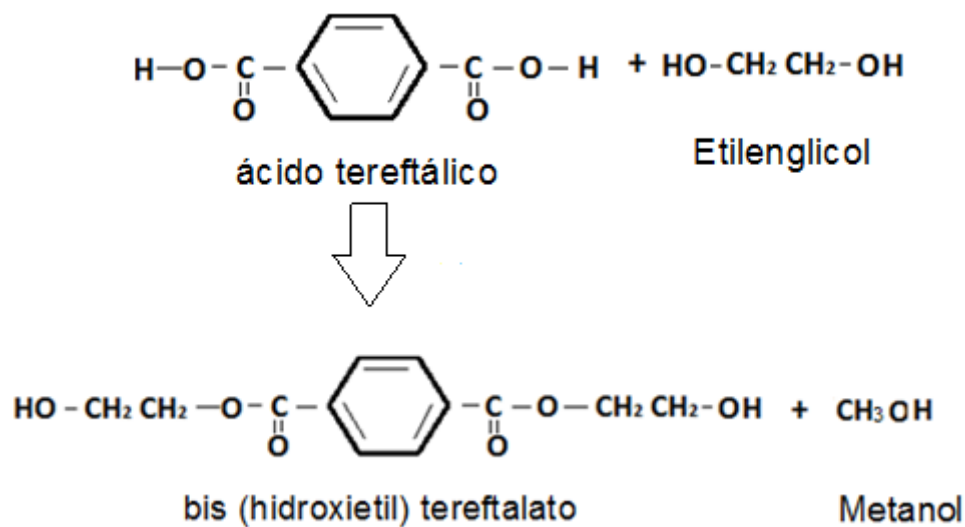
El polietileno tereftalato (PET) es un polímero termoplástico que se obtiene a partir de ácido tereftálico y etilenglicol. Forma parte de la familia de los poliésteres, puede ser amorfo o parcialmente cristalino dependiendo de la velocidad de enfriamiento después del conformado (Mariano M. , 2011)

Entre las principales propiedades del PET se encuentran: la baja solubilidad en algunos solventes como cetonas, compuestos clorados y alcoholes de cuatro u ocho carbonos, solventes halogenados, aromáticos, cetonas de bajo peso molecular y bases. Por otro lado, la estabilidad térmica y la masa plástica del PET se deteriora con el paso del tiempo en forma irreversible, por la influencia de las condiciones externas como: temperatura ambiental, radiaciones ultravioletas, humedad, contaminantes atmosféricos, etc.; estas condiciones, podrían conllevar a una modificación en la apariencia de la masa plástica de PET como por ejemplo: el color, desecación, variaciones en sus dimensiones, disminución de las propiedades mecánicas, resquebrajamiento o aparición de fisuras, pero debido a su cristalinidad y transparencia en general se le atribuye una buena resistencia al envejecimiento. La densidad el PET en estado amorfo oscila entre $1,33 - 1,37 \text{ g/cm}^3$, mientras que en estado cristalino oscila entre $1,45 - 1,51 \text{ g/cm}^3$. La conductividad térmica es una propiedad que permite determinar si el plástico tiene buen aislamiento térmico, mientras menor es el valor de conductividad térmica mejor será el aislamiento térmico que tendrá el plástico, para el PET esta propiedad es de $0,24 \text{ W/m} \times \text{K}$ ([Suasnavas, 2017](#)).

El PET se usa principalmente en el sector de envasado y se puede una obtener variedad de formas y colores, ya que tiene un peso relativamente bajo. Sus aplicaciones incluyen envases moldeados para bebidas, cintas de grabación magnética, películas fotográficas, etc. Además, debido a la baja absorción de la humedad, es ampliamente utilizado en fibras para muebles y fibras mezcladas con algodón para fabricación de ropa ([Elías y Jurado, 2012](#)).

3.1.2 ESTRUCTURA QUÍMICA

Los polímeros son moléculas grandes o macromoléculas formadas por la unión repetida de varias moléculas pequeñas conocidas como monómeros unidas mediante enlaces covalente. Las reacciones de polimerización son las reacciones que se realizan para obtener los polímeros. Para la obtención del PET se mezcla TPA (ácido tereftálico) con etilen glicol y un catalizador (glicoxido de antimonio) para obtener el monómero bis-(2-hidroxietyl) tereftalato, el cual en una fase sucesiva, mediante policondensación, se polimeriza en PET. La eliminación del etilen glicol es favorecida por el vacío que se aplica en el reactor; el glicol recuperado se destila y vuelve al proceso de fabricación ([PET, 2015](#)).



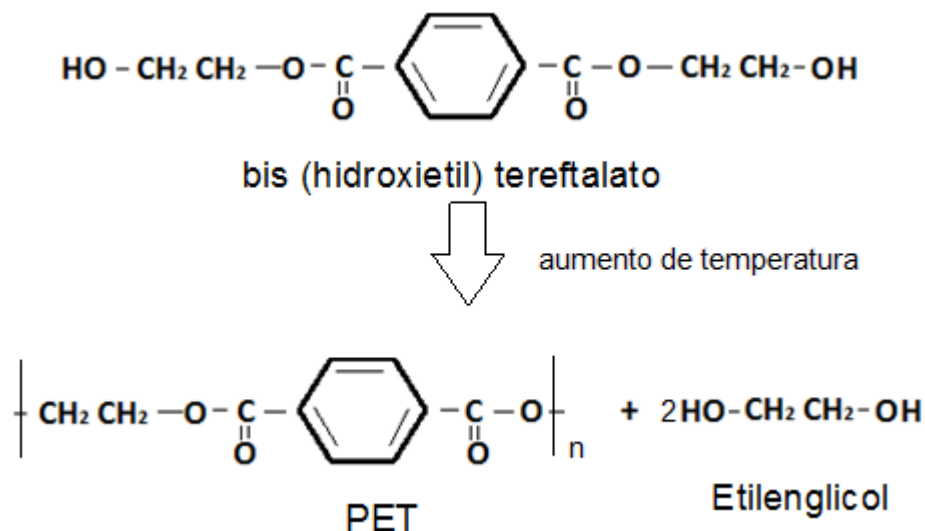


Figura 1. Reacción de policondensación para la formación de PET. (Suasnavas, 2017).

Como se muestra en la figura 2 en la estructura del PET se encuentran átomos de carbono que forman la cadena principal, los cuales tienen hibridación sp^3 , por lo tanto, los orbitales se orientan formando un tetraedro alrededor del átomo de carbono y el ángulo de enlace entre dos carbonos próximos será de 109° aproximadamente (Suasnavas, 2017). Además, en el PET se introducirán en la cadena principal grupos aromáticos que son grupos voluminosos y polarizables que aumentan la rigidez de la misma. El anillo bencénico, no solo proporciona un aumento de la rigidez, sino, que además, proporciona una mayor resistencia química a la saponificación (Blanco, 2012).

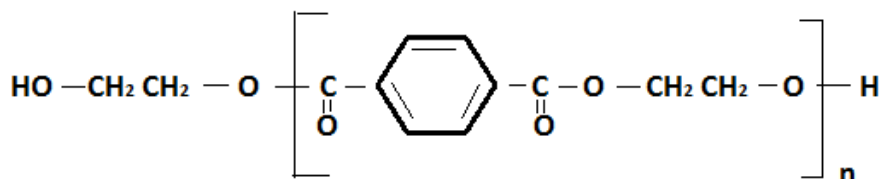


Figura 2. Estructura química del PET. (Suasnavas, 2017)

3.2 PROBLEMA AMBIENTAL DEL PET

Se ha generado un creciente interés en los últimos años por el reciclaje de PET, debido al uso generalizado de las botellas de este polímero, ya que solo el mercado ecuatoriano colocó 4,133,672,690 envases de PET, entre 2012 y 2014. El gran problema ambiental del PET es la alta resistencia a condiciones atmosféricas y biológicas, por lo que el desarrollo de métodos alternativos para el reciclaje químico de este material es de gran importancia ([Issuu, 2014](#)).

Por lo tanto el reciclaje del PET es de crucial importancia, ya que las cantidades mundiales de estos residuos aumentan rápidamente debido a la gran cantidad de aplicaciones que presenta. Puesto que el PET no se descompone fácilmente en la naturaleza, puede ser depolimerizado químicamente para obtener materia prima de partida como los monómeros; éstos monómeros pueden ser utilizados para sintetizar nuevos polímeros con buenas propiedades para diversas aplicaciones. Hasta el momento se han investigado diferentes procesos de depolimerización química del PET, dependiendo del uso final de los productos obtenidos. Todos los procesos probados tienen tanto ventajas como desventajas ([Suasnavas, 2017](#)). El reciclaje químico es un proceso mediante el cual se produce la descomposición del polímero para obtener los componentes de partida (monómeros). A partir de estos monómeros y tras un nuevo proceso de polimerización se obtiene nuevos materiales poliméricos ([Mariano, 2011](#)).

3.3 TIPOS DE DEPOMILERIZACIÓN

La degradación del PET en la naturaleza se realiza mediante fotodegradación, por la acción de los rayos ultravioleta que rompen los enlaces del polímero y con el tiempo una pieza de plástico se transforma en piezas más pequeñas. Este proceso es muy lento, sólo una botella

de plástico tarda en descomponer una media de 450 años; debido a esta problemática, se han desarrollado nuevos métodos de degradación química para estos materiales, los cuales consisten en disminuir el peso molecular de los polímeros, en los que se requiere que los reactivos químicos entren en contacto con el material polimérico ([Suasnavas, 2017](#)).

Los procesos de degradación química del PET se suelen dividir de la siguiente manera:

- Metanólisis.
- Glicólisis.
- Hidrólisis.
- Amonólisis.
- Aminólisis.

Metanólisis

Es un proceso que consiste en la degradación del PET con metanol a altas temperaturas y bajo condiciones de alta presión. Los principales productos de la degradación del PET por metanólisis son tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG), que son materias primas necesarias para la producción de este polímero ([Ramírez, et al. 2010](#)). La reacción es controlada mediante el uso de catalizadores, entre los que se encuentran: acetato de zinc, acetato de magnesio, acetato de cobalto, y dióxido de plomo ([Bertolotti, et al. 2005](#)).

Glicólisis

Es un proceso de degradación química simple, antiguo y menos costoso, y es el segundo método más importante en el procesamiento químico de residuos de PET. Este proceso es utilizado ampliamente en una escala comercial. El resultado de la glicólisis es principalmente bis (hidroxietil) tereftalato, que de manera similar a DMT es un sustrato para la síntesis de PET ([Herrera y Estrada, 2012](#)).

La degradación del PET mediante glicólisis se realiza con mayor frecuencia utilizando etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y dipropilenglicol. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas variables y durante un periodo de tiempo que oscila de 0,5 a 8 horas, además la reacción es controlada mediante el uso de catalizadores generalmente acetato de etilo ([Bertolotti, et al.2005](#)).

Hidrólisis

Es un proceso que implica la despolimerización de PET a ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol mediante la adición de agua en medio ácido, alcalino o neutro. Los productos de hidrólisis pueden utilizarse para producir PET virgen o pueden convertirse en productos químicos más costosos como el ácido oxálico. El rendimiento de este mecanismo varía del 85 al 100%, además se usa como catalizadores el acetato de zinc, hidróxido de potasio, bromuro de trioctilamonio ([Mariano, 2011](#)).

Aminólisis

Se lleva a cabo normalmente utilizando soluciones acuosas de amina primaria, se utiliza frecuentemente metilamina, etilamina y etanolamina en intervalos de temperatura de 20 a 100 °C. Se aplica butilamina anhidra como un agente aminolítico a una temperatura de 21 °C ([Suasnavas, 2017](#)).

Amonólisis

Se usa como agente de degradación al amoníaco bajo un ambiente de etilenglicol, este método usa baja presión, además el proceso es catalizado por acetato de cinc en una cantidad de 0,05% en peso, llevada a cabo a una temperatura de 70 °C y una relación de PET-NH₃ de 1:6. El TPA (ácido tereftálico) con la amida, el producto tiene una pureza de no menos del 99%, y el rendimiento es superior al 90% ([Ramírez, 2000](#)).

3.4 CONTROL DE LA DEPOLIMERIZACIÓN MEDIANTE BLOQUEO DE LA CADENA DE ESCISIÓN

Los polímeros se degradan debido a la acción de agentes externos, entre los más frecuentes se encuentra el envejecimiento climático del material polimérico que se produce por la exposición a la intemperie en el que intervienen varios factores como el calor, luz, el oxígeno, la humedad o los microorganismos. Varios fenómenos contribuyen a la evolución irreversible del material, tales como los inducidos por procesos que modifican las moléculas del polímero, denominado degradación química y procesos que rompen la cadena polimérica como la degradación térmica ([Púertolas, et al. 2010](#)). La degradación química implica la modificación estructural del material polimérico expuesto a determinadas condiciones como puede ser la luz, la temperatura en presencia o ausencia de oxígeno, la exposición a diferentes reactivos. Por otro lado, la degradación térmica es aquella que se origina por los efectos térmicos la cual se caracteriza por la ruptura de enlaces químicos y, una vez que los enlaces químicos empiezan a romperse, se crean cadenas reactivas y radicales libres, esta degradación se puede clasificar en dos grupos la más importante para la investigación realizada es la depolimerización o reacciones de ruptura de cadena (Frías, et al. 2012).

Un ejemplo claro de reacciones de ruptura de cadena es la depolimerización mediante bloqueo de la cadena de escisión que está provocada por la ruptura de uno o varios de los enlaces primarios presentes en el material polimérico, en la escisión de cadena se disminuye la masa molecular, así también algunas propiedades del material como la resistencia mecánica y la resistencia al ataque químico, se ven afectadas negativamente por este tipo de degradación. Esta ruptura de los enlaces puede darse por diferentes causas entre las que se encuentran los

efectos térmicos y químicos. La degradación térmica consiste en la escisión de cadenas moleculares a elevadas temperaturas. Una consecuencia de esto es que algunos polímeros experimentan reacciones químicas que producen especies gaseosas. Estas reacciones se manifiestan por la pérdida del peso del material ([Montes, et al. 2014](#)).

Este método fue desarrollado como método alternativo de reciclado químico que evita la depolimerización incontrolada. Además, supera algunos de los inconvenientes de los métodos tradicionales de degradación como: la necesidad de condiciones de alta temperatura y alta presión, el uso de productos químicos tóxicos y ambientalmente problemáticos (ya sea los agentes de depolimerización o los catalizadores) y cantidades considerables de disolventes ([Suasnavas, 2017](#)). Se ha efectuado la degradación previamente en el que el PET se mezcla en estado fundido con cantidades estequiométricas de ácido adípico para producir oligómeros adaptados de peso molecular definido. Con este enfoque se preparó oligómeros de pesos moleculares en el rango de 960- 23500 g/mol, lo que no fue posible con los antiguos métodos de reciclado químico. Sin embargo, este método requiere la clasificación ordenada de material PET, el mismo que debe estar libre de contaminantes u otras especies poliméricas ([Geyer, et al .2016](#)). Como se muestra en la figura 3 la escisión de cadena consiste en la ruptura de la unión molecular causada por el acortamiento de un grupo lateral de la cadena principal del PET, en este caso se rompe el enlace hidroxilo perteneciente al grupo carboxilo del ácido adípico, esta reacción es similar a una trans-esterificación, el hidroxilo liberado del ácido adípico reacciona con el protón (H^+) del grupo hidroxilo del PET formando agua, por tal motivo se produce la salida de vapor de agua , posteriormente se produce la reacción entre el grupo carbonilo que queda libre del ácido adípico y el enlace que queda del PET formando un nuevo éster dándose así la ruptura del polímero.

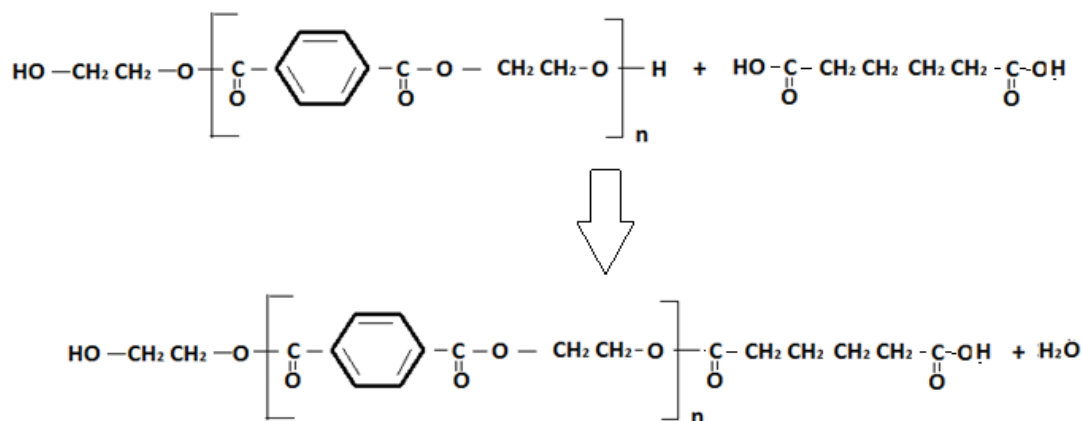


Figura 3. Proceso de degradación del PET por despolimerización mediante bloqueo de la cadena de escisión (Suasnavas, 2018)

3.5 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS BOTELLAS

El tereftalato de polietileno es un plástico ligero pero resistente, se usa en la industria del envasado, por ejemplo para botellas de plástico. Según la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) por sus siglas en inglés: "Con el PET se fabrican el 6,5% de todas las botellas de bebidas carbonatadas y de agua" .Se usa este material debido a que es resistente a los efectos perjudiciales de las sustancias químicas y la humedad, también posee propiedades aislantes. El PET también se usa en productos como cables en espiral, etc. ([Serrano, 2004](#)).

3.6 CONTROL DE LA MATERIA PRIMA Y DE LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN

El control de calidad de las botellas plásticas se puede realizar mediante métodos ordinarios para grupos funcionales y análisis elemental, así como algunas otras técnicas de uso corriente en análisis químico.

3.6.1 CALORIMETRÍA DE BARRIDO

Las propiedades físicas de los materiales plásticos dependen de la temperatura; el aumento de la movilidad molecular por incidencia de la temperatura que conducen a cambios en las propiedades como: capacidad de calor, densidad, conductividad térmica, propiedades eléctricas, propiedades ópticas, entre otras ([Suasnavas, 2017](#)). La calorimetría diferencial de barrido o DSC es una de las técnicas más utilizadas que permite la caracterización térmica de los materiales, incluyendo la determinación de la temperatura de fusión, temperaturas de transición vítrea, grados de cristalinidad, reacción cinética o estabilidad de la oxidación. Además es una herramienta eficaz que se usa para caracterizar los materiales plásticos, con lo que se logra seleccionar el material de una mejor manera y ayuda en el control de calidad de las botellas plásticas ([Lasanta, 2013](#)).

El mecanismo de DSC es el principio de poder compensatorio. Dos hornos independientes están incrustados en un baño frío, un contenedor con la muestra y otro contenedor de referencia (vacío usualmente). La temperatura de la muestra y del material de referencia, son monitoreados por medio de pares termoeléctricos (temperatura de la muestra T_{muestra} y temperatura de referencia $T_{\text{referencia}}$) y controlados independientemente por la inyección de calor mediante fuentes de energía eléctrica. Los cambios de calor (ΔQ) se deben a las transiciones de fase o a sus transformaciones físico-químicas que ocurren en la muestra (se registran como picos). Por consiguiente, un pico en una dirección positiva de flujo de calor aparecerá en procesos endotérmicos y un pico en dirección opuesta se observa en procesos exotérmicos por ejemplo: cristalización, reacciones químicas exotérmicas, entre otras ([Lasanta, 2013](#)).

3.6.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

La espectroscopia infrarroja se usa para efectuar un análisis estructural e identificar los grupos funcionales en un compuesto y analizar la composición de la muestra. El análisis vibracional de los grupos funcionales presentes en los materiales poliméricos a través de las espectroscopias de infrarrojo, es un método experimental apropiado para obtener información sobre parámetros estructurales de los mismos. Adicionalmente de analizar las especies químicas presentes en el compuesto, es posible obtener datos sobre el estado de orden de los polímeros como la orientación de cadenas, cristalinidad, fases cristalinas, entre otras. Por medio de la espectroscopia de infrarrojo, se puede estudiar el origen de algunas zonas opacas, por medio de la determinación de las bandas ligadas a grupos carbonilos. Estos grupos influyen en la cristalinidad, por lo tanto, aparecen diversos grados de opacidad en el mismo. En general, el análisis de grupos funcionales presentes en las muestras permite determinar los contaminantes o, por lo menos, caracterizar los grupos funcionales que le dan las propiedades al plástico como se puede observar en la tabla 1 con esta técnica se puede determinar las bandas más importantes correspondientes a un material polimérico en este caso el PET ([Pastor et al., 2003](#)).

El funcionamiento de un espectrómetro infrarrojo se basa en colocar una pequeña muestra en una celda, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 4000 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra. A lo que se conocerá como espectro infrarrojo ([Pastor et al., 2003](#)).

En la región infrarroja del espectro, las frecuencias de resonancia (vibración) de una molécula representan los grupos funcionales moleculares de la muestra. Se define como grupo funcional al conjunto de dos o más átomos, enlazados de una manera específica. Los grupos funcionales tienen una frecuencia de resonancia específica. La identificación inequívoca se establece con los análisis de los espectros infrarrojos por reflectancia interna múltiple, al igual que por las temperaturas de fusión obtenidas en los termogramas del análisis por calorimetría diferencial de barrido ([Sánchez, 2003](#)).

Tabla 1. Bandas más importantes para el espectro infrarrojo del envase PET (Sánchez, 2003).

Banda	Absorción (cm ⁻¹)
-CH (glicol)	2966
-C=O (éster glicol)	1711
-CH (aromático)	1503- 1453
-C=C (aromático)	1453- 1407
-C-O-C- (éster glicol)	1239 1092

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Depolimerizar PET (grado botella) mediante procedimientos de bloqueo de escisión de cadena polimérica para facilitar su reciclaje.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las condiciones óptimas para la reacción de bloqueo de escisión de cadena polimérica del tereftalato de polietileno considerando el tiempo y la relación de la cantidad de reactivos.
- Caracterizar la materia prima y los productos de depolimerización mediante técnicas analíticas de FTIR (espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier) y DSC (calorimetría diferencial de barrido).

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se recolectó 45 botellas de agua marca comercial de 500 mL. El muestreo se realizó de manera aleatoria en 3 sectores del Distrito Metropolitano de Quito, el sector norte en el barrio de San Carlos, sector sur en el barrio El Calzado y sector centro en el barrio de Miraflores. Las botellas se compraron en el supermercado más cercano al barrio de muestreo, en el período de agosto 2017 a septiembre 2017. Las botellas se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas, se les retiró la etiqueta y la tapa, las botellas secas se cortaron a partir de los extremos y la mitad de las mismas. Las muestras cortadas se trituraron en un equipo marca *Shini* y modelo *SG-23 RE*, el producto se conservó a temperatura ambiente para su posterior uso.

4.2 DEPOLIMERIZACIÓN DEL PET (POLIETILENTERFTALATO)

La depolimerización mediante bloqueo de la cadena de escisión consta de 3 etapas: En la primera se preparó el material como se explicó anteriormente, en la segunda etapa se procedió a pesar y mezclar el material, finalmente en la tercera etapa se realizó la caracterización del producto obtenido.

Como parte de la segunda etapa se pesó 2, 4 y 6 g de ácido adípico y 36, 34 y 32 g de PET para alcanzar una relación de 5, 10 y 15% de ácido adípico con un 95, 90 y 85% de PET, posteriormente se mezclaron los reactivos y se colocaron en el reómetro marca *Thermo Scientific* y modelo *HAAKE PolyLab* para que se produzca la reacción durante 10, 15 y 20 minutos a una temperatura de 260-270 °C. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

Un reómetro es un dispositivo utilizado para medir las propiedades reológicas de los materiales; estas propiedades se definen como el estudio de la deformación y el flujo de la materia, que describe la interrelación entre fuerza, deformación y tiempo ([Admin, 2014](#)). Este dispositivo se puede utilizar como un mezclador de medición y como un sistema extrusor, para realizar esta investigación el reómetro se utilizó como mezclador de PET con ácido adípico, el cual consta de: cámara de mezcla de 3 partes con tres zonas de calefacción independientes, rotores extraíbles los cuales poseen diferentes geometrías dependiendo de la aplicación, en este caso se usó un rotor *Rolex* el cual permite una mezcla rápida, homogénea del material y evita el volumen muerto ([Thermo Scientific, 2015](#)).

Inicialmente se evaluó la interacción de cada uno de los factores (tiempo de reacción y relación de reactivos) en la variable respuesta (grado de depolimerización) mediante un diseño factorial teniendo dos factores de variación. Con los mismos datos se realizaron ensayos de optimización mediante superficie de respuesta con el fin de determinar las condiciones óptimas de operación manteniendo la materia prima constante utilizando un software estadístico (Statistical Analysis Software) tomando como referencia a Gutiérrez & de la Vara (2008). En la tabla 2 se observa el diseño experimental realizado para efectuar las pruebas de depolimerización, para las cuales se efectuaron 9 pruebas con 3 repeticiones cada una en total se realizaron 27 ensayos.

Tabla 2. Diseño experimental de pruebas de depolimerización

Factores	Niveles	Variable respuesta
Tiempo de reacción	10 minutos 15 minutos 20 minutos	Grado de depolimerización
Relación de reactivos en gramos (ácido adípico: polímero)	2 g : 38 g 4 g : 36 g 6 g : 34 g	Grado de depolimerización

4.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DEPOLIMERIZADO

El producto de depolimerización de PET se caracterizó mediante:

- FTIR: Se utilizó un espectrofotómetro de doble haz marca *Perkin Elmer* y modelo *Spectrum one*. El intervalo de longitud de onda empleado fue de 4000 a 450 nm, se usó scan 16 con una resolución 4 cm⁻¹.
- DSC: Se utilizó un calorímetro marca *NETZCH* y modelo *DSC 204 F1 Phoenix*. Se programó el equipo a diferentes temperaturas que se describe posteriormente.

4.3.1 FTIR (ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER)

Para la preparación de la muestra se preparó pastillas de bromuro de potasio con el producto depolimerizado para lo cual, se usó la relación 1:100 (una parte de producto depolimerizado por 100 partes de bromuro de potasio), el bromuro de potasio se dejó secar durante 3 horas previas a la preparación de la pastilla, posteriormente se trituró el producto y se mezcló con bromuro de potasio. El procedimiento se realizó en la prensa marca *Carver* y

modelo 2212-4 .Mientras que para la caracterización de las botellas marca comercial se usó una laminadora marca *Carver* y modelo 2112-2 la cual se programó a una temperatura de 260-270 °C, y posteriormente se procedió a la lectura. Por otro lado, para la caracterización del ácido adípico se leyó el sólido directamente en el prisma.



Figura 4. Laminadora

4.3.1.2 TRATAMIENTO DE RESULTADOS PARA FTIR

Para analizar los resultados obtenidos se realizó la corrección de los espectros con el fin de eliminar posibles interferencias, para lo cual se corrigió la línea base, para ello se procedió a realizar la operación de deconvolución de los espectros con lo que calculo la intensidad relativa de cada grupo. En la figura 5 se observa la evolución del área integrada A_b/AT donde

Ab corresponde al área de la banda por analizar ([Mejía et al, 2012](#)), en el caso de los espectros obtenidos las áreas en las bandas Ab analizadas fueron en $1693,20 \text{ cm}^{-1}$ la cual corresponde al grupo carboxilo, las bandas en $3203,48 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al grupo carbonilo y 1595 cm^{-1} para la banda correspondiente al grupo hidroxilo, mientras que para AT el área total de la banda experimental se observa en la región de $1578,43 \text{ cm}^{-1}$ la cual corresponde al compuesto aromático ([Stuart,2004](#)). Se usaron los grupos funcionales antes mencionadas para el análisis de los resultados, debido a que estos grupos están involucrados directamente en la reacción de depolimerización de PET con se mencionó en el primer capítulo. Se presenta un ejemplo del cálculo realizado para determinar las intensidades relativas de los grupos funcionales.

$$\text{Intensidad relativa } (iR) = \frac{\text{Área integrada } (Ab)}{\text{Área total } (At)}$$

Ejemplo:

$$\text{Intensidad relativa } (iR) = \frac{\text{Grupo Carboxilo } (Ab)}{\text{Compuesto aromático } (At)}$$

$$(iR) = \frac{1693,20 \text{ cm}^{-1} (Ab)}{1578,43 \text{ cm}^{-1} (At)}$$

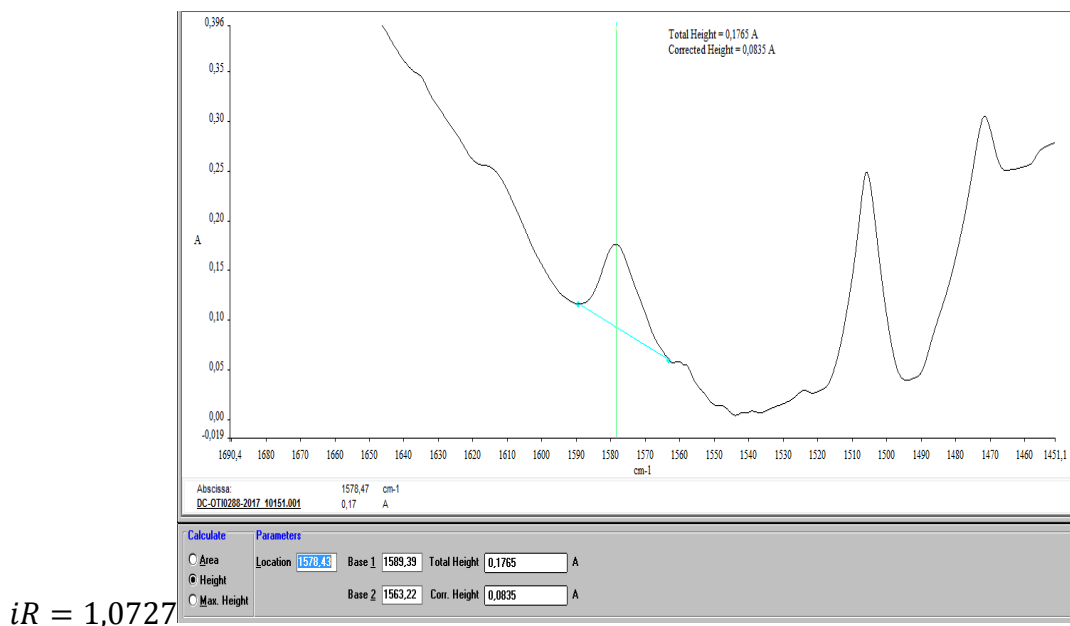


Figura 5. Deconvolución de la línea base del grupo carbonilo.

4.3.2 DSC (CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO)

La calorimetría diferencial de barrido es un método de prueba que consiste en el enfriamiento o calentamiento del material que se desea analizar a una velocidad controlada, bajo un gas de purga especificado en una tasa de flujo controlada y un monitoreo continuo con un dispositivo de detección adecuado. Como resultado se genera una diferencia entre la entrada de calor de un material de referencia y un material de prueba debido a los cambios de energía en el material. Una transición está marcada por la absorción o liberación de energía por la muestra que da como resultado picos exotérmicos, endotérmico o cambio de línea de base en la calefacción o curva de enfriamiento. Este análisis térmico proporciona un método rápido para medir transiciones debido a cambios morfológicos o químicos, en una polímero a medida que se calienta / enfría a través de un rango de temperatura específica.

Para la caracterización del producto mediante DSC la muestra se cortó en pequeños pedazos para que se adapte de una mejor manera a los contenedores, además se pesó de 10 a 20 mg de la muestra, se usó como gas de purga nitrógeno a una velocidad de flujo de 20 mL a 10 °C/ min. Se realizó un ciclo térmico preliminar al análisis de la muestra, para lo cual primero se calentó la muestra a 50 °C por encima del punto de fusión del PET (260 °C) 310 °C a 10 °C/ min, posteriormente se enfriará a 10 °C/ min, este procedimiento se realizó para destruir la historia térmica del material. Seguido de esto se calentó el material (segundo calentamiento) a 260 °C durante diez minutos y se registró la curva de calentamiento, esta curva de calentamiento se utilizó para calcular las entalpías de transición de los productos obtenidos, el procedimiento descrito anteriormente se tomó de la norma ASTM D3418–12.

Para conocer el punto de fusión del material se integra el área bajo la curva de la endoterma de flujo de calor de fusión en función del tiempo para producir entalpía o calor (mJ), la endoterma es proporcional a la diferencia en el flujo de calor entre la referencia y las cápsulas de muestra ([ASTM D3418–12, 2012](#)).

4.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se realizó el análisis estadístico tomando en cuenta los picos obtenidos en la caracterización mediante FTIR y los puntos de fusión obtenidos del producto polimerizado de PET. Las pruebas estadísticas usadas fueron: análisis factorial que permite conocer si los factores tiempo y relación de reactivos (PET: ácido adípico) ejercen influencia significativa en la variable respuestas, la prueba de rangos múltiples que permite conocer las diferencias

significativas entre tratamientos y finalmente se realizó la prueba de superficie de respuesta que permite conocer las condiciones óptimas para lograr la depolimerización de PET.

4.4.1 ANÁLISIS FACTORIAL

El análisis factorial es una técnica de reducción de datos que sirve para encontrar grupos homogéneos de variables a partir de un conjunto numeroso de variables. Esos grupos homogéneos se forman con las variables que correlacionan mucho entre sí y procurando, inicialmente, que unos grupos sean independientes de otros ([De la fuente, 2011](#)).

Este análisis consta de cuatro fases características: el cálculo de una matriz capaz de expresar la variabilidad conjunta de todas las variables, la extracción del número óptimo de factores, la rotación de la solución para facilitar su interpretación y la estimación de las puntuaciones de los sujetos en las nuevas dimensiones ([Casado, s.f.](#)). Para realizar el análisis factorial con los resultados obtenidos mediante FTIR se utilizó el programa Statgraphics en el cual se tomó en cuenta las intensidades relativas de cada una de las pruebas analizadas, en el que las variables dependientes son las intensidades relativas obtenidas con los picos y los factores son el porcentaje de ácido adípico y el tiempo (min) que se utilizó para realizar las diferentes pruebas de depolimerización. Por otro lado, para realizar el análisis factorial con los resultados obtenidos mediante DSC se utilizó el mismo programa que el utilizado para el análisis mediante FTIR, en el cual se tomó en cuenta los puntos de fusión de cada una de las pruebas analizadas, en el que las variables dependientes serán los puntos de fusión (°C) obtenidas en los termogramas y los factores a analizarse son: porcentaje de ácido adípico y el tiempo (min) que se utilizó para realizar las diferentes pruebas de depolimerización.

Para este análisis se trabajó con una hipótesis nula, de manera que se estudió si los valores de la variable dependiente (intensidad relativa y punto de fusión) dependen de los niveles de los factores (%ácido adípico y tiempo) o de la interacción entre ambos, con esto se responde las siguientes preguntas: ¿Los efectos del tiempo y el porcentaje de ácido adípico sobre la despolimerización PET mediante el FTIR y DSC cuando se toma la intensidad relativa y el punto de fusión de dos grupos son significativos en el experimento?, Si aceptamos que hay diferencias ¿cuáles son esas diferencias?, ¿Son todos los grupos significativamente diferentes entre sí, o sólo alguno(s) de ellos con respecto a los demás? y ¿Es posible encontrar una alternativa de tiempo que no resulte afectado considerablemente por el porcentaje de ácido adípico o viceversa?

4.4.2 RANGOS MULTIPLES O PRUEBA DE DUNCAN

La prueba de Duncan permite determinar la diferencia entre pares de medias después que se ha rechazado o aceptado la hipótesis nula en el análisis de varianza. El procedimiento para realizar esta prueba consiste en calcular varios "rangos" (Duncan los llama rangos significativos mínimos) (Porras, 2000). Se realizó las pruebas de Duncan usando el programa Statgraphics y SPSS en el que las variables dependientes son las intensidades relativas obtenidas con los pico y los factores son el porcentaje de ácido adípico y el tiempo (min) que se utilizó para realizar las diferentes pruebas de depolimerización. Además se usó la hipótesis descrita anteriormente.

4.4.3 MÉTODO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

La Metodología de Superficies de Respuesta (RSM) es un conjunto de técnicas matemáticas utilizadas en el tratamiento de problemas en los que una respuesta de interés está influenciada por varios factores de carácter cuantitativo. El principal objetivo de RSM es optimizar la variable de interés determinando las condiciones óptimas de operación del sistema (Porras, 2000). Para realizar el análisis mediante superficie de respuesta se usó el programa Statgraphics y SPSS en el que las variables dependientes son las intensidades relativas obtenidas con los picos y los factores son el porcentaje de ácido adípico y el tiempo (min) que se utilizó para realizar las diferentes pruebas de depolimerización.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 MATERIAL DEPOLIMERIZADO

Se obtuvo como producto de la depolimerización entre PET y ácido adípico un material homogéneo de color gris y frágil como se observa en la figura 6, el cual se caracterizó mediante DSC y FTIR según las pruebas descritas en el capítulo anterior.



Figura 6. Producto obtenido de la depolimerización de PET.

5.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR

Los resultados obtenidos de la caracterización realizada mediante FTIR del producto de la depolimerización; se presentan como espectros. Para realizar el análisis de estos espectros se tomaron como referencia cuatro picos reportados en la literatura, primero el pico del grupo carbonilo que se encuentra a $3103,48\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$), el grupo carboxilo que se encuentra a $1693,20\text{ cm}^{-1}$ (COOH), el grupo hidroxilo que se encuentra a 1595 cm^{-1} (OH) y finalmente el aromático el cual se encuentra a $1578,43\text{ cm}^{-1}$ (Stuart, 2004). Con estos picos se determinó la

intensidad relativa de las bandas correspondientes a cada grupo. Los resultados se reportan a continuación:

Tabla 3. Intensidad relativa obtenida de los diferentes tratamientos realizados para depolimerizar el PET.

Nombre de la Muestra	FACTORES		Promedio de la intensidad relativa		
	Tiempo (min)	% Ácido Adípico	Grupo Carboxilo	Grupo Carbonilo	Grupo Hidroxilo
Muestra N°1 (510)	10	5	10,479	2,093	71,133
Muestra N°2 (515)	15	5	7,952	1,547	35,891
Muestra N°3 (520)	20	5	6,835	1,342	23,289
Muestra N°4 (1010)	10	10	10,754	2,336	39,133
Muestra N°5 (1015)	15	10	10,528	2,102	29,672
Muestra N°6 (1020)	20	10	9,817	2,001	28,713
Muestra N°7 (1510)	10	15	10,983	2,740	19,622
Muestra N°8 (1515)	15	15	8,959	2,452	14,783
Muestra N°9 (1520)	20	15	7,549	2,320	11,757
PET (botella marca comercial)	0	0	3,533	0,554	6,879

Como se observa en la tabla 3 los promedios de la intensidad relativa obtenidos con los grupos carboxilo, carbonilo e hidroxilo a medida que aumenta el tiempo de reacción la intensidad relativa de los grupos disminuye, además, con el grupo hidroxilo mientras aumenta el porcentaje de ácido adípico la intensidad relativa del mismo disminuye. Por otro lado, con el grupo carboxilo y carbonilo pasa lo contrario; mientras aumenta el porcentaje de ácido adípico la intensidad relativa de los grupos aumenta. También se puede observar que las intensidades relativas del PET sin depolimerizar son diferentes a las intensidades relativas obtenidas con los grupos ya mencionados.

Se efectuó el análisis estadístico con los resultados obtenidos para lo cual se consideraron 3 niveles de tiempo, 3 niveles de porcentaje de ácido adípico y la intensidad

relativa obtenidos con los picos de interés para el análisis. Se estudió si los valores de la variable dependiente (intensidad relativa) dependen de los niveles de los factores (porcentaje de ácido adípico y tiempo) o de la interacción entre ambos. Para efectuar el estudio, se ha realizado un ANOVA de dos factores con una variable de respuesta en el software estadístico STATGRAPHICS.

5.2.1 ANÁLISIS DE LAS INTENSIDADES RELATIVAS DE LOS GRUPOS CARBOXILO, CARBONILO E HIDRÓXILO

5.2.1.1 ANOVA

Se presenta a continuación el análisis de varianza primero se tomó en cuenta la intensidad relativa de los grupos carboxilo, carbonilo e hidroxilo:

Tabla 4. Anova -statgraphics de las intensidades relativas del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo.

<i>Fuente</i>	<i>Razón - F</i>			<i>Valor - P</i>		
	<i>Grupo Carboxilo</i>	<i>Grupo Carbonilo</i>	<i>Grupo Hidroxilo</i>	<i>Grupo Carboxilo</i>	<i>Grupo Carbonilo</i>	<i>Grupo Hidroxilo</i>
EFFECTOS PRINCIPALES						
A:% Ácido Adípico	19,73	29,96	1026,27	0,0000	0,0000	0,0000
B:Tiempo	2,32	11,95	666,40	0,0000	0,1265	0,0000
INTERACCIONES						
AB	5,70	0,61	234,71	0,6591	0,0000	0,0000

La tabla 4 muestra la descomposición de la variabilidad de la intensidad relativa del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo en contribuciones debidas a varios factores. La contribución de cada factor se midió eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P son los criterios de aceptación P de la hipótesis nula, si los valores son inferiores a 0,05 se

puede asegurar que hay una variabilidad significativa de los factores. En el caso del grupo carboxilo y carbonilo, puesto que 2 de los 3 valores-P son menores que 0,05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la intensidad relativa entre grupos con un 95,0% de nivel de confianza. Mientras que en el grupo hidroxilo 3 valores-P son menores que 0,05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la intensidad relativa con un 95% de nivel de confianza. Con ello se puede decir que el porcentaje de ácido adípico, el tiempo y la interacción entre los anteriores tienen un efecto significativo en la variable de respuesta de despolimerización PET que es la intensidad relativa.

Para interpretar los resultados es conveniente realizar la verificación y adecuación del modelo con el análisis residual. En primer lugar, se verifica la condición de normalidad. Para ello, se construyó la gráfica de probabilidad normal de los residuos que se tiene a continuación:

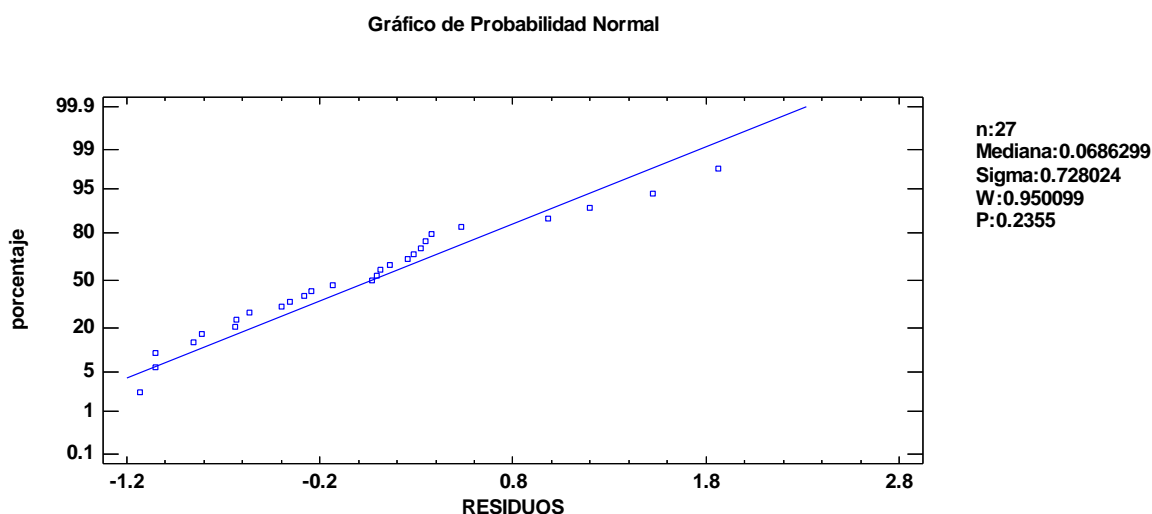


Figura 7. Probabilidad normal de los residuos-STATGRAPHICS para el grupo carboxilo.

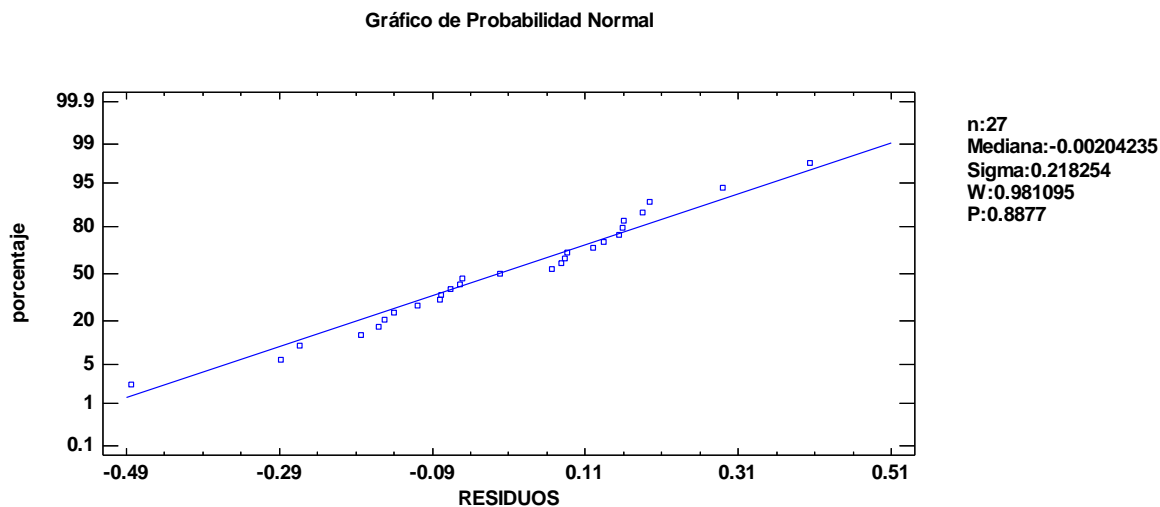


Figura 8. Probabilidad normal de los residuos-STATGRAPHICS para el grupo carbonilo.

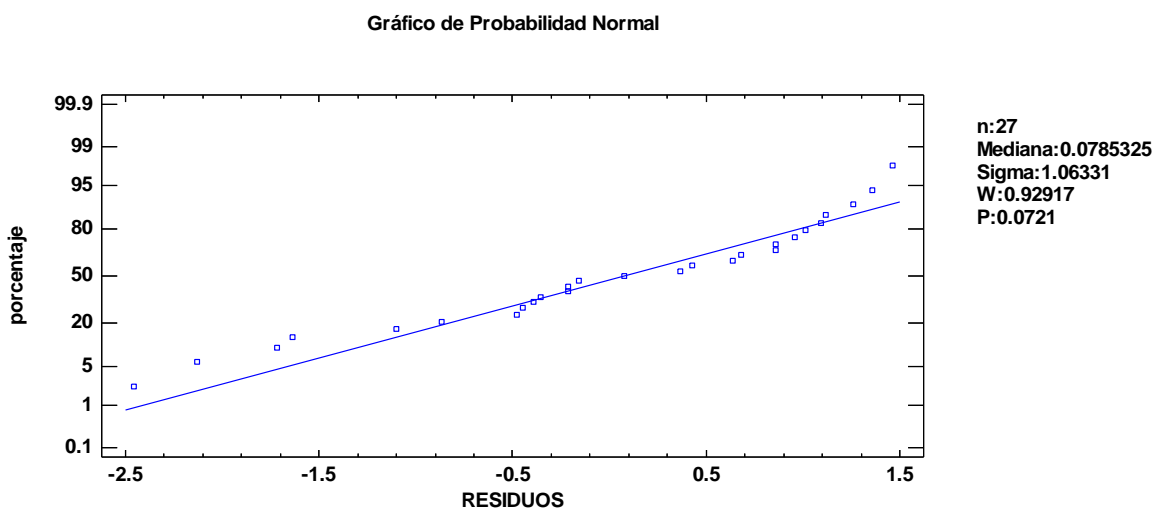


Figura 9. Probabilidad normal de los residuos-STATGRAPHICS para el grupo hidroxilo.

Como se observa en las figuras 7,8 y 9, los puntos generalmente siguen una línea recta. No hay evidencia de no normalidad, valores atípicos o variables no identificadas. Por lo que,

estos datos provienen de una distribución normal ya que en los tres casos , el valor del sesgo estandarizado se encuentran dentro del rango esperado para datos provenientes de una distribución normal.

5.2.1.2 RANGOS MULTIPLES

Para comprobar el análisis de interacción, se realizó la prueba de comparación múltiple para determinar que niveles de porcentaje de ácido adípico y tiempo son significativamente diferentes entre sí. A continuación, se muestra los resultados obtenidos de la prueba de Duncan realizada en el programa STATGRAPHICS con un nivel de significancia del 95% (Con este método hay un riesgo del 5% al decir que uno o más pares son significativamente diferentes, cuando la diferencia real es igual a 0).

Tabla 5 .Prueba de rangos múltiples de DUNCAN para Tiempo de las intensidades relativas del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo.

Método: 95.0 porcentaje Duncan

<i>Tiempo</i>	<i>Casos</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>		
		<i>Grupo Carboxilo</i>	<i>Grupo Carbonilo</i>	<i>Grupo Hidroxilo</i>
20	9	X	X	X
15	9	X	X	X
10	9	X	X	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig</i>			<i>Diferencia</i>		
	<i>Grupo Carboxilo</i>	<i>Grupo Carbonilo</i>	<i>Grupo Hidroxilo</i>	<i>Grupo Carboxilo</i>	<i>Grupo Carbonilo</i>	<i>Grupo Hidroxilo</i>
10 - 15		*	*	-0,412152	0,373319	16,8309
10 - 20		*	*	0,528252	0,519088	21,7207
15 - 20			*	0,940404	0,145769	4,88977

* indica una diferencia significativa.

La tabla 5 muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias para el comportamiento de la intensidad del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo. En el caso del grupo carboxilo, no hay diferencias estadísticamente significativas entre cualquier par de medias. Esto se debe a que el tiempo no es un factor significativo por ello no se encuentran diferencias. Mientras que en el caso del grupo carbonilo e hidroxilo si existe una diferencia significativa, para el carbonilo se puede observar un asterisco que se encuentra al lado de dos pares de tiempos que indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas y para el grupo hidroxilo existen tres pares de tiempo que muestran diferencias estadísticamente significativas. De manera que para el grupo carbonilo se debería considerar un tiempo bajo o alto y para el grupo hidroxilo se debería considerar un tiempo bajo.

Tabla 6. Prueba de rangos múltiples de DUNCAN para el porcentaje de ácido adípico de las intensidades relativas del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo.

Método: 95,0 porcentaje Duncan

%Ácido adípico	Casos	<i>Grupos Homogéneos</i>		
		<i>Grupo Carboxilo</i>	<i>Grupo Carbonilo</i>	<i>Grupo Hidroxilo</i>
15	9	X	X	X
10	9	X	X	X
5	9	X	X	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig</i>			<i>Diferencia</i>		
	<i>Grupo Carboxilo</i>	<i>Grupo Carbonilo</i>	<i>Grupo Hidroxilo</i>	<i>Grupo Carboxilo</i>	<i>Grupo Carbonilo</i>	<i>Grupo Hidroxilo</i>
5 - 10		*	*	0,681583	-0,502256	10,9321
5 - 15	*	*	*	2,64543	-0,842682	28,0533
10 - 15	*	*	*	1,96385	-0,340426	17,1212

* indica una diferencia significativa.

La tabla 6 muestra cómo se describió anteriormente las diferencias estimadas entre cada par de medias. Para el grupo carboxilo el asterisco que se encuentra al lado de los 2 pares de porcentaje de ácido adípico indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas, mientras que para el grupo carbonilo e hidroxilo son 3 pares de porcentaje de ácido adípico que muestran diferencias estadísticamente significativas.

De manera que para el grupo carboxilo se debería considerar un porcentaje de ácido adípico bajo. Para el grupo carbonilo se debería considerar un porcentaje de ácido adípico alto y para el grupo hidroxilo se debería considerar un porcentaje de ácido adípico bajo o alto.

5.1.2.3 SUPERFICIE DE RESPUESTA

Para completar el análisis estadístico se busca encontrar los puntos mínimos del porcentaje de ácido adípico y de tiempo para el desarrollo de la despolimerización PET. Para ello, se considera el método de superficie de respuesta cuyos resultados de SPSS y STATGRAPHICS se presentan a continuación:

Tabla 7. Anova método de superficie de respuesta para las intensidades relativas del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo.

<i>Fuente</i>	<i>Razón- F</i>			<i>Valor- P</i>		
	<i>Grupo Carboxilo</i>	<i>Grupo Carbonilo</i>	<i>Grupo Hidroxilo</i>	<i>Grupo Carboxilo</i>	<i>Grupo Carbonilo</i>	<i>Grupo Hidroxilo</i>
A:%Ácido Adípico	18,86	65,67	155,45	0,0003	0,0000	0,0000
B:Tiempo	0,75	24,92	93,19	0,3956	0,0001	0,0000
AA	1,48	0,81	2,52	0,2377	0,3791	0,1272
AB	0,02	1,69	52,64	0,8898	0,2076	0,0000
BB	1,64	1,60	9,39	0,2138	0,2203	0,0059

La tabla 7 se divide la variabilidad de intensidad relativa en piezas separadas para cada uno de los efectos. En el caso del grupo carboxilo, hay un efecto que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95%. Mientras que en el grupo carbonilo hay dos efectos que son significativamente diferentes de cero y en el grupo hidroxilo hay cuatro efectos que son significativamente diferentes de cero. Los valores óptimos para la respuesta se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 8. Optimización de la respuesta para las intensidades relativas del grupo carboxilo, carbonilo e hidroxilo.

	Factor	%Ácido adípico	Tiempo
Bajo	<i>Grupo Carboxilo</i>	5,0	10,0
	<i>Grupo Carbonilo</i>	5,0	10,0
	<i>Grupo Hidroxilo</i>	5,0	10,0
Alto	<i>Grupo Carboxilo</i>	15,0	20,0
	<i>Grupo Carbonilo</i>	15,0	20,0
	<i>Grupo Hidroxilo</i>	15,0	20,0
Optimo	<i>Grupo Carboxilo</i>	15,0	20,0
	<i>Grupo Carbonilo</i>	15,0	20,0
	<i>Grupo Hidroxilo</i>	15,0	15,4

La tabla 8 muestra la combinación de los niveles de los factores, con la cual se logra una mejor depolimerización de PET, logrando que la intensidad relativa de los grupos carboxilo e hidroxilo sea menor, ya que mientras se da la reacción de depolimerización se disminuirán grupos hidroxilos de la cadena de PET y carboxilos del ácido adípico. Por otro lado para el grupo carbonilo la intensidad relativa debe ser mayor, ya que mientras se produce la reacción de depolimerización por el aumento de ácido adípico en la cadena de PET la cantidad de carbonilos es mayor. De manera que, se tiene un modelo óptimo para la depolimerización PET en el caso del grupo carboxilo se encuentra en 20 minutos con el 15% de ácido adípico, para el caso del grupo carbonilo es de 20 minutos con el 15% de ácido adípico y finalmente para el grupo hidroxilo los puntos óptimos se encuentran cuando se usa 15,4 minutos con el 15% de ácido adípico como se muestra en las figuras 10,11 y 12.

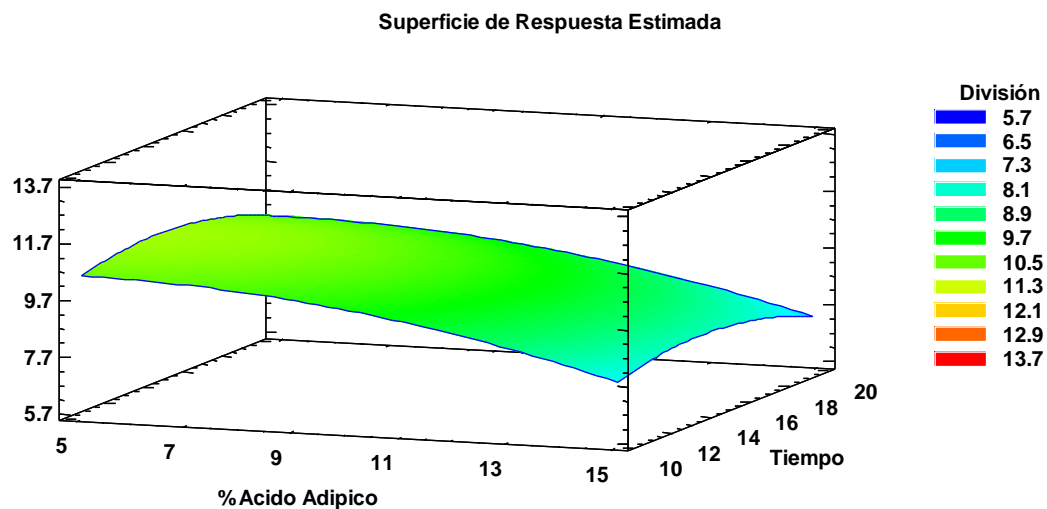


Figura 10. Superficie de respuesta-STATGRAPHICS para el grupo carboxilo.

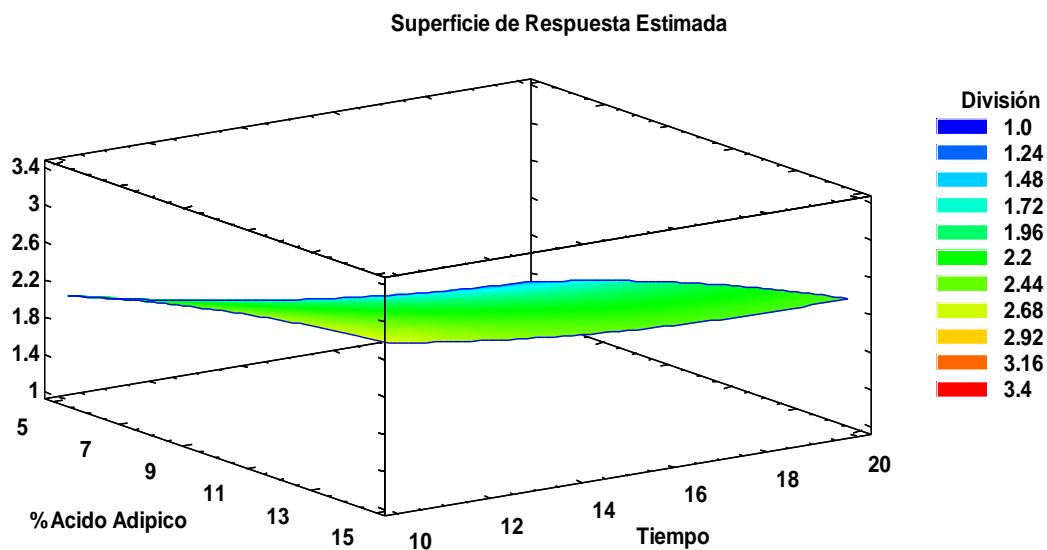


Figura 11. Superficie de respuesta-STATGRAPHICS para el grupo carbonilo

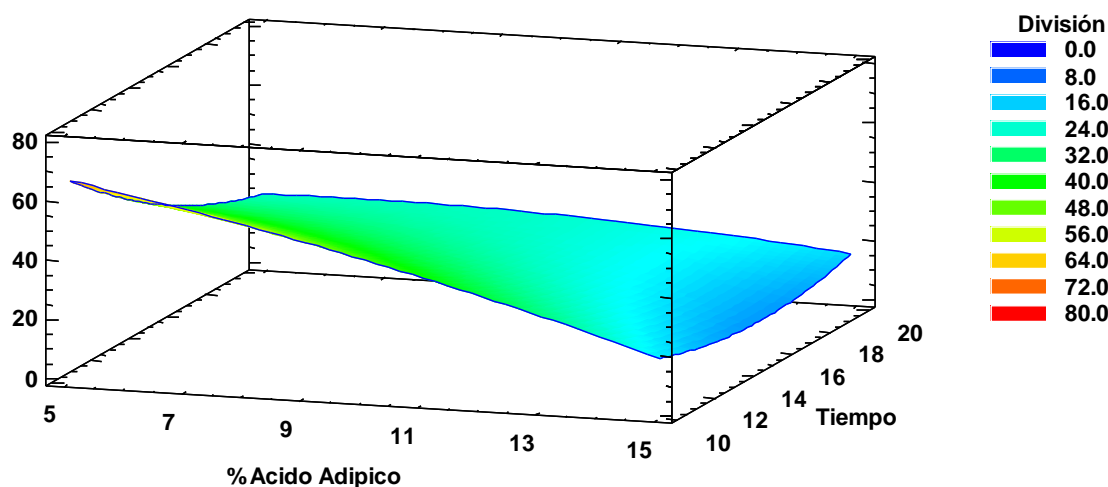


Figura 12. Superficie de respuesta-STATGRAPHICS para el grupo hidroxilo

5.3 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DSC

Se caracterizó el material obtenido de la depolimerización de PET con ácido adípico mediante DSC, el cual arrojó diferentes datos: el punto de fusión y la entalpia del producto obtenido. Se utilizó como dato principal para realizar el análisis estadístico el punto de fusión del material debido a que una propiedad importante de los materiales poliméricos termoplásticos es su comportamiento térmico, pues permite llevar a cabo diferentes procesos de conformación de los mismos. Los resultados se presentan a continuación:

Tabla 9. Punto de fusión obtenido de los diferentes tratamientos realizados para depolimerizar el PET.

Nombre de la Muestra	FACTORES		Promedio del punto de fusión (°C)
	Tiempo (min)	% Ácido Adípico	
Muestra N°1 (510)	10	5	205,76
Muestra N°2 (515)	15	5	237,35
Muestra N°3 (520)	20	5	242,80
Muestra N°4 (1010)	10	10	212,60
Muestra N°5 (1015)	15	10	235,17
Muestra N°6 (1020)	20	10	231,43
Muestra N°7 (1510)	10	15	224,83
Muestra N°8 (1515)	15	15	215,03
Muestra N°9 (1520)	20	15	211,87
Muestra N°10 (PET)			258,20
Ácido adípico	0	0	142,3

En la tabla 9 se observa que el punto de fusión del producto obtenido con 5 % de ácido adípico aumenta a medida que se incrementa el tiempo, sin embargo con un 10 y 15 por ciento de ácido adípico disminuye a medida que el tiempo incrementa, además se puede observar que comparando el punto de fusión del PET y del ácido adípico con los valores obtenidos del producto de la depolimerización son diferentes con lo que se puede decir que el PET se depolimerizó.

5.3.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL PUNTO DE FUSIÓN

Para realizar el análisis estadístico del punto de fusión obtenido de la caracterización mediante DSC con los diferentes productos de la depolimerización del PET con el ácido adípico se consideraron 3 niveles de tiempo y 3 niveles de porcentaje de ácido adípico. En el cual se estudió si los valores de la variable dependiente (punto de fusión) dependen de los niveles de los factores (porcentaje de ácido adípico y tiempo) o de la interacción entre ambos. Por tal motivo, se ha realizado un diseño de experimentos de dos factores con una variable de respuesta en el software estadístico STATGRAPHICS. Se presenta a continuación el análisis de varianza:

5.3.1.2 ANOVA

Tabla 10. Anova statgraphics de los puntos de fusión obtenido de los diferentes tratamientos realizados para depolimerizar el PET.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:%Acido Adípico	651,967	2	325,984	7,18	0,0051
B:Tiempo	1254,5	2	627,249	13,81	0,0002
INTERACCIONES					
AB	2268,71	4	567,177	12,48	0,0000
RESIDUOS	817,767	18	45,4315		
TOTAL (CORREGIDO)	4992,94	26			

La tabla 10 presenta la descomposición de la variabilidad de punto de fusión en contribuciones debidas a varios factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que los 3 valores-P son menores que 0,05, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el punto de fusión con un 95 % de nivel de confianza. Con los valores obtenidos se determinó que, el porcentaje ácido adípico, el tiempo y la interacción entre el porcentaje de ácido adípico y el tiempo tienen un efecto significativo en la variable de respuesta de despolimerización PET que es el punto de fusión.

Para interpretar estos resultados se verificó el modelo con el análisis residual. En primer lugar, se verifica la condición de normalidad. Para ello, se realizó la gráfica de probabilidad normal de los residuos que se tienen a continuación:

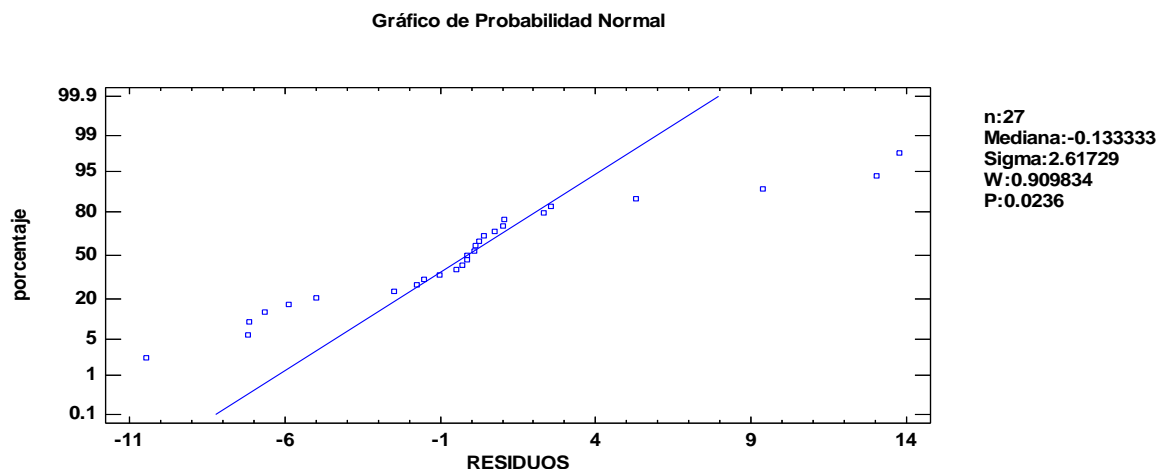


Figura 13. Probabilidad normal de los residuos-STATGRAPHICS para el punto de fusión.

La figura 13 muestra que los puntos generalmente siguen una línea recta en un intervalo muy pequeño. Siguiendo una distribución normal, ya que en este caso, el valor del sesgo estandarizado se encuentra dentro del rango esperado para datos provenientes de una distribución normal, además no se tiene valores atípicos o variables no identificadas.

5.3.1.2 RANGOS MULTIPLES

Se realizó la prueba de Duncan para determinar el efecto del porcentaje de ácido adípico sobre el tiempo (bajo 10 min, intermedio 15 min, alto 20 min) requerido para la despolimerización PET. Se muestra los resultados obtenidos de la prueba de Duncan realizada en el software STATGRAPHICS con un nivel de significancia del 95% (este método tiene un riesgo del 5% al decir que uno o más pares son significativamente diferentes, cuando la diferencia real es igual a 0).

Tabla 11. Prueba de rangos múltiples de DUNCAN para tiempo del punto de fusión.

<i>Tiempo</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Sigma LS</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
10	9	214,444	2,24676	X
20	9	228,7	2,24676	X
15	9	229,1	2,24676	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>
10 - 15	*	-14,6556
10 - 20	*	-14,2556
15 - 20		0,4

* indica una diferencia significativa.

En la tabla 11 la salida muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias .El asterisco que se encuentra al lado de los dos pares de tiempos indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95% de confianza. De manera que, la diferencia menos significativa se encuentra entre el tiempo bajo e intermedio. Por lo cual, se debería considerar un tiempo bajo o alto.

Tabla 12. Prueba de rangos múltiples de DUNCAN para porcentaje de ácido adípico de los punto de fusión.

Método: 95,0 porcentaje Duncan

<i>%Ácido adípico</i>	<i>Casos</i>	<i>Media LS</i>	<i>Sigma LS</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
15	9	217,244	2,24676	X
10	9	226,422	2,24676	X
5	9	228,578	2,24676	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig</i>	<i>Diferencia</i>
5 - 10	.	2,15556
5 - 15	*	11,3333
10 - 15	*	9,17778

* indica una diferencia significativa.

La tabla 12 muestra las diferencias estimadas entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 2 pares de ácido adípico que indica que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95%.

5.3.1.3 SUPERFICIE DE RESPUESTA

Finalmente se encontró los puntos mínimos del porcentaje de ácido adípico y de tiempo para el desarrollo de la depolimerización, debido a que mientras menor ese el punto de fusión la depolimerización se realiza de manera efectiva. Para ello, se considera el método de superficie de respuesta cuyos resultados de STATGRAPHICS se presentan a continuación:

Tabla 13. Anova método de superficie de respuesta para los puntos de fusión.

<i>Fuente</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:% Acido Adípico	9,98	0,0047
B:Tiempo	15,79	0,0007
AA	1,28	0,2712
AB	32,28	0,0000
BB	5,87	0,0245

La tabla 13 ANOVA divide la variabilidad del punto de fusión en piezas separadas para cada uno de los efectos. En este caso, hay cuatro efectos que son significativamente diferentes

de cero con un nivel de confianza del 95%. Los valores óptimos se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 14. Optimización de la respuesta de los puntos de fusión.

Meta: minimizar el punto de Fusión

Valor óptimo = 206,457

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
% Ácido Adípico	5,0	15,0	5,0
Tiempo	10,0	20,0	10,0

La tabla 14 muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual encuentra el valor mínimo del punto de fusión para mejorar la depolimerización de PET mediante la caracterización con DSC. De manera que, se tiene un modelo óptimo para la depolimerización cuando se usa 10 minutos con el 5% de ácido adípico como se observa en la figura 14. Si bien en el DSC se tiene un punto de fusión bajo como punto óptimo calculado estadísticamente (10 minutos con 5% de ácido adípico) el mismo puede deberse a un error ya que ese punto de fusión puede estar asociado a la presencia de ácido adípico sin reaccionar debido a que el punto de fusión del ácido adípico es bajo (152,1°C), por tal motivo se tiene como punto óptimo para el punto de fusión 20 minutos con 15% de ácido adípico.

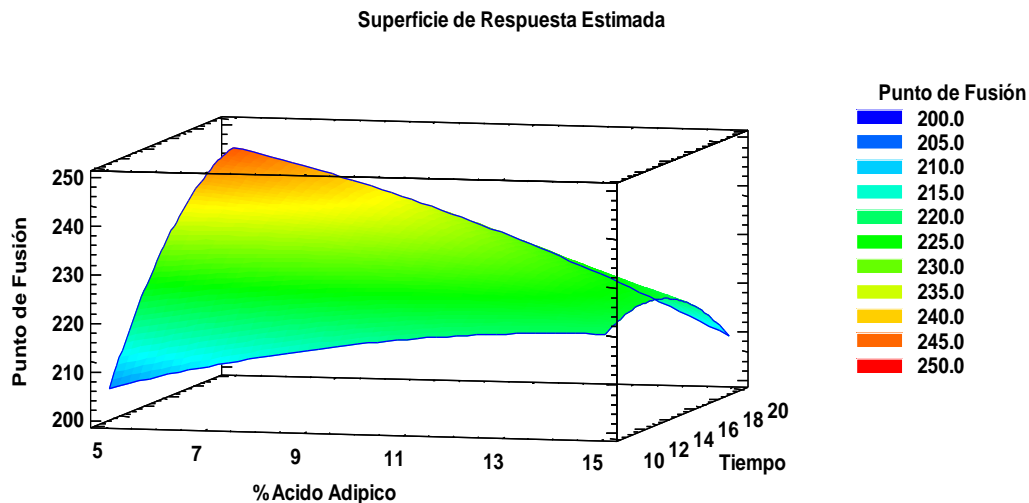


Figura 14. Superficie de respuesta-STATGRAPHICS para el punto de fusión.

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización mediante DSC y FTIR de los productos de depolimerización con diferentes tiempos de mezclado (10, 15 y 20 minutos) y diferentes porcentajes de ácido adípico (5, 10 y 15 %) con PET (95, 90 y 85 %) de 9 muestras con 3 repeticiones. En base a los resultados obtenidos en las pruebas estadísticas de Duncan y análisis factorial se determinó que los procedimientos realizados son reproducibles. Por otro lado, los parámetros que permitieron determinar la depolimerización del PET fueron el punto de fusión y las intensidades relativas del grupo carbonilo, carboxilo e hidroxilo dado que, la intensidad relativa de los grupos hidroxilos de la cadena de PET y carboxilos del ácido adípico deben ir disminuyendo a medida que la reacción sigue avanzando ya que estos grupos se van integrando

a la cadena logrando así la escisión del polímero. Además, el punto de fusión del producto de la depolimerización es inferior a los obtenidos con el material sin depolimerizar.

El modelo óptimo para la depolimerización bajo las condiciones del estudio fue de 20 minutos con 15% de ácido adípico considerando el punto de fusión y las intensidades relativas de los grupos grupo carboxilo ($1693,20\text{ cm}^{-1}$), carbonilo ($3203,48\text{ cm}^{-1}$) e hidroxilo (1595 cm^{-1}).

La depolimerización del PET mediante el bloqueo de la cadena de escisión con ácido adípico, usando 3 niveles de tiempo y 3 niveles de porcentaje de ácido adípico y PET fue exitosa ya que se desarrolló metodología que permitió obtener resultados reproducibles en lo que se refiere al grado de depolimerización y se identificaron parámetros analíticos (intensidad relativa del grupo carbonilo, carboxilo e hidroxilo) que permitieron determinar este grado sin la necesidad de la medición del peso molecular de los productos

6.2. RECOMENDACIONES

Se recomienda emplear otras técnicas para caracterizar el material obtenido de la depolimerización entre PET y ácido adípico como variante a las expuestas las cuales son: DLS (Dispersión dinámica de la luz) y HPLC- MS para la determinación del peso molecular promedio de los productos formados.

Por otro lado se aconseja analizar los picos extras obtenidos mediante la caracterización con DSC, debido a que los mismos pueden deberse a compuestos formados durante el proceso de depolimerización.

También se puede realizar pruebas para mezclar el material obtenido con un plastificante y mejorar las propiedades físicas del mismo.

Bibliografía

ASTMD3148-12. Method of measuring transition temperatures by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Estados Unidos, 1 de Agosto del 2012.

Admin. (2014). Reómetros. Malvern Panalytical. Recuperado el 7 de agosto del 2018 en <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/category/rheometers>

[Bertolotti, B. Chávez, J. Laos, R. Rospiglios, C. Nakamatsu, J. \(2005\). Poliésteres y Reciclaje Químico del Poli\(tereftalato de etileno\). *Revista de Química*, 17. file:///C:/Users/Manuel/Downloads/18726-74213-1-PB%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Manuel/Downloads/18726-74213-1-PB%20(1).pdf)

Blanco, F. (2012). Materiales polimericos y compuestos. Materiales poliméricos de mayor interés industrial. Recuperado el 9 de octubre del 2018 de <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/AP.T8.1MPyC.Tema8.MaterialesPolimericosInteresIndustf>

Casado, R. Análisis Factorial. Universidad Autónoma de Madrid. Recuperado el 10 de Junio del 2018 en https://www.uam.es/personal_pdi/economicas/eva/pdf/factorial.pdf

Cuadrados, A. Casañas, R. San Martín, E. Yañes, J. (2014). Dispersión de la luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas. *Consejo Nacional de Ciencia y tecnología*. 8(4).

[De la Fuente, S. \(2011\). *Análisis Factorial*. Universidad Autónoma de Madrid, España.](#)

[Elías, X. Jurado, L. \(2012\). *Reciclaje de residuos industriales*. Madrid: Días de Santos.](#)

Geyer, B. Lorenz, G. Kandelbauer, A. (2016). Recycling of poly(ethylene terephthalate) – A review focusing on chemical methods. *Express Polymer Letters*. 10(7), 559-586.

Herrera, J. Estrada, A. (2012). Depolimerización de botellas de poli(tereftalato de etileno) (pet) post – consumo mediante glicólisis. I. Efecto del catalizador y del tipo de glicol. *Revista Iberoamericana de Polímeros*.13 (3).

<http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/JUL12/herrera.pdf>

Issuu. (2014). Grandes incentivos para el reciclaje. Evaluación y análisis de residuos y desechos Ecuador 2014, 6.

Lasanta, M. (2013). *Estudio de adiciones de bismuto en aleaciones zinc-aluminio* (Tesis doctoral). Universidad complutense de Madrid, Madrid, España.

Mariano, M. (2011). Reciclado químico de PET. Tecnología de los plásticos. Recuperado el 6 de febrero del 2018 en <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/07/reciclado-quimico-de-pet.html>

Mejía, J. Bolaños, J. Rodríguez, J. (2012). Uso de la espectroscopia ir para estudiar la transformación térmica que experimenta una arcilla caolinítica. Scielo, (18).

Pastor, M. Jawhari, T. Merino, J. (2003). Caracterización de materiales polímeros mediante la utilización de la microespectroscopia vibracional (Raman, FTIR y FT-Raman). *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(3).

PET. (2005). Textos científicos. Recuperado el 10 de julio del 2018 en <https://www.textoscientificos.com/polimeros/pet>

Porras, L. (2000). “Diseño Estadístico de Experimentos, Análisis de la Varianza y Temas Relacionados: Tratamiento Informático mediante SPSS” Proyecto Sur de Ediciones.

[Sánchez, J. \(2003\). *Comportamiento térmico y mecánico del Poli\(EtilénTereftalato\) \(PET\) modificado con resinas poliméricas basadas en Bisfenol-A* \(Tesis doctoral\). Universidad Politécnica de Cataluña, España.](#)

[Serrano, C. \(2004\). *Reciclaje de PET para fabricación de botellas*. Inglaterra: Tecnología del plástico. Recuperad el 10 de junio del 2018 en <http://www.plastico.com/temas/Reciclaje-de-PET-para-fabricacion-de-botellas+3034432>](#)

[Stuart, B. \(2004\). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, Chichester, Inglaterra: Wiley.](#)

[Suasnavas, D. \(2017\). *Degradación de materiales plásticos “PET” \(polyethyleneterephthalate\), como alternativa para su gestión* \(Monografía de pregrado\). Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Ecuador.](#)

Tapia, P. Calupiña, C. (2014). *Análisis de la evolución del mercado de agua embotellada, del año 2009 al 2013, en la ciudad de Quito, desde la perspectiva del posicionamiento y participación de la marca* (Tesis de pregrado). Universidad Politécnica Salesiana, Ecuador.

[Thermo Scientific. \(2015\). *Maximale Flexibilität Für eine bessere Materialentwicklung* \[Folleto\]. Alemania.](#)

[Ramírez, A. \(2000\). *Estudio de la Depolimerización del Politereftalato de Etileno*. Tuxtepec, México. Recuperado el 10 de noviembre del 2017 en <http://www.dcne.ugto.mx/Contenido/revista/numeros/9/politereftalato.htm>](#)

8. FIGURAS

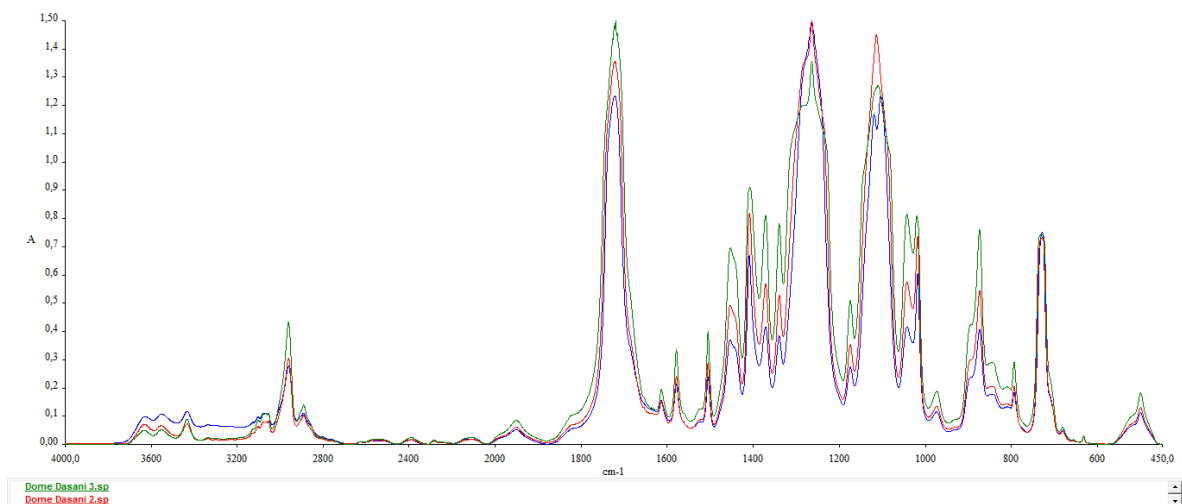


Figura 15. Espectro obtenido de la caracterización de la botella marca comercial, primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR.

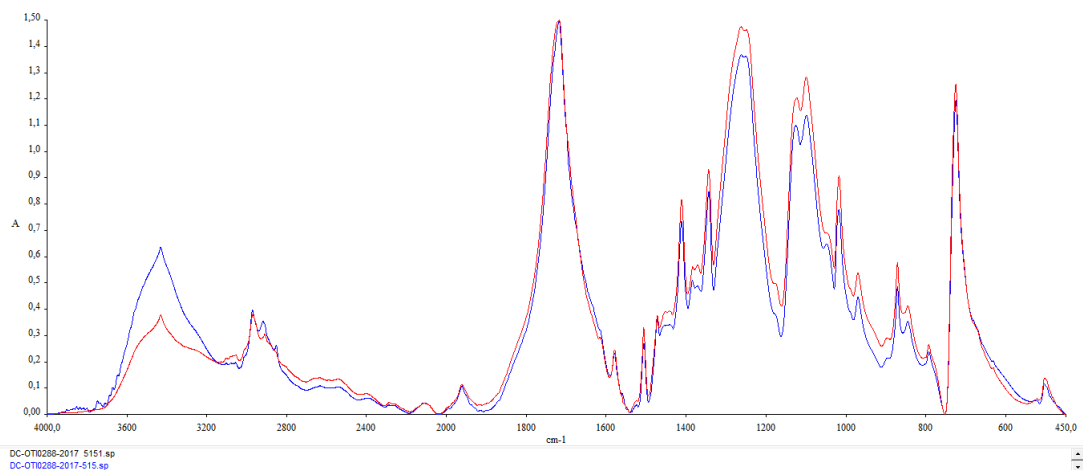


Figura 16. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 15 minutos con un 5% de ácido adípico y 95% de PET , primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR. (515)

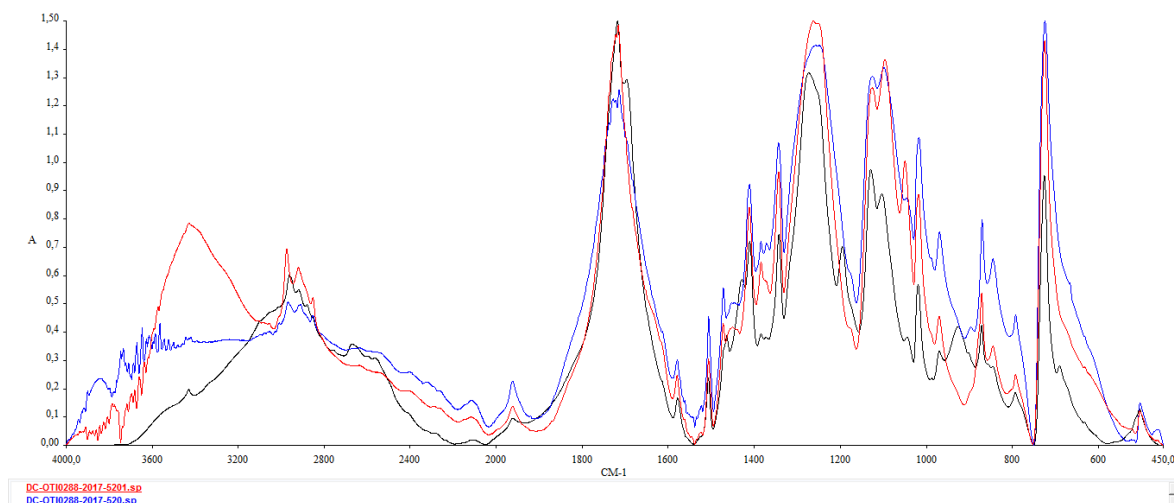


Figura 16. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 20 minutos con un 5% de ácido adípico y 95% de PET , primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR. (520)

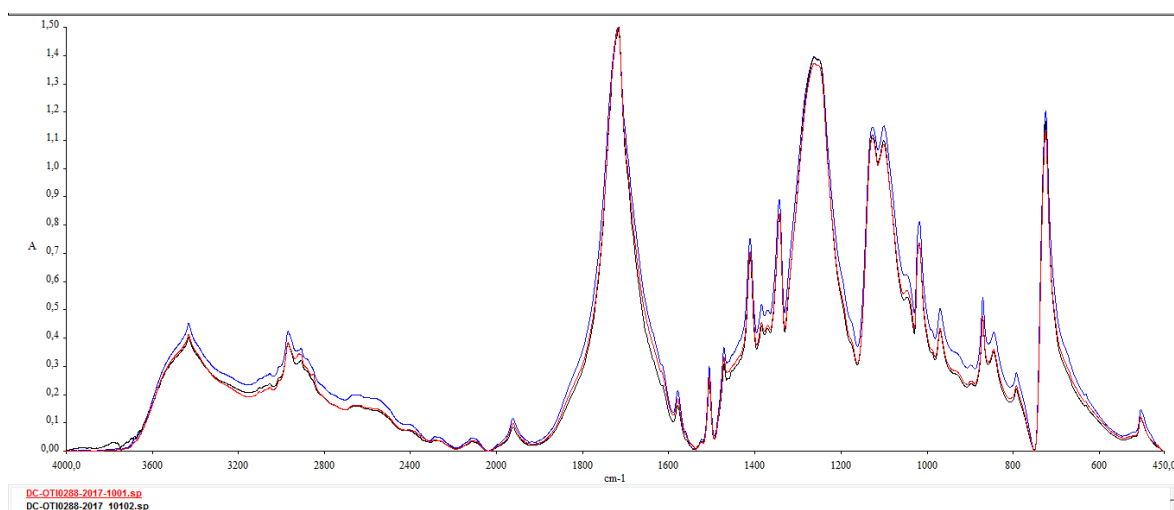


Figura 17. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 10 minutos con un 10% de ácido adípico y 90% de PET, primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR. (1010)

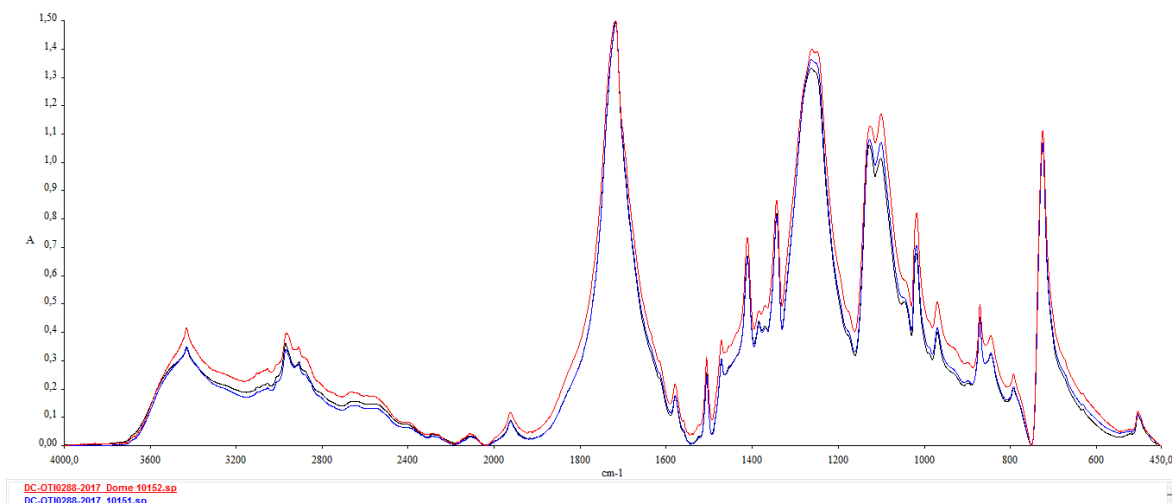


Figura 18. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 15 minutos con un 10% de ácido adípico y 90% de PET, primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR. (1015)

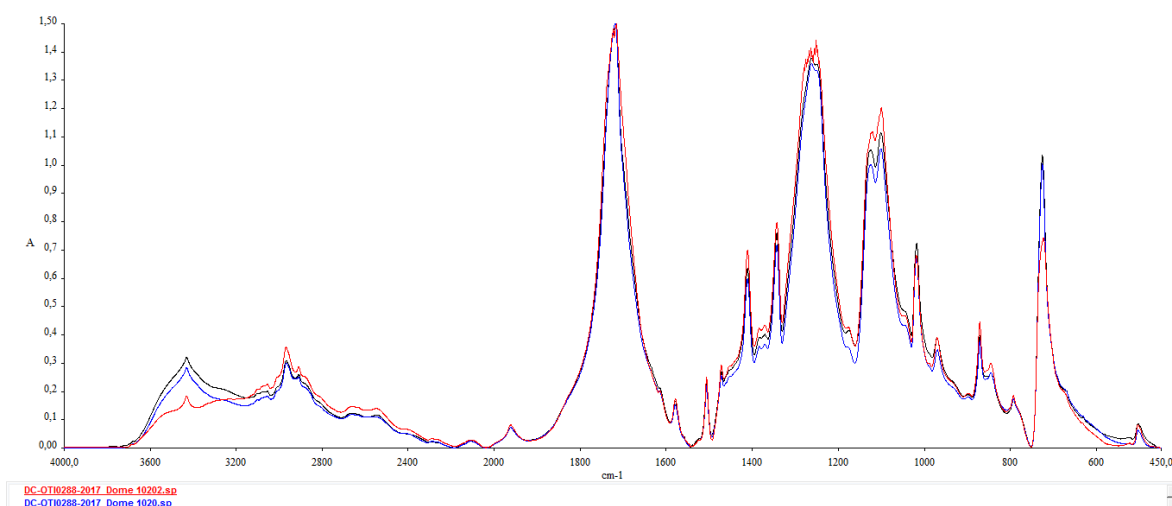


Figura 19. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 20 minutos con un 10% de ácido adípico y 90% de PET, primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR. (1020)

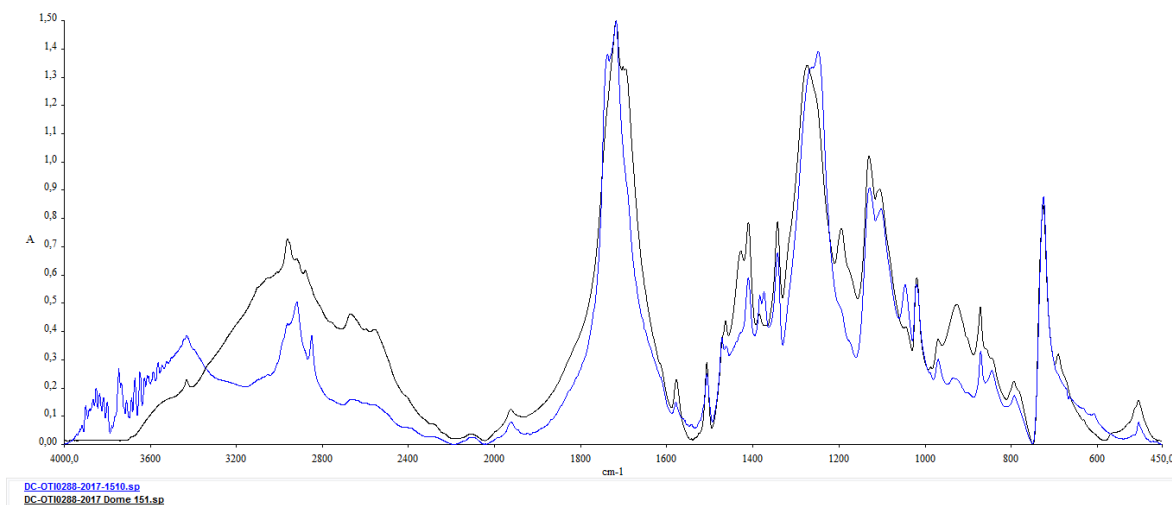


Figura 20. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 10 minutos con un 15% de ácido adípico y 85% de PET, primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR. (1510)

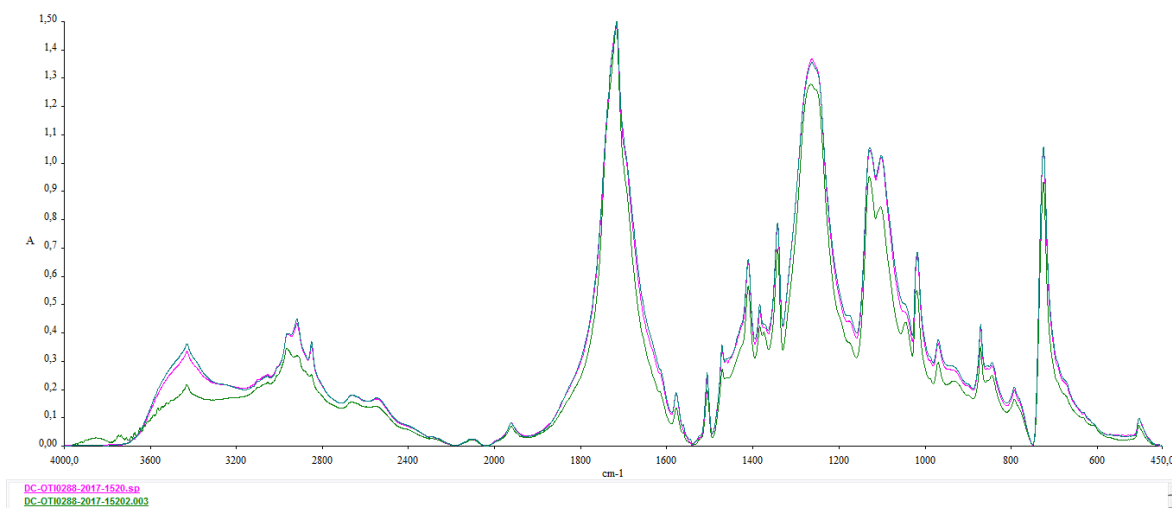


Figura 21. Espectro obtenido de la caracterización del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 20 minutos con un 15% de ácido adípico y 85% de PET, primera, segunda y tercera repetición mediante FTIR. (1520)

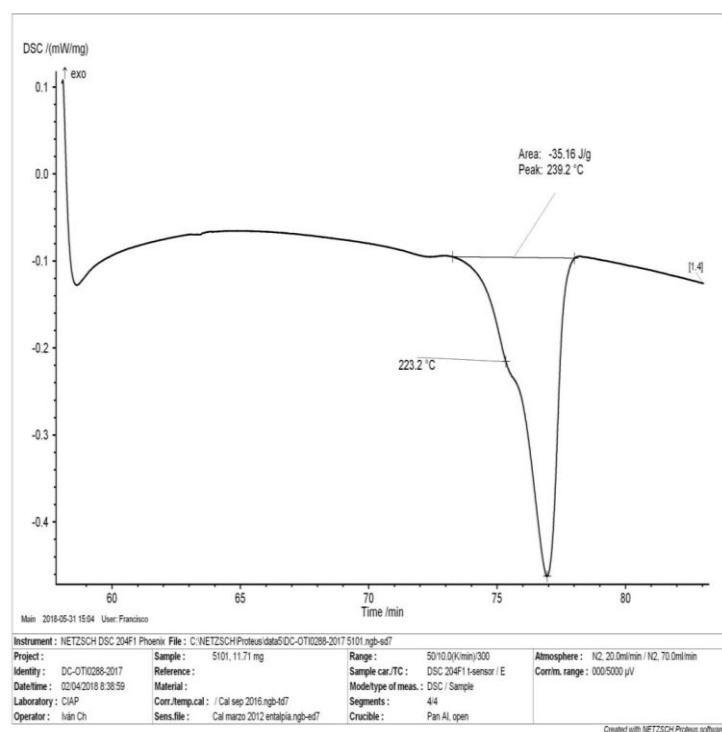
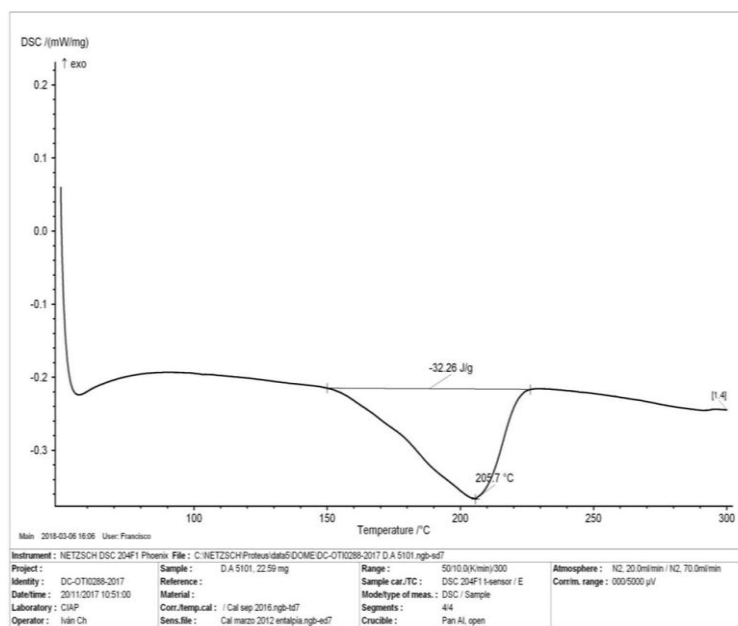


Figura 22. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 10 minutos con un 5% de ácido adípico y 95% de PET. (510)

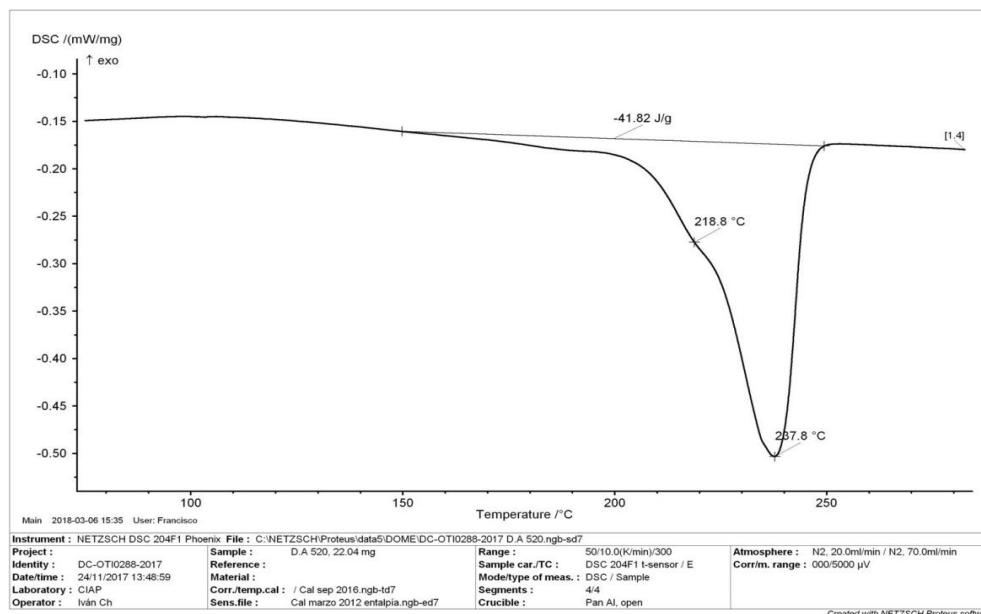
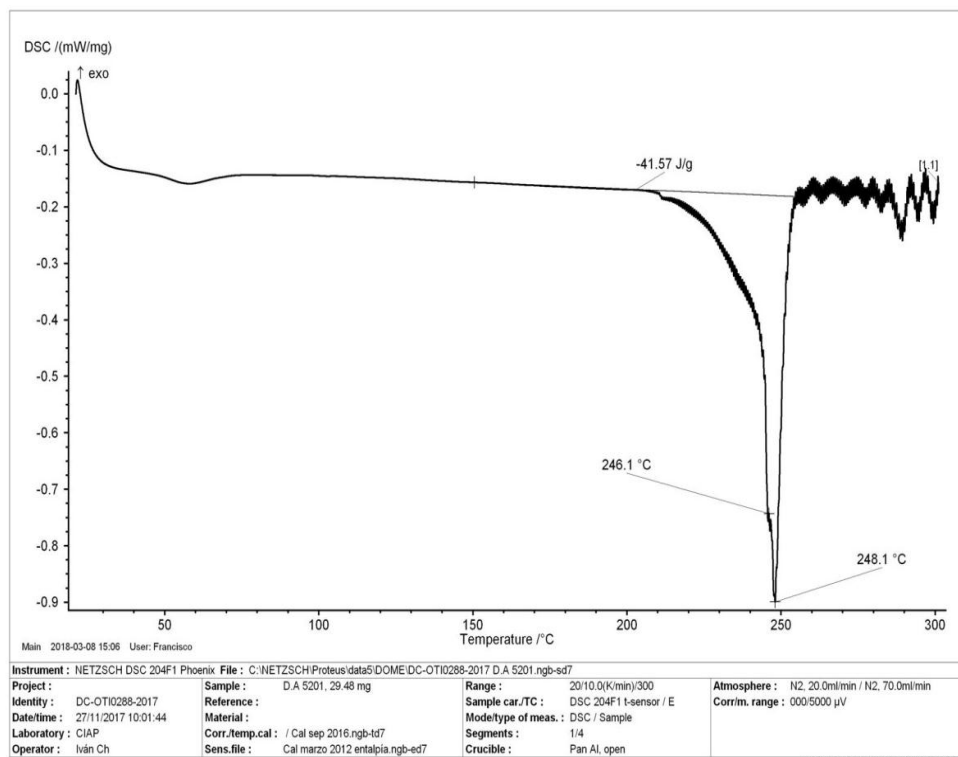


Figura 23. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 20 minutos con un 5% de ácido adípico y 95% de PET, primera, segunda y tercera repetición. (520)

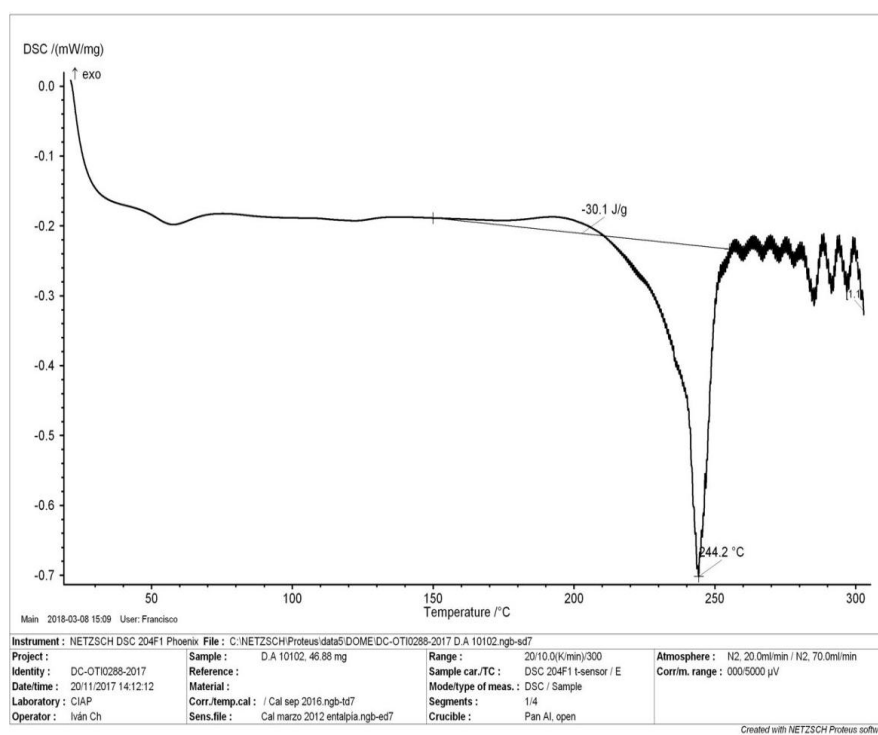
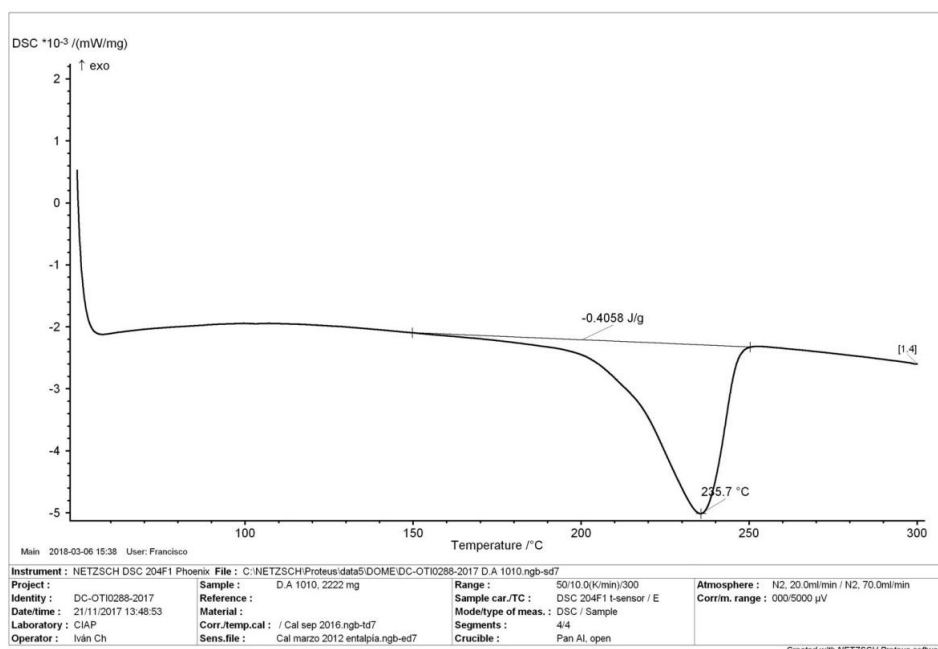
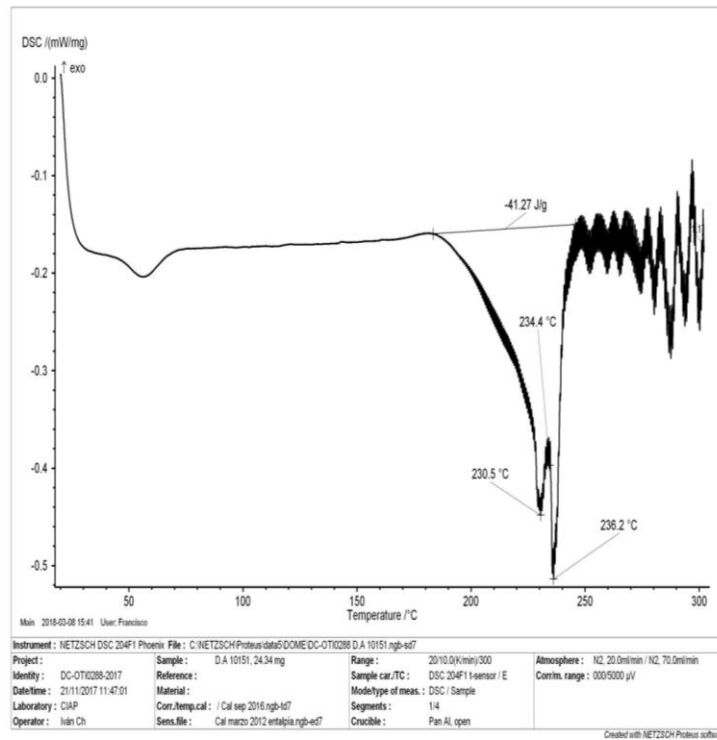
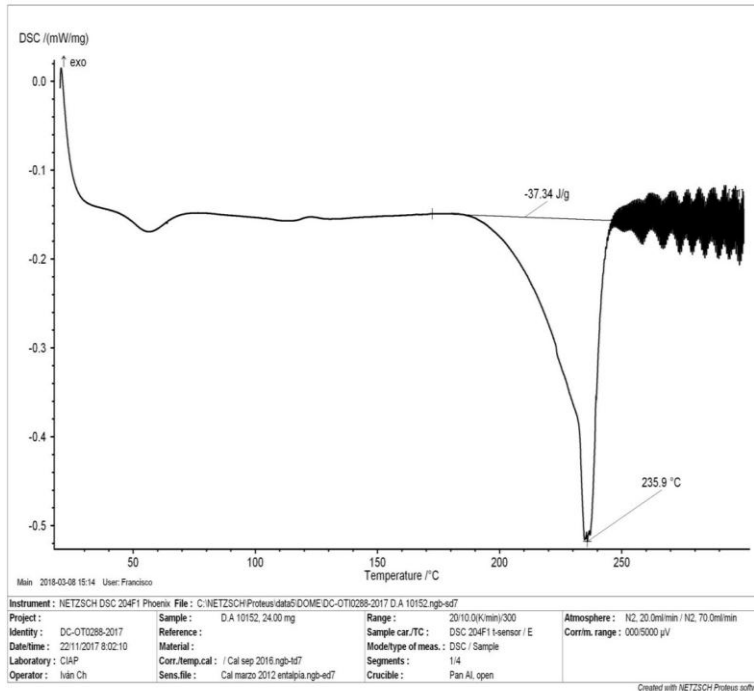


Figura 24. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 10 minutos con un 10% de ácido adípico y 90% de PET, primera, segunda y tercer repetición. (1010)



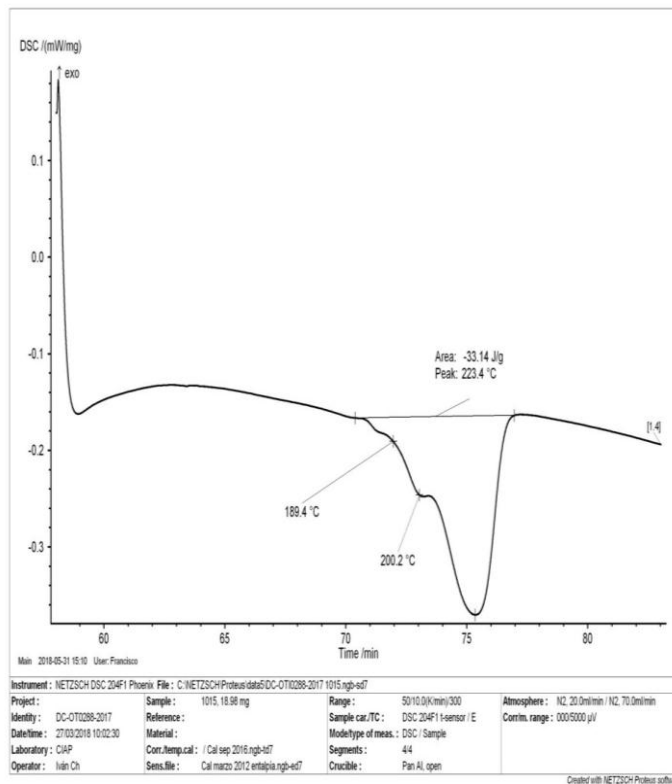
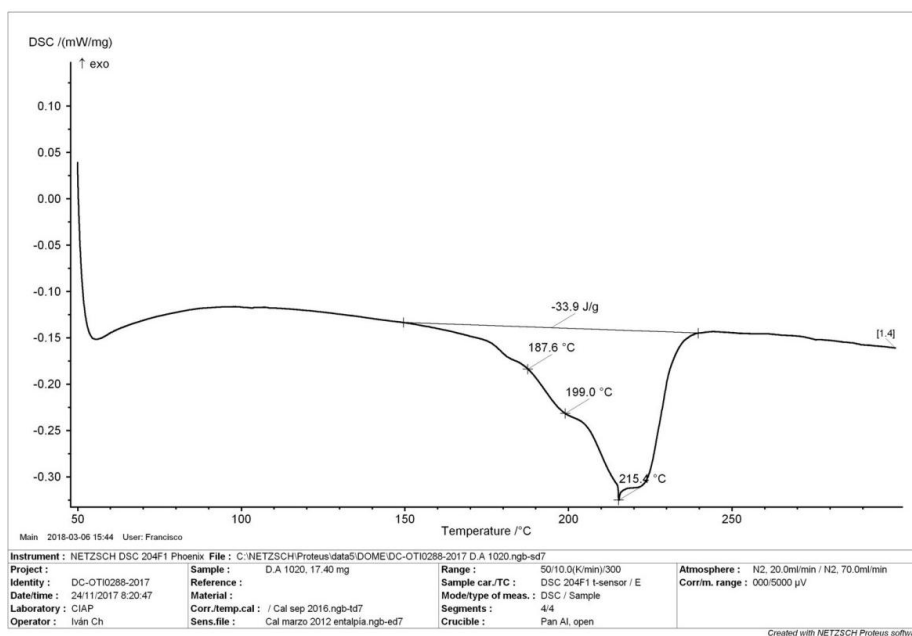


Figura 25. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 15 minutos con un 10% de ácido adípico y 90% de PET, primera, segunda y tercer repetición. (1015)



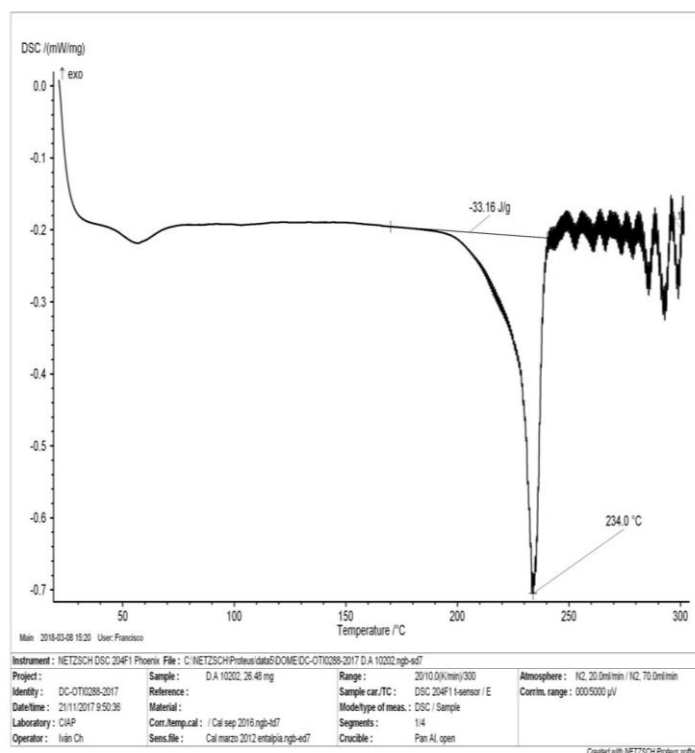
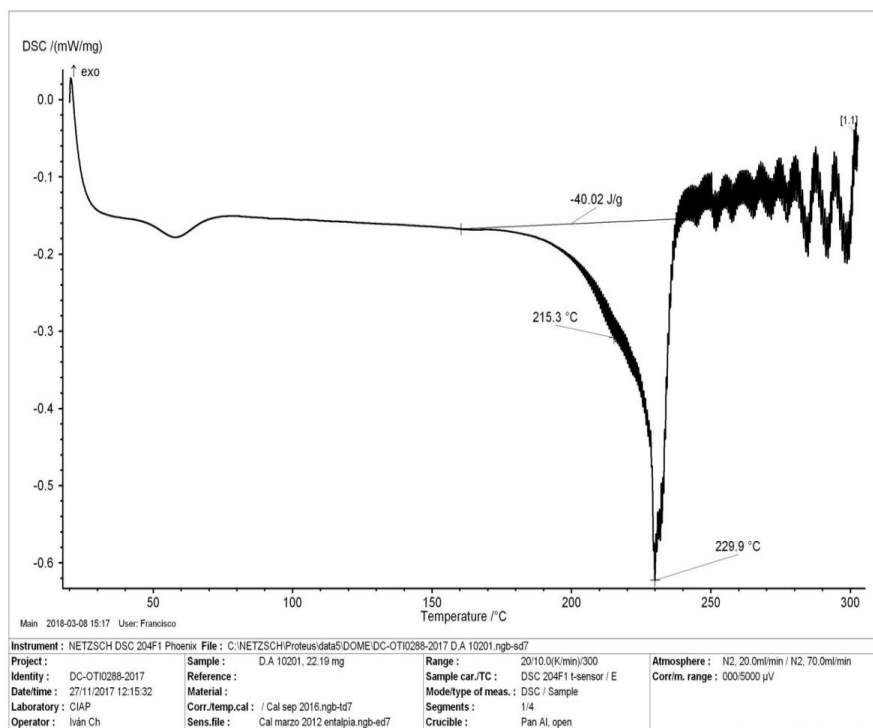


Figura 26. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 20 minutos con un 10% de ácido adípico y 90% de PET, primera, segunda y tercera repetición. (1020)

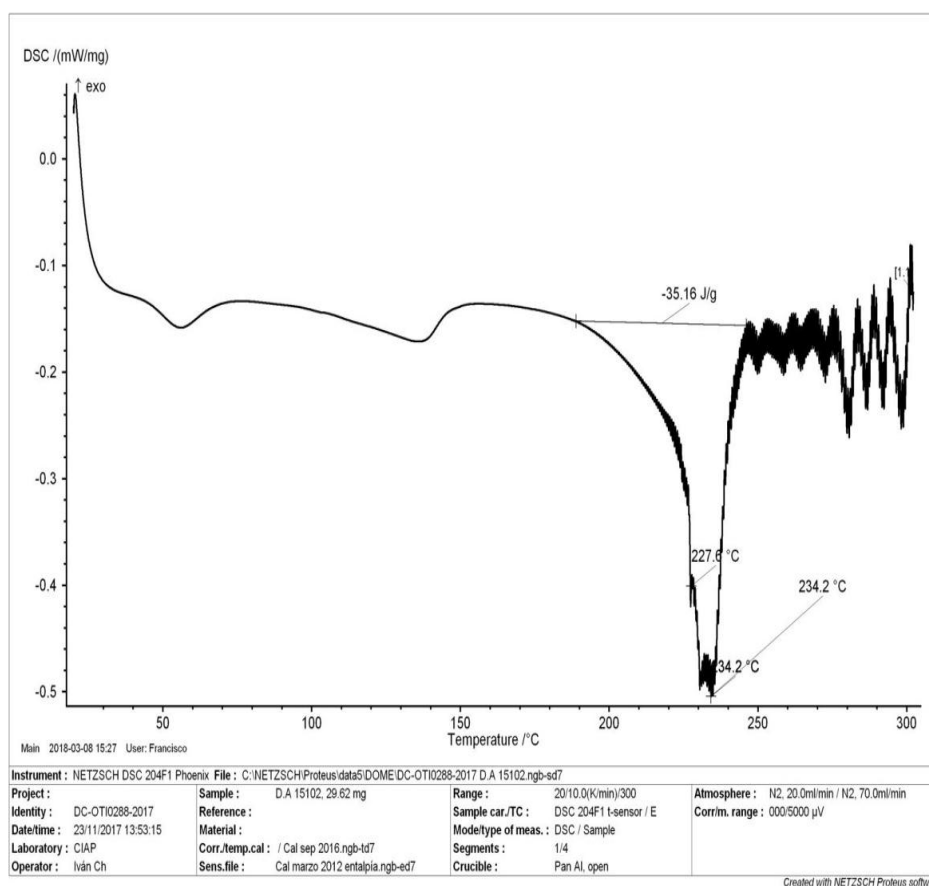
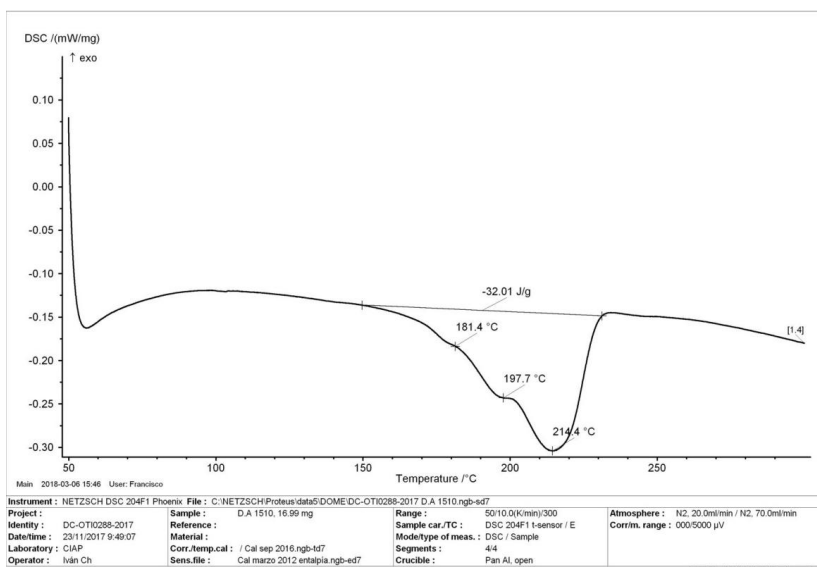
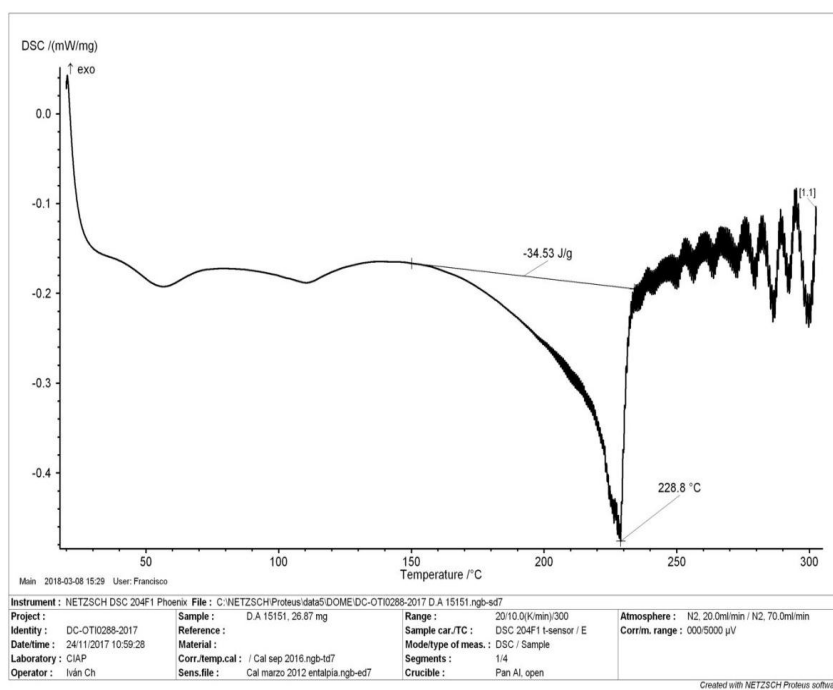
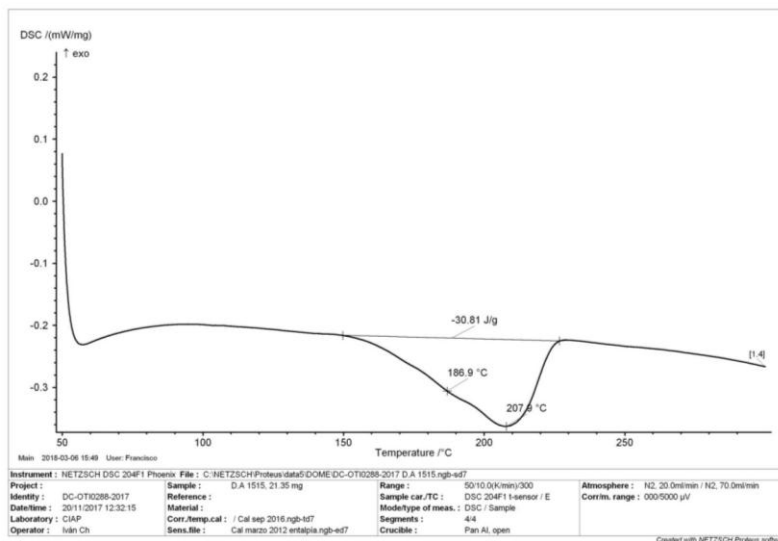


Figura 27. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 10 minutos con un 15% de ácido adípico y 85% de PET. (1510)



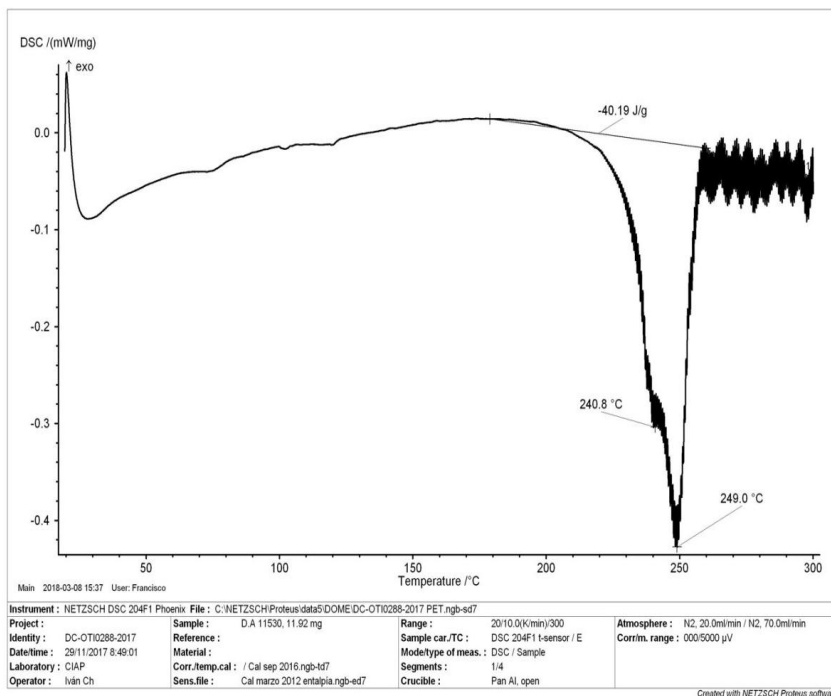
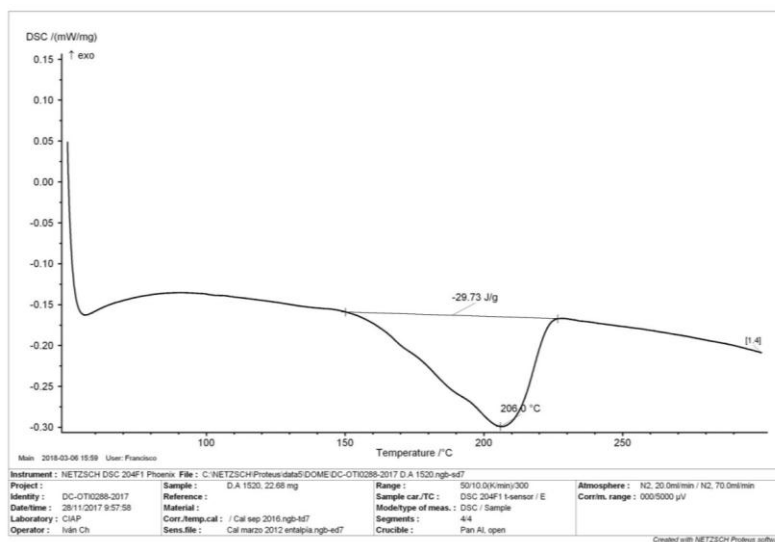


Figura 28. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 15 minutos con un 15% de ácido adípico y 85% de PET. (1515)



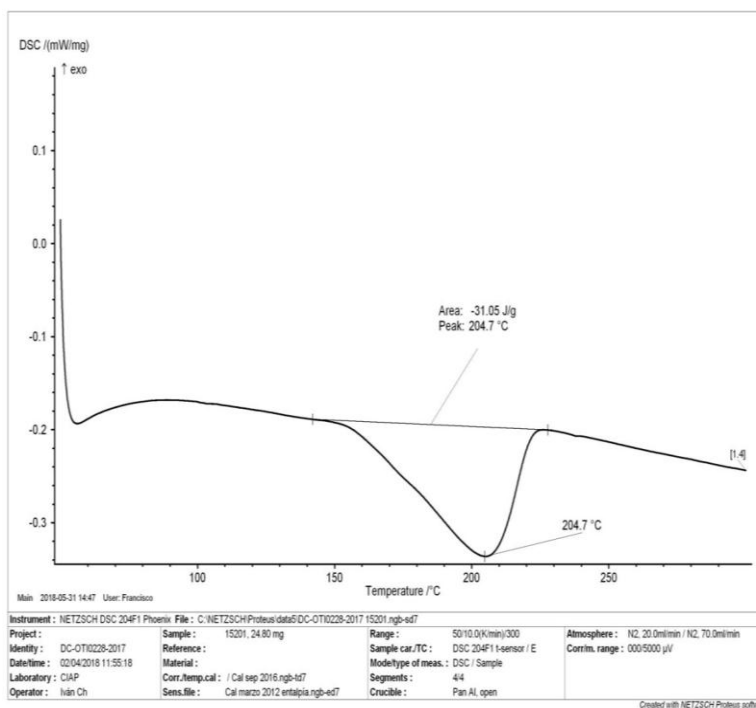
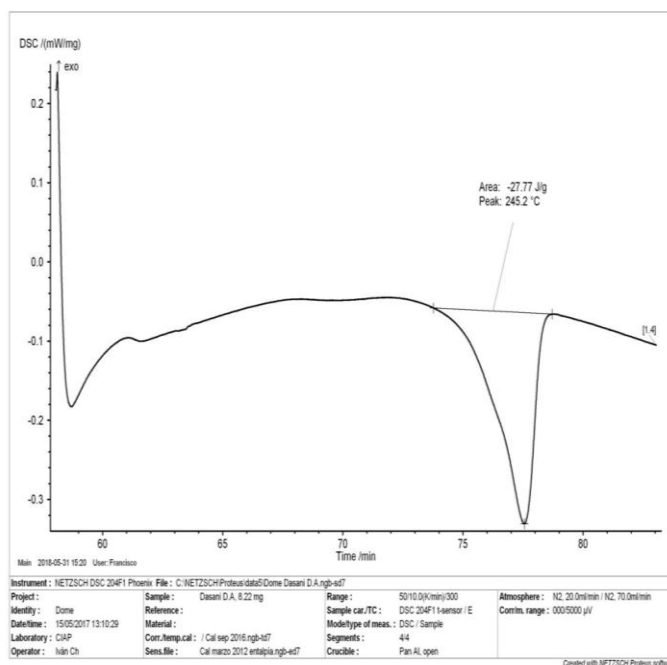


Figura 29. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC del producto de depolimerización de PET a un tiempo de 20 minutos con un 15% de ácido adípico y 85% de PET. (1520)



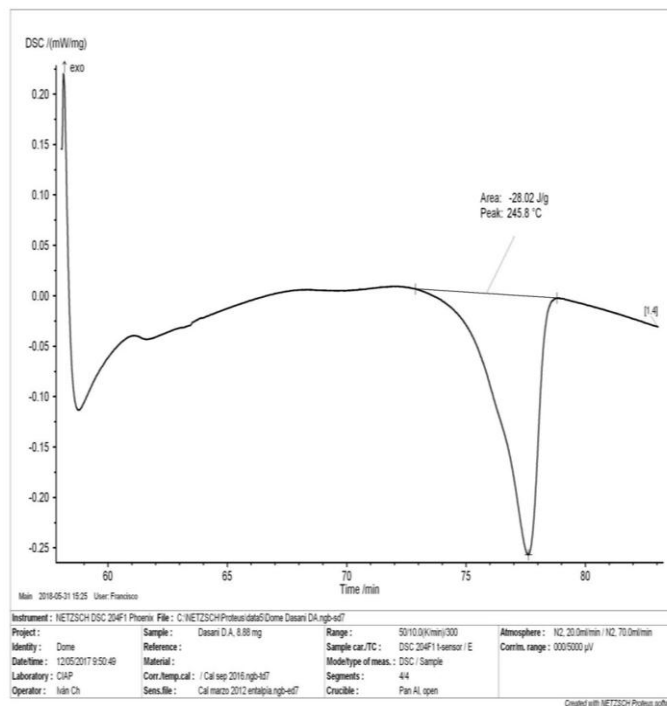


Figura 30. Termograma obtenido de la segunda corrida mediante DSC de la botella marca comercial utilizada como material de referencia para realizar la depolimerización de PET

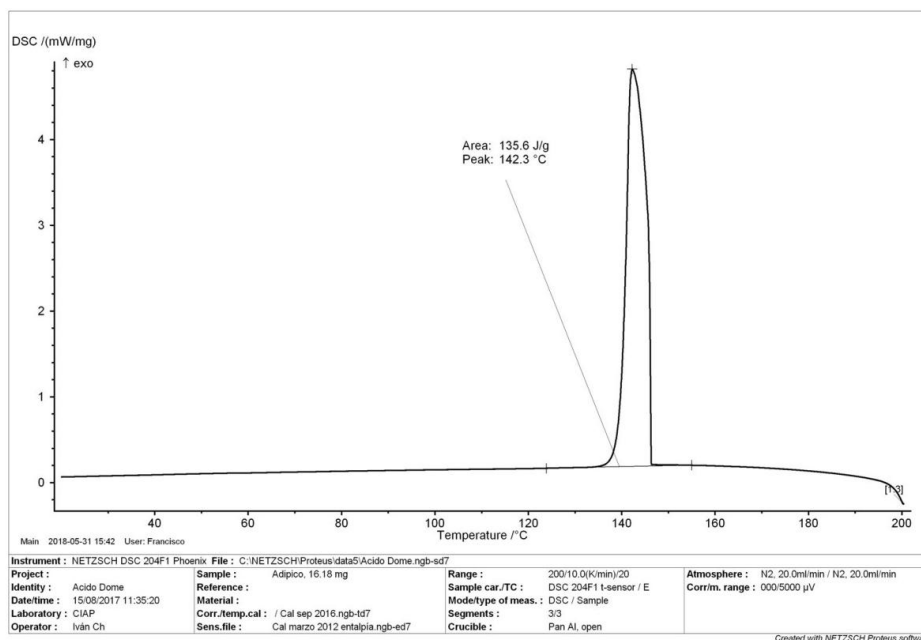


Figura 31. Termograma obtenido de la primera corrida mediante DSC del ácido adípico utilizado para realizar la depolimerización de PET

9. ANEXOS

Anexo 1. Equipos y materiales utilizados para la depolimerización de PET mediante bloqueo de cadena de escisión



Trituradora para las botellas



Reómetro utilizado para realizar el mezclado de PET con ácido adípico a diferentes proporciones de los mismos y con distintos tiempo.



Caracterización del producto de la depolimerización del PET mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)



Equipo para la caracterización del producto de la depolimerización del PET mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

PARA GRADOS ACADÉMICOS DE LICENCIADOS (TERCER NIVEL)
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR
DECLARACIÓN Y AUTORIZACIÓN

Yo, Francis Dominique Aldaz Gallegos, C.I. 172152425-2, autor del trabajo de graduación titulado: “Depolimerización de PET (tereftalato de polietileno) mediante bloqueo de escisión de cadena polimérica como alternativa para su reciclaje químico”, previa a la obtención del grado académico de LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

1. Declaro tener pleno conocimiento de la obligación que tiene la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, de conformidad con el artículo 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior, de entregar a la SENESCYT en formato digital una copia del referido trabajo de graduación para que sea integrado al Sistema Nacional de Información de la Educación Superior del Ecuador para su difusión pública respetando los derechos del autor.
2. Autorizo a la Pontificia Universidad Católica del Ecuador a difundir a través de sitio web de la Biblioteca de la PUCE el referido trabajo de graduación, respetando las políticas de propiedad intelectual de Universidad.

Quito, 10 de enero del 2019.

Srta. Francis Dominique Aldaz Gallegos
C.I. 172152425-2