

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

Degradación de materiales plásticos “PET” (*polyethylene terephthalate*), como alternativa para su gestión

Monografía previa a la obtención del título de Licenciado en Ciencias Químicas con Mención en Química Analítica

DARWIN FRANCISCO SUASNAVAS FLORES

Quito, 2017

CERTIFICACIÓN

Certifico que la Monografía de Licenciatura en Ciencias Químicas con mención en Química Analítica, del Sr Darwin Francisco Suasnavas Flores ha sido concluida de conformidad con las normas establecidas; por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente.

Quím. David Chuquer Solá, M.Ing.

Director de la Monografía

Quito, 04 de enero de 2017

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a familia: mis Padres, mis hermanos y sobrinos, por ser un pilar tan importante en mi vida, por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional y sobre todo por confiar en mí y darme esa voz de aliento para concluir este propósito.

TABLA DE CONTENIDOS

Resumen	1
Abstract.....	2
Introducción	3
Objetivos.....	5
Marco teórico	6
1.0 Materiales Plásticos	6
2.0 Tereftalato de polietileno	7
2.1 Estructura química	7
2.2 Propiedades físicas y químicas	8
2.2.1 Resistencia al ataque químico.....	9
2.2.2 Solubilidad	9
2.2.3 Resistencia al envejecimiento	9
2.2.4 Estabilidad térmica	10
2.2.5 Permeabilidad	10
2.2.6 Densidad.....	10
2.2.7 Conductividad térmica.....	11
2.2.8 Absorción de agua	11
2.2.9 Propiedades ópticas.....	11
2.2.10 Propiedades eléctricas	12
2.2.11 Propiedades biológicas	12
2.3 Técnicas aplicadas al análisis químico del PET	14
2.3.1 Espectroscopia de infrarrojos	14
2.3.2 Cromatografía de gases.....	15
2.3.3 Calorimetría diferencial de barrido.....	16
2.3.4 Difracción de rayos X	20
3.0 Manufactura del PET.....	23
3.1. Procesos y técnicas aplicadas en la producción del Tereftalato de polietileno	23
3.1.1 Policondensación continua a partir del ácido dimetil tereftálico.....	23

3.1.2 Policondensación continua a partir del ácido tereftálico.....	25
3.1.3 Policondensación discontinua a partir del ácido dimetil tereftálico.....	26
4.0 Problemática ambiental	27
4.1 Niveles de emisiones y consumo	27
4.1.1 Policondensación continua a partir de DMT, TPA y procesos discontinuos DMT en unidades de policondensación discontinua	28
4.2 Análisis de DQO en las aguas residuales procedentes de la producción del tereftalato de polietileno.....	30
4.3 Análisis de COV y metanol en las emisiones gaseosas	31
4.4 Análisis de formaldehído y acetaldehído en las emisiones gaseosas	31
4.5 Impacto ambiental producido en Ecuador por la elaboración de fibras de tereftalato de polietileno.....	34
4.5.1 Parámetros y metodología de evaluación.....	34
4.5.2 Evaluación de los impactos ambientales producidos en el proceso de obtención de fibras de tereftalato de polietileno	35
4.5.3 Consumo de botellas plásticas en el Ecuador	35
5.0 Degradación del tereftalato de polietileno	38
5.1 Métodos de degradación química	39
5.1.1 Metanólisis	40
5.1.2 Glicólisis.....	42
5.1.3 Hidrólisis ácida, básica, neutra	44
5.1.4 Aminólisis	49
5.1.5 Amonólisis.....	50
5.1.6 Control de la despolimerización por bloqueo de la cadena de escisión	51
5.2 Resumen de las condiciones de reacción y rendimiento de los métodos químicos de degradación, evaluación de costos, impacto ambiental y aplicaciones de los métodos químicos de degradación	52
CONCLUSIONES	55
RECOMENDACIONES	57
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
ANEXOS.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del PET	8
Figura 2. Espectro de absorción molecular al infrarrojo para el PET	14
Figura 3. Esquema de la técnica Espacio-Cabeza para el posterior análisis por cromatografía de gases	16
Figura 4 Esquema de las principales características de la técnica calorimetría diferencial de barrido DSC.	17
Figura 5. Serie de barridos de DSC sobre una muestra de PET	18
Figura 6. Orientación y geometría del haz de gran ángulo (WAXS) y ángulo pequeño (SAXS). Patrones de dispersión de rayos X de las fibras	21
Figura 7. Resultados de rayos X obtenidos del PET después del calentamiento en su estado amorfo	21
Figura 8. Reacciones de: a) Esterificación y b) Policondensación del ácido dimetil tereftálico con etilenglicol	24
Figura 9. Reacciones de: a) Esterificación y b) Policondensación del ácido tereftálico con etilenglicol	25
Figura 10. Producción general de polímeros	28
Figura 11. Cromatograma de compuestos orgánicos volátiles	31
Figura 12. Reacción de derivatización del aldehído con DNPH.....	32
Figura 13. Perfil de aldehídos en emisiones gaseosas.....	33
Figura 14. Representación gráfica del impacto ambiental producido por el proceso de elaboración de fibras de tereftalato de polietileno.....	36
Figura 15. Base teórica de la solvólisis	39
Figura 16. Proceso de la degradación del PET por metanólisis	41
Figura 17. Proceso de la degradación del PET por glicólisis	42
Figura 18. División hidrolítica de un enlace éster bajo (a) condiciones ácidas o neutras y (b) condiciones alcalinas	45
Figura 19. Proceso de degradación del PET por aminólisis	49
Figura 20. Proceso de degradación del PET por amonólisis	50
Figura 21. Proceso de la degradación del PET por despolimerización mediante bloqueo de la cadena de escisión.....	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades eléctricas del PET.....	12
Tabla 2. Resumen de las propiedades físicas y químicas del PET	13
Tabla 3. Datos de emisiones y consumo de los procesos de producción del PET	29
Tabla 4. Técnicas de muestreo EPA de las emisiones gaseosas.....	34
Tabla 5. Valoración del impacto ambiental producido por el proceso de elaboración del PET	35
Tabla 6. Resumen de las condiciones de reacción y rendimiento de los métodos químicos de degradación.....	52
Tabla 7. Evaluación de costos, impacto ambiental y aplicaciones de los métodos químicos de degradación	53

RESUMEN

El presente trabajo monográfico, se realiza con la finalidad de dar a conocer la degradación química del tereftalato de polietileno; se exponen, propiedades físicas y químicas del PET y los métodos químicos aplicados al análisis de la calidad del mismo; se pauta la problemática ambiental, mostrando la contaminación que se origina tanto en la elaboración del poliéster PET por la utilización de recursos y/o emisiones ambientales, como en el post-consumo del PET al originar una gran cantidad de residuos plásticos por su utilización. Luego se numera cada uno de los procesos químicos aplicables a la despolimerización del plástico (metanólisis, glicólisis, hidrólisis: ácida, básica y neutra, etc.), se describen los parámetros de reacción importantes y los rendimientos de los productos de reacción obtenidos. Se espera este trabajo sea de utilidad bibliográfica de consulta para futuros estudios referentes tanto a la degradación química del tereftalato de polietileno como para la conservación ambiental por desechos del mismo.

Palabras clave: Ambiente, Consumo, Degradación, Reciclaje, Tereftalato de polietileno.

ABSTRACT

This work is created with the purpose of publicizing the chemical degradation of polyethylene terephthalate; this work mention the PET`s physical and chemical properties and the chemical methods that are applied to the PET`s analysis of quality that are presented; To prove environmental issue is by showing the pollution that comes from the production of PET polyester by using resources and environmental emissions, and during the PET`s post-consumption while they come with a large amount of plastic waste. Each of the chemical processes applicable to depolymerization of plastic such as (methanolysis, glycolysis, hydrolysis: acidic, basic and neutral, etc). The important reaction parameters and the yields of the reaction products obtained are described. The expected from this work is that the present monographic work will be of bibliographical utility of consultation for future studies concerning such as the chemical degradation of polyethylene terephthalate and the environmental conservation by waste from PET.

Keywords: Consumption, Degradation, Environment, Recycling, Polyethylene terephthalate.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los materiales poliméricos data del siglo XIX cuando un fabricante de bolas de billar ofreció una recompensa a quien consiguiera un sustituto del marfil natural. El inventor Wesley Hyatt fue una de las personas que optó por el premio y quien desarrolló un método de procesamiento a presión de un nitrato de celulosa de baja nitración. Si bien Hyatt no ganó el premio, su producto patentado con el nombre de celuloide se utilizó para fabricar diferentes objetos de notable éxito comercial.

En el año de 1920 el profesor Staudinger inicia sus investigaciones sobre los polímeros e introduce el término macromolécula, se puede decir que este es el origen de los plásticos, en las siguientes décadas se continúa con la investigación de los polímeros principalmente en los mecanismos de su formación. En los años 60 se profundiza sobre la estructura y la interacción con otras sustancias para mejorar sus características, posteriormente se realizaron estudios más hondos sobre la producción de dichos plásticos (optimización) para llegar hasta la época actual con el desarrollo de nuevos materiales con propiedades específicas para el consumo de la humanidad. Los materiales plásticos con el pasar del tiempo han ido desplazando el uso de otros materiales convencionales debido a la versatilidad y facilidad con se procesan ocupando así un sitio muy alto en la industrialización de la sociedad.

El reciclado del PET es de importancia crucial ya que las cantidades mundiales de estos residuos aumentan rápidamente debido a sus aplicaciones generalizadas.

La presente investigación bibliográfica forma parte de una búsqueda sobre la degradación de los residuos de materiales plásticos (PET) como una alternativa para su gestión. En primer lugar, se realiza un esbozo sobre la estructura química del tereftalato de polietileno, justificando sus propiedades

físicas y químicas a través del estudio de su composición y el arreglo molecular que determinan su utilidad debido a sus propiedades mediante la descripción de métodos de análisis químico como la espectroscopia de infrarrojo, la calorimetría diferencial de barrido y la difracción de rayos X.

Posteriormente se estudia los niveles de recursos y de consumos energéticos en la manufacturación del tereftalato de polietileno, indicando los análisis químicos más importantes en las aguas residuales y emisiones gaseosas producto de la fabricación del PET.

Finalmente se describe al reciclaje químico, el mismo que se refiere a la degradación del material post consumo para la elaboración de nuevos materiales u obtención de materias primas. Se describen todos los métodos de reciclaje químico (degradación química) que han sido probados y/o patentados en la industria de los plásticos, para finalizar con un análisis de las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Conocer el estado del arte sobre la degradación química del tereftalato de polietileno mediante la investigación bibliográfica descriptiva para la implementación de esta alternativa dentro de la gestión de residuos plásticos PET.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Analizar las características, propiedades físicas y químicas las mismas que hacen del PET un material de consumo masivo.
- Exponer la contaminación que se produce tanto en la elaboración (utilización de recursos y emisiones al ambiente) como en el post-consumo del PET.
- Comparar los distintos métodos de degradación química tomando en cuenta rendimientos, condiciones de reacción, tipos de reactivos, tiempos de reacción y escoger la mejor opción para la degradación del PET.

MARCO TEÓRICO

1.0 MATERIALES PLÁSTICOS

Los plásticos son materiales poliméricos derivados del petróleo, que se han utilizado ampliamente por presentar características como suavidad, ligereza y transparencia. Su consumo se ha extendido a nivel mundial generando serios problemas ecológicos por no ser biodegradables. Los termoplásticos como el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC) y tereftalato de polietileno (PET) son resistentes, de bajo costo, fácilmente procesables y de larga vida. Este tipo de polímeros sintéticos son resistentes a la degradación biológica, debido a que las enzimas de los microorganismos no son capaces de romper los enlaces C-C, así mismo el carácter hidrofóbico inhibe la actividad enzimática. Adicionalmente la baja área superficial y su alto peso molecular, contribuyen a que no sean biodegradables. Por lo tanto, la biodegradabilidad de un plástico depende de su estructura química y de la constitución final del producto, no sólo de las materias primas utilizadas en su producción.

El polietileno tereftalato (PET) es un polímero termoplástico con importantes aplicaciones industriales, el 70% de todas las fibras sintéticas son de PET y se emplean para fabricar cuerda para llantas, diversos artículos de piel y textiles, pero sobre todo en envases para la industria alimenticia.

2.0 TEREFTALATO DE POLIETILENO

El tereftalato de polietileno, polietileno tereftalato, politereftalato de etileno o simplemente "PET", es un polímero, termoplástico, producido por la polimerización del etilenglicol con ácido tereftálico. Forma parte de la familia de los poliésteres, puede ser amorfo o parcialmente cristalizado dependiendo de la velocidad de enfriamiento después del conformado (Elias & Jurado, 2012)

El uso masivo del PET se inició en la década de los 90, principalmente en el sector del envasado debido a las facilidades que ofrece, variedad de formas, colores y las ventajas de su peso relativamente bajo y sus aplicaciones típicas incluyen envases moldeados para bebidas, cintas de grabación magnética, películas fotográficas, 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 (Elias & Jurado, 2012).

2.1 ESTRUCTURA QUÍMICA

Los polímeros son moléculas grandes (macromoléculas) formadas por la unión repetida de una o varias moléculas unidas por enlaces covalentes, las moléculas pequeñas que se combinan para formar los polímeros se denominan monómeros y las reacciones de polimerización son las reacciones que se realizan para obtener los polímeros (Beltran, 2012).

Los poliésteres lineales más utilizados son los que provienen del ácido tereftálico y de los dioles alifáticos, en el caso del PET es el etilenglicol. Los átomos de carbono que forman la cadena principal tienen hibridación sp^3 , por lo tanto, los orbitales se orientarán formando un tetraedro alrededor del átomo de carbono y el ángulo de enlace entre dos carbonos próximos será de 109° aproximadamente (Beltran, 2012).

En el caso de una molécula lineal, por ejemplo, el polietileno, la molécula es sencilla, no polar, las cadenas diferentes se atraen entre sí por fuerzas intermoleculares débiles de tipo London (dipolo inducido-dipolo inducido). En

consecuencia el polietileno es un material blando y tiene una temperatura de fusión baja, pero en el PET, la introducción en la cadena principal de grupos aromáticos que son grupos voluminosos y polarizables como muestra la figura 1, aumenta 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).

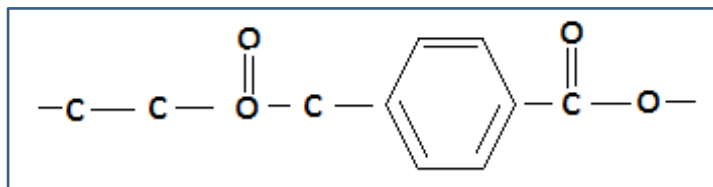


Figura 1: Estructura química del PET (Blanco, 2012).

Las atracciones polares entre los grupos carbonilo dan como consecuencia la resistencia a la tracción de estos materiales, por ello, de todos los poli-alquilen-tereftalatos, el más resistente es el del etilenglicol (Blanco, 2012).

2.2 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

El PET es una resina termoplástica, a nivel industrial se obtiene por la reacción de polimerización de dos petroquímicos secundarios, el monómero etilenglicol y el monómero ácido tereftálico o éster metílico de ácido tereftálico (Muñoz, 2012).

En la primera etapa, los monómeros reaccionan con el denominado pre-polímero de PET. Sin embargo, la viscosidad de este pre-polímero es demasiado baja para envases, fibras o cualquier otra aplicación. Por lo tanto, la viscosidad del polímero de PET tiene que aumentarse mediante una reacción de condensación adicional del material de PET en la fase de fusión a temperaturas de hasta 280°C. El producto de reacción de la esterificación (agua o metanol) y monómero excesivo (etilenglicol) se eliminan bajo vacío. Los productos finales de la reacción son gránulos cristalinos (Welle, 2011).

2.2.1 RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO

La resistencia al ataque químico obedece a la naturaleza de los grupos funcionales que conforman los monómeros y a su estructura. El PET presenta una resistencia química a los hidrocarburos, alcoholes, grasas y aceites, éter, bases diluidas y ácidos (Elias & Jurado, 2012). El anillo bencénico, no solo proporciona aumento en la rigidez, sino que proporciona una mayor resistencia química a la saponificación (reacción para la formación de jabones). La principal causa es la disociación de las grasas en un medio alcalino, separándose glicerina y ácidos grasos (Blanco, 2012).

2.2.2 SOLUBILIDAD

El PET es insoluble en solventes orgánicos, aunque presenta una solubilidad en mayor o menor grado a algunos solventes como cetonas, compuestos clorados y alcoholes de cuatro u ocho carbonos, solventes halogenados, aromáticos, cetonas de bajo peso molecular y bases (Elias & Jurado, 2012). Durante el procesamiento del PET hay que tener en cuenta un factor que es su carácter higroscópico debido a que en estado fundido muestra una gran sensibilidad a la hidrólisis (Martinez, 2013).

2.2.3 RESISTENCIA AL ENVEJECIMIENTO

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 solares, humedad, contaminantes atmosféricos, etc.; estas condiciones, podrían conllevar a una modificación en las propiedades estéticas por ejemplo: el color, desecación, variaciones en sus dimensiones, debilitamiento 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 (Elias & Jurado, 2012).

2.2.4 ESTABILIDAD TÉRMICA

Generalmente a los poliésteres cuando se les aplica temperaturas mayores a los 70 grados centígrados van perdiendo sus propiedades, debido a que el calor provoca cambios químicos en la masa plástica, se van produciendo: reacciones de eliminación, despolimerización, descomposición, fragmentación y reacciones en los grupos funcionales. Para permitir llenado en caliente se han logrado mejoras en los equipos modificando ciertas partes. La temperatura máxima a la que el PET alcanza a resistir es de 71 °C, pero el PET cristalizado alcanza a resistir temperaturas de hasta 230 °C (Mariano, 2011).

2.2.5 PERMEABILIDAD

La cualidad de barrera de un material se define por una característica contraria: la permeabilidad” (Muñoz, 2012). La permeabilidad en los plásticos se la define como la cantidad de un determinado gas, (habitualmente vapor de agua y oxígeno y con menor frecuencia nitrógeno y dióxido de carbono), que traspasa el material por una determinada unidad de superficie, en un determinado tiempo y bajo unas determinadas condiciones. En la industria alimenticia, se requiere de un material con excelentes propiedades de barrera, por lo tanto cuanto menor es la permeabilidad a un gas, mayor es su barrera. El PET presenta muy buena barrera al dióxido de carbono, al oxígeno y a la humedad (Sánchez & Paredes, 2014).

2.2.6 DENSIDAD

La densidad se relaciona directamente con la productividad en la elaboración de los plásticos, debido a que influye en el peso. La densidad es un factor económico de alto valor en la industria plástica ya que es determinante al momento de elegir el uso de un plástico con otro. El PET en estado amorfo tiene una densidad que oscila entre 1.33 – 1.37 g/cm³, en estado cristalino una densidad que oscila entre 1.45 – 1.51 g/cm³ (Beltran, 2012).

2.2.7 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

A la cantidad de calor que transmite un cuerpo se la define como conductividad térmica (Pérez, 2016), en este caso, es la cantidad de calor que transmiten los materiales plásticos a través de ellos. Con esta propiedad se conoce si el plástico tiene un buen aislamiento térmico, siendo mejores los que presentan valores bajos. El PET presenta un valor de conductividad térmica de $0.24 \text{ W/m} \times \text{K}$ (Mariano, 2011).

2.2.8 ABSORCIÓN DE AGUA

La absorción de agua es la cantidad de agua que los plásticos pueden retener en su estructura después de estar en contacto por un largo periodo en un ambiente húmedo y esto es una influencia directa para el peso del material. La absorción de agua es una característica muy importante en la fabricación de piezas ya que si estas absorben mucha humedad pueden cambiar su tamaño. El PET presenta una absorción de agua menor al 0.7 % durante 24 horas (Muñoz, 2012).

2.2.9 PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas están relacionadas con la morfología y estructura del material, las principales son: índice de refracción y transmisión de la luz, estas propiedades influyen en la turbidez, brillo y transparencia del material. Los materiales amorfos cuando no contienen impurezas poseen mayor transparencia, por el contrario, cuando contienen estructuras cristalinas estas pueden interferir con el paso de la luz. El PET tiene una transmisión de luz del 89% y un índice de refracción de 1.576 (Sánchez & Paredes, 2014).

2.2.10 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

En la actualidad se están realizando muchas investigaciones sobre la utilización de polímeros en electrónica debido a su alta aplicabilidad en sensores, circuitos electrónicos, sistemas para almacenar datos, detectores, entre otros. Otra propiedad importante es la disipación de la carga estática porque ésta representa un peligro para los equipos electrónicos (Elias & Jurado, 2012).

Tabla 1. Propiedades eléctricas del PET

Constante dieléctrica a 1MHz	3
Factor de disipación a 1kHz	0.002
Resistividad dieléctrica (kV/mm)	17
Resistividad superficial (ohm/sq)	10^3
Resistividad de volumen (ohm cm)	$>10^{14}$

(Elias & Jurado, 2012).

2.2.11 PROPIEDADES BIOLÓGICAS

El PET es un plástico resistente al ataque microbiológico, ya que estos no poseen mecanismos para atacarlo, por esta característica en el PET no hay la proliferación de bacterias, hongos o parásitos relacionados con la putrefacción. Al ser no biodegradable mantiene sus características a través del tiempo, lo que le proporciona una larga vida útil (Muñoz, 2012).

Nuevos estudios realizados en universidades japonesas, han identificado un tipo de bacteria que utiliza enzimas para degradar el PET. Concretamente el investigador Kohei Oda del Instituto Tecnológico de Kyoto consiguió la degradación de envases plásticos en pocas semanas por un consorcio de bacterias, pero las investigaciones siguen en curso (Muñoz, 2012).

Tabla 2. Resumen de las propiedades físicas y químicas del PET

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	
Resistencia al ataque químico	Resistente a: combustibles, alcoholes, grasas, éter ácidos y bases diluidas
Solubilidad	Insoluble: solventes orgánicos Solubilidad en menor grado: solventes halogenados, aromáticos, cetonas ácidos y bases fuertes.
Resistencia al envejecimiento	Buena resistencia: Temperatura ambiental, radiaciones solares, humedad
Estabilidad térmica	Estable a temperaturas $\leq 71^{\circ}\text{C}$ Cristalizado estable a temperaturas $\leq 230^{\circ}\text{C}$
Permeabilidad	Excelente barrera al CO_2 y O_2
Densidad	Estado amorfo: 1.33 – 1.37 g/cm ³ Estado cristalino: 1.45 – 1.51 g/cm ³
Conductividad térmica	Buen aislamiento térmico = 0.24 W/m x K
Absorción de agua	< 0.7 % durante 24 horas
Propiedades ópticas	Transmisión de luz: 89% Índice de refracción: 1.576
Propiedades biológicas	No presenta vulnerabilidad al ataque microbiológico

(Beltran, 2012), (Blanco, 2012), (Elias & Jurado, 2012), (Mariano, 2011), (Martinez, 2013), (Muñoz, 2012), (Sánchez & Paredes, 2014).

2.3 TÉCNICAS APLICADAS AL ANÁLISIS QUÍMICO DEL PET

Básicamente el análisis químico de los polímeros, no es diferente del análisis de los compuestos orgánicos de bajo peso molecular, es necesario cerciorarse de que las modificaciones realizadas a la muestra sean las adecuadas para el análisis (por ejemplo, en solubilidad, debería triturarse la muestra en caso de muestras insolubles). Los métodos ordinarios para grupos funcionales y análisis elemental son de aplicación general, así como algunas otras técnicas de uso corriente en análisis químico (Billmeyer, 1975).

2.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJOS

El espectro de absorción infrarroja es asombrosamente simple teniendo en cuenta la gran cantidad de átomos implicados. Esta simplicidad de los resultados, se obtiene, en primer lugar, por el hecho de que muchas vibraciones normales tienen, la mayor parte de las veces, la misma frecuencia, y como consecuencia, aparecen en el espectro como una única banda de absorción (Ascamm, 2011). En la figura 2 se puede apreciar el espectro de absorción al infrarrojo, entre las bandas más importantes se encuentran: -CH (glicol) 2966 cm^{-1} , -C=O (éster glicol) 1711 cm^{-1} , -CH (en anillo) $1505\text{-}1454\text{ cm}^{-1}$, -C=C (en anillo) $1453\text{-}1407\text{ cm}^{-1}$ y -C-O-C- (éster glicol) 1239 cm^{-1} (Sierra, Plazas, Guillén, & Rodríguez, 2010).

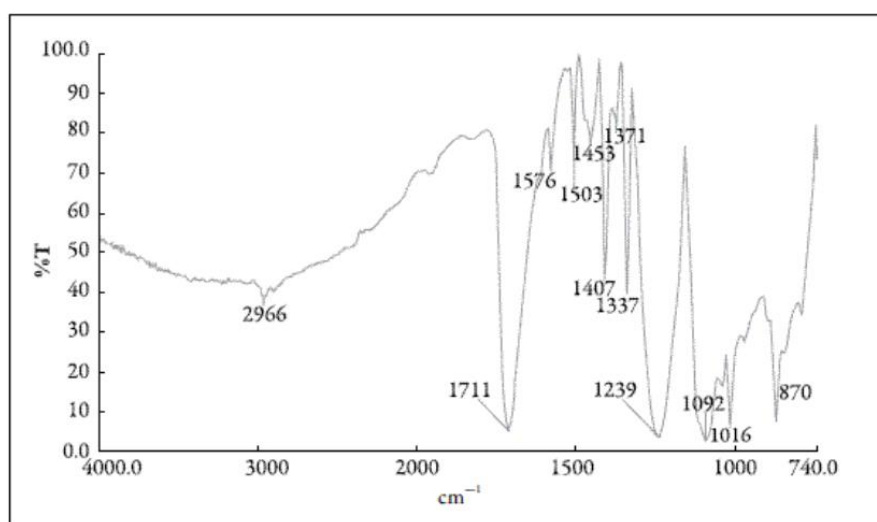


Figura 2. Espectro de absorción molecular al infrarrojo para el PET (Sierra, Plazas, Guillén, & Rodríguez, 2010).

Por medio de la espectroscopia de infrarrojos, 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 (Pastor, Jawhari, & Merino, 2013)

2.3.2 CROMATOGRAFÍA DE GASES

El análisis cromatográfico se lo aplica principalmente a producto terminado para garantizar que dicho producto no contengan residuos de monómeros o plastificantes.

Los procedimientos habituales aplicados al análisis de los componentes en los materiales plásticos no son efectivos cuando se trata de analizar compuestos volátiles debido a las pérdidas por volatilización y a las interferencias. Para enfocar el problema del análisis de volátiles en producto terminado, se dispone de métodos entre los que se incluyen: calentamiento, fusión y disolución de la muestra. El método más extendido (como método preparativo) debido a la rapidez, versatilidad y automatización se basa en la técnica de "espacio en cabeza" (head-space); dicha técnica consiste en establecer un equilibrio entre la fase gaseosa y la muestra (sólida o líquida) de componentes volátiles dentro del vial que contiene la muestra como se muestra en la figura 3. La técnica resulta de gran utilidad en el caso de la determinación de la emisión de volátiles cuando la muestra es sometida a calentamiento (Cromlab, 2015).

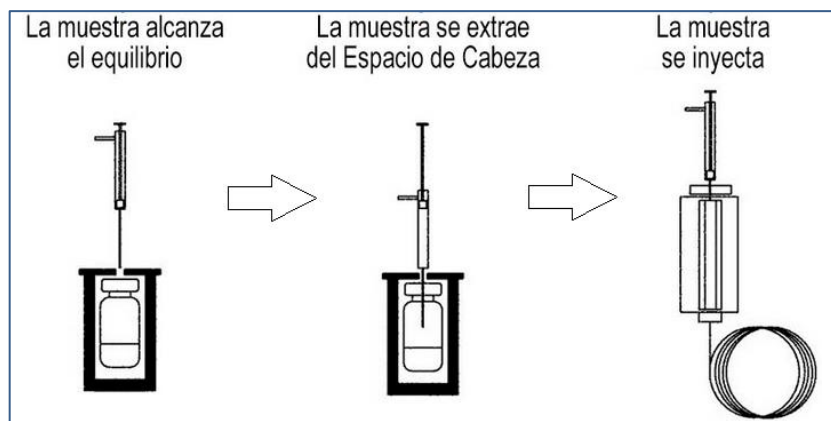


Figura 3. Esquema de la técnica Espacio-Cabeza para el posterior análisis por cromatografía de gases. (Cromlab, 2015).

El análisis cromatográfico, se lo realiza generalmente para obtener información sobre los residuos formados durante la elaboración del PET. El detector acoplado al cromatógrafo, va a depender del tipo de compuestos que se requiera analizar, por ejemplo: Compuestos orgánicos volátiles no halogenados la detección se la realiza mediante FID, Compuestos orgánicos volátiles halogenados la detección se la realiza mediante espectroscopia de masas y bifenilos policlorados (PBC's) mediante detector ECD (Moros, 2010).

2.3.3 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) conducen a cambios en las propiedades como: capacidad de calor, densidad, conductividad térmica, propiedades eléctricas, propiedades ópticas, entre otras. Todo esto está asociado con las dramáticas modificaciones en las estructuras moleculares (Juarez, Ferraidiz, Peydró, & Ana, 2014)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es una de las técnicas más utilizadas que permite la caracterización térmica de los materiales, incluyendo la determinación de la temperatura, temperaturas de transición vítrea, grados de cristalinidad, reacción cinética o estabilidad de la oxidación (Juarez, Ferraidiz, Peydró, & Ana, 2014).

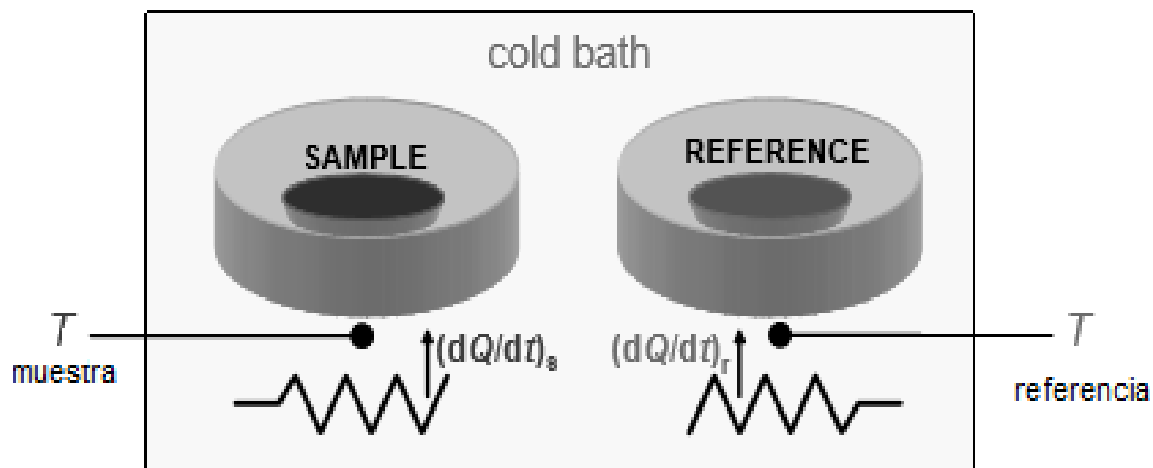


Figura 4. Esquema de las principales características de la técnica calorimetría diferencial de barrido DSC. (Mano, 2003).

El concepto más importante en 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 termoelectrónicos (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 (ver figura 4). Los cambios de calor (ΔQ) pueden ser debido 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 (Mano, 2003).

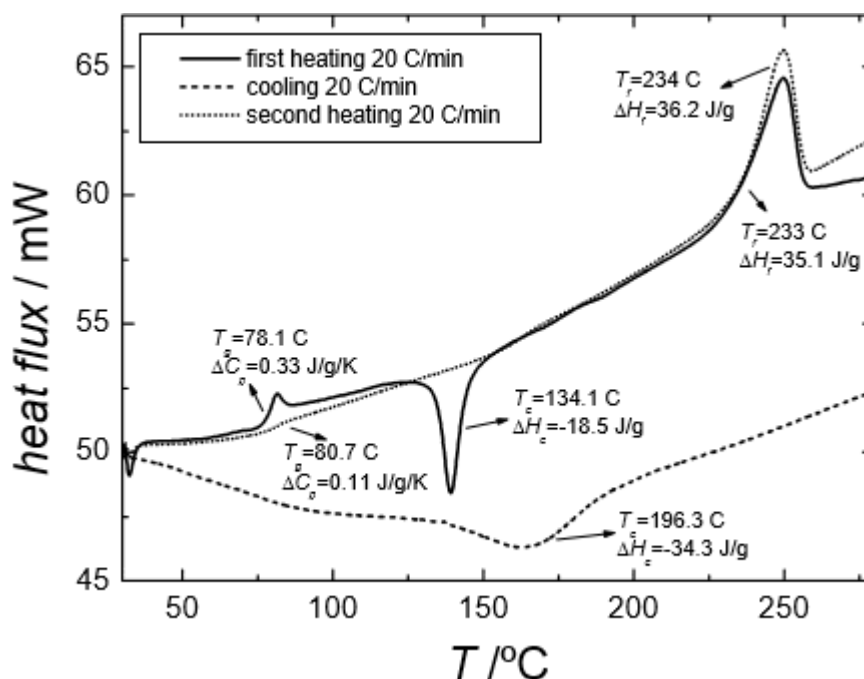


Figura 5: Serie de barridos de DSC sobre una muestra de PET. 1^{er} barrido (línea sólida) calentamiento > 280°C. 2^{do} barrido (línea punteada) barrido frío < 30°C. Último barrido (línea punteada) repetición del primer barrido pero con clara naturaleza semicristalina (Mano, 2003).

En la figura 5, el primer pico endotérmico corresponde a la temperatura de transición vítrea (80°C), el segundo pico exotérmico, corresponde a la temperatura de cristalización en frío por procesos de enfriamiento (134.1°C) y el último pico endotérmico corresponde a la temperatura de fusión, características de zonas cristalinas (234°C).

Por lo tanto, las diferentes transiciones térmicas características del tereftalato de polietileno que se pueden identificar en un análisis mediante DSC son:

- Transición vítrea

Se identifica con un salto en la línea base debido a un cambio en la capacidad calorífica. Por lo general, la capacidad calorífica aumenta por encima de la temperatura de transición vítrea del material. La temperatura de transición vítrea es característica de las zonas amorfas del PET y hace referencia a la movilidad de las cadenas poliméricas. Por encima de la temperatura de transición vítrea las cadenas poliméricas presentan mayor movilidad y el PET presenta esas características de ductibilidad y baja

resistencia. La temperatura de transición vítrea para el PET amorfo es 80°C (Fombuena, Fenollar, & Montañés, 2016).

- **Cristalización en frío**

Se identifica con un pico exotérmico, debido a procesos de enfriamiento excesivamente rápidos durante la etapa de solidificación (característica del PET). Este rápido enfriamiento impide a las moléculas del polímero alcanzar el máximo grado de ordenamiento estructural, lo que provoca que, durante un posterior proceso de calentamiento, las moléculas alcancen la movilidad necesaria para reestructurarse buscando una correcta ordenación de las moléculas, liberando energía durante el proceso. La temperatura de cristalización en frío para el PET es 134.1°C (Fombuena, Fenollar, & Montañés, 2016).

- **Fusión**

Aparece como un pico endotérmico ya que se requiere un aporte de energía para romper la estructura compacta de las zonas cristalinas. La temperatura de fusión es característica de las zonas cristalinas del PET y hace referencia a la energía necesaria para la estructura fuertemente empaquetada. La temperatura de fusión para el PET es 240°C (Fombuena, Fenollar, & Montañés, 2016).

- **Degradación**

Debido a la naturaleza orgánica de los materiales, basados en hidrocarburos, la temperatura ejerce gran influencia sobre su comportamiento, llegando a degradarlos. Esto se refleja como un pico exotérmico y se conoce como temperatura de degradación (Fombuena, Fenollar, & Montañés, 2016).

El análisis térmico y en particular la calorimetría diferencial de barrido, es una herramienta poderosa para caracterizar los materiales plásticos, lo que facilita seleccionar el material y ayuda en el control de calidad, pero consecuentemente se deben realizar técnicas complementarias para realizar un

estudio completo, un complemento excelente para el estudio morfológico del PET se lo realiza con la difracción de rayos “X”.

2.3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Gran parte del conocimiento sobre el interior de los sólidos se obtuvo gracias a la difracción de rayos “X”. Esta importante técnica se utiliza para determinar el arreglo de los átomos en los compuestos sólidos y para medir las longitudes de los ángulos de enlace (Atkins & Loretta, 2006).

El análisis de rayos “X” aplicado a sólidos policristalinos, amorfos y líquidos ha requerido nuevos métodos. La difracción de rayos X se basa en la dispersión de WAXS (wide angle X-rays) y la dispersión SAXS (small angle X-rays), así como en la cristalografía clásica (Schwarzenbach, 2012).

La técnica de dispersión WAXS es sensible a la estructura atómica y molecular muy por debajo de las dimensiones nanométricas. Los patrones de difracción de las fibras de carbono y polímeros son ejemplos típicos de dispersión molecular texturizada, lo cual es una buena condición previa para las mediciones de orientación (figura 6).

La técnica de dispersión SAXS es una herramienta clásica de coloides, polímeros e investigación biológica. Las dimensiones de las partículas menores a 50nm se determinan por el análisis llamado “Guinier y Porod” y las más grandes por refractometría (Schwarzenbach, 2012)

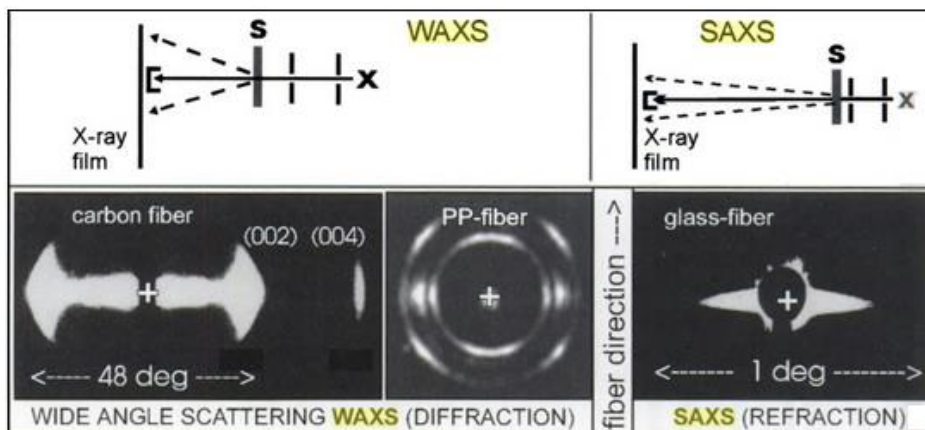


Figura 6. Orientación y geometría del haz de gran ángulo (WAXS) y ángulo pequeño (SAXS). Patrones de dispersión de rayos X de las fibras (orientación vertical) (Green & Djordjevic, 2002).

WAXS y SAXS dependen únicamente de la distancia a la que el detector registra la radiación de los rayos X que es difractada de la muestra cuando es irradiada con un haz primario de rayos X (figura 6). Como se dijo anteriormente, la técnica WAXS aplicada al PET revela información a un nivel muy pequeño, permitiendo la determinación de las dimensiones cristalinas, el grado de cristalinidad o nivel de orientación de la estructura cristalina que hace referencia al grado de orden estructural en el PET. SAXS, por otro lado, provee un entendimiento a nivel laminar, y ayuda a detectar posibles arreglos y la orientación de tales estructuras.

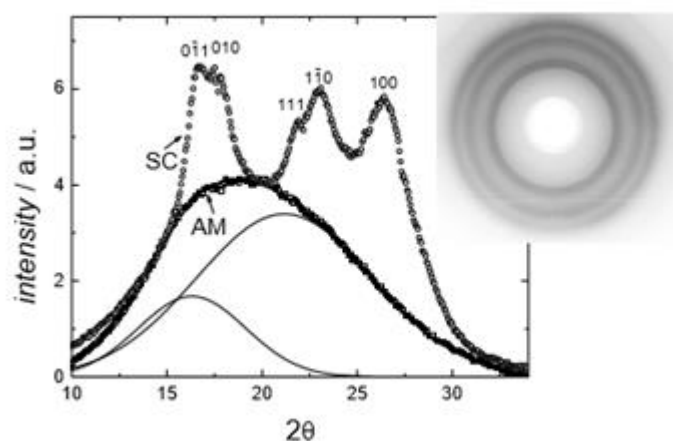


Figura 7. Resultados de rayos X obtenidos del PET después del calentamiento en su estado amorfo. a) Patrón WAXS para PET semicristalino (SC) y para amorfo (AM) (Green & Djordjevic, 2002).

En la Figura 7 se muestra el patrón WAXS de PET. En la estructura cristalina se encuentra una orientación no preferible llamada también anillos Debye. El

correspondiente corte se muestra en la trama principal (SC), donde se identifican cinco picos de reflexión y esto es un indicativo de que existe un grado de orden en la estructura.

La suma del área de los picos de cristalinidad se divide para el área total de este patrón para calcular el grado de cristalinidad. Por lo tanto, dependiendo de la estructura cristalina, se puede tener en una muestra de PET distintas fases amorfas con diferentes características de transición vítrea.

Se puede concluir que la ciencia polimérica es más bien un tema multidisciplinario, donde se usa ampliamente una variedad de técnicas para entender mucho mejor las propiedades del tereftalato de polietileno.

3.0 MANUFACTURA DEL PET

Las reacciones químicas básicas para la producción de polímeros a escala industrial son: la polimerización, la policondensación y la poliadición (Ministerio del ambiente gobierno de España, 2009). En la mayoría de casos es necesario aplicar procesos de calentamiento, procesos de refrigeración o aplicación de vacío-presión. Los flujos de residuos que son inevitables, se tratan en sistemas de captación y reducción o simplemente se los elimina como residuos (Ministerio del ambiente gobierno de España, 2009).

3.1 PROCESOS Y TÉCNICAS APLICADAS EN LA PRODUCCIÓN DEL TEREFTALATO DE POLIETILENO

Las técnicas de producción del polímero son tres: La policondensación continua a partir del ácido dimetil tereftálico, la policondensación continua a partir del ácido tereftálico y la policondensación discontinua a partir del ácido dimetil tereftálico. Técnicas para aumentar la masa molecular del polímero en bruto son dos: postcondensación continua y discontinua en estado sólido.

3.1.1 POLICONDENSACIÓN CONTINUA A PARTIR DEL ÁCIDO DIMETIL TEREFTÁLICO (DMT)

En el proceso inicial de la reacción con ácido dimetil tereftálico hay un intercambio de un grupo éster metílico del ácido dimetil tereftálico con un grupo de etilenglicol que libera metanol como se indica en figura 8 a). Para que la reacción se lleve a cabo, se inicia con una temperatura de 160°C y se suele emplear una reacción molar de 3.8-1 etilenglicol- ácido dimetil tereftálico, empleando magnesio como catalizador que al final forma parte del producto (Lorenz, R, 2011).

Por reacciones de policondensación se produce este polímero y el exceso de etilenglicol se elimina. Se aplica una temperatura entre 285 – 300 °C con un vacío de 1–2 torr de presión. Normalmente, se añade antimonio u otros

compuestos, para catalizar la reacción de policondensación como se indica en la figura 8 b) (Ministerio del ambiente gobierno de España, 2009).

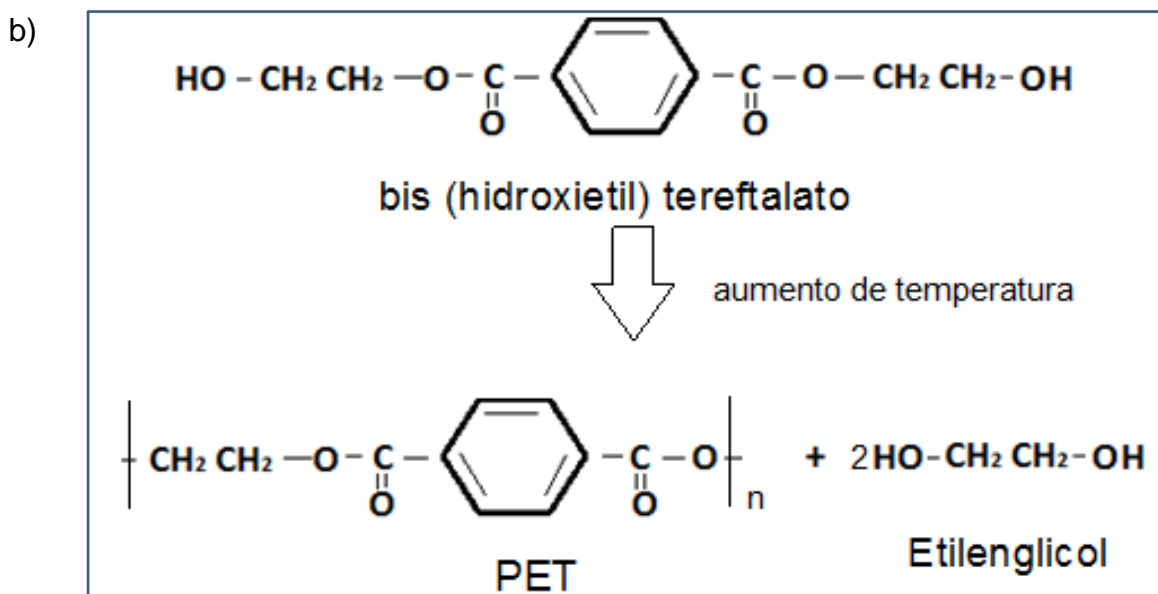
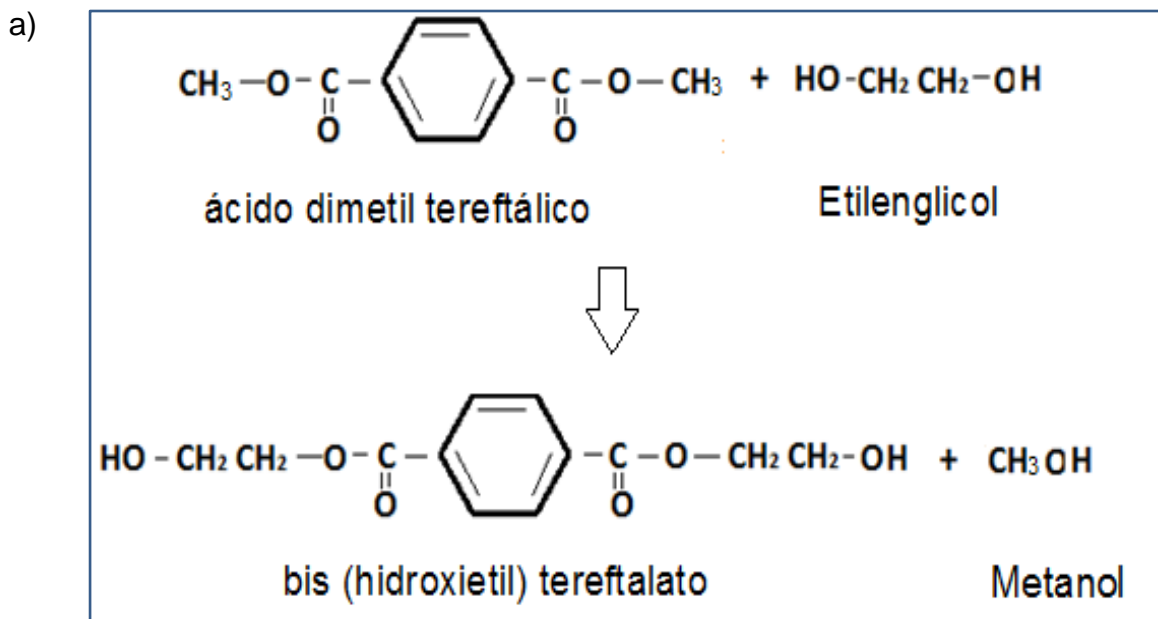


Figura 8. Reacciones de: a) Esterificación y b) Policondensación del ácido dimetil tereftálico con etilenglicol (Lorenz, R, 2011).

3.1.3 POLICONDENSACIÓN DISCONTINUA A PARTIR DEL ÁCIDO DIMETIL TEREFTÁLICO (DMT)

Esta reacción consta de dos procesos: El proceso de intercambio de éster y el proceso de policondensación. Para iniciar el proceso de intercambio de éster, el DMT y el exceso de etilenglicol que están almacenados en dos contenedores separados, se introducen en el recipiente de intercambio, se añade el catalizador y se aumenta la temperatura entre 150 y 200°C. El metanol que se forma en la reacción se condensa y se almacena, este metanol se recicla y se envía al productor de DMT para realizar un proceso de depuración. El exceso de etilenglicol se evapora a temperaturas de 200 - 260°C, se condensa, se regenera por separado del proceso en una columna de destilación y se almacena (Institute for Plastics Testing and Plastics Engineering, 2000).

El producto del intercambio de éster se transfiere al autoclave, aquí se lleva a cabo la policondensación con un aumento de la temperatura y evacuación. El mono-etilenglicol se evapora, condensa y regenera por separado del proceso principal en una columna de destilación y se almacena (Institute for Plastics Testing and Plastics Engineering, 2000).

4.0 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

Las grandes compañías que elaboran polímeros producen un sin número de productos plásticos básicos para el consumo humano, que van desde las materias primas hasta materiales de alto valor añadido y son fabricados en procesos continuos o en lotes; estas industrias poseen instalaciones con capacidades que comprenden la producción de varias toneladas por año (Ministerio del ambiente gobierno de España, 2009).

Los puntos ambientales afectados por el sector de los polímeros son las emisiones gaseosas (compuestos orgánicos volátiles COVs), aguas residuales con descargas de compuestos orgánicos, las cantidades grandes de disolventes usados, los residuos no reciclables, y especialmente por el alto consumo energético (Ministerio del ambiente gobierno de España, 2009).

El crecimiento en la producción mundial de las fibras de poliéster durante los últimos años se caracteriza por la tendencia al desplazamiento del crecimiento de los países desarrollados como por ejemplo Alemania, Japón EEUU, hacia las zonas económicamente emergentes tales como países asiáticos y de países de Sudamérica; también por la transferencia de la tecnología por parte de las transnacionales de ingeniería vinculadas a la producción de fibras de PET; asimismo por la necesidad de evolucionar hacia un escenario tecnológico y por último, el crecimiento continuo en las economías de producción a gran escala (Institute for Plastics Testing and Plastics Engineering, 2000).

4.1 NIVELES DE EMISIONES Y CONSUMO EN LA PRODUCCIÓN DEL TEREFTALATO DE POLIETILENO

Para la fabricación de polímeros, existe consumo de energía, incluso cuando el proceso es exotérmico (genera energía). La demanda de energía depende también de la empresa que realice la fabricación, por ejemplo, si la unidad de polimerización está integrada en un complejo más grande, más grande será el consumo energético (Institute for Plastics Testing and Plastics Engineering, 2000).

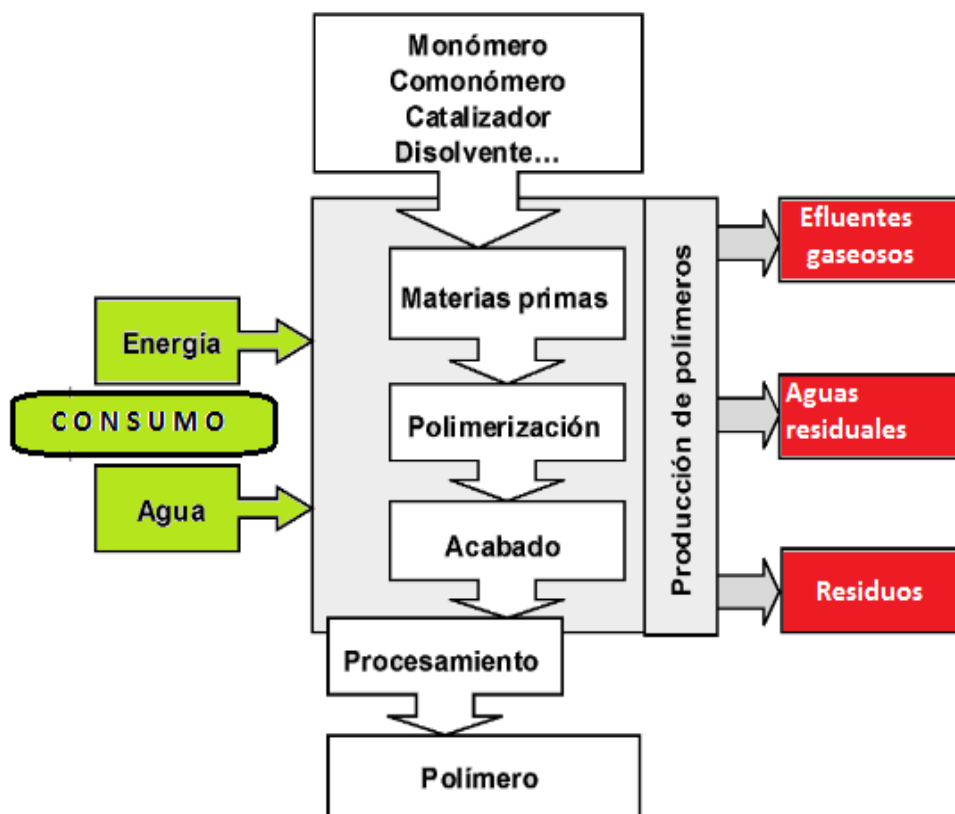


Figura 10: Producción general de polímeros (Ministerio del ambiente gobierno de España, 2009).

4.1.1 POLICONDENSACIÓN CONTINUA A PARTIR DE DMT, TPA Y PROCESOS DISCONTINUOS DMT EN UNIDADES DE POLICONDENSACIÓN DISCONTINUA.

El consumo energético va a depender siempre de la capacidad de la fábrica, de las características del reactor y la concentración del catalizador, por ejemplo, un gasto más elevado de catalizadores reduce el consumo de energía (Ministerio del ambiente gobierno de España, 2009).

En las plantas que no tienen sistemas de reducción de las emisiones, se pueden registrar valores elevados de metanol, acetaldehído y carbono orgánico volátil; las emisiones de carbono orgánico volátil dependen de la viscosidad del producto final. Los valores de la demanda química de oxígeno están relacionados

a las aguas residuales (Institute for Plastics Testing and Plastics Engineering, 2000).

TABLA 3: Datos de emisiones y consumo de los procesos de producción del PET.

	Proceso DMT	Proceso TPA
Datos de consumo		
Total de energía (MJ/t)	2513 - 7410	2087 - 4500 (18 500 ¹)
Agua (m ³ /t)	0,1 - 2,15	0,4 - 10
DMT/TPA (t/t)	1,02	0,825 - 0,87
EG (t/t)	0,35 - 0,38	0,32 - 0,355
Catalizador (g/t)	589 - 1150	270 - 615
P-estabilizador (g/t)	70 - 140	0 - 100
Emisiones a la atmósfera		
Metanol (g/t)	Hasta 73	
Acetaldehído (g/t)	Hasta 60	Hasta 60
EG (g/t)	Hasta 10	Hasta 10
Medios de transferencia térmica (g/t)	50 - 90	
COV (q/t)	70 - 800 70 - 120 utilizando oxidación térmica	Hasta 1200 5 utilizando oxidación catalítica (sólo fuentes puntuales)
Generación de residuos		
Residuos de polímero (g/t)	400 - 5556	140 - 18 000
Residuos peligrosos (g/t)	Hasta 0,45	Hasta 0,45
Otros residuos (g/t)	10 700 - 16 000	2000 - 5000
Aguas residuales		
DQO (g/t)	8000 - 16 000	2000 - 16 000
Ruido en la valla (dB)	Hasta 66	Hasta 68

(Ministerio del ambiente gobierno de España, 2009).

4.2 ANÁLISIS DE DQO EN LAS AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA PRODUCCIÓN DEL TEREFTALATO DE POLIETILENO

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide la cantidad de sustancias capaces de ser oxidadas por medios químicos que están disueltas en una muestra líquida, en este caso, aguas residuales procedentes de la producción del PET. El procedimiento se basa en la oxidación de la materia utilizando dicromato de potasio como oxidante en presencia de ácido sulfúrico, utilizando iones de plata como catalizador. La disolución acuosa se calienta bajo reflujo durante dos horas a 150 °C. Luego se utiliza la espectroscopia ultravioleta-visible, mediante mediciones fotométricas del color producido por la reducción del dicromato a ion (Cr^{+3}) posterior a la digestión.

La norma técnica ambiental en el Ecuador es dictada bajo el amparo de la Ley de Gestión Ambiental y del Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental y se somete a las disposiciones de éstos, es de aplicación obligatoria y rige en todo el territorio nacional.

La norma tiene como objetivo la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental, en lo relativo al recurso agua. El objetivo principal de la norma es proteger la calidad del recurso agua para salvaguardar y preservar la integridad de las personas, de los ecosistemas y sus interrelaciones y del ambiente en general. (Texto Unificado Legislación Secundaria Medio Ambiente , 2016) A continuación se presenta los valores máximos permitidos para la demanda química de oxígeno.

Límites de descarga al sistema de alcantarillado público

- 500 mg/l

Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce

- 200 mg/l

Límites de descarga a un cuerpo de agua marina

- 400 a 600 mg/l

4.3 ANÁLISIS DE COV Y METANOL EN LAS EMISIONES GASEOSAS

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) y metanol presentes en el aire pueden ser analizados mediante la cromatografía de gases con detector masas aplicando la desorción térmica. La desorción térmica implica una escasa manipulación de la muestra y la técnica analítica de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM) es la más adecuada para la separación y detección de COV, metanol y otros compuestos volátiles ya que permite una buena separación cromatográfica, la identificación y verificación de los compuestos detectados por su espectro de masas, y la cuantificación de éstos a concentraciones muy bajas.

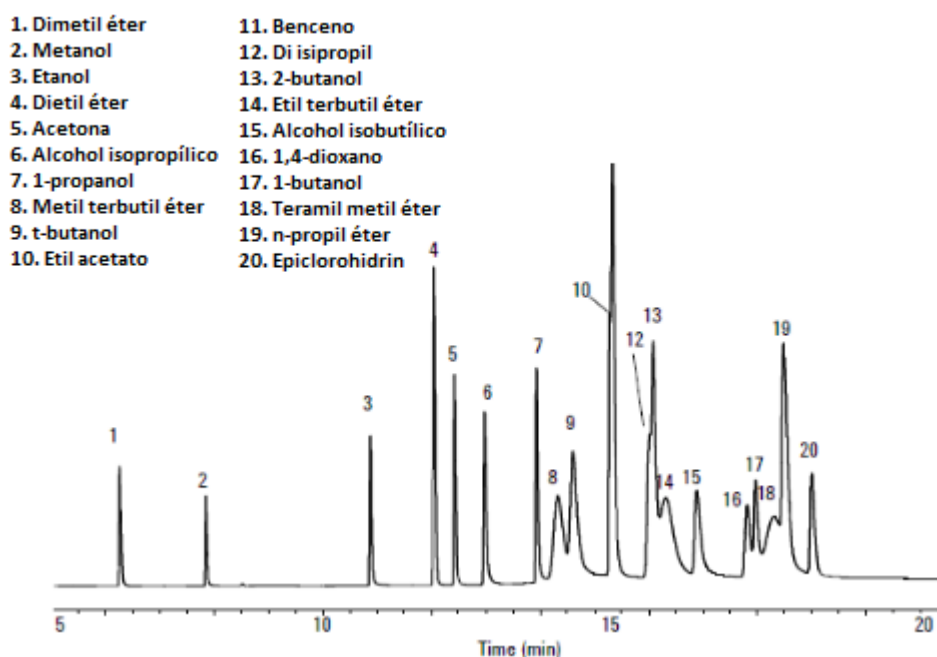


Figura 11. Cromatograma de compuestos orgánicos volátiles (Coava & Tovar, 2009).

4.4 ANÁLISIS DE FORMALDEHIDO Y ACETALDEHIDO EN LAS EMISIONES GASEOSAS

Se sabe que los compuestos carbonílicos favorecen la formación fotoquímica de ozono. La exposición a ozono a corto plazo causa daños en la salud de los seres humanos. Por esta razón, existe interés en controlar los niveles

de concentración de estos compuestos en el aire. Entre los organismos reguladores se encuentran la EPA estadounidense, NIOSH, ASTM, ISO y JPMHLW. Actualmente, hay normativas sobre este tema y se están realizando pruebas en casi todos los países del mundo (Waters the science of what's is possible, 2007).

El método más sensible y específico para analizar aldehídos y cetonas consiste en hacerlos reaccionar con la 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) y analizar por HPLC las hidrazonas derivadas. Las hidrazonas se detectan por absorbancia en la región ultravioleta y la mayor sensibilidad en el análisis se obtiene en la franja comprendida entre 350 y 380 nm. Cuando los compuestos carbonílicos de las muestras de aire se adsorben en los cartuchos de DNPH-Silica, se derivatizan según el siguiente esquema:

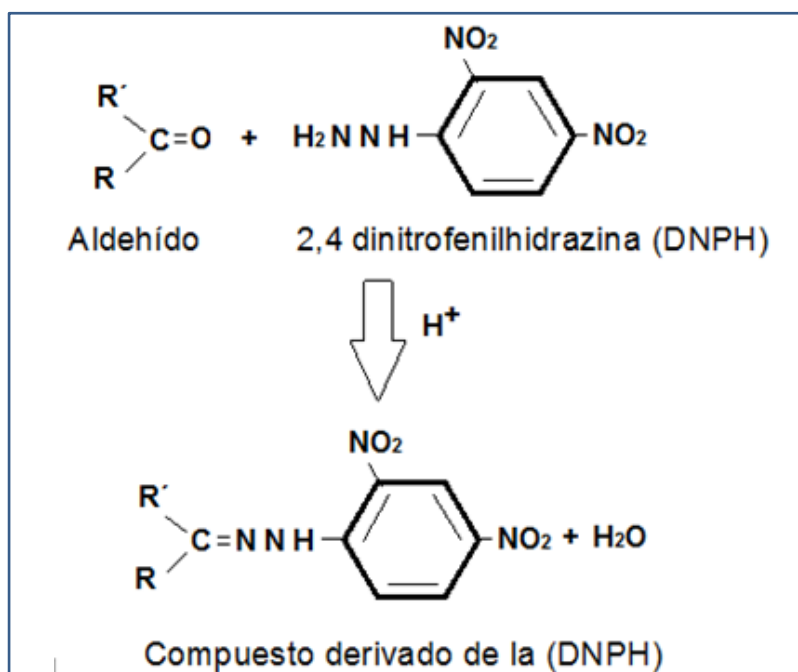


Figura 12. Reacción de derivatización del aldehído con DNPH (Waters the science of what's is possible, 2007).

Los aldehídos y cetonas reaccionan con la DNPH formando las hidrazonas derivadas, que son retenidas en el cartucho. A continuación, las hidrazonas se eluyen del cartucho con acetonitrilo y se analizan por HPLC.

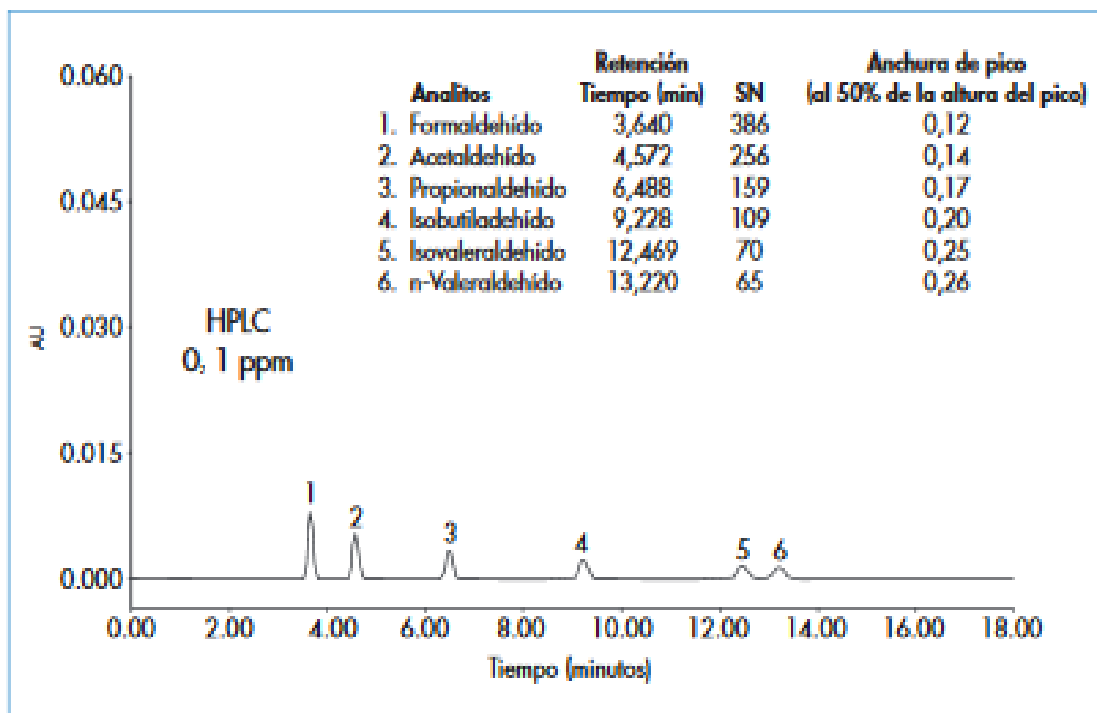


Figura 13. Perfil de aldehídos en emisiones gaseosas (Waters the science of what's is possible, 2007).

El uso de técnicas analíticas en el estudio de contaminantes atmosféricos es una herramienta muy útil, en especial la “cromatografía” ya sea esta gaseosa o líquida, porque permite tener resultados en tiempos cortos y sobre todo proporcionan información de los contaminantes en el orden de hasta partes por billón (ppb).

La toma de la muestra se la realiza de forma puntual en un intervalo de tiempo muy corto, con lo que se obtienen volúmenes de muestra muy limitados. La muestra se recoge directamente en unos recipientes que pueden ser de distintos materiales y posteriormente son analizadas en el laboratorio. Los recipientes pueden tener o no, sustancias con las que los contaminantes puedan reaccionar (Crespo, 2008)

TABLA 4: Técnicas de muestreo EPA de las emisiones gaseosas

Método	Principio	Referencia
Procedimiento para determinar la emisión de metanol a partir de fuentes estacionarias	Se extrae una muestra de gas del punto de muestreo, el metanol se recoge en agua desionizada y también se adsorbe sobre gel de sílice. La muestra se lleva al laboratorio donde el metanol en la fracción de agua se separa de otros compuestos orgánicos con un cromatógrafo de gas (gc) y se mide a mediante un detector de ionización de llama (fid). La fracción adsorbida sobre gel de sílice se extrae con una solución acuosa de n-propanol, se separa y se mide mediante cromatógrafo de gases con detector fid.	Método EPA 308
Medición de emisiones de formaldehído. Método de derivatización de acetilacetona	Se extrae una muestra de emisión del punto de muestreo a través de un tren isocinético que contiene agua enfriada para absorber formaldehído. La concentración de formaldehído en el impinger se determina por reacción con acetil acetona para formar un derivado coloreado que se mide colorimétricamente.	Método EPA 323

4.5 IMPACTO AMBIENTAL PRODUCIDO EN ECUADOR POR LA ELABORACIÓN DE TEREFTALATO DE POLIETILENO

Como se indicó en el capítulo anterior el polímero se obtiene por la polimerización del ácido tereftálico con el etilenglicol, igualmente se realizan las actividades de: recepción de la materia prima, cristalizado y secado, extracción y fundición, dosificación, enfriamiento, filtrado, etc.

4.5.1 PARÁMETROS Y METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN

Toda evaluación de impactos ambientales comprende dos puntos de análisis. Se analiza la magnitud del impacto, que es conocido como escala o extensión del mismo, considerándose como la parte cuantitativa de la evaluación y también se evalúa la importancia del impacto, la cual establece el orden de la jerarquía que asigna a los impactos, de acuerdo a su riesgo, ubicación, etc., esta es la parte cualitativa de la evaluación. Finalmente estos dos datos son

correlacionados, dando como resultado el valor de impacto en cada uno de los factores analizados.

4.5.2 EVALUACIÓN DE LOS IMPACTOS AMBIENTALES PRODUCIDOS EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DEL TERFTALATO DE POLIETILENO

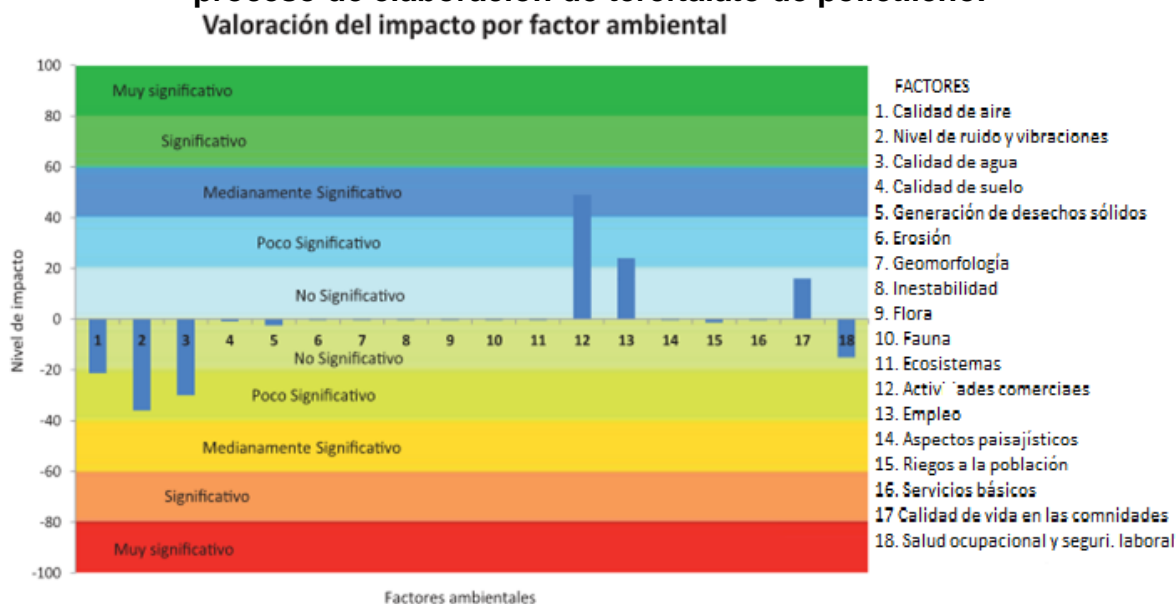
A continuación se presenta una tabla de valoración de los impactos ambientales producidos en el desarrollo de este proceso y la representación gráfica del mismo

Tabla 5. Valoración del impacto ambiental producido por el proceso

Componentes	Factores	Valor de impacto	Porcentaje de afectación
Recurso aire	Calidad de aire (gases de combustión, MP, olores)	-21,25	-10,7%
	Nivel de ruido y vibraciones	-36,00	-18,1%
Recurso agua	Calidad de agua (generación de efluentes)	-30,00	-15,1%
Recurso suelo	Calidad de suelo	-0,90	-0,5%
Desechos	Generación de desechos sólidos	-2,40	-1,2%
Proceso geomorfodinámico	Erosión	-0,40	-0,2%
	Geomorfología	-0,40	-0,2%
	Inestabilidad	-0,40	-0,2%
Medio biótico	Flora	-0,40	-0,2%
	Fauna	-0,40	-0,2%
	Ecosistemas	-0,40	-0,2%
Socioeconómico	Actividades comerciales	49,00	24,6%
	Empleo	24,00	12,1%
	Aspectos Paisajísticos	-0,40	-0,2%
	Riesgos a la población	-1,30	-0,7%
	Servicios básicos	-0,40	-0,2%
	Calidad de vida de las comunidades	16,00	8,0%
	Salud Ocupacional y seguridad laboral	-15,00	-7,5%
Impacto total		-21,05	-10,6%
Porcentaje del impacto			

(Ministerio del Ambiente, 2013).

Figura 14. Representación gráfica del impacto ambiental producido por el proceso de elaboración de tereftalato de polietileno.



(Ministerio del Ambiente, 2013).

Como se observa en la figura 14, el desarrollo de proceso causa impactos negativos (poco significativos) sobre la calidad del aire, nivel de ruido y vibraciones, calidad de agua. El impacto final resultante es de -21.05, catalogado como un impacto poco significativo de carácter negativo, según el ministerio del ambiente.

4.5.3 CONSUMO DE BOTELLAS PLÁSTICAS EN EL ECUADOR

Según un estudio realizado en 2012 por el Ministerio de Industrias y Productividad (Mipro) y la Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales (Flacso), la industria del plástico es una de las más dinámicas de la economía. (El Telégrafo, 2015).

La industria embotelladora colocó en el mercado ecuatoriano 4.133'672.690 envases de politereftalato de etileno (PET), entre enero de 2012 y junio de 2014. Solo en el año 2012 se produjeron 1406 millones de botellas PET, de las cuales, se logró recuperar 511 millones de los embotelladores y 624 millones de los centros de acopio y recicladores, logrando un total de 1135 millones. Esto quiere decir que del 100% de botellas producidas en el año 2012,

se logró recuperar alrededor del 80% de botellas (Issuu, 2014). Se puede decir que, desde la instauración del impuesto redimible en botellas plásticas (consiste en que por cada botella gravada con este impuesto se aplicará la tarifa de 0,02 centavos de dólar, valor que se devolverá a quien recoja, entregue y retorne las botellas), la recolección de las mismas ha crecido notablemente. En el año 2012 la recolección estuvo en el 30%, en el año 2012 se incrementó a un 80%, mientras que en el 2013 llegó casi al 100%. La recaudación estuvo a cargo de recicladores y de empresas encargadas de recuperar el material PET desechado (Issuu, 2014).

En el Ecuador se importa la materia prima (gránulos de PET virgen) para la elaboración de botellas plásticas debido se exige que el granulado tenga altos estándares de calidad regulados por organismos internacionales. Nuestro país únicamente realiza reciclado mecánico que consiste en: Recolección, separación, lavado de los envases y molienda, las escamas resultantes de este proceso se pueden destinar en forma directa a la producción de resina textil para la elaboración de prendas de vestir o accesorios.

5.0 DEGRADACIÓN DEL TEREFALATO DE POLIETILENO

El creciente interés por el reciclaje del tereftalato de polietileno, es debido al uso generalizado de botellas de este polímero. Desde mediados de la década de 1970, en países industrializados como Estados Unidos, Canadá y algunos países de Europa occidental, por primera vez, se utilizan mayores cantidades de PET para la producción de botellas de refrescos y se predijo un aumento adicional de producción en años posteriores. (Leian, y otros, 2012)

El problema directo del PET con el medio ambiente, es debido a su fracción sustancial en volumen en la corriente de desechos y su alta resistencia a los agentes atmosféricos y biológicos, la degradación del PET en la naturaleza ocurre principalmente mediante fotodegradación, la acción de los rayos Ultravioleta rompen los enlaces del polímero y con el tiempo una pieza de plástico se transforma en multitud de piezas más pequeñas. Esto un proceso tan lento que una botella de plástico tarda en descomponerse una media de 450 años. Consideraciones económicas y en especial ecológicas abogan por la introducción de reciclaje de PET a gran escala, similar a la del reciclaje de otros residuos sólidos tradicionales como el papel, vidrio, o diferentes metales. El PET es considerado uno de los materiales más fáciles de reciclar, y es el segundo en comparación con el aluminio en términos de los valores de chatarra para materiales reciclados (Elias & Jurado, 2012).

En los últimos años se puede observar un creciente interés en el uso de residuos de PET para la elaboración de productos especializados. En vista de la creciente conciencia ambiental en la sociedad, el reciclaje sigue siendo la opción más viable para el tratamiento de residuos de PET. Entre los diversos métodos de reciclado de PET (primario o "en planta", secundario o mecánico, terciario o químico, cuaternario de recuperación energética y una técnica de reciclaje denominada "orden cero", que implica la reutilización directa de un material de desecho PET en lotes fallidos), sólo el reciclado químico se ajusta a los principios del desarrollo sostenible porque conduce a la formación de las materias primas

para la síntesis de poliésteres saturados e insaturados, poliuretanos, materiales de revestimiento y los aditivos, materias primas a partir de la cual el PET se hizo originalmente (Leian, y otros, 2012).

Entre otros métodos de reciclaje de polímeros está el “reciclado químico” de gran interés y aplicado sobre todo a polímeros de condensación post consumo, que son muy vulnerables a la ruptura de la cadena polimérica. Las poliamidas, poliuretanos, y poliésteres pertenecen a este grupo de polímeros. La disponibilidad de una amplia gama de técnicas para degradar (despolimerizar), la disponibilidad de reactivos y la gran variedad de productos obtenidos (por ejemplo los monómeros para el polímero, la resina de síntesis y otros aditivos) son algunas de las ventajas para el reciclado químico de PET.

Las reacciones solvolíticas de polímeros consisten en la ruptura de los enlaces C-X de la cadena polimérica, donde X es un hetero átomo (O, N, P, S, Si) o halógeno. En el caso de la reacción solvolítica de polímeros que contienen hetero átomos en la cadena principal, la cadena se degrada de acuerdo con la figura 15, donde YZ es el agente solvolítico (etilenglicol, agua, alcohol, ácidos o bases). (Pelaez, 2015).



Figura 15: Base teórica de la solvolisis (Pelaez, 2015).

5.1 MÉTODOS DE DEGRADACIÓN QUÍMICA

Procesos de reciclado químico para el PET se llevaron a cabo casi paralelamente a la fabricación del polímero en una escala comercial. Esto es confirmado por numerosas patentes a partir de la década de 1950. Inicialmente, el reciclado químico encontró una aplicación como una manera de utilizar los desechos que surgen en el ciclo de producción de PET (Leian, y otros, 2012).

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

- Metanólisis.
- Glicólisis.
- Hidrólisis.
- Amonólisis.
- Aminólisis.
- Otros procesos.

5.1.1 METANÓLISIS

Este proceso consiste en la degradación del PET por 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 (Figura 16).

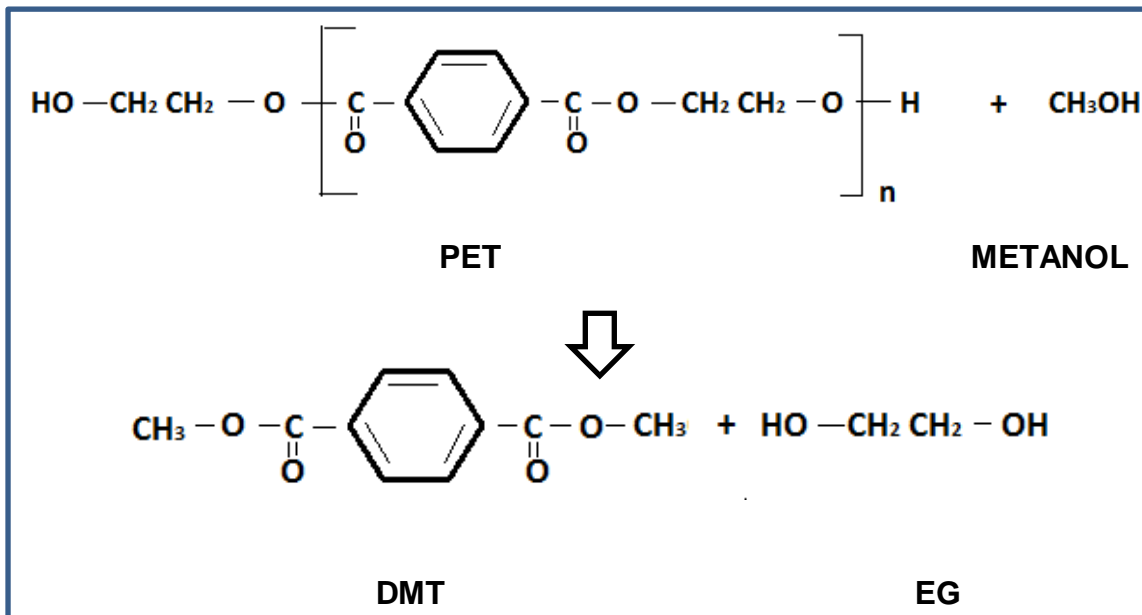


Figura 16: Proceso de la degradación del PET por metanólisis (Pazun & Tadeusz, 1997).

La reacción es controlada por catalizadores típicos como: acetato de zinc, acetato de magnesio, acetato de cobalto, y dióxido de plomo; sin embargo, el más

comúnmente utilizado es el acetato de zinc. Hay ejemplos conocidos del uso de sales de ácidos arilsulfónicos como catalizador para la degradación por metanólisis del PET. Después de la terminación de la reacción, es necesario desactivar el catalizador, de lo contrario, en las etapas posteriores del proceso, podría producirse posibles pérdidas DMT como resultado de la transesterificación con etilenglicol. El DMT obtenido de la reacción, se lo precipita de la mezcla después de su enfriamiento y luego se centrifuga y se cristaliza.

El rendimiento de PET a DMT en el proceso de metanólisis no excede el 90%. Los estudios realizados demuestran que después de la metanólisis y la separación de DMT, el metil (hidroxietil) tereftalato (MHET) permanece en el filtrado, el filtrado contiene de 11 a 22% de MHET. La presencia de MHET es una desventaja durante la destilación posterior del EG formado (Leian, y otros, 2012).

Las cantidades de residuos de etilenglicol generalmente contaminados con poliéster degradado se forman durante los procesos de despolimerización de PET. Esto puede ser recuperado por destilación, sin embargo, los residuos de la rectificación del glicol también están presentes, estos residuos representan alrededor del 80% en peso de bis (hidroxietil) tereftalato (BHET), 5% en peso de EG, dioles, y polioles de etileno, así como otros derivados de TPA y EG. El residuo de la rectificación de EG tiene una consistencia grasosa y es perjudicial para el medio ambiente (Geyer, Lorenz, & Kandelbauer, 2016).

El proceso de metanólisis es utilizado por los grandes fabricantes de PET así como por los pequeños. La posibilidad de ubicar una instalación para la metanólisis, en la línea de producción del polímero, es una de las ventajas de este método. De esta manera, el desecho generado del PET en el ciclo de producción se reutilizan y los monómeros recuperados se utilizan en la fabricación de nuevos polímeros. Las experiencias llevadas a cabo por empresas como DuPont y Hoersch Celanese han demostrado que los monómeros resultantes del reciclado químico son lo suficientemente puros para ser reutilizados en la fabricación de nuevas botellas de PET para gaseosas (Leian, y otros, 2012).

5.1.2 GLICÓLISIS

La glicólisis es el proceso más simple, más antiguo y menos costoso (Leian, y otros, 2012), 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 por EG es principalmente bis (hidroxietil) tereftalato, que de manera similar a DMT es un sustrato para la síntesis de PET (Figura 17).

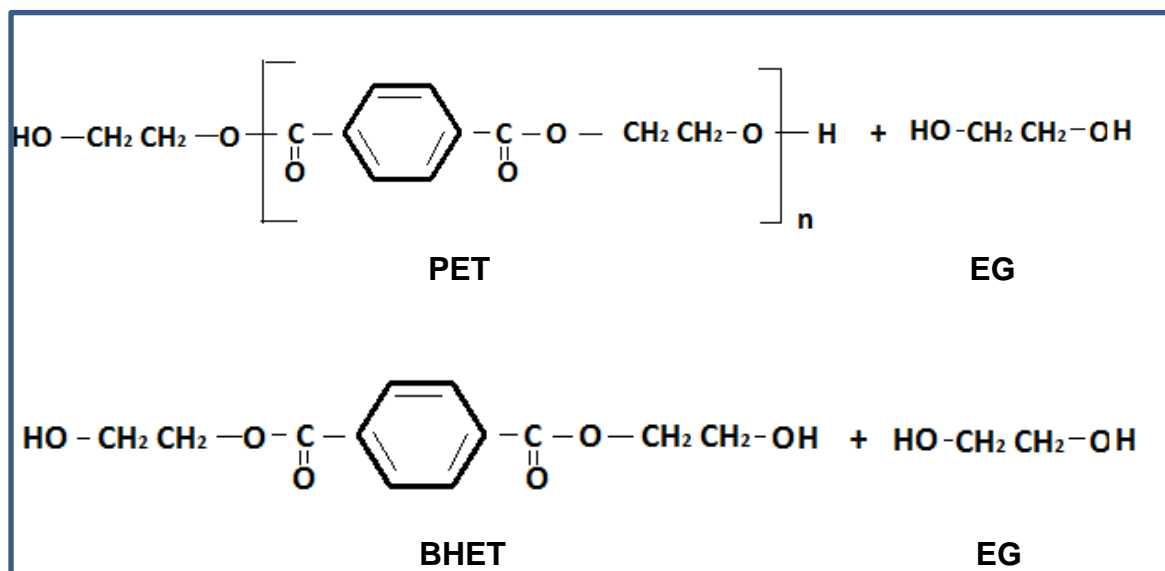


Figura 17: Proceso de la degradación del PET por glicólisis (Geyer, Lorenz, & Kandelbauer, 2016).

La degradación del PET se lleva a cabo con mayor frecuencia utilizando etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y dipropilenglicol. La investigación de este procedimiento se ha realizado principalmente desde el punto de vista de la utilización de los productos obtenidos. (Karayannidis & Achilias, 2007)

El proceso se lleva a cabo en una amplia gama de temperaturas durante un período de tiempo de 0,5 a 8 horas. Por lo general, se añade 0,5% en peso de catalizador (con mayor frecuencia acetato de zinc) en relación con el contenido de PET. La influencia catalítica de cloruro de sodio, urea, y BHET en el proceso indican que los mejores resultados obtenidos cuando se utilizó el BHET como catalizador (Sinha, Patel, & Jigar, 2008).

Se dedicó una particular atención a la glicólisis por EG. En este sistema, se ha investigado el efecto de los parámetros de reacción como, la temperatura, la presión y la proporción de PET y EG (Al-Sabagh, Yehia, Eshaq, Rabie, & ElMetwally, 2015).

Los productos glicolizantes del PET se los utiliza en la fabricación de resinas de poliéster insaturado, espumas de poliuretano, y espumas de poliisocianurato. El producto de la glicólisis de PET parcial se aplicó junto con anhídrido maleico y propilenglicol a fin de obtener un poliéster insaturado, este fue uno de los primeros métodos de la síntesis de resinas de poliéster insaturadas (UPR), en los que se utilizó un producto de la glicólisis parcial de PET (Herrera & Estrada, 2012).

En los últimos años, hay un creciente interés en la fabricación de UPR, con la utilización de residuos de PET. En uno de los procesos, los productos de la glicólisis PET se someten a una reacción con anhídrido maleico y posteriormente una reacción con dicitlopentadieno. Los poliésteres obtenidos tienen amplias posibilidades de aplicación, como por ejemplo, capas de gel, capas de mármol de fundición, accesorios de baño, elementos automotrices, etc. (Sinha, Patel, & Jigar, 2008).

Métodos de síntesis de poliésteres reticulados también se han desarrollado; El PET glicolizante y el glutarato de dimetilo se utilizaron como materias primas y los productos se utilizan posteriormente en la producción de poliuretano. Las síntesis de polioles éster que contienen segmentos de politereftalato son requeridos para la producción de algunos tipos de poliuretanos (Sinha, Patel, & Jigar, 2008).

Otro método de fabricación limpia de polioles de éster es a partir del producto de glicólisis de PET que se hace reaccionar con óxidos de alquinos como el óxido de propileno. Polioles de éster obtenidos durante la reacción de PET con óxidos de alquinos, en presencia de un catalizador, se utilizan en la producción de poliuretano o de espumas de policianurato como una mezcla de

polioles tradicionales, obteniendo así, materiales con una mayor resistencia al fuego (Al-Sabagh, Yehia, Eshaq, Rabie, & ElMetwally, 2015).

Los residuos de PET puede ser una excelente materia prima para la producción de nuevos poliésteres mediante el proceso de transesterificación con la aplicación de un oligómero.

5.1.3 HIDRÓLISIS

El siguiente método de procesamiento químico de residuos de PET es la hidrólisis. Un creciente interés en este método está conectado con el desarrollo de la síntesis de PET directamente con EG y TPA, lo que elimina metanol del ciclo. La hidrólisis implica la despolimerización de PET a ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol mediante la adición de agua en medio ácido, alcalino o neutro (Figura 17). Los productos de hidrólisis pueden utilizarse para producir PET virgen o pueden convertirse en productos químicos más caros como el ácido oxálico (Leian, y otros, 2012).

Entonces, el proceso se puede realizar como:

- Hidrólisis ácida.
- Hidrólisis alcalina.
- Hidrólisis neutra.

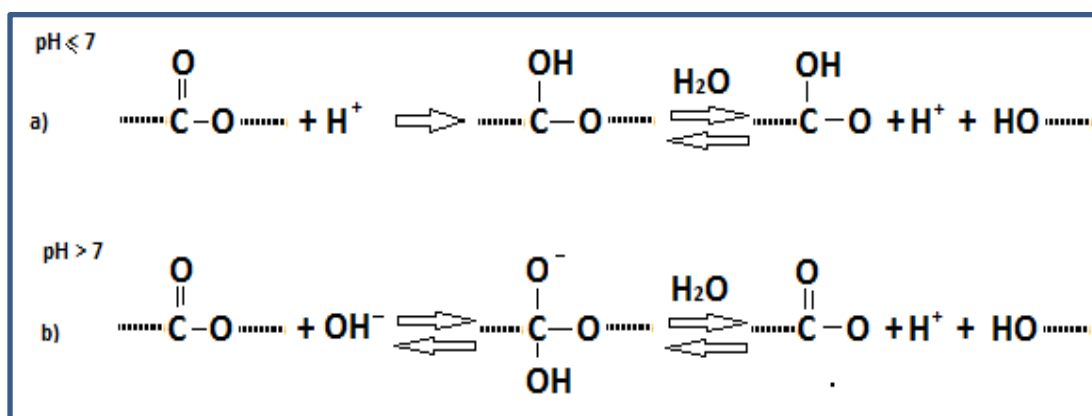


Figura 18: División hidrolítica de un enlace éster bajo (a) condiciones ácidas o neutras y (b) condiciones alcalinas (Hosseini, Taheri, & Zadhoushs, 2005).

- HIDRÓLISIS ÁCIDA

Generalmente la hidrólisis ácida se la realiza con mayor frecuencia utilizando ácido sulfúrico concentrado pero la utilización de otros ácidos minerales concentrados (por ejemplo, ácido fosfórico o ácido nítrico) también produce buenos resultados. En los procesos de reciclado de PET utilizando el método de hidrólisis ácida, la concentración del ácido sulfúrico concentrado debe ser mínima de 87% en peso. Esto permite que el proceso se lleve a cabo en un aparato de presión. Para este método no es necesario un suministro de energía de calor exterior, mientras que otros métodos si requieren la aplicación de calor en la mezcla. La reacción tiene una duración de hasta 5 minutos bajo presión atmosférica. En la primera etapa, los residuos de PET molido se mezclan con ácido sulfúrico de una concentración no inferior al 87% en peso a temperaturas de 85-90°C, o bien a temperatura ambiente. Como resultado de la disolución y la degradación del PET a TPA y EG, se obtiene un líquido viscoso aceitoso. Este se introduce en una solución acuosa de hidróxido de sodio, para neutralizar el TPA y elevar el pH del sistema entre 7.5 – 8. Luego la mezcla se diluye con agua fría, y después con álcalis para obtener un nivel de pH 11. La solución obtenida tiene una coloración oscura y contiene TPA (en forma de sal de sodio soluble en agua), sulfato de sodio, EG, e hidróxido de sodio y también una pequeña cantidad de impurezas insolubles que se filtran usando métodos tradicionales. Si hay tal necesidad, es posible eliminar la coloración del filtrado usando columnas de intercambio iónico. La siguiente etapa del proceso es la acidificación de la solución usando ácido sulfúrico o clorhídrico con el fin de precipitar TPA. Después de filtrar, lavar con agua, secar, se obtiene TPA de una pureza mayor al 99% (Al-Sabagh, Yehia, Eshaq, Rabie, & ElMetwally, 2015).

El gran problema en la hidrólisis aplicando ácido sulfúrico concentrado es la alta corrosividad y la generación de grandes cantidades de sales inorgánicas residuales y los desechos acuosos. Se realizaron pruebas para tratar de reducir al mínimo estos inconvenientes, para lo cual, se utilizaron soluciones diluidas de ácido sulfúrico, el ácido sulfúrico puede ser recuperado y reutilizado en el proceso, sin embargo, esto requiere la prolongación del tiempo de reacción de 1 hasta seis horas y el proceso se ejecuta a temperaturas mucho más altas.

Además el aparato de alta presión utilizado debe tener un volumen grande debido a la necesidad de utilizar un exceso de ácido diluido. Después de la reacción, los residuos de PET y TPA se separaran por filtración, el residuo obtenido se trata con hidróxido de sodio 5 M con el fin de transformar al TPA en una sal soluble y luego el PET se filtra. El ácido tereftálico precipita con el filtrado que contiene ácido sulfúrico (Al-Sabagh, Yehia, Eshaq, Rabie, & ElMetwally, 2015).

- HIDRÓLISIS BÁSICA

La hidrólisis alcalina se lleva a cabo por lo general con el uso de una solución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio con una concentración de hasta el 20% en peso. La hidrólisis alcalina procede lentamente; por tal razón, se introduce aminas para acelerar el proceso, lo cual implica proporcionar temperaturas más altas (Spaseska & Civkaroska, 2010).

Se ha patentado un método de hidrólisis alcalina de PET usando una solución de 18% en peso de hidróxido de sodio. Los resultados más ventajosos se logran en una relación en peso PET- hidróxido de sodio de 1:20, aproximadamente a 100 °C durante 2 horas. La sal sódica del ácido tereftálico formada en la reacción es relativamente soluble en soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos; sin embargo, manteniendo la concentración de hidróxido de sodio a un nivel constante de 18% en peso, es posible lograr su precipitación completa. Después de la separación se disuelve en una pequeña cantidad de agua para obtener una solución casi saturada. Después de la acidificación, el TPA se precipita, se lo separa por filtración, se enjuaga y se seca. A parte del TPA, el EG formado durante la reacción permanece en la fase acuosa. Esto se recicla en el proceso después de su enriquecimiento con hidróxido de sodio. El contenido de EG en una solución aumenta y por lo tanto su recuperación por destilación al vacío se vuelve factible. Se debe utilizar una solución alcohólica acuosa en lugar de una solución acuosa alcalina, con el fin de disminuir la solubilidad de la sal de sodio del TPA en la mezcla. El proceso se puede ejecutar ya sea en condiciones de alta presión o sin presión, así como en concentraciones de hidróxido inferiores (Leian, y otros, 2012).

Se consiguen buenos resultados de hidrólisis alcalina del PET usando una solución de amoníaco acuoso a 200°C. En este caso se forma una solución de la sal de amonio y TPA, a partir de la cual, después de la filtración y la acidificación con ácido sulfúrico, se obtiene TPA de alta pureza (99% en peso).

Los procesos de tratamiento basados en la hidrólisis alcalina parcial PET son ampliamente utilizados en la industria de la fibra de poliéster. Se ha investigado el efecto de tales procesos en las propiedades mecánicas de las fibras, contenido de oligómero y el cambio de la distribución del peso molecular o pérdida de la masa de fibras. Desde el punto de vista de la investigación del reciclado químico del PET, se ha observado una relación interesante entre la pérdida de masa del PET, el tiempo de reacción, y la concentración de la solución acuosa de hidróxido de sodio, así como también entre el contenido de oligómeros y la distribución del peso molecular de PET degradado. Además se ha demostrado que las soluciones de hidróxido de sodio en metanol reaccionan significativamente más rápido con PET que las soluciones acuosas análogas.

En el reciclaje de PET para obtener tereftalatos de metales alcalinos o metales alcalino-térreos, el proceso de la despolimerización se lleva a cabo en una mezcladora-extrusora con el uso de hidróxido de sodio sólido a altas temperaturas. Después de la destilación de etilenglicol de la mezcla de reacción bajo presión reducida, se obtiene la sal correspondiente del ácido tereftálico en forma de un polvo. En este método la necesidad de separar la mezcla de glicol y agua se elimina, lo cual es, sin duda, su ventaja esencial (Geyer, Lorenz, & Kandelbauer, 2016).

- HIDRÓLISIS NEUTRA

La hidrólisis neutra se lleva a cabo con el uso de agua o vapor de agua y a pesar de esto, después de la reacción se obtiene pH ácido, a causa de la formación de un éster de monoglicol TPA durante la reacción. El proceso funciona generalmente a condiciones de temperatura y presión altas. La relación en peso de PET - agua es de 1:2 a 1:12. La hidrólisis del PET sucede más rápido en estado fundido que como un sólido; Por lo tanto, es ventajoso llevar a cabo este

método a temperaturas mucho más altas (Al-Sabagh, Yehia, Eshaq, Rabie, & ElMetwally, 2015).

El método de hidrólisis neutra está exento de los principales inconvenientes presentes en la hidrólisis ácida o alcalina. Por ejemplo, la formación de grandes cantidades de sales inorgánicas de difícil eliminación; Así mismo, no se producen problemas relacionados con la corrosión debido al uso de ácidos y álcalis concentrados. Una ventaja indudable de la hidrólisis neutra es su alta pureza ecológica, y por lo tanto cada vez hay mayor interés en esta tecnología. Su principal inconveniente es que todas las impurezas mecánicas presentes en el polímero se quedan en el TPA; Por lo tanto, el producto tiene un menor grado de pureza comparando con el producto de la hidrólisis ácida o alcalina. En consecuencia, es necesario un proceso de purificación mucho más sofisticado. Contaminaciones posibles de productos se separan por filtración de la solución de TPA disuelto en caprolactama o en una solución acuosa de hidróxido de sodio. La cristalización de TPA a partir de caprolactama hace que sea posible la obtención de un producto con una pureza de al menos 99%. Durante la hidrólisis de PET se genera un volumen sustancial diluido de EG, que se puede recuperar a través de extracción o por destilación (Geyer, Lorenz, & Kandelbauer, 2016).

En otro proceso de hidrólisis neutra, el PET se hidroliza a temperaturas altas y después se enfría la mezcla hasta, el producto sólido del proceso se filtra y se seca. El EG se recupera a partir del filtrado como resultado de la destilación. El producto sólido de la hidrólisis se calienta con agua y después de enfriar se obtiene TPA. La pureza del TPA y EG recuperado permite su aplicación en la producción de homo y copolímeros de alta calidad y no excluye su uso en la fabricación de botellas y fibras (Al-Sabagh, Yehia, Eshaq, Rabie, & ElMetwally, 2015).

5.1.4 AMINOLISIS

La Aminólisis de PET produce diamidas correspondientes de TPA y EG. No existen informes conocidos sobre la utilización de este proceso a escala comercial en el reciclaje de PET. Sin embargo, se sabe que la aminólisis parcial ha

encontrado su aplicación en la mejora de las propiedades de PET en la fabricación de fibras con propiedades de procesamiento definidas (Pazun & Tadeusz, 1997).

En la mayoría de los procesos de la aminólisis de PET, el polímero está en forma de polvo o fibras. La reacción 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 anhidro como un agente aminolítico a una temperatura de 21°C. La mayor parte de estas investigaciones se han centrado en la degradación del PET mediante una solución acuosa de metilamina a fin de determinar su morfología (Sinha, Patel, & Jigar, 2008).

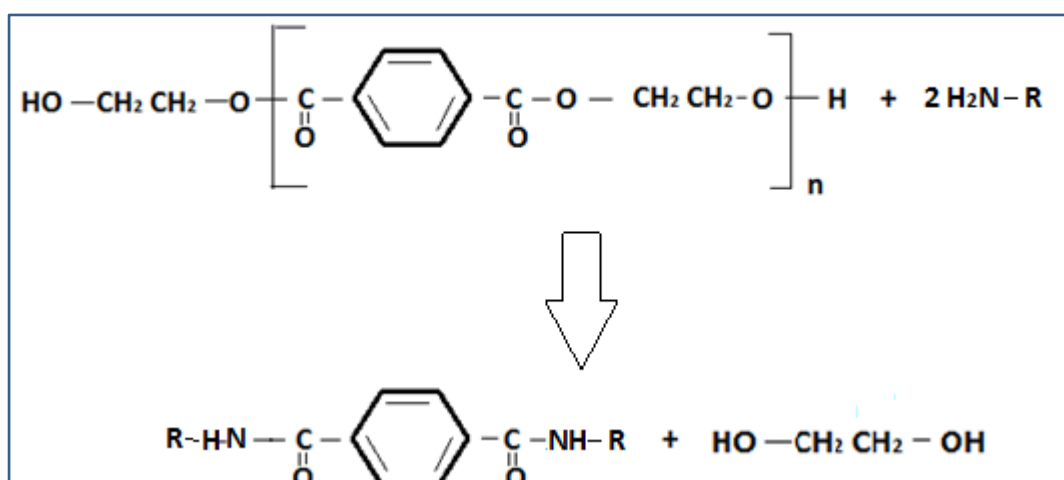


Figura 19: Proceso de la degradación del PET por aminólisis (Geyer, Lorenz, & Kandelbauer, 2016).

5.1.5 AMONÓLISIS

El TPA amida se produce por la acción de amoníaco anhidro en PET en un entorno de etilenglicol. Esto se puede convertir en nitrilo de ácido tereftálico y más en p-xililendiamina o bien en 1,4-bis (aminoetil) ciclohexano. Muy buenos resultados se obtuvieron de la amonólisis de residuos de PET de las botellas de post consumo. Después de completarse la reacción, la amida producida se filtra, se enjuaga con agua y se seca a una temperatura de 80 °C. El producto tiene una pureza de no menos del 99%, y el rendimiento es superior al 90% (Leian, y otros, 2012).

Se conoce un método de baja presión para la amonólisis del PET, en el cual, el agente de degradación es amoníaco bajo un ambiente de etilenglicol. 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 amida se produce con un rendimiento de aproximadamente 87%.

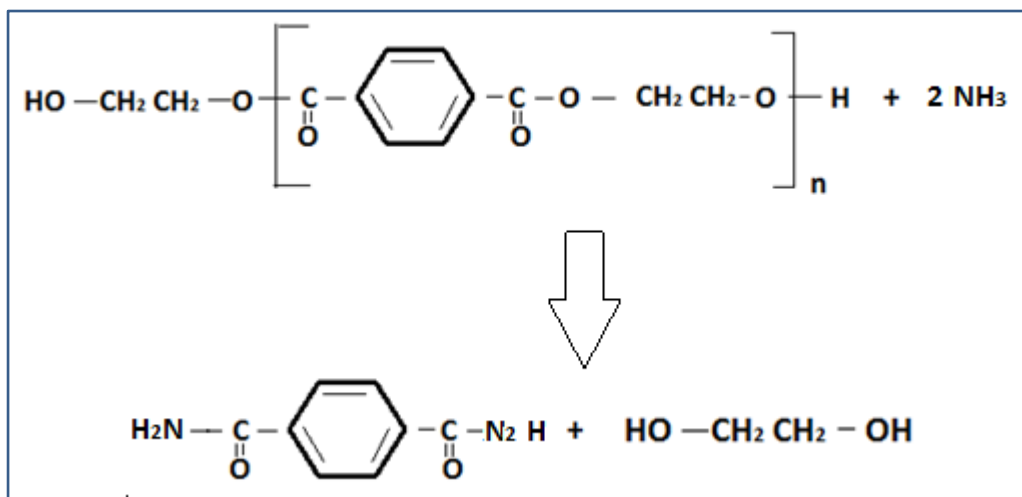


Figura 20: Proceso de la degradación del PET por amonólisis (Geyer, Lorenz, & Kandelbauer, 2016).

5.1.6 CONTROL DE LA DESPOLIMERIZACIÓN MEDIANTE BLOQUEO DE LA CADENA DE ESCISIÓN

Este método fue desarrollado como método alternativo de reciclado químico que evita la despolimerización incontrolada. Además, supera algunos de los inconvenientes de los métodos descritos en secciones anteriores 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 despolimerización o los catalizadores) y cantidades considerables de disolventes (Geyer, Lorenz, & Kandelbauer, 2016).

El PET se mezcló en estado fundido con cantidades estequiométricas de ácido adípico para producir oligómeros adaptados de peso molecular definido.

Con este enfoque se prepararon 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, Lorenz, & Kandelbauer, 2016).

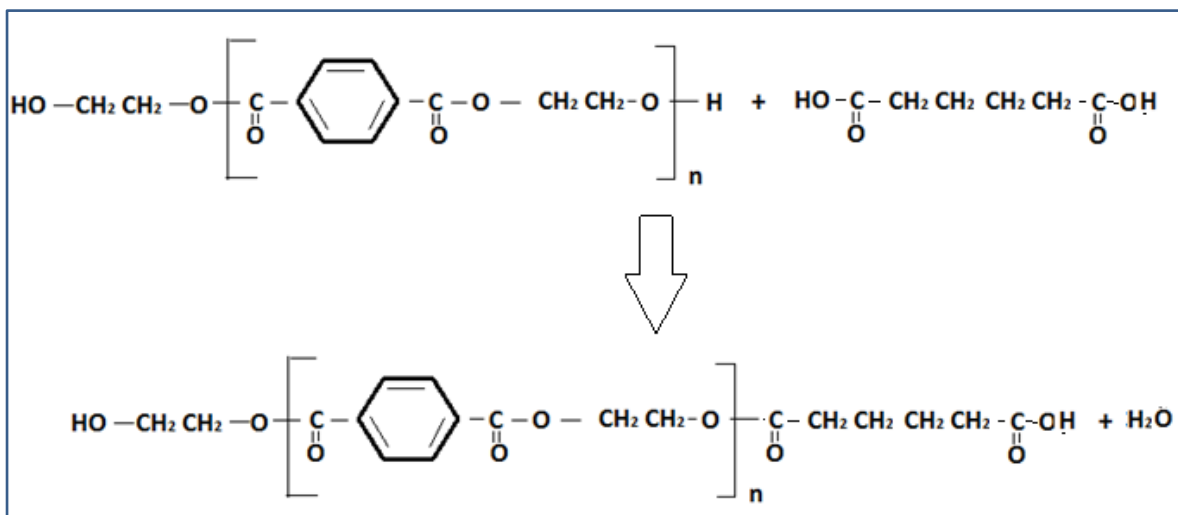


Figura 21: Proceso de la degradación del PET por despolimerización mediante bloqueo de la cadena de escisión. Fuente: (Geyer, Lorenz, & Kandelbauer, 2016).

5.2 RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN Y RENDIMIENTO DE LOS MÉTODOS QUÍMICOS DE DEGRADACIÓN, EVALUACIÓN DE COSTOS, IMPACTO AMBIENTAL Y APLICACIONES DE LOS MÉTODOS QUÍMICOS DE DEGRADACIÓN

Tabla 6. Resumen de las condiciones de reacción y rendimiento de los métodos químicos de degradación.

	Productos de la reacción	Rendimiento (%)	Reactivos	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min)	Presión (bar)	Catalizador
METANÓLISIS	Monómeros, Tereftalato de dimetilo	Desde el 60% hasta el 90% de rendimiento	Metanol	Desde los 160°C hasta 350°C	0-60 0-90 2-120	Hasta 200	Triisopropóxido de aluminio, acetato de zinc.
HIDRÓLISIS ÁCIDA	Monómeros Ácido tereftálico	Hasta el 100% (dependiendo de las condiciones de reacción)	H ₂ O ácido sulfúrico ácido nítrico	30°C a 130°C	Desde 60 hasta 360	Presión atmosférica	Ninguno
HIDRÓLISIS BÁSICA	Monómeros Ácido tereftálico	85%, 96%, 98%, 99%, 100%	H ₂ O Hidróxido de sodio	Desde los 99°C hasta 250°C	Desde 6 hasta 4200	Presión atmosférica	Bromuro de trietilamonio, bromuro de tetraetilamonio, yoduro de tetraetilamonio, Bromuro de trietilmetilamonio
HIDRÓLISIS NEUTRA	Monómeros ácido tereftálico oligómeros de 540 y 2047 g/mol	90%, 91%, 96%, 97%, 99%.	H ₂ O	Desde los 100°C hasta 420°C	Desde 6 hasta 420	Hasta 480	Acetato de zinc, hidróxido de potasio, hidrotalcita
GLICÓLISIS	Monómeros, oligómeros de diferentes pesos moleculares (desde 295 hasta los 2840 g/mol)	desde 0,3% hasta 98%	Etilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, propilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, Poli (óxido de tetrametileno), Trimetilolpropano, dietanolamina, trietanolamina, bis (hidroxietil) tereftalato	Desde los 50°C hasta 300°C (en la mayoría de pruebas se aplican temperaturas máximo de 200°C)	desde 0.026 hasta 8 (en horas)	Presión atmosférica	Carbonatos, sulfatos, acetatos, zeolita, óxidos, amidas, tetraaisopropóxido de titanio
AMINÓLISIS	Monómeros	30 % hasta 97%	Metilamina, etilamina, dietanolamina, trietanolamina, etilendiamina, trietilentetramina, tetraetilpentamina	Desde temperatura ambiental, hasta 190°C	desde 2 hasta 2700	15-20	Acetato de zinc y de sodio, sulfato de potasio, ácido acético
AMONÓLISIS	Monómeros	Del 30% al 94%	Amonio	40°C	desde 180 hasta 2700	Presión atmosférica	Bromuro de cetilamonio

(Geyer, Lorenz, & Kandelbauer, 2016).

Tabla 7. Evaluación de costos, impacto ambiental y aplicaciones de los métodos químicos de degradación.

	Costos	Impacto Ambiental	Aplicaciones
METANÓLISIS	Procesos continuos de pequeña escala, inversiones de capital altas (+)	Alto consumo de energía y productos químicos corrosivos y tóxicos. Requerimientos de seguridad altos (+)	fabricación de nuevas botellas de PET para gaseosas y fibras de poliéster para elaboración de prendas de vestir (±)
HIDRÓLISIS ÁCIDA	Procesos continuos de mediana escala, inversiones de capital altas (+)	Alto consumo de energía y productos químicos corrosivos y tóxicos. Requerimientos de seguridad altos (+)	Los productos de hidrólisis pueden utilizarse para producir PET virgen o pueden convertirse en productos químicos más caros como el ácido oxálico. Elaboración de fibras de poliéster (±)
HIDRÓLISIS BÁSICA			
HIDRÓLISIS NEUTRA			
GLICÓLISIS	Procesos continuos de pequeña escala, inversiones de capital relativamente bajas (-)	Consumo de energía intermedio, consumo de productos tóxicos (±)	fabricación de resinas de poliéster insaturado, espumas de poliuretano, y espumas de poliisocianurato, capas de gel, capas de mármol de fundición, accesorios de baño, elementos automotrices (+)
AMINÓLISIS	En estudio	Procedimientos convencionales de seguridad, consumo de productos tóxicos (-)	Mejoras en las propiedades de PET en la fabricación de fibras con propiedades de procesamiento definidas (±)
AMONÓLISIS	En estudio	Procedimientos convencionales de seguridad, consumo de productos tóxicos (-)	fabricación de resinas de poliéster (-)

(Geyer, Lorenz, & Kandelbauer, 2016).

Los métodos de reciclado químico, proporcionaron una despolimerización completa de los monómeros productores de PET, y permiten la reutilización de

valor agregado de productos de reacción como la síntesis de PET virgen o como aditivos y plastificantes para la elaboración de otros plásticos.

Los métodos de reciclado químico imponen problemas tóxicos y ecológicos, debido a que se requieren aparatos de alta temperatura y alta presión, además, se consumen grandes cantidades de productos químicos para la despolimerización, la separación consecutiva, así como para las etapas de purificación. Aunque la glicólisis se lleva a cabo generalmente sin condiciones de alta presión, igualmente, se requieren cantidades considerables de productos químicos para etapas de despolimerización parcial, separación y purificación de los productos de reacción.

La alternativa de producir oligómeros de PET con métodos de reciclado químico no es una alternativa ambientalmente amigable, pero se está estudiando un método llamado despolimerización controlada de PET usando escisión de cadena de bloqueo. Este método produce oligómeros de PET de pesos moleculares bien definidos en un rango mayor que los métodos químicos existentes (como la glicólisis). Además supera algunos de los inconvenientes 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 despolimerización o los catalizadores) y cantidades considerables de disolventes.

CONCLUSIONES

1. Se ha realizado un análisis de los procesos de producción y de degradación del PET. Dentro de los procesos de producción se tomó en cuenta factores como el consumo de recursos, emisiones y las técnicas analíticas asociadas al control ambiental y de calidad del PET. Posteriormente se analizó los métodos de reciclaje químico de PET, tomando en cuenta factores como el mecanismo de degradación, condiciones y tiempos de reacción y consumo de reactivos.
2. Debido a las facilidades y ayudas que el PET presta a la humanidad (principalmente la elaboración de envases para bebidas), se ha convertido en uno de los materiales más utilizados en el mundo durante los últimos años, y por la misma razón, el planeta se está superpoblando de botellas plásticas.
3. La elaboración del PET produce alta contaminación, debido a que es un material que se fabrica a partir de productos químicos derivados del petróleo, por lo tanto, el proceso de contaminación comienza desde la extracción de crudo hasta la producción de fibras, pellets, proformas, botellas plásticas, destacándose las emisiones gaseosas (CO_2 , CO , NO_x , SO_x , H_2 , CH_4 , COV's) a la atmósfera.
4. El reciclado químico consiste en la degradación (despolimerización) completa de las cadenas poliméricas en sus monómeros productores de PET, por tal motivo, los productos químicos obtenidos de la degradación pueden ser utilizados para la elaboración de nuevos productos como por ejemplo la elaboración de PET virgen.
5. La metanólisis, la hidrólisis (básica, ácida y neutra), la amonólisis y la aminólisis, son métodos de degradación química en los cuales se obtiene la materia prima para la elaboración de PET aplicable para la elaboración de fibras y prendas de vestir, así como también para la elaboración de nuevos envases de grado alimenticio, además se obtienen otros monómeros útiles para la síntesis de nuevos productos químicos como resinas, la desventaja de

estos métodos es que requieren aparatos de alta temperatura y presión, además se consume grandes cantidades de productos químicos para la despolimerización, separación y purificación.

6. Por medio de la glicólisis se obtienen las materias primas para la fabricación de PET con alto grado de pureza y rendimiento, además puede ser aplicada en modo continuo, a pequeña o gran escala con relativamente bajas inversiones de capital, esta característica le da ventajas sobre los otros procesos de reciclaje químico, pero al igual que los otros métodos de degradación química, necesita productos químicos tóxicos para despolimerización, separación y purificación.

- 7 La alternativa de reciclado químico (degradación química) por los métodos descritos no son una alternativa ambientalmente amigable, porque a pesar de reducir el consumo de materiales derivados del petróleo, se continúa consumiendo energía y productos químicos tóxicos (como muestra la tabla 7) emitiendo contaminantes al ambiente.

- 8 Finalmente se concluye que el método llamado: “despolimerización controlada de PET usando escisión de cadena” resultaría el menos perjudicial para el ambiente, debido a que reduce las condiciones de alta presión y temperatura, además es el más eficiente debido a la obtención de monómeros y oligómeros de alto peso molecular con un alto rendimiento en la reacción.

RECOMENDACIONES

- 1 Dado que lamentablemente en Ecuador únicamente se aplican métodos físicos y mecánicos de reciclaje es necesario incentivar la difusión de las bondades y beneficios de la reutilización de los desperdicios de las botellas PET. Actualmente la tecnología de despolimerización controlada de PET usando escisión de cadena está en desarrollo y sería interesante plantear una tesis para la optimización de este proceso en el contexto nacional.
- 2 La presente monografía propende motivar a la realización de la investigación de la degradación química sobre el PET para su futura aplicación en el Ecuador potenciando la industria nacional para no depender de la importación extranjera aplicando políticas ambientales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Sabagh, A., Yehia, F., Eshaq, G., Rabie, A., & ElMetwally, A. (8 de Marzo de 2015). *Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate: Egyptian Journal of Petroleum*. Obtenido de sitio web de Egyptian Journal of Petroleum: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001>
- Ascamm. (2011). Las mejores técnicas y métodos de análisis disponibles. *REACH para polímeros*, 96.
- Atkins, P., & Loretta, J. (2006). *Principos de Química los caminos del descubrimiento*. Buenos Aires: Editorial Médica Panamericana S.A.
- Beltran, M. (2012). *Tecnología de los polímeros*. Alicante: Publicaciones de la Universiada de Alicante.
- Billmeyer, F. (1975). *La Ciencia de los Polímeros*. España: Reverte.
- Blanco, F. (8 de Octubre de 2012). *Materiales polimericos y compuestos. Materiales poliméricos de mayor interés industrial*. Obtenido de sitio web de Materiales poliméricos de mayor interés industrial: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/AP.T8.1-MPyC.Tema8.MaterialesPolimericosInteresIndustrial.pdf>
- Coava, J., & Tovar, U. (2009). *“Caracterización de compuestos orgánicos volátiles (COV’s) por cromatografía de alta velocidad”*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia.
- Crespo, E. (2008). *Técnicas de muestreo*. EOI Escuela de Negocios.
- Cromlab. (7 de Abril de 2015). *Muestreo por Espacio de Cabeza: Cromlab Blog de cromatografía*. Obtenido de sitio web de Blog de cromatografía: <http://blog.cromlab.es/?p=823>
- El Telégrafo. (29 de Abril de 2015). La industria plástica produce al menos \$ 418 millones al año. *El Telégrafo*.
- Elias, X., & Jurado, L. (2012). *Reciclaje de residuos industriales*. Madrid: Dias de Santos S.A.
- Fombuena, V., Fenollar, O., & Montañés, N. (2016). *Caracterización de materiales poliméricos*. Valencia: Universitat Politècnica de Valencia.
- Geyer, B., Lorenz, G., & Kandelbauer, A. (2016). Recycling of poly(ethylene terephthalate) A review focusing on chemical methods. *Express polymer letters*, 573-574.

- Green, R., & Djordjevic, B. (2002). *Nondestructive Characterization of Materials XI*. Berlín: Springer.
- Herrera, J., & Estrada, A. (1 de Mayo de 2012). *Depolimerización de botellas de tereftalato de polietileno (PET) post-consumo mediante glicólisis. I. efecto del catalizador y del tipo de glicol*: *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Obtenido de sitio web de Revista Iberoamericana de Polímeros: <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/JUL12/herrera.pdf>
- Hosseini, S., Taheri, S., & Zadhoushs, A. (26 de Diciembre de 2005). *Hydrolytic degradation of Poly(ethylene terephthalate)*: *Wiley InterScience*. Obtenido de sitio web de: Wiley InterScience: <http://www.interscience.wiley.com>
- Institute for Plastics Testing and Plastics Engineering. (2000). *Resource-sparing production of polymer materials*. Stuttgart: Universidad de Stuttgart.
- Issuu. (2014). Grandes incentivos para el reciclaje. *Evaluación y análisis de residuos y desechos Ecuador 2014*, 6.
- Juarez, D., Ferraidiz, S., Peydró, M., & Ana, M. (2014). Análisis DSC para la caracterización térmica de mezclas de polímeros. *3C Tecnología*, 56.
- Karayannidis, G., & Achilias, D. (2007). Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecular Materials and Engineering*, 128-140.
- Leian, B., Muhammad, I., Bong, G., Waheed, A., Al-Masry, & Kim, D. H. (16 de Marzo de 2012). *Recent Developments in the Chemical Recycling of PET, Material Recycling - Trends and Perspectives: InTech*. (D. Achilias, Ed.) Obtenido de sitio web de InTech: <http://www.intechopen.com/books/material-recycling-trends-and-perspectives/recent-developments-in-the-chemical-recycling-of-pet>
- Lorenz, R. (2011). *Chemistry and chemical technology of unsaturated polyester resins and*. Alemania: University of Applied Science.
- Mano, J. (2003). Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la ciencia de materiales de ingeniería- Estudios DSC sobre Poli(tereftalato de etileno). *Journal of Materials Education*, 155-170.
- Mariano. (3 de Junio de 2011). *Materiales plásticos, características, usos, fabricación, procesos de transformación y reciclado: Tecnología de los plásticos*. Obtenido de sitio web de Tecnología de los plásticos: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/06/poliestireno.html>
- Martinez, M. (23 de Febrero de 2013). *Polyester: Todo polyester*. Obtenido de sitio web de Todo polyester: http://todopolyester.blogspot.com/2013_02_01_archive.html

- Ministerio del Ambiente. (2013). *Estudio de potenciales impactos ambientales y vulnerabilidad relacionada con las sustancias químicas y tratamiento de desechos peligrosos en el sector productivo del Ecuador*. Quito: Ministerio del Ambiente.
- Ministerio del ambiente gobierno de España. (2009). *Producción de Polímeros, Mejores técnicas disponibles de referencia europea*. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino.
- Moros, P. (2010). *Técnicas analíticas*. Madrid: EOI escuela de negocios.
- Muñoz, L. (2012). *Estudio del uso del polietileno tereftalato como material de restitución en suelos de baja capacidad de carga*. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Pastor, J., Jawhari, T., & Merino, J. (1 de Septiembre de 2013). *Caracterización de materiales polímeros mediante la utilización de microespectroscopia vibracional (Raman, FTIR Y FT-RAMAN): Revista Iberoamericana de polímeros*. Obtenido de sitio web de Revista Iberoamericana de polímeros: <http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/OCT03/pastor.pdf>
- Pazun, D., & Tadeusz, S. (1997). Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Industrial & engineering chemistry research*, 1373-1380.
- Pelaez, G. (20 de Julio de 2015). *Documents.mx*. Obtenido de Documents.mx: <http://documents.mx/documents/degradacion-de-polimeros-completo.html#>
- Pérez, J. (1 de Enero de 2016). *Conductividad térmica: Definición.de*. Obtenido de sitio web de Definición.de: <http://definicion.de/conductividad-termica/>
- Sánchez, M., & Paredes, P. (2014). *Estudio de la viabilidad técnica de la implementación del tereftalato de polietileno como material para la estabilización de taludes*. Bogotá: Universidad Católica de Colombia.
- Schwarzenbach, D. (2012). The success story of crystallography. *IUCr Journals*, 57-67.
- Sierra, N., Plazas, C., Guillén, L., & Rodríguez, P. (25 de Octubre de 2010). *Protocolo para el control de calidad de envases de plástico, utilizados en la industria farmacéutica, de cosméticos y de alimentos: Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas (Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.)*. Obtenido de sitio web de Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas (Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.) : <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/rccquifa/article/view/23009/36625>
- Sinha, V., Patel, M., & Jigar, P. (3 de Septiembre de 2008). *Pet Waste Management by Chemical Recycling: Polym Environ*. Obtenido de sitio web de Polym Environ: doi:10.1007/s10924-008-0106-7

Spaseska, D., & Civkaroska, M. (28 de Septiembre de 2010). *Alkaline hidrolisis of Poly(ethilene terephthalate) recycled from the postconsumer soft-drink bottles: Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. Obtenido de sitio web de Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy: http://dl.uctm.edu/journal/node/j2010-4/2_Spaseska_379-384.pdf

Texto Unificado Legislación Secundaria Medio Ambiente . (2016). *Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: Recurso Agua*. Ecuador: Ministerio del Ambiente.

Waters the sciencie of what´s is possible. (1 de Mayo de 2007). *Análisis de formaldehido en aire: Waters the sciencie of what´s is possible*. Obtenido de sitio web de Waters the sciencie of what´s is possible: <http://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720001988es.pdf>

Welle, F. (2011). Twenty years of PETbottle of bottle recycling. *Resources, conservation and recycling*, 868.

ANEXOS

ANEXO 1. UNIDADES DE MEDIDA

Unidades de medida	símbolo
Gramo	g
Tonelada métrica (1000 kg)	t
Megajulio	MJ

(Ministerio del ambiente gobierno de España, 2009)

ANEXO 2. DEFINICIÓN Y VALORACIÓN DE LA MAGNITUD DE LOS IMPACTOS

Carácter	Benéfico (1)	Impacto es positivo
	Detrimento (-1)	Impacto es negativo o adverso
Intensidad	Baja (1)	Si el efecto es sutil o casi imperceptible
	Media (2)	Si el efecto es notable pero difícil de medirse o de monitorear.
	Alta (3)	Si el efecto es obvio o notable.
Extensión	Puntual (1)	Si el efecto está limitado a la "huella" del impacto
	Local (2)	Si el efecto se concentra en los límites de área de influencia del proyecto
	Regional (3)	Si el efecto o impacto sale de los límites del área del proyecto.
Reversibilidad	A corto plazo (1)	Cuando un impacto puede ser asimilado por el propio entorno en el tiempo.
	A largo plazo (2).	Cuando el efecto no es asimilado por el entorno o si es asimilado toma un tiempo considerable
Mitigabilidad	Fácilmente Mitigable (1), Mitigable (2), No Mitigable (3)	Medidas de intervención dirigidas a reducir o atenuar el riesgo
Probabilidad	Poco probable (0.1),	El impacto tiene una baja probabilidad de ocurrencia
	Probable (0.5)	El impacto tiene una media probabilidad de ocurrencia.
	Cierto (1)	El impacto tiene una alta probabilidad de ocurrencia
Persistencia	Temporal (1)	El tiempo requerido para la fase de construcción.
	Permanente (2)	El tiempo requerido para la fase de operación

(Ministerio del Ambiente, 2013).

ANEXO 3. RANGO PORCENTUAL Y NIVEL DE SIGNIFICANCIA DE LOS IMPACTOS

RANGO	SIGNIFICANCIA
81 - 100	Muy significativo
61 - 80	Significativo
41 - 60	Medianamente significativo
21 - 40	Poco significativo
0 - 20	No significativo
(-) 1 - 20	(-) No significativo
(-) 21 - 40	(-) Poco significativo
(-) 41 - 60	(-) Medianamente significativo
(-) 61 - 80	(-) Significativo
(-) 81 - 100	(-) Muy significativo

(Ministerio del Ambiente, 2013).

ANEXO 4. VALORACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL PRODUCIDO POR EL PROCESO

Componentes	Factores	Valor de impacto	Porcentaje de afectación
Recurso aire	Calidad de aire (gases de combustión, MP, olores)	-21,25	-10,7%
	Nivel de ruido y vibraciones	-36,00	-18,1%
Recurso agua	Calidad de agua (generación de efluentes)	-30,00	-15,1%
Recurso suelo	Calidad de suelo	-0,90	-0,5%
Desechos	Generación de desechos sólidos	-2,40	-1,2%
Proceso geomorfodinámico	Erosión	-0,40	-0,2%
	Geomorfología	-0,40	-0,2%
	Inestabilidad	-0,40	-0,2%
Medio biótico	Flora	-0,40	-0,2%
	Fauna	-0,40	-0,2%
	Ecosistemas	-0,40	-0,2%
Socioeconómico	Actividades comerciales	49,00	24,6%
	Empleo	24,00	12,1%
	Aspectos Paisajísticos	-0,40	-0,2%
	Riesgos a la población	-1,30	-0,7%
	Servicios básicos	-0,40	-0,2%
	Calidad de vida de las comunidades	16,00	8,0%
	Salud Ocupacional y seguridad laboral	-15,00	-7,5%
Impacto total		-21,05	-10,6%
Porcentaje del impacto			

(Ministerio del Ambiente, 2013).

DECLARACIÓN Y AUTORIZACIÓN

Yo, Darwin Francisco Suasnavas Flores, con CC. 1714576848, autor del trabajo de graduación intitulado: “Degradación de materiales plásticos PET (*polyethytlene terephthalate*) como alternativa para su gestión.”, previa la obtención del grado académico de LICENCIADO 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 SENECYT 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 de autor.
2. Autorizo a la Pontificia Universidad Católica del Ecuador a difundirá través del sitio web de la Biblioteca de la PUCE el referido trabajo de graduación, respetando las políticas de propiedad intelectual de la Universidad.

Quito, 24 de enero del 2017

f) -----

1714576848