



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**“Depolimerización de PET post-industrial para la
obtención de nuevos monómeros y polímeros”**

TESIS

Que para obtener el grado de:

Doctora en Ciencias de los Materiales

PRESENTA:

Karina Isabel Ambriz Luna

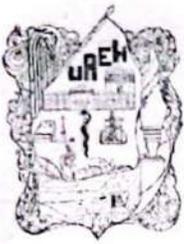
DIRECTORA DE TESIS:

Dra. Ana María Herrera González

CO-DIRECTORA:

Dra. Nayely Trejo Carbajal

Mineral de la Reforma, Hidalgo, agosto del 2023.



Mineral de la Reforma, Hgo., a 25 de agosto de 2023

Número de control: ICBI-D/1320/2023
 Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

El Comité Tutorial de la tesis titulada **“Depolimerización de PET post-industrial para la obtención de nuevos monómeros y polímeros”** realizado por la sustentante **Karina Isabel Ambriz Luna** con número de cuenta **429391**, perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (directo)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
 “Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial

Dra. Ana María Herrera González
 Directora de tesis

Dra. Nayely Trejo Carbajal
 Codirectora

Dr. Jesús García Serrano
 Titular

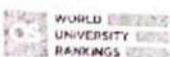
Dra. Marissa Vargas Ramirez
 Suplente



Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
 Director del ICBI

Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
 Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
 México. C.P. 42184
 Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

QAAS/IBO



El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Polímeros del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la **Dra. Ana María Herrera González** y la **Dra. Nayely Trejo Carbajal**.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, les agradezco a mis padres, Lupita y Manuel, y a mis hermanos, Mónica y Carlos, que siempre me han brindado su apoyo para poder cumplir mis objetivos personales y académicos. Ellos, con su cariño me han ayudado a mantenerme fuerte ante las adversidades para continuar mis metas.

Le agradezco a la Dra. Ana y la Dra. Nayely su dedicación y paciencia, el tiempo invertido en mi formación, sus palabras y correcciones precisas. Gracias a los miembros del comité de Tesis, Dr. Jesús y Dra. Marissa, por su guía y por compartir su experiencia para enriquecer mi formación académica.

Agradezco a mis compañeros por los aprendizajes, las horas compartidas, los trabajos realizados en conjunto y las historias vividas.

Agradezco a la UAEH y a CONACyT por el apoyo económico otorgado a través de la beca #748324 del programa de becas nacionales.

RESUMEN

La estabilidad química del PET hace que este commodity forme parte de los desechos sólidos durante cientos de años, realizar su degradación química con bajo consumo de energía y en condiciones amigables sigue siendo un reto. El presente trabajo contiene tres capítulos en los que se describen las condiciones de reacción, esquemas y mecanismos de depolimerización de PET post-industrial, así como la caracterización de los productos de reacción mediante RMN y FTIR. Los sólidos aislados a diferentes tiempos de reacción de depolimerización fueron caracterizados mediante FTIR, viscosimetría y análisis termogravimétrico.

En el Capítulo I se presenta el marco teórico con los fundamentos de las reacciones mediante las cuales puede llevarse a cabo la degradación química del PET y la información reportada por diversos autores respecto a las condiciones y tiempos de depolimerización.

En el Capítulo II se reporta la metodología experimental correspondiente a la degradación química del PET utilizando los sistemas catalíticos *t*-BuNH₂/ácido de Lewis por hidrólisis, glicólisis y alcoholisis utilizando calentamiento convencional o radiación de microondas.

En el Capítulo III se reportan los resultados y discusión respecto a la depolimerización de PET mediante hidrólisis, glicólisis y alcoholisis.

ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN

Durante el desarrollo de este proyecto de investigación se llevaron a cabo dos estancias de investigación:

1. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Nucleares, Laboratorio de Nanopelículas. Periodo: 25/11/2019 – 20/12/2019. Realización del proyecto “Diseño y síntesis de monómeros y polímeros tipo zwitteriónicos útiles en procesos de intercambio iónico”, supervisado por la Dra. Pilar Carreón y el Dr. Martín Caldera Villalobos.
2. Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas. Periodo: 02/08/2021 – 17/12/2021. Realización del proyecto “Depolimerización de poliésteres post-industriales para la obtención de nuevos monómeros y polímeros”, supervisado por el Dr. Martín Caldera Villalobos.

CONTRIBUCIONES

Los resultados mostrados en el Capítulo II del presente proyecto de tesis fueron publicados:

- Trejo-Carbajal, N., Ambriz-Luna, K. I., & Herrera-González, A. M. (2022). Efficient method and mechanism of depolymerization of PET under conventional heating and microwave radiation using t-BuNH₂/Lewis acids. *European Polymer Journal*, 175, 111388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111388>

CONGRESOS

1. IV Congreso Internacional de Investigación Multidisciplinaria (CIIM 2021), organizado por la Revista INCAING (Investigación y Ciencia Aplicada a la Ingeniería). “Síntesis de polielectrolitos zwitteriónicos tipo carbobetaína y fosfobetaína útiles en la adsorción de contaminantes en agua”. Ambriz-Luna K.I. Evento virtual, 5 – 7 de mayo de 2021.
2. V Congreso Internacional de Investigación Multidisciplinaria (CIIM 2022), organizado por la Revista INCAING (Investigación y Ciencia Aplicada a la Ingeniería). “Depolimerización de PET mediante glicólisis con el sistema catalítico amina primaria/ácido de Lewis”. Ambriz-Luna K.I., Trejo-Carbajal N., Herrera-González A.M. Evento virtual, 11 – 13 de mayo de 2022.
3. XXX International Materials Research Congress (IMRC 2022). “Depolymerization of PET under conventional heating and microwave radiation using t-BuNH₂/Lewis acids” (modalidad Oral). Ambriz-Luna K.I., Trejo-Carbajal N., Herrera-González A.M. Cancún, México, 14 – 19 de agosto de 2022.
4. XXX International Materials Research Congress (IMRC 2022). “Design and synthesis of zwitterionic arsobetaines and their application in ion exchange processes” (modalidad Póster). Mercado-Pizaño F.D., Trejo-Carbajal N., García-Serrano J., Ambriz-Luna K.I., Herrera-González A.M. Cancún, México, 14 – 19 de agosto de 2022.
5. XV Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, organizado por la UAEH. “Obtención de un monómero bifuncional alílico a partir de la depolimerización de PET empleando condiciones suaves de reacción”. Ambriz-Luna K.I., Trejo-Carbajal N., Herrera-González A.M. Mineral de la Reforma, Hidalgo, 28 – 30 de septiembre de 2022.

6. Encuentro de Cuerpos Académicos UAEH – BUAP 2022. “Obtención de monómeros y oligómeros a partir del reciclaje químico de PET post-industrial”. Ambriz-Luna K.I., Trejo-Carbajal N., Lobo-Guerrero A., Herrera-González A.M. Evento virtual, 5 – 9 de diciembre de 2022.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE ESQUEMAS	vii
Introducción	1
Planteamiento del problema	3
Objetivos de investigación	4
Justificación	5
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	6
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL. DEPOLIMERIZACIÓN DE PET MEDIANTE HIDRÓLISIS, GLICÓLISIS Y ALCOHÓLISIS CON CALENTA- MIENTO CONVENCIONAL O ASISTIDA POR MICROONDAS	24
2.1 Técnicas de caracterización y Equipos	24
2.2 Depolimerización de PET mediante hidrólisis	25
2.3 Depolimerización de PET mediante glicólisis	27
2.3.1 Etilenglicol	27
2.3.2 1,4-butanodiol	29
2.3.3 <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol	31
2.4 Depolimerización de PET mediante alcoholisis	33
2.4.1 Alcohol alílico	33

2.4.2 Isoprenol	36
2.5 Determinación del peso molecular por viscosimetría	37
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. DEPOLIMERIZACIÓN DE PET MEDIANTE HIDRÓLISIS, GLICÓLISIS Y ALCOHÓLISIS CON CALENTAMIENTO CONVENCIONAL O ASISTIDA POR MICROONDAS	39
3.1 Depolimerización de PET mediante hidrólisis	39
3.1.1 Caracterización de los productos de la depolimerización de PET mediante hidrólisis por FTIR y RMN	41
3.1.2 Caracterización fisicoquímica de los sólidos aislados de la depolimerización de PET mediante hidrólisis por TGA y viscosimetría	50
3.2 Depolimerización de PET mediante glicólisis	56
3.2.1 Etilenglicol	56
3.2.1.1 Caracterización de los productos de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando EG por FTIR y RMN	57
3.2.1.2 Caracterización fisicoquímica de los sólidos aislados de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando EG por TGA y viscosimetría	63
3.2.2 1,4-butanodiol	69
3.2.2.1 Caracterización de los productos de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol por FTIR y RMN	69
3.2.2.2 Caracterización fisicoquímica de los sólidos aislados de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol por TGA y viscosimetría	73
3.2.3 <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol	76
3.2.3.1 Caracterización de los productos de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol por FTIR y RMN	77

3.2.3.2 Caracterización fisicoquímica de los sólidos aislados de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol por TGA y viscosimetría	80
3.3 Depolimerización de PET mediante alcoholólisis	83
3.3.1 Alcohol alílico	83
3.3.1.1 Caracterización de los productos de la depolimerización de PET mediante alcoholólisis empleando alcohol alílico por FTIR y RMN	85
3.3.1.2 Caracterización fisicoquímica de los sólidos aislados de la depolimerización de PET mediante alcoholólisis empleando alcohol alílico por TGA y viscosimetría	90
3.3.2 Isoprenol	94
3.3.2.1 Caracterización de los productos de la depolimerización de PET mediante alcoholólisis empleando isoprenol por FTIR y RMN	95
3.3.2.2 Caracterización fisicoquímica de los sólidos aislados de la depolimerización de PET mediante alcoholólisis empleando isoprenol por TGA y viscosimetría	98
3.4 Conclusiones	101
Referencias	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Unidad constitucional repetitiva del PET.	10
Figura 1.2.	Esquema de reacción de degradación hidrolítica del PET.	17
Figura 1.3.	Reacción de degradación del PET mediante glicólisis.	22
Figura 3.1.	Espectros de FTIR del PET y TA.	41
Figura 3.2.	Espectro de RMN de ^1H del ácido tereftálico (TA).	42
Figura 3.3.	Espectro de RMN de ^{13}C del ácido tereftálico (TA).	43
Figura 3.4.	Espectros de FTIR del PET y los oligómeros aislados a 10 y 20 min de reacción de depolimerización por hidrólisis (a), ampliación de los espectros en la región de 1850 a 1550 cm^{-1} (b).	44
Figura 3.5.	Espectros de RMN de ^1H (a) del PET post-industrial disuelto en la mezcla 40/60 F/TCE y (b) la mezcla 40/60 F/TCE.	45
Figura 3.6.	Espectros de RMN de ^{13}C (a) del PET post-industrial disuelto en la mezcla 40/60 F/TCE y (b) la mezcla 40/60 F/TCE.	47
Figura 3.7.	Espectros de RMN de ^1H (a) del sólido aislado a partir de la depolimerización de PET mediante hidrólisis disuelto en la mezcla 40/60 F/TCE y (b) la mezcla F/TCE.	49
Figura 3.8.	Espectros de RMN ^{13}C (a) del sólido aislado a partir de la depolimerización de PET mediante hidrólisis disuelto en la mezcla 40/60 F/TCE y (b) la mezcla F/TCE.	50
Figura 3.9.	TGA del PET (a) y los sólidos remanentes a 10 min (b) y 20 min (c) de tiempo de reacción de depolimerización mediante hidrólisis.	51
Figura 3.10.	Viscosidad intrínseca del PET y los sólidos remanentes aislados después de 10 y 20 min de reacción de depolimerización mediante hidrólisis asistida por microondas.	53
Figura 3.11.	Espectros de FTIR del PET y BHET.	58
Figura 3.12.	Espectro de RMN de ^1H del BHET.	59
Figura 3.13.	Espectro de RMN de ^{13}C del BHET.	60
Figura 3.14.	Espectros de FTIR del PET y los oligómeros aislados a 50 y 120 min de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis con calentamiento convencional.	61

Figura 3.15.	Espectro de RMN de ^1H del sólido aislado a partir de la depolimerización de PET mediante glicólisis disuelto en la mezcla 40/60 F/TCE.	62
Figura 3.16.	Espectro de RMN ^{13}C del sólido aislado a partir de la depolimerización de PET mediante glicólisis disuelto en la mezcla 40/60 F/TCE.	63
Figura 3.17.	TGA de los sólidos remanentes a 50 (a) y 120 min (b) de depolimerización de PET mediante glicólisis con calentamiento convencional empleando EG.	64
Figura 3.18.	Viscosidad intrínseca del PET y los sólidos remanentes a 50 y 120 min de depolimerización de PET mediante glicólisis con calentamiento convencional empleando EG.	66
Figura 3.19.	Espectros de FTIR del PET, 1,4-butanodiol y tereftalato de bis(4-hidroxi-butano).	70
Figura 3.20.	Espectro de RMN de ^1H del tereftalato de bis(4-hidroxi-butano).	71
Figura 3.21.	Espectro de RMN de ^{13}C del tereftalato de bis(4-hidroxi-butano).	72
Figura 3.22.	Espectros de FTIR del PET y el oligómero aislado a 30 min de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol (Oligómero 1,4-butanodiol).	73
Figura 3.23.	TGA de los sólidos remanentes a 30 min de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol.	74
Figura 3.24.	Viscosidad intrínseca del PET y los sólidos remanentes a 30 min de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol.	75
Figura 3.25.	Espectros de FTIR del PET, <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol y tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buten-1,4-diol).	77
Figura 3.26.	Espectro de RMN de ^1H del tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buten-1,4-diol).	78
Figura 3.27.	Espectro de RMN de ^{13}C del tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buten-1,4-diol).	79
Figura 3.28.	Espectros de FTIR del PET y el sólido aislado a 23 min de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol (Oligómero <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol).	80
Figura 3.29.	TGA del sólido remanente a 23 min de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol.	81

Figura 3.30.	Viscosidad intrínseca del PET y el sólido remanente a 23 min de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol.	82
Figura 3.31.	Espectros de FTIR del PET, alcohol alílico y tereftalato de dialilo.	86
Figura 3.32.	Espectro de RMN de ^1H del tereftalato de dialilo.	87
Figura 3.33.	Espectro de RMN de ^{13}C del tereftalato de dialilo.	88
Figura 3.34.	FTIR del PET y los sólidos remanentes a 24 h de depolimerización de PET mediante alcoholólisis con calentamiento convencional empleando alcohol alílico (Oligómero alcohol alílico reflujo) y a 3.5 h de depolimerización con calentamiento asistido por microondas (Oligómero alcohol alílico MO).	89
Figura 3.35.	Espectro de RMN de ^1H del oligómero remanente a 3.5 h de depolimerización de PET asistida por microondas empleando alcohol alílico (ditereftalato).	90
Figura 3.36.	TGA de los sólidos remanentes a 24 h de depolimerización de PET mediante alcoholólisis con calentamiento convencional empleando alcohol alílico (a) y a 3.5 h de depolimerización con calentamiento asistido por microondas (b).	91
Figura 3.37.	Viscosidad intrínseca del PET y los sólidos remanentes de la depolimerización de PET empleando alcohol alílico usando calentamiento convencional después de 24 h de reacción (a.a. ref) y calentamiento asistido por microondas después de 3.5 h de reacción (a.a. MO).	93
Figura 3.38.	Espectros de FTIR del PET, isoprenol y tereftalato de bisisopreno.	95
Figura 3.39.	Espectro de RMN de ^1H del tereftalato de bisisopreno.	96
Figura 3.40.	Espectro de RMN de ^{13}C del tereftalato de bisisopreno.	97
Figura 3.41.	Espectros FTIR del PET y el sólido remanente de reacción de depolimerización de PET mediante alcoholólisis empleando isoprenol (Oligómero isoprenol).	98
Figura 3.42.	TGA del sólido remanente a 70 h de depolimerización de PET mediante alcoholólisis con calentamiento convencional empleando isoprenol.	99

Figura 3.43. Viscosidad intrínseca del PET y el sólido remanente a 70 h de depolimerización de PET mediante alcoholólisis con calentamiento convencional empleando isoprenol. 100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Condiciones de reacción de metanólisis.	16
Tabla 1.2.	Condiciones de reacción de hidrólisis.	18
Tabla 1.3.	Condiciones de reacción de glicólisis.	23
Tabla 2.1.	Condiciones de reacción de depolimerización de PET mediante hidrólisis.	26
Tabla 2.2.	Condiciones de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis usando EG.	28
Tabla 2.3.	Condiciones de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis usando 1,4-butanodiol.	30
Tabla 2.4.	Condiciones de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis usando <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol.	32
Tabla 2.5.	Condiciones de reacción de depolimerización de PET mediante alcoholísisis usando alcohol alílico.	34
Tabla 2.6.	Condiciones de reacción de depolimerización de PET mediante alcoholísisis usando isoprenol.	37
Tabla 3.1.	Depolimerización de PET mediante hidrólisis.	40
Tabla 3.2.	Cálculo de los valores de la viscosidad del PET y los sólidos remanentes a diferentes tiempos de reacción de depolimerización mediante hidrólisis asistida por microondas.	52
Tabla 3.3.	Peso molecular promedio del PET y de los sólidos remanentes a 10 y 20 min de reacción de depolimerización mediante hidrólisis.	53
Tabla 3.4.	Depolimerización de PET mediante glicólisis empleando EG.	56
Tabla 3.5.	Cálculo de los valores de la viscosidad del PET y los sólidos remanentes a 50 y 120 min de depolimerización mediante glicólisis con calentamiento convencional empleando EG.	65
Tabla 3.6.	Peso molecular promedio del PET y los sólidos remanentes a 50 y 120 min de depolimerización mediante glicólisis con calentamiento convencional empleando EG.	67
Tabla 3.7.	Depolimerización de PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol.	69

Tabla 3.8.	Cálculo de los valores de la viscosidad del PET y los sólidos remanentes a 30 min de depolimerización mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol.	75
Tabla 3.9.	Peso molecular promedio del PET y del sólido remanente a 30 min de depolimerización mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol.	76
Tabla 3.10.	Depolimerización de PET mediante glicólisis empleando <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol.	76
Tabla 3.11.	Cálculo de los valores de la viscosidad del PET y el sólido remanente a 23 min de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol.	82
Tabla 3.12.	Peso molecular promedio del PET y el sólido remanente a 23 min de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol.	83
Tabla 3.13.	Depolimerización de PET mediante alcoholólisis empleando alcohol alílico.	84
Tabla 3.14.	Cálculo de los valores de la viscosidad del PET y los sólidos remanentes a partir de la depolimerización de PET mediante alcoholólisis empleando alcohol alílico.	92
Tabla 3.15.	Peso molecular promedio del PET y de los sólidos remanentes de reacción de depolimerización mediante alcohol alílico.	93
Tabla 3.16.	Depolimerización de PET mediante alcoholólisis empleando isoprenol.	94
Tabla 3.17.	Cálculo de los valores de la viscosidad del PET y el sólido remanente a partir de la depolimerización de PET mediante alcoholólisis empleando isoprenol.	100
Tabla 3.18.	Peso molecular promedio del PET y el sólido remanente a 70 h de depolimerización de PET mediante alcoholólisis con calentamiento convencional empleando isoprenol.	101

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1.	Reacciones de solvólisis de PET.	14
Esquema 1.2.	Mecanismo de reacción de metanólisis de ésteres en medio ácido.	15
Esquema 1.3.	Mecanismo de reacción de hidrólisis de ésteres catalizada por ácidos.	16
Esquema 1.4.	Mecanismo de reacción de aminólisis de ésteres.	19
Esquema 1.5.	Esquema de reacción de la degradación del PET vía aminólisis.	20
Esquema 1.6.	Mecanismo de reacción de amonólisis de ésteres.	20
Esquema 1.7.	Mecanismo de reacción de glicólisis de ésteres.	21
Esquema 2.1.	Esquema de reacción de depolimerización de PET mediante hidrólisis.	25
Esquema 2.2.	Esquema de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis usando EG.	28
Esquema 2.3.	Esquema de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis usando 1,4-butanodiol.	30
Esquema 2.4.	Esquema de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis usando <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol.	32
Esquema 2.5.	Esquema de reacción de depolimerización de PET mediante alcoholólisis usando alcohol alílico.	34
Esquema 2.6.	Esquema de reacción de depolimerización de PET mediante alcoholólisis usando isoprenol.	36
Esquema 3.1.	Mecanismo de reacción de depolimerización de PET mediante hidrólisis utilizando el sistema catalítico <i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl.	55
Esquema 3.2.	Mecanismo de depolimerización de PET mediante glicólisis utilizando el sistema catalítico <i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr.	68

Introducción

El consumo y la alta estabilidad química de los commodities han contribuido a que éstos conformen una considerable porción de los residuos sólidos y debido a su estabilidad química pueden permanecer durante cientos de años en el medio ambiente [1, 2]. Algunos de los commodities más utilizados son poliésteres. Los poliésteres representan el 75% de todas las fibras sintéticas producidas en el mundo. El poliéster producido en mayor tonelaje es el tereftalato de polietileno (PET) y, aunque la mayor parte se destina a convertirse en fibras, el 20% se utiliza en la fabricación de botellas para bebidas [3]. El PET es susceptible a la degradación térmica, degradación oxidativa, degradación hidrolítica y fotodegradación. También puede depolimerizarse mediante reacciones de degradación química utilizando disolventes específicos, llamadas reacciones de solvólisis, que dependiendo del disolvente son; hidrólisis, aminólisis, amonólisis y reacciones de alcoholólisis [4]. Se ha reportado que el proceso de degradación inicia en las unidades terminales de la cadena polimérica y a partir de ahí continúa la depolimerización [5, 6]. Las reacciones para la depolimerización son reacciones orgánicas convencionales, hidrólisis, transesterificación o aminólisis, sólo que éstas se repiten muchas veces durante la reacción de depolimerización dependiendo del peso molecular del polímero [4].

La reacción de depolimerización de PET por metanólisis consiste en utilizar metanol a altas presiones y temperaturas [7-11], obteniendo como productos tereftalato de dimetilo (DMT), etilenglicol (EG) y oligómeros [12]. La depolimerización mediante metanólisis es más cara que la glicólisis, sin embargo, se ha llevado a cabo utilizando materias primas de baja calidad y la presencia de impurezas no es limitante para que la reacción se lleve a cabo [13]. La metanólisis se ha reportado utilizando reacciones convencionales a reflujo y con

radiación de microondas, en ambos casos los rendimientos de reacción son cercanos al 90% [11]. La depolimerización de PET por aminólisis se lleva a cabo en soluciones acuosas con aminas primarias como la metilamina [14, 15], etilamina, etanolamina, alilamina e hidrazina [16, 17], lo que conduce a la formación de diamidas y EG. La depolimerización de PET con aminas, es más rápida que utilizando alcoholes (glicólisis). La amonólisis, se ha explorado menos debido a que es más lenta que la aminólisis y generalmente requiere el uso de catalizadores para aumentar la velocidad y el rendimiento de reacción [18, 19].

La depolimerización de PET mediante hidrólisis produce ácido tereftálico (TA) y EG. La hidrólisis del PET se ha reportado en condiciones alcalinas, ácidas, neutras e inclusive auto-catalizadas. Los catalizadores más utilizados son NaOH, H₂SO₄ [6], ZnCl₂, KOH [20] entre otros. Estas reacciones se han reportado por síntesis convencional utilizando reflujo [6, 16-18] y microondas [23, 24] como fuente de energía, todas ellas con altos rendimientos de reacción. La glicólisis utiliza EG como disolvente y reactivo a la vez. Los principales productos obtenidos son EG, tereftalato de bis (2-hidroxietilo) (BHET) y otros oligómeros [25]. La glicólisis puede llevarse a cabo utilizando diferentes tipos de catalizadores que favorezcan la depolimerización del PET como fosfato de titanio, superácidos, óxidos metálicos como óxido férrico y dióxido de titanio, acetato de manganeso [26, 27], estearato de zinc, tetrabutylortotitanato, citrato férrico de amonio, estearato de cobalto [28], carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de bario [29], acetato de zinc [30-33], sulfato de zinc [34] y líquidos iónicos [35]. También existen metodologías que buscan mejorar los tiempos de reacción sin afectar los rendimientos, tales como la glicólisis supercrítica y la glicólisis asistida por microondas [36, 27]. Las reacciones de depolimerización del PET han sido estudiadas utilizando sistemas catalíticos tóxicos, corrosivos o altamente contaminantes,

muchas de estas reacciones requieren altas presiones y temperaturas. Los productos obtenidos incluyen también oligómeros de PET además de los productos de interés.

En los siguientes capítulos se reporta la depolimerización del PET utilizando calentamiento convencional de reflujo y radiación de microondas. La depolimerización de PET se llevó a cabo mediante condiciones de reacción que incluyen el uso de catalizadores amigables con el medio ambiente, bajas concentraciones del sistema catalítico, rendimientos cuantitativos y tiempos cortos de reacción. Adicionalmente, fueron obtenidos productos espectroscópicamente puros, por lo que no requieren procesos de purificación adicionales. Dichos productos pueden ser empleados como precursores en la síntesis de nuevos monómeros y polímeros [33, 37, 38]. Además, se reportan los mecanismos de depolimerización por glicólisis e hidrólisis utilizando los ácidos de Lewis LiBr y NaCl.

Planteamiento del problema

El manejo de desechos plásticos es un tema que ha alcanzado un punto crítico a nivel mundial. La demanda y, por consecuencia, la producción de polímeros aumenta cada año. Además, el uso indiscriminado de productos y embalajes de plástico, así como su desmedido descarte está causando una crisis respecto al manejo de desechos sólidos, al grado de que la presencia de productos plásticos es tan generalizada sobre la corteza terrestre que se plantea usarlos como marcador geológico del antropoceno. El desarrollo de tecnologías de reciclaje de materiales poliméricos es una problemática relacionada con la disposición de residuos sólidos. El proceso de reciclaje químico consiste en la degradación mediante reacciones de solvólisis para obtener monómeros que puedan re-procesarse. En la actualidad, se continúan optimizando las condiciones de reacciones de solvólisis para obtener altos rendimientos, menores tiempos de reacción o condiciones de reacción menos extremas.

Es por ello que, la depolimerización de poliésteres como el PET para la obtención de monómeros sigue siendo una línea activa en la química de polímeros y en la química ambiental.

Objetivos de investigación

Objetivo General:

Llevar a cabo el reciclaje químico de PET post-industrial en condiciones suaves de reacción con el fin de obtener monómeros y polímeros.

Objetivos específicos:

- Optimizar las condiciones de reacción de solvólisis para la depolimerización de PET post-industrial empleando el sistema catalítico *ter*-butilamina (*t*-BuNH₂)/ácido de Lewis (LiBr o NaCl).

- Llevar a cabo reacciones de solvólisis (hidrólisis, glicólisis o alcoholólisis) para degradar PET post-industrial empleando calentamiento convencional o irradiación con microondas.

- Depolimerizar PET post-industrial mediante glicólisis utilizando los glicoles etilenglicol, 1,4-butanodiol o *cis*-2-buten-1,4-diol.

- Depolimerizar PET post-industrial mediante alcoholólisis utilizando alcohol alílico o isoprenol.

Justificación

En la actualidad, la remediación del medio ambiente es un tema de interés a nivel mundial debido a los grandes volúmenes de residuos sólidos plásticos desechados cada día; en el mundo se generan diariamente 5.5 millones de toneladas de desechos sólidos municipales, de los cuales el PET representa el 8% en peso y el 12% en volumen [17]. La optimización de las condiciones de reacción de solvólisis empleadas en la depolimerización de residuos plásticos es una línea activa en la química de polímeros debido a la gran cantidad de PET que se desecha. En la actualidad se continúan optimizando las condiciones de reacción de metanólisis, hidrólisis, glicólisis, aminólisis y amonólisis con el fin de hacer económicamente viable el proceso de depolimerización del PET y para obtener productos con un valor agregado (monómeros). Por lo que en el presente trabajo se propone estudiar la depolimerización de PET en condiciones suaves para obtener los monómeros de inicio o nuevos compuestos que permitan la obtención de otros monómeros.

El reciclaje de PET es un método atractivo para la gestión de residuos sólidos de tipo polimérico debido a que reduce el uso de productos petroquímicos crudos, disminuyendo con esto las emisiones de dióxido de carbono hacia la atmósfera, además de disminuir la carga en el espacio de disposición de residuos sólidos (rellenos sanitarios, basureros municipales, etc.). El reciclaje químico de PET es una vía que puede llevar a la economía circular en cuanto al uso y manejo de productos poliméricos, modificando la dinámica predominante en la actualidad respecto a los plásticos de un solo uso.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés) define un polímero como una molécula de elevado peso molecular cuya estructura es la repetición múltiple de unidades que provienen de moléculas de bajo peso molecular, entendiendo que relativo alto peso molecular significa que al remover o adicionar una o pocas unidades monoméricas sus propiedades no varían significativamente. Los monómeros son especies químicas de relativamente bajo peso molecular capaces de polimerizar, mientras que un oligómero es una molécula de peso molecular intermedio cuya estructura comprende la unión de pocas unidades monoméricas provenientes de moléculas de bajo peso molecular. Un oligómero tiene peso molecular intermedio y sus propiedades varían significativamente con la remoción de algunas de las unidades constitucionales o unidades monoméricas [39]. Los oligómeros tienen propiedades térmicas y mecánicas diferentes que el polímero formado por el mismo tipo de monómeros.

El grado de polimerización es el número de veces que se repite la unidad constitucional repetitiva (unidad monomérica) en la molécula. El peso molecular de una cadena polimérica puede calcularse multiplicando el peso del monómero por el grado de polimerización y después sumar la masa de los grupos terminales de la cadena. Al llevar a cabo la síntesis de moléculas de bajo peso molecular se obtienen macromoléculas de peso molecular idéntico, sin embargo, en el caso de los polímeros se obtienen cadenas con pesos moleculares diferentes, por ello se determinan pesos moleculares promedio. Para calcular el peso molecular existen varios métodos estadísticos, los más importantes son: peso molecular promedio en número (\overline{M}_n), peso molecular promedio en peso (\overline{M}_w) y peso molecular promedio z (\overline{M}_z). Los valores del peso molecular promedio (\overline{M}_n , \overline{M}_w y \overline{M}_z) se obtienen a

partir de osmometría, dispersión de luz, sedimentación, cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) y la viscosimetría [40].

Los materiales poliméricos son ampliamente utilizados en la actualidad debido a que ofrecen muchas ventajas como transparencia, auto-lubricación, alta resistencia a la corrosión, son ligeros, tienen gran flexibilidad durante su procesamiento, su fabricación es económica, además de su versatilidad, ya que sus propiedades pueden ser modificadas mediante el uso de rellenos, agentes reforzantes y aditivos químicos [3].

Los polímeros han sido clasificados de diversas formas, una forma de clasificar a los polímeros es con base en su relación costo producción, que los divide en commodities, polímeros de ingeniería y polímeros de especialidad. Los commodities son polímeros que se producen en grandes cantidades y tienen bajo costo de producción, se emplean en artefactos de uso diario y se les da forma mediante diversas técnicas de procesamiento para satisfacer una infinidad de aplicaciones [41]. Los polímeros de ingeniería son aquellos que poseen propiedades físicas que les permiten tener: un desempeño prolongado en un amplio rango de temperatura, sometidos a esfuerzos mecánicos y/o en ambientes químicos agresivos; y tienen aplicaciones ingenieriles en las áreas mecánica, eléctrica, telecomunicaciones, aeroespacial, química, bioquímica y biomédica, además de que se producen en menor cantidad que los polímeros commodities [3]. Los polímeros de especialidad son aquellos que tienen propiedades especializadas como: resistencia a altas temperaturas, resistencia a la ignición, fotosensibilidad, conductividad eléctrica o propiedades piezoeléctricas [12] y se producen en menor cantidad que los polímeros commodities y de ingeniería.

Las características de los polímeros commodities, producción en grandes cantidades y bajo costo de manufactura, los hacen especialmente aptos para el uso generalizado que

tienen en la actualidad. En la década de 1940 inició la producción a escala industrial de plásticos commodities para ser empleados en artículos de uso cotidiano [42]. Las modificaciones en los hábitos de consumo y la alta estabilidad química de los commodities han contribuido a que éstos conformen una considerable porción de los desechos sólidos municipales (del 5 al 15% en peso) [7]. De igual manera, se sabe que los materiales plásticos ocasionan problemas ambientales a lo largo de su ciclo de vida, se generan gases de efecto invernadero para su producción, su manejo como desechos es problemático y su reciclaje está limitado debido a contaminación o dificultades técnicas, por lo que la acumulación de desechos plásticos en el ambiente es considerable y debido a su estabilidad química pueden permanecer por cientos de años [8].

Los polímeros commodities se emplean de manera generalizada para una infinidad de aplicaciones cotidianas. Los commodities termoplásticos, al ser fácilmente moldeables se utilizan en empaquetado, como fibras textiles y revestimientos, contribuyendo al consumo total de plástico en aproximadamente un 80% [2]. El poliéster representa el 75% de todas las fibras sintéticas producidas en el mundo. La mayoría del poliéster producido es tereftalato de polietileno (PET) y, aunque la mayor parte se destina a las fibras, una parte (entre el 10 y el 20%) se destina a producir botellas para bebidas [41]. Otros poliésteres como el tereftalato de polibutileno (PBT), el tereftalato de politrimetileno (PTT) y el naftalato de polietileno (PEN) son producidos en menor volumen en comparación con el PET, pero tienen sus mercados particulares [43].

La exposición de materiales poliméricos a factores ambientales durante tiempo prolongado conduce al deterioro de las propiedades físicas, químicas, térmicas y eléctricas. La degradación es un proceso químico que afecta la composición química y parámetros

físicos del polímero como el color, la conformación de la cadena, el peso molecular, la distribución del peso molecular, la cristalinidad, la flexibilidad de la cadena, la reticulación y la ramificación de la cadena polimérica, lo que da como resultado el deterioro de las propiedades mecánicas de los polímeros. El proceso de degradación también puede ocurrir debido a la influencia de factores térmicos, químicos, mecánicos, radiativos y bioquímicos que ocurren durante un período de tiempo [44].

El PET es un poliéster termoplástico, que puede sintetizarse mediante policondensación de ácido tereftálico (TA) y etilenglicol (EG) o mediante transesterificación de tereftalato de dimetilo (DMT) y EG. La temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g) del PET son $260\text{ }^\circ\text{C}$ y $75\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. El PET se clasifica como commodity debido a que se utiliza ampliamente por su excelente estabilidad térmica, claridad, resistencia y fácil moldeo en la producción de películas, botellas y fibras [25]. El crecimiento en la producción y los hábitos de consumo respecto a las botellas de PET generan una mayor cantidad de residuos de PET, lo que plantea graves problemas tanto medioambientales como económicos. El reciclaje de botellas de PET transparente puede llevarse a cabo mediante un proceso de lavado y refundición, el PET reciclado de esta forma puede ser utilizado en nuevos productos de PET. Es importante mencionar que el PET empleado para fabricar botellas es un poliéster modificado en niveles bajos (hasta aproximadamente 3% en peso [45]) de otros glicoles (como dietilenglicol o 1,4-bis(hidroximetil) ciclohexano) o diácidos (generalmente ácido isoftálico), dicha modificación hace que este material tenga cristalinidad más baja, una ductilidad mejorada, una mejor procesabilidad y una mayor transparencia [4]. Este hecho es importante porque limita los alcances del reciclaje mecánico del PET, ya que el producto de reciclado de botellas de PET

post-consumo puede contener, además de TA y EG, algunos otros monómeros, dando origen a PET con propiedades más bajas respecto al PET que no ha sido reciclado.

Los poliésteres, como su nombre lo indica, tienen grupos funcionales éster ($-\text{CO}-\text{O}-$) en la cadena del polímero. El PET es un poliéster que generalmente se sintetiza a partir de ácido tereftálico (TA) o ácido bencénico 1,4-dicarboxílico y etano-1,2-diol, generalmente llamado etilenglicol (EG). El PET está compuesto de la unidad constitucional repetitiva que se muestra en la Figura 1.1. Cada unidad constitucional repetitiva tiene una longitud física de aproximadamente 1.09 nm y un peso molecular de 192.18 g/mol.

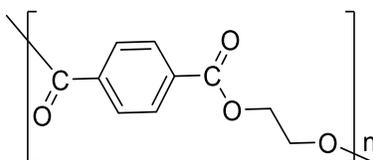


Figura 1.1. Unidad constitucional repetitiva del PET.

El PET se obtiene mediante polimerización en fase fundida para obtener resinas con viscosidad intrínseca en el rango de 0.5-0.8 g/dL. Para obtener un polímero con un peso molecular más alto, es decir, una viscosidad intrínseca superior a 0.8 g/dL, debe llevarse a cabo la polimerización en estado sólido (SSP) debido a las reacciones de degradación térmica que ocurren simultáneamente y compiten con las reacciones de policondensación. La polimerización en estado sólido implica el calentamiento de un polímero por debajo de su punto de fusión, pero por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g) con la finalidad de que los grupos terminales tengan suficiente movilidad para reaccionar, al tiempo que los subproductos son eliminados pasando una corriente de gas inerte a través del medio de reacción o manteniendo la presión reducida [46].

El PET, conocido también por los nombres comerciales Mylar, Decron, Laysan, Terileno, Recron, es un poliéster termoplástico semicristalino que tiene una alta temperatura de fusión (260 °C). La rigidez de las cadenas poliméricas del PET le confiere una alta resistencia mecánica, tenacidad y resistencia a la fatiga a temperaturas de hasta 150 °C - 175 °C, así como buena resistencia química, movilidad en fusión y capacidad de hilado. Los principales usos que se le da al PET son como fibra, para fabricar botellas moldeadas por soplado y como película. Las fibras de PET tienen una excelente resistencia a las arrugas, buena resistencia a la abrasión y puede mezclarse con fibras celulósicas para mejorar la permeabilidad de la humedad. Las fibras de PET se utilizan para aplicaciones tales como vestimenta, cortinas, tapicería, hilos, filamentos de cordones de neumáticos, fibras industriales y telas para filtración industrial. El PET se usa también para fabricar botellas para refrescos, productos alimenticios y farmacéuticos debido a sus excelentes propiedades de barrera. Las aplicaciones del PET como película incluyen cintas fotográficas, magnéticas, de rayos X, películas metalizadas y aislamiento eléctrico. El PET también tiene aplicaciones ingenieriles donde reemplaza al acero, el aluminio y otros metales en la fabricación de molduras de precisión para dispositivos eléctricos y electrónicos, aparatos domésticos y de oficina y piezas de automóviles. En las aplicaciones de ingeniería, el polímero se refuerza con fibra de vidrio o se combina con siliconas, grafito o teflón para mejorar la resistencia y la rigidez [47].

Se han desarrollado una gran cantidad de procesos para seleccionar, clasificar y reciclar los residuos sólidos de tipo polimérico con la finalidad de remediar la problemática en torno a la contaminación ambiental. En la actualidad, los métodos de reciclaje de PET existentes pueden clasificarse en cuatro categorías: reciclaje primario (re-extrusión), reciclaje

secundario (reciclaje mecánico), reciclaje terciario (reciclaje químico) y reciclaje cuaternario (recuperación de energía). Además de la modificación química de polímeros, la cual otorga propiedades especializadas a los commodities por medio de reacciones que permiten adicionar grupos funcionales a los materiales poliméricos [48].

Reciclaje primario (Re-extrusión): Es el método más antiguo de reciclaje, también se conoce como re-extrusión e implica el reciclaje "en la planta" de materiales de desecho industriales limpios y no contaminados. Es un proceso simple y de bajo costo, adecuado para un solo tipo de material de desecho no contaminado [49].

Reciclaje secundario (Reciclaje mecánico): Es una técnica de reciclaje mecánico o reprocesamiento físico e implica una serie de pasos como fundir, triturar o granular el plástico de desecho. El PET debe separarse de otros plásticos de desecho como el PVC, polietileno, etc. La extrusión en presencia de contaminantes reduce el peso molecular debido a la degradación [50]. Por lo tanto, después de triturar las escamas de PET, éstas son lavadas con tetracloroetileno (TCE) o con NaOH (solución al 2%) y detergente a 80 °C, seguido de un lavado con agua fría para eliminar las impurezas o contaminantes presentes. Aunque el reciclaje físico de botellas de PET es relativamente más sencillo y económico, tiene la principal desventaja del deterioro de las propiedades del producto debido a las reacciones de degradación térmica e hidrolítica responsables de la reducción de la viscosidad de la masa fundida, por lo que puede ser necesario agregar antioxidantes adicionales, coadyuvantes de procesamiento u otros aditivos para producir un plástico con propiedades viables para ser reutilizado [51].

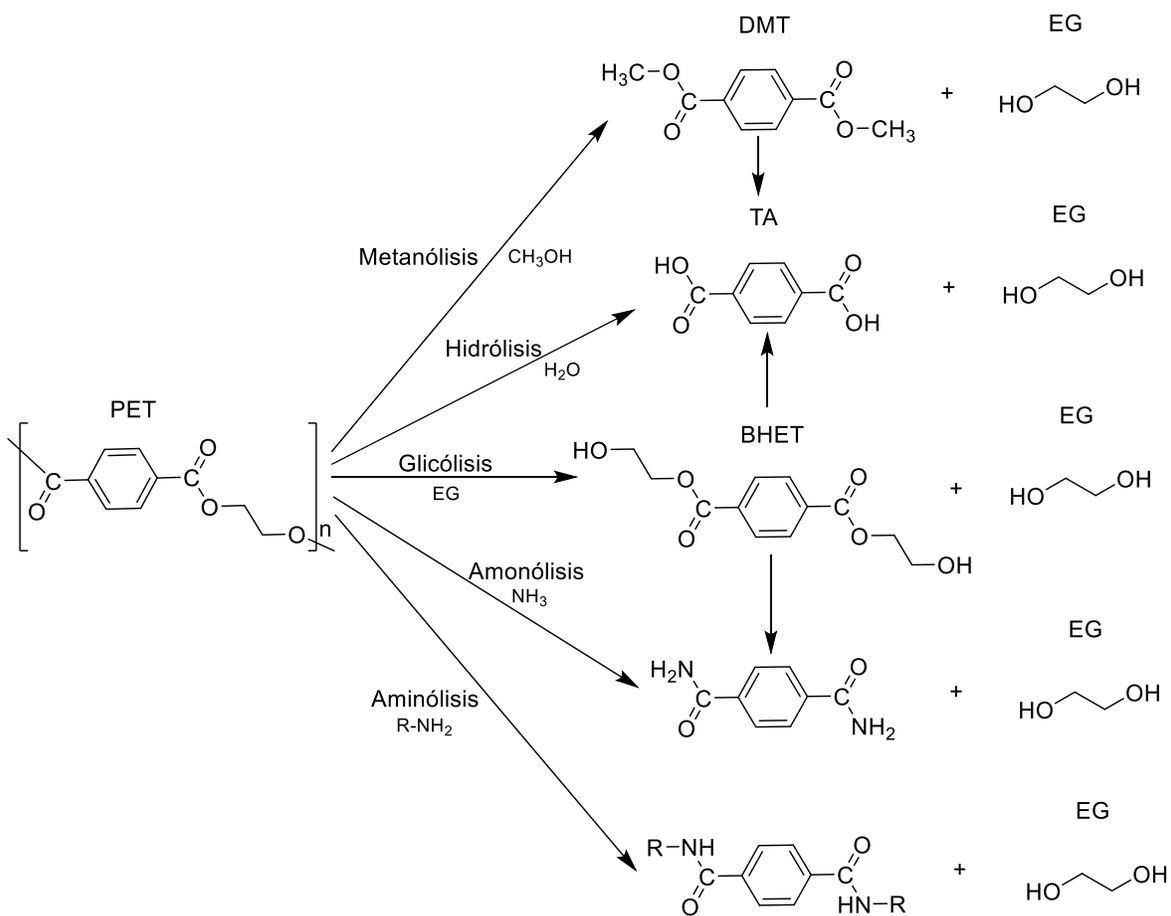
Reciclaje terciario (Reciclaje químico): El reciclaje químico o depolimerización implica la degradación de la cadena de polímero mediante reacciones químicas. La cadena

principal del polímero se depolimeriza idealmente en monómeros, aunque también pueden generarse oligómeros. El reciclaje químico se realiza mediante reacciones de solvólisis, dichas reacciones implican el uso de disolventes para llevar a cabo la depolimerización del PET.

Reciclaje cuaternario (Recuperación de energía): El reciclaje cuaternario es la recuperación del contenido energético de los residuos plásticos mediante incineración. Es una opción viable de gestión de residuos sólidos cuando la recolección, la segregación y el reciclaje de los desechos plásticos son difíciles debido a razones económicas, toxicidad o riesgos sanitarios. Una de las limitantes de este método es el impacto ambiental que conlleva, ya que la quema de plásticos libera sustancias tóxicas en el aire y presenta riesgos potenciales para la salud de los seres vivos y los ecosistemas.

El método de reciclaje que es de interés a este trabajo es el reciclaje terciario de polímeros, que como se describió, consiste en la depolimerización mediante reacciones de solvólisis, dichas reacciones pueden clasificarse respecto al disolvente involucrado. La cadena principal del polímero se depolimeriza idealmente en monómeros y oligómeros. A continuación, se mencionan generalidades acerca de las reacciones de solvólisis empleadas en el reciclaje químico de poliésteres (Esquema 1.1).

Las reacciones para la depolimerización son reacciones orgánicas convencionales que se repiten infinidad de veces dependiendo del peso molecular del polímero. En el Esquema 1.1 se muestran las reacciones de solvólisis: 1) metanólisis, 2) hidrólisis, 3) glicólisis, 4) amonólisis y 5) aminólisis. En los siguientes apartados se presentan los aspectos importantes de las reacciones de solvólisis.

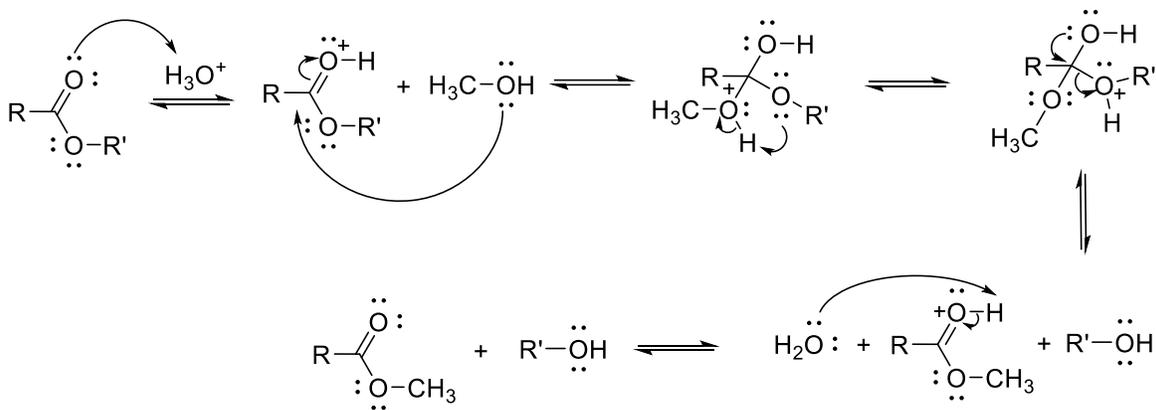


Esquema 1.1. Reacciones de solvólisis de PET.

1) Metanólisis

La reacción de metanólisis consiste en utilizar metanol a altas presiones y temperaturas para depolimerizar el PET, obteniendo como productos de reacción tereftalato de dimetilo (DMT), EG y oligómeros [13].

A manera de ejemplo, en el Esquema 1.2 se muestra el mecanismo de reacción de transesterificación entre un éster y CH_3OH en medio ácido.



Esquema 1.2. Mecanismo de reacción de metanólisis de ésteres en medio ácido.

Aunque actualmente la metanólisis se aplica de manera efectiva a botellas de desecho, desechos de fibra, películas usadas y desechos de plantas industriales, el alto costo de separación y refinamiento en combinación con los productos de reacción (glicoles, alcoholes y derivados de ftalatos) sigue siendo un inconveniente de esta técnica. El agua perturba el proceso envenenando el catalizador y formando varios azeótropos. Se ha concluido que el proceso de depolimerización mediante metanólisis es más caro que el de glicólisis, sin embargo, la metanólisis puede tratar materias primas de baja calidad ya que es más tolerante a la contaminación del PET o impurezas, lo que reduce los costos de la materia prima [52].

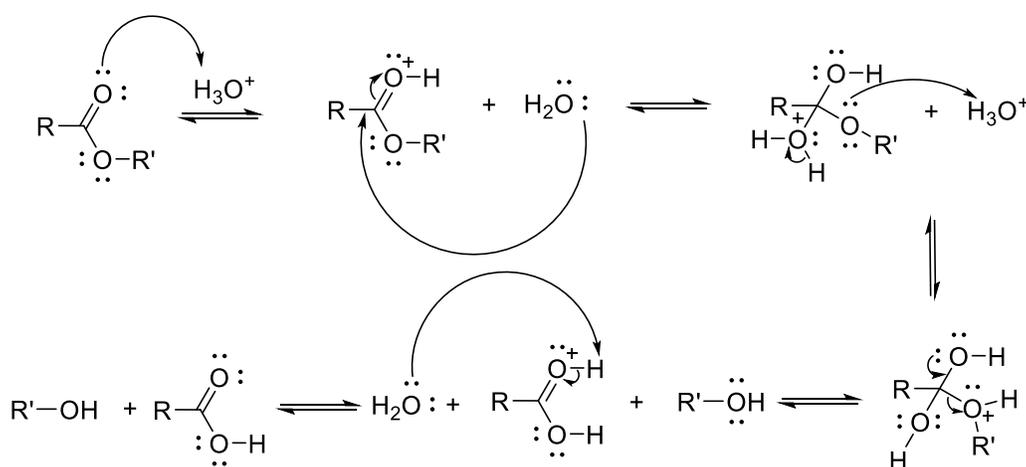
En la Tabla 1.1 se muestra el resumen de las condiciones de reacción que han sido reportadas previamente. Cabe resaltar que algunos autores han obtenido rendimientos superiores al 96% para la reacción de metanólisis [9-11].

Tabla 1.1. Condiciones de reacción de metanólisis.

PET (origen y dimensiones)	Relación PET:CH ₃ OH	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Tiempo	Catalizador (% respecto a PET)	Rendimiento (%)
Post industrial (grado fibra) y desechos; 3-5 mm [9]	1:6 – 1:8	260 – 270	89 – 109	40 – 60 min	N/A	96.54 – 98.71
Post industrial; 0.0005 a 0.002 mm [53]	1:8	200 – 450	-	-	0.1% HCl (gas) Óxido de Zn, sales de Zn	-
0.5 - 4.76 mm [54]	1:1 – 1:10	100 – 300	1 – 150	-	Catalizadores ácidos	-
Post industrial pulverizado [10]	1:20	300	145	30 min	-	98

2) Hidrólisis

La depolimerización del PET mediante hidrólisis produce ácido tereftálico (TA) y etilenglicol (EG). La hidrólisis del PET puede ocurrir en condiciones alcalinas, ácidas o neutras. En el Esquema 1.3 se muestra un mecanismo general de hidrólisis de un éster catalizada por un ácido.



Esquema 1.3. Mecanismo de reacción de hidrólisis de ésteres catalizada por ácidos [55].

La degradación del PET por hidrólisis es una reacción autocatalítica, catalizada por el grupo terminal carboxilo resultante. Se acompaña de un aumento en la cantidad de grupos terminales hidroxilo y no hay decoloración del producto ni formación de productos volátiles como se muestra en la Figura 1.2. Se sabe que este proceso comienza a temperaturas de aproximadamente 100 °C [56].

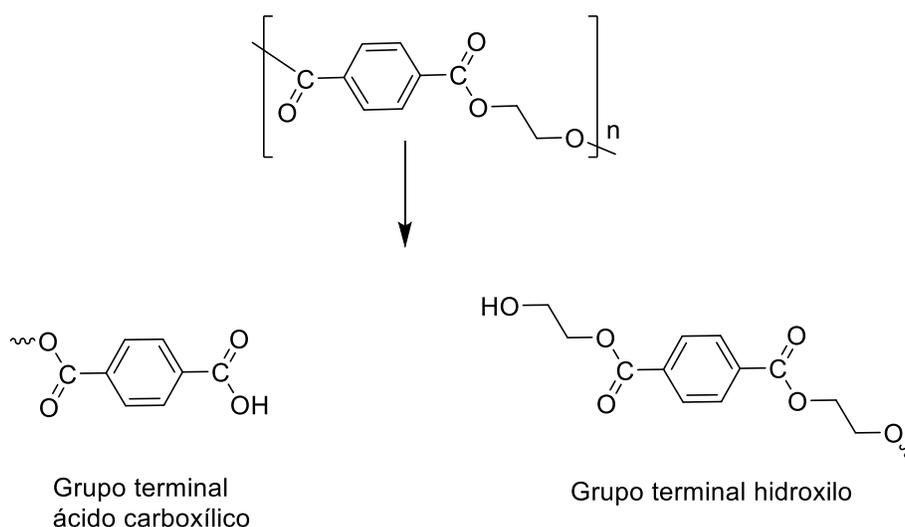


Figura 1.2. Esquema de reacción de degradación hidrolítica del PET.

En la Tabla 1.2 se muestra un resumen acerca de las condiciones de reacción de hidrólisis que han sido reportadas. En la literatura hay reportes sobre la depolimerización de PET mediante hidrólisis en donde se obtienen rendimientos de reacción superiores al 90%. La reacción de depolimerización del PET que obtuvo mayor rendimiento (97.46%) se lleva a cabo mediante irradiación con microondas y emplea un catalizador ácido, el cual tiene como base una zeolita modificada químicamente con ácidos de Lewis en su estructura, cabe mencionar que reportan adición de catalizador en cantidades del 50% en peso respecto al PET [24]. En otro reporte se menciona la depolimerización mediante hidrólisis con un alto

rendimiento de reacción (97%) empleando una solución de hidróxido de sodio e irradiación con microondas [57]. Algunos de los catalizadores que han sido reportados en depolimerización de PET mediante hidrólisis son NaOH [57], acetato de zinc [22], H₂SO₄ [58] y KOH [20], obteniendo rendimientos de reacción del 90%. Sin embargo, el NaOH, el acetato de zinc y el KOH presentan desventajas en cuanto a su disposición, y en concentraciones elevadas son dañinos para los seres vivos y los ecosistemas.

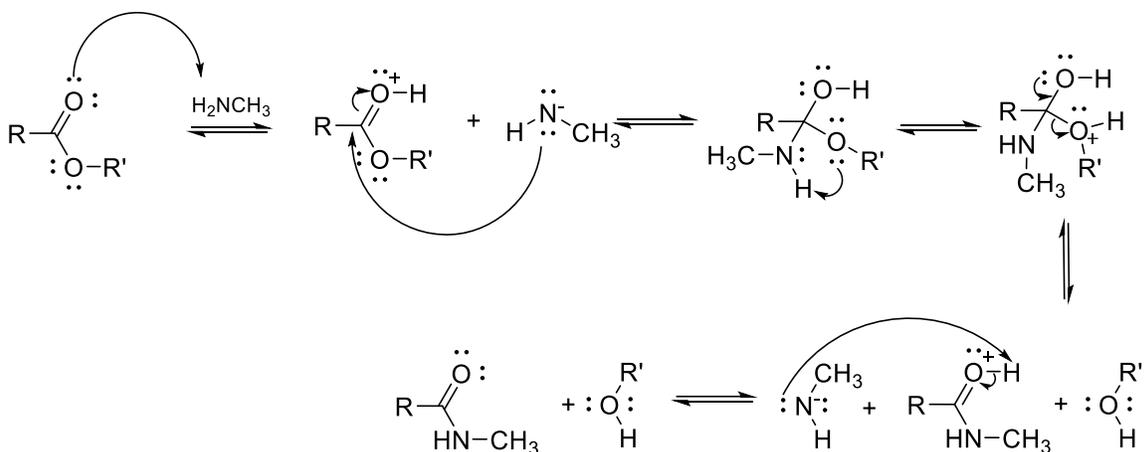
Tabla 1.2. Condiciones de reacción de hidrólisis.

PET (origen y dimensiones)	Relación PET:disolvente	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Tiempo	Catalizador (% respecto a PET)	Rendimiento (%)
Botellas <6 mm [23]	1:10 solución 1.25 M NaOH	180 *	1	30 min	NaOH	97
Gránulos Aldrich [24]	PET:agua 1:119	230 *	-	30 min	Catalizador ácido ZSM-5, 50%	97.46
Post industrial, <150 µm [21]	PET:agua 1:25	250	1, 5, 16, 31	150 min	N/A	87.83
Post industrial (grado ind), hilo [22]	PET:agua 1:8	240	32	30 min	Acetato de Zinc, 1.5%	90.5
Botellas, hojuelas 0.39 mm grosor [20]	PET:solución KOH 1:6	160	4.6	30 min	KOH	90
Post industrial, hojuelas <1.19 mm [6]	PET:agua:solución H ₂ SO ₄ 1:54:12	135	1	5 h	H ₂ SO ₄	90

* Reacciones llevadas a cabo utilizando radiación de microondas.

3) Aminólisis

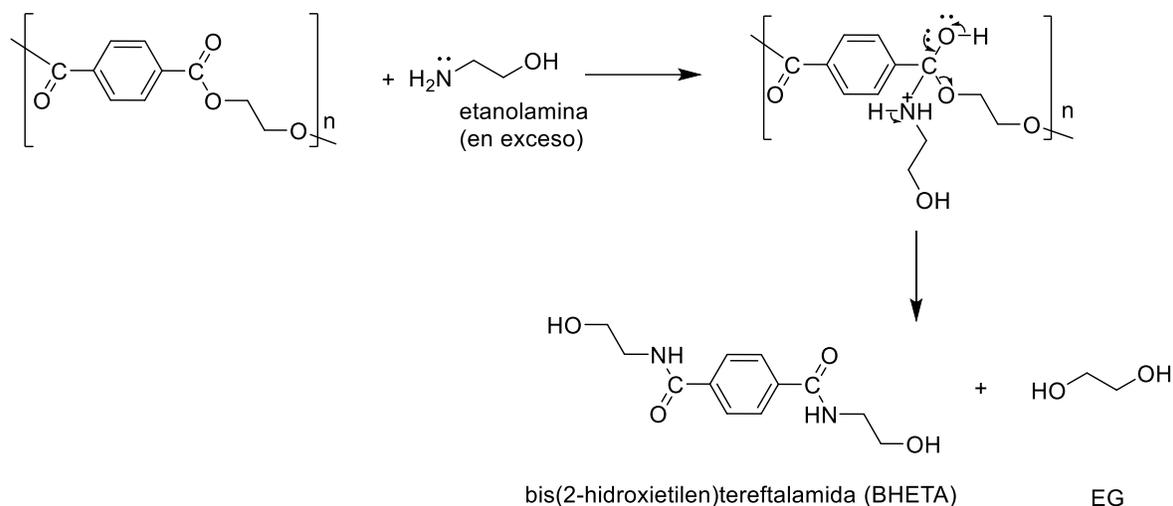
La depolimerización de PET mediante aminólisis puede llevarse a cabo en soluciones acuosas de aminas primarias como la metilamina [14, 15], etilamina, etanolamina, alilamina e hidrazina [17, 16], lo que conduce a la formación de tereftalamida (TPA) y EG. El Esquema 1.4 muestra el mecanismo general de aminólisis de un éster.



Esquema 1.4. Mecanismo de reacción de aminólisis de ésteres.

El efecto de las aminas, que son bases orgánicas, sobre la degradación del PET es más rápido que el efecto de los alcoholes. Sin embargo, aún no se ha implementado este proceso a escala industrial. El proceso de aminólisis parcial se ha propuesto para mejorar las propiedades en la producción de fibras de PET, empleando el polímero en forma de polvo o de fibras. El intervalo de temperatura para que esta reacción se lleve a cabo está entre 20 °C y 100 °C. La naturaleza básica de una amina en relación con el agua, así como el efecto del impedimento estérico (tamaño), determina la tasa de degradación vía aminólisis del PET. La aminólisis de PET produce tereftalamidas como bis(2-hidroxietileno)tereftalamida (BHETA) (Esquema 5) [59].

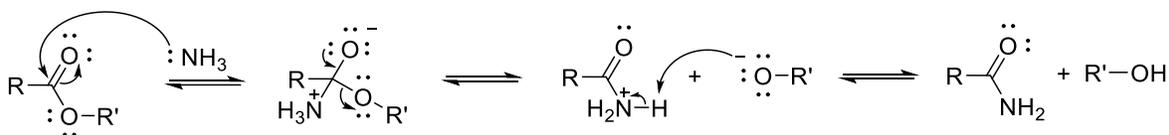
De igual manera se ha reportado la depolimerización de PET mediante una reacción de aminólisis utilizando una relación PET:etanolamina de 1:6, irradiación con microondas y sulfato de sodio como catalizador (0.3%), obteniendo rendimientos de 91% con tiempos de reacción de 5 minutos [60].



Esquema 1.5. Esquema de reacción de la degradación del PET vía aminólisis [61].

4. Amonólisis

El proceso de degradación de PET mediante amonólisis se lleva a cabo a partir de la reacción de amoníaco con el PET, obteniendo como producto TPA y EG. En el Esquema 1.6 se muestra el mecanismo general de amonólisis de un éster.



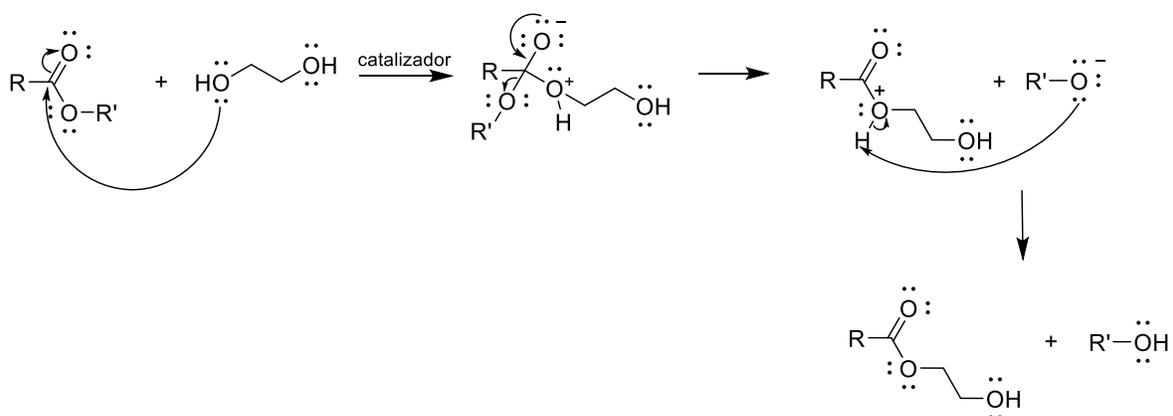
Esquema 1.6. Mecanismo de reacción de amonólisis de ésteres.

La amonólisis, en comparación con otros métodos de reciclaje químico, se ha explorado menos debido a que los productos de degradación y su aplicación económica determinan la viabilidad general del proceso. Esta reacción es más lenta que la aminólisis y generalmente necesita el uso de un catalizador para aumentar la velocidad de depolimerización [62]. Cuando el amoníaco reacciona con el PET en presencia de EG, se

produce TPA. La amonólisis se ha aplicado con éxito a los residuos de botellas de PET post consumo [63].

5) Glicólisis

La glicólisis es un tipo de reacción de solvólisis que utiliza etilenglicol (EG), el cual actúa simultáneamente como disolvente y como reactivo. La glicólisis es un proceso comercial importante para la depolimerización química del PET. Químicamente, la reacción de glicólisis es la degradación molecular del polímero PET por glicoles mediante transesterificación, ésta se lleva a cabo en presencia de catalizadores [64]. Los principales productos obtenidos son EG [25, 65], tereftalato de bis(2-hidroxietano) (BHET) y otros oligómeros. En el Esquema 1.7 se muestra el mecanismo general de glicólisis de un éster.



Esquema 1.7. Mecanismo de reacción de glicólisis de ésteres.

La degradación del PET mediante glicólisis (Figura 1.3) se lleva a cabo mediante un proceso de dos etapas que involucran reacciones de transesterificación. En la primera etapa del proceso de degradación de PET mediante glicólisis se lleva a cabo la formación de oligómeros [66].

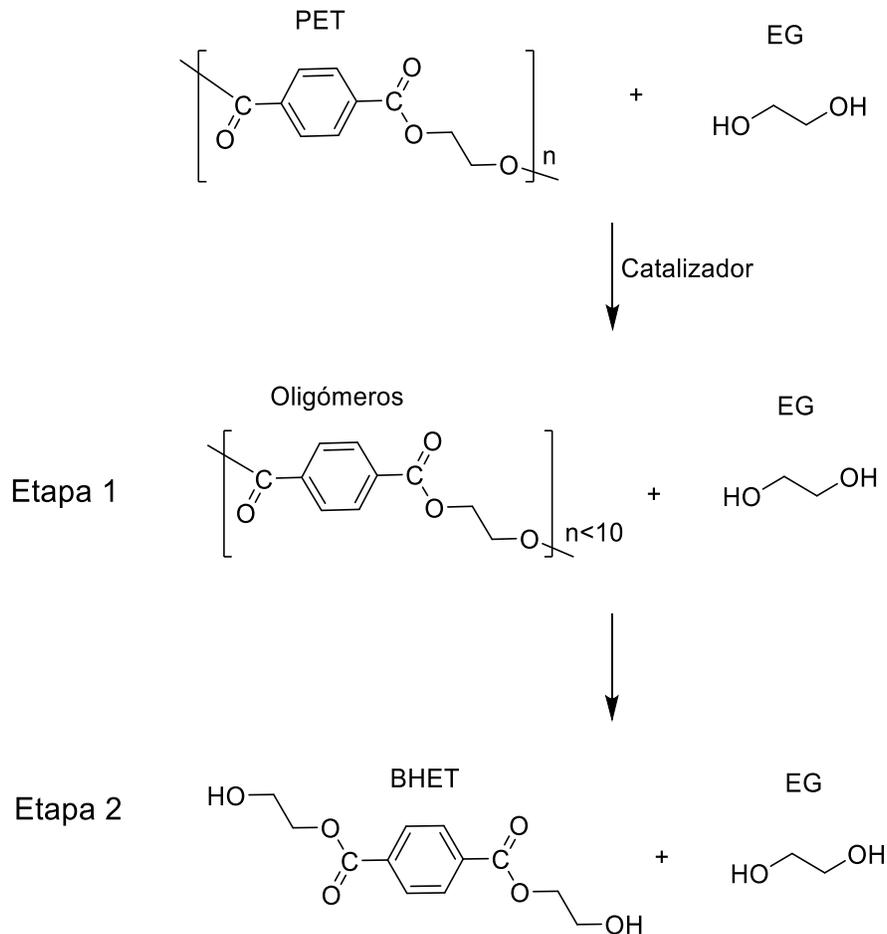


Figura 1.3. Reacción de degradación del PET mediante glicólisis [35].

En la Tabla 1.3 se muestra un resumen de las condiciones de reacción de glicólisis que han sido reportadas por varios autores.

Algunos autores han reportado las condiciones de reacción en las que han llevado a cabo depolimerización de PET mediante glicólisis, obteniendo rendimientos que van desde 64% [67] hasta 96% [68]. La proporción de EG debe ser al menos 4 veces mayor con respecto al PET, aunque se han reportado proporciones de hasta 3:50 PET:EG. Cabe señalar que para el caso en el que se obtuvo el mayor rendimiento (96%), se empleó PET virgen en gránulos de 3x3 mm y la reacción de glicólisis se llevó a cabo a 450 °C y 15.3 MPa durante 35 minutos.

Se ha reportado que la reacción de glicólisis irradiada con microondas, a 180 °C y 1 atm durante 5 minutos, se lleva a cabo con un rendimiento del 64%, utilizando PET proveniente de botellas con dimensiones menores a 6 mm y acetato de manganeso (0.5%) como catalizador [67].

Tabla 1.3. Condiciones de reacción de glicólisis.

PET (origen y dimensiones)	Relación PET:EG	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Tiempo	Catalizador, % respecto a PET	Rendimiento (%)
Post industrial 1-2.8 mm [69]	1:10	190	1	24 h	Acetato de Zinc, 2%	89
Post industrial (grado fibra), gránulos [26]	1:4	240	6.12	4 h	N/A	>90
Botellas, <6 mm [27]	1:10	180 *	1	5 min	Acetato de Manganeso, 0.5%	64 de degradación
Fibras, botellas, 0.5x0.5 mm [17]	1:6	190	1	8 h	Acetato de Zinc, 0.5%	67.63
Botellas, 3 mm ² [70]	1:5.2	190	1	8 min	TBD, 0.7%	78
Botellas, 3 mm x 3 mm [71]	1:5	196	1	3 h	Acetato de Zinc, 1%	85.6
a) Virgen en gránulos (3 mm x 3 mm),				a) 35 min		
b) virgen pulverizado (201.15 µm),	3:50	a) 450 b) 450 c) 350 d) 300	a) 151 b) 151 b) 25 c) 11	b) 30 min c) 75 min d) 120 min	N/A	a) 96 b) 93.5 c) 94 d) 92
c) desecho mixto (3 mm x 3 mm),						
d) botellas (3 mm x 3 mm) [68]						

* Reacciones llevadas a cabo utilizando radiación de microondas.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL. DEPOLIMERIZACIÓN DE PET MEDIANTE HIDRÓLISIS, GLICÓLISIS Y ALCOHÓLISIS CON CALENTAMIENTO CONVENCIONAL O ASISTIDA POR MICROONDAS

2.1. Técnicas de caracterización y Equipos

Microondas: Para las reacciones de depolimerización de PET que fueron evaluadas con calentamiento asistido por microondas se utilizó un microondas marca CEM (MARS5). La depolimerización de PET se llevó a cabo a volumen constante en vasos MARS Xpress PFA de 55 mL.

Espectroscopía por Resonancia Magnética Nuclear (RMN): Con la finalidad de determinar la estructura molecular de los productos de reacción de depolimerización, se utilizó un espectrómetro RMN marca Bruker (ASCEND 400), que opera con un campo magnético de 9.4 T y frecuencia de 400 MHz. De 15 a 20 mg de los compuestos de bajo peso molecular fueron disueltas en 0.6 mL de disolvente deuterado (acetona-d₆, CDCl₃ o DMSO-d₆) y colocadas en tubos de resonancia de 5 mm de diámetro. Los oligómeros fueron previamente disueltos en una mezcla 40/60 fenol/1,1,2,2-tetracloroetano (40/60 F/TCE). Posteriormente, se adicionó CDCl₃ para poder realizar el análisis por RMN.

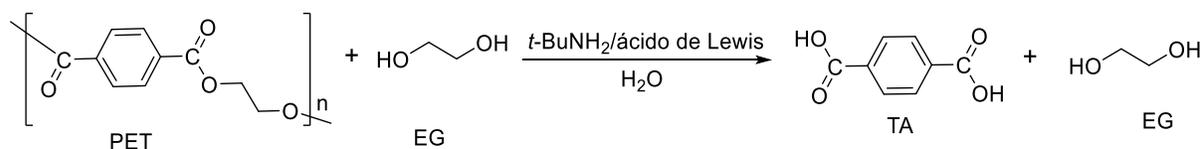
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR): Para identificar los grupos funcionales existentes en las muestras evaluadas, se utilizó un espectrofotómetro Infrarrojo marca Perkin-Elmer (Frontier). Las muestras fueron analizadas en el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ mediante el método de reflectancia totalmente atenuada (ATR).

Análisis termogravimétrico: Para evaluar la estabilidad térmica de los oligómeros, se utilizó un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Las muestras fueron analizadas en el intervalo de 50 a 500 °C, incrementando la temperatura 10 °C/min, bajo atmósfera de nitrógeno.

Viscosimetría: Con la finalidad de determinar el peso molecular promedio de las muestras de oligómeros se empleó un viscosímetro Ubbelohde con capacidad de 10-15 mL para medir los tiempos de elución de soluciones de concentración conocida de las muestras de oligómeros disueltas en la mezcla 60/40 F/TCE. Los cálculos que se llevaron a cabo se describen en la sección 2.4 (Determinación del peso molecular por viscosimetría).

2.2. Depolimerización de PET mediante hidrólisis

En el Esquema 2.1 se muestra la reacción de depolimerización de PET mediante hidrólisis en presencia de EG. La degradación química fue realizada empleando calentamiento convencional o calentamiento asistido por microondas.



Esquema 2.1. Esquema de reacción de depolimerización de PET mediante hidrólisis.

Para el caso del calentamiento convencional, la depolimerización se llevó a cabo en un matraz balón de 1 boca de 50 mL acoplado con un refrigerante y agitación magnética. Se adicionó 1 g de PET, 10 mL de agua destilada, 10 mL de EG y el sistema catalítico, como se muestra en la Tabla 2.1. La mezcla heterogénea se mantuvo a 197 °C con agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea.

En el caso del calentamiento asistido por microondas, la depolimerización se llevó a cabo a 210 °C en un vaso MARS Xpress PFA de 55 mL provisto de un agitador magnético, con una potencia máxima de 300 W. Se adicionó 1 g de PET, 10 mL de agua, 10 mL de EG y el sistema catalítico, posteriormente el vaso fue tapado, sellado y colocado en el

microondas. Las diferentes concentraciones del sistema catalítico evaluado para la reacción de depolimerización de PET mediante hidrólisis se muestran en la Tabla 2.1. Además, con la finalidad de analizar el mecanismo de depolimerización se aislaron muestras sólidas a diferentes tiempos de la reacción (10 y 20 minutos) con el sistema catalítico 1 eq. *t*-BuNH₂/0.1 eq. NaCl para su posterior caracterización. Los dos sólidos aislados fueron caracterizados mediante FTIR, TGA y viscosimetría. El sólido obtenido después de 10 min de reacción asistida por microondas fue caracterizado por RMN, siguiendo el procedimiento que se menciona en la sección 2.1.1.

Tabla 2.1. Condiciones de reacción de depolimerización de PET mediante hidrólisis.

Fuente de energía	PET:disolvente	T (°C)	P (atm)	t (min)	Sistema catalítico
Calentamiento convencional	PET:EG: agua 1:10:10	197	1	300	<i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.023 g)
	PET:EG: agua 1:10:10	197	1	1,200	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034 g)
	PET:EG: agua 1:10:10	197	1	390	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/0.1 eq.) (1.24 mL/0.034 g)
Calentamiento asistido por microondas	PET:EG: agua 1:10:10	210	13	30	<i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.023g)
	PET:EG: agua 1:10:10	210	13	10	<i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl (3/1 eq.) (1.24 mL/0.23g)
	PET:EG: agua 1:10:3	210	8	30	<i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.023 g)
	PET:EG: agua 1:10:3	210	9-10	90	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)
	PET:EG: agua 1:10:3	210	9-10	45	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.24 mL/0.34g)
	PET:EG: agua 1:10:3	210	9-10	40	<i>t</i> -BuNH ₂ (3 eq.) (1.24 mL)

Al término de la reacción, cuando el PET se consumió en su totalidad, se procedió a acidificar la mezcla de reacción con HCl hasta pH 1 con la finalidad de precipitar el TA, para su posterior separación mediante filtración. El TA es soluble en algunos disolventes orgánicos como DMSO y DMF.

Ácido tereftálico. T. de f. 300 °C. **FTIR** (ATR, cm^{-1}): 2830 ($\nu\text{O-H}$), 2661 ($\nu\text{C-H}$), 1678 ($\nu\text{C=O}$), 1511 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1271 ($\nu\text{C-O}$), 1132 y 1111 (ν_s y ν_a O=C-O-), 933 ($\delta\text{O-H}$), 723 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido). **RMN ^1H** (400 MHz, DMSO-d_6 , ppm): 13.28 (2H, *s*, -OH), 8.04 (4H, *s*, Ar-H). **RMN ^{13}C** (100 MHz, DMSO-d_6 , ppm): 167.16 (HO-C=O), 134.88 (Ar, -C-C=O), 129.93 (Ar).

Oligómero 10 min. \overline{PM}_n 15,227 g/mol. **\overline{PM}_w** 22,057 g/mol. **FTIR** (ATR, cm^{-1}): 3429 ($\nu\text{O-H}$), 2978 ($\nu\text{C-H}$), 1716 ($\nu\text{C=O}$), 1508 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1252 ($\nu\text{C-O}$), 1125 y 1100 (ν_s y ν_a O=C-O-), 725 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido). **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.19 (4H, *s*, Ar-H), 4.73 (4H, *s*, -CH₂-). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 166.46 (C=O), 133.65 (Ar), 63.52 (-CH₂-).

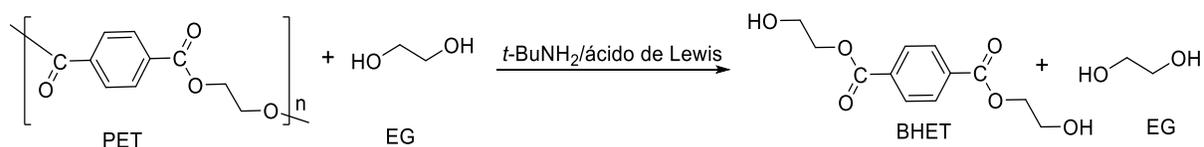
Oligómero 20 min. \overline{PM}_n 7,467 g/mol. **\overline{PM}_w** 10,263 g/mol. **FTIR** (ATR, cm^{-1}): 3429 ($\nu\text{O-H}$), 2978 ($\nu\text{C-H}$), 1716 ($\nu\text{C=O}$), 1508 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1252 ($\nu\text{C-O}$), 1125 y 1100 (ν_s y ν_a O=C-O-), 725 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido).

2.3. Depolimerización de PET mediante glicólisis

2.3.1. Etilenglicol

En el Esquema 2.2 se muestra la reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis con EG. La degradación química fue realizada empleando calentamiento convencional o calentamiento asistido por microondas. Para el caso del calentamiento convencional, la depolimerización se llevó a cabo en un matraz balón de 1 boca de 50 mL acoplado con un refrigerante y agitación magnética. Se adicionó 1 g de PET, 10 mL de EG y el sistema catalítico, como se muestra en la Tabla 2.2. La mezcla heterogénea se mantuvo a 197 °C con agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea. Además, fueron aisladas muestras

sólidas a diferentes tiempos de reacción (50 y 120 min) empleando el sistema catalítico 1 eq. *t*-BuNH₂/0.1 eq. LiBr. Los sólidos aislados fueron caracterizados mediante FTIR, TGA y viscosimetría. El oligómero obtenido después de 50 min de reacción fue caracterizado por RMN, siguiendo el procedimiento que se menciona en la sección 2.1.1.



Esquema 2.2. Esquema de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis usando EG.

Tabla 2.2. Condiciones de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis usando EG.

Fuente de energía	PET:EG	T (°C)	P (atm)	t (min)	Sistema catalítico
Calentamiento convencional	1:10	197	1	150	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)
	1:10	210	0.2	15	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)
Calentamiento asistido por microondas	1:10	210	0.2	10	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.24mL/0.34g)
	1:10	210	2.1	30	<i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.023g)
	1:10	210	2.1	15	<i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl (3/1 eq.) (1.24 mL/0.23g)

En el caso del calentamiento asistido por microondas, el sistema utilizado fue el mismo, sólo cambió la temperatura a 210 °C. Se adicionó 1 g de PET, 10 mL de EG y el sistema catalítico, posteriormente el vaso fue tapado, sellado y colocado en el microondas. Las diferentes concentraciones del sistema catalítico evaluado para la reacción de depolimerización mediante glicólisis en presencia de EG se muestran en la Tabla 2.2.

Al término de la reacción, cuando el PET se consumió en su totalidad, se procedió a adicionar la mezcla de reacción en 50 mL de agua caliente porque al enfriarse gradualmente precipita el BHET, para su posterior separación mediante filtración. El BHET es soluble en disolventes orgánicos como acetona, THF y DMSO.

BHET. T. de f. 108 °C. **FTIR** (ATR, cm^{-1}): 3437 ($\nu\text{O-H}$), 2905 ($\nu\text{C-H}$), 1715 ($\nu\text{C=O}$), 1504 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1271 y 1250 ($\nu\text{C-O}$), 1132 y 1111 (ν_s y ν_a O=C-O-), 1068 ($\nu\text{C-OH}$), 723 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido). **RMN ^1H** (400 MHz, acetona- d_6 , ppm): 8.16 (4H, *s*, Ar-H), 4.96 (2H, *t*, $J=5.70$ Hz, -OH), 4.33 (4H, *t*, $J=4.63$ Hz, -OOC-CH₂), 3.73 (4H, *c*, $J=4.67$ Hz, HO-CH₂-). **RMN ^{13}C** (400 MHz, acetona- d_6 , ppm): 165.76 (C=O), 134.13 (Ar, -C-C=O), 128.89 (Ar), 66.61 (-OOC-CH₂), 59.34 (HO-CH₂-).

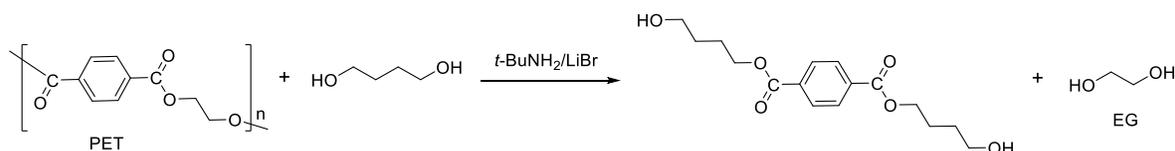
Oligómero 50 min. \overline{PM}_n 16,445 g/mol. \overline{PM}_w 23,957 g/mol. **FTIR** (ATR, cm^{-1}): 3413 ($\nu\text{O-H}$), 2981 ($\nu\text{C-H}$), 1716 ($\nu\text{C=O}$), 1508 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1252 ($\nu\text{C-O}$), 1125 y 1100 (ν_s y ν_a O=C-O-), 725 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido). **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.18 (4H, *s*, Ar-H), 4.73 (4H, *s*, -CH₂-). **RMN ^{13}C** (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 166.37 (C=O), 133.62 (Ar), 63.45 (-CH₂-).

Oligómero 120 min. \overline{PM}_n 14,719 g/mol. \overline{PM}_w 21,268 g/mol. **FTIR** (ATR, cm^{-1}): 3429 ($\nu\text{O-H}$), 2967 ($\nu\text{C-H}$), 1716 ($\nu\text{C=O}$), 1508 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1252 ($\nu\text{C-O}$), 1125 y 1100 (ν_s y ν_a O=C-O-), 725 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido).

2.3.2. 1,4-butanodiol

En el Esquema 2.3 se muestra la reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis utilizando 1,4-butanodiol. La degradación química fue realizada empleando calentamiento

convencional o calentamiento asistido por microondas. Para el caso del calentamiento convencional, la depolimerización se llevó a cabo en un matraz balón de 1 boca de 50 mL acoplado con un refrigerante y agitación magnética. Se adicionó 1 g de PET, 10 mL de 1,4-butanodiol, 1 eq. (0.41 mL) de *t*-BuNH₂ y 0.1 eq. (0.034 g) de LiBr, como se muestra en la Tabla 2.3. La mezcla heterogénea se mantuvo a 200 °C con agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea.



Esquema 2.3. Esquema de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis usando 1,4-butanodiol.

En el caso del calentamiento asistido por microondas, la depolimerización se llevó a cabo a 210 °C. Se adicionó 1 g de PET, 10 mL de 1,4-butanodiol, 1 eq. (0.41 mL) de *t*-BuNH₂ y 0.1 eq. (0.034 g) de LiBr (Tabla 2.3). Además, con la finalidad de analizar el proceso de depolimerización se aisló una muestra sólida a los 30 min de reacción para la posterior caracterización. La muestra sólida fue caracterizada mediante FTIR, TGA y viscosimetría.

Tabla 2.3. Condiciones de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis usando 1,4-butanodiol.

Fuente de energía	PET:1,4-butanodiol	T (°C)	P (atm)	t	Sistema catalítico
Calentamiento convencional	1:10	200	1	6 h	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)
Calentamiento asistido por microondas	1:10	210	0.2	40 min	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)

Al término de la reacción, cuando el PET se consumió en su totalidad, se procedió a adicionar la mezcla de reacción en 50 mL de agua caliente, al enfriarse el agua se observó la

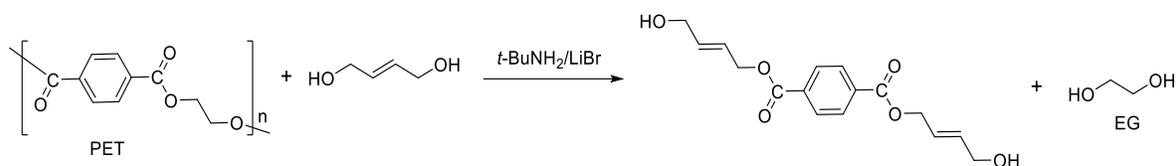
precipitación del tereftalato de bis(4-hidroxitbutano), para su posterior separación mediante filtración. El tereftalato de bis(4-hidroxitbutano) es soluble en disolventes orgánicos como DMSO y DMF.

Tereftalato de bis(4-hidroxitbutano). T. de f. 74 °C. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3437 ($\nu\text{O-H}$), 2962 ($\nu\text{C-H}$), 1706 ($\nu\text{C=O}$), 1506 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1268 ($\nu\text{C-O}$), 1128 y 1106 (ν_s y ν_a O=C-O-), 726 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido). RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 8.08 (4H, *s*, Ar-H), 4.48 (2H, *t*, $J=5.1$ Hz, -OH), 4.32 (4H, *t*, $J=6.6$ Hz, -OOC-CH $_2$), 3.46 (4H, *c*, $J=6.0$ Hz, HO-CH $_2$ -), 1.76 (4H, *q*, -OOC-CH $_2$ -CH $_2$ -), 1.55 (4H, *q*, HO-CH $_2$ -CH $_2$ -). RMN ^{13}C (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): 165.61 (C=O), 134.14 (Ar, -C=C=O), 129.88 (Ar), 65.56 (-OOC-CH $_2$ -), 60.82 (HO-CH $_2$ -), 29.34 (HO-CH $_2$ -CH $_2$ -), 25.31 (-OOC-CH $_2$ -CH $_2$ -).

Oligómero 1,4-butanodiol. \overline{PM}_n 29,182 g/mol. \overline{PM}_w 44,341 g/mol. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3429 ($\nu\text{O-H}$), 2962 ($\nu\text{C-H}$), 1713 ($\nu\text{C=O}$), 1506 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1251 ($\nu\text{C-O}$), 1126 y 1104 (ν_s y ν_a O=C-O-), 726 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido).

2.3.3. *cis*-2-buten-1,4-diol

En el Esquema 2.4 se muestra la reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis utilizando *cis*-2-buten-1,4-diol. La degradación química fue realizada empleando calentamiento convencional o calentamiento asistido por microondas. Para el caso del calentamiento convencional, la depolimerización se llevó a cabo en un matraz balón de 1 boca de 50 mL acoplado con un refrigerante y agitación magnética. Se adicionó 1 g de PET, 10 mL de *cis*-2-buten-1,4-diol, 1 eq. (0.41 mL) de *t*-BuNH $_2$ y 0.1 eq. (0.034 g) de LiBr, como se muestra en la Tabla 2.4. La mezcla heterogénea se mantuvo a 170 °C con agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea.



Esquema 2.4. Esquema de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis usando *cis*-2-buten-1,4-diol.

En el caso del calentamiento asistido por microondas, la depolimerización se llevó a cabo a 210 °C. En un vaso MARS Xpress PFA de 55 mL, se adicionó 1 g de PET, 10 mL de *cis*-2-buten-1,4-diol, 1 eq. (0.41 mL) de *t*-BuNH₂ y 0.1 eq. (0.034 g) de LiBr, posteriormente el vaso fue tapado, sellado y colocado en el microondas (Tabla 2.4). Además, con la finalidad de analizar el mecanismo de depolimerización se aislaron muestras sólidas a 23 min de reacción para la posterior caracterización. Los sólidos aislados fueron evaluados mediante FTIR, TGA y viscosimetría.

Tabla 2.4. Condiciones de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis usando *cis*-2-buten-1,4-diol.

Fuente de energía	PET: <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol	T (°C)	P (atm)	t	Sistema catalítico
Calentamiento convencional	1:10	170	1	7 h 20 min	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)
Calentamiento asistido por microondas	1:10	210	0.2	26 min	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)

Al término de la reacción, el PET se consumió en su totalidad y se procedió a adicionar la mezcla de reacción en 50 mL de agua caliente porque durante el enfriamiento precipita el tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buten-1,4-diol), para su posterior separación mediante filtración. El tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buten-1,4-diol) es soluble en disolventes orgánicos polares como etanol, DMSO y DMF.

Tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buteno). T. de f. 66 °C. **FTIR** (ATR, cm^{-1}): 3245 ($\nu\text{O-H}$), 1706 ($\nu\text{C=O}$), 1506 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1268 ($\nu\text{C-O}$), 1128 y 1106 (ν_s y ν_a O=C-O-), 1039 ($\nu\text{C-OH}$), 726 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido). **RMN ^1H** (400 MHz, DMSO-d_6 , ppm): 8.08 (4H, s, Ar-H), 5.78 (2H, *dt*, $J=12.4$, 6.4 Hz, $-\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2-$), 5.65 (2H, *dt*, $J=12.1$, 6.8 Hz, $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.91 (4H, *d*, $J=6.7$ Hz, HO-CH_2-), 4.84 (2H, s, $-\text{OH}$), 4.13 (4H, s, $-\text{OOC-CH}_2-$). **RMN ^{13}C** (400 MHz, DMSO-d_6 , ppm): 165.43 (C=O), 135.86 ($-\text{OOC-CH}_2\text{-CH}_2-$), 133.96 (Ar, $-\text{C-C=O}$), 129.82 (Ar), 123.85 ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2-$), 61.96 (HO-CH_2-), 57.88 ($-\text{OOC-CH}_2-$).

Oligómero *cis*-2-buten-1,4-diol. \overline{PM}_n 10,873 g/mol. \overline{PM}_w 15,364 g/mol. **FTIR** (ATR, cm^{-1}): 3428 ($\nu\text{O-H}$), 2973 ($\nu\text{C-H}$), 1713 ($\nu\text{C=O}$), 1506 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1247 ($\nu\text{C-O}$), 1124 y 1103 (ν_s y ν_a O=C-O-), 722 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido).

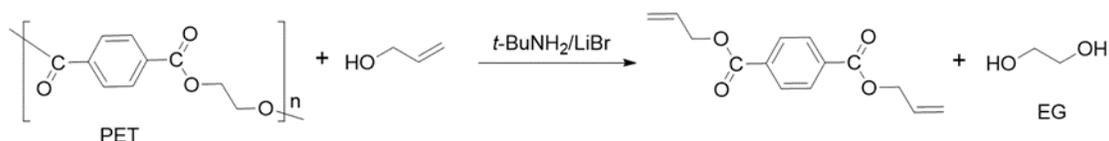
2.4. Depolimerización de PET mediante alcoholólisis

2.4.1. Alcohol alílico

En el Esquema 2.5 se muestra la reacción de depolimerización de PET mediante alcoholólisis utilizando alcohol alílico. La degradación química fue realizada empleando calentamiento convencional o calentamiento asistido por microondas.

Para el caso del calentamiento convencional, la depolimerización se llevó a cabo en un matraz balón de 1 boca de 50 mL acoplado con un refrigerante y agitación magnética. Se adicionó 1 g de PET, 10 mL de alcohol alílico, y el sistema catalítico, como se muestra en la Tabla 2.5. La mezcla heterogénea se mantuvo a 110 °C con agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea. Además, con la finalidad de analizar el avance de la

depolymerización se aisló una muestra sólida a 24 h reacción con el sistema catalítico 3 eq. $t\text{-BuNH}_2$ /1 eq. LiBr.



Esquema 2.5. Esquema de reacción de depolymerización de PET mediante alcoholisis usando alcohol alílico.

Tabla 2.5. Condiciones de reacción de depolymerización de PET mediante alcoholisis usando alcohol alílico.

Fuente de energía	PET: alcohol alílico	T (°C)	P (atm)	t (h)	Sistema catalítico
Calentamiento convencional	1:10	110	1	72	$t\text{-BuNH}_2$ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)
	1:10	110	1	27.5	$t\text{-BuNH}_2$ /LiBr (3/1 eq.) (1.23mL/0.34g)
Calentamiento asistido por microondas	1:10	120	1.4	4	$t\text{-BuNH}_2$ /LiBr (3/1 eq.) (1.23mL/0.34g)
	1:10	110	0.34	3	$t\text{-BuNH}_2$ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)
	1:20	110	0.41	2.5	$t\text{-BuNH}_2$ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)

En el caso del calentamiento asistido por microondas, la depolymerización se llevó a cabo a 110 y 120 °C (Tabla 2.5). En un vaso MARS Xpress PFA de 55 mL provisto de un agitador, se adicionó 1 g de PET, 10 mL de alcohol alílico y el sistema catalítico, posteriormente el vaso fue tapado, sellado y colocado en el microondas (Tabla 2.5). Además, con la finalidad de analizar el avance de la depolymerización se aisló una muestra sólida a 3.5 h de reacción con el sistema catalítico 3 eq. $t\text{-BuNH}_2$ /1 eq. LiBr. Los dos sólidos aislados (de la reacción con calentamiento convencional y la reacción asistida por microondas) fueron

caracterizados mediante FTIR, TGA y viscosimetría. El sólido obtenido después de 3.5 h de reacción asistida por microondas fue caracterizado por RMN.

Al término de la reacción, el PET se consumió en su totalidad y se procedió a adicionar la mezcla de reacción en 30 mL de acetato de etilo con la finalidad de llevar a cabo una extracción líquido-líquido empleando como fase acuosa una solución saturada de Na_2CO_3 . Posterior a la extracción líquido-líquido, el acetato de etilo fue retirado de la fase orgánica por evaporación para obtener el tereftalato de dialilo. El tereftalato de dialilo es miscible en disolventes orgánicos no polares como CHCl_3 , CH_2Cl_2 , hexano e inmisible en disolventes orgánicos polares como DMSO y DMF.

Tereftalato de dialilo. FTIR (ATR, cm^{-1}): 1717 ($\nu\text{C=O}$), 1647 ($\nu\text{C=C}$ alifático), 1262 y 1244 ($\nu\text{C-O}$), 1119 y 1101 (ν_s y ν_a O=C-O-), 930 ($\nu\text{C-H}$ fuera del plano), 726 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido). **RMN ^1H** (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.14 (4H, *s*, Ar-H), 6.06 (2H, *ddt*, $J=17.1, 10.4, 5.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH-}$), 5.44 (2H, *dd*, $J=17.2, 1.5$ Hz, $\text{CH}_2=$), 5.33 (2H, *dd*, $J=10.4, 1.3$ Hz, $\text{CH}_2=$), 4.87 (4H, *d*, $J=5.7, 1.4$ Hz, $-\text{OOC-CH}_2-$). **RMN ^{13}C** (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 165.44 (C=O), 133.92 (Ar, $-\text{C-C=O}$), 131.92 ($\text{CH}_2=\text{CH-}$), 129.59 (Ar), 118.65 ($\text{CH}_2=$), 65.96 ($-\text{OOC-CH}_2-$).

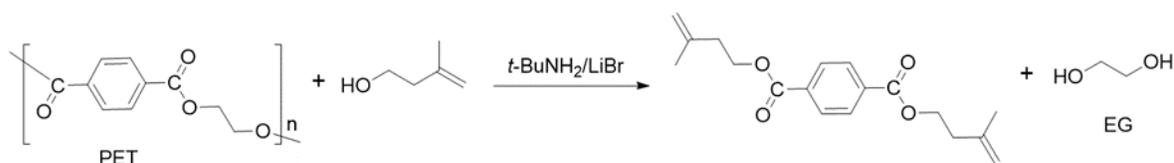
Oligómero reflujo. \overline{PM}_n 2,111 g/mol. **\overline{PM}_w** 2,644 g/mol. **FTIR** (ATR, cm^{-1}): 1716 ($\nu\text{C=O}$), 1505 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1246 ($\nu\text{C-O}$), 1123 y 1104 (ν_s y ν_a O=C-O-), 724 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido).

Oligómero microondas (Ditereftalato). \overline{PM}_n 409 g/mol. **\overline{PM}_w** 454 g/mol. **FTIR** (ATR, cm^{-1}): 1716 ($\nu\text{C=O}$), 1505 ($\nu\text{C=C}$ aromático), 1246 ($\nu\text{C-O}$), 1123 y 1104 (ν_s y ν_a O=C-O-), 724 ($\nu\text{C=C}$ aromático *p*-sustituido). **RMN ^1H** (400 MHz, DMSO-d_6 , ppm): 8.00 (8H, *m*, Ar-

H), 6.06 (2H, *ddt*, -CH=CH₂), 5.43 (2H, *m*, -CH=CH₂), 5.29 (2H, *t*, -CH=CH₂), 4.82 (2H, *m*, O=C-O-CH₂-), 4.67 (4H, *s*, -CH₂-).

2.4.2. Isoprenol

En el Esquema 2.6 se muestra la reacción de depolimerización de PET mediante alcoholisis utilizando isoprenol. La depolimerización se llevó a cabo en un matraz balón de 1 boca de 50 mL acoplado con un refrigerante y agitación magnética. Se adicionó 1 g de PET, 10 mL de isoprenol, y el sistema catalítico. En la Tabla 2.6 se muestran los sistemas catalíticos y los tiempos de reacción a los cuales fue evaluada la reacción de depolimerización. La mezcla heterogénea se mantuvo a 130 °C con agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea. Además, con la finalidad de analizar el mecanismo de depolimerización se aisló una muestra sólida a 70 h de reacción con el sistema catalítico 1 eq. *t*-BuNH₂/0.1 eq. LiBr.



Esquema 2.6. Esquema de reacción de depolimerización de PET mediante alcoholisis usando isoprenol.

Al término de la reacción, el PET se consumió en su totalidad y se procedió a adicionar la mezcla de reacción en 30 mL de acetato de etilo con la finalidad de llevar a cabo una extracción líquido-líquido empleando como fase acuosa una solución saturada de Na₂CO₃. Posteriormente, el acetato de etilo fue retirado de la fase orgánica por evaporación para obtener el tereftalato de bisisopreno. El tereftalato de bisisopreno es miscible en disolventes orgánicos como DMSO y DMF; es inmisible en hexano.

Tabla 2.6. Condiciones de reacción de depolimerización de PET mediante alcoholisis usando isoprenol.

Fuente de energía	PET: isoprenol	T (°C)	P (atm)	t (h)	Sistema catalítico
Calentamiento convencional	1:10	130	1	72	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)
	1:10	130	1	24	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.23mL/0.34g)

Tereftalato de bisisopreno. FTIR (ATR, cm⁻¹): 2862 (νC-H). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm): 8.10 (4H, *s*, Ar-H), 4.87 (2H, *t*, *J*=1.7 Hz, CH₂=), 4.83 (2H, *s*, CH₂=), 4.48 (4H, *t*, *J*=6.8 Hz, -OOC-CH₂-), 2.51 (4H, *t*, *J*=6.7 Hz, -OOC-CH₂-CH₂-), 1.83 (6H, *s*, CH₃-). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃, ppm): 165.73 (C=O), 141.45 (CH₂=C-), 134.08 (Ar, -C-C=O), 129.42 (Ar), 112.55 (CH₂=), 63.59 (-OOC-CH₂-), 36.78 (-OOC-CH₂-CH₂-), 22.44 (CH₃-).

Oligómero reflujo. \overline{PM}_n 712 g/mol. \overline{PM}_w 824 g/mol. FTIR (ATR, cm⁻¹): 2971 (νC-H), 1714 (νC=O), 1505 (νC=C aromático), 1246 (νC-O), 1121 y 1101 (ν_s y ν_a O=C-O-), 723 (νC=C aromático *p*-sustituido).

2.5. Determinación del peso molecular por viscosimetría

Para determinar la viscosidad intrínseca, el PET y los oligómeros se disolvieron utilizando la mezcla 60/40 F/TCE. Se prepararon al menos 5 soluciones de concentración conocida de cada muestra, las cuales fueron colocadas en el viscosímetro Ubbelohde y se midió el tiempo de elución al menos 5 veces para cada concentración. Posteriormente, se calculó el tiempo promedio de las 5 mediciones, el cual fue utilizado para calcular la viscosidad relativa ($\eta_r =$

t/t_0), viscosidad específica ($\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0)/t_0$), viscosidad reducida ($\eta_{red} = \eta_{sp}/C$) y viscosidad inherente ($\eta_{inh} = \ln \eta_r/C$).

La ecuación de la viscosidad intrínseca es una recta descrita por la ecuación $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_{sp}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right)$. A partir de los valores de viscosidad específica fue graficado el cociente η_{sp}/C en función de la concentración para determinar la viscosidad intrínseca. Con la viscosidad intrínseca y las ecuaciones de Mark-Houwink, fue posible calcular los valores correspondientes al peso molecular promedio en número (\overline{M}_n) y al peso molecular promedio en peso (\overline{M}_w).

$$[\eta] = 3.72 \times 10^{-4} (\overline{M}_n)^{0.73} \quad [40]$$

$$[\eta] = 4.68 \times 10^{-4} (\overline{M}_w)^{0.68} \quad [72]$$

Adicionalmente, fue posible determinar el índice de polidispersidad (I) con el cociente del $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ y el grado de polimerización (DP).

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. DEPOLIMERIZACIÓN DE PET MEDIANTE HIDRÓLISIS, GLICÓLISIS Y ALCOHÓLISIS CON CALENTAMIENTO CONVENCIONAL O ASISTIDA POR MICROONDAS

3.1 Depolimerización de PET mediante hidrólisis

Los resultados obtenidos de depolimerizar PET mediante hidrólisis en condiciones de reflujo (experimentos 1-3) e irradiación con microondas (experimentos 4-9) se muestran en la Tabla 3.1. Empleando calentamiento convencional la reacción más eficiente es la que utiliza el sistema catalítico 3 eq. *t*-BuNH₂/1 eq. LiBr (experimento 3), porque el rendimiento es cuantitativo requiriendo sólo una tercera parte del tiempo de reacción del experimento 2.

Las reacciones de hidrólisis también se llevaron a cabo utilizando irradiación con microondas (Tabla 3.1, experimentos 4-9) observando que se obtuvieron rendimientos cuantitativos para la mayoría de los experimentos y el tiempo de reacción es significativamente menor comparado con la depolimerización empleando calentamiento convencional. El menor tiempo de reacción se observa en el experimento 6, utilizando el sistema catalítico 3 eq. *t*-BuNH₂/1 eq. NaCl, porque la reacción procedió con rendimiento cuantitativo después de 10 min. Utilizando el sistema catalítico 3 eq. *t*-BuNH₂/1 eq. LiBr (experimento 7), la reacción procedió con rendimiento cuantitativo después de 45 min. Finalmente, se llevó a cabo el experimento 9 para plantear el mecanismo de reacción, donde la reacción fue evaluada empleando 3 eq. *t*-BuNH₂, sin incluir ácido de Lewis en el sistema catalítico, la reacción procedió con rendimiento cuantitativo después de 40 min, tiempo superior al reportado empleando el sistema catalítico 3 eq. *t*-BuNH₂/1 eq. NaCl.

Tabla 3.1. Depolimerización de PET mediante hidrólisis.

Experimento	PET:disolvente	T (°C)	P (atm)	t min	Sistema catalítico	Rendimiento
1	PET:EG: agua 1:10:10	197	1	300	<i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.023 g)	<50%
2	PET:EG: agua 1:10:10	197	1	1,200	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034 g)	Cuantitativo
3	PET:EG: agua 1:10:10	197	1	390	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/0.1 eq.) (1.24 mL/0.034 g)	Cuantitativo
4	PET:EG: agua 1:10:10	210 *	13	30	<i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.023g)	Cuantitativo
5	PET:EG: agua 1:10:3	210 *	8	30	<i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.023 g)	Cuantitativo
6	PET:EG: agua 1:10:10	210 *	13	10	<i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl (3/1 eq.) (1.24 mL/0.23g)	Cuantitativo
7	PET:EG: agua 1:10:3	210 *	9-10	90	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)	70%
8	PET:EG: agua 1:10:3	210 *	9-10	45	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.24 mL/0.34g)	Cuantitativo
9	PET:EG: agua 1:10:3	210 *	9-10	40	<i>t</i> -BuNH ₂ (3 eq.) (1.24 mL)	Cuantitativo

* Depolimerización por hidrólisis utilizando radiación de microondas.

El sistema catalítico utilizado en este trabajo para la depolimerización de PET mediante hidrólisis utilizando irradiación con microondas demostró ser eficiente, ya que se obtuvieron rendimientos cuantitativos y bajos tiempos de reacción (10 min), lo cual muestra una mejora sustancial respecto a los rendimientos y los tiempos de reacción reportados en la literatura (Tabla 1.2). El mejor catalizador de la reacción de hidrólisis es el NaCl, lo cual puede deberse a que el NaCl es soluble en agua y por lo tanto tiene una completa disociación en el medio de reacción. Como únicos productos se obtuvieron ácido tereftálico (TA) y EG, por lo tanto, no fue necesario llevar a cabo procesos de purificación.

3.1.1. Caracterización de los productos de la depolimerización de PET mediante hidrólisis por FTIR y RMN

Los productos obtenidos de la depolimerización de PET mediante hidrólisis fueron TA y EG. La Figura 3.1 muestra los espectros FTIR del PET y TA. Cuando se comparan ambos espectros es claro observar en el PET bandas de absorción del grupo éster, debidas al modo de vibración de alargamiento $\nu\text{C=O}$ en 1710 cm^{-1} , $\nu\text{C-O}$ en 1232 cm^{-1} y $\nu_s, \nu_a\text{ O=C-O-}$ en 1116 y 1083 cm^{-1} , las cuales no están presentes en el espectro FTIR del TA.

En el espectro FTIR del TA pueden observarse bandas de absorción características del TA reportadas [73]. Las bandas asociadas a los grupos ácido carboxílico son las bandas de absorción debidas al modo de vibración de alargamiento $\nu\text{O-H}$ en 2830 cm^{-1} , $\nu\text{C-H}$ en 2661 cm^{-1} , $\nu\text{C=O}$ en 1678 cm^{-1} , $\nu\text{C-O}$ en 1271 cm^{-1} , $\nu_s, \nu_a\text{ O=C-O-}$ en 1132 y 1111 cm^{-1} , respectivamente, y $\delta\text{O-H (-COOH)}$ fuera del plano en 933 cm^{-1} . Las bandas de absorción debidas a la presencia del anillo aromático se encontraron en 1511 cm^{-1} $\nu\text{C=C}$ y en 723 cm^{-1} $\nu\text{C=C}$ de la sustitución *para* en el anillo aromático.

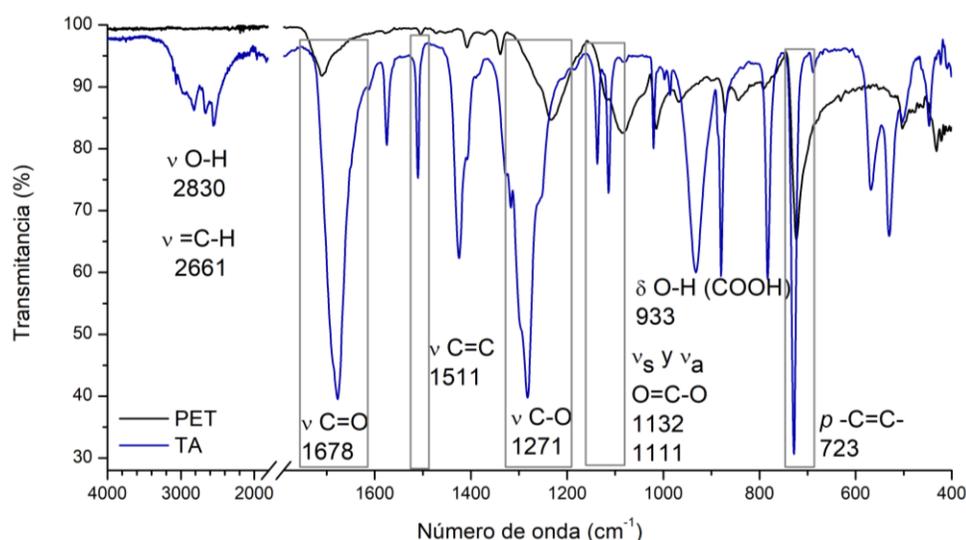


Figura 3.1. Espectros de FTIR del PET y TA.

En el espectro de RMN de ^1H para el TA (Figura 3.2) sólo se observan 2 señales, lo que es congruente con la estructura y simetría de la molécula. La señal simple y ancha en 13.28 ppm fue asignada a los protones del -OH del ácido carboxílico y la señal simple en 8.04 ppm fue asignada a los 4 protones del anillo aromático. El valor de las integrales coincide con el número de protones esperados en cada señal.

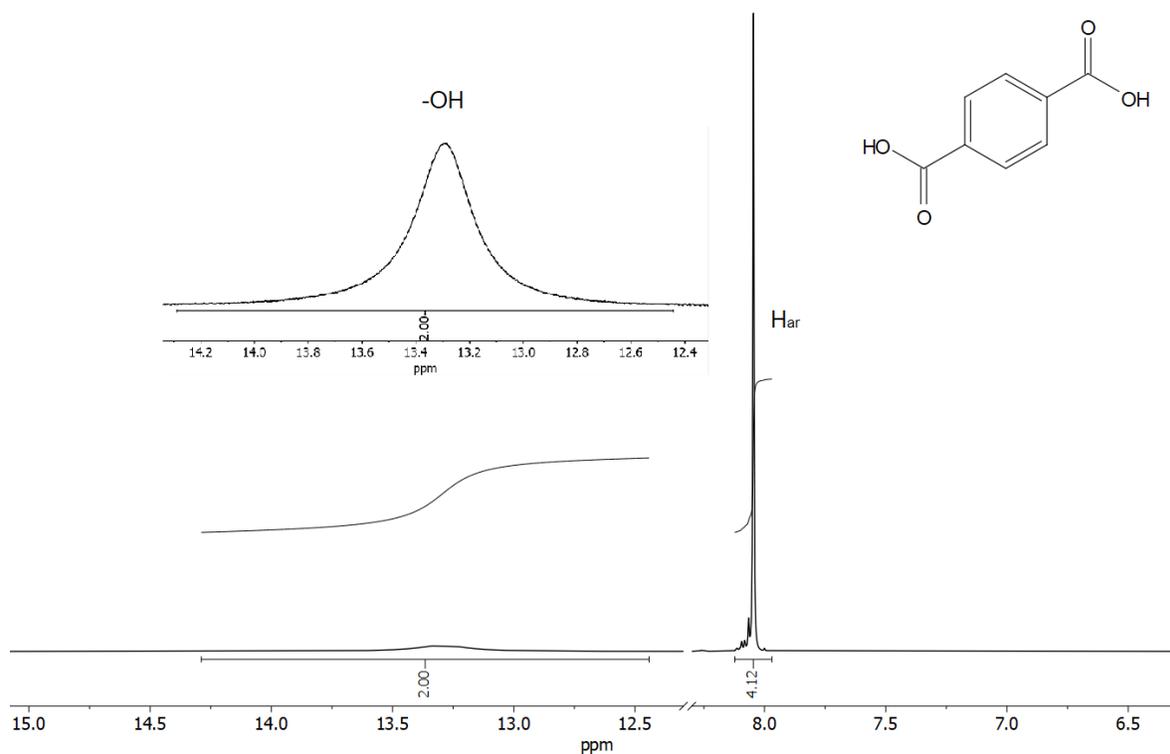


Figura 3.2. Espectro de RMN de ^1H del ácido tereftálico (TA).

La Figura 3.3 muestra el espectro de RMN de ^{13}C del TA, en éste se observa una señal en 167.16 ppm asignada al C de -COOH, una señal en 134.88 ppm asignada al C de la posición 2 (C2) y una señal en 129.87 ppm asignada a los cuatro C del anillo aromático.

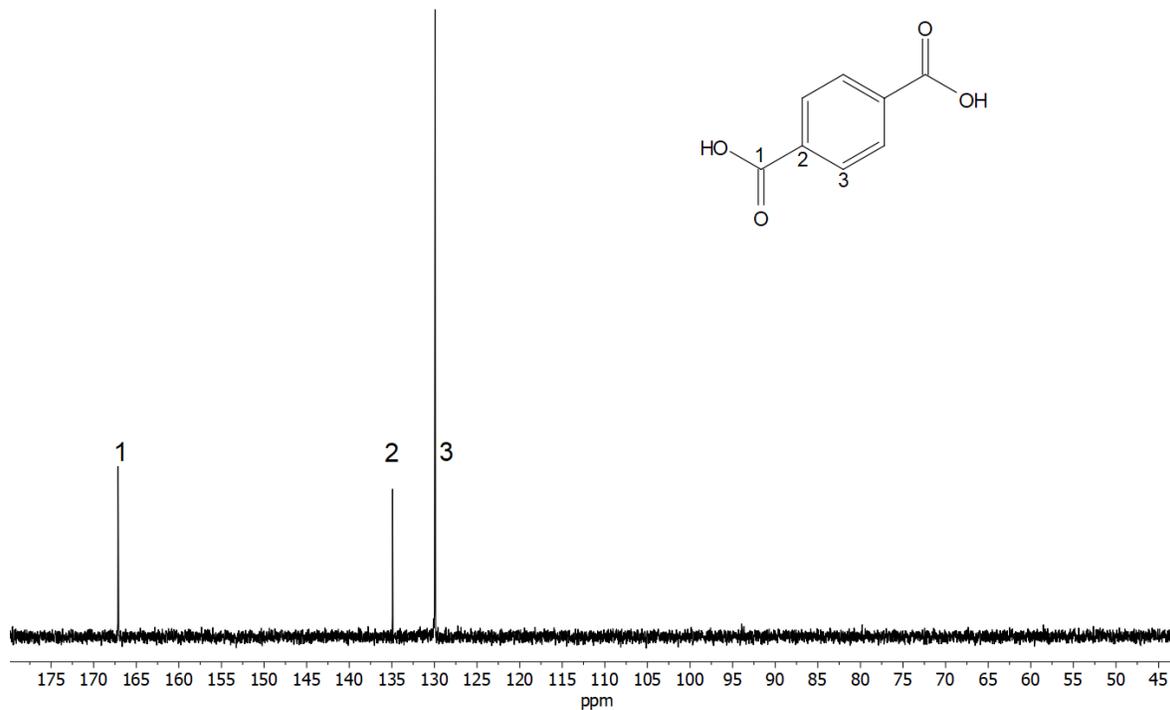


Figura 3.3. Espectro de RMN de ^{13}C del ácido tereftálico (TA).

La Figura 3.4a muestra los espectros FTIR del PET y los sólidos remanentes después de 10 y 20 min de depolimerización mediante hidrólisis asistida por microondas. Los oligómeros muestran las mismas bandas de absorción que el PET, las cuales corresponden al modo de vibración de elongación del grupo éster en $\nu\text{C}=\text{O}$ en 1716 cm^{-1} , $\nu\text{C}-\text{O}$ en 1252 cm^{-1} y $\nu_{\text{s}}, \nu_{\text{a}}\text{O}=\text{C}-\text{O}-$ en 1125 y 1100 cm^{-1} . Con el aumento en el tiempo de reacción se observa que las bandas de absorción son más finas, lo cual puede relacionarse con la disminución en el peso molecular del oligómero.

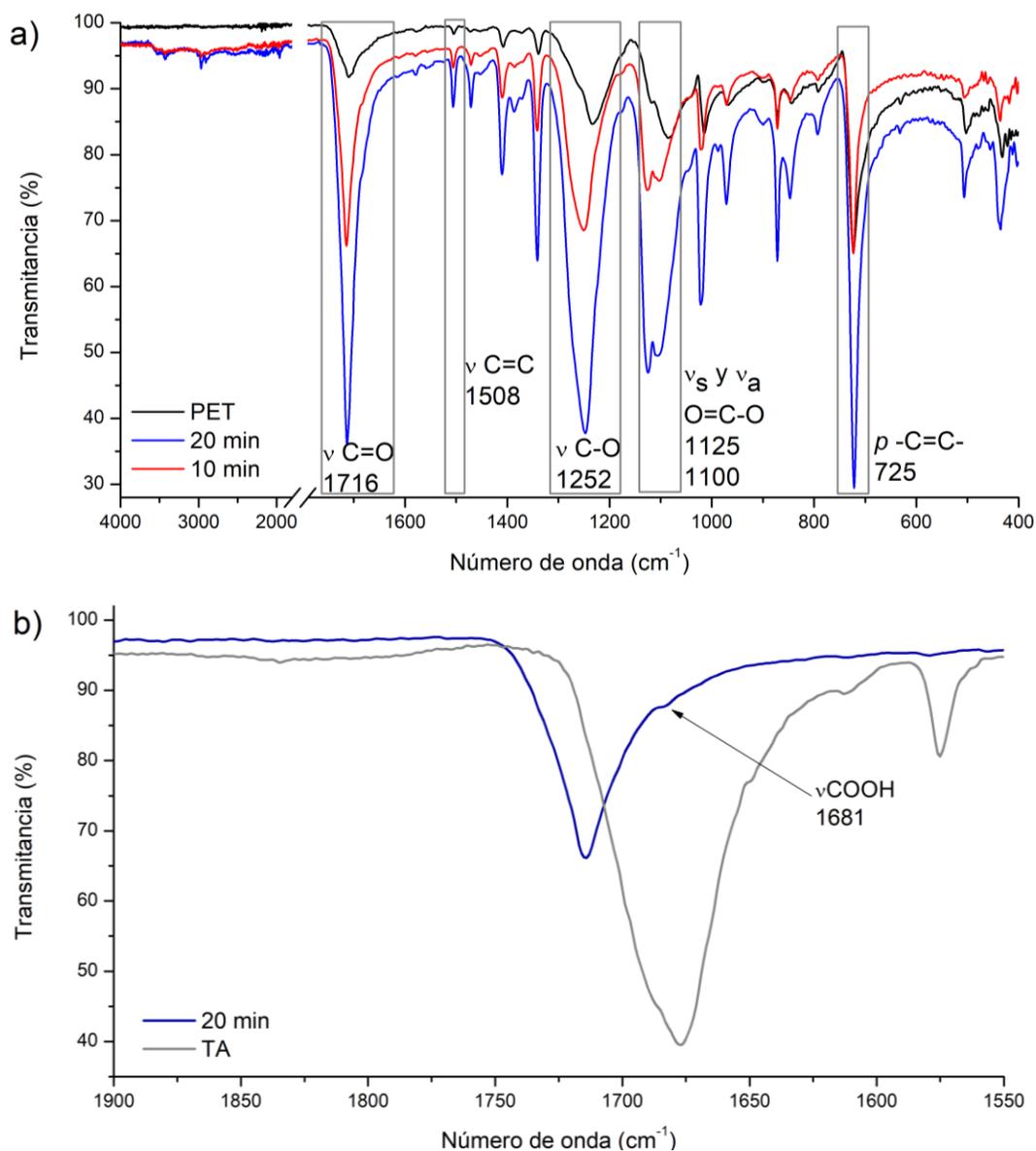


Figura 3.4. Espectros de FTIR del PET y los oligómeros aislados a 10 y 20 min de reacción de depolimerización por hidrólisis (a), ampliación de los espectros en la región de 1850 a 1550 cm^{-1} (b).

Finalmente, el sólido remanente a los 20 min de reacción de hidrólisis muestra un hombro a 1681 cm^{-1} , Figura 3.4b, asignado a carbonilo del ácido carboxílico, dando evidencia que los oligómeros con este tiempo de reacción tienen grupos terminales ácido carboxílico. Para corroborar esta afirmación, se determinó el pH de las soluciones de los sólidos aislados

a partir de la depolimerización de hidrólisis. El pH de los oligómeros obtenidos por hidrólisis a 20 min de reacción fue de 5, indicando su carácter ácido.

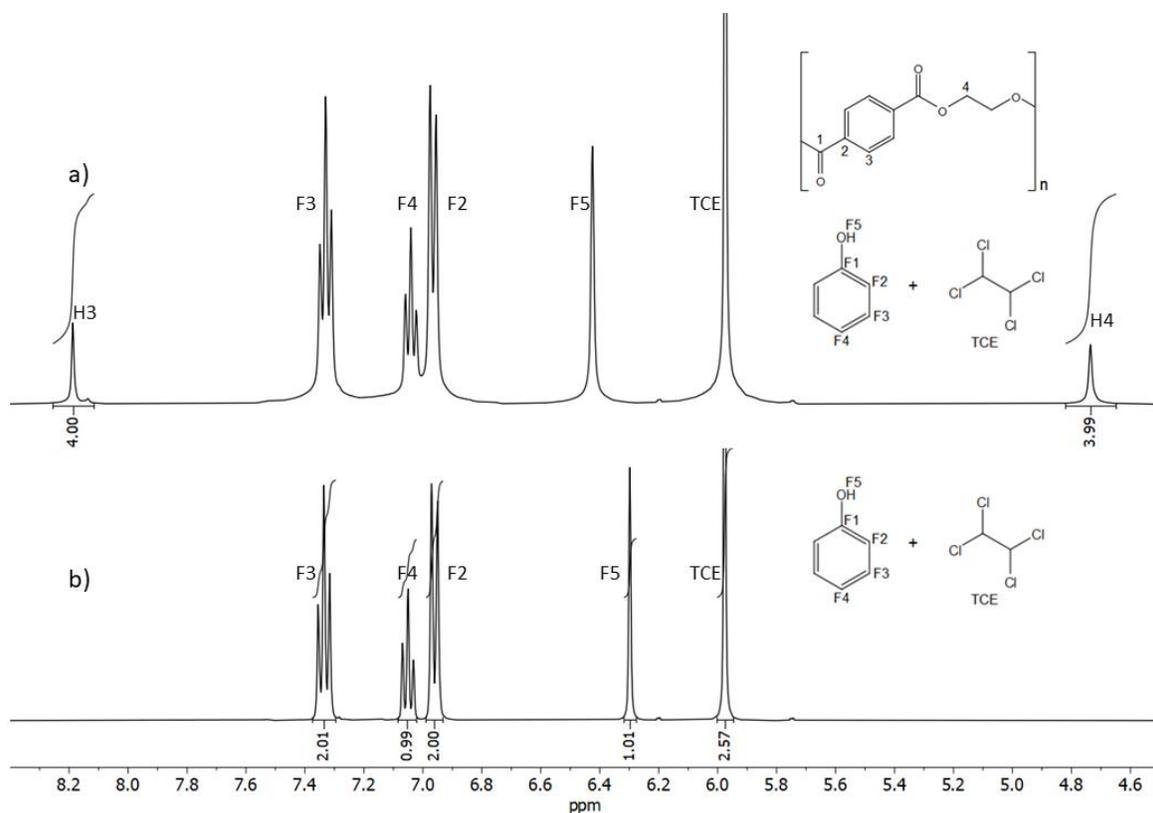


Figura 3.5. Espectros de RMN de ^1H (a) del PET post-industrial disuelto en la mezcla 40/60 F/TCE y (b) la mezcla 40/60 F/TCE.

Con la finalidad de llevar a cabo una verificación adicional de la estructura química del PET post-industrial y del sólido remanente aislado a 20 min de depolimerización mediante hidrólisis, ambas muestras fueron caracterizadas mediante RMN (como se describió en la metodología experimental).

La Figura 3.5 muestra dos espectros de RMN de ^1H , el primero (Figura 3.5a) es del PET post-industrial y el segundo (Figura 3.5b) corresponde a la mezcla F/TCE. Como se describió en la metodología experimental para obtener el espectro de la muestra de PET post-

industrial por RMN fue necesario solubilizar la mayor concentración del sólido en la menor cantidad de la mezcla F/TCE (0.4 mL) y después adicionar CDCl_3 (0.5 mL). Por lo tanto, el espectro del PET, Figura 3.5a, muestra las señales de la mezcla F/TCE, además de las señales del PET. Las señales de los protones de la unidad constitucional repetitiva del PET son; una señal simple en 8.19 ppm que integra para 4 protones aromáticos y una señal simple en 4.73 ppm que integra para los 4 protones alifáticos. En el espectro de la Figura 3.5b que corresponde a la mezcla F/TCE se observa una señal triple en 7.33 ppm correspondiente a los protones de la posición *meta* etiquetados como F3, una señal triple en 7.05 ppm correspondiente a los protones en F4, una señal doble en 6.96 ppm (F2), una señal simple correspondiente al protón del hidroxilo (F5) en 6.30 ppm y la señal simple correspondiente a los protones del TCE en 5.98 ppm. Si se comparan ambos espectros de la Figura 3.5, es notorio el cambio en el desplazamiento químico de la señal que corresponde al protón del -OH. En el espectro del PET la señal del protón del -OH aparece aproximadamente en 6.42 ppm, mientras que en el espectro solo de la mezcla F/TCE se observa en 6.30 ppm. El cambio en el desplazamiento químico de la señal del protón del -OH del fenol se debe a la formación de interacciones de tipo puente de hidrógeno con los átomos de oxígeno de los carbonilos en el oligómero. El resto de las señales de la mezcla F/TCE permanece sin cambio.

La Figura 3.6 muestra dos espectros de RMN de ^{13}C , el primero es del PET post-industrial y el segundo corresponde a la mezcla F/TCE. La Figura 3.6a muestra las señales de la mezcla F/TCE y del PET. Las señales asignadas al PET se observan en 166.41 ppm que corresponde al C en el carbonilo de éster, en 133.55 ppm asignada al C del anillo aromático y en 63.41 ppm correspondiente a los C de la cadena alifática del PET. En el espectro de la Figura 3.6b, que corresponde a la mezcla F/TCE, se observan señales en 155.19 ppm que

corresponde al C etiquetado como F1, 129.89 ppm asignada al C etiquetado como F3, 121.12 ppm correspondiente al C en la posición F4, 115.56 ppm asignada al C en F2 y 74.30 ppm que corresponde a los C del TCE.

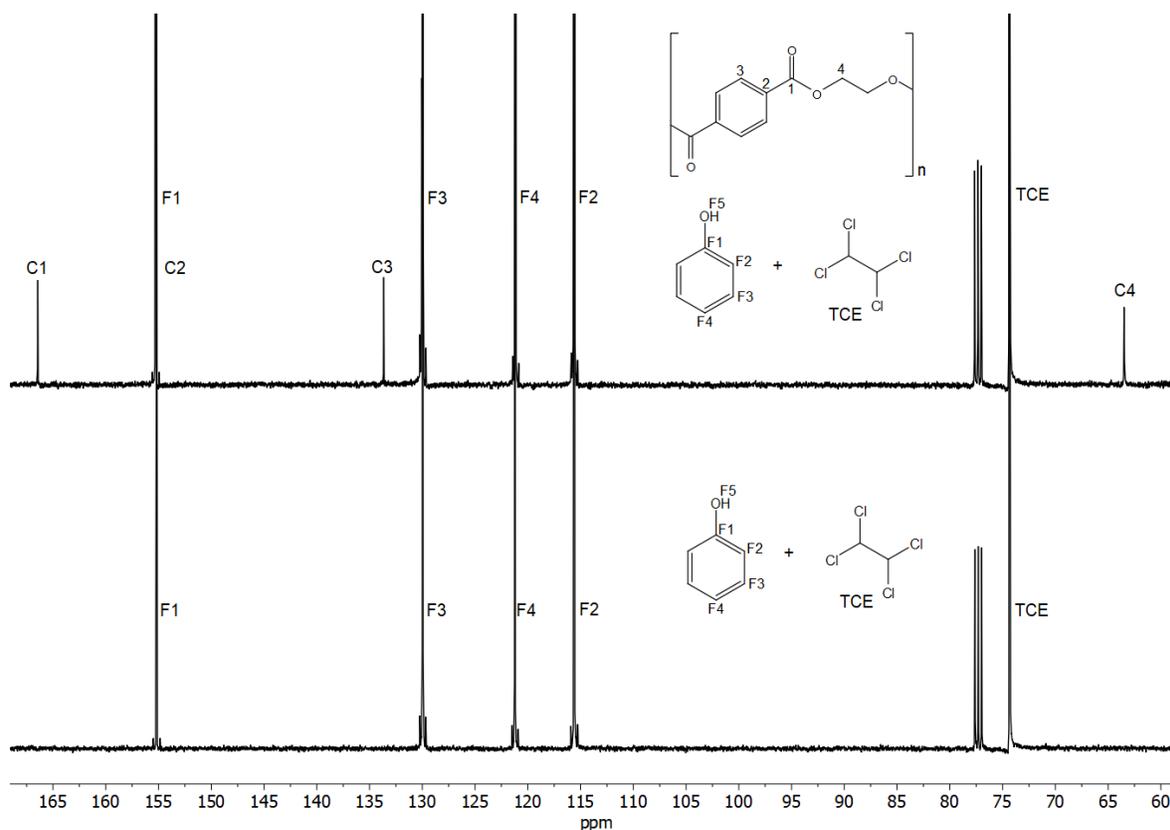


Figura 3.6. Espectros de RMN de ^{13}C (a) del PET post-industrial disuelto en la mezcla 40/60 F/TCE y (b) la mezcla 40/60 F/TCE.

La Figura 3.7 muestra dos espectros de RMN de ^1H el primero es del oligómero aislado después de 10 min de reacción de depolimerización de PET mediante hidrólisis y el segundo corresponde a la mezcla F/TCE. Como se describió en la metodología experimental para obtener el espectro del oligómero por RMN fue necesario solubilizar la mayor concentración del oligómero en la menor cantidad de la mezcla F/TCE y después adicionar CDCl_3 . Por lo tanto, el espectro del oligómero Figura 3.7a muestra las señales de la mezcla F/TCE, además de las señales del oligómero. Las señales de los protones de la unidad

constitucional repetitiva del oligómero del PET son; una señal simple en 8.19 ppm que integra para 4 protones aromáticos y una señal simple en 4.73 ppm que integra para los 4 protones alifáticos. El espectro de la Figura 3.7b que corresponde a la mezcla F/TCE se describió previamente en la Figura 3.5b. Si se comparan ambos espectros de la Figura 3.7, es notorio el cambio en la señal que corresponde al protón del -OH del fenol. En el espectro del oligómero la señal del protón del -OH aparece como una señal ancha en 6.44 ppm, mientras que en el espectro solo de la mezcla F/TCE es una señal simple en 6.30 ppm. El desplazamiento químico y el ensanchamiento de la señal del protón del -OH del fenol se debe a la formación de interacciones de tipo puente de hidrógeno con los oxígenos de los carbonilos del ácido carboxílico terminal y éster de los oligómeros. Lo cual corrobora la afirmación que el oligómero tiene grupos terminales ácido carboxílico, cuando se trata de depolimerización mediante hidrólisis. El resto de las señales de la mezcla F/TCE permanece sin cambio.

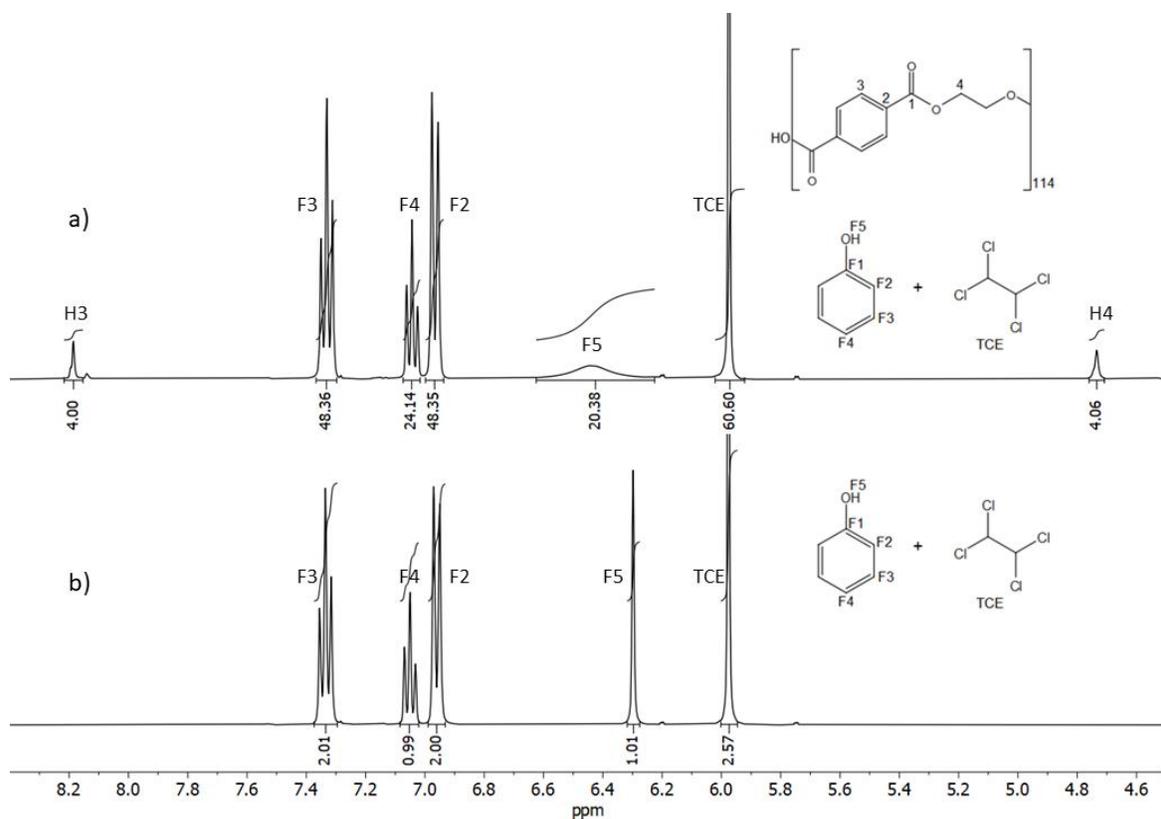


Figura 3.7. Espectros de RMN de ^1H (a) del sólido aislado a partir de la depolimerización de PET mediante hidrólisis disuelto en la mezcla 40/60 F/TCE y (b) la mezcla F/TCE.

La Figura 3.8 muestra dos espectros de RMN de ^{13}C , el primero es del oligómero aislado después de 10 min de reacción de depolimerización de PET mediante hidrólisis y el segundo corresponde a la mezcla F/TCE. La Figura 3.8a corresponde al espectro de RMN de ^{13}C del oligómero y al igual que en el espectro del ^1H también contiene las señales de la mezcla F/TCE. Las señales asignadas al oligómero se observan en 166.38 ppm que corresponde al C en el carbonilo de éster, en 133.60 ppm asignada al C en el anillo aromático y en 63.49 ppm correspondiente a los C de la cadena alifática. El espectro de la Figura 3.8b corresponde a la mezcla F/TCE, la cual ha sido descrito con anterioridad.

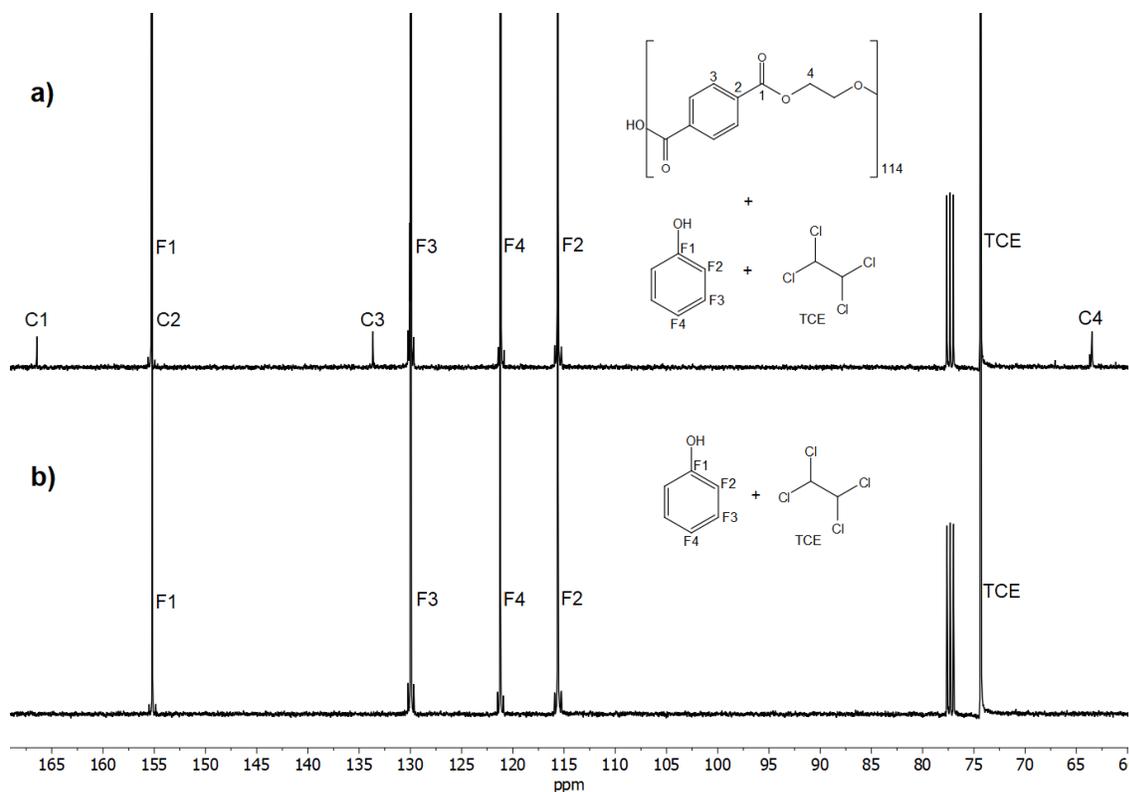


Figura 3.8. Espectros de RMN ^{13}C (a) del sólido aislado a partir de la depolimerización de PET mediante hidrólisis disuelto en la mezcla 40/60 F/TCE y (b) la mezcla F/TCE.

3.1.2. Caracterización fisicoquímica de los sólidos aislados de la depolimerización de PET mediante hidrólisis por TGA y viscosimetría

Los oligómeros también se caracterizaron mediante TGA corroborando los resultados obtenidos por RMN y FTIR. En la Figura 3.9 se muestran los termogramas del PET y los sólidos remanentes aislados después de 10 y 20 minutos de depolimerización mediante hidrólisis asistida por microondas, respectivamente. El termograma del PET postindustrial (Figura 3.9a), muestra su degradación en un solo evento térmico, que corresponde a la ruptura aleatoria de la cadena polimérica a una temperatura de 440 °C. En las diferenciales (primera derivada) de los termogramas de los oligómeros (Figuras 3.9b y 3.9c) se puede observar la degradación de las muestras en dos eventos térmicos. El primer evento térmico ocurre a los

433 °C y corresponde a la degradación de una molécula térmicamente menos estable (oligómero), mientras que el segundo evento térmico corresponde a la degradación del PET (440 °C). Los oligómeros, al tener peso molecular más bajo que el PET, también tienen una estabilidad térmica menor que la del PET. En la depolimerización mediante hidrólisis se observa la presencia de oligómeros a tiempos cortos de reacción con grupos ácidos terminales (previamente confirmado en la sección 2.4.). Además, los oligómeros aislados a 10 y 20 min tienen la misma temperatura de degradación. Lo anterior puede explicarse debido a la formación de numerosos puentes de hidrógeno entre los grupos ácido carboxílico de manera intermolecular o intramolecular.

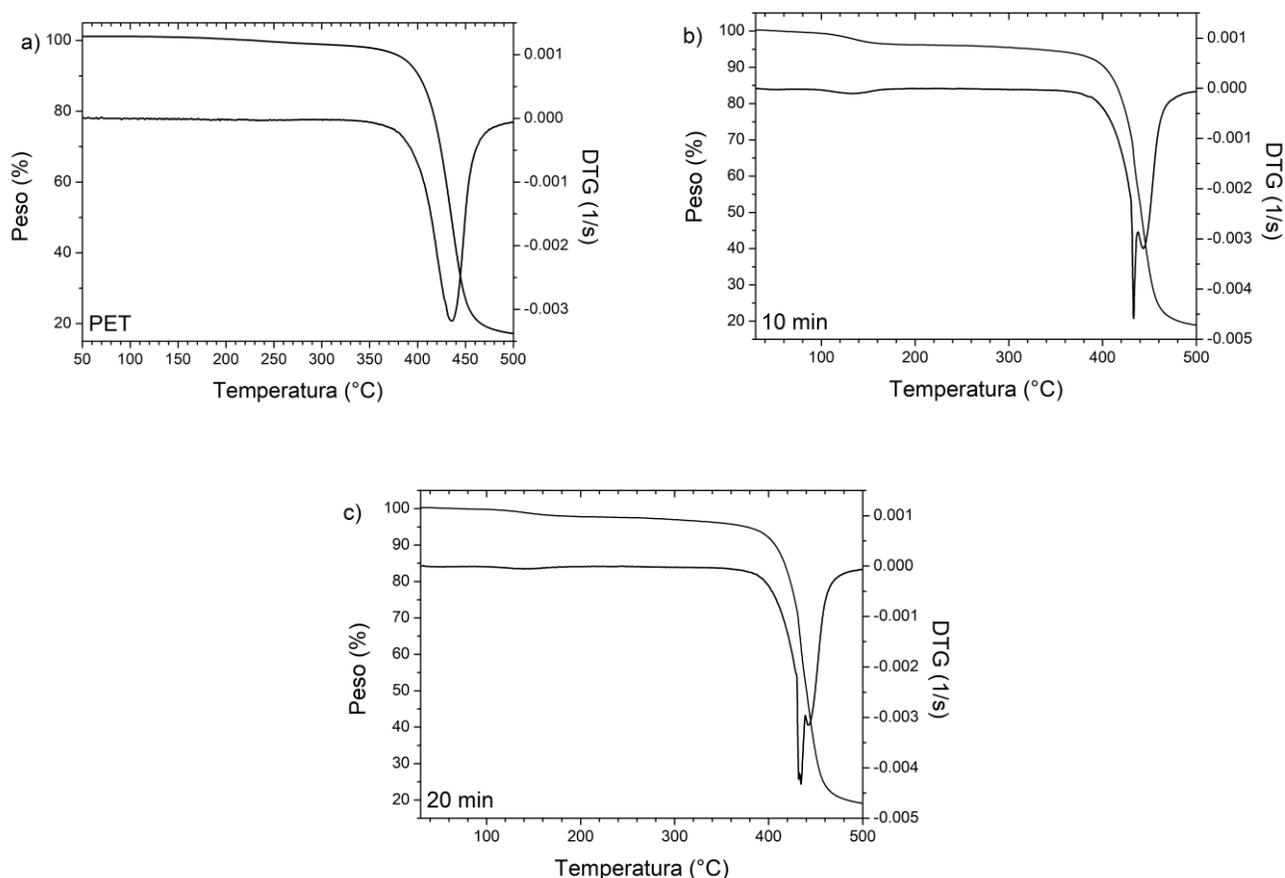


Figura 3.9. TGA del PET (a) y los sólidos remanentes a 10 min (b) y 20 min (c) de tiempo de reacción de depolimerización mediante hidrólisis.

En la Tabla 3.2 muestra los tiempos de elución y cálculo de las diferentes viscosidades para determinar el peso molecular promedio viscosimétrico de los oligómeros aislados después de 10 y 20 min de depolimerización mediante hidrólisis. La Figura 3.10 muestra la determinación de la viscosidad intrínseca de los oligómeros, así como del PET. Está reportado [74] que la viscosidad intrínseca del PET oscila entre 0.7 y 0.8. Para el PET post-industrial utilizado en el presente trabajo se obtuvo una viscosidad intrínseca de 0.83 y para los oligómeros a los 10 y 20 min de reacción una viscosidad menor a la del PET de 0.42 y 0.25, respectivamente. Como es de esperarse, a mayor tiempo de reacción menor viscosidad intrínseca del oligómero aislado.

Tabla 3.2. Cálculo de los valores de la viscosidad del PET y los sólidos remanentes a diferentes tiempos de reacción de depolimerización mediante hidrólisis asistida por microondas.

		Concentración (g/dL)							
		0	0.2041	0.3175	0.7143	0.7692	0.8333	0.9091	1
PET									
Tiempo de elución (s)		37.92	45.33	48.99	66.19	68.91	72.17	75.83	80.55
η_r		---	1.1955	1.2921	1.7456	1.8173	1.9034	2.0001	2.1244
$\ln \eta_r/C$		---	1.7678	1.4037	0.8936	0.8597	0.8259	0.7885	0.7535
η_{sp}		---	0.1955	0.2921	0.7456	0.8173	0.9034	1.0001	1.1244
η_{sp}/C		---	0.9579	0.9202	1.0438	1.0625	1.0840	1.1001	1.1244
10 min									
Tiempo de elución (s)		37.92	41.02	41.98	44.57	45.24	45.80	46.33	46.97
η_r		---	1.0818	1.1071	1.1754	1.1932	1.2078	1.2220	1.2388
$\ln \eta_r/C$		---	0.3861	0.3212	0.2267	0.2301	0.2270	0.2210	0.2146
η_{sp}		---	0.0818	0.1071	0.1754	0.1932	0.2078	0.2220	0.2388
η_{sp}/C		---	0.4017	0.3381	0.2460	0.2516	0.2499	0.2447	0.2393
20 min									
Tiempo de elución (s)		37.92	---	40.57	42.51	43.13	43.35	43.79	44.57
η_r		---	---	1.0700	1.1211	1.1376	1.1434	1.1549	1.1755
$\ln \eta_r/C$		---	---	0.2148	0.1611	0.1687	0.1620	0.1596	0.1628
η_{sp}		---	---	0.0700	0.1211	0.1376	0.1434	0.1549	0.1755
η_{sp}/C		---	---	0.2222	0.1707	0.1801	0.1733	0.1716	0.1767

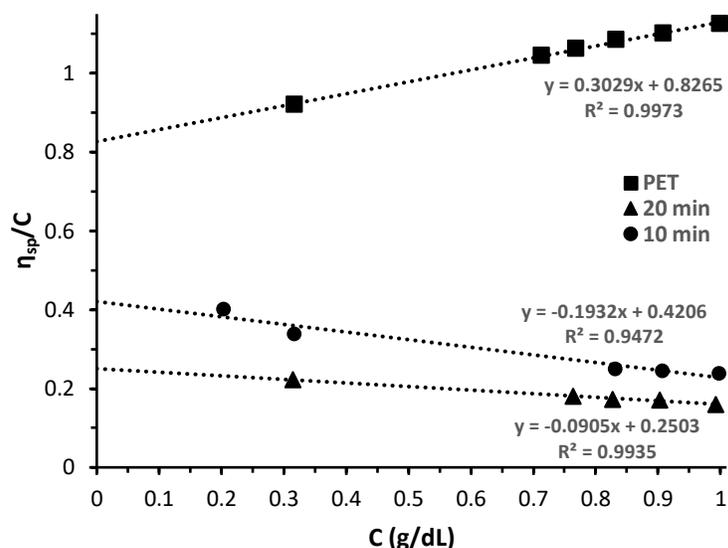


Figura 3.10. Viscosidad intrínseca del PET y los sólidos remanentes aislados después de 10 y 20 min de reacción de depolimerización mediante hidrólisis asistida por microondas.

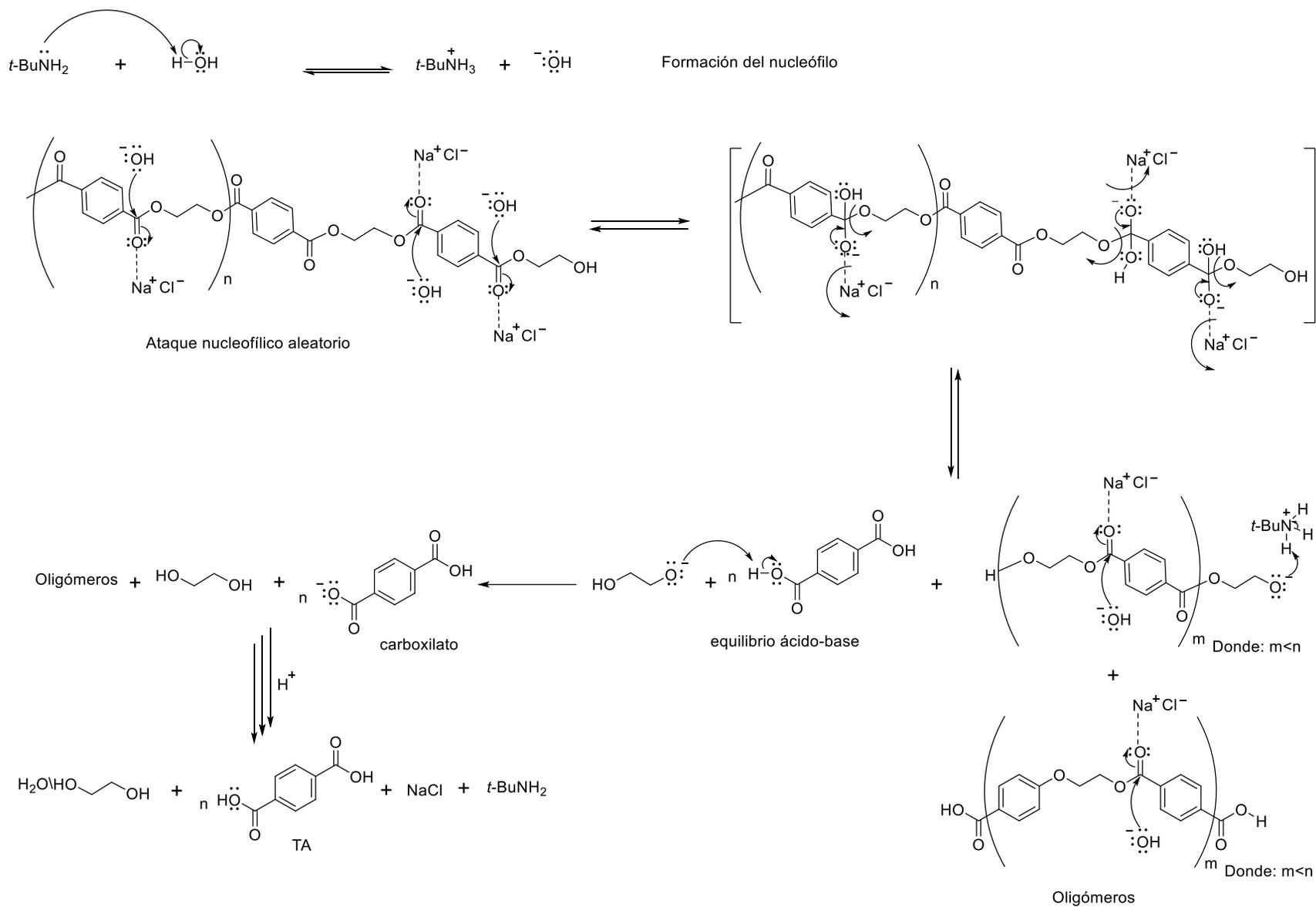
En la Tabla 3.3 se muestran los valores de $[\eta]$, pesos moleculares promedio, índice de polidispersidad y grado de polimerización del PET y de los oligómeros. Los valores del peso molecular promedio y del grado de polimerización de los sólidos remanentes siguen la misma tendencia que los valores de la viscosidad, es decir, disminuyen a medida que aumenta el tiempo de reacción.

Tabla 3.3. Peso molecular promedio del PET y de los sólidos remanentes a 10 y 20 min de reacción de depolimerización mediante hidrólisis.

Muestra	$[\eta]$ (dL/g)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	I	DP
PET (post-industrial)	0.83	38,416	59,565	1.55	309
10 min	0.42	15,227	22,057	1.45	114
20 min	0.25	7,467	10,263	1.37	53

Finalmente, basándose en las evidencias mostradas en esta sección fue posible plantear el mecanismo de reacción para la depolimerización mediante hidrólisis con EG

utilizando el sistema catalítico $t\text{-BuNH}_2/\text{NaCl}$, Esquema 3.1. El mecanismo de la reacción de hidrólisis comienza con el equilibrio químico entre la $t\text{-BuNH}_2$ y el agua, lo que da lugar a la formación del nucleófilo. Posteriormente, el nucleófilo ataca al carbonilo del grupo éster para formar oligómeros con grupos terminales ácido carboxílico, oligómeros con grupos terminales hidroxilo y TA. En este mecanismo, al igual que en la depolimerización mediante glicólisis, el Na^+ del ácido de Lewis favorece la estabilización de la carga parcial positiva sobre el átomo de carbono del carbonilo para iniciar el ataque nucleofílico. El ataque nucleofílico continúa sobre los oligómeros hasta que sólo se obtiene el carboxilato del TA.



Esquema 3.1. Mecanismo de reacción de depolimerización de PET mediante hidrólisis utilizando el sistema catalítico $t\text{-BuNH}_2/\text{NaCl}$.

3.2. Depolimerización de PET mediante glicólisis

3.2.1. Etilenglicol

Los resultados obtenidos de depolimerizar PET mediante glicólisis empleando EG en condiciones de reflujo (experimentos 1) e irradiación con microondas (experimentos 2-5) se muestran en la Tabla 3.4. Utilizando el sistema catalítico 1 eq. *t*-BuNH₂/0.1 eq. LiBr (experimento 1), se obtuvo un rendimiento cuantitativo en 2.5 horas. Cabe mencionar el corto tiempo de reacción utilizando bajas concentraciones del sistema catalítico.

Tabla 3.4. Depolimerización de PET mediante glicólisis empleando EG.

Experimento	PET:E G	T (°C)	P (atm)	t (min)	Sistema catalítico	Rendimiento
1	1:10	197	1	150	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)	Cuantitativo
2	1:10	210*	0.2	15	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)	Cuantitativo
3	1:10	210 *	0.2	10	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.24mL/0.34g)	Cuantitativo
4	1:10	210 *	2.1	30	<i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.023g)	Cuantitativo
5	1:10	210 *	2.1	15	<i>t</i> -BuNH ₂ /NaCl (3/1 eq.) (1.24 mL/0.23g)	Cuantitativo

* Depolimerización por hidrólisis utilizando radiación de microondas.

Para las reacciones de glicólisis usando irradiación con microondas (Tabla 3.4, experimentos 2-5) se obtuvieron rendimientos cuantitativos para todos los experimentos. El tiempo de reacción es significativamente menor comparado con la depolimerización empleando calentamiento convencional. El menor tiempo de reacción se observa en el experimento 3, utilizando el sistema catalítico 3 eq. *t*-BuNH₂/1 eq. LiBr, la reacción procedió

con rendimiento cuantitativo después de 10 min. También, se llevó a cabo la reacción empleando sistema catalítico con *t*-BuNH₂/NaCl y la reacción más eficiente procedió con un tiempo de reacción de 15 min utilizando 3 eq. *t*-BuNH₂/1 eq. NaCl y rendimiento cuantitativo.

El mejor sistema catalítico utilizado en glicólisis usando EG es 3 eq. *t*-BuNH₂/1 eq. LiBr para la depolimerización de PET. Sin embargo, cabe resaltar la eficiencia del sistema catalítico 1 eq. *t*-BuNH₂/0.1 eq. LiBr, reportado en el experimento 2, ya que utiliza 66% menos *t*-BuNH₂ y 90% menos LiBr que el sistema catalítico que obtuvo el menor tiempo de reacción (experimento 3), y la reacción procedió con rendimiento cuantitativo después de 15 min, es decir, el tiempo de reacción solamente presentó un incremento de 5 minutos. El mejor catalizador de la reacción de glicólisis es el LiBr, lo cual puede deberse a su completa disociación en el medio de reacción. Como únicos productos se obtuvieron tereftalato de bis(2-hidroxietano) (BHET) y EG, por lo tanto, no fue necesario llevar a cabo procesos de purificación.

3.2.1.1 Caracterización de los productos de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando EG por FTIR y RMN

La Figura 3.11 muestra los espectros FTIR de PET y BHET. Cuando se comparan ambos espectros es claro observar en el BHET bandas de absorción del grupo hidroxilo debidas al modo de vibración de alargamiento ν O-H en 3437 cm⁻¹ y ν C-OH en 1068 cm⁻¹, las cuales no están presentes en el espectro FTIR del PET. Adicionalmente, se observan las demás bandas de absorción características del BHET reportadas [75], que corresponden al grupo éster ν C=O en 1715 cm⁻¹, ν C-O en 1271 y 1250 cm⁻¹ y ν_s, ν_a O=C-O- en 1132 y 1111 cm⁻¹, respectivamente. Las bandas de absorción debidas a la presencia del anillo aromático se

encontraron en 1504 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{C}$ y en 723 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{C}$ de la sustitución *para* en el anillo aromático.

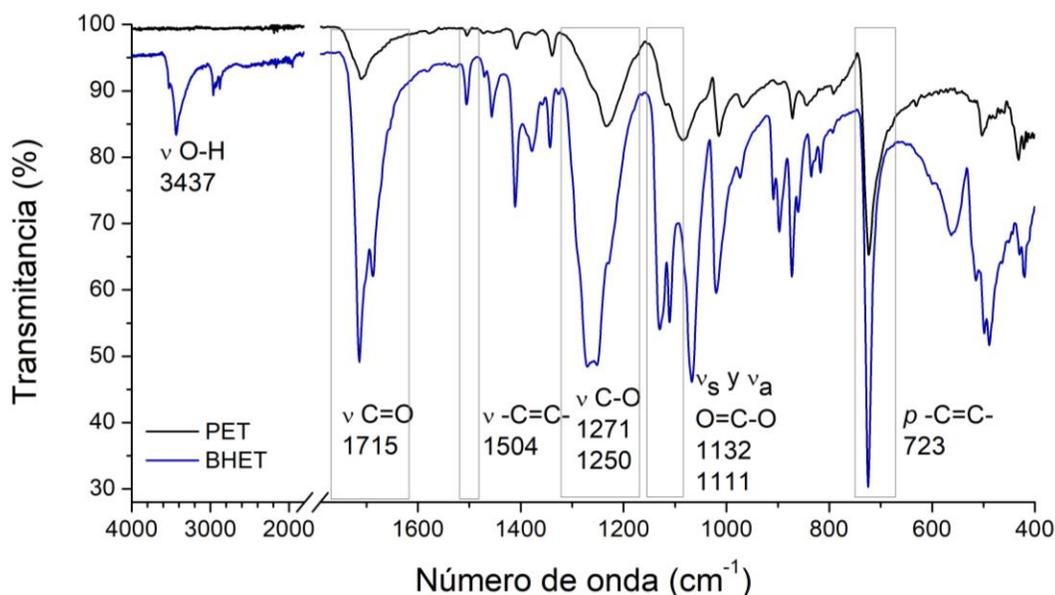


Figura 3.11. Espectros de FTIR del PET y BHET.

En el espectro de RMN de ^1H para el BHET (Figura 3.12) se observan cuatro señales, lo que es congruente con la estructura y simetría de la molécula. La señal simple en 8.13 ppm integra para 4 protones y corresponde a los protones aromáticos, la señal triple en 4.96 ppm , con un valor de $J=5.70\text{ Hz}$, integra para 2 protones y fue asignada a los grupos terminales -OH, la señal triple en 4.33 ppm , con una constante $J = 4.63\text{ Hz}$, integra para 4 protones y fue asignada a los protones etiquetados como *H1* y la señal cuádruple en 3.73 ppm , con un valor de $J = 4.67\text{ Hz}$, fue asignada a los protones de la posición *H2*. El valor de las integrales coincide con el número de protones esperados en cada señal.

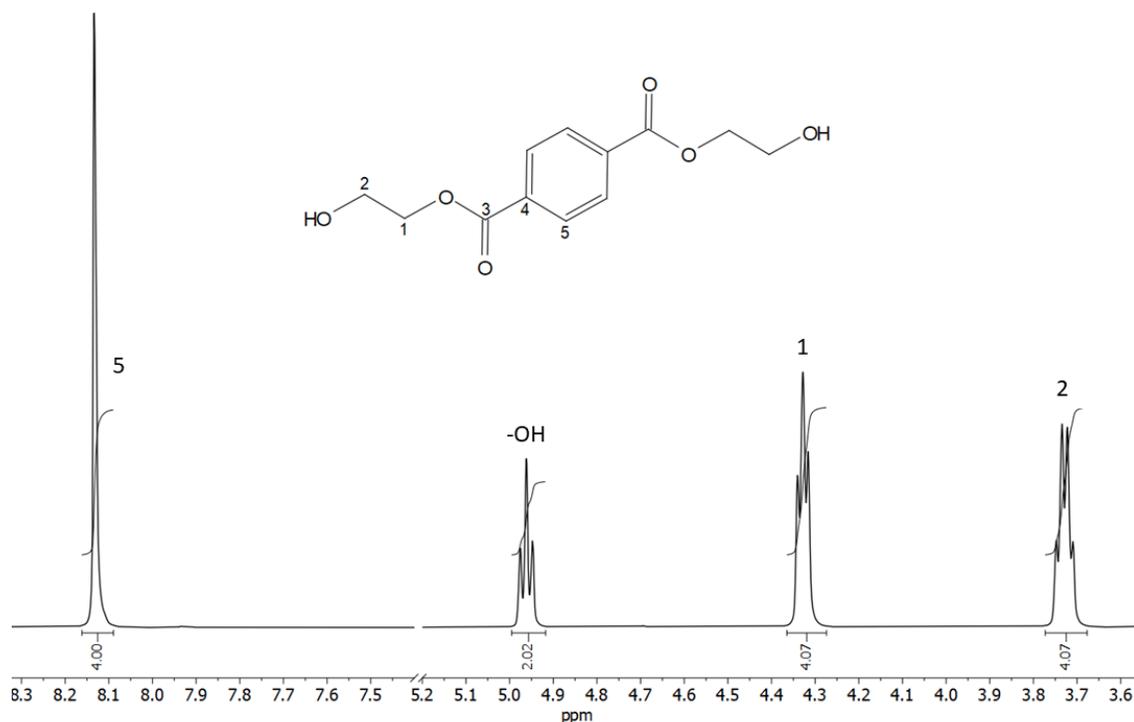


Figura 3.12. Espectro de RMN de ¹H del BHET.

La Figura 3.13 muestra el espectro de RMN de ¹³C del BHET, en éste se observa una señal en 165.76 ppm asignada al carbono de carbonilo (C3), una señal en 134.13 ppm asignada al carbono de la posición 4 (C4), una señal en 128.89 ppm que corresponde a los carbonos del anillo aromático (C5), una señal en 66.61 ppm asignada al carbono 1 (C1) y una señal en 59.34 ppm que corresponde al carbono de la posición 2 (C2).

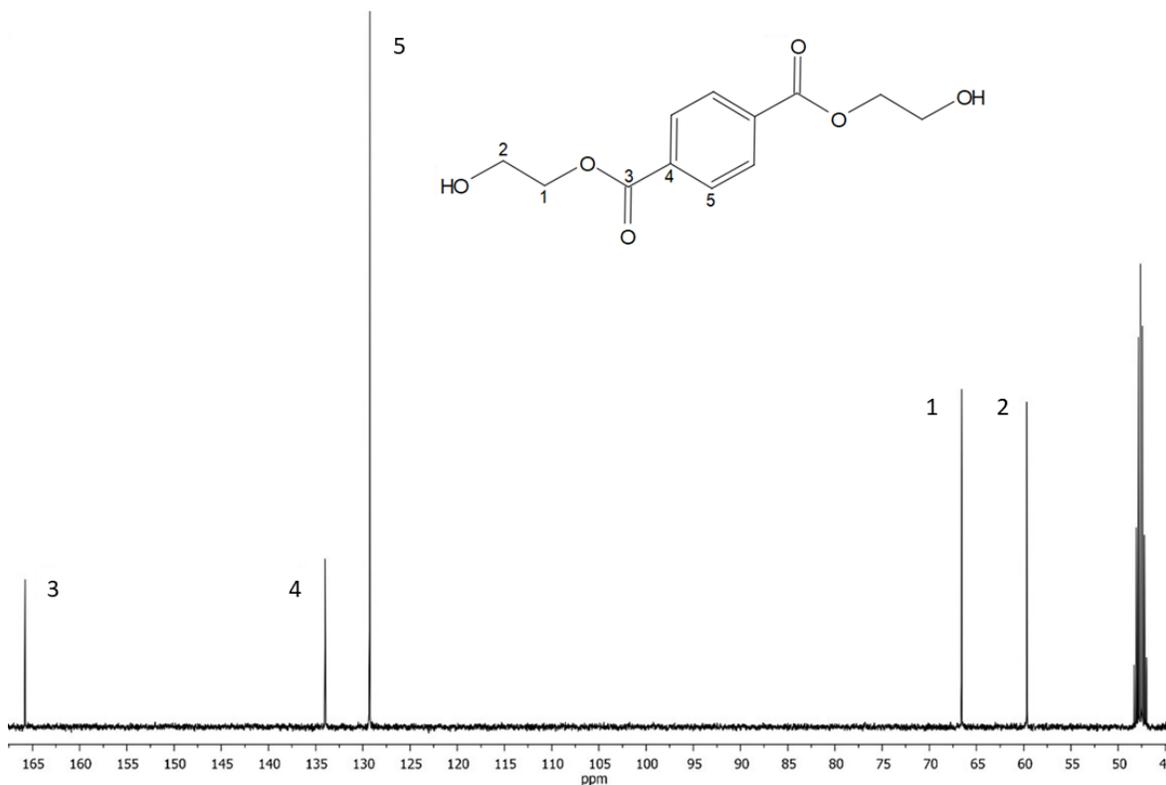


Figura 3.13. Espectro de RMN de ¹³C del BHET.

La Figura 3.14 muestra los espectros FTIR del PET y los sólidos remanentes después de 50 y 120 min de depolimerización mediante glicólisis con calentamiento convencional. Los oligómeros muestran las mismas bandas de absorción que el PET, las cuales corresponden al modo de vibración de elongación del grupo éster en $\nu_{C=O}$ en 1716 cm^{-1} , ν_{C-O} en 1252 cm^{-1} y $\nu_s, \nu_a O=C-O-$ en 1125 y 1100 cm^{-1} y a la presencia del anillo aromático en 1508 cm^{-1} $\nu_{C=C}$ y en 725 cm^{-1} $\nu_{C=C}$ de la sustitución *para* en el anillo aromático. Con el aumento en el tiempo de reacción se observa que las bandas de absorción son más finas, lo cual puede relacionarse con la disminución en el peso molecular del oligómero. El pH de los oligómeros obtenidos por glicólisis a 50 min de reacción fue de 7, indicando su carácter neutro.

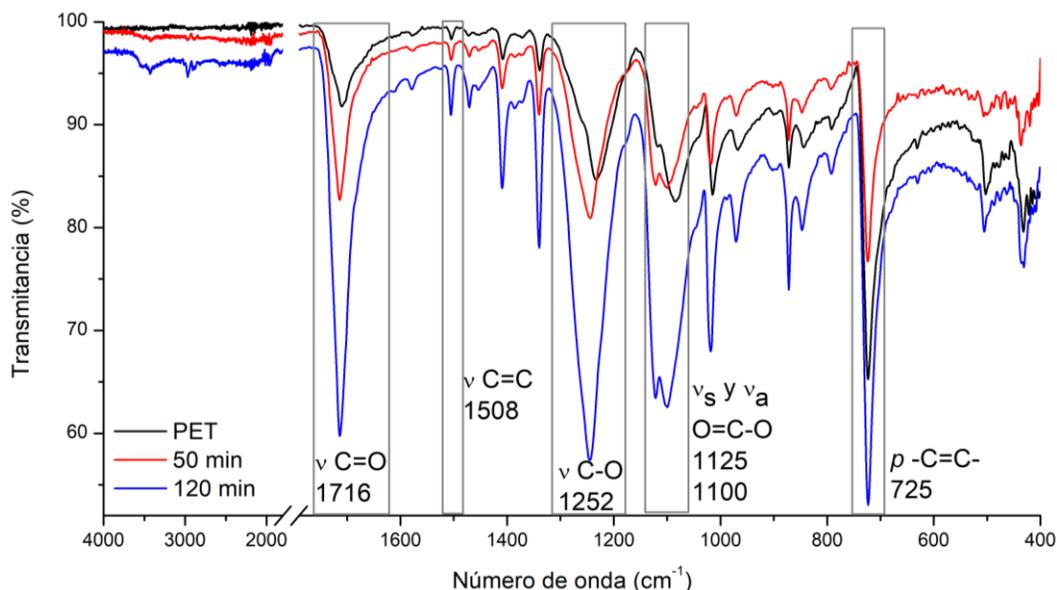


Figura 3.14. Espectros de FTIR del PET y los oligómeros aislados a 50 y 120 min de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis con calentamiento convencional.

La Figura 3.15 muestra el espectro de RMN de ^1H del oligómero aislado después de 50 min de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis. Como se describió en la metodología experimental para obtener el espectro del oligómero por RMN fue necesario solubilizar la mayor concentración del oligómero en la menor cantidad de la mezcla F/TCE (0.4 mL) y después adicionar CDCl_3 (0.5 mL). Por lo tanto, el espectro del oligómero presenta también las señales de la mezcla F/TCE, que ya han sido descritas anteriormente. Las señales de los protones de la unidad constitucional repetitiva del oligómero del PET son; una señal simple en 8.18 ppm que integra para 4 protones aromáticos y una señal simple en 4.73 ppm que integra para los 4 protones alifáticos. La señal en 6.45 ppm que corresponde al protón del -OH del fenol presenta un desplazamiento a frecuencias mayores con respecto a la señal que se observa cuando sólo se tiene la mezcla F/TCE. Esta diferencia en el desplazamiento químico de la señal puede deberse a la formación de interacciones de tipo puente de

hidrógeno con los carbonilos del oligómero. El resto de las señales de la mezcla F/TCE permanece sin cambio.

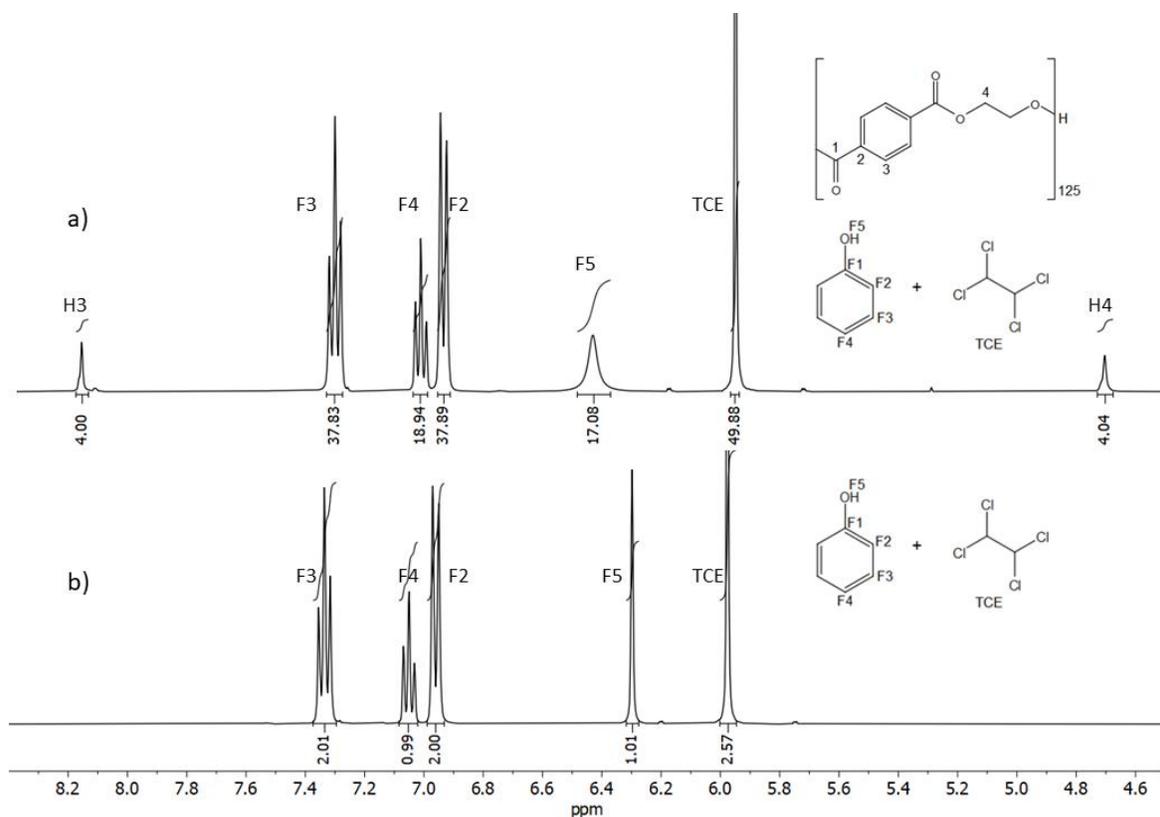


Figura 3.15. Espectros de RMN de ^1H (a) del sólido aislado a partir de la depolimerización de PET mediante glicólisis disuelto en la mezcla 40/60 F/TCE y (b) la mezcla F/TCE.

La Figura 3.16a muestra el espectro de RMN de ^{13}C del oligómero aislado después de 50 min de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis y al igual que en el espectro del ^1H también contiene las señales de la mezcla F/TCE (Figura 3.16b). Las señales asignadas al oligómero se observan en 166.37 ppm que corresponde al C en el carbonilo de éster, en 133.62 ppm asignada al C en el anillo aromático y en 63.45 ppm correspondiente a los C de la cadena alifática. Las señales correspondientes a la mezcla F/TCE (Figura 3.16b) no muestran diferencias.

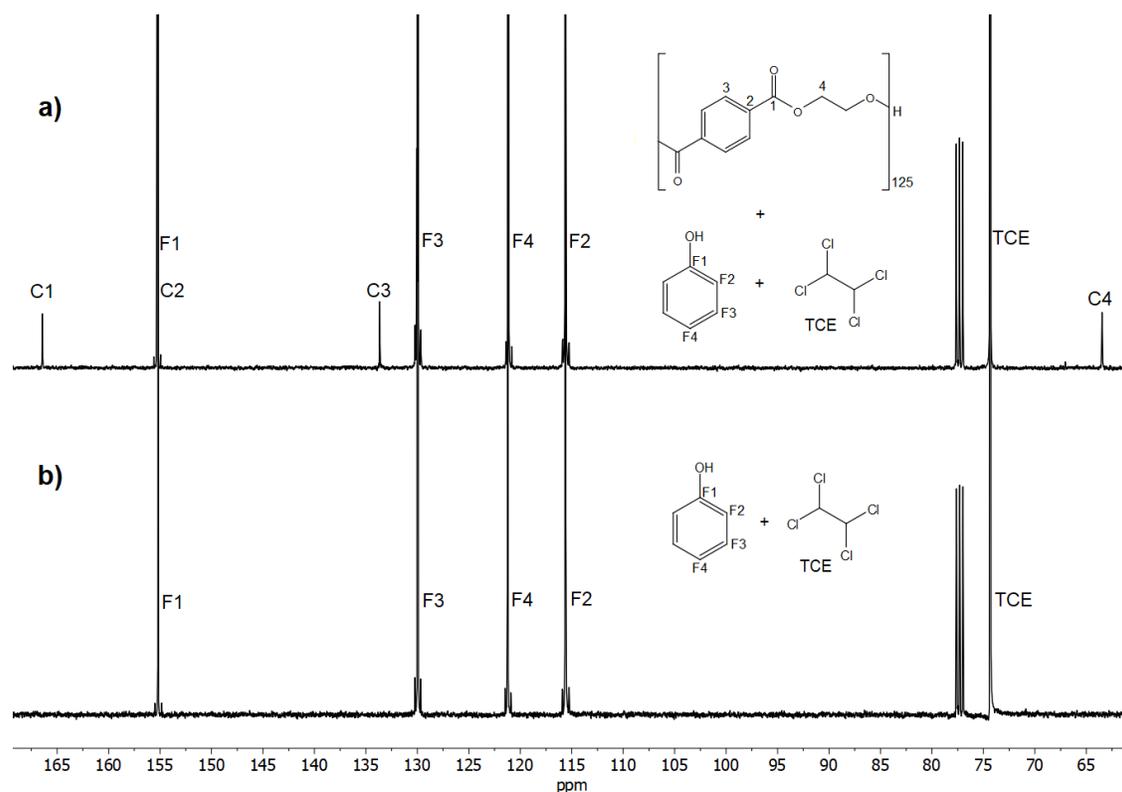


Figura 3.16. Espectros de RMN ^{13}C (a) del sólido aislado a partir de la depolimerización de PET mediante glicólisis disuelto en la mezcla 40/60 F/TCE y (b) la mezcla F/TCE.

3.2.1.2 Caracterización fisicoquímica de los sólidos aislados de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando EG por TGA y viscosimetría

Los oligómeros también se caracterizaron mediante TGA corroborando los resultados obtenidos por RMN y FTIR. En la Figura 3.17a y 3.17b se muestran los termogramas de los sólidos remanentes aislados después de 50 y 120 minutos de depolimerización de PET mediante glicólisis con calentamiento convencional empleando EG, respectivamente. En las diferenciales (primera derivada) de los termogramas de los oligómeros (Figuras 3.17a y 3.17b) se puede observar la degradación de las muestras en dos eventos térmicos. El

oligómero aislado a 50 min (Figura 3.17a) presenta eventos térmicos a 430 y 440 °C, mientras que en el oligómero aislado a 120 min se observan en 424 y 440 °C. El primer evento térmico corresponde a la degradación de una molécula térmicamente menos estable (oligómero), mientras que el segundo evento térmico corresponde a la degradación del PET (440 °C). Los oligómeros, al tener peso molecular más bajo que el PET, tienen una estabilidad térmica menor. El oligómero aislado a 120 min tiene menor estabilidad térmica, lo cual se corresponde con la disminución en el peso molecular promedio debido al aumento en el tiempo de reacción.

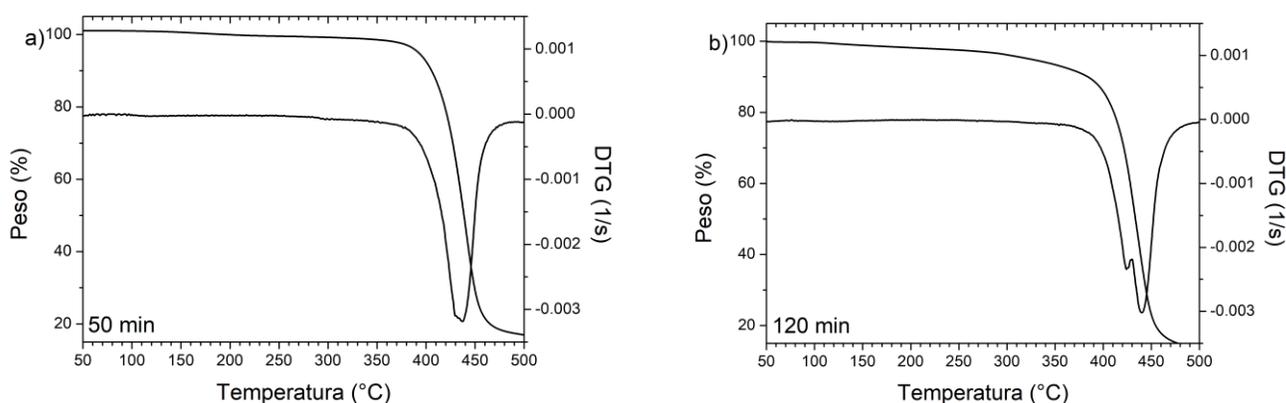


Figura 3.17. TGA de los sólidos remanentes a 50 (a) y 120 min (b) de depolimerización de PET mediante glicólisis con calentamiento convencional empleando EG.

La Tabla 3.5 muestra los tiempos de elución y el cálculo de las diferentes viscosidades para determinar el peso molecular promedio viscosimétrico de los oligómeros aislados después de 50 y 120 min de depolimerización mediante glicólisis con calentamiento convencional empleando EG. La Figura 3.18 muestra la determinación de la viscosidad intrínseca de los oligómeros, así como del PET. Está reportado [74] que la viscosidad intrínseca del PET oscila entre 0.7 y 0.8. Para el PET post-industrial utilizado en el presente trabajo se obtuvo una viscosidad intrínseca de 0.83 y para los oligómeros a los 50 y 120 min

de reacción una viscosidad menor a la del PET de 0.44 y 0.41, respectivamente. Como es de esperarse, a mayor tiempo de reacción menor viscosidad intrínseca del oligómero aislado. Sin embargo, a pesar de que la diferencia en los tiempos de reacción es considerable (70 min), la diferencia en los valores de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ es pequeña (0.44 y 0.41), lo anterior corrobora que la ruptura se lleva a cabo aleatoriamente durante todo el tiempo de reacción.

Tabla 3.5. Cálculo de los valores de la viscosidad del PET y los sólidos remanentes a 50 y 120 min de depolimerización mediante glicólisis con calentamiento convencional empleando EG.

		Concentración (g/dL)							
		0	0.2041	0.3175	0.7143	0.7692	0.8333	0.9091	1
PET									
	Tiempo de elución (s)	37.92	45.33	48.99	66.19	68.91	72.17	75.83	80.55
	η_r	---	1.1955	1.2921	1.7456	1.8173	1.9034	2.0001	2.1244
	$\ln \eta_r/C$	---	1.7678	1.4037	0.8936	0.8597	0.8259	0.7885	0.7535
	η_{sp}	---	0.1955	0.2921	0.7456	0.8173	0.9034	1.0001	1.1244
	η_{sp}/C	---	0.9579	0.9202	1.0438	1.0625	1.0840	1.1001	1.1244
50 min									
	Tiempo de elución (s)	37.92	41.82	44.08	56.84	58.53	60.61	62.89	66.42
	η_r	---	1.1029	1.1627	1.4991	1.5437	1.5985	1.6588	1.7519
	$\ln \eta_r/C$	---	1.6871	1.2981	0.7413	0.6965	0.6514	0.6014	0.5607
	η_{sp}	---	0.1029	0.1627	0.4991	0.5437	0.5985	0.6588	0.7519
	η_{sp}/C	---	0.5040	0.5124	0.6987	0.7068	0.7182	0.7246	0.7519
120 min									
	Tiempo de elución (s)	37.92	41.07	43.40	51.69	53.03	54.63	56.53	58.82
	η_r	---	1.0831	1.1447	1.3633	1.3986	1.4409	1.4909	1.5512
	$\ln \eta_r/C$	---	1.6691	1.2826	0.6464	0.5978	0.5476	0.4947	0.4390
	η_{sp}	---	0.0831	0.1447	0.3633	0.3986	0.4409	0.4909	0.5512
	η_{sp}/C	---	0.4073	0.4559	0.5086	0.5181	0.5290	0.5400	0.5512

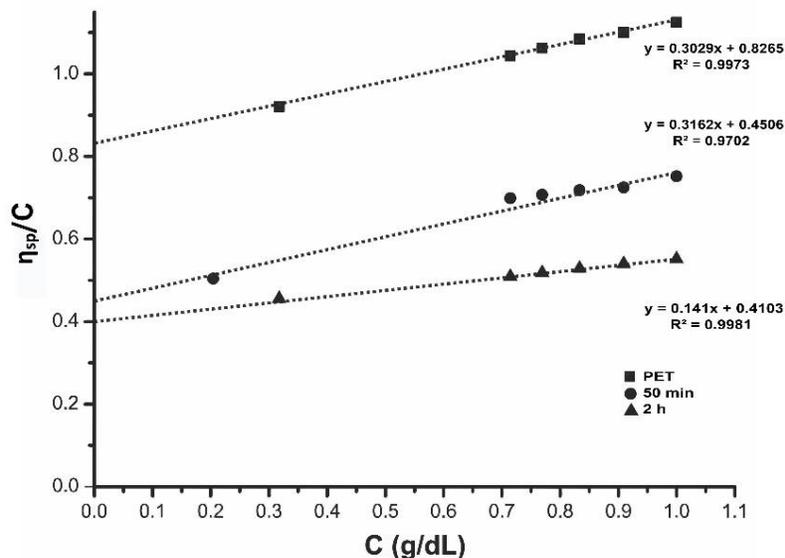


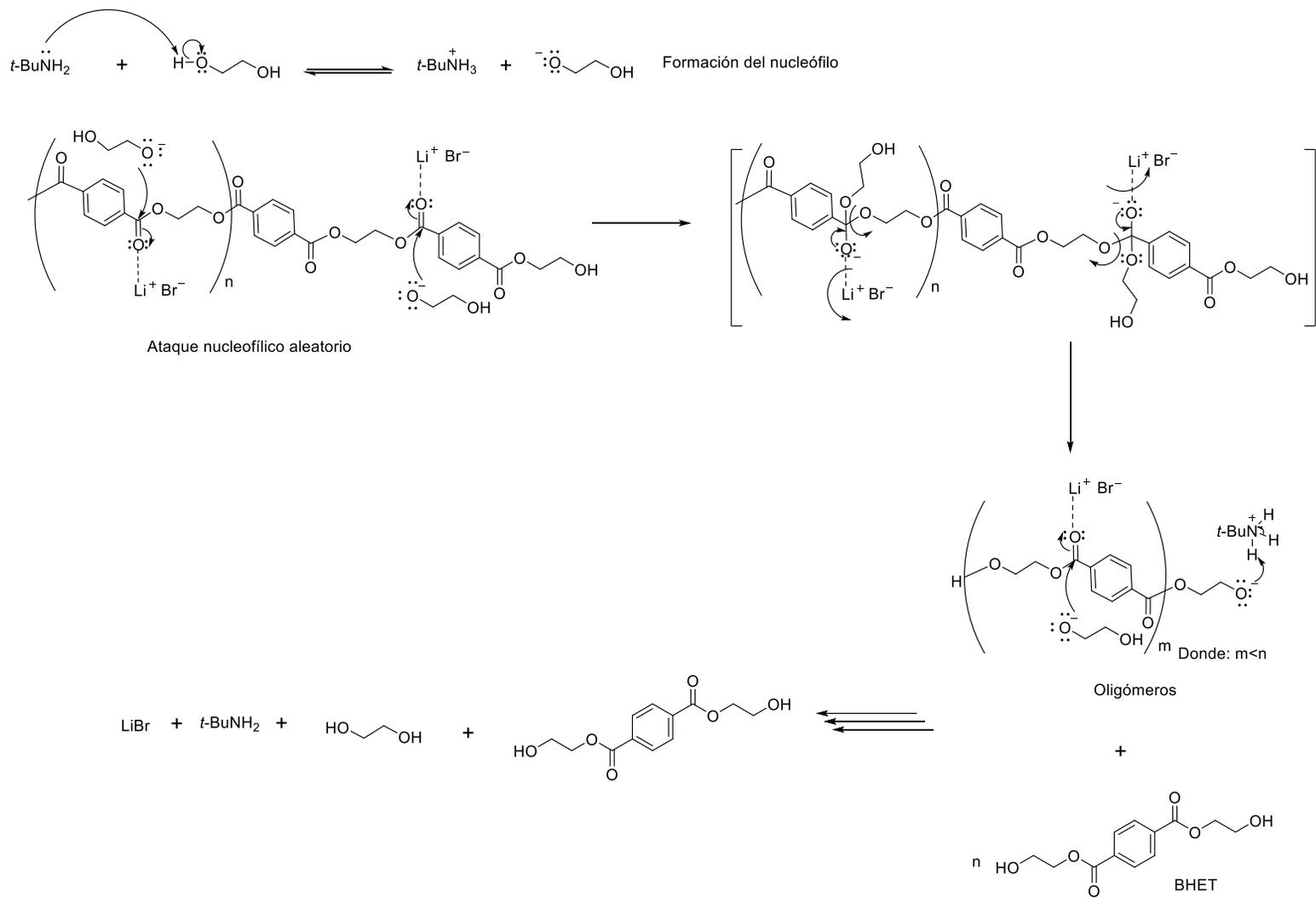
Figura 3.18. Viscosidad intrínseca del PET y los sólidos remanentes a 50 y 120 min de depolimerización de PET mediante glicólisis con calentamiento convencional empleando EG.

En la Tabla 3.6 se muestran los valores de $[\eta]$, pesos moleculares promedio, índice de polidispersidad y grado de polimerización del PET y de los oligómeros. Los valores del peso molecular promedio y del grado de polimerización de los sólidos remanentes siguen la misma tendencia que los valores de la viscosidad, es decir, disminuyen a medida que aumenta el tiempo de reacción. Lo anterior corrobora los resultados obtenidos a partir del análisis termogravimétrico. En los valores del grado de polimerización (DP) de los sólidos remanentes aislados a 50 y 120 minutos de reacción se observa una disminución del 35 y 40%, respectivamente, respecto al PET. Además, el índice de polidispersidad ($I = \overline{M}_w / \overline{M}_n$) es igual para ambas muestras de sólidos remanentes, corroborando la ruptura aleatoria durante el tiempo de reacción de depolimerización del PET mediante glicólisis con EG.

Tabla 3.6. Peso molecular promedio del PET y los sólidos remanentes a 50 y 120 min de depolimerización mediante glicólisis con calentamiento convencional empleando EG.

Muestra	[η] (dL/g)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	I	DP
PET	0.82	38,416	59,565	1.55	310
50 min	0.44	16,445	23,957	1.45	125
120 min	0.41	14,719	21,268	1.44	111

El mecanismo propuesto para la reacción de depolimerización mediante glicólisis se muestra en el Esquema 3.2, donde se observa como primera etapa la formación del nucleófilo con el etilenglicol, lo anterior ocurre cuando el par electrónico del nitrógeno de la *t*-BuNH₂ abstrae un hidrógeno de uno de los hidroxilos del EG. Simultáneamente, el Li⁺ del ácido de Lewis interactúa con el oxígeno del carbonilo atrayendo la densidad electrónica hacia el oxígeno y aumentando así el carácter electrofílico del átomo de carbono haciéndolo más susceptible al ataque nucleofílico. Posteriormente, el nucleófilo ataca aleatoriamente al carbono del carbonilo del éster en la cadena polimérica obteniendo BHET y oligómeros con grupos terminales -OH. Finalmente, continúa el ataque nucleofílico en los oligómeros hasta obtener solo BHET y EG.



Esquema 3.2. Mecanismo de depolimerización de PET mediante glicólisis utilizando el sistema catalítico $t\text{-BuNH}_2/\text{LiBr}$.

3.2.2. 1,4-butanodiol

Los resultados obtenidos de depolimerizar PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol en condiciones de reflujo (experimento 1) e irradiación con microondas (experimento 2) se muestran en la Tabla 3.7. El sistema catalítico seleccionado fue 1 eq. *t*-BuNH₂/0.1 eq. LiBr (experimento 1 y 2).

En todos los experimentos previos y éste último experimento se observó que la fuente de energía más eficiente es el calentamiento asistido por microondas, porque se obtuvieron rendimientos cuantitativos en tiempos cortos de reacción.

Tabla 3.7. Depolimerización de PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol.

Experimento	Fuente de energía	PET:1,4-butanodiol	T (°C)	P (atm)	T	Sistema catalítico	Rendimiento
1	Calentamiento convencional	1:10	200	1	6 h	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)	Cuantitativo
2	Calentamiento asistido por microondas	1:10	210	0.2	40 min	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)	Cuantitativo

Con las condiciones de reacción reportadas (Tabla 3.7) se obtuvieron como únicos productos tereftalato de bis(4-hidroxibutano) y EG, por lo tanto, no fue necesario llevar a cabo procesos de purificación. Finalmente, se observó que al aumentar el tiempo de reacción se obtiene TA además de los productos previamente mencionados.

3.2.2.1. Caracterización de los productos de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol por FTIR y RMN

La Figura 3.19 muestra los espectros FTIR de PET, el 1,4-butanodiol y tereftalato de bis(4-hidroxibutano). Cuando se comparan los espectros es claro observar en el tereftalato de bis(4-

hidroxibutano) bandas de absorción del grupo hidroxilo debidas al modo de vibración de alargamiento ν O-H en 3437 cm^{-1} y ν C-OH en 1047 cm^{-1} , las cuales no están presentes en el espectro FTIR del PET, y son la principal evidencia de la obtención del trómero tereftalato de bis(4-hidroxibutano) por espectroscopía IR.

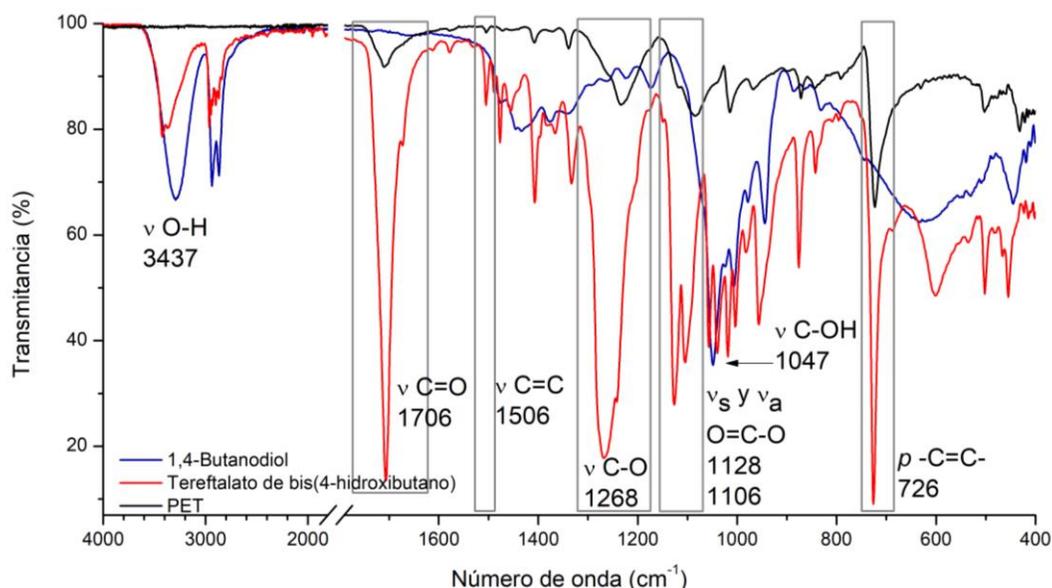


Figura 3.19. Espectros de FTIR del PET, 1,4-butanodiol y tereftalato de bis(4-hidroxibutano).

En el espectro de RMN de ^1H para el tereftalato de bis(4-hidroxibutano) (Figura 3.20) se observa un patrón de seis señales congruentes con la estructura y simetría de la molécula. La señal simple en 8.08 ppm integra para 4 protones que corresponden a los protones en el anillo aromático, la señal triple en 4.48 ppm integra para 2 protones, con una constante de acoplamiento (J) de 5.1 Hz, fue asignada a los protones de los grupos terminales -OH, la señal triple en 4.32 ppm integra para 4 protones, con una constante de acoplamiento (J) de 6.6 Hz, corresponde a los protones adyacentes al grupo éster ($H1$), la señal cuádruple en 3.46 ppm integra para 4 protones, con una constante de acoplamiento (J) de 6.0 Hz, fue asignada a los protones etiquetados como $H4$, la señal cuántuple en 1.76 ppm integra para 4 protones

y corresponde a los protones que se encuentran en la posición *H2* y la señal quintuple en 1.55 ppm integra para 4 protones y fue asignada a los protones que se encuentran en la posición *H3*. El valor de las integrales coincide con el número de protones esperados en cada señal.

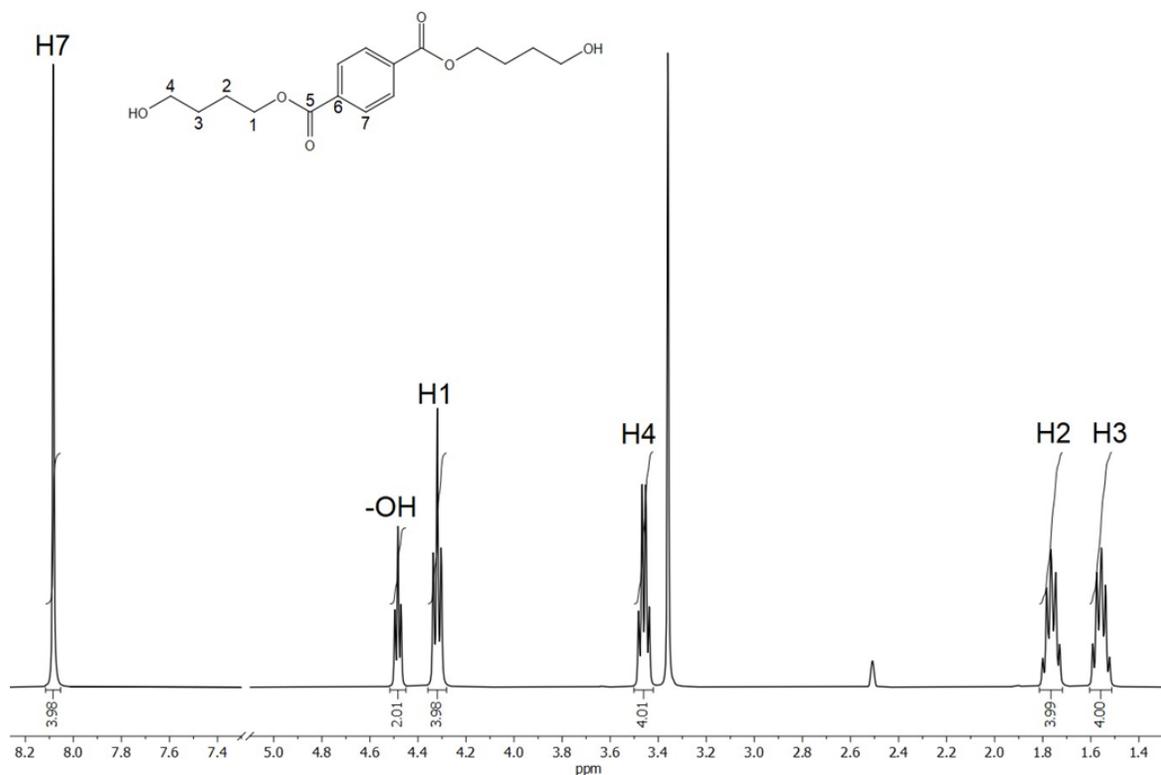


Figura 3.20. Espectro de RMN de ¹H del tereftalato de bis(4-hidroxibutano).

La Figura 3.21 muestra el espectro de RMN de ¹³C del tereftalato de bis(4-hidroxibutano), en éste se observan 7 señales: una señal en 165.26 ppm asignada al carbono de carbonilo (*C5*), una señal en 134.22 ppm asignada al carbono de la posición 6 (*C6*), una señal en 129.73 ppm que corresponde a los carbonos del anillo aromático (*C7*), una señal en 65.52 ppm asignada al carbono etiquetado como *C1*, una señal en 60.71 ppm que corresponde al carbono etiquetado como *C4*, una señal en 29.43 ppm asignada a los carbonos de la posición *C2* y una señal en 25.41 ppm asignada a *C3*.

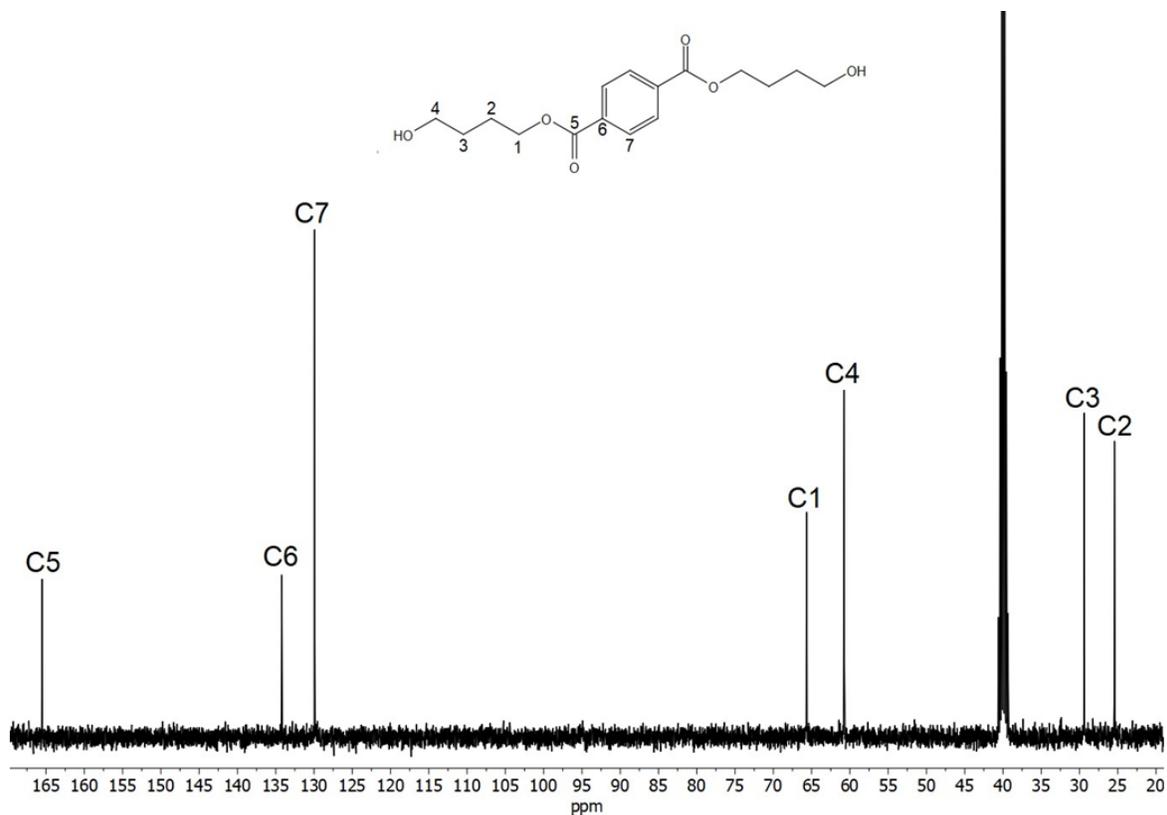


Figura 3.21. Espectro de RMN de ^{13}C del tereftalato de bis(4-hidroxibutano).

La Figura 3.22 muestra los espectros FTIR del PET y los sólidos remanentes después de 30 min de depolimerización mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol con calentamiento asistido por microondas. El oligómero muestra las mismas bandas de absorción que el PET, como los oligómeros descritos con anterioridad. Además, con el aumento en el tiempo de reacción se observa que las bandas de absorción son más finas, lo cual puede relacionarse con la disminución en el peso molecular del oligómero.

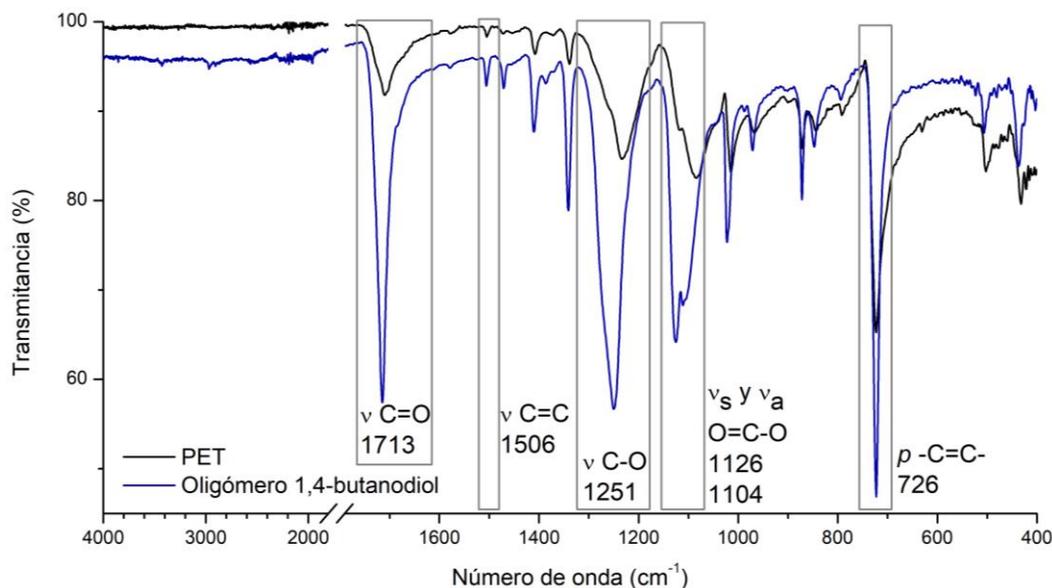


Figura 3.22. Espectros de FTIR del PET y el oligómero aislado a 30 min de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol (Oligómero 1,4-butanodiol).

3.2.2.2. Caracterización fisicoquímica de los sólidos aislados de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol por TGA y viscosimetría

El oligómero también se caracterizó mediante TGA corroborando los resultados obtenidos por FTIR. En la Figura 3.23 se muestra el termograma de los sólidos aislados después de 30 min de depolimerización mediante glicólisis asistida por microondas. En la diferencial del termograma del oligómero (Figuras 3.23) se puede observar la degradación de la muestra en dos eventos térmicos. El primer evento térmico ocurre a los 431 °C y corresponde a la degradación de moléculas térmicamente menos estables (oligómeros), mientras que el segundo evento térmico corresponde a la degradación del PET (440 °C). Los oligómeros, al tener peso molecular más bajo que el PET, también tienen una estabilidad térmica más baja.

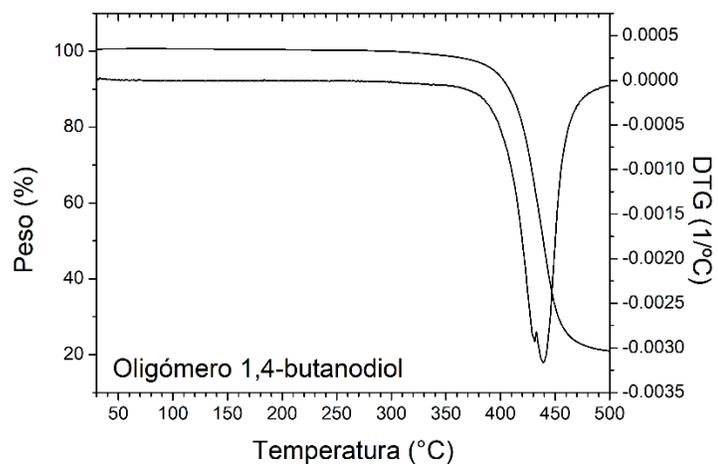


Figura 3.23. TGA de los sólidos remanentes a 30 min de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol.

La Tabla 3.8 muestra los tiempos de elución y cálculo de las diferentes viscosidades para determinar el peso molecular promedio viscosimétrico del oligómero aislados después de 30 min de depolimerización mediante glicólisis asistida por microondas empleando 1,4-butanodiol. La Figura 3.24 muestra la determinación de la $[\eta]$ del oligómero, así como del PET. Para el PET post-industrial utilizado en el presente trabajo se obtuvo una viscosidad intrínseca de 0.83 y para el oligómero a los 30 min de reacción con 1,4-butanodiol una viscosidad menor a la del PET de 0.68. Dicho resultado da evidencia del avance de la reacción de depolimerización después de 30 min.

Tabla 3.8. Cálculo de los valores de la viscosidad del PET y los sólidos remanentes a 30 min de depolimerización mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol.

		Concentración (g/dL)							
		0	0.2041	0.3175	0.7143	0.7692	0.8333	0.9091	1
PET									
Tiempo de elución (s)		37.92	45.33	48.99	66.19	68.91	72.17	75.83	80.55
η_r		---	1.1955	1.2921	1.7456	1.8173	1.9034	2.0001	2.1244
$\ln \eta_r/C$		---	1.7678	1.4037	0.8936	0.8597	0.8259	0.7885	0.7535
η_{sp}		---	0.1955	0.2921	0.7456	0.8173	0.9034	1.0001	1.1244
η_{sp}/C		---	0.9579	0.9202	1.0438	1.0625	1.0840	1.1001	1.1244
		Concentración (g/dL)							
		0	0.2028	0.3155	0.7099	0.7650	0.8295	0.9057	0.9975
Oligómero 1,4-butanodiol									
Tiempo de elución (s)		38.84	45.78	44.54	44.46	43.63	43.96	41.32	40.56
η_r		---	1.1786	1.1467	1.1447	1.1232	1.1318	1.0637	1.0443
$\ln \eta_r/C$		---	0.8103	0.4337	0.1904	0.1519	0.1493	0.0682	0.0434
η_{sp}		---	0.1786	0.1467	0.1447	0.1232	0.1318	0.0637	0.0443
η_{sp}/C		---	0.8807	0.4648	0.2039	0.1611	0.1589	0.0704	0.0444

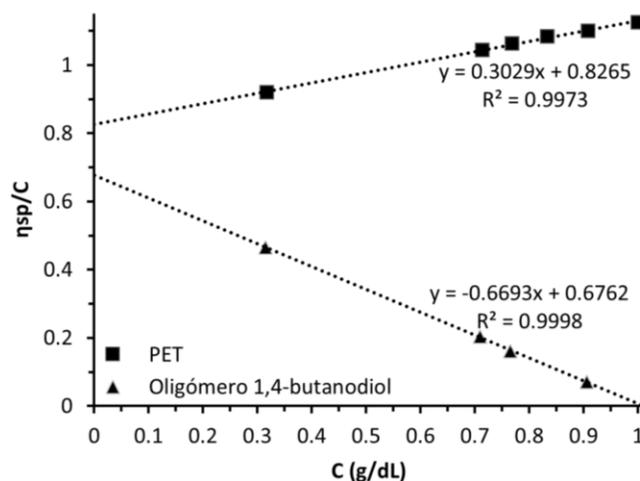


Figura 3.24. Viscosidad intrínseca del PET y los sólidos remanentes a 30 min de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol.

Tabla 3.9. Peso molecular promedio del PET y del sólido remanente a 30 min de depolimerización mediante glicólisis empleando 1,4-butanodiol.

Muestra	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	I	DP
PET post-industrial	0.83	38,417	59,566	1.55	310
Oligómero 1,4-butanodiol	0.68	29,182	44,341	1.52	231

En la Tabla 3.9 se muestran los valores de $[\eta]$, pesos moleculares promedio, índice de polidispersidad y grado de polimerización del PET y del oligómero. Se observa una disminución del 25% en los valores del peso molecular promedio y el grado de polimerización del oligómero respecto al PET.

3.2.3. *cis*-2-buten-1,4-diol

Los resultados obtenidos de depolimerizar PET mediante glicólisis empleando *cis*-2-buten-1,4-diol en condiciones de reflujo (experimento 1) e irradiación con microondas (experimento 2) se muestran en la Tabla 3.10. El sistema catalítico utilizado fue 1 eq. *t*-BuNH₂/0.1 eq. LiBr. La reacción evaluada con calentamiento convencional procedió con rendimiento cuantitativo en 7 horas 20 min, mientras que utilizando irradiación con microondas la reacción llegó a término en 26 min. Este fue un resultado sistemático en todas las reacciones de depolimerización de PET, es decir, la fuente de energía más eficiente es el calentamiento asistido por microondas y el sistema catalítico en glicólisis es *t*-BuNH₂/LiBr.

Tabla 3.10. Depolimerización de PET mediante glicólisis empleando *cis*-2-buten-1,4-diol.

Experimento	Fuente de energía	PET: <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol	T (°C)	P (atm)	t	Sistema catalítico	Rendimiento
1	Calentamiento convencional	1:10	170	1	7 h 20 min	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)	Cuantitativo
2	Calentamiento asistido por microondas	1:10	210	0.2	26 min	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)	Cuantitativo

3.2.3.1. Caracterización de los productos de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando *cis*-2-buten-1,4-diol por FTIR y RMN

Los productos obtenidos de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando *cis*-2-buten-1,4-diol fueron tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buteno) y EG. La Figura 3.25 muestra los espectros FTIR de PET, el *cis*-2-buten-1,4-diol y tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buteno). Cuando se comparan ambos espectros es claro observar en el tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buteno) bandas de absorción del grupo hidroxilo debidas al modo de vibración de alargamiento ν O-H en 3245 cm^{-1} y ν C-OH en 1039 cm^{-1} , las cuales no están presentes en el espectro FTIR del PET.

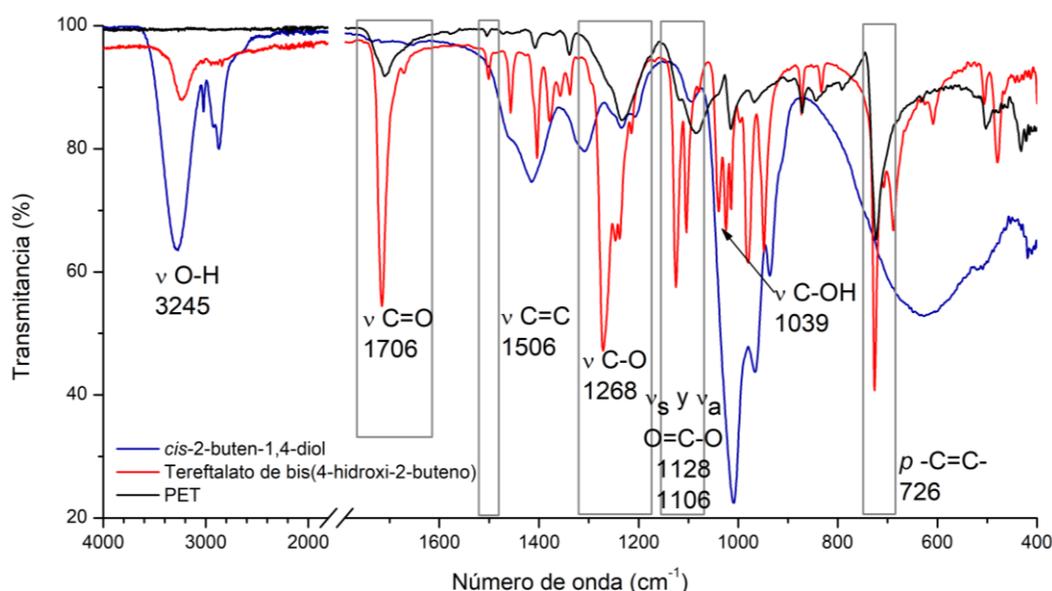


Figura 3.25. Espectros de FTIR del PET, *cis*-2-buten-1,4-diol y tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buteno).

En el espectro de RMN de ^1H para el tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buteno) (Figura 3.26) se observa un patrón de señales congruentes con la estructura de la molécula. La señal simple en 8.08 ppm integra para 4 protones que corresponden a los protones en el anillo

aromático, la señal doble de triples en 5.78 ppm integra para 2 protones, con constantes de acoplamiento $J = 12.4, 6.4$ Hz, fue asignada a los 2 protones de la posición $H2$, la señal doble de triples en 5.65 ppm integra para 2 protones, con constantes de acoplamiento $J = 12.1, 6.8$ Hz, fue asignada a los 2 protones de la posición $H3$, la señal doble en 4.91 ppm integra para 4 protones, con una constante de acoplamiento $J = 6.7$ Hz, fue asignada a los 4 protones de la posición $H4$, la señal ancha simple en 4.84 ppm integra para 2 protones que corresponden a los protones del $-OH$ y la señal simple en 4.13 ppm integra para 4 protones que corresponden a los protones en las posiciones $H1$. El valor de las integrales coincide con el número de protones esperados en cada señal.

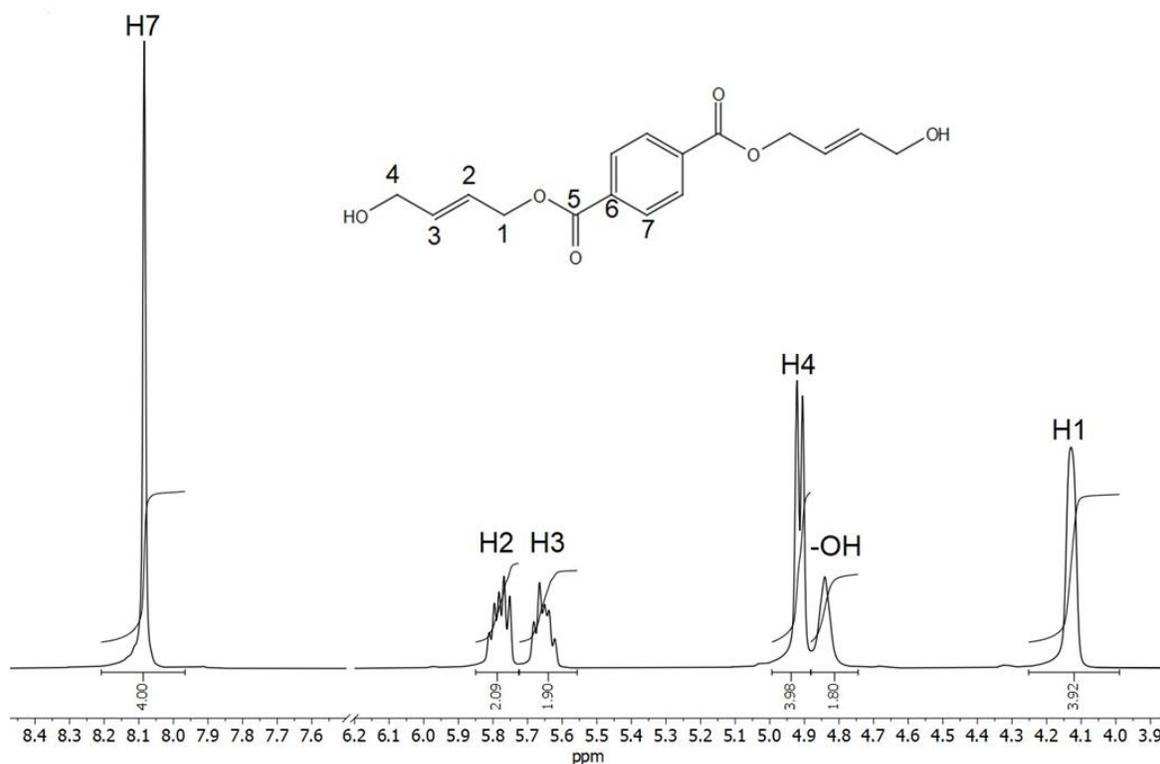


Figura 3.26. Espectro de RMN de ^1H del tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buteno).

La Figura 3.27 muestra el espectro de RMN de ^{13}C del tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buteno), en éste se observan 7 señales: una señal en 165.26 ppm fue asignada al carbono de carbonilo ($C5$), una señal en 135.86 ppm asignada a los carbonos de la posición $C2$, la señal en 134.22 ppm fue asignada al carbono de la posición 6 ($C6$), una señal en 129.82 ppm que corresponde a los carbonos del anillo aromático ($C7$), una señal en 123.85 ppm asignada a $C3$, una señal en 61.96 ppm que corresponde al carbono $C4$ y una señal en 57.88 ppm asignada al carbono etiquetado como $C1$.

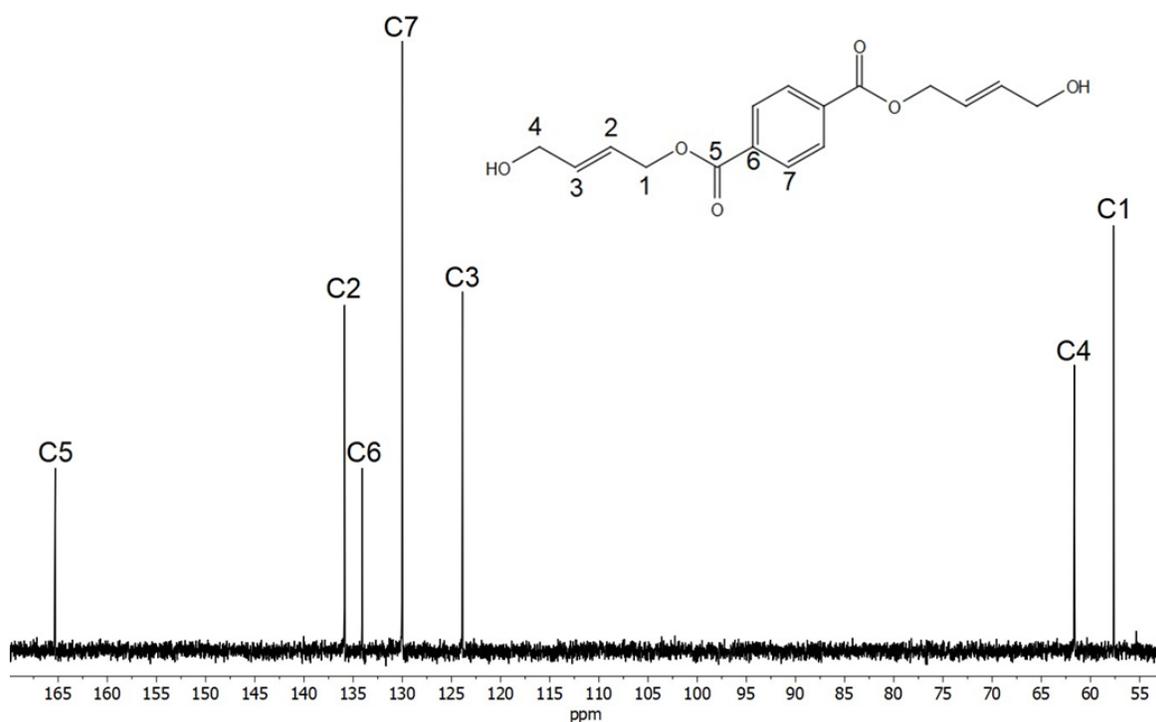


Figura 3.27. Espectro de RMN de ^{13}C del tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buteno).

La Figura 3.28 muestra los espectros FTIR del PET y los sólidos remanentes después de 23 min de depolimerización mediante glicólisis empleando *cis*-2-buten-1,4-diol con calentamiento asistido por microondas. El oligómero muestra las mismas bandas de

absorción que el PET, las cuales corresponden al modo de vibración de elongación del grupo éster en $\nu\text{C=O}$ en 1713 cm^{-1} , $\nu\text{C-O}$ en 1247 cm^{-1} y $\nu_s, \nu_a\text{ O=C-O-}$ en 1124 y 1103 cm^{-1} y a la presencia del anillo aromático en 1502 cm^{-1} $\nu\text{C=C}$ y en 722 cm^{-1} $\nu\text{C=C}$ de la sustitución *para* en el anillo aromático. Con el aumento en el tiempo de reacción se observa que las bandas de absorción son más finas, lo cual puede relacionarse con la disminución en el peso molecular del oligómero.

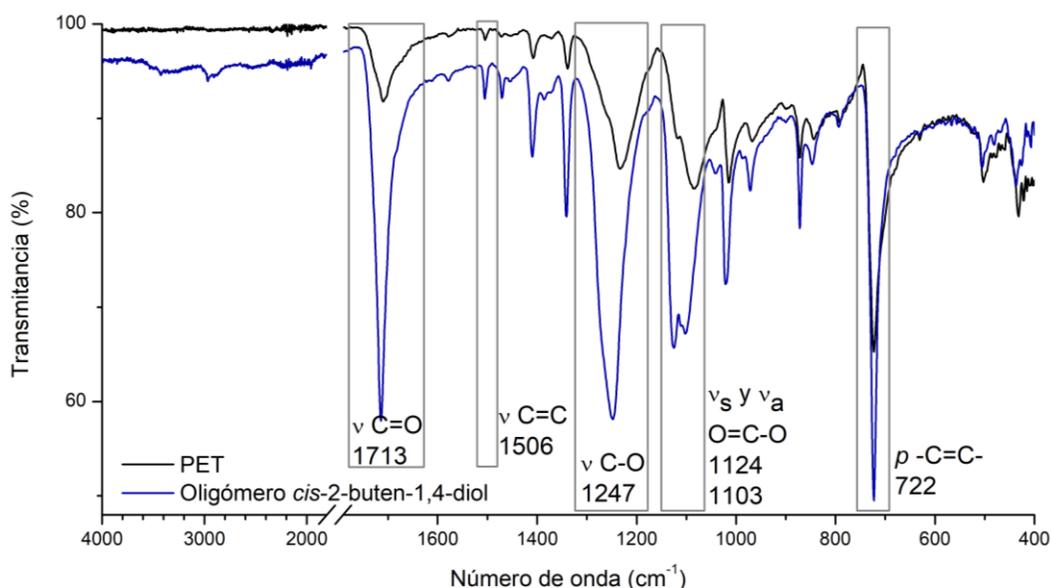


Figura 3.28. Espectros de FTIR del PET y el sólido aislado a 23 min de reacción de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando *cis*-2-buten-1,4-diol (Oligómero *cis*-2-buten-1,4-diol).

3.2.3.2. Caracterización fisicoquímica de los sólidos aislados de la depolimerización de PET mediante glicólisis empleando *cis*-2-buten-1,4-diol por TGA y viscosimetría

El oligómero también se caracterizó mediante TGA corroborando los resultados obtenidos por FTIR. En la Figura 3.29 se muestra el termograma de los sólidos aislados después de 23 min de depolimerización mediante glicólisis asistida por microondas

empleando *cis*-2-buten-1,4-diol. En la diferencial del termograma del oligómero (Figura 3.29) se puede observar la degradación de la muestra en numerosos eventos térmicos (392, 398, 406, 412, 415, 419, 424 y 431 °C), pero con diferencias en temperatura muy pequeñas. Los eventos térmicos corresponden a la degradación de moléculas térmicamente menos estables que el PET (oligómeros), de muy cercano peso molecular. Es importante resaltar que no hay PET, porque a 440 °C no se observa ningún evento térmico. Con el *cis*-2-buten-1,4-diol se obtuvo el oligómero con menor temperatura de degradación (392 °C) y sin presencia de PET.

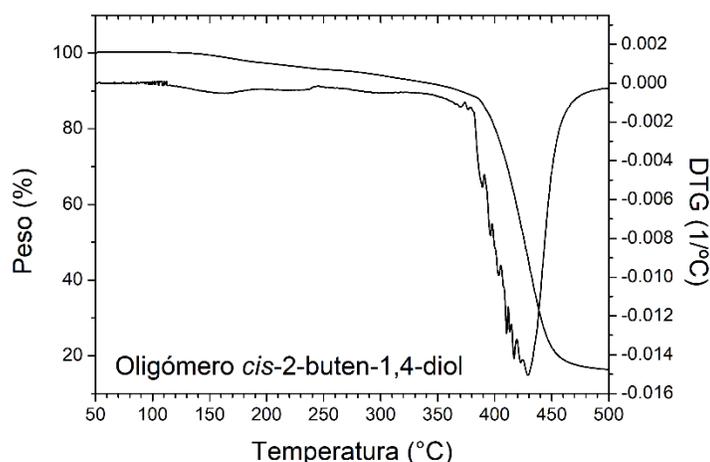


Figura 3.29. TGA del sólido remanente a 23 min de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando *cis*-2-buten-1,4-diol.

La Tabla 3.11 muestra los tiempos de elución y el cálculo de las diferentes viscosidades para determinar el peso molecular promedio viscosimétrico del oligómero aislado después de 23 min de depolimerización mediante glicólisis asistida por microondas empleando *cis*-2-buten-1,4-diol. La Figura 3.30 muestra la determinación de la $[\eta]$ del oligómero, así como del PET. Para el PET post-industrial utilizado en el presente trabajo se obtuvo una viscosidad intrínseca de 0.83 y para el oligómero a los 23 min de reacción con

cis-2-buten-1,4-diol una viscosidad menor a la del PET de 0.33. Dicho resultado da evidencia del avance de la reacción de depolimerización después de 23 min.

Tabla 3.11. Cálculo de los valores de la viscosidad del PET y el sólido remanente a 23 min de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando *cis*-2-buten-1,4-diol.

		Concentración (g/dL)							
		0	0.2041	0.3175	0.7143	0.7692	0.8333	0.9091	1
PET	Tiempo de elución (s)	37.92	45.33	48.99	66.19	68.91	72.17	75.83	80.55
	η_r	---	1.1955	1.2921	1.7456	1.8173	1.9034	2.0001	2.1244
	$\ln \eta_r/C$	---	1.7678	1.4037	0.8936	0.8597	0.8259	0.7885	0.7535
	η_{sp}	---	0.1955	0.2921	0.7456	0.8173	0.9034	1.0001	1.1244
	η_{sp}/C	---	0.9579	0.9202	1.0438	1.0625	1.0840	1.1001	1.1244
	Oligómero <i>cis</i>-2-buten-1,4-diol	Tiempo de elución (s)	36.07	38.79	39.49	42.30	42.79	43.36	44.01
η_r	---	1.0753	1.0947	1.1725	1.1863	1.2020	1.2200	1.2411	
$\ln \eta_r/C$	---	0.3557	0.2850	0.2228	0.2221	0.2208	0.2187	0.2160	
η_{sp}	---	0.0753	0.0947	0.1725	0.1863	0.2020	0.2200	0.2411	
η_{sp}/C	---	0.3689	0.2983	0.2416	0.2423	0.2424	0.2420	0.2411	

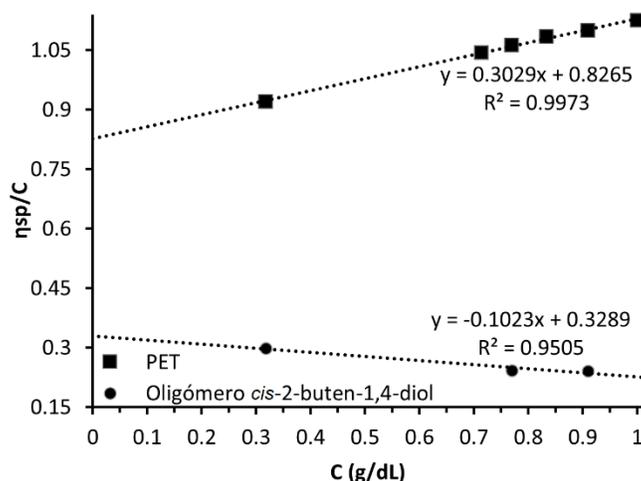


Figura 3.30. Viscosidad intrínseca del PET y el sólido remanente a 23 min de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando *cis*-2-buten-1,4-diol.

En la Tabla 3.12 se muestran los valores de $[\eta]$, pesos moleculares promedio, índice de polidispersidad y grado de polimerización del PET y del oligómero. Se observa una disminución del 74% en los valores del peso molecular promedio y el grado de polimerización del oligómero respecto al PET. Además, el valor de los pesos moleculares promedio \overline{M}_n y \overline{M}_w , así como el valor de I corroboran los resultados obtenidos por TGA. Es decir, a menor estabilidad térmica, menor peso molecular. Adicionalmente, el menor I es para las muestras de menor polidispersidad como lo son los oligómeros obtenidos de la depolimerización de PET empleando *cis*-2-buten-1,4-diol.

Tabla 3.12. Peso molecular promedio del PET y el sólido remanente a 23 min de depolimerización de PET mediante glicólisis empleando *cis*-2-buten-1,4-diol.

Muestra	$[\eta]$ (dL/g)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	I	DP
PET post-industrial	0.83	38,417	59,566	1.55	310
Oligómero <i>cis</i> -2-buten-1,4-diol	0.33	10,873	15,364	1.41	80

3.3. Depolimerización de PET mediante alcoholólisis

3.3.1. Alcohol alílico

Los resultados obtenidos de depolimerizar PET mediante alcoholólisis usando alcohol alílico en condiciones de reflujo (experimentos 1 y 2) e irradiación con microondas (experimentos 3-5) se muestran en la Tabla 3.13. Utilizando el sistema catalítico 1 eq. *t*-BuNH₂/0.1 eq. LiBr (experimento 1), la reacción procedió con rendimiento cuantitativo después de 72 h. Utilizando el sistema catalítico 3 eq. *t*-BuNH₂/1 eq. LiBr (experimento 2), la reacción procedió con rendimiento cuantitativo después de 27.5 h, siendo éste el resultado más

favorable empleando calentamiento convencional, porque el rendimiento es cuantitativo con tan solo una tercera parte del tiempo de reacción del experimento 1.

Las reacciones de alcoholólisis también se llevaron a cabo utilizando irradiación con microondas (Tabla 3.13, experimentos 3-5). La reacción que procedió con rendimiento cuantitativo se observa en el experimento 3, utilizando el sistema catalítico 3 eq. *t*-BuNH₂/1 eq. LiBr, y llegó a término en 4 h.

Se observó que al utilizar el sistema catalítico 1 eq. *t*-BuNH₂/0.1 eq. LiBr en la depolimerización asistida por microondas, la reacción procedió con rendimiento del 48% después de 3 h empleando una proporción PET:alcohol alílico de 1:10 (experimento 4), mientras que aumentando la proporción PET:alcohol alílico a 1:20, la reacción procedió con rendimiento del 25% después de 2.5 h (experimento 5).

Tabla 3.13. Depolimerización de PET mediante alcoholólisis empleando alcohol alílico.

Experimento	Fuente de energía	PET: alcohol alílico	T (°C)	P (atm)	t (h)	Sistema catalítico	Rendimiento
1	Calentamiento convencional	1:10	110	1	72	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)	Cuantitativo
2		1:10	110	1	27.5	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.23mL/0.34g)	Cuantitativo
3	Calentamiento asistido por microondas	1:10	120	1.4	4	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.23mL/0.34g)	Cuantitativo
4		1:10	110	0.34	3	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)	48%
5		1:20	110	0.41	2.5	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)	25%

El sistema catalítico 3 eq. *t*-BuNH₂/1 eq. LiBr demostró ser eficiente para la depolimerización de PET mediante alcoholólisis utilizando irradiación con microondas, porque se obtuvo un rendimiento cuantitativo en tiempo siete veces menor al requerido con

calentamiento convencional. Con las condiciones de reacción reportadas (Tabla 3.13, experimentos 1, 2 y 3) se obtuvieron como únicos productos tereftalato de dialilo y EG, el tereftalato fue aislado mediante el procedimiento mencionado en la sección 2.3.1. Finalmente, se observó que al aumentar el tiempo de reacción se obtiene TA además de los productos previamente mencionados.

3.3.1.1 Caracterización de los productos de la depolimerización de PET mediante alcoholólisis empleado alcohol alílico por FTIR y RMN

Los productos usando alcohol alílico fueron tereftalato de dialilo y EG. La Figura 3.31 muestra los espectros FTIR de PET, alcohol alílico y tereftalato de dialilo. Cuando se comparan los espectros es claro observar en el tereftalato de dialilo bandas de absorción debidas al modo de vibración de alquenos $\nu_{C=C}$ en 1647 cm^{-1} y δ_{C-H} fuera del plano en 930 cm^{-1} , las cuales no están presentes en el espectro FTIR del PET. Además, en el espectro FTIR del tereftalato de dialilo pueden observarse bandas de absorción del grupo éster, $\nu_{C=O}$ en 1717 cm^{-1} , ν_{C-O} en 1262 y 1244 cm^{-1} y $\nu_s, \nu_a O=C-O-$ en 1119 y 1101 cm^{-1} . Las bandas de absorción debidas a la presencia del anillo aromático se encontraron en 1507 cm^{-1} $\nu_{C=C}$ y en 726 cm^{-1} $\nu_{C=C}$ de la sustitución *para* en el anillo aromático.

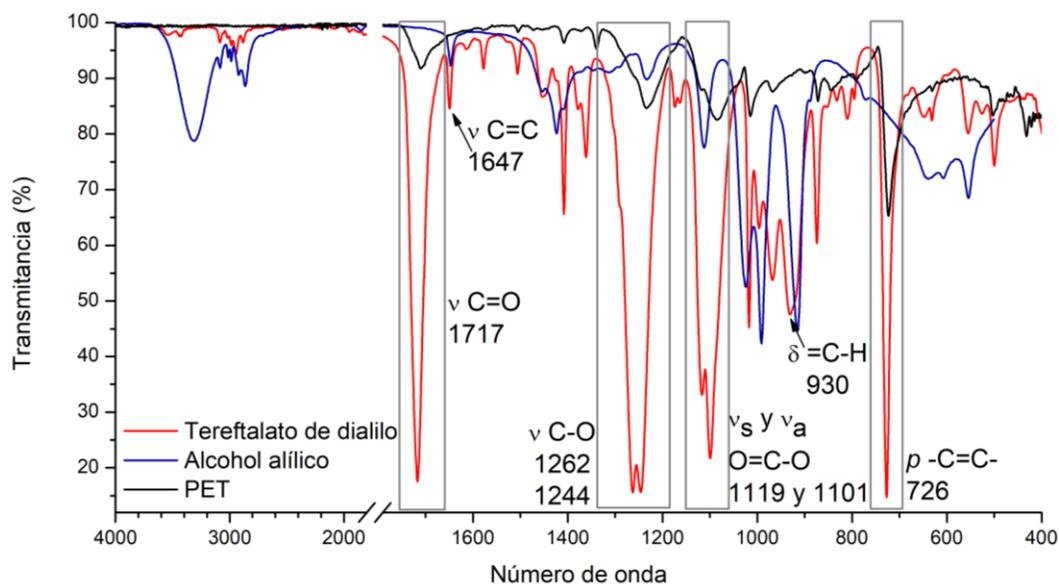


Figura 3.31. Espectros de FTIR del PET, alcohol alílico y tereftalato de dialilo.

En el espectro de RMN de ^1H para el tereftalato de dialilo (Figura 3.32) se observa un patrón de cinco señales congruentes con la estructura y simetría de la molécula. En 8.14 ppm se observa una señal simple que integra para 4 protones correspondientes al anillo aromático, la señal doble de doble de triples en 6.06 ppm, con $J = 17.1, 10.4, 5.7$ Hz, integra para 2 protones fue asignada a los protones etiquetados como $H2$, cada una de las señales doble de dobles situadas en 5.44 ($J = 17.2, 1.5$ Hz) y 5.33 ppm ($J = 10.4, 1.3$ Hz) integra para 2 protones y fueron asignadas a los protones del doble enlace etiquetados como $H3''$ y $H3'$, la señal doble de triples que se encuentra en 4.87 ppm, con $J = 5.7, 1.4$ Hz, corresponde a los protones etiquetados como $H1$ y son adyacentes al grupo $-\text{COO}$, por lo cual se encuentran desplazados a frecuencias mayores. El valor de las integrales coincide con el número de protones esperados de cada señal.

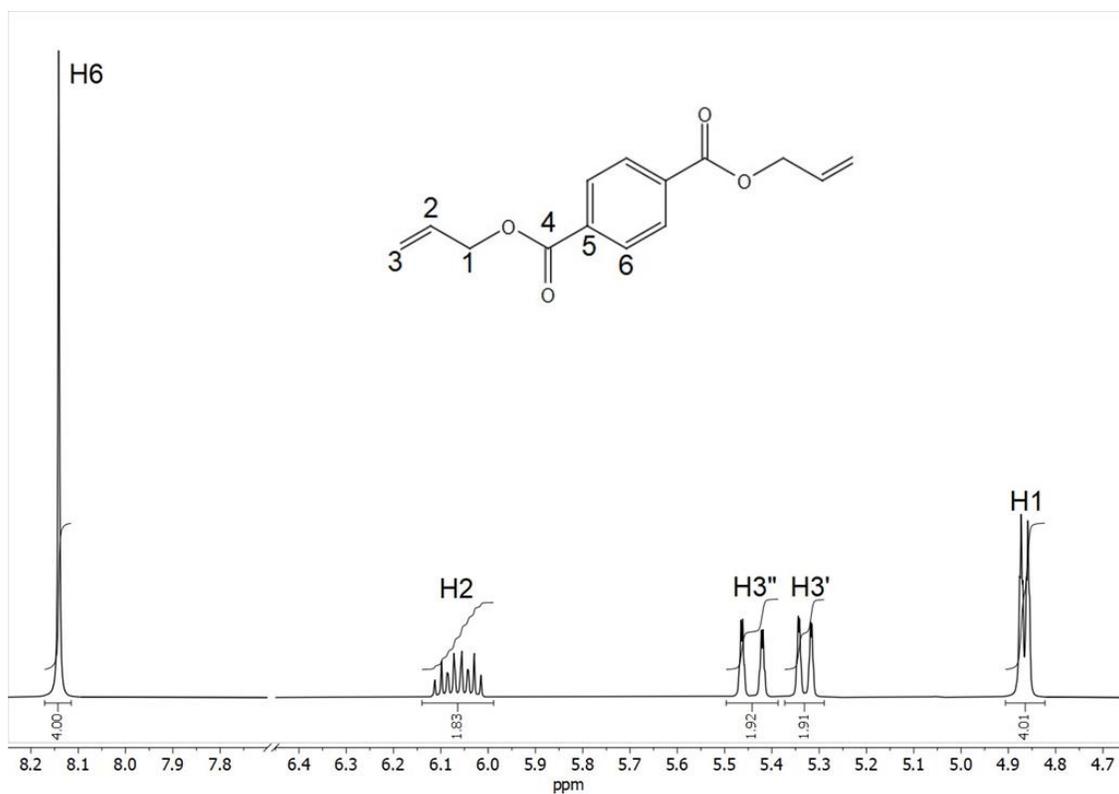


Figura 3.32. Espectro de RMN de ^1H del tereftalato de dialilo.

La Figura 3.33 muestra el espectro de RMN de ^{13}C del tereftalato de dialilo, en éste se aprecian 6 señales: una señal en 165.44 ppm asignada al carbono de carbonilo ($C4$), una señal en 133.92 ppm asignada al carbono de la posición 5 ($C5$), una señal en 129.59 ppm que corresponde a los carbonos del anillo aromático ($C6$), una señal en 131.92 ppm asignada a los carbonos de la posición $C2$, una señal en 118.65 ppm asignada a los carbonos $C3$ y una señal en 65.96 ppm asignada al carbono 1 ($C1$).



Figura 3.33. Espectro de RMN de ^{13}C del tereftalato de dialilo.

La Figura 3.34 muestra los espectros FTIR del PET y los sólidos remanentes después de 24 h de depolimerización empleando alcohol alílico con calentamiento convencional y después de 3.5 h con calentamiento asistido por microondas. Los oligómeros muestran las mismas bandas de absorción que el PET, porque poseen los mismos grupos funcionales, de igual manera que todos los oligómeros previamente caracterizados.

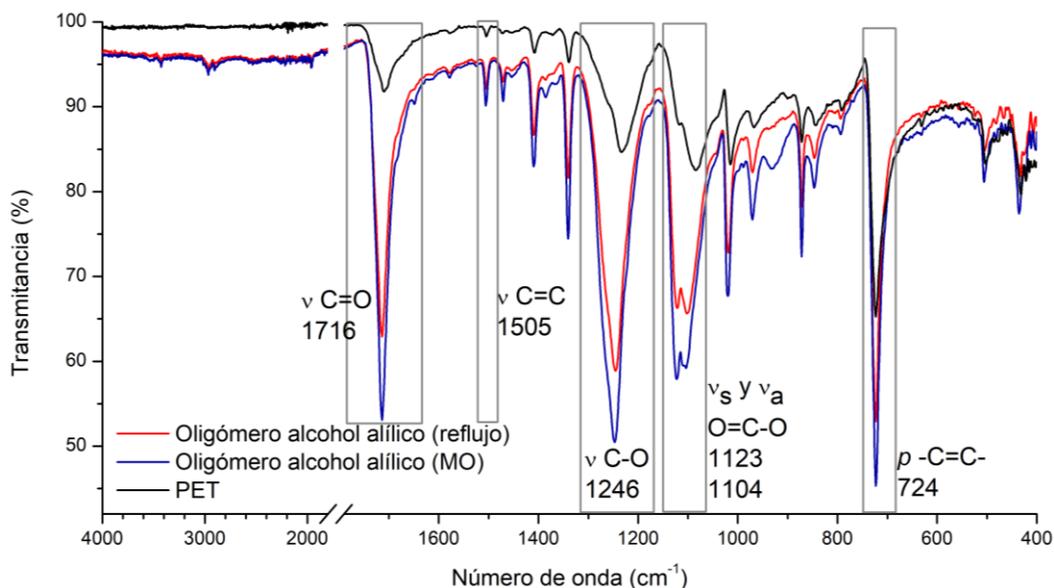


Figura 3.34. FTIR del PET y los sólidos remanentes a 24 h de depolimerización de PET mediante alcoholólisis con calentamiento convencional empleando alcohol alílico (Oligómero alcohol alílico reflujo) y a 3.5 h de depolimerización con calentamiento asistido por microondas (Oligómero alcohol alílico MO).

La Figura 3.35 muestra el espectro de RMN de ^1H del oligómero aislado después de 3.5 h de depolimerización de PET con calentamiento asistido por microondas. En el espectro se observa una señal múltiple en 8.00 ppm que integra para 8 protones correspondientes a los protones aromáticos, la señal doble de doble de triples en 6.06 ppm que integra para 2 protones fue asignada a los protones etiquetados como $H2$, cada una de las señales situadas en 5.43 y 5.29 ppm integran para 2 protones y fueron asignadas a los protones del doble enlace etiquetados como $H3''$ y $H3'$, la señal múltiple en 4.82 ppm integra para 4 protones y corresponde a los protones etiquetados como $H1$ y la señal simple ubicada en 4.67 ppm integra para 4 protones y fue asignada a los protones alifáticos etiquetados como $H7$.

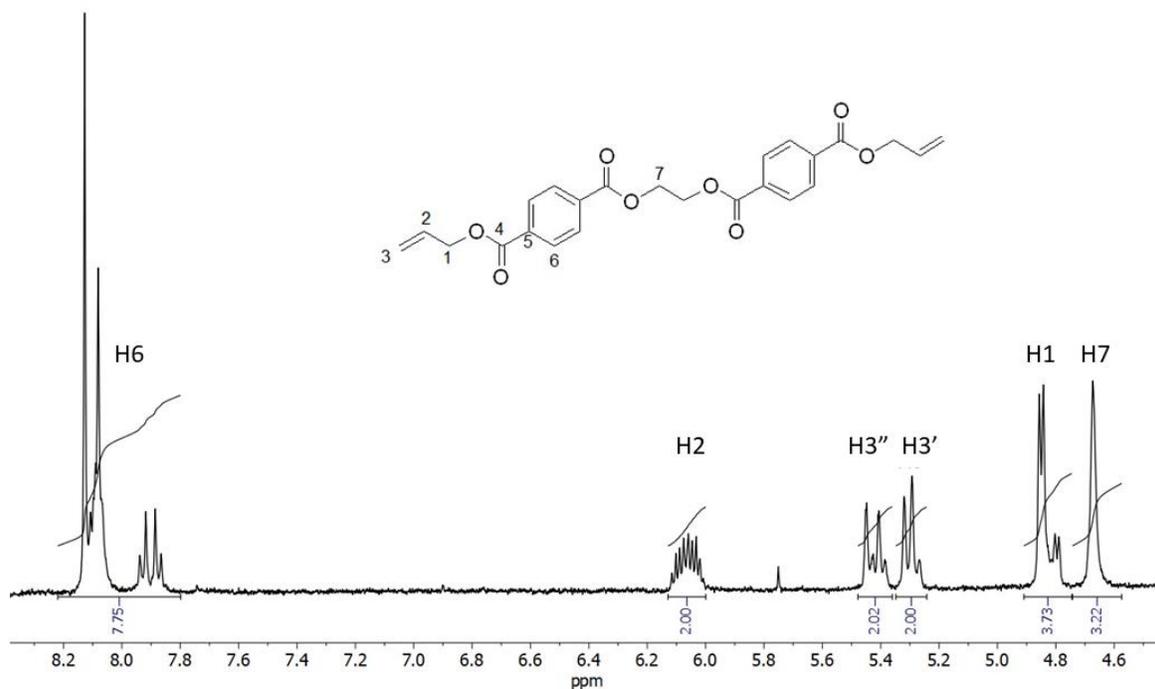


Figura 3.35. Espectro de RMN de ¹H del oligómero remanente a 3.5 h de depolimerización de PET asistida por microondas empleando alcohol alílico (ditereftalato).

3.3.1.2. Caracterización fisicoquímica de los sólidos aislados de la depolimerización de PET mediante alcoholisis empleado alcohol alílico por TGA y viscosimetría

Los oligómeros también se caracterizaron mediante TGA corroborando los resultados obtenidos por FTIR. En la Figura 3.36a y 3.36b se muestran los termogramas de los sólidos remanentes aislados después de 24 h de depolimerización de PET mediante alcoholisis con calentamiento convencional y 3.5 h de depolimerización con calentamiento asistido por microondas, respectivamente. En la diferencial del termograma del oligómero obtenido de la depolimerización con calentamiento convencional (Figura 3.36a) se puede observar la degradación de la muestra en dos eventos térmicos a 424 y 440 °C, que corresponden a la degradación del oligómero y el PET. En la diferencial del termograma del oligómero aislado

a 3.5 h (Figura 3.36b) se puede observar la degradación de la muestra en varios eventos térmicos (411, 415, 420 y 435 °C), pero con diferencias de temperatura muy pequeñas. Los eventos térmicos corresponden a la degradación de moléculas térmicamente menos estables que el PET (oligómeros), de muy cercano peso molecular y no hay PET, porque a 440 °C no se observa ningún evento térmico.

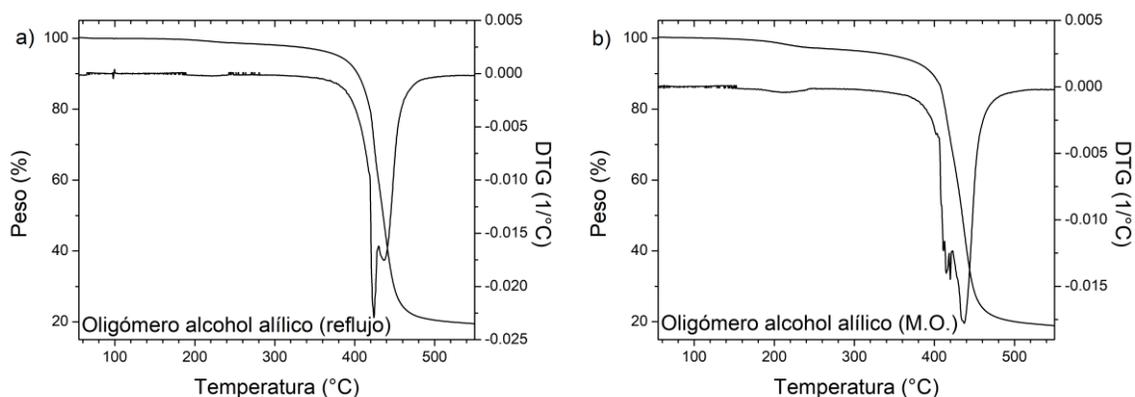


Figura 3.36. TGA de los sólidos remanentes a 24 h de depolimerización de PET mediante alcoholísis con calentamiento convencional empleando alcohol alílico (a) y a 3.5 h de depolimerización con calentamiento asistido por microondas (b).

La Tabla 3.14 muestra los tiempos de elución y el cálculo de las diferentes viscosidades para determinar el peso molecular promedio viscosimétrico de los oligómeros aislados después de 24 h de depolimerización de PET con calentamiento convencional y después de 3.5 h con calentamiento asistido por microondas. La Figura 3.37 muestra la determinación de la $[\eta]$ de los oligómeros, así como del PET. Para el PET post-industrial utilizado en el presente trabajo se obtuvo una viscosidad intrínseca de 0.83 y para los oligómeros a 24 h de reacción y a 3.5 h de reacción se obtuvieron valores de viscosidad menores a la del PET de 0.10 y 0.03, respectivamente.

Tabla 3.14. Cálculo de los valores de la viscosidad del PET y los sólidos remanentes a partir de la depolimerización de PET mediante alcoholólisis empleando alcohol alílico.

		Concentración (g/dL)							
		0	0.2041	0.3175	0.7143	0.7692	0.8333	0.9091	1
PET									
	Tiempo de elución (s)	37.92	45.33	48.99	66.19	68.91	72.17	75.83	80.55
	η_r	---	1.1955	1.2921	1.7456	1.8173	1.9034	2.0001	2.1244
	$\ln \eta_r/C$	---	1.7678	1.4037	0.8936	0.8597	0.8259	0.7885	0.7535
	η_{sp}	---	0.1955	0.2921	0.7456	0.8173	0.9034	1.0001	1.1244
	η_{sp}/C	---	0.9579	0.9202	1.0438	1.0625	1.0840	1.1001	1.1244
		Concentración (g/dL)							
		0	0.2049	0.3187	0.7171	0.7723	0.8367	0.9127	1.0040
Oligómero alcohol alílico (reflujo)									
	Tiempo de elución (s)	36.07	36.73	37.46	39.84	40.13	40.68	41.32	42.01
	η_r	---	1.0181	1.0384	1.1045	1.1126	1.1278	1.1454	1.1646
	$\ln \eta_r/C$	---	0.0877	0.1181	0.1385	0.1381	0.1437	0.1488	0.1518
	η_{sp}	---	0.0181	0.0384	0.1045	0.1126	0.1278	0.1454	0.1646
	η_{sp}/C	---	0.0885	0.1204	0.1457	0.1457	0.1527	0.1593	0.1640
		Concentración (g/dL)							
		0	0.2043	0.3178	0.7150	0.7700	0.8342	0.9100	1.0010
Oligómero alcohol alílico (MO)									
	Tiempo de elución (s)	36.07	36.35	36.69	38.27	38.52	38.86	39.14	39.59
	η_r	---	1.0077	1.0171	1.0610	1.0679	1.0773	1.0851	1.0974
	$\ln \eta_r/C$	---	0.0376	0.0535	0.0828	0.0853	0.0893	0.0898	0.0929
	η_{sp}	---	0.0077	0.0171	0.0610	0.0679	0.0773	0.0851	0.0974
	η_{sp}/C	---	0.0377	0.0539	0.0853	0.0881	0.0927	0.0935	0.0973

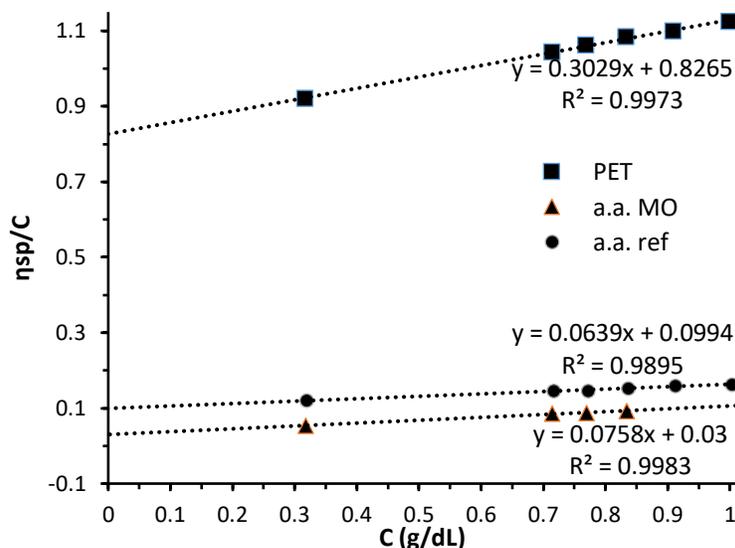


Figura 3.37. Viscosidad intrínseca del PET y los sólidos remanentes de la depolimerización de PET empleando alcohol alílico usando calentamiento convencional después de 24 h de reacción (a.a. ref) y calentamiento asistido por microondas después de 3.5 h de reacción (a.a. MO).

En la Tabla 3.15 se muestran los valores de $[\eta]$, pesos moleculares promedio, índice de polidispersidad y grado de polimerización del PET y de los oligómeros. Los valores del peso molecular promedio y del grado de polimerización de los sólidos remanentes muestran una disminución del 95.5 y 99.35%, respectivamente, tratándose de oligómeros de muy bajo peso molecular. Lo anterior corrobora los resultados obtenidos a partir del análisis termogravimétrico. Los valores del grado de polimerización (DP) de los sólidos remanentes aislados a 24 h y 3.5 h de reacción son 14 y 2, respectivamente, es decir, el oligómero de menor peso molecular es un ditereftalato.

Tabla 3.15. Peso molecular promedio del PET y de los sólidos remanentes de reacción de depolimerización mediante alcohol alílico.

Muestra	$[\eta]$ (dL/g)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	I	DP
PET (post-industrial)	0.83	38,417	59,566	1.55	310
Oligómero alcohol alílico (reflujo)	0.10	2,111	2,644	1.25	14
Ditereftalato	0.03	409	454	1.11	2

3.3.2. Isoprenol

Los resultados obtenidos de depolimerizar PET mediante alcoholisis usando isoprenol en condiciones de reflujo (experimentos 1 y 2) se muestran en la Tabla 3.16. Utilizando el sistema catalítico 1 eq. *t*-BuNH₂/0.1 eq. LiBr (experimento 1), la reacción procedió con rendimiento cuantitativo después de 72 h. Utilizando el sistema catalítico 3 eq. *t*-BuNH₂/1 eq. LiBr (experimento 2), la reacción procedió con rendimiento cuantitativo después de 24 h, siendo éste el resultado más favorable, porque el rendimiento es cuantitativo con tan solo una tercera parte del tiempo de reacción del experimento 1.

Tabla 3.16. Depolimerización de PET mediante alcoholisis empleando isoprenol.

Experimento	Fuente de energía	PET: isoprenol	T (°C)	P (atm)	t (h)	Sistema catalítico	Rendimiento
1	Calentamiento convencional	1:10	130	1	72	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (1/0.1 eq.) (0.41mL/0.034g)	Cuantitativo
2		1:10	130	1	24	<i>t</i> -BuNH ₂ /LiBr (3/1 eq.) (1.23mL/0.34g)	Cuantitativo

Mediante las condiciones de reacción reportadas (Tabla 3.16) se obtuvieron como únicos productos tereftalato de bisisopreno y EG, de tal manera que el tereftalato fue aislado mediante el procedimiento mencionado en la sección 2.3.2. Finalmente, se observó que al aumentar el tiempo de reacción se obtiene TA además de los productos previamente mencionados.

3.3.2.1 Caracterización de los productos de la depolimerización de PET mediante alcoholisis empleado isoprenol por FTIR y RMN

Los productos usando isoprenol fueron tereftalato de bisisopreno y EG. La Figura 3.38 muestra los espectros FTIR de PET, isoprenol y tereftalato de bisisopreno. Cuando se comparan los espectros es claro observar en el tereftalato de bisisopreno una banda de absorción debida al modo de vibración de alquenos $\nu=C-H$ en 2862 cm^{-1} , la cual no está presente en el espectro FTIR del PET.

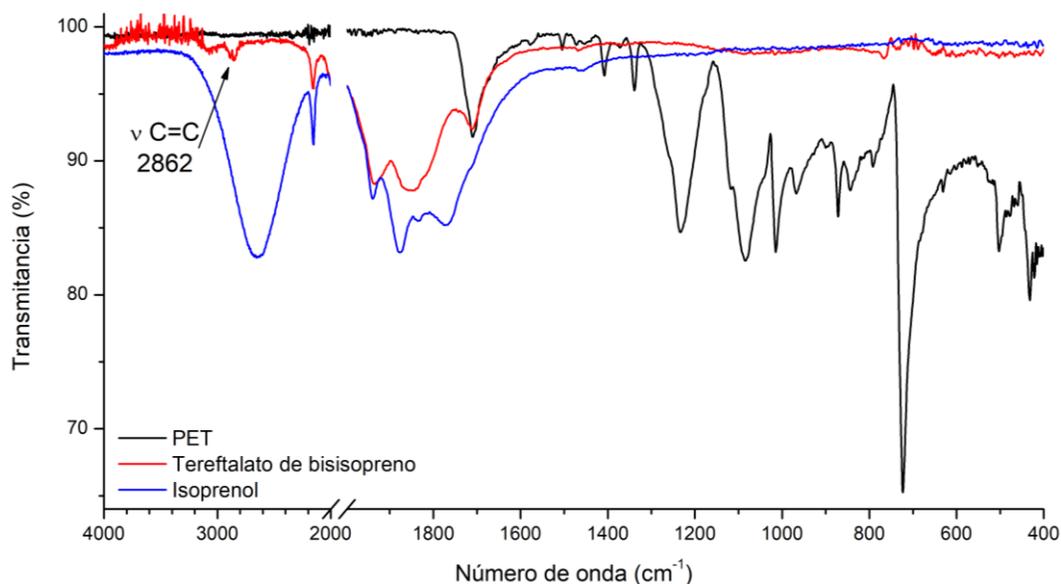


Figura 3.38. Espectros de FTIR del PET, isoprenol y tereftalato de bisisopreno.

En el espectro de RMN de ^1H para el tereftalato de bisisopreno (Figura 3.39) se observan seis señales congruentes con la estructura y simetría de la molécula. La señal simple en 8.10 ppm integra para 4 protones y fue asignada a los protones aromáticos (H_8), la señal triple en 4.87 ppm, con $J = 1.7\text{ Hz}$, integra para 2 y corresponde a los protones de la posición H_4'' , la señal simple en 4.83 ppm integra para 2 protones y fue asignada a los protones de la posición H_4' , la señal triple en 4.48 ppm, con $J = 6.8\text{ Hz}$, integra para 4 fue asignada a los

protones de la posición *H1*, la señal triple en 2.51 ppm, con $J = 6.7$ Hz, integra para 4 fue asignada a los protones de la posición *H2* y la señal simple en 1.83 ppm integra para 6 fue asignada a los protones de la posición *H5*. El valor de las integrales coincide con el número de protones esperados en cada señal.

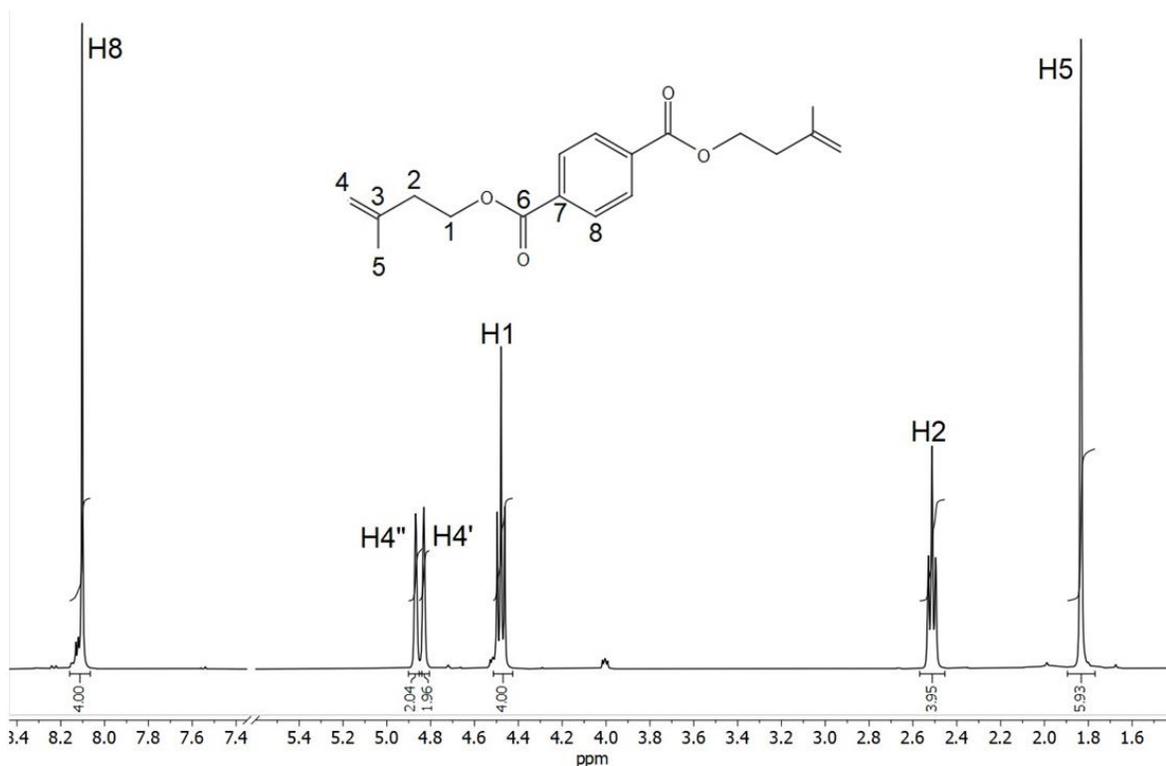


Figura 3.39. Espectro de RMN de ¹H del tereftalato de bisisopreno.

La Figura 3.40 muestra el espectro de RMN de ¹³C del tereftalato de bisisopreno, en éste se aprecian 8 señales: una señal en 165.73 ppm asignada al carbono de carbonilo (*C6*), una señal en 141.45 ppm asignada al carbono de la posición 3 (*C3*), una señal en 134.08 ppm asignada al carbono de la posición 7 (*C7*), una señal en 129.42 ppm que corresponde a los carbonos aromáticos (*C8*), una señal en 112.55 ppm asignada al carbono de la posición 4 (*C4*), una señal en 63.59 ppm asignada al carbono 1 (*C1*), una señal en 36.78 ppm asignada

a los carbonos de la posición *C2* y una señal en 22.44 ppm asignada a los carbonos de la posición *C5*. En 77 ppm se observa una señal triple que corresponde al disolvente (CDCl_3).

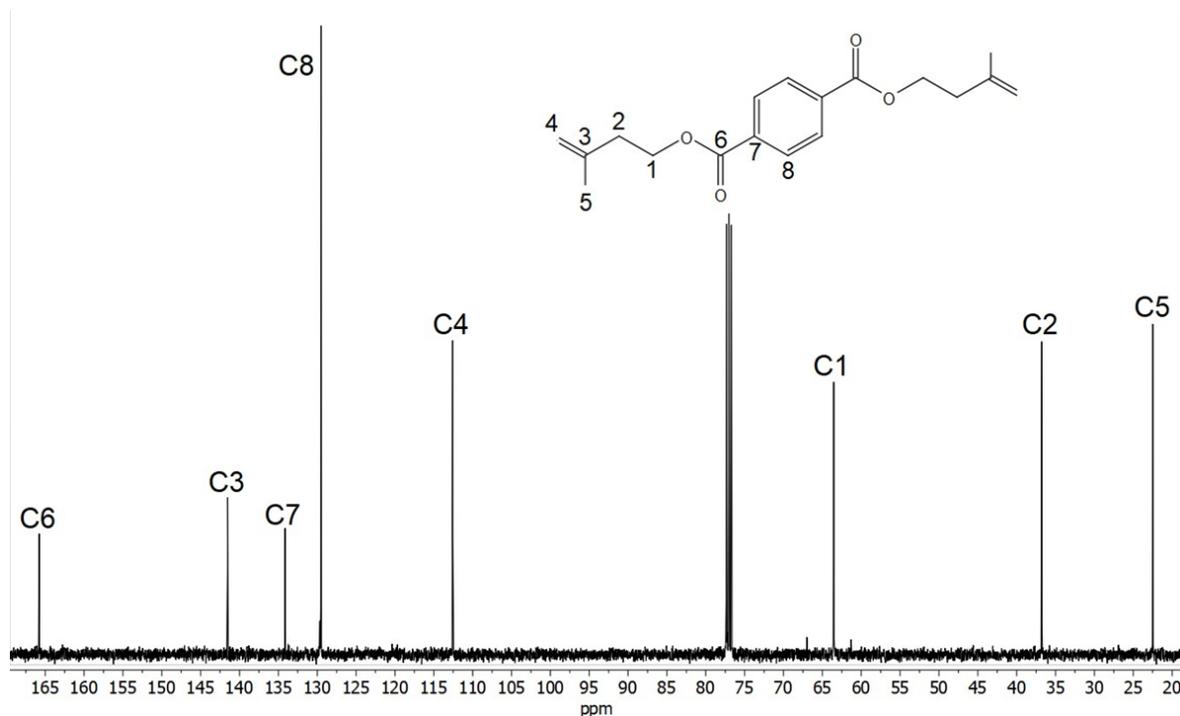


Figura 3.40. Espectro de RMN de ^{13}C del tereftalato de bisisopreno.

La Figura 3.41 muestra los espectros FTIR del PET y el sólido remanente después de 70 h de depolimerización mediante alcoholisis empleando isoprenol con calentamiento convencional. El oligómero muestra las mismas bandas de absorción que el PET, las cuales corresponden al modo de vibración de elongación del grupo éster en $\nu_{\text{C=O}}$ en 1714 cm^{-1} , $\nu_{\text{C-O}}$ en 1246 cm^{-1} y $\nu_{\text{s}}, \nu_{\text{a}} \text{O=C-O-}$ en 1121 y 1101 cm^{-1} y a la presencia del anillo aromático en 1505 cm^{-1} $\nu_{\text{C=C}}$ y en 723 cm^{-1} $\nu_{\text{C=C}}$ de la sustitución *para* en el anillo aromático.

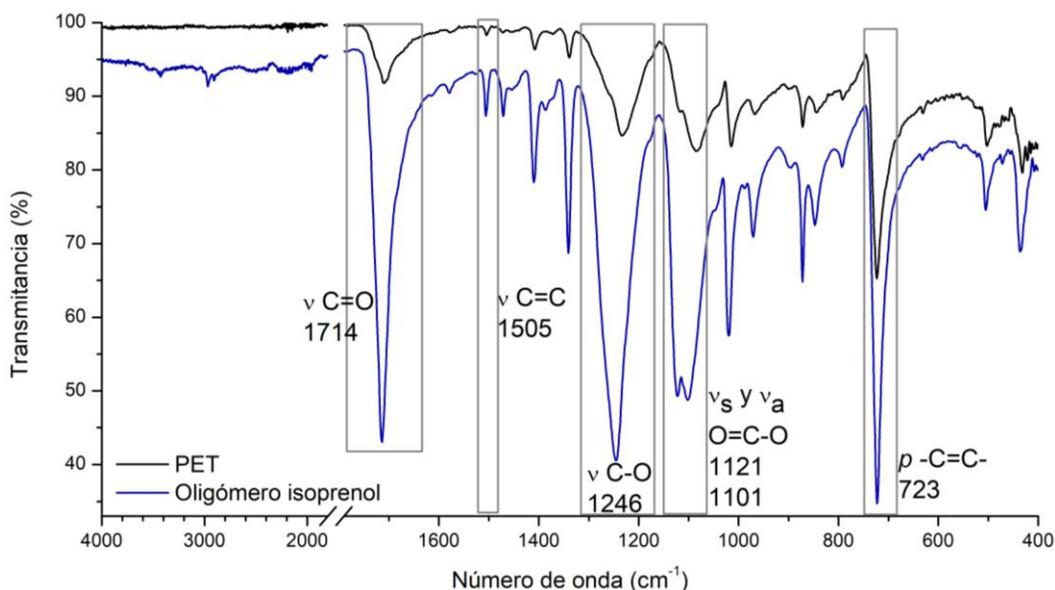


Figura 3.41. Espectros FTIR del PET y el sólido remanente de reacción de depolimerización de PET mediante alcoholisis empleando isoprenol (Oligómero isoprenol).

3.3.2.2. Caracterización fisicoquímica de los sólidos aislados de la depolimerización de PET mediante alcoholisis empleado isoprenol por TGA y viscosimetría

El oligómero también se caracterizó mediante TGA corroborando los resultados obtenidos por RMN y FTIR. En la Figura 3.42 se muestra el termograma del sólido remanente aislado después de 70 h de depolimerización de PET mediante alcoholisis con calentamiento convencional. En la diferencial del termograma del oligómero se puede observar la degradación de la muestra en dos eventos térmicos, que ocurren a 427 y 434 °C. Los eventos térmicos corresponden a la degradación de moléculas térmicamente menos estables (oligómeros), es decir, no hay evidencia de que aún haya PET presente en la muestra. Los oligómeros, al tener peso molecular más bajo que el PET, también tienen una estabilidad térmica más baja.

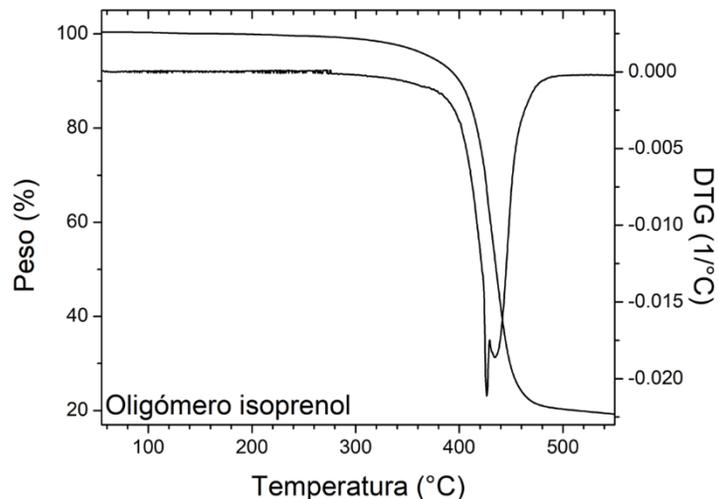


Figura 3.42. TGA del sólido remanente a 70 h de depolimerización de PET mediante alcoholólisis con calentamiento convencional empleando isoprenol.

La Tabla 3.17 muestra los tiempos de elución y el cálculo de las diferentes viscosidades para determinar el peso molecular promedio viscosimétrico del oligómero aislados después de 70 h de depolimerización de PET empleando isoprenol con calentamiento convencional. La Figura 3.43 muestra la determinación de la $[\eta]$ del oligómero, así como del PET. Para el PET post-industrial utilizado en el presente trabajo se obtuvo una viscosidad intrínseca de 0.83 y para el oligómero se obtuvieron valores de viscosidad menores a la del PET de 0.05.

Tabla 3.17. Cálculo de los valores de la viscosidad del PET y el sólido remanente a partir de la depolimerización de PET mediante alcoholisis empleando isoprenol.

		Concentración (g/dL)							
		0	0.2041	0.3175	0.7143	0.7692	0.8333	0.9091	1
PET	Tiempo de elución (s)	37.92	45.33	48.99	66.19	68.91	72.17	75.83	80.55
	η_r	---	1.1955	1.2921	1.7456	1.8173	1.9034	2.0001	2.1244
	$\ln \eta_r/C$	---	1.7678	1.4037	0.8936	0.8597	0.8259	0.7885	0.7535
	η_{sp}	---	0.1955	0.2921	0.7456	0.8173	0.9034	1.0001	1.1244
	η_{sp}/C	---	0.9579	0.9202	1.0438	1.0625	1.0840	1.1001	1.1244
		Concentración (g/dL)							
		0	0.0929	0.1444	0.3250	0.3500	0.3792	0.4136	0.4550
Oligómero isoprenol	Tiempo de elución (s)	38.27	38.40	38.63	39.28	39.47	39.73	39.94	40.22
	η_r	---	1.0036	1.0096	1.0264	1.0314	1.0382	1.0437	1.0509
	$\ln \eta_r/C$	---	0.0382	0.0659	0.0803	0.0884	0.0987	0.1035	0.1091
	η_{sp}	---	0.0036	0.0096	0.0264	0.0314	0.0382	0.0437	0.0509
	η_{sp}/C	---	0.0383	0.0662	0.0814	0.0897	0.1006	0.1058	0.1119

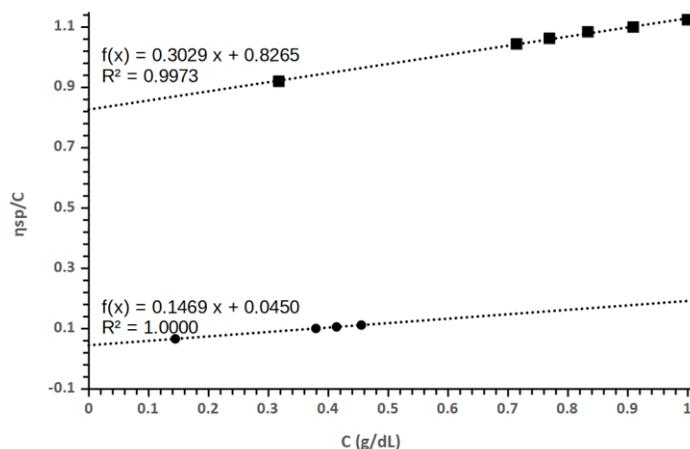


Figura 3.43. Viscosidad intrínseca del PET y el sólido remanente a 70 h de depolimerización de PET mediante alcoholisis con calentamiento convencional empleando isoprenol.

En la Tabla 3.18 se muestran los valores de $[\eta]$, pesos moleculares promedio, índice de polidispersidad y grado de polimerización del PET y del oligómero. Los valores del peso molecular promedio y del grado de polimerización del sólido remanente muestran una

disminución del 98.71%, tratándose de un oligómero de muy bajo peso molecular. Lo anterior corrobora los resultados obtenidos a partir del análisis termogravimétrico. El grado de polimerización (DP) del sólido remanente aislado a 70 h es 4.

Tabla 3.18. Peso molecular promedio del PET y el sólido remanente a 70 h de depolimerización de PET mediante alcoholisis con calentamiento convencional empleando isoprenol.

Muestra	$[\eta]$ (dL/g)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	I	DP
PET (post-industrial)	0.8265	38,417	59,566	1.55	310
Oligómero isoprenol	0.0450	712	824	1.16	4

3.4. Conclusiones

La depolimerización del PET mediante reacciones de hidrólisis, glicólisis o alcoholisis fue llevada a cabo mediante una metodología simple y eficiente que involucró el uso de los sistemas catalíticos *t*-BuNH₂/ácido de Lewis (LiBr o NaCl) usando calentamiento convencional o asistido por microondas. La fuente de energía más eficiente para las reacciones de hidrólisis, glicólisis y alcoholisis es la irradiación con microondas, ya que llegaron a término con tiempos de reacción más cortos. El LiBr fue el ácido de Lewis más eficiente para emplearse en reacciones de glicólisis y alcoholisis, mientras que el NaCl fue más eficiente para las reacciones de hidrólisis; lo anterior puede atribuirse a la solubilidad en el medio de reacción. El producto que se obtuvo a partir de la hidrólisis de PET post-industrial es ácido tereftálico, mientras que los productos obtenidos por glicólisis son BHET, tereftalato de bis(4-hidroxi-butano), tereftalato de bis(4-hidroxi-2-buteno), tereftalato de dialilo y tereftalato de bisisopreno, y podrían ser utilizados como precursores en la síntesis de polímeros. Las reacciones de depolimerización se llevan a cabo en los sitios reactivos disponibles, no necesariamente en los grupos terminales de la cadena polimérica. Algunas de

las ventajas de este método de depolimerización son: bajo costo de los reactivos empleados, las reacciones se llevan a cabo con rendimiento cuantitativo, las condiciones de reacción no son drásticas, la técnica es fácil de llevar a cabo, las reacciones de depolimerización mediante hidrólisis, glicólisis y alcoholólisis se llevan a cabo de manera irreversible. Cabe señalar que el NaCl empleado en los sistemas catalíticos no es de grado reactivo ni de alta pureza, ya que fue empleada sal común de la marca “La Fina”. Fue posible aislar y caracterizar oligómeros de diferentes pesos moleculares dependiendo del tiempo de reacción, lo cual permitió plantear los mecanismos de depolimerización.

Referencias

- [1] J. R. Fried, *Polymer science and technology*, Pearson Education, 2014.
- [2] R. Dewil, K. Everaert y J. Baeyens, The European plastic waste issue: Trends and toppers in its sustainable reapplication, *Proceedings of CHISA 2006*, 2006.
- [3] M. Chanda y S. K. Roy, *Industrial polymers, specialty polymers, and their applications*, CRC press, 2008.
- [4] T. Szychaj, Chemical recycling of PET: methods and products, de *Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites*, Wiley, 2002, pp. 1252-1290.
- [5] M. D. de Dios Caputto, R. Navarro, J. L. Valentin y A. Marcos-Fernández, Chemical upcycling of poly(ethylene terephthalate) waste: Moving to a circular model, *Journal of Polymer Science*, 2022, vol. 60, 24, pp. 3269-3283.
- [6] S. D. Mancini y M. Zanin, Post consumer pet depolymerization by acid hydrolysis, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2007, vol. 46, 2, pp. 135-144.
- [7] J. Saleem, C. Ning, J. Barford y G. McKay, Combating oil spill problem using plastic waste, *Waste management*, 2015, vol. 44, pp. 34-38.
- [8] E. Seigné-Itoiz, C. M. Gasol, J. Rieradevall y X. Gabarrell, Contribution of plastic waste recovery to greenhouse gas (GHG) savings in Spain, *Waste management*, 2015, vol. 46, pp. 557-567.
- [9] Y. Yang, Y. Lu, H. Xiang, Y. Xu y Y. Li, Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, vol. 75, 1, pp. 185-191.
- [10] M. Genta, T. Iwaya, M. Sasaki, M. Goto y T. Hirose, Depolymerization mechanism of poly(ethylene terephthalate) in supercritical methanol, *Industrial & engineering chemistry research*, 2005, vol. 44, 11, pp. 3894-3900.
- [11] M. N. Siddiqui, H. H. Redhwi y D. S. Achilias, Recycling of poly(ethylene terephthalate) waste through methanolic pyrolysis in a microwave reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, vol. 98, pp. 214-220, 2012.
- [12] F. Mohammad, *Specialty polymers: materials and applications*, IK International Pvt Ltd., 2007.
- [13] J. Scheirs, *Polymer recycling: science, technology and applications*, Sussex: John Wiley & Sons Ltd., 1998.

- [14] V. A. Popoola, Polyester formation: Aminolytic degradation and proposed mechanisms of the reaction., *Journal of applied polymer science*, 1988, vol. 36, 7, pp. 1677-1683.
- [15] Y. Awodi, A. Johnson, R. H. Peters y V. A. Popoola, Characterization of the aminolytic product of poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 1987, vol. 28, 2, pp. 320-324.
- [16] A. S. Goje, S. A. Thakur, V. R. Diware, Y. P. Chauhan y S. Mishra, Aminolysis of poly (ethylene terephthalate) waste for recovery of value added comonomeric product., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2004, vol. 43, 2, pp. 407-426.
- [17] S. R. Shukla y A. M. Harad, Aminolysis of polyethylene terephthalate waste., *Polymer degradation and stability*, 2006, vol. 91, 8, pp. 1850-1854.
- [18] P. Gupta y S. Bhandari, Chemical depolymerization of PET bottles via ammonolysis and aminolysis, de *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, William Andrew Publishing, 2019, pp. 109-134.
- [19] A. Mittal, R. K. Soni, K. Dutt y S. Singh, Scanning electron microscopic study of hazardous waste flakes of polyethylene terephthalate (PET) by aminolysis and ammonolysis, *Journal of hazardous materials*, 2010, vol. 178, 1-3, pp. 390-396.
- [20] B. Z. Wan, C. Y. Kao y W. H. Cheng, Kinetics of depolymerization of poly (ethylene terephthalate) in a potassium hydroxide solution, *Industrial & engineering chemistry research*, 2001, vol. 40, 2, pp. 509-514.
- [21] V. S. Zope y S. Mishra, Kinetics of neutral hydrolytic depolymerization of PET (polyethylene terephthalate) waste at higher temperature and autogenous pressures, *Journal of applied polymer science*, 2008, vol. 110, 4, pp. 2179-2183.
- [22] Y. Liu, M. Wang y Z. Pan, Catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate in hot compressed water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, vol. 62, pp. 226-231.
- [23] M. N. Siddiqui, D. S. Achilias, H. H. Redhwi, D. N. Bikiaris, K. A. G. Katsogiannis y G. P. Karayannidis, Hydrolytic depolymerization of PET in a microwave reactor, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, vol. 295, 6, pp. 575-584.
- [24] M. J. Kang, H. J. Yu, J. Jegal, H. S. Kim y H. G. Cha, Depolymerization of PET into terephthalic acid in neutral media catalyzed by the ZSM-5 acidic catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 398, p. 125655.
- [25] M. Han, Depolymerization of PET bottle via methanolysis and hydrolysis, de *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, William Andrew Publishing, 2019, pp. 85-108.
- [26] J. Y. Chen, C. F. Ou, Y. C. Hu y C. C. Lin, Depolymerization of poly (ethylene terephthalate) resin under pressure, *Journal of applied polymer science*, 1991, vol. 42, 6, pp. 1501-1507.
- [27] D. S. Achilias, H. H. Redhwi, M. N. Siddiqui, A. K. Nikolaidis, D. N. Bikiaris y G. P. Karayannidis, Glycolytic depolymerization of PET waste in a microwave reactor, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 118, 5, pp. 3066-3073.

- [28] R. Park, H. Sridhar y H. Park, Taguchi method for optimization of reaction conditions in microwave glycolysis of waste PET, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2020, vol. 3, 22, pp. 664-672.
- [29] N. D. Pingale y S. R. Shukla, Microwave assisted ecofriendly recycling of poly (ethylene terephthalate) bottle waste, *European Polymer Journal*, 2008, vol. 12, 44, pp. 4151-4156.
- [30] A. Krzan, Poly (ethylene terephthalate) glycolysis under microwave irradiation, *Polymers for Advanced Technologies*, 1999, vol. 10, 10, pp. 603-606.
- [31] S. Chaudhary, P. Surekha, D. Kumar, C. Rajagopal y P. K. Roy, Microwave assisted glycolysis of poly (ethylene terephthalate) for preparation of polyester polyols, *Journal of applied polymer science*, 2013, vol. 5, 129, pp. 2779-2788.
- [32] F. Chen, G. Wang, C. Shi, Y. Zhang, L. Zhang, W. Li y F. Yang, Kinetics of glycolysis of poly (ethylene terephthalate) under microwave irradiation, *Journal of applied polymer science*, 2013, vol. 4, 127, pp. 2809-2815.
- [33] J. Coreno Alonso, A. Cruz Aguilar, C. E. Cuevas-Suárez, R. Á. Vázquez García y A. M. Herrera-González, Synthesis of two PET waste derived bisacrylic and bisallylic monomers and their potential use as crosslinking agents and dental resin composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, 8.
- [34] Q. Wang, X. Yao, Y. Geng, Q. Zhou, X. Lu y S. Zhang, Deep eutectic solvents as highly active catalysts for the fast and mild glycolysis of poly (ethylene terephthalate)(PET), *Green Chemistry*, 2015, vol. 17, 4, pp. 2473-2479.
- [35] A. M. Al-Sabagh, F. Z. Yehia, A. M. M. Eissa, M. E. Moustafa, G. Eshaq, A. R. M. Rabie y A. E. ElMetwally, Glycolysis of poly (ethylene terephthalate) catalyzed by the Lewis base ionic liquid [Bmim] [OAc], *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, vol. 53, 48, pp. 18443-18451.
- [36] A. Sheel y D. Pant, Chemical Depolymerization of PET Bottles via Glycolysis, de *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, William Andrew Publishing, 2019, pp. 61-84.
- [37] E. Bäckström, K. Odelius y M. Hakkarainen, Ultrafast microwave assisted recycling of PET to a family of functional precursors and materials, *European Polymer Journal*, 2021, vol. 151, p. 110441.
- [38] H. T. Kim, J. K. Kim, H. G. Cha, M. J. Kang, H. S. Lee, T. U. Khang y K. H. Kim, Biological valorization of poly (ethylene terephthalate) monomers for upcycling waste PET, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, vol. 7, 24, pp. 19396-19406.
- [39] M. Nic, L. Hovorka, J. Jirat, B. Kosata y J. Znamenacek, IUPAC compendium of chemical terminology-the gold book, International Union of Pure and Applied Chemistry, 2005.
- [40] M. Kurata, Y. Tsunashima, M. Iwama y K. Kamada, Viscosity– molecular weight relationships and unperturbed dimensions of linear chain molecules, de *Polymer Handbook*, J. Brandrup, E.H. Immergut (Eds.), New York, Wiley, 1975, pp. IV-1-60.

- [41] R. H. Hasek, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Nueva York: Wiley, 1980.
- [42] A. K. Awasthi, M. Shivashankar y S. Majumder, *IOP Conf. Series, Mater. Sci. Eng.*, 2017, vol. 263, 2, pp. 022024.
- [43] A. E. Brown y K. A. Reinhart, Polyester fiber: from its invention to its present position, *Science*, 1971, vol. 173, 3994, pp. 287-293.
- [44] S. S. Stivala y L. Reich, Structure vs stability in polymer degradation, *Polymer Engineering & Science*, 1980, vol. 20, 10, pp. 654-661.
- [45] R. E. Richard, W. H. Boon, M. L. Martin-Shultz y E. A. Sisson, Incorporating Postconsumer Recycled Poly (ethylene terephthalate) A New Polyester Resin., de *Emerging Technologies in Plastics Recycling*, Washington, DC, ACS Publications, 1992, pp. 196-204.
- [46] S. N. Vouyiouka, E. K. Karakatsani y C. D. Papaspyrides, Solid state polymerization, *Progress in Polymer science*, 2005, vol. 30, 1, pp. 10-37.
- [47] A. J. East, The structure of polyester fibers. In *Handbook of Textile Fibre Structure*, Woodhead Publishing, 2009.
- [48] J. B. Williamson, S. E. Lewis, R. R. Johnson III, I. M. Manning y F. A. Leibfarth, C–H functionalization of commodity polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, vol. 58, 26, pp. 8654-8668.
- [49] S. M. Al-Salem, P. Lettieri y J. Baeyens, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste management*, 2009, vol. 29, 10, pp. 2625-2643.
- [50] F. Awaja y D. Pavel, Recycling of PET, *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, 7, pp. 1453-1477.
- [51] M. M. Fisher, *Plastics recycling. Plastics and the Environment*, Wiley Online Library, 2003.
- [52] J. Scheirs, *Polymer recycling: science, technology and applications*, Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 1998.
- [53] L. G. W. C. N. Rudolf. E.U.A. Patente 3,321,510, 1967.
- [54] A. G. N. V. Ligorati F. E.U.A. Patente 3,776,945, 1973.
- [55] F. A. Carey y R. M. Giuliano, *Química Orgánica. 6º edición*, New York: McGraw-Hill, 2006.
- [56] B. Culbert y A. Christel, Continuous solid-state polycondensation of polyesters. Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters, Wiley Online Library, 2004.
- [57] M. N. Siddiqui, D. S. Achilias, H. H. Redhwi, D. N. Bikiaris, K. A. G. Katsogiannis y G. P. Karayannidis, Hydrolytic depolymerization of PET in a microwave reactor, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, vol. 295, 6, pp. 575-584.

- [58] S. D. Mancini, Post consumer pet depolymerization by acid hydrolysis, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2007, vol. 46, 2, pp. 135-144.
- [59] M. J. Collins, S. H. Zeronian y M. L. Marshall, Analysis of the molecular weight distributions of aminolyzed poly (ethylene terephthalate) by using gel permeation chromatography, *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 1991, vol. 28, 8, pp. 775-792.
- [60] N. D. Pingale y S. R. Shukla, Microwave-assisted aminolytic depolymerization of PET waste, *European Polymer Journal*, 2009, vol. 45, 9, pp. 2695-2700.
- [61] A. Sheel y D. Pant, Chemical Depolymerization of PET Bottles via Glycolysis, de *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, William Andrew Publishing, 2019, pp. 61-84.
- [62] P. Gupta y S. Bhandari, Chemical depolymerization of PET bottles via ammonolysis and aminolysis, de *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles*, William Andrew Publishing, 2019, pp. 109-134.
- [63] A. Mittal, R. K. Soni, K. Dutt y S. Singh, Scanning electron microscopic study of hazardous waste flakes of polyethylene terephthalate (PET) by aminolysis and ammonolysis, *Journal of hazardous materials*, 2010, vol. 178, 1-3, pp. 390-396.
- [64] A. E. Brown y K. A. Reinhart, Polyester fiber: from its invention to its present position, *Science*, 1971, vol. 173, 3994, pp. 287-293.
- [65] S. S. Stivala y L. Reich, Structure vs stability in polymer degradation, *Polymer Engineering & Science*, 1980, vol. 20, 10, pp. 654-661.
- [66] N. Trejo-Carbajal, K. I. Ambriz-Luna y A. M. Herrera-González, Efficient method and mechanism of depolymerization of PET under conventional heating and microwave radiation using t-BuNH₂/Lewis acids, *European Polymer Journal*, 2022, vol. 175, p. 111388.
- [67] D. S. Achilias, H. H. Redhwi, M. N. Siddiqui, A. K. Nikolaidis, D. N. Bikiaris y G. P. Karayannidis, Glycolytic depolymerization of PET waste in a microwave reactor, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 118, 5, pp. 3066-3073.
- [68] M. Imran, B. K. Kim, M. Han y B. G. Cho, Sub-and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis (2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET), *Polymer Degradation and Stability*, 2010, vol. 95, 9, pp. 1686-1693.
- [69] J. Coreno Alonso, A. Cruz Aguilar, C. E. Cuevas-Suárez, R. Á. Vázquez García y A. M. Herrera-González, Synthesis of two PET waste derived bisacrylic and bisallylic monomers and their potential use as crosslinking agents and dental resin composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, 8.
- [70] K. Fukushima, O. Coulembier, J. M. Lecuyer, H. A. Almegren, A. M. Alabdulrahman, F. D. Alsewilem y J. L. Hedrick, Organocatalytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, vol. 49, 5, pp. 1273-1281.

- [71] G. Xi, M. Lu y C. Sun, Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis (2-hydroxyethyl terephthalate), *Polymer Degradation and Stability*, 2005, vol. 87, 1, pp. 117-120.
- [72] N. B. Sanches, M. L. Dias y E. B. A. V. Pacheco, Comparative techniques for molecular weight evaluation of poly (ethylene terephthalate)(PET), *Polymer testing*, 2005, vol. 24, 6, pp. 688-693.
- [73] K. Varaprasad, M. Pariguana, G. M. Raghavendra, T. Jayaramudu y E. R. Sadiku, Development of biodegradable metaloxide/polymer nanocomposite films based on poly- ϵ -caprolactone and terephthalic acid, *Materials Science and Engineering: C*, 2017, vol. 70, pp. 85-93.
- [74] S. C. Chen, L. H. Zhang, G. Zhang, G. C. Zhong, J. Li, X. M. Zhang y W. X. Chen, An Investigation and Comparison of the Blending of LDPE and PP with Different Intrinsic Viscosities of PET., *Polymers*, 2018, vol. 10, 2, p. 147.
- [75] M. Ziari, O. van Asselen, M. Jansen, H. Goossens y P. Schoenmakers, An FTIR Study on the Solid-State Copolymerization of bis (2-hydroxyethyl) terephthalate and Poly (butylene terephthalate) and the Resulting Copolymers., *Macromolecular symposia. Weinheim: WILEY-VCH Verlag*, 2008, vol. 265, 1, pp. 290-296.