

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA  
**UNIVERSIDAD  
CATÓLICA**  
DEL PERÚ

**POLIÉSTERES INSATURADOS ELABORADOS A PARTIR DEL  
RECICLAJE QUÍMICO DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO),  
PET, Y SU APLICACIÓN COMO MATRIZ DE ENCAPSULAMIENTO  
DE SALES**

Tesis para optar por el Título de **Licenciada en Química**, que presenta la bachiller:

**Mariela Elgegren Lituma**

**ASESOR: Dr. Javier Nakamatsu Kuniyoshi**

Lima, abril del 2012

## RESUMEN

El incremento y la consecuente acumulación de desechos plásticos hacen necesaria la implementación de alternativas para su manejo y disposición. El poli(tereftalato de etileno), PET, es uno de los plásticos más utilizados, especialmente en la elaboración de botellas descartables que, debido a su uso masivo y a su alta resistencia a la degradación, hacen conveniente el desarrollo de métodos para su reciclaje. Este trabajo presenta una manera de afrontar la acumulación de residuos de PET utilizando el producto de la despolimerización en la obtención de resinas de poliéster insaturado que, entre sus diversas aplicaciones, pueden utilizarse para el encapsulamiento de residuos que hacen necesario evitar el riesgo de su liberación al ambiente debido a su peligrosidad.

En primer lugar, se estudió la despolimerización de desechos de PET con etilenglicol variando las cantidades de catalizador y el tiempo de reacción. Se logró hasta 82% de rendimiento del monómero tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET, con 0,7% de acetato de cinc y 3 horas de reacción. Además, se determinó que también se produce el dímero de BHET entre 5 - 6%. La caracterización de ambos productos se realizó por espectroscopía infrarroja, de resonancia magnética nuclear (RMN) y de masas.

Posteriormente, se sintetizaron diversas resinas de poliéster insaturado utilizando el BHET obtenido de la despolimerización del PET, anhídrido maleico (AM), ácido adípico (AA) y un glicol. Los glicoles utilizados fueron etilenglicol (EG), dietilenglicol (DG), propilenglicol (PG) y 2-etil-1,3-hexanodiol (EHD). Las resinas estudiadas estuvieron compuestas por las combinaciones de glicol-AM, glicol-AM-BHET, glicol-AM-AA y glicol-AM-BHET-AA a modo de compararlas y analizar cada una de ellas en el encapsulamiento de sales. La caracterización de los poliésteres insaturados se realizó mediante análisis de RMN y se logró elucidar las estructuras químicas de las resinas sintetizadas con etilenglicol y dietilenglicol. Adicionalmente, se calcularon los pesos moleculares promedio de los poliésteres a partir del análisis de grupos terminales -OH y -COOH que varían entre 488 a 1023 g/mol. Las resinas sintetizadas con EHD poseen los pesos moleculares más altos.

Finalmente, se evaluó la capacidad de las resinas sintetizadas como matriz de encapsulamiento. Para ello se utilizó cloruro de sodio como modelo del compuesto a encapsular. Las probetas se prepararon mezclando la resina de poliéster, la sal y estireno. El entrecruzamiento se llevó a cabo con un iniciador (peróxido de metil etil

cetona) y un catalizador (octoato de cobalto). La capacidad de encapsulamiento se determinó sumergiendo las probetas por ocho semanas en agua destilada. Se encontró que la presencia de BHET en la resina brinda mayor resistencia e impermeabilidad a las matrices poliméricas. Además, las probetas formadas con las resinas PG-AM-BHET y EHD-AM-BHET retienen el 80% de sal luego de estar sumergidas en agua y las de DG-AM-AA retienen la menor cantidad de sal (13%).



FACULTAD DE  
 CIENCIAS E  
 INGENIERÍA

 PONTIFICIA  
 UNIVERSIDAD  
 CATÓLICA  
 DEL PERÚ

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

**TÍTULO** : "Poliésteres insaturados elaborados a partir del reciclaje químico de poli(tereftalato de etileno), PET, y su aplicación como matriz de encapsulamiento de sales"  
**ÁREA** : Polímeros F 168  
**ASESOR** : Dr. Javier Nakamatsu Kuniyoshi  
**ALUMNO** : Mariela Elgegren Lituma  
**CÓDIGO** : 20032080.9.12  
**FECHA** : 10 de diciembre de 2009  
**NÚMERO** :


**DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:**

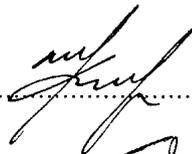
El poli(tereftalato de etileno), comúnmente conocido por el acrónimo de PET, es el poliéster comercial utilizado principalmente para la elaboración de fibras de tejidos y botellas así como de otros envases de plástico descartables. Además de su uso para el reciclaje mecánico, los desechos de este material son una potencial fuente de otras materias primas cuyo aprovechamiento constituiría además una solución a su acumulación en rellenos municipales.

La despolimerización del PET permite obtener el monómero de partida, el cual puede ser empleado para producir nuevamente PET, u otros poliésteres, como los insaturados. Estos últimos son, por lo general, polímeros de limitado peso molecular que luego sufren reacciones de entrecruzamiento para formar matrices tridimensionales muy estables.

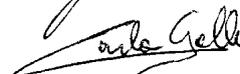
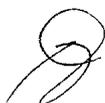
Este trabajo estudiará el proceso de despolimerización del PET y la posterior polimerización del monómero obtenido para formar poliésteres insaturados. Se obtendrán poliésteres de diferente composición utilizando, además del monómero del PET, distintos glicoles, anhídrido maleico y ácido adípico. La caracterización de los productos requerirá el uso de técnicas espectroscópicas como las de resonancia magnética nuclear e infrarrojo, así como espectrometría de masas. Posteriormente, las resinas de poliéster insaturado serán evaluadas como matrices para el encapsulamiento de sales solubles.

*Máximo: 100 páginas*

FIRMA DEL ASESOR: .....



FIRMA DEL COORDINADOR: .....



*A mis sobrinos, Rafaela Sofía y “Junior”,  
por su reciente llegada a la familia.*

## AGRADECIMIENTOS

A mi familia. A mis padres, Doris y Rafael, por su constante apoyo y amor incondicional. A mis hermanos Ali, Toño, César y Dania por todo el cariño y porque sé que siempre puedo contar con ellos. Y a mi sobrino César Adrián, por todas sus ocurrencias que siempre sacan una sonrisa.

A mi asesor Javier Nakamatsu por todo el apoyo y consejos brindados a lo largo de la realización de este trabajo. Además, por toda la confianza y oportunidades que son parte importante en mi desarrollo profesional y personal.

A Giulliana Tiravanti, Kathia Tabra y Jessica García por su amistad y ya que gracias a su ayuda y consejos formaron parte importante en el desarrollo de la tesis.

A todas las personas que forman parte del Laboratorio 211 ("Team Nakamatsu") por todos los momentos compartidos y por hacer más agradables los largos días de laboratorio.

Al Ing. Alex Nieva por su tiempo y ayuda en los análisis realizados en el laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear; así como de sus recomendaciones que permitieron mejorar los estudios realizados.

A Roberto Laos, Jorge Chávez, Carla Rospigliosi y Bruno Bertolotti por su valiosa contribución a la base de este proyecto de investigación dentro de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

A la Dirección de Gestión de la Investigación (DGI) y a la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú por el apoyo económico y finalmente a la compañía BASF Peruana y ARPL por los reactivos brindados para la realización de esta investigación.

## ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL .....	i
ÍNDICE DE FIGURAS .....	iii
ÍNDICE DE TABLAS .....	ix
ABREVIATURAS.....	x
1. MARCO TEÓRICO .....	1
1.1 Introducción .....	1
1.2 Poli(tereftalato de etileno) .....	2
1.2.1 Propiedades y aplicaciones .....	3
1.2.2 Reciclaje químico.....	4
1.3 Resinas de poliéster insaturado.....	6
1.3.1 Síntesis y curado .....	7
1.3.2 Propiedades y aplicaciones .....	10
1.4 Residuos peligrosos.....	11
1.4.1 Clasificación y manejo de residuos peligrosos .....	12
1.4.2 Estabilización/Encapsulamiento de residuos peligrosos .....	13
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
2.1 Reactivos, Equipos y Materiales .....	16
2.1.1 Reactivos .....	16
2.1.2 Equipos.....	16
2.1.3 Materiales .....	17
2.2 Metodología .....	17
2.2.1 Despolimerización de PET.....	17
2.2.2 Síntesis de poliésteres insaturados .....	17
2.2.2.1 Medición del número ácido.....	19
2.2.2.2 Medición del número de hidroxilo.....	19
2.2.3 Elaboración de las matrices de encapsulamiento.....	19
2.2.4 Capacidad de encapsulamiento de sales .....	20
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	21
3.1 Despolimerización de PET .....	21

3.2	Síntesis de poliésteres insaturados .....	28
3.2.1	Poliésteres insaturados con etilenglicol .....	28
3.2.2	Poliésteres insaturados con dietilenglicol .....	52
3.2.3	Poliésteres insaturados con propilenglicol.....	67
3.2.4	Poliésteres insaturados con 2-etil-1,3-hexanodiol .....	76
3.3	Capacidad de encapsulamiento de sales .....	84
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	91
4.1.	Conclusiones .....	91
4.2.	Recomendaciones .....	92
5.	BIBLIOGRAFÍA .....	94
6.	ANEXOS .....	98



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Poli(tereftalato de etileno), PET.....	2
<b>Figura 2.</b> Síntesis del poliéster lineal.....	7
<b>Figura 3.</b> Reacción para la determinación del número de hidroxilo.....	8
<b>Figura 4.</b> Curado del poliéster insaturado con estireno.....	9
<b>Figura 5.</b> Mecanismo óxido/reducción del iniciador y acelerador.....	10
<b>Figura 6.</b> Estructura de glicoles.....	18
<b>Figura 7.</b> Tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET.....	21
<b>Figura 8.</b> Espectro infrarrojo del producto obtenido, BHET (pastilla de KBr).....	23
<b>Figura 9.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) del producto obtenido, BHET.....	24
<b>Figura 10.</b> Espectro Edited-HSQC (acetona- $d_6$ , 300 MHz) del producto obtenido, BHET.....	24
<b>Figura 11.</b> Espectro de masas (metanol) del producto obtenido, BHET.....	25
<b>Figura 12.</b> Estructura del dímero de BHET.....	26
<b>Figura 13.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) del dímero de BHET.....	27
<b>Figura 14.</b> Espectro de masas (acetonitrilo) del dímero de BHET.....	28
<b>Figura 15.</b> Estructura del trímero de BHET.....	28
<b>Figura 16.</b> Valores de número ácido para las reacciones entre EG-AM, EG-AM-BHET, EG-AM-AA y EG-AM-BHET-AA.....	29
<b>Figura 17.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de ácido adípico.....	30
<b>Figura 18.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de anhídrido maleico.....	31
<b>Figura 19.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de etilenglicol.....	31
<b>Figura 20.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la mezcla de EG-AA.....	32

<b>Figura 21.</b> Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en la mezcla entre EG-AA.....	33
<b>Figura 22.</b> Espectro COSY (acetona-d <sub>6</sub> , 300 MHz) de la mezcla de EG-AA.....	33
<b>Figura 23.</b> Espectro Edited-HSQC (acetona-d <sub>6</sub> , 300 MHz) de la mezcla de EG-AA.....	34
<b>Figura 24.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN (acetona-d <sub>6</sub> , 300 MHz) de la mezcla de BHET-AA.....	35
<b>Figura 25.</b> Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en la mezcla entre BHET-AA.....	35
<b>Figura 26.</b> Espectro COSY (acetona-d <sub>6</sub> , 300 MHz) de la mezcla de BHET-AA.....	36
<b>Figura 27.</b> Espectro Edited-HSQC (acetona-d <sub>6</sub> , 300 MHz) de la mezcla de BHET-AA.....	37
<b>Figura 28.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN (acetona-d <sub>6</sub> , 300 MHz) de la mezcla entre BHET-AM.....	38
<b>Figura 29.</b> Estructuras y asignación de señales de hidrógeno en la mezcla entre AM-BHET.....	38
<b>Figura 30.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN (acetona-d <sub>6</sub> , 300 MHz) de la polimerización de EG-AM.....	39
<b>Figura 31.</b> Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con EG-AM.....	40
<b>Figura 32.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN (acetona-d <sub>6</sub> , 300 MHz) de la polimerización de EG-AM-BHET.....	40
<b>Figura 33.</b> Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con EG-AM-BHET.....	41
<b>Figura 34.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN (acetona-d <sub>6</sub> , 300 MHz) de la polimerización de EG-AM-AA.....	41
<b>Figura 35.</b> Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con EG-AM-AA.....	42

<b>Figura 36.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización de EG-AM-BHET-AA.....	43
<b>Figura 37.</b> Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con EG-AM-BHET-AA.....	44
<b>Figura 38.</b> Espectros $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre EG-AM. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.....	46
<b>Figura 39.</b> Espectros $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre EG-AM-BHET. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.....	48
<b>Figura 40.</b> Valores de número ácido para las reacciones entre DG-AM, DG-AM-BHET, DG-AM-AA y entre DG-AM-BHET-AA.....	52
<b>Figura 41.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de dietilenglicol.....	53
<b>Figura 42.</b> Espectros $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de dietilenglicol (izquierda) y dietilenglicol + $D_2O$ (derecha).....	54
<b>Figura 43.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la mezcla entre DG-BHET.....	55
<b>Figura 44.</b> Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con DG-BHET.....	55
<b>Figura 45.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización entre DG-AM.....	56
<b>Figura 46.</b> Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con DG-AM.....	57
<b>Figura 47.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización entre DG-AM-BHET.....	57
<b>Figura 48.</b> Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con DG-AM-BHET.....	58
<b>Figura 49.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización entre DG-AM-AA.....	58
<b>Figura 50.</b> Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con DG-AM-AA.....	59

<b>Figura 51.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) del producto de la polimerización entre DG-AM-BHET-AA.....	60
<b>Figura 52.</b> Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con DG-AM-BHET-AA.....	61
<b>Figura 53.</b> Espectros $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre DG-AM. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.....	62
<b>Figura 54.</b> Espectros $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre DG-AM-BHET-AA. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.....	64
<b>Figura 55.</b> Espectros $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre DG-AM en la región 6 a 7 ppm. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción. ....	65
<b>Figura 56.</b> Espectros $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre DG-AM-BHET-AA en la región 6 a 7 ppm. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.....	66
<b>Figura 57.</b> Reacción de formación del poliéster insaturado con PG.....	67
<b>Figura 58.</b> Valores de número ácido para la reacción entre PG-AM, PG-AM-BHET, PG-AM-AA y entre PG-AM-BHET-AA.....	68
<b>Figura 59.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de propilenglicol.....	69
<b>Figura 60.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización de PG-AM.....	69
<b>Figura 61.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización de PG-AM-BHET.....	70
<b>Figura 62.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización de PG-AM-AA.....	70
<b>Figura 63.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) del producto de la polimerización entre PG-AM-BHET-AA.....	71
<b>Figura 64.</b> Espectros $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre PG-AM. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.....	72

<b>Figura 65.</b> Espectros $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre PG-AM-BHET-AA. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción. ....	73
<b>Figura 66.</b> Reacción de formación del poliéster insaturado con EHD. ....	76
<b>Figura 67.</b> Valores de número ácido para la reacción entre EHD-AM, EHD-AM-BHET, EHD-AM-AA y entre EHD-AM-BHET-AA. ....	77
<b>Figura 68.</b> Espectro $^1H$ -RMN (cloroformo- $d_1$ , 300 MHz) de 2-etil-1,3-hexanodiol. ....	78
<b>Figura 69.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización de EHD-AM. ....	78
<b>Figura 70.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización de EHD-AM-BHET. ....	79
<b>Figura 71.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización de EHD-AM-AA. ....	79
<b>Figura 72.</b> Espectro $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización de EHD-AM-BHET-AA. ....	80
<b>Figura 73.</b> Espectros $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre EHD-AM. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.....	81
<b>Figura 74.</b> Espectros $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre EHD-AM-BHET-AA. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.....	82
<b>Figura 75.</b> Liberación porcentual de cloruro de sodio de la matriz de EG-AM-BHET-AA variando la cantidad de sal encapsulada.....	85
<b>Figura 76.</b> Probetas elaboradas con las resinas a. EG-AM, b. EG-AM-BHET, c. EG-AM-AA y d. EG-AM-BHET-AA y 50% de NaCl.....	86
<b>Figura 77.</b> Probetas elaboradas con las resinas a. DG-AM, b. DG-AM-BHET, c. DG-AM-AA y d. DG-AM-BHET-AA y 50% de NaCl. ....	86
<b>Figura 78.</b> Probetas elaboradas con las resinas a. PG-AM, b. PG-AM-BHET, c. PG-AM-AA y d. PG-AM-BHET-AA y 50% de NaCl.....	87
<b>Figura 79.</b> Probetas elaboradas con a. EHD-AM, b. EHD-AM-BHET, c. EHD-AM-AA y d. EHD-AM-BHET-AA y 50% de NaCl.....	87

<b>Figura 80.</b> Retención porcentual de NaCl para las probetas elaboradas de resinas sintetizadas con EG.....	89
<b>Figura 81.</b> Retención porcentual de NaCl para las probetas elaboradas de resinas sintetizadas con DG.....	89
<b>Figura 82.</b> Retención porcentual de NaCl para las probetas elaboradas de resinas sintetizadas con PG.....	90
<b>Figura 83.</b> Retención porcentual de NaCl para las probetas elaboradas de resinas sintetizadas con EHD.....	90



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Rendimiento de BHET obtenido para la variación de catalizador y de tiempo.....	22
<b>Tabla 2.</b> Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de la reacción entre EG-AM. ....	47
<b>Tabla 3.</b> Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de la reacción entre EG-AM-BHET.....	49
<b>Tabla 4.</b> Pesos moleculares de poliésteres insaturados con EG calculados a partir de análisis de grupos terminales -COOH y -OH. ....	51
<b>Tabla 5.</b> Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de la reacción entre DG-AM. ....	63
<b>Tabla 6.</b> Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de la reacción entre DG-AM-BHET-AA.....	64
<b>Tabla 7.</b> Pesos moleculares de poliésteres insaturados sintetizados con DG.....	66
<b>Tabla 8.</b> Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de reacción entre PG-AM. ....	73
<b>Tabla 9.</b> Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de reacción entre PG-AM. ....	74
<b>Tabla 10.</b> Pesos moleculares de poliésteres insaturados sintetizados con PG.....	75
<b>Tabla 11.</b> Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de reacción entre EHD-AM. ....	82
<b>Tabla 12.</b> Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de reacción entre EHD-AM-BHET-AA. ....	83
<b>Tabla 13.</b> Pesos moleculares de poliésteres insaturados sintetizados con EHD. ....	83

## ABREVIATURAS

$\overline{M}$	masa molecular de KOH
# COOH	número ácido
# OH	número de hidroxilo
[KOH]	concentración de la solución de KOH
AA	ácido adípico
AM	anhidrido maleico
BHET	tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno)
COSY	correlated spectroscopy (Espectroscopía de correlación homonuclear $^1H - ^1H$ )
DG	dietilenglicol
EG	etilenglicol
EHD	2-etil-1,3-hexanodiol
HDPE	polietileno de alta densidad
HSQC	heteronuclear single - quantum correlation spectroscopy (Espectroscopía de correlación heteronuclear $^1H - ^{13}C$ )
IR	infrarrojo
m	masa de la muestra de resina
MEKP	peróxido de metil etil cetona
PET	poli(tereftalato de etileno)
PG	propilenglicol
RMN	resonancia magnética nuclear
$T_g$	temperatura de transición vítrea
TLC	cromatografía de capa delgada

$T_m$	temperatura de fusión
$V_{\text{blanco}}$	volumen de KOH utilizado para titular el blanco
$V_m$	volumen de KOH utilizado para titular la muestra



## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 Introducción

La generación de residuos es el resultado de las diferentes actividades desarrolladas diariamente en la sociedad; sin embargo, la disposición y el manejo de los residuos muchas veces no se realizan de manera adecuada generando daños a la salud humana y problemas ambientales. Este trabajo presenta una alternativa para afrontar dos problemas asociados a los residuos, como son, la acumulación de desechos de poli(tereftalato de etileno), PET, y el adecuado manejo de residuos peligrosos. Para el caso del PET, se propone el reciclaje químico como alternativa al reciclaje mecánico; mientras que para los residuos peligrosos se utiliza el encapsulamiento para así reducir los efectos adversos que puede generar el residuo sobre el ambiente.

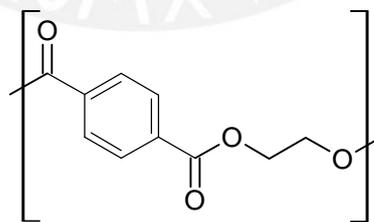
El poli(tereftalato de etileno), conocido por el acrónimo de PET, es uno de los plásticos más utilizados, tanto en la elaboración de fibras textiles como para botellas descartables, debido a las excelentes propiedades que presenta como la de ser liviano y altamente resistente. Su uso masivo y alta resistencia a la degradación hacen que la acumulación de desechos de PET se incremente considerablemente, por lo que es importante el desarrollo de alternativas para su reutilización. Como posible solución a este problema se encuentran el reciclaje mecánico, el más común, y el químico. Este último produce cambios en el material y permite obtener, mediante la despolimerización del PET, diversos compuestos orgánicos [1].

El caso más estudiado de despolimerización es la glicólisis con etilenglicol donde se produce principalmente el monómero tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET, el cual puede ser utilizado para la producción de nuevo PET o de otros productos con distintas propiedades como, por ejemplo, los poliésteres insaturados [1, 2]. Las resinas de poliéster insaturado están constituidas por cadenas lineales, con insaturaciones que sirven de puntos de entrecruzamiento durante el proceso de curado. El curado se realiza con un monómero vinílico dando productos rígidos con una gran resistencia mecánica. Según los compuestos utilizados en la síntesis del poliéster, las resinas varían en la viscosidad, permeabilidad y en la rigidez del material curado presentando de esta forma un amplio rango de aplicaciones dentro de las que se encuentra el encapsulamiento de residuos peligrosos [3, 4].

Los residuos peligrosos son otro problema importante, como es el caso de las sales de metales pesados o compuestos radiactivos, cuya solubilidad agrava aún más el problema, pues estos pueden filtrarse y escapar de sus contenedores y diseminar la contaminación. Como alternativa al manejo de este tipo de residuos se presenta el encapsulamiento de sales como tratamiento previo a su disposición final. El encapsulamiento consiste en crear una barrera impermeable entre el residuo peligroso y el ambiente introduciéndolo dentro de un determinado material. El material utilizado comúnmente para este fin es el cemento, pero presenta la desventaja de que solo se puede colocar aproximadamente un 15% del volumen de sal respecto al volumen total de la mezcla, además de su permeabilidad al agua. Por este motivo, se vienen desarrollando otros materiales entre los que se encuentran las resinas de poliéster insaturado, en las cuales la cantidad de residuos que se puede colocar es mayor en comparación con el cemento. Además, tienen una mejor resistencia mecánica y menor permeabilidad al agua, lo que le brinda mayor durabilidad [5, 6].

## 1.2 Poli(tereftalato de etileno)

El poli(tereftalato de etileno), PET, es un poliéster saturado cuya unidad repetitiva se presenta en la Figura 1. El PET se sintetizó por primera vez en 1941, sin embargo recién en el año 1953 se produjo comercialmente para su uso en la industria textil por la compañía estadounidense DuPont bajo la marca comercial Mylar. Posteriormente, en la década del 80 se empezó a utilizar en la producción de botellas desechables y otros envases para alimentos [7, 8].



**Figura 1.** Poli(tereftalato de etileno), PET.

La síntesis de PET se realiza comercialmente mediante una reacción de esterificación entre ácido tereftálico y etilenglicol o entre tereftalato de dimetilo y etilenglicol. En ambos casos se forma, en la primera etapa, el monómero tereftalato

de bis(2-hidroxietileno) o BHET y posteriormente, se van formando cadenas más largas durante la policondensación. Los pesos moleculares alcanzados varían entre 20 000 y 30 000 g/mol dependiendo del uso que se requiera del producto final [7, 9].

### **1.2.1 Propiedades y aplicaciones**

El PET se presenta en tres principales productos: fibras, películas y botellas. La producción de fibras se realiza directamente del material fundido, mientras que para el caso de películas y botellas el material fundido es enfriado rápidamente y luego se calienta a aproximadamente 30°C para ser moldeado [8]. En consecuencia, el PET puede existir tanto en forma amorfa como cristalina, pudiendo llegar esta última a 60% por lo que su densidad se encuentra entre valores de 1,34 - 1,52 g/cm<sup>3</sup>. Para el estado amorfo la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es de 67°C mientras que para el cristalino es de 81°C, además, la temperatura de fusión ( $T_m$ ) es de 250 - 265°C para el PET comercial [10].

En el caso de fibras y películas de PET la viscosidad intrínseca del material se encuentra en un rango de 0,40 - 0,70 dL/g, lo cual corresponde a pesos moleculares alrededor de 20 000 g/mol, además, presenta una distribución de pesos moleculares estrecha. En cambio, para el caso de botellas la viscosidad intrínseca está en un rango de 0,70 - 0,85 dL/g lo cual corresponde a pesos moleculares cercanos a 30 000 g/mol debido a que se necesita una alta viscosidad del material para ser moldeado y, en este caso, la distribución de pesos moleculares es amplia [8].

Por otro lado, en cuanto a propiedades químicas, el PET es resistente al agua y a ácidos minerales diluidos. Asimismo, también presenta una muy buena resistencia a la degradación fotoquímica; sin embargo, es sensible a bases y es degradado por ácido nítrico y sulfúrico concentrado [9].

El PET se utiliza en la manufactura de cintas de audio y video así como en la elaboración de bolsas, juguetes, películas fotográficas o radiográficas y como diversas piezas moldeadas. Sin embargo, se utiliza en mayor proporción en la industria textil para la elaboración de prendas de vestir y sobretodo es empleado masivamente en la fabricación de envases desechables debido a que presenta las características de ser liviano y transparente. Adicionalmente, presenta una alta resistencia mecánica, baja permeabilidad de gases (principalmente al CO<sub>2</sub>) y lo más

importante es que no presenta ningún efecto secundario en el organismo humano [1,9].

Debido a sus excelentes propiedades, tanto físicas como químicas, el PET es un material ampliamente utilizado y por lo tanto es importante considerar la disposición y el manejo de sus residuos, siendo una parte muy importante su reciclaje.

### **1.2.2 Reciclaje químico**

Anualmente el consumo de PET se incrementa en aproximadamente 10% y por lo tanto el volumen de residuos de este material también aumenta. Adicionalmente, el PET presenta una alta resistencia a la degradación por lo que es necesario contar con alternativas para el manejo de residuos [8].

Una alternativa es colocar los residuos en rellenos sanitarios; sin embargo, debido a las grandes cantidades de desperdicios se deben buscar nuevas alternativas. Otra forma de tratar desechos de PET es incinerarlos junto con otros desechos orgánicos, de esta forma se le utiliza como combustible para generar energía. La desventaja de este método es que se pueden liberar al ambiente gases contaminantes como dioxinas, óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ),  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ , si es que no se emplean tecnologías adecuadas [11].

Actualmente, el método más común de reciclaje de PET es el reciclaje mecánico. En este caso los desechos de PET son lavados y triturados; posteriormente se funden y se moldean dándoles la forma que se requiera. La desventaja de este método es que la calidad del material va disminuyendo cada vez que es reprocesado debido a que las cadenas se van cortando reduciendo su peso molecular, esto hace que sus propiedades originales se vean afectadas. Además, el PET reciclado no puede ser reutilizado para la fabricación de envases de alimentos o de productos que requieran condiciones higiénicas estrictas. Por esto, el uso de PET reciclado está limitado a producción de juguetes y fibras [1, 11].

Como alternativa al reciclaje mecánico, el PET puede reciclarse químicamente. Este método implica cambios químicos en el material de partida, pudiéndose obtener la materia prima para producir nuevamente PET o productos para la elaboración de otros materiales con distintas propiedades y características. Los procesos químicos estudiados para la despolimerización de PET, se pueden dividir en cinco grupos: metanólisis, hidrólisis, aminólisis, glicólisis y otros métodos. De

todos estos, la metanólisis, hidrólisis y sobretodo la glicólisis, son los procesos más utilizados [1,12].

En el caso de la metanólisis, la degradación de PET se lleva a cabo con metanol a altas temperaturas (180 - 280°C) y altas presiones (2 - 4 MPa). La relación en masa de PET y metanol utilizado comúnmente es de 1:4 y se añade además un catalizador como acetato de cinc, magnesio o cobalto. Los productos principales de la reacción son tereftalato de dimetilo, con un rendimiento entre 70 - 90%, y etilenglicol, el cual puede ser recuperado posteriormente por destilación. Como subproducto se obtiene el éster mixto de 2-hidroxietilo y metilo entre 11 - 22% que puede ser convertido en tereftalato de dimetilo en una reacción posterior [1, 8].

Otro de los posibles métodos de reciclaje químico es la hidrólisis. Esta puede llevarse a cabo en medios ácidos, básicos o neutros, con rendimientos entre 80 a 90%, y los productos obtenidos son principalmente ácido tereftálico y etilenglicol los cuales son utilizados como materia prima para la elaboración de PET. En el caso de la hidrólisis ácida, esta se realiza frecuentemente con ácidos inorgánicos concentrados como ácido sulfúrico, nítrico o clorhídrico a presión atmosférica y a temperaturas entre 85 - 90°C. El producto de esta reacción es un líquido aceitoso mezcla de ácido tereftálico y etilenglicol que deberá ser neutralizada con una solución acuosa de NaOH y finalmente se añade un ácido para re-precipitar el ácido tereftálico. En la hidrólisis alcalina, en cambio, la reacción se lleva a cabo con una solución acuosa de hidróxido de sodio (4 - 20%, en peso), la presión debe ser entre 1,4 - 2 MPa y la temperatura se encuentra entre 210 - 250°C. En este caso se forma una sal de sodio de ácido tereftálico que debe ser acidificada para la obtención del ácido tereftálico. La desventaja, tanto para la hidrólisis ácida como alcalina, es que se requieren materiales resistentes a la corrosión de reactivos como son los ácidos o bases concentradas. Por otro lado, en el caso de la hidrólisis neutra la presión puede variar entre 1 - 4 MPa y la temperatura se encuentra entre 200 - 300°C. La relación entre PET y agua utilizada puede variar entre 1:6 y 1:12 y el tiempo de reacción puede tardar entre 5 a 6 horas. El producto en este caso es directamente el ácido tereftálico que al ser insoluble en agua puede ser fácilmente separado; sin embargo, se requiere de un proceso de purificación más sofisticado debido a los posibles contaminantes provenientes de los residuos de PET [1,8].

En el caso de la aminólisis se utilizan soluciones acuosas de aminas primarias, comúnmente metilamina y etilamina, donde la temperatura de la reacción puede

variar en un rango de 20 - 100°C y una presión entre 1,5 - 2 MPa. Los productos obtenidos son diamidas de ácido tereftálico y de etilenglicol. Sin embargo, este proceso no es muy utilizado comercialmente ya que no presenta muy buenos rendimientos [8].

En el caso de la glicólisis, los casos más estudiados son los que utilizan etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol [11, 13, 14]. De estos últimos, el más utilizado es el etilenglicol ya que el producto principal es el monómero del PET, el tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET, que puede ser utilizado directamente en la síntesis de PET. Estudios previos demuestran que el BHET se obtiene con un rendimiento de hasta 86% dependiendo de las condiciones del proceso [2, 12, 15].

En cuanto a las condiciones utilizadas en la glicólisis del PET, esta debe llevarse a cabo con exceso de glicol en atmósfera inerte (normalmente atmósfera de nitrógeno) y se sabe que el rango de temperaturas se encuentra entre 180 - 250°C durante un periodo de tiempo de 0,5 - 8 horas. Además, se utiliza generalmente entre 0,5 - 1% (con respecto a la masa de PET) de un catalizador [1, 2, 8, 13, 15, 16]. Los catalizadores más empleados son los acetatos de distintos metales como cinc, plomo, manganeso y cobalto siendo el acetato de cinc el más utilizado debido al mayor rendimiento que presenta [12, 13, 17]. Investigaciones anteriores realizadas por Xi y colaboradores encontraron que las condiciones óptimas del proceso son con una relación en peso de PET:EG de 1:5 durante 3 horas y con 1% de acetato de cinc con lo que obtuvieron 86% de BHET [15].

La glicólisis presenta la ventaja de que es aplicable a presiones y temperaturas menores en comparación con los otros métodos. Además, el etilenglicol producido puede ser recuperado y posteriormente destilado de modo tal que se puede volver a emplear. Otra de las ventajas de la glicólisis es que a partir de ella es posible obtener compuestos que pueden ser utilizados directamente en la síntesis de otros polímeros, como por ejemplo, resinas de poliéster insaturado.

### **1.3 Resinas de poliéster insaturado**

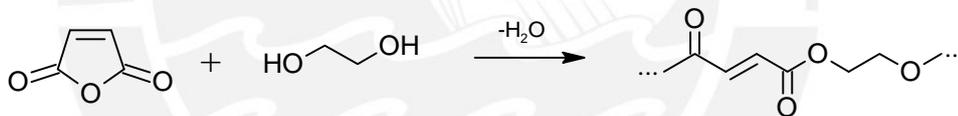
Las resinas de poliéster insaturado están conformadas por cadenas lineales que contienen dobles enlaces carbono-carbono (C=C). Los poliésteres se obtienen por la policondensación entre dioles y diácidos; y posteriormente se entrecruzan o curan con la adición de un monómero vinílico de modo que se obtienen productos sólidos termoestables con buenas propiedades químicas y mecánicas. Las

propiedades, tanto de las resinas como del producto final, dependen de los reactivos de partida, de las condiciones de la síntesis y del monómero de entrecruzamiento, por lo que presentan un amplio rango de aplicaciones [9].

Los poliésteres insaturados fueron sintetizados por primera vez en 1946 utilizando anhídrido maleico y distintos glicoles como materia prima; y luego el entrecruzamiento se realizó en una reacción con estireno. El uso más común de las resinas es reforzándola con fibra de vidrio y entrecruzándola con estireno para la fabricación de diversos objetos como botes, partes de automóviles, entre otros [9].

### 1.3.1 Síntesis y curado

Las resinas de poliéster insaturado se obtienen en una sola etapa mediante la reacción de condensación entre glicoles, anhídridos o diácidos insaturados y anhídridos o diácidos saturados que se eligen dependiendo de las características necesarias que requiera el producto final. En la Figura 2 se muestra un esquema sencillo de la formación del poliéster lineal sintetizado a partir de la condensación entre anhídrido maleico y etilenglicol [8, 9, 18].

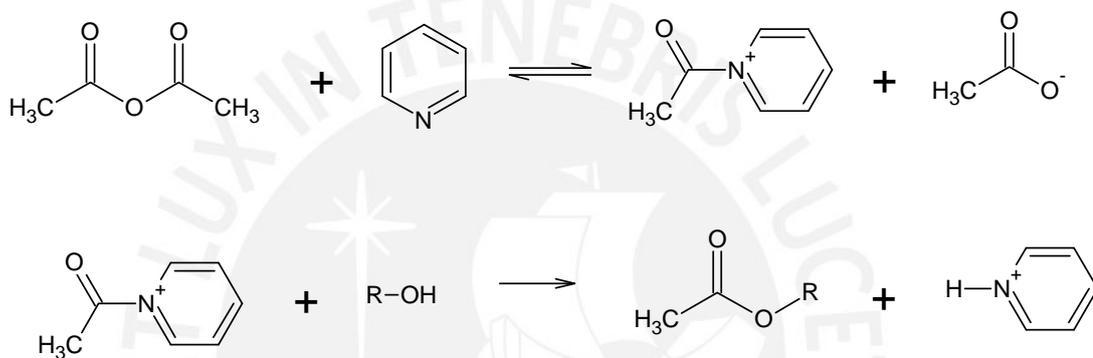


**Figura 2.** Síntesis del poliéster lineal.

La reacción de polimerización se lleva a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y en exceso de glicol, normalmente se utiliza entre 10 - 20% de exceso de grupos hidroxilo (-OH) con respecto a los grupos ácidos (-COOH) presentes. Adicionalmente, el avance de reacción se monitorea midiendo el número ácido que va disminuyendo a lo largo del tiempo. La reacción toma de 3 a 5 horas, cuando alcanza un número ácido alrededor de 30 - 50 mg KOH/ g muestra, durante este tiempo la temperatura se incrementa gradualmente hasta llegar alrededor de 200°C [4, 19, 20].

Los pesos moleculares de los poliésteres insaturados pueden determinarse por el análisis de los grupos terminales -COOH y -OH. El número ácido (# COOH) se halla directamente en una titulación con una base como hidróxido de potasio según la

norma ASTM D3644-06 [21]. En cambio, la determinación del número de hidroxilo (# OH) se realiza indirectamente acetilando los grupos hidroxilo presentes en el poliéster con anhídrido acético en una reacción catalizada con piridina. Esta reacción se lleva a cabo bajo reflujo y dura 1,5 horas [22]. Luego, el exceso de ácido acético y los grupos ácidos del poliéster se titulan con una base según la norma ASTM E222-10 [22]. La reacción se muestra en la Figura 3, donde en la primera etapa se forma un ion intermediario producto de la reacción entre la piridina y el anhídrido acético. En la segunda etapa el ion intermediario reacciona con un grupo hidroxilo del poliéster representado por R-OH [23].



**Figura 3.** Reacción para la determinación del número de hidroxilo.

Una vez obtenido ambos valores # COOH y # OH del poliéster, se determina el peso molecular de las cadenas del polímero con la ecuación (1). Los pesos pueden variar entre 700 a 4000 g/mol dependiendo de las condiciones de la síntesis y de los reactivos de partida [2, 8, 9, 11].

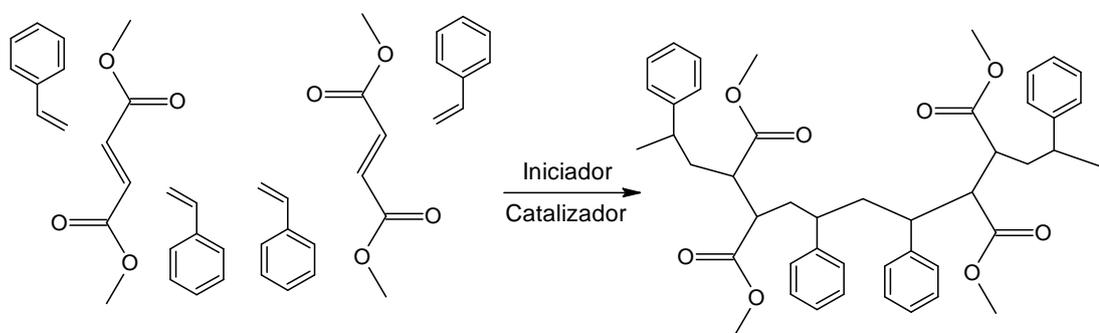
$$\overline{M}_n = \frac{2 \times 56,1 \times 1000}{\# \text{COOH} + \# \text{OH}} \dots (1)$$

Entre los glicoles más utilizados se encuentran etilenglicol y propilenglicol, siendo este último el más empleado debido al menor costo y a que el producto obtenido tiene mejor compatibilidad con estireno. Otros estudios muestran también el uso de dietilenglicol, el cual otorga mayor flexibilidad al producto y el 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o neopentilglicol que proporciona mejor resistencia a la hidrólisis [9, 18, 24].

En el caso de los ácidos o anhídridos insaturados, el más usado es el anhídrido maleico, debido a su bajo costo y a que presenta mayor reactividad que el ácido maleico o el ácido fumárico. Estos compuestos introducen la insaturación a la cadena lineal del poliéster, lo que permitirá que posteriormente se entrecrucen en presencia del monómero vinílico. Al utilizar anhídrido maleico, el anillo se abre rápidamente formándose el isómero *cis*, pero este puede isomerizar a su forma *trans*. Esta isomerización *cis-trans* depende principalmente de la estructura del glicol utilizado y, también, de la temperatura de polimerización. En el caso de glicoles donde se produzca un mayor efecto estérico, habrá una mayor isomerización de *cis* a *trans*. De modo similar, a mayor temperatura de reacción se incrementa el porcentaje del isómero *trans*. La proporción entre ambos isómeros influye en las propiedades de las resinas. Según algunas investigaciones, la estructura *trans* favorece el posterior curado del poliéster insaturado ya que el monómero estireno entrecruza en mayor proporción con este isómero [25, 26, 27].

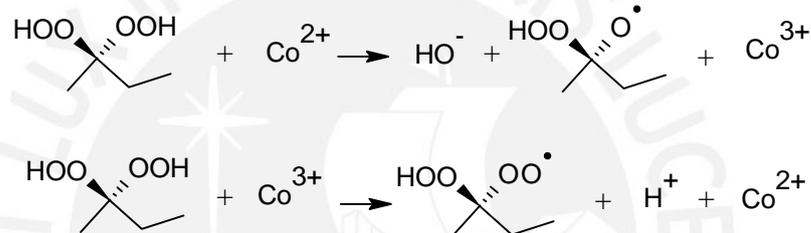
Para el caso de los ácidos o anhídridos saturados, se utilizan generalmente los ácidos adípico, sebácico o anhídrido ftálico. Estos hacen que las insaturaciones estén más separadas unas de otras en la cadena y, por lo tanto, disminuyen la fragilidad del producto final [9]. El uso de ácidos alifáticos le otorga mayor flexibilidad mientras que los ácidos aromáticos le dan mayor rigidez al poliéster [9].

Una vez obtenido el poliéster lineal, se realiza el curado de la resina entrecruzando los dobles enlaces de las cadenas con un monómero vinílico (Figura 4) vía radicales libres. Entre los monómeros usados para el entrecruzamiento de las cadenas, el más utilizado es el estireno, el cual sirve, a su vez, como solvente y facilita la manipulación de la resina haciéndola menos viscosa [9].



**Figura 4.** Curado del poliéster insaturado con estireno.

En la etapa del curado, además del monómero vinílico, es necesaria la presencia de un iniciador. En el caso de utilizar estireno para el entrecruzamiento se pueden utilizar dos tipos de iniciadores. Los del primer tipo son aquellos peróxidos que reaccionan al elevarse la temperatura (entre 70 - 150°C), como por ejemplo, el peróxido de benzoílo. El segundo tipo de iniciadores reacciona a temperatura ambiente, pero se adiciona, además, un acelerador. Dentro de este tipo se encuentra, por ejemplo, el peróxido de metil etil cetona (MEKP). Los aceleradores son comúnmente sales de metales, como el octoato de cobalto o naftaleno de cobalto, las cuales son capaces de sufrir fácilmente reacciones de oxidación / reducción (Figura 5). Los tiempos de curado pueden tardar minutos u horas dependiendo de la concentración utilizada y de las condiciones del curado [18].



**Figura 5.** Mecanismo óxido/reducción del iniciador y acelerador.

### 1.3.2 Propiedades y aplicaciones

Las resinas de poliéster insaturado son líquidos muy viscosos, los cuales pueden ser transparentes u opacos. Además, presentan distintas propiedades dependiendo de las estructuras y proporción de los reactivos empleados para su síntesis y posterior curado por lo que son utilizadas en diversos campos de aplicación. A mayor grado de insaturación habrá más puntos de entrecruzamiento y por lo tanto el producto final curado será rígido y frágil. En cambio, si se aumenta la proporción de ácidos saturados los puntos de entrecruzamiento disminuyen y el producto final será más flexible [9]. Asimismo, también influye el tiempo y la temperatura de la reacción ya que de este modo se controla la viscosidad de la resina (que depende del peso molecular) [24, 28, 29].

En cuanto a las aplicaciones, el uso más frecuente es reforzando el poliéster con fibra de vidrio lo que mejora las propiedades mecánicas del material. De este modo las resinas pueden ser usadas en la fabricación de cascos, tuberías, paneles

solares, tanques y otras piezas moldeables. Además, es posible utilizar determinados reactivos para una aplicación en especial. Por ejemplo, algunos compuestos halogenados permiten que el producto tenga propiedades de retardante de llama [18, 29, 30].

Finalmente, debido a las excelentes propiedades mecánicas y a su propiedad impermeable frente al agua, este material puede ser utilizado para el encapsulamiento de residuos peligrosos, inclusive aquellos solubles en agua como tratamiento previo a su disposición final.

#### **1.4 Residuos peligrosos**

Los residuos se pueden clasificar en dos grupos según la Agencia de Protección del Ambiente de EE.UU. (EPA: *Environmental Protection Agency*): residuos no peligrosos y residuos peligrosos. Dentro del primer grupo se encuentran aquellos residuos que no presentan riesgos para la salud humana o para el ambiente. Son aquellos que se eliminan con frecuencia, desde desechos domésticos hasta algunos materiales provenientes de industrias, que además pueden reducirse, reusarse o reciclarse. En cambio, los residuos peligrosos presentan alguna característica que los hacen peligrosos o potencialmente dañinos a la salud o al ambiente [31]. Este tipo de residuos se generan, en la mayoría de los casos, por la actividad industrial que se desarrolla actualmente y presentan al menos una de las siguientes características [31, 32]:

- Inflamable, el cual presenta temperatura de ignición menor a 60°C y que a ciertas condiciones puede generar incendios.
- Corrosivo, son ácidos (pH menor o igual a 2) o bases (pH mayor o igual a 12,5) que provocan quemaduras o erosiones al entrar en contacto físico.
- Reactivo, los cuales son inestables a condiciones normales. Además, pueden causar explosiones o emitir gases tóxicos o vapores al calentarse o al ser mezclados con agua.
- Tóxico, son dañinos al ser ingeridos, inhalados o absorbidos a través de la piel.
- Infeccioso, que contiene microorganismos patógenos como bacterias, virus o parásitos que pueden producir una enfermedad en animales o en el hombre.
- Ecotóxico, son sustancias bioacumulables (no se disuelven ni se degradan) y generan efectos adversos inmediatos o retardados sobre el ambiente.

- Radiactivo, que emiten radiaciones alfa, beta o gamma y generan calor producto de su desintegración.

#### 1.4.1 Clasificación y manejo de residuos peligrosos

La EPA clasifica los residuos peligrosos en cuatro tipos [31]:

- a. Residuos listados, que aparecen en alguna de las cuatro listas denominadas como:
  - Lista F, residuos comunes provenientes de procesos industriales utilizados para limpieza de materiales o desengrasantes dentro de los que se encuentran solventes halogenados (tricloroetileno, clorobenceno, etc.) y solventes no halogenados (nitrobenceno, xileno, entre otros).
  - Lista K, que se originan en industrias específicas, como en refinería de petróleo, elaboración de pesticidas, explosivos, acero.
  - Lista P y U, productos químicos comerciales específicos, como productos farmacéuticos descartados.
- b. Característicos, que no están dentro de los listados pero que siguen presentando alguna de las características mencionadas anteriormente.
- c. Universales, como baterías, pesticidas, material que contenga mercurio y lámparas.
- d. Mixtos, que contienen residuos peligrosos y radiactivos.

En el Perú, la entidad encargada de regular la gestión y manejo de los residuos sólidos y en particular los residuos peligrosos, es la Dirección General de Salud Ambiental (DIGESA). En este caso los residuos peligrosos están listados dentro de la ley general de residuos sólidos (N° 27314) en la que se distribuyen en cuatro grupos donde se detallan sus características. Los grupos son [32]:

- Residuos metálicos o que contengan metales.
- Residuos que contengan principalmente constituyentes orgánicos, que puedan contener metales o materia orgánica.
- Residuos que contengan principalmente constituyentes orgánicos, que puedan contener metales y materia inorgánica.
- Residuos que pueden contener constituyentes inorgánicos u orgánicos.

Por otro lado, la DIGESA dispone que todo aquel que genere residuos peligrosos debe encargarse de envasar, etiquetar y almacenar adecuadamente los residuos de modo que estén correctamente identificados. Posteriormente, los residuos deben ser tratados para reducir o eliminar las características de peligrosidad, haciéndolos más seguros para su transporte o almacenamiento. El tratamiento de los residuos peligrosos debe ser realizado ya sea por la misma empresa generadora del residuo o por empresas especializadas cuya infraestructura de tratamiento de residuos peligrosos haya sido aprobado por la DIGESA. Existen cuatro tipos de tratamientos que son [32]:

- Tratamientos físicos, que son utilizados para metales con peligrosidad de baja a moderada. Este tipo incluye filtración, encapsulamiento y/o estabilización, micro encapsulado.
- Tratamientos químicos, utilizados cuando el material tiene elevado porcentaje de material inorgánico o elevado pH. Entre estos encontramos la oxidación química, precipitación de metales pesados, reducción química y neutralización.
- Tratamientos biológicos, que se basan en el crecimiento de microorganismos desarrollados para funciones específicas que degradan los residuos contaminados.
- Tratamientos térmicos, que utilizan hornos de alta eficiencia para residuos no orgánicos y residuos peligrosos. Este método solo es aplicable cuando no es viable otro tipo de tratamiento y se debe contar con tecnologías e instalaciones para su adecuada operación, monitoreo y evaluación permanente.

Adicionalmente a las características generales que poseen los residuos peligrosos, otro aspecto importante a tener en cuenta es la posible contaminación de suelos y aguas subterráneas a causa de la lixiviación, especialmente por aquellos residuos solubles en agua. El método más empleado para tratar este tipo de residuos es el encapsulamiento/estabilización que se utiliza ampliamente desde 1970 [31, 32].

#### **1.4.2 Estabilización/Encapsulamiento de residuos peligrosos**

La estabilización/encapsulamiento consiste en mezclar el desecho peligroso con un determinado material de modo que ocurren procesos físicos o químicos con el fin de disminuir la toxicidad o movilidad del residuo. En el caso del encapsulamiento ocurre un proceso físico en donde el desecho peligroso queda atrapado dentro del

material, el cual forma una capa que actúa como una barrera con el exterior. En cambio, en el caso de la estabilización ocurre un proceso químico donde el residuo reacciona con algún componente del material formando sustancias menos peligrosas [33, 34]. Los residuos que utilizan este método como tratamiento son compuestos de sales de metales pesados como arsénico, plata, bario, selenio, plomo, cadmio, mercurio, níquel y cromo (VI) en altas concentraciones y, además, lixiviables.

El material más utilizado es el cemento Portland, en donde ocurren ambos procesos, de estabilización y encapsulamiento. El cemento Portland está formado por compuestos de calcio, aluminio, silicio y fierro que al mezclarse con agua reaccionan químicamente y se forma una masa que se endurece progresivamente hasta que, luego de unas semanas, obtiene sus propiedades mecánicas características. Es durante la hidratación que pueden ocurrir reacciones entre el desecho peligroso y algún componente del cemento produciéndose sustancias menos tóxicas. Algunos metales, por ejemplo, pueden precipitar como hidróxidos o carbonatos. Sin embargo, también se pueden tener resultados adversos ya que los residuos peligrosos pueden interferir durante las reacciones de hidratación y afectar el proceso de endurecimiento del cemento. Para contrarrestar estos efectos se le puede añadir a la mezcla aceleradores o retardantes dependiendo de la naturaleza de los residuos peligrosos [33, 34].

Una alternativa al cemento Portland es el cemento activado alcalinamente, el cual contiene en su composición átomos de Na, K o Li lo cual mejora las propiedades mecánicas del cemento. Además, se ha demostrado que al utilizarlo en estabilización/encapsulamiento de residuos peligrosos hay menor interferencia de los residuos durante las reacciones de hidratación del cemento. A pesar de sus ventajas frente al cemento Portland, el cemento activado alcalinamente no puede ser utilizado para todos los residuos ya que por ejemplo en el caso de  $\text{Cr}^{+6}$  se formarán sales altamente solubles como  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [35].

La desventaja del uso de cemento, además de la posible interferencia en la reacción de hidratación, es que solo se puede colocar aproximadamente 15% del volumen de sal en cuanto al volumen total de la mezcla [5, 6]. Como alternativa al cemento, se vienen desarrollando nuevos materiales poliméricos entre los que se encuentran las resinas de poliéster insaturado [36]. En este caso ocurre un encapsulamiento del desecho, es decir no se produce una reacción con la resina

sino que se crea una barrera impermeable entre el residuo peligroso y el ambiente. Los residuos peligrosos son primero mezclados con la resina y con el monómero de entrecruzamiento; de este modo quedan atrapados dentro del material durante el proceso de curado. Este método presenta la ventaja de que la cantidad de residuos que se puede colocar es mayor en comparación con la mezcla de cemento. Además, los tiempos de curado de las resinas son mucho más cortos y las resinas tienen mayor impermeabilidad y presentan mejores propiedades mecánicas, lo que a su vez le brinda mayor durabilidad. Por otro lado, la principal desventaja de este método es su mayor costo en comparación con el uso del cemento [5, 6].



## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Reactivos, Equipos y Materiales

#### 2.1.1 Reactivos

Todos los reactivos se utilizaron sin purificación previa y fueron de grado analítico, a menos que se indique lo contrario.

- **Comercial Giacchetti S.A.**

Estireno, octoato de cobalto (II) y peróxido de metil etil cetona. Todos de grado industrial.

- **J.T. Baker**

Acetato de cinc, etilenglicol, metanol (grado LC/MS).

- **Merck**

2-etil-1,3-hexanodiol, acetato de calcio, acetona-d<sub>6</sub> (99,9%), acetonitrilo (grado LC/MS), ácido adípico, anhídrido acético, anhídrido maleico, cloroformo-d<sub>1</sub> (99,8%), dietilenglicol, óxido de antimonio (III), piridina y propilenglicol.

#### 2.1.2 Equipos

Todos los equipos utilizados en esta tesis se encuentran en la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

- Espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker de 300 MHz; consta de un magneto superconductor Ultrashield de 7,05 T, una sonda de banda ancha de 5 mm capaz de observar núcleos de protón (<sup>1</sup>H) y carbono (<sup>13</sup>C), una unidad de temperatura variable Eurotherm B-VT200 (20 - 200°C) y una consola Avance<sup>III</sup> 300.
- Espectrómetro infrarrojo, Perkin Elmer modelo FT-IR 1600; consta de una fuente de luz láser de He, Ne; detector DGTS (sulfato de triglicina deuterado) y un filamento enrollado de nicromo (Ni+Cr) como fuente de radiación.
- Espectrómetro de masas Bruker Daltonics Esquire 6000 con software esquireControl versión 2.6. El equipo cuenta con una fuente de ionización por electrospray y analizador de trampa de iones.

- Equipo de punto de fusión, Fisher-Johns; temperatura máxima de 300°C.

### 2.1.3 Materiales

- Botellas de poli(tereftalato de etileno), PET, provenientes de consumo doméstico (personal del Laboratorio de investigación 211 de la PUCP). Las botellas se lavaron y cortaron en pedazos de 0,8 cm x 0,4 cm de lado.

## 2.2 Metodología

### 2.2.1 Despolimerización de PET

La despolimerización se realizó con 18 g de residuos de botellas de PET y 84 mL de etilenglicol (relación PET:EG de 1:5, en masa) utilizando 0,4% de acetato de cinc (en relación al peso de PET) como catalizador. La reacción se llevó a cabo con un sistema de reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante durante 2,5 horas. Seguidamente, se dejó enfriar la reacción de la cual se obtuvo un sólido blanco y se filtró al vacío para separar el glicol en exceso. Posteriormente, se recristalizó el sólido en agua a 60°C para remover los oligómeros presentes.

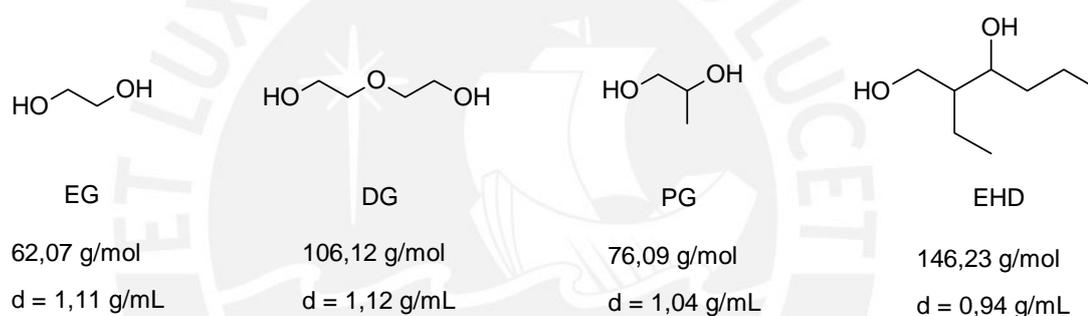
La fracción soluble a 60°C se dejó enfriar a temperatura ambiente y se obtuvieron cristales de BHET que se filtraron al vacío. La pureza del BHET se verificó por cromatografía de capa delgada (TLC) con un sistema de solventes cloroformo:etanol 10:1 y por medición del punto de fusión. La caracterización del producto se realizó por espectroscopía  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ ) y espectroscopía de masas (metanol). Asimismo, también se analizó la fracción insoluble en agua a 60°C por TLC ( $CHCl_3:CH_3CH_2OH$ , 10:1), espectroscopía  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ ) y espectroscopía de masas (acetonitrilo).

Finalmente, se repitió la reacción variando la cantidad de catalizador (0,5% y 0,7%) y variando el tiempo de reacción hasta 3 horas a modo de optimizar las condiciones de la despolimerización. Se realizó un duplicado de cada reacción.

### 2.2.2 Síntesis de poliésteres insaturados

La síntesis del poliéster insaturado se realizó mediante la reacción de 20 g (0,08 mol) del producto de la despolimerización del PET, el BHET, con 25,5 g (0,26 mol) de anhídrido maleico (AM), 23,4 g (0,16 mol) de ácido adípico (AA) y 0,44 mol de un glicol, bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante. Los glicoles utilizados fueron etilenglicol (EG), dietilenglicol (DG), propilenglicol (PG) y 2-etil-1,3-

hexanodiol (EHD) cuyas estructuras se muestran en la Figura 6. En todas las reacciones de polimerización, la relación molar entre grupos hidroxilo/carboxilo (OH/COOH) fue de 1,2/1 y se utilizó acetato de calcio y óxido de antimonio (III) como catalizadores. El agua producida por condensación y el glicol en exceso se destilaron con un condensador acoplado al balón de reacción. La reacción se llevó a cabo hasta alcanzar un número ácido de alrededor de 50 mg KOH/ g muestra (entre 3 a 5 horas de reacción). A lo largo de este tiempo, se incrementó la temperatura progresivamente a 90°C, 120°C, 190°C y hasta 210°C dejando reaccionar la mezcla por 30 minutos a cada temperatura a excepción de la última, la cual se mantuvo hasta el término de la reacción. Una vez concluida la reacción se añadió 0,01% de hidroquinona (con respecto al peso de la resina) como inhibidor. Se obtuvieron entre 90 a 100 g de resina.



**Figura 6.** Estructura de glicoles.

Adicionalmente, a modo de comparación, se realizaron polimerizaciones sólo entre AM y el glicol; entre AM, BHET y el glicol; y entre AM, AA y el glicol en idénticas condiciones. La caracterización de los productos de las reacciones se realizó mediante el análisis por espectroscopía  $^1\text{H}$ -RMN utilizando acetona- $\text{d}_6$  como solvente. Además, también se obtuvo el espectro  $^1\text{H}$ -RMN de una muestra tomada durante los primeros 30 minutos de reacción (inicio de reacción).

Finalmente, para poder elucidar las estructuras de los productos por espectroscopía de resonancia magnética nuclear, se realizaron mezclas de AA-EG, AA-BHET, AM-BHET y DG-BHET que fueron analizadas por  $^1\text{H}$ -RMN, COSY y Edited-HSQC.

### **2.2.2.1 Medición del número ácido**

Se titularon entre 20 - 50 mg de resina disuelta en acetona, con una solución etanólica de hidróxido de potasio 0,03 M utilizando fenolftaleína como indicador según la norma ASTM D3644-06 [21].

### **2.2.2.2 Medición del número de hidroxilo**

Se pesó 0,6 g de resina y se añadieron 10 mL de una solución de anhídrido acético en piridina (0,5 M). Se calentó la mezcla con un sistema de reflujo por lapso de 1,5 horas. Seguidamente, se dejó enfriar la mezcla y se tituló con una solución de KOH 0,5 M y fenolftaleína como indicador. Adicionalmente, se realizó un blanco en idénticas condiciones sin añadir la muestra de resina (ASTM E222-10) [22].

### **2.2.3 Elaboración de las matrices de encapsulamiento**

Las matrices poliméricas se obtuvieron mezclando 12 g de resina con 3 g de estireno (relación resina:estireno 4:1). Luego, se añadieron 8 g de cloruro de sodio (aproximadamente el 50% con respecto al peso de resina/estireno) secado previamente a 50°C. Se utilizó adicionalmente peróxido de metil etil cetona (MEKP) como iniciador y octoato de cobalto (II) como acelerador para el entrecruzamiento de la resina con estireno. Se homogenizó la mezcla y se vertió en moldes dejando curar la matriz polimérica entre 2 y 3 días. Los moldes eran de polietileno de alta densidad (HDPE) con 3 cm de diámetro y 2,5 cm de altura. Se realizaron dos matrices poliméricas para cada tipo de resina sintetizada en la sección 2.2.2, las cuales estuvieron compuestas por la combinación de glicol-AM, glicol-AM-BHET, glicol-AM-AA y glicol-AM-BHET-AA.

Adicionalmente, se realizaron pruebas preliminares con la resina EG-AM-BHET-AA para determinar la cantidad apropiada de sal que se puede incorporar a las matrices poliméricas. Se incorporaron 4, 8, 12 y 16 g de sal, las cuales representan aproximadamente el 30, 50, 80 y 100% respecto al peso de la mezcla resina/estireno y se realizó un duplicado de cada muestra. Se preparó también un blanco de las probetas manteniendo la relación resina/estireno, pero sin añadir cloruro de sodio.

#### 2.2.4 Capacidad de encapsulamiento de sales

Para evaluar la cantidad de cloruro de sodio liberada, se sumergió cada matriz polimérica en 100 mL agua destilada y se dejó por siete días. Luego de este tiempo, se tituló una alícuota por el método de Mohr con una solución de  $\text{AgNO}_3$  0,1 M y utilizando  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  como indicador. Se repitió este procedimiento cambiando el agua destilada hasta completar el lapso de ocho semanas.

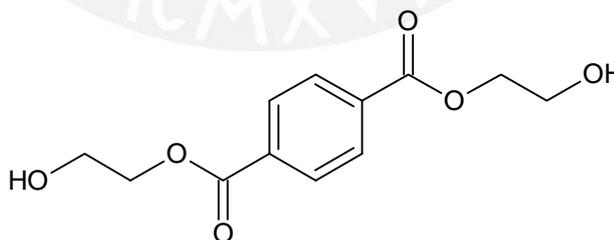


### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Despolimerización de PET

El producto obtenido fueron cristales en forma de aguja color blanco brillante. El punto de fusión de los cristales fue de 108 - 109°C que coincide con el valor reportado en la literatura de 109 - 110°C [37] para cristales del monómero del PET, el tereftalato de bis(2-hidroxietileno) o BHET (Figura 7).

El rendimiento de la reacción varió con respecto al tiempo y a la cantidad de catalizador como se muestra en la Tabla 1. Es preciso señalar que, transcurridas las 2,5 horas de reflujo, ya no se observan trozos del PET inicial por lo que este fue el tiempo mínimo que se dejó la reacción. Se observa que al aumentar la cantidad de catalizador, el rendimiento aumenta; sin embargo, para el caso de utilizar 0,5% de acetato de cinc, al variar el tiempo de reacción de 2,5 a 3 horas no se muestra una influencia notable sobre la cantidad de BHET que se obtiene. El mayor rendimiento, de 82%, se obtiene con 0,7% de catalizador y 3 horas de tiempo de reacción. Estos resultados son comparables con los reportados por Guoxi y colaboradores quienes obtuvieron 85,6% de BHET; sin embargo, las condiciones óptimas que ellos reportaron son utilizando 1% de acetato de cinc y 3 horas de reacción [15]. Cabe destacar que estudios previos, en la PUCP, con las mismas condiciones reportadas por Guoxi, mostraron una disminución del rendimiento hasta 64% y además que, al aumentar el tiempo de reacción hasta 4 horas (con 0,7% de catalizador), el rendimiento de BHET decae hasta 65% [38].



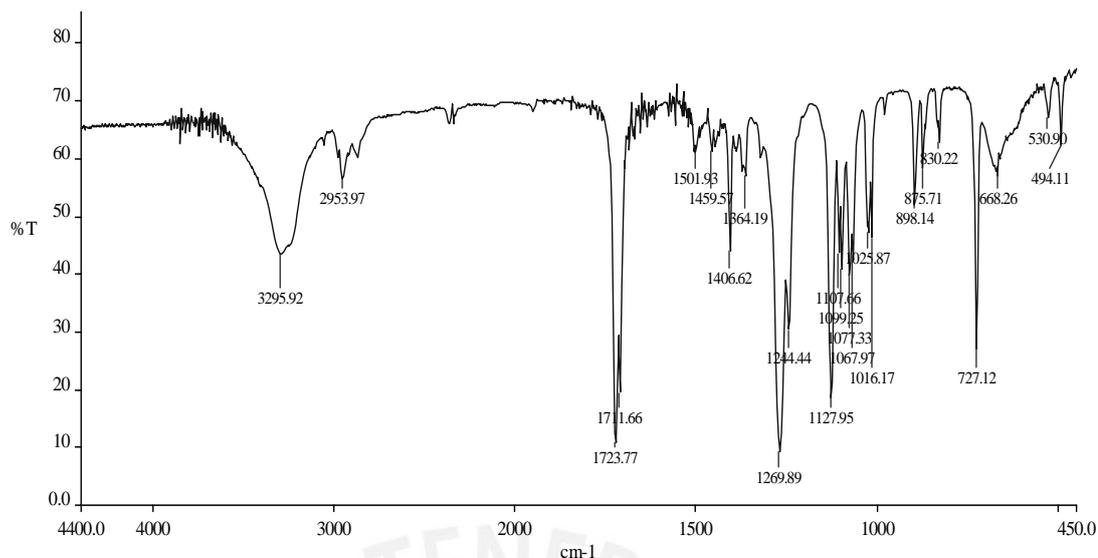
**Figura 7.** Tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET.

**Tabla 1.** Rendimiento de BHET obtenido para la variación de catalizador y de tiempo.

Porcentaje de catalizador	Tiempo de reacción (horas)	Rendimiento
0,4%	2,5	62,80%
0,5%	2,5	73,97%
0,5%	3	73,90%
0,7%	3	81,62%

La cromatografía de capa delgada (TLC) del producto obtenido se realizó junto con un estándar de BHET. En la columna correspondiente al producto obtenido se observaron dos compuestos, el primero con un  $R_f = 0,6$ , que coincide con el estándar de BHET, y el otro con un  $R_f = 0,7$ , cuya presencia se observa tenue bajo luz UV a 254 nm, que podría corresponder al dímero del BHET.

El espectro IR del producto obtenido se muestra en la Figura 8. En él se observa un pico ancho en  $3295,9 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a grupos -OH de la molécula. Asimismo, el pico en  $2953,9 \text{ cm}^{-1}$  indica el alargamiento asimétrico de grupos -CH<sub>2</sub>- y los picos en  $1723,8 \text{ cm}^{-1}$  y  $1711,7 \text{ cm}^{-1}$  muestran la presencia de un éster aromático. Finalmente, en  $1269,89 \text{ cm}^{-1}$  y  $1244,4 \text{ cm}^{-1}$  se aprecia la vibración asimétrica del éster (C-O) y en  $1127,9 \text{ cm}^{-1}$  y  $1067,9 \text{ cm}^{-1}$  indican la vibración simétrica del éster (C-O). Las señales indicadas coinciden con todos los grupos funcionales que se encuentran en la molécula del BHET (Figura 7).



**Figura 8.** Espectro infrarrojo del producto obtenido, BHET (pastilla de KBr).

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN del producto se muestra en la Figura 9 y en él se distinguen los distintos protones del BHET con picos en  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 3,90 - 3,91 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 4,16 (s, 2H, OH); 4,41 - 4,44 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ) y 8,17 (s, 4H, Ar) donde los metilenos ( $\text{CH}_2$ ) más desplazados se encuentran junto al grupo éster. La señal a 2,92 ppm corresponde al agua presente y en 2,06 - 2,07 ppm aparece la señal del solvente utilizado, en este caso acetona. Adicionalmente, en la Figura 10 se observa el espectro edited-HSQC del BHET en el que cada señal de protón correlaciona con su respectiva señal de carbono a excepción de la señal en 4,16 que no correlaciona con ninguna otra señal lo que confirma la presencia del grupo -OH.

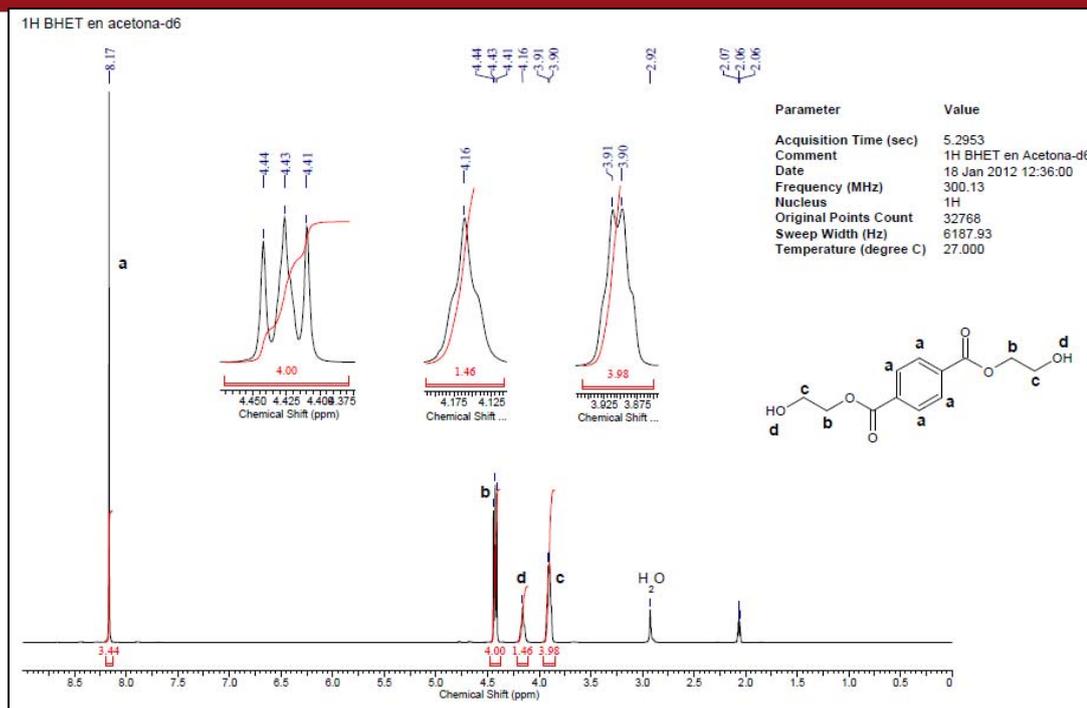


Figura 9. Espectro  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) del producto obtenido, BHET.

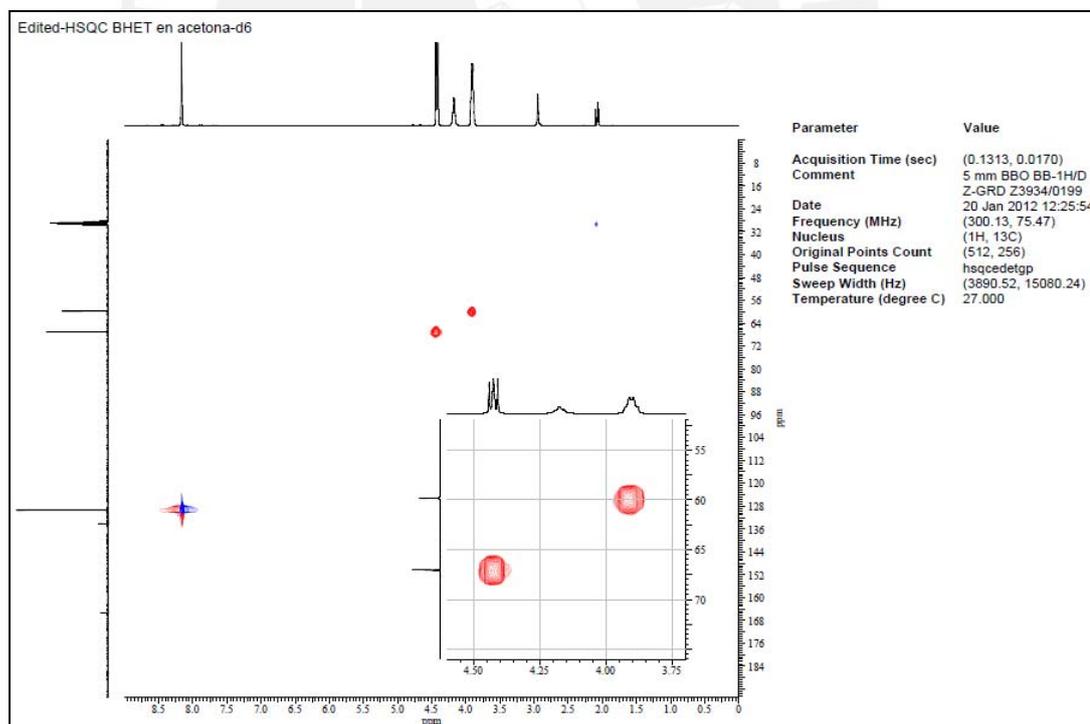
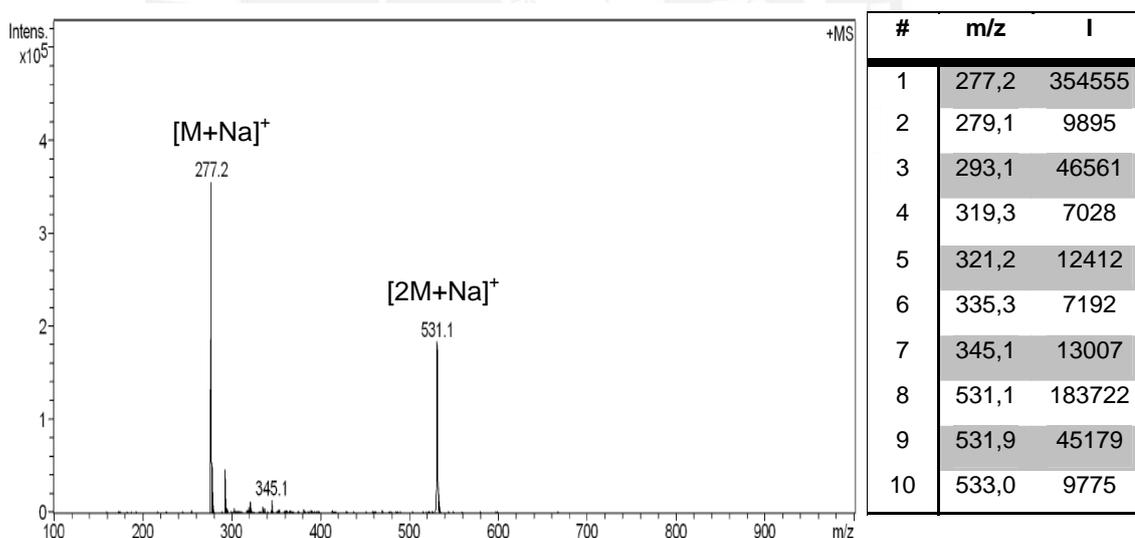


Figura 10. Espectro Edited-HSQC (acetona- $d_6$ , 300 MHz) del producto obtenido, BHET.

El espectro de masas del BHET se obtuvo en modo positivo y se muestra en la Figura 11 junto con una tabla donde se indican los picos  $m/z$  y sus respectivas intensidades. Adicionalmente, en el anexo 1 se encuentra el espectro de masas correspondiente al metanol (blanco), solvente que se utilizó para disolver el BHET. En el espectro de la Figura 11 se distinguen dos picos muy intensos en  $m/z = 277$  y  $m/z = 531$  que se indican como  $[M+Na]^+$  y  $[2M+Na]^+$  respectivamente, donde  $M$  es la masa molecular del BHET 254 g/mol.

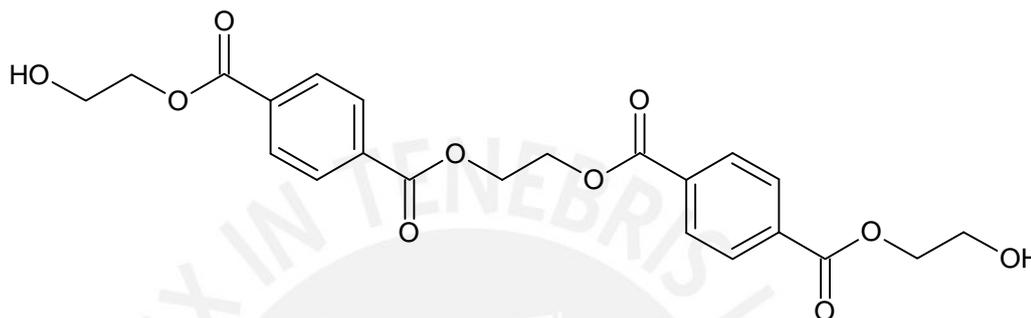
El pico base en 277 corresponde a un aducto producto de la combinación de una molécula de BHET con un átomo de sodio (Na) de masa 23 g/mol que proviene del recipiente de vidrio (borosilicato de sodio) en donde se preparó la muestra para el análisis. De modo similar, el pico en 531 se debe a un aducto entre dos moléculas de BHET con un átomo de sodio. La formación de aductos y agregados es común cuando se utiliza la técnica de electrospray como fuente de ionización [39] tal como se observa en el espectro presentado. Los resultados confirman la presencia del monómero BHET y no se observa la presencia de oligómeros.



**Figura 11.** Espectro de masas (metanol) del producto obtenido, BHET.

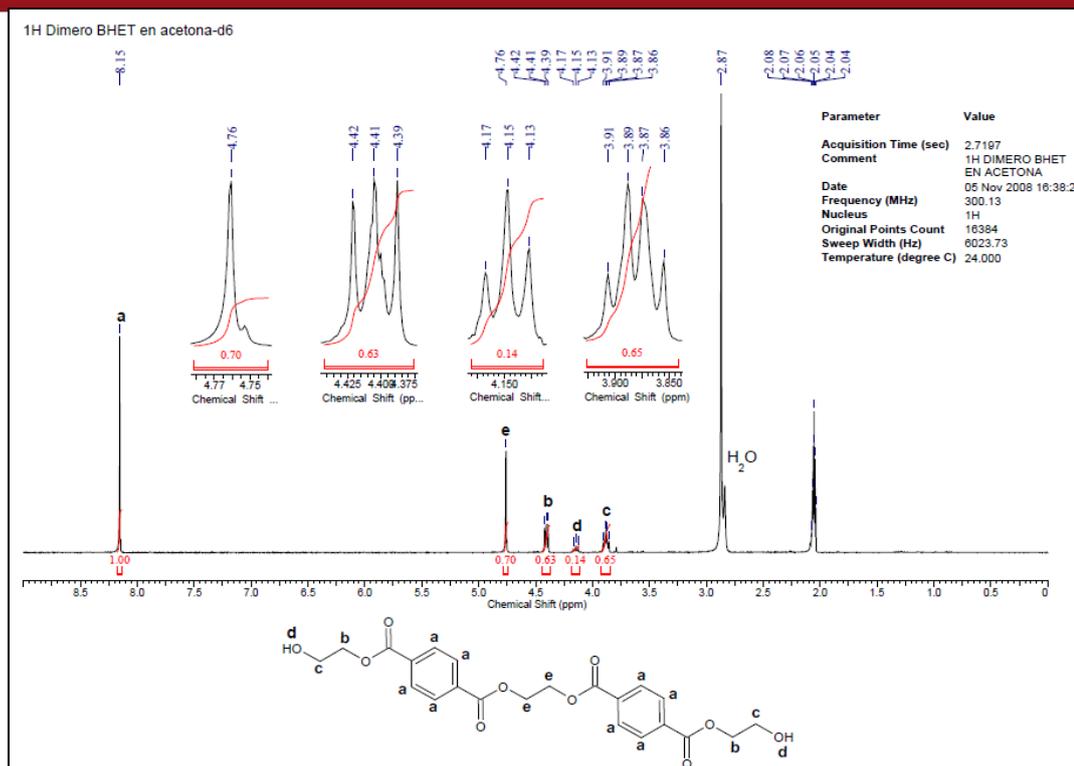
Por otro lado, también se analizó la fracción insoluble en agua a 60°C. Esta fracción era un sólido blanco que se obtuvo entre 5 - 6%. La TLC muestra tres compuestos, el primero se observa tenue bajo luz UV a 254 nm con  $R_f = 0,6$  que corresponde a BHET. El segundo compuesto con  $R_f = 0,7$  que se observa con mayor intensidad

bajo luz UV a 254 nm y que también se observa en la TLC del producto obtenido. Este compuesto corresponde al dímero de cadena abierta del BHET cuya estructura se observa en la Figura 12 y que se confirmará con los espectros de RMN y masas. Finalmente, un tercer compuesto con  $R_f = 0,76$  se observa tenue bajo luz UV y correspondería a algún oligómero de cadena más larga y por lo tanto más apolar.



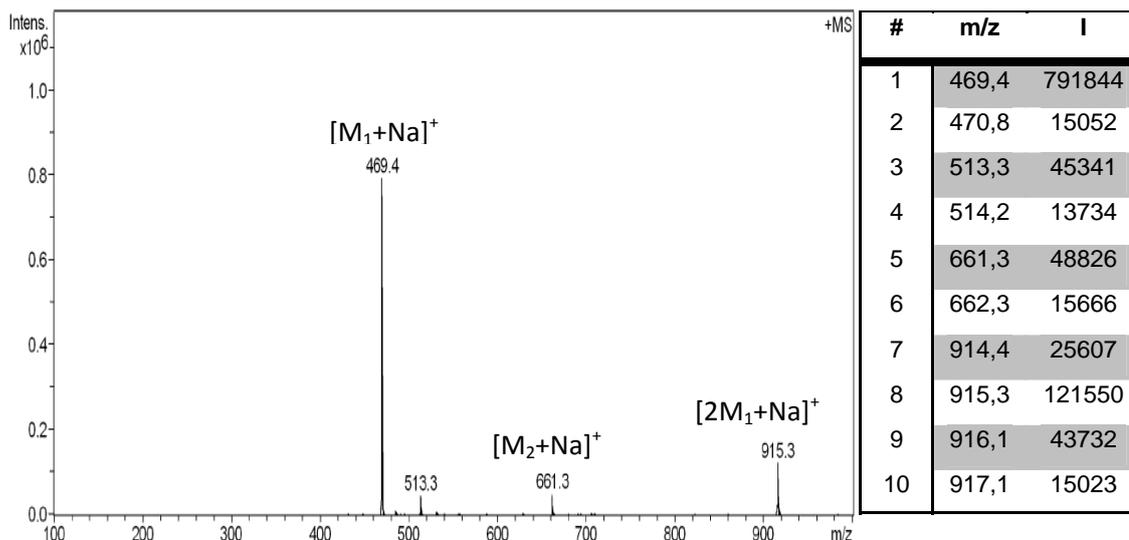
**Figura 12.** Estructura del dímero de BHET.

El espectro  $^1H$ -RMN de esta fracción se muestra en la Figura 13 y en él se distinguen las distintas señales,  $\delta_H$  (ppm): 3,86 - 3,91 (m, 4H,  $CH_2$ ), 4,13 - 4,17 (t, 2H, OH), 4,39 - 4,42 (t, 4H,  $CH_2$ ), 4,76 (s, 4H,  $CH_2$ ) y 8,15 (s, 8H, Ar). Como se observan las señales son iguales a las mostradas para el BHET a diferencia de una señal adicional a 4,76 ppm correspondiente a dos metilenos ( $CH_2$ ) que se encuentran entre grupos ésteres y por lo tanto tienen mayor desplazamiento en comparación con los otros metilenos de la molécula.

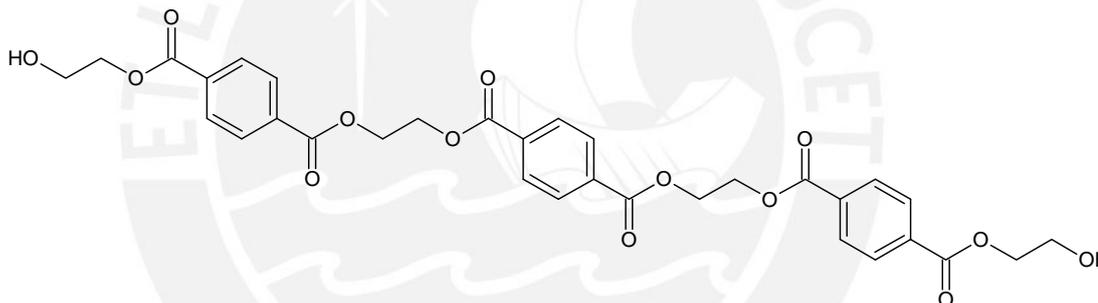


**Figura 13.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (acetona- $\text{d}_6$ , 300 MHz) del dímero de BHET.

El espectro de masas del dímero se muestra en la Figura 14. Adicionalmente, en el anexo 2 se encuentra el espectro de masas correspondiente al acetonitrilo (blanco), solvente usado para disolver el dímero de BHET. Este también se realizó en modo positivo y en él se distingue el pico base en  $m/z = 469$  que se indica como  $[\text{M}_1+\text{Na}]^+$  donde  $\text{M}_1$  es la masa molecular del dímero 446 g/mol. Al igual que en el caso del BHET, también se observan aductos con sodio. El pico en 915,  $[2\text{M}_1+\text{Na}]^+$ , se debe a un aducto entre dos moléculas del dímero con un átomo de sodio. Finalmente, el pico en 661 se indica como  $[\text{M}_2+\text{Na}]^+$  donde  $\text{M}_2$  es la masa molecular del trímero 638 g/mol cuya estructura se propone en la Figura 15. Esta señal coincide con una especie formada entre el trímero con un átomo de sodio. Esto confirma, además, que se logró la separación del monómero BHET de oligómeros de cadenas más largas como son el dímero y el trímero.



**Figura 14.** Espectro de masas (acetonitrilo) del dímero de BHET.



**Figura 15.** Estructura del trímero de BHET.

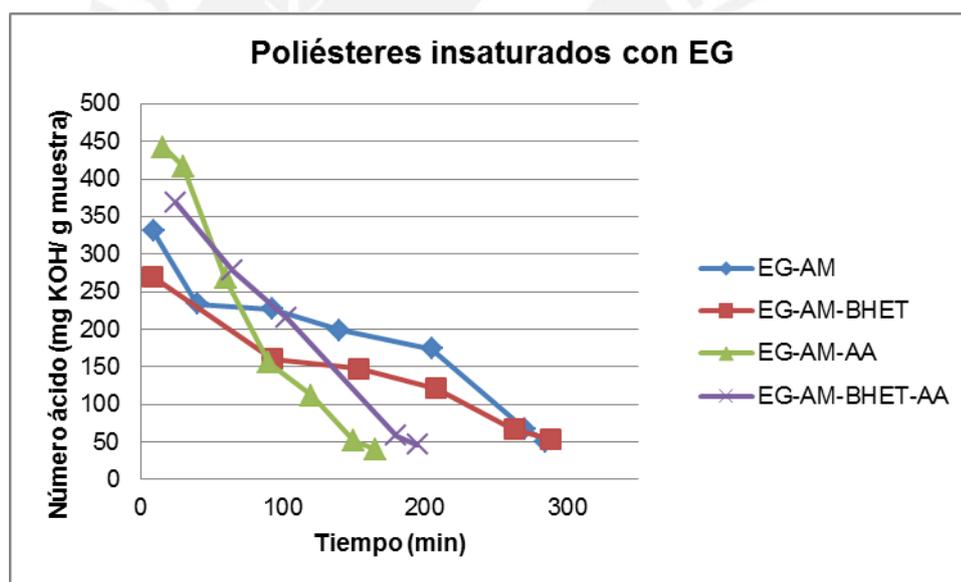
### 3.2 Síntesis de poliésteres insaturados

#### 3.2.1 Poliésteres insaturados con etilenglicol

Durante la reacción de polimerización, tanto de EG-AM, EG-AM-BHET, EG-AM-AA y EG-AM-BHET-AA, se observó que la viscosidad de la resina aumentó conforme se extendía el tiempo de reacción. Además, en todos los casos, el líquido se fue volviendo opaco y tenía una ligera tonalidad amarilla.

En la Figura 16 se muestra la disminución del número ácido a lo largo del tiempo de reacción lo que indica que los grupos ácidos reaccionaron con los grupos hidroxilo en una reacción de esterificación, lo cual a su vez confirma la formación de las

cadenas del poliéster. En todos los casos, se realizó la reacción hasta alcanzar un número ácido cercano a 50 mg KOH/ g muestra, lo que, en el caso del EG, tardó entre 165 a 288 minutos. En la gráfica se observa que durante la primera hora de reacción el valor del número ácido decae rápidamente debido a la mayor disponibilidad de grupos -OH y -COOH. Además, en esta etapa, la mezcla posee una menor viscosidad que al final de la reacción, lo que permite mayor movilidad de los reactivos y facilita la reacción entre los grupos terminales. También se observa que el tiempo de reacción varió dependiendo de los reactivos de partida utilizados, en el caso de la resina EG-AM el tiempo de reacción es mayor en comparación con las resinas donde se incorpora el AA, como son las resinas de EG-AM-AA y EG-AM-BHET-AA. En cambio, en el caso de la incorporación solo de BHET, es decir, en la resina de EG-AM-BHET, no se aprecia una diferencia considerable en el tiempo de reacción frente a la resina de EG-AM.



**Figura 16.** Valores de número ácido para las reacciones entre EG-AM, EG-AM-BHET, EG-AM-AA y EG-AM-BHET-AA.

En las Figuras 17, 18 y 19 se encuentran los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN del ácido adípico, anhídrido maleico y etilenglicol, respectivamente. En el primero se distinguen dos señales  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 1,59 - 1,70 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) y 2,30 - 2,36 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) donde la señal con mayor desplazamiento corresponde al metileno que se encuentra junto al grupo ácido (-COOH) y la otra a los metilenos internos. Por otro lado, en el espectro del AM se observan tres señales  $\delta_{\text{H}}$  (ppm): 3,38 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 6,41 (s,

2H, CH) y otra a 7,35 (s, 2H, CH). La señal a 7,35 ppm corresponde a los hidrógenos del anhídrido maleico. La otra señal podría corresponder al ácido maleico producto de la hidrólisis del anhídrido, con lo que el anillo se abre formando el diácido, cuyos hidrógenos tienen desplazamiento de 6,41 ppm. A partir de las integrales de las señales se observa que la proporción entre el ácido y el anhídrido es aproximadamente de 1:100. Por último, en el espectro de EG se observan las siguientes señales  $\delta_H$  (ppm): 3,11 (H<sub>2</sub>O), 3,56 - 3,58 (t, 4H, CH<sub>2</sub>) y 3,74 - 3,78 (m, 2H, OH) que corresponden a los hidrógenos del etilenglicol. Para confirmar la señal de los grupos hidroxilo, se añadió agua deuterada a la muestra de EG en acetona-d<sub>6</sub> y se realizó un nuevo análisis de RMN. El espectro confirmó la asignación realizada ya que se observó que las señales en 3,11 y 3,74 - 3,78 ppm desaparecieron, a la vez que apareció una nueva señal en 3,66 ppm. Adicionalmente, se hizo un análisis del EG en agua deuterada (D<sub>2</sub>O) cuyo espectro se muestra en el anexo 3. En este caso solo se distingue la señal en 3,53 ppm, correspondiente a los metilenos del glicol, además de la señal del solvente en 4,70 ppm lo que confirma la pureza del reactivo inicial.

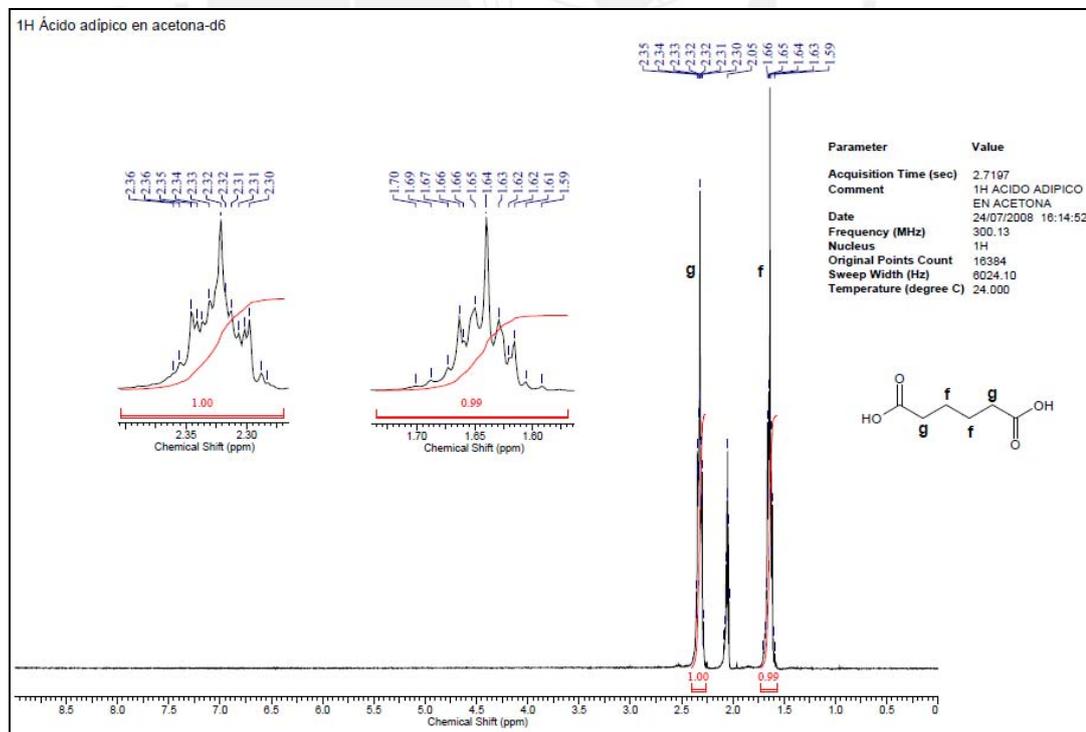


Figura 17. Espectro <sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de ácido adípico.

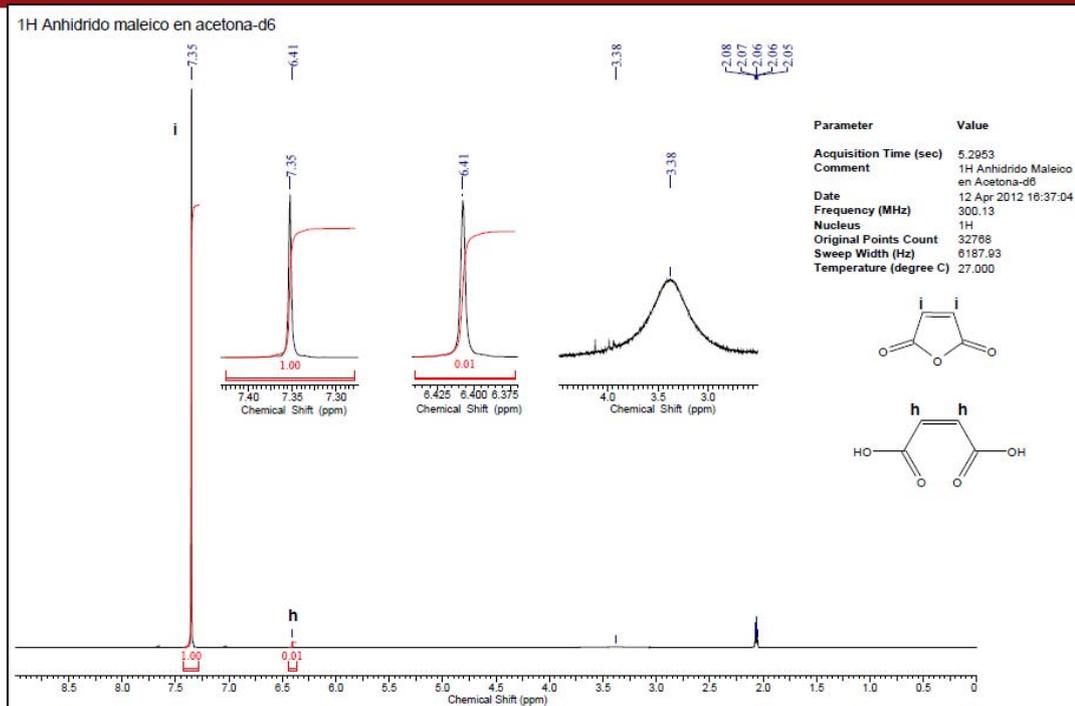


Figura 18. Espectro  $^1H$ -RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de anhidrido maleico.

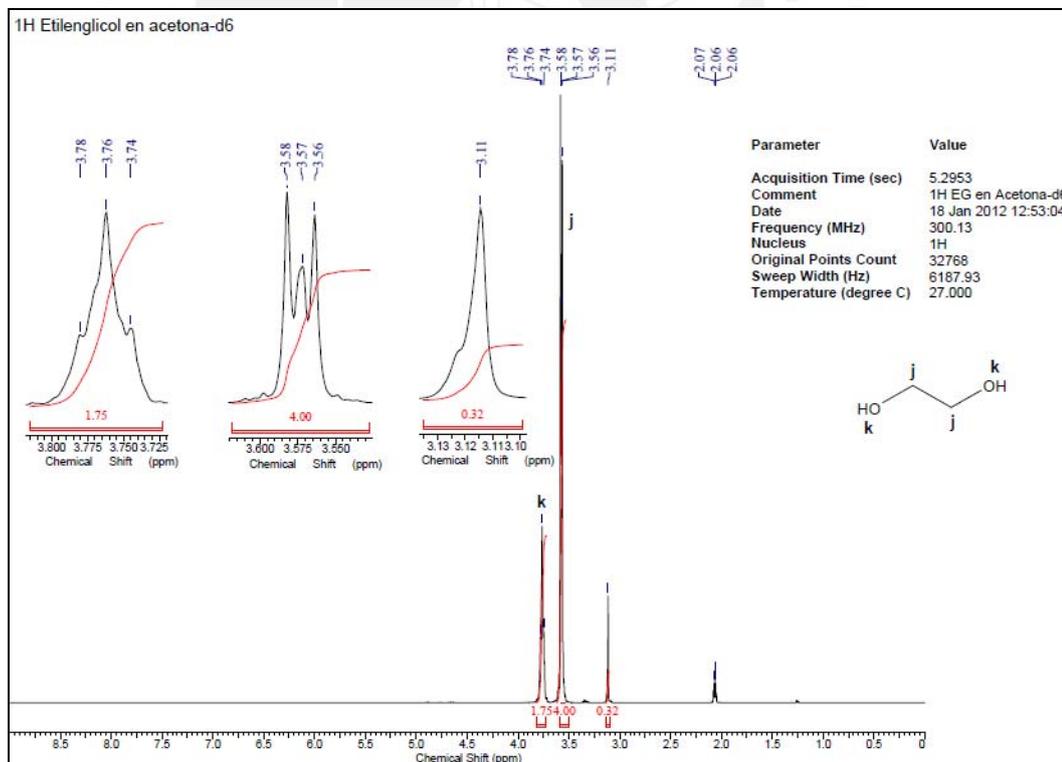


Figura 19. Espectro  $^1H$ -RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de etilenglicol.

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la mezcla de reacción entre EG-AA se muestra en la Figura 20. En él se observan seis señales distintas correspondientes a los diferentes protones tanto de los reactivos iniciales como de los productos de reacción. La asignación de estas señales junto con el desplazamiento se encuentra en la Figura 21.

Del espectro en la Figura 20 se aprecia que la señal *j* en 3,58 ppm corresponde al EG que no ha reaccionado, así mismo, las señales *f* y *g* indican los metilenos ( $-\text{CH}_2-$ ) del ácido adípico. En el caso del ácido adípico, no se observan señales distintas de los metilenos una vez que el ácido y el glicol han reaccionado. En cambio, los metilenos de EG sí se diferencian cuando ya han reaccionado con el AA como es el caso de las señales *l*, *m* y *n*, las cuales se encuentran más desplazadas que la señal *j* debido a la presencia del grupo éster.

El espectro COSY (Figura 22) de la mezcla entre EG-AA confirma la interacción entre los protones *f-g* y *l-m* de las estructuras propuestas, y que las señales *j* y *n* no interaccionan con ninguna otra señal. Además, en la Figura 23 se muestra el espectro Edited-HSQC y se observa la interacción de cada protón con la señal del carbono al que está enlazado.

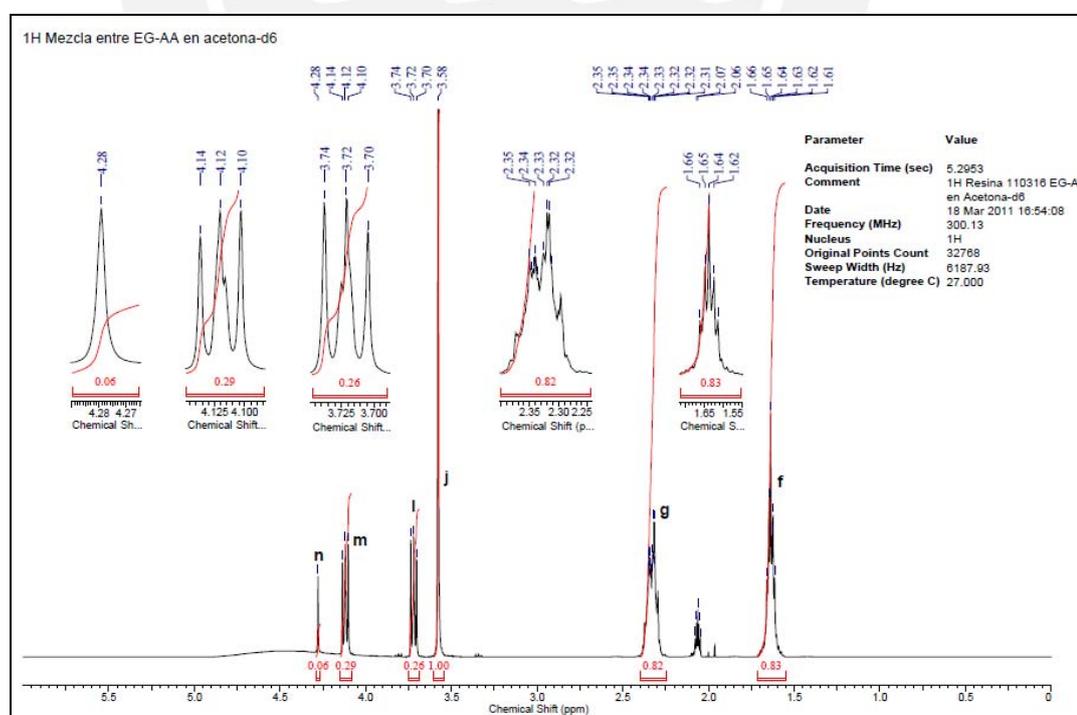
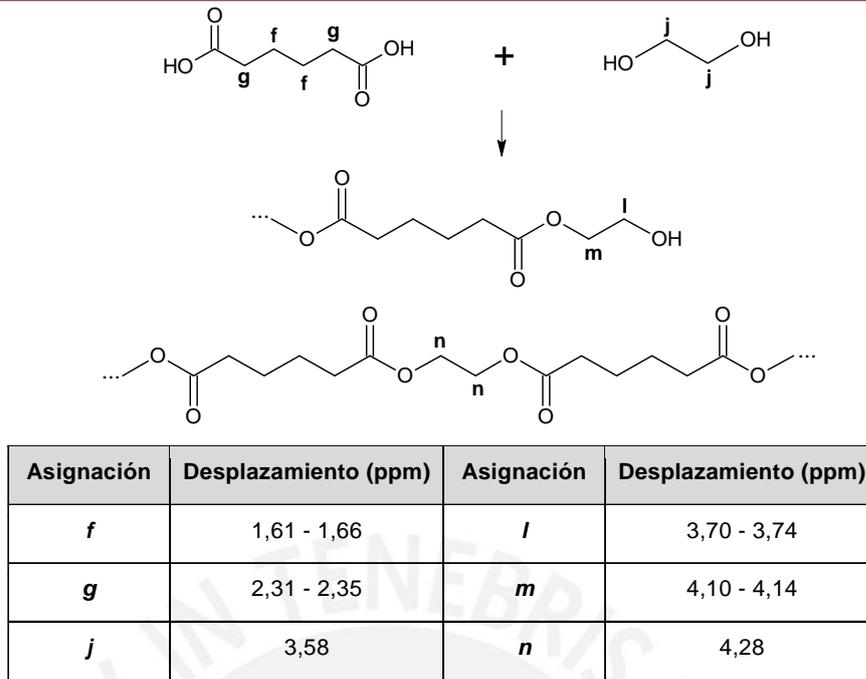
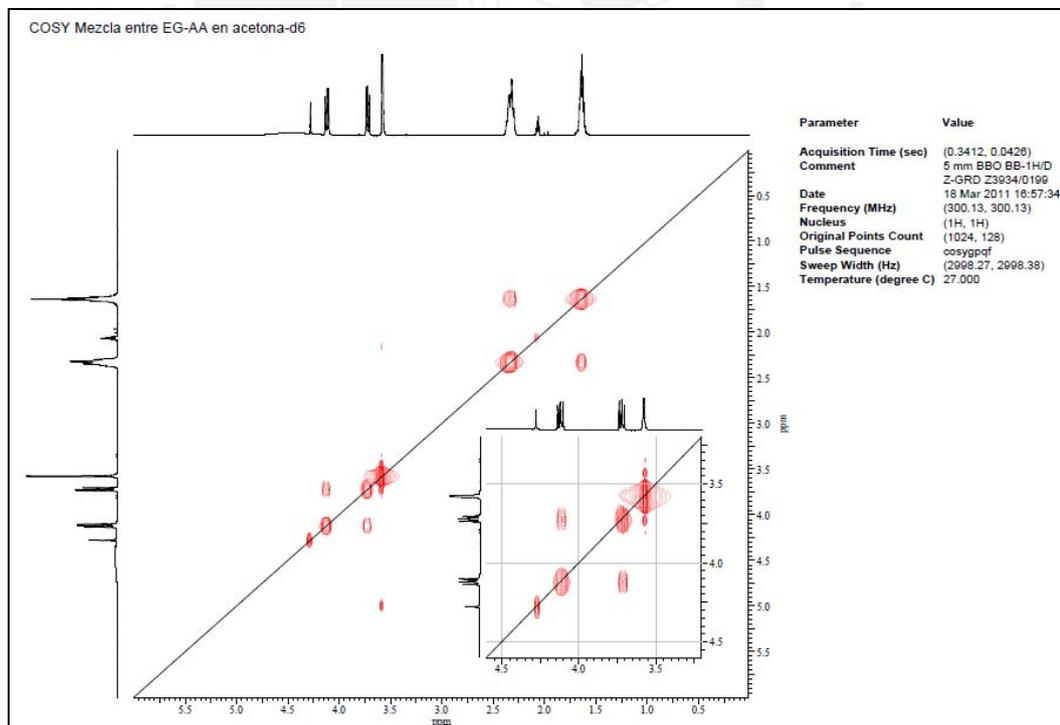


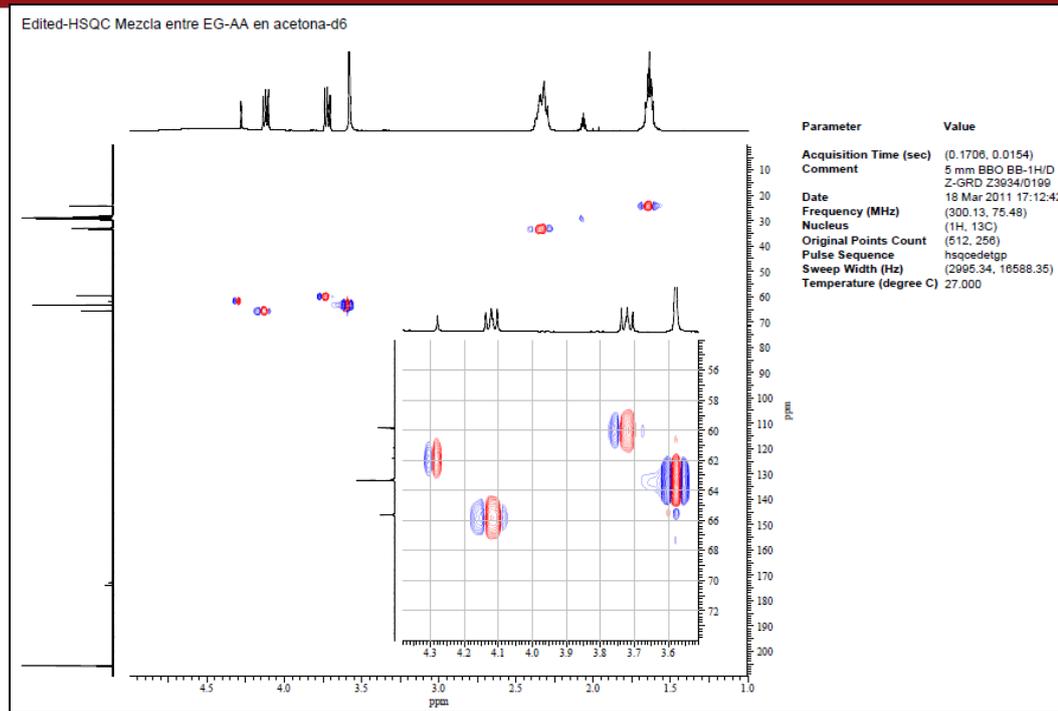
Figura 20. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (acetona- $\text{d}_6$ , 300 MHz) de la mezcla de EG-AA.



**Figura 21.** Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en la mezcla entre EG-AA.



**Figura 22.** Espectro COSY (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de la mezcla de EG-AA.



**Figura 23.** Espectro Edited-HSQC (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la mezcla de EG-AA.

En la Figura 24 se observa el espectro  $^1H$ -RMN de la mezcla de reacción entre BHET-AA. De modo similar que para la reacción entre EG-AA, se observan los protones correspondientes a los reactivos iniciales y los productos de reacción. Los desplazamientos y la asignación de las señales se encuentran en la Figura 25. De igual modo que en el caso anterior, los metilenos del AA no se diferencian entre los que son del reactivo inicial y los que han reaccionado. Asimismo, la señal en 8,15 ppm correspondiente a los protones del anillo aromático del BHET no se desplaza y permanece constante una vez ocurrida la reacción. Adicionalmente a estas señales, en la Figura 25 se observan que las señales **o** y **p** corresponden al producto de la condensación entre BHET y AA donde la señal **p** tiene mayor desplazamiento por la cercanía del grupo aromático. Además, también se observa que el grupo  $-OH$  de una molécula de BHET reacciona con el grupo carbonilo ( $C=O$ ) de otra molécula de BHET y se obtiene la señal **q** que tiene mayor desplazamiento por encontrarse entre dos grupos éster. Esto a su vez se confirma por la presencia de la señal **j** correspondiente a los metilenos del EG, molécula que se produce cuando ocurre el ataque nucleofílico. La señal **q**, además, también aparece en el dímero de BHET a 4,76 ppm.

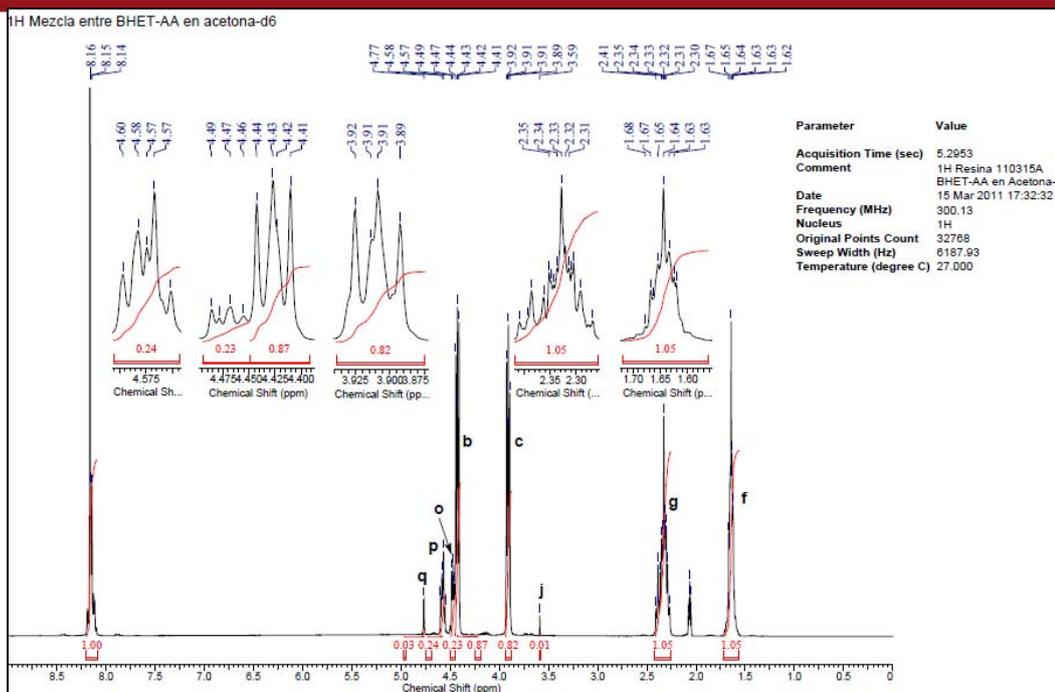


Figura 24. Espectro  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la mezcla de BHET-AA.

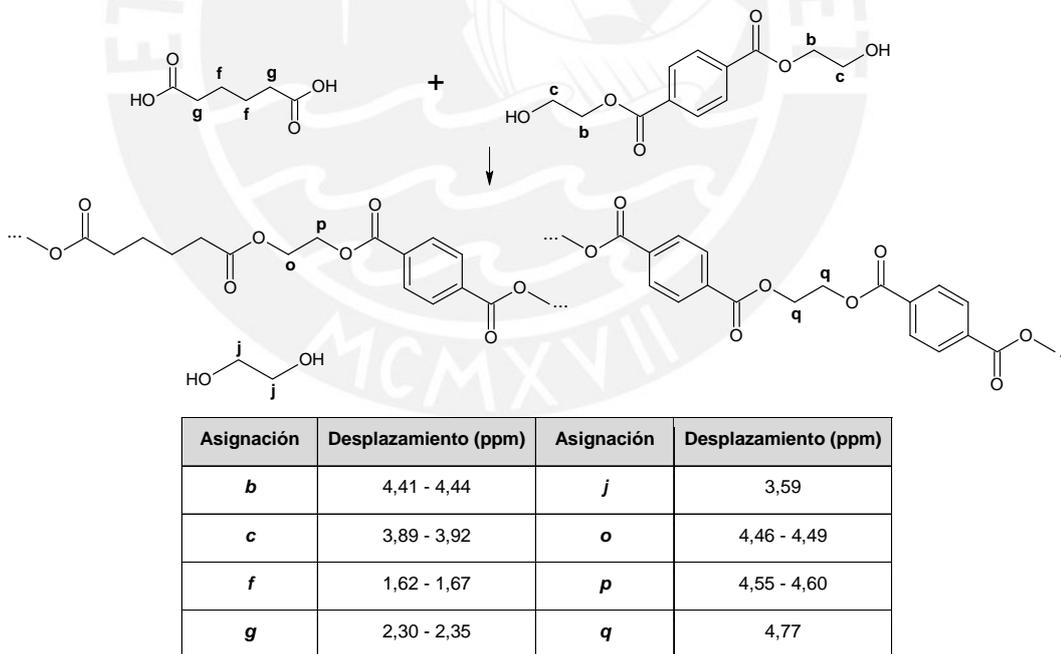


Figura 25. Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en la mezcla entre BHET-AA.

En la Figura 26 se muestra el espectro COSY de la mezcla entre BHET-AA. En él se observa la interacción entre las señales **f-g**, además también se confirma la interacción entre las señales **b-c** y a su vez la de **o-p**. Por otro lado, en el espectro Edited-HSQC (Figura 27) se observa correlación entre las señales de protón y las señales de carbono correspondientes.

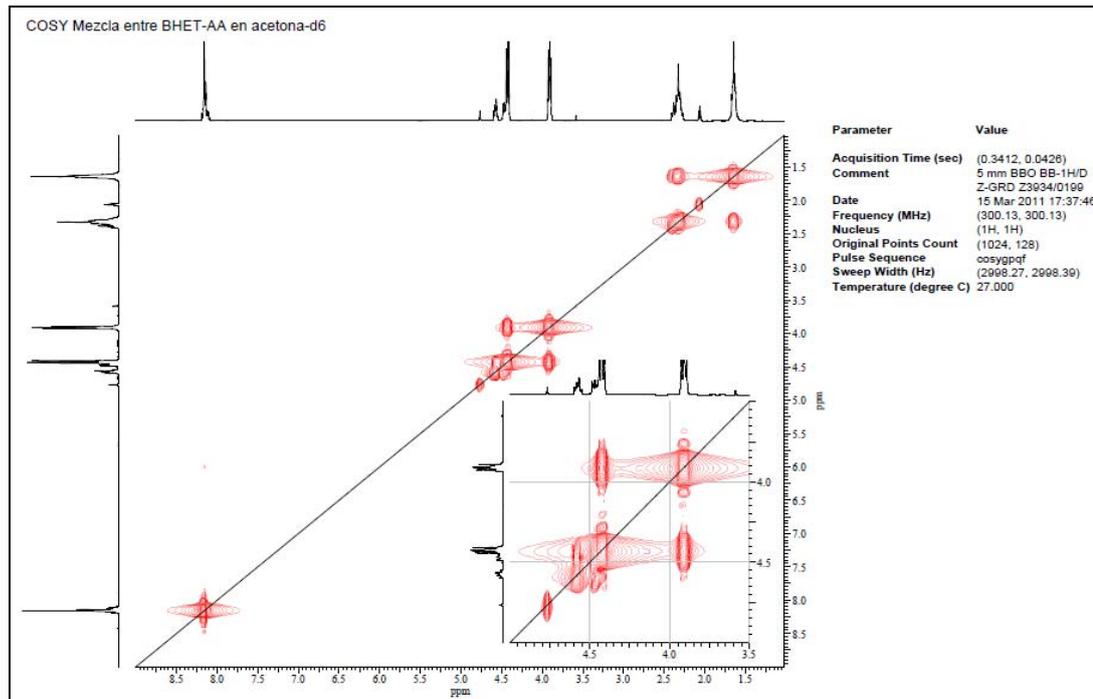
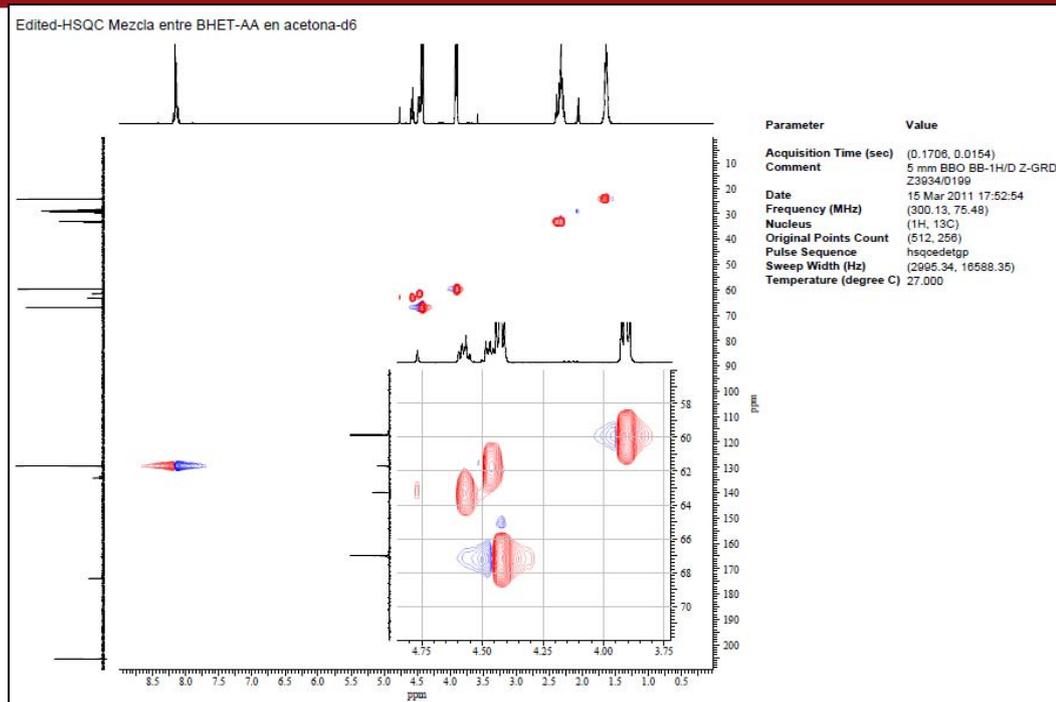


Figura 26. Espectro COSY (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de la mezcla de BHET-AA.



**Figura 27.** Espectro Edited-HSQC (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de la mezcla de BHET-AA.

De modo análogo, en la Figura 28 se muestra el espectro <sup>1</sup>H-RMN de la mezcla entre BHET y AM en el cual se observan algunas señales iguales a las mostradas anteriormente correspondientes a los reactivos iniciales. Adicionalmente, se aprecia un pico en 4,56 - 4,62 ppm (señal *r*) producida por dos metilenos entre el anillo aromático del BHET y el doble enlace C=C del anhídrido maleico. La asignación de las señales y el desplazamiento se encuentran en la Figura 29. Cabe destacar que la señal alrededor de 6,4 ppm, que corresponde a hidrógenos olefínicos, se analizará detalladamente más adelante junto con los espectros RMN de las distintas resinas sintetizadas ya que la intensidad de la señal depende de la estructura del glicol utilizado.

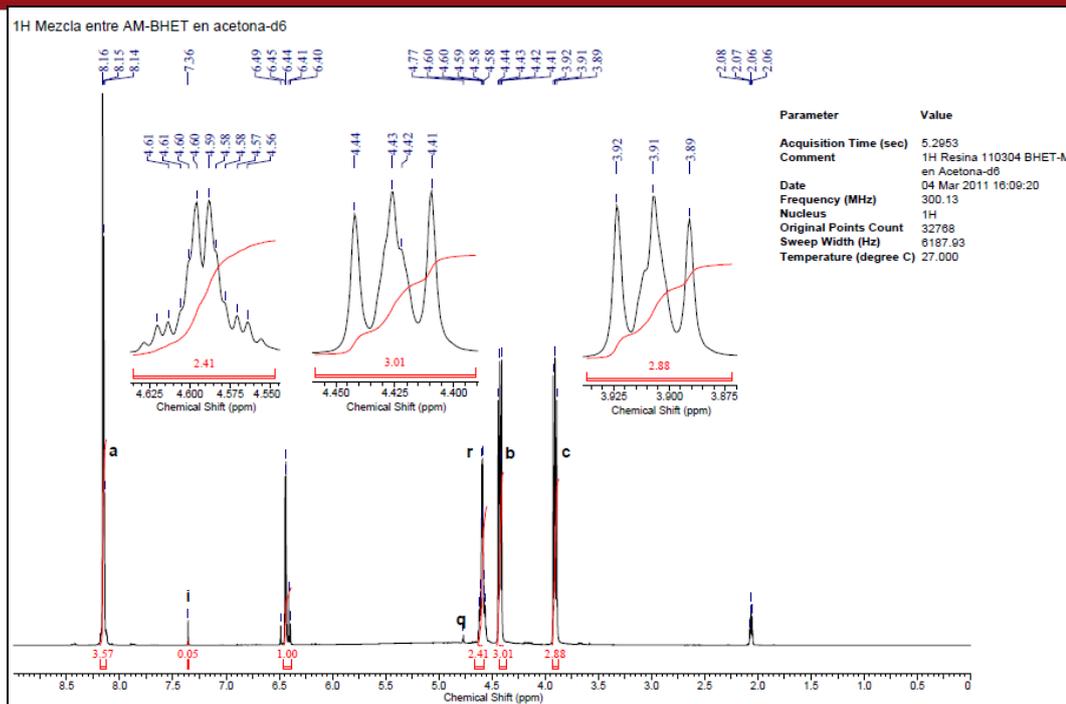
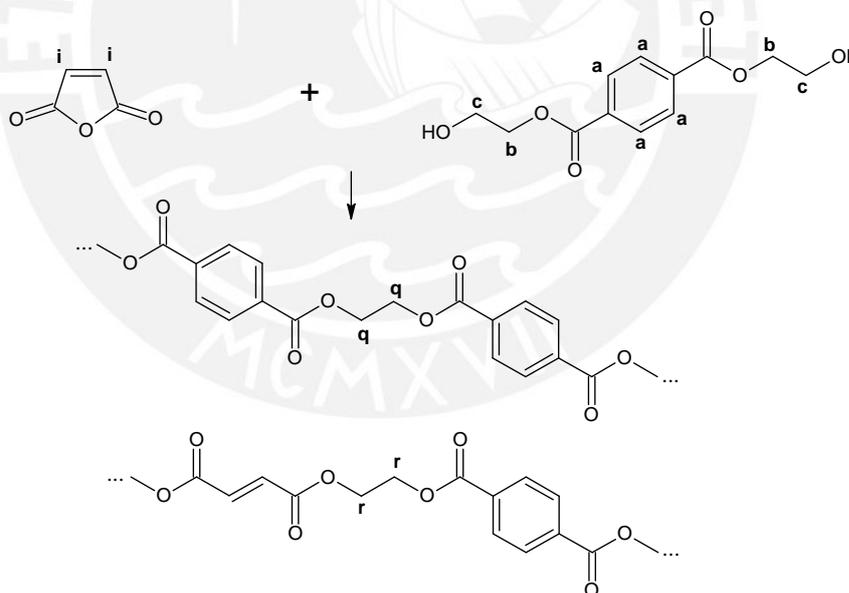


Figura 28. Espectro  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la mezcla entre BHET-AM.



Asignación	Desplazamiento (ppm)	Asignación	Desplazamiento (ppm)
<i>a</i>	8,14 - 8,16	<i>i</i>	7,36
<i>b</i>	4,41 - 4,44	<i>q</i>	4,77
<i>c</i>	3,89 - 3,92	<i>r</i>	4,56 - 4,62

Figura 29. Estructuras y asignación de señales de hidrógeno en la mezcla entre AM-BHET.

A continuación se presentan los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de los poliésteres sintetizados con EG junto a las figuras que muestran las estructuras de los productos formados y la asignación de las señales de hidrógenos en cada uno de los espectros. Se presentan los productos de las polymerizaciones de EG-AM (Figuras 30 y 31), EG-AM-BHET (Figuras 32 y 33), EG-AM-AA (Figuras 34 y 35) y EG-AM-BHET-AA (Figuras 36 y 37).

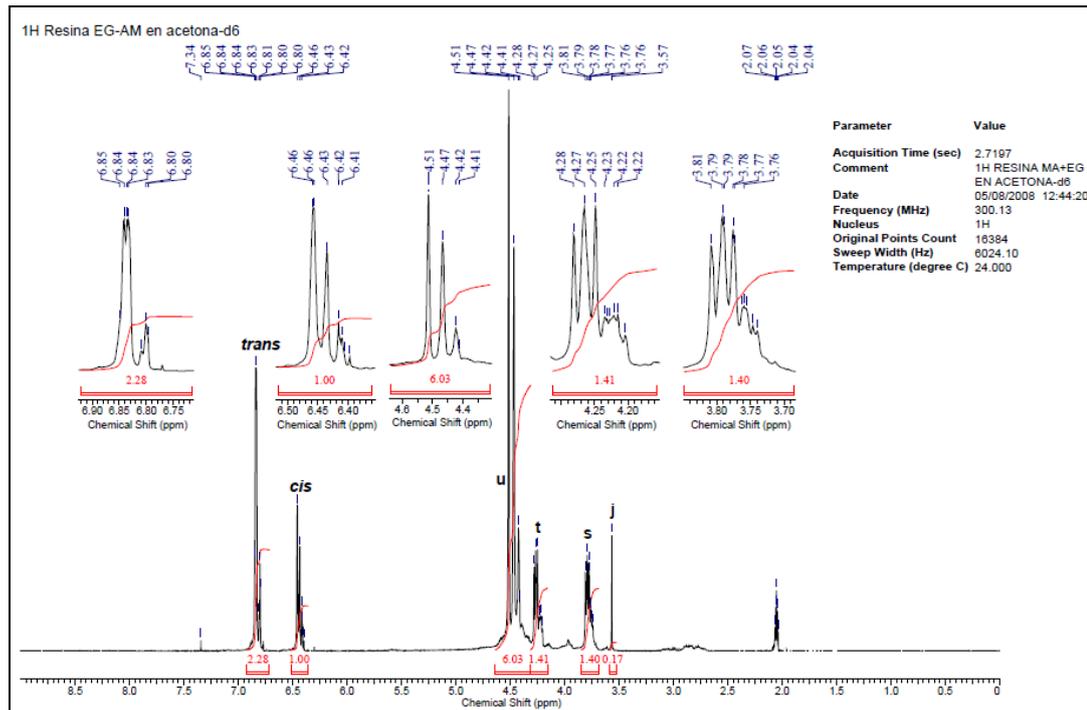
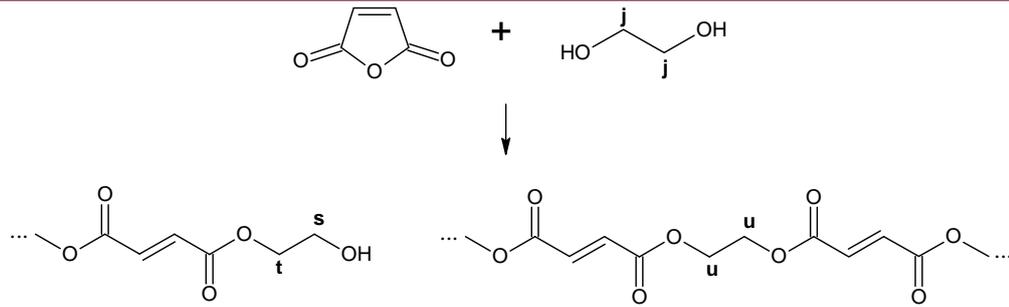


Figura 30. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (acetona-d6, 300 MHz) de la polimerización de EG-AM.



Asignación	Desplazamiento (ppm)	Asignación	Desplazamiento (ppm)
<i>j</i>	3,57	<i>u</i>	4,42 - 4,51
<i>s</i>	3,76 - 3,81	<i>cis</i>	6,41 - 6,46
<i>t</i>	4,22 - 4,28	<i>trans</i>	6,80 - 6,85

Figura 31. Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con EG-AM.

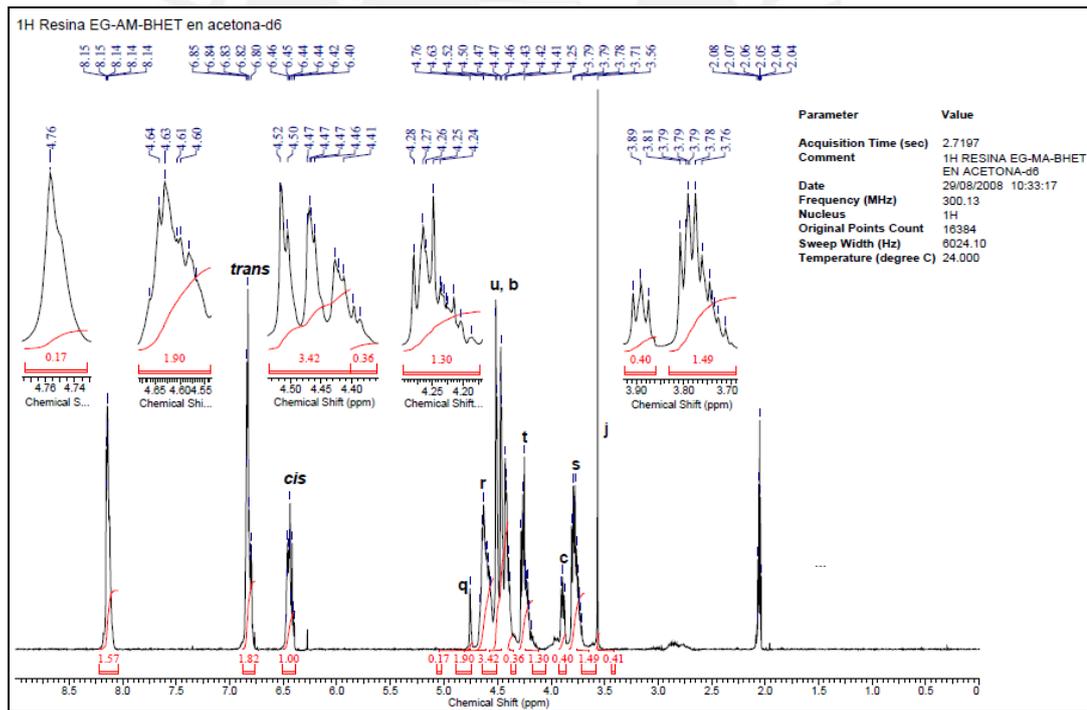
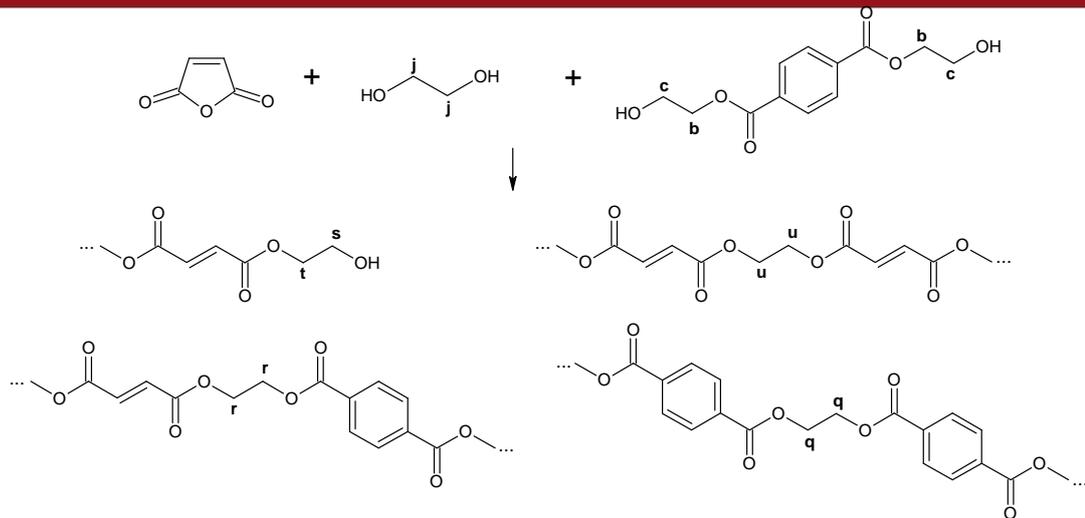


Figura 32. Espectro <sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de la polimerización de EG-AM-BHET.



Asignación	Desplazamiento (ppm)	Asignación	Desplazamiento (ppm)
<i>b</i>	4,41 - 4,43	<i>s</i>	3,71 - 3,81
<i>c</i>	3,87 - 3,91	<i>t</i>	4,22 - 4,28
<i>j</i>	3,56	<i>u</i>	4,41 - 4,52
<i>q</i>	4,76	<i>cis</i>	6,40 - 6,46
<i>r</i>	4,57 - 4,64	<i>trans</i>	6,80 - 6,85

Figura 33. Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con EG-AM-BHET.

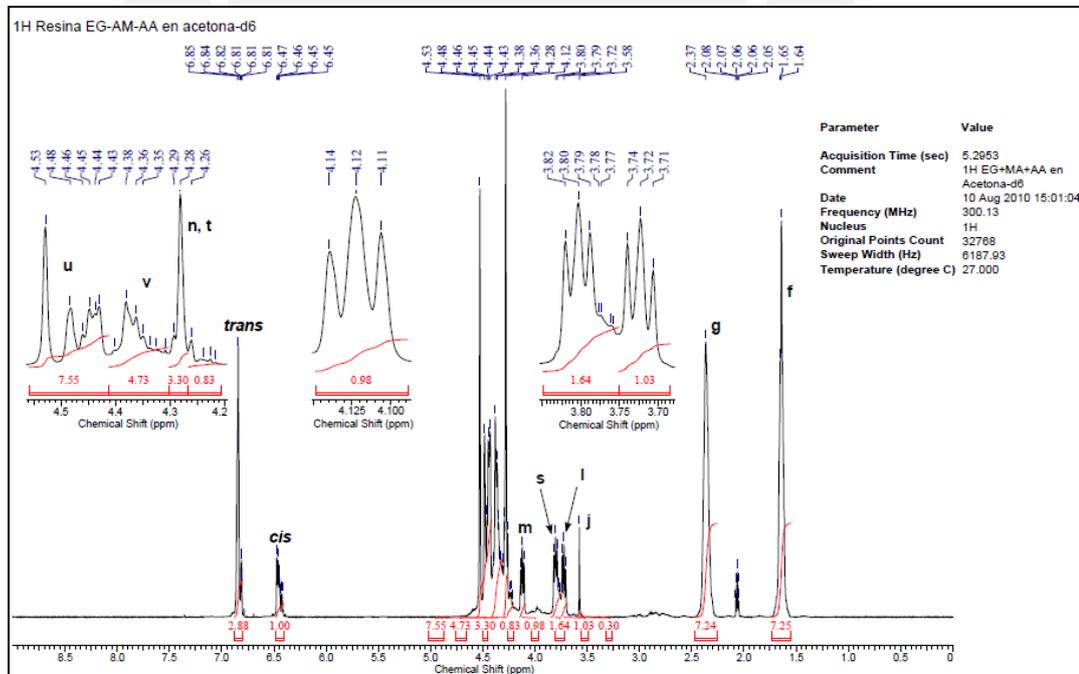
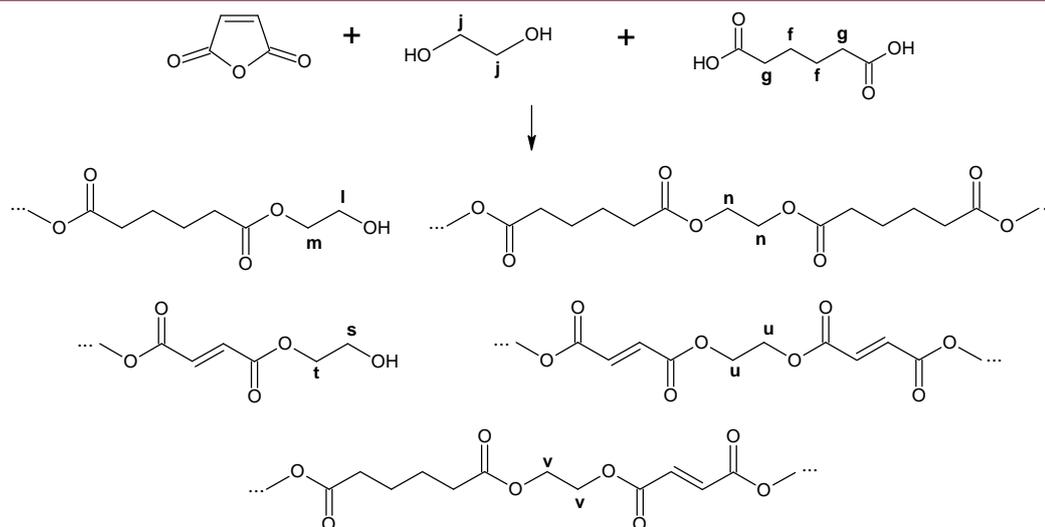


Figura 34. Espectro <sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de la polimerización de EG-AM-AA.



Asignación	Desplazamiento (ppm)	Asignación	Desplazamiento (ppm)
<i>f</i>	1,64 - 1,65	<i>s</i>	3,77 - 3,82
<i>g</i>	2,37	<i>t</i>	4,23 - 4,29
<i>j</i>	3,58	<i>u</i>	4,43 - 4,53
<i>l</i>	3,71 - 3,74	<i>v</i>	4,34 - 4,38
<i>m</i>	4,11 - 4,14	<i>cis</i>	6,45 - 6,47
<i>n</i>	4,28	<i>trans</i>	6,81 - 6,85

Figura 35. Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con EG-AM-AA.

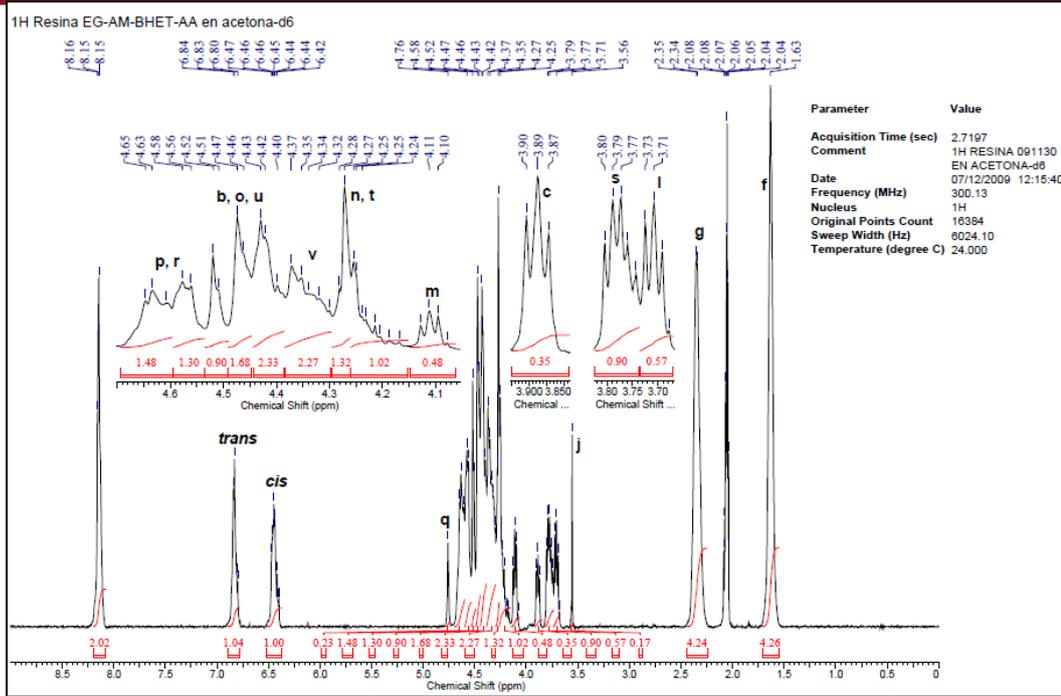
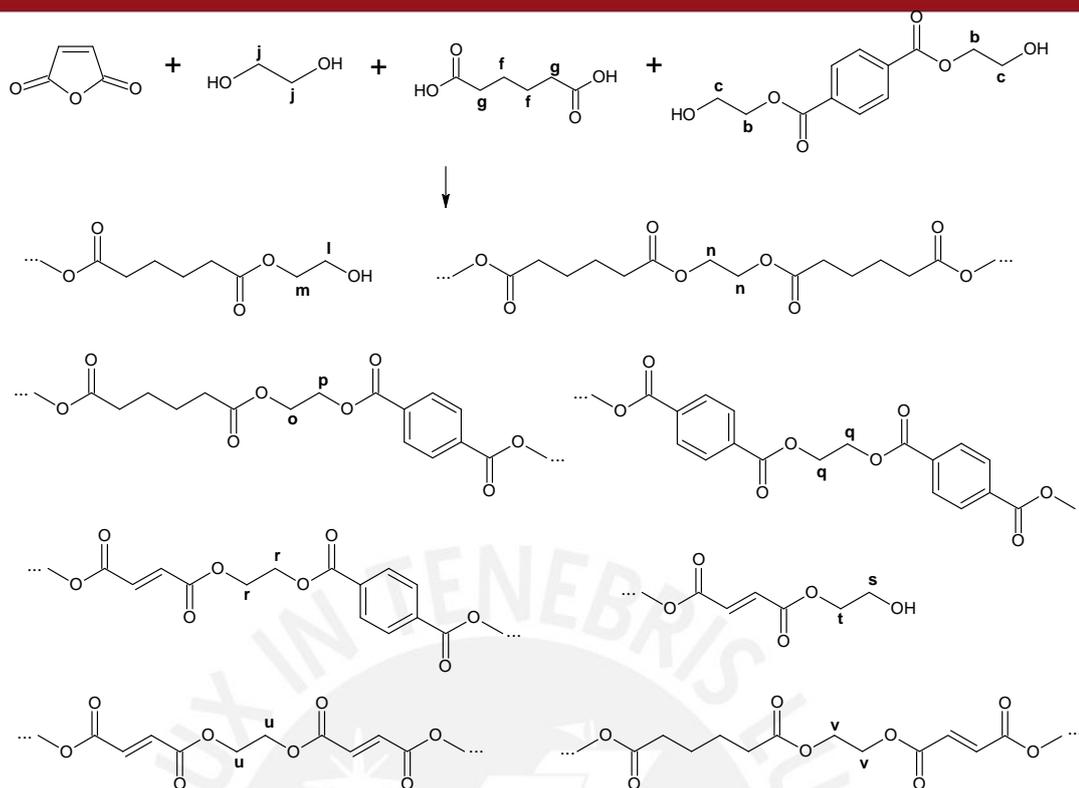


Figura 36. Espectro  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización de EG-AM-BHET-AA.



Asignación	Desplazamiento (ppm)	Asignación	Desplazamiento (ppm)
<i>b</i>	4,40 - 4,43	<i>p</i>	4,56 - 4,65
<i>c</i>	3,87 - 3,90	<i>q</i>	4,76
<i>f</i>	1,63	<i>r</i>	4,56 - 4,65
<i>g</i>	2,34	<i>s</i>	3,74 - 3,80
<i>j</i>	3,56	<i>t</i>	4,20 - 4,28
<i>l</i>	3,69 - 3,73	<i>u</i>	4,41 - 4,51
<i>m</i>	4,08 - 4,13	<i>v</i>	4,31 - 4,40
<i>n</i>	4,27	<i>cis</i>	6,42 - 6,47
<i>o</i>	4,46 - 4,47	<i>trans</i>	6,80 - 6,84

**Figura 37.** Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con EG-AM-BHET-AA.

Cabe resaltar que, como se observa en la Figura 37, en su mayoría son señales originadas por metilenos (-CH<sub>2</sub>-) que al tener muy similar ambiente químico tendrán similares desplazamientos. Debido a ello fue necesario analizar los espectros <sup>1</sup>H-RMN tanto de los reactivos iniciales como de diferentes mezclas que, por comparación, permitieran asignar correctamente los protones de las estructuras

planteadas anteriormente. Asimismo, hay señales que se sobreponen como es el caso de las señales **p-r**, **o-u** y también **n-t**.

Las señales asignadas en la Figura 37 coinciden con la investigación realizada por Spyros donde se estudió la caracterización de poliésteres insaturados utilizando espectroscopía RMN también en acetona- $d_6$  como solvente [40]. En este caso la asignación de las señales se realizó por segmentos ya que se utilizaron, a la vez, diversos reactivos para la síntesis de los poliésteres como anhídrido maleico, EG, PG, DG, entre otros por lo que las señales eran anchas y se superponían dificultando la correcta asignación de los picos. Los fragmentos identificados indican que en la región de 6,5 a 8 ppm se encuentran las señales originadas por protones olefínicos provenientes del anhídrido maleico y por protones aromáticos; y en la región de 3,5 - 6 ppm se encuentran los protones vecinos a ésteres o grupos hidroxilo. En otra investigación realizada por Tawfik se encontró que en la región de 6,5 - 6,9 ppm se encuentran los protones olefínicos de los isómeros *cis-trans* que se forman al polimerizar el anhídrido maleico con EG [41]. También señalaron que la señal que aparece entre 4,1 - 4,8 ppm corresponde a metilenos que provienen del EG una vez que ha reaccionado. Como se observa, los desplazamientos encontrados en este caso están un poco desplazados comparados con los resultados mostrados en la Figura 37 debido a que además de utilizar EG y AM, se utiliza un diácido aromático que causa que las señales se desplacen. Asimismo, tampoco reportan el solvente utilizado para los análisis.

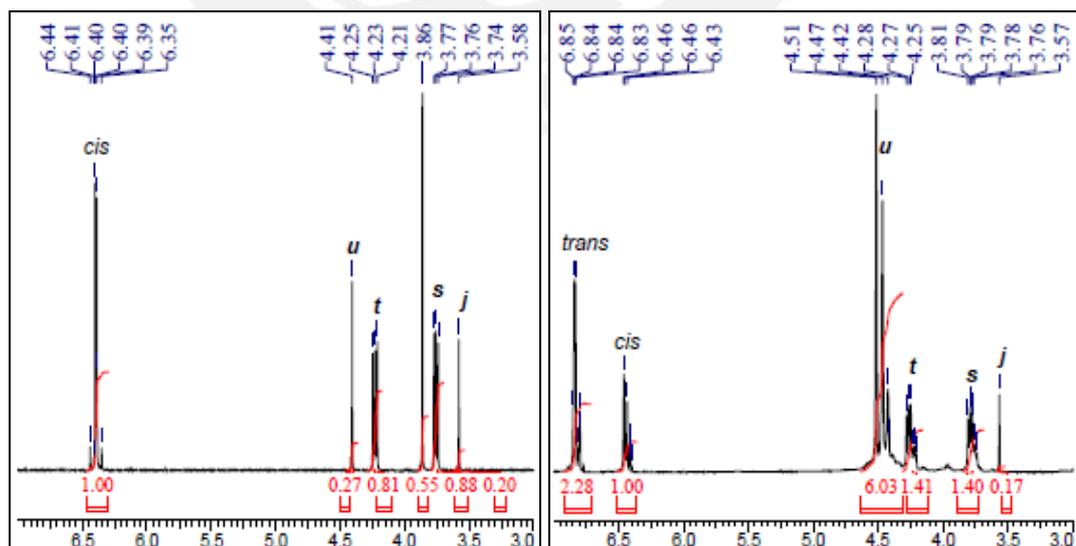
Por otro lado, también se obtuvieron espectros  $^1H$ -RMN de muestras tomadas al inicio de la reacción de las resinas de EG-AM y EG-AM-BHET. Los espectros al inicio y al final de la reacción, en la región de 3 a 7 ppm, de ambas resinas se muestran en las Figuras 38 y 39, respectivamente. Es preciso señalar que tanto para la resina de EG-AM como para la de EG-AM-BHET se distingue un pico en 3,86 ppm solo en los espectros de inicio de reacción. Este pico corresponde a un intermediario que involucra a la molécula del EG, ya que como se verá más adelante no se distingue con los glicoles de DG, PG o EHD; sin embargo no se ha podido elucidar la estructura de este intermediario.

Para comparar el aumento o disminución de la intensidad de las señales al inicio y fin de la reacción, se utilizó una relación entre el área de la señal de interés y el área total (suma del área de todas las señales). Para el caso de la resina entre EG-

AM la comparación entre la relación de áreas se encuentra en la Tabla 2 mientras que para la resina de EG-AM-BHET se encuentra en la Tabla 3.

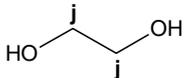
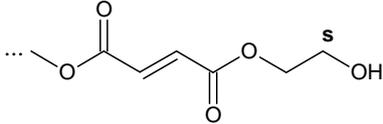
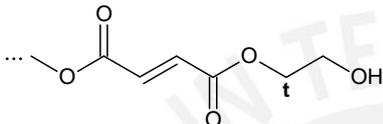
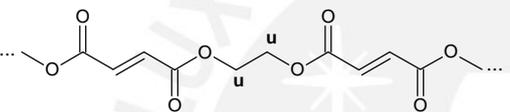
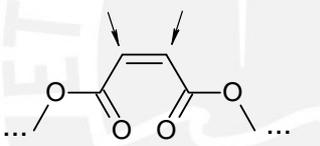
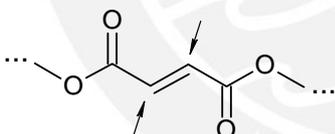
En el caso de la resina de EG-AM se observa que la señal producida por el reactivo de partida, EG (señal *j*), disminuye debido a que el glicol reacciona o es destilado fuera de la reacción. Las señales *s* y *t* corresponden a los metilenos del glicol cuando ha reaccionado solo por uno de los dos grupos hidroxilos de la molécula por lo que la intensidad de ambas señales son muy similares y disminuyen al final de la reacción, una vez que reacciona el otro grupo hidroxilo y los metilenos se desplazan formándose la señal *u*. Asimismo, la señal *u* causada por los protones que se encuentran entre dos grupos funcionales éster aumenta lo cual indica la formación de las cadenas del polímero.

De igual modo, en la resina entre EG-AM-BHET se observa un comportamiento similar al de la resina EG-AM donde también se observa la disminución de la intensidad de la señales *s* y *t*, así como de la similitud de sus intensidades tanto al inicio como al final de la reacción. Asimismo, también disminuye la intensidad de la señal *c* que es producida por el BHET, uno de los reactivos de partida. La señal *r*, correspondiente a hidrógenos que se encuentran entre dos grupos funcionales éster, aumenta debido a la reacción de policondensación que se produce y que forma las cadenas del polímero. Por otro lado, no es posible hacer la misma comparación con las señales *b* y *u* debido a que estas señales se superponen.

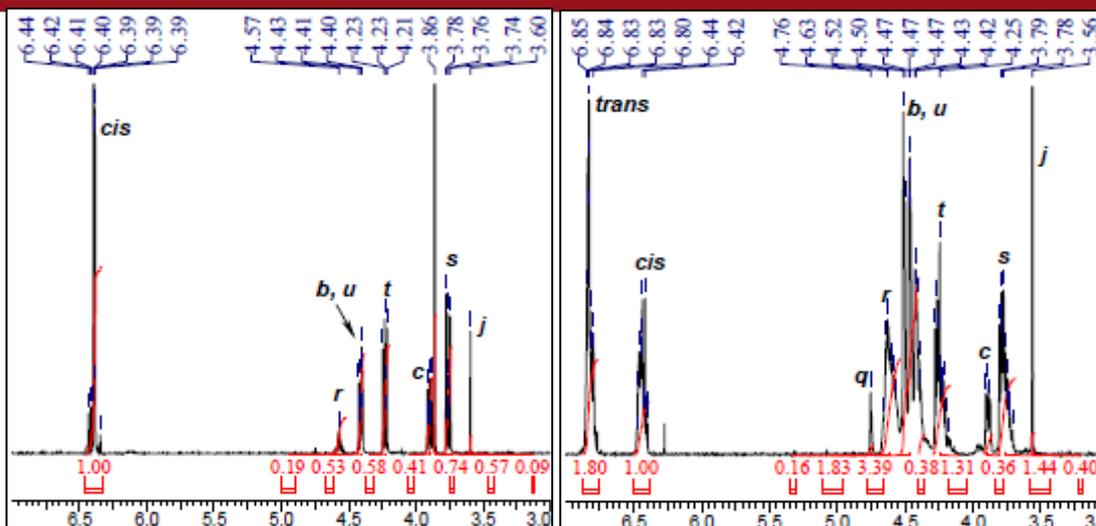


**Figura 38.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre EG-AM. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.

**Tabla 2.** Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de la reacción entre EG-AM.

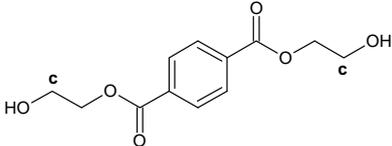
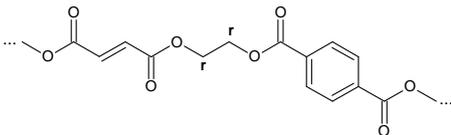
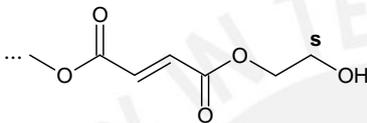
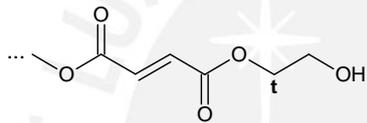
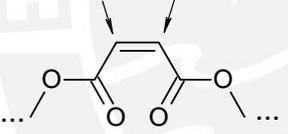
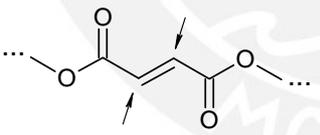
Estructura	Inicio de reacción *	Fin de reacción *
	$0,2/3,71 = 0,05$	$0,17/12,29 = 0,01$
	$0,88/3,71 = 0,24$	$1,40/12,29 = 0,11$
	$0,81/3,71 = 0,22$	$1,41/12,29 = 0,11$
	$0,27/3,71 = 0,07$	$6,03/12,29 = 0,49$
	$1/3,71 = 0,27$	$1/12,29 = 0,08$
	0	$2,28/12,29 = 0,19$

(\*) Área de interés/suma del área de todas las señales.



**Figura 39.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (acetona- $\text{d}_6$ , 300 MHz) de reacción entre EG-AM-BHET. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.

**Tabla 3.** Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de la reacción entre EG-AM-BHET.

Estructura	Inicio de reacción *	Fin de reacción *
	$0,41/4,11 = 0,10$	$0,36/12,07 = 0,03$
	$0,19/4,11 = 0,05$	$1,83/12,07 = 0,15$
	$0,57/4,11 = 0,14$	$1,44/12,07 = 0,12$
	$0,58/4,11 = 0,14$	$1,31/12,07 = 0,11$
	$1/4,11 = 0,24$	$1/12,07 = 0,08$
	0	$1,80/12,07 = 0,15$

(\*) Área de interés/suma del área de todas las señales.

También se observa una señal alrededor de 6,4 ppm que corresponde a los protones del alqueno *cis*. Esta señal tiene mayor intensidad en el espectro del inicio de reacción que al final de la reacción como se aprecia en las Tablas 2 y 3. Además, en los espectros del fin de reacción, se ve la aparición de una nueva señal alrededor de 6,8 ppm correspondiente a los protones del alqueno *trans*. Esto confirma que al abrirse el anhídrido maleico se forma, en primer lugar, la configuración *cis* que luego isomeriza a la conformación *trans* debido a que esta es más estable. En este caso se calculó, a partir de los espectros  $^1H$ -RMN, que la

isomerización fue entre 60 - 70%. Estos resultados coinciden con estudios previos sobre síntesis de poliésteres insaturados a partir de anhídrido maleico y distintos glicoles. Estas investigaciones muestran comparaciones entre espectros  $^1H$ -RMN, en una región de 5 a 7 ppm, de una muestra tomada 30 minutos después de iniciada la reacción y una muestra tomada al fin de la reacción donde se aprecia que la proporción de protones que causan la señal a 6,8 ppm (alqueno *trans*) es mayor al finalizar la policondensación [25, 26, 27].

En la Tabla 4 se muestran los valores de número ácido (# COOH) y número de hidroxilo (# OH) de las diferentes resinas que fueron evaluadas como matriz para la liberación de sales. El número ácido (mg KOH/ g muestra) se calculó mediante la ecuación (2) según la norma ASTM D3644-06 [21].

$$\# COOH = \frac{V_m \times [KOH] \times \overline{M}}{m} \dots (2)$$

donde:  $V_m$  es el volumen de KOH utilizado para titular la muestra (mL).

[KOH] es la concentración de la solución de KOH (mol/L).

$\overline{M}$  es la masa molecular de KOH (56,1 g/mol).

$m$  es la masa de la muestra de resina (g).

De manera similar, el número de hidroxilo (mg KOH/ g muestra) se determinó con la ecuación (3) según la norma ASTM E222-10 [22]:

$$\# OH = \frac{(V_{blanco} - V_m) \times [KOH] \times \overline{M}}{m} + \# COOH \dots (3)$$

donde:  $V_{blanco}$  es el volumen de KOH utilizado para titular el blanco (mL).

$V_m$  es el volumen de KOH utilizado para titular la muestra (mL).

[KOH] es la concentración de la solución de KOH (mol/L).

$\overline{M}$  es la masa molecular de KOH (56,1 g/mol).

$m$  es la masa de la muestra de resina (g).

Es importante mencionar que en la ecuación (3) se ha considerado la suma del número ácido, determinado con la ecuación (2), debido a que los poliésteres insaturados tienen grupos ácidos libres que interfieren al momento de titular la muestra [22, 42].

A partir de los valores calculados en las ecuaciones (2) y (3) se puede determinar el peso molecular promedio con la fórmula (1) mostrada en la sección 1.3.1 [2, 11]:

$$\overline{M}_n = \frac{2 \times 56,1 \times 1000}{\# \text{COOH} + \# \text{OH}}$$

Cabe resaltar que las resinas aún contienen algo del glicol sin reaccionar, lo que incrementa los valores del número de hidroxilo en la muestra, esto se refleja en los bajos pesos moleculares promedio reportados en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Pesos moleculares de poliésteres insaturados con EG calculados a partir de análisis de grupos terminales -COOH y -OH.

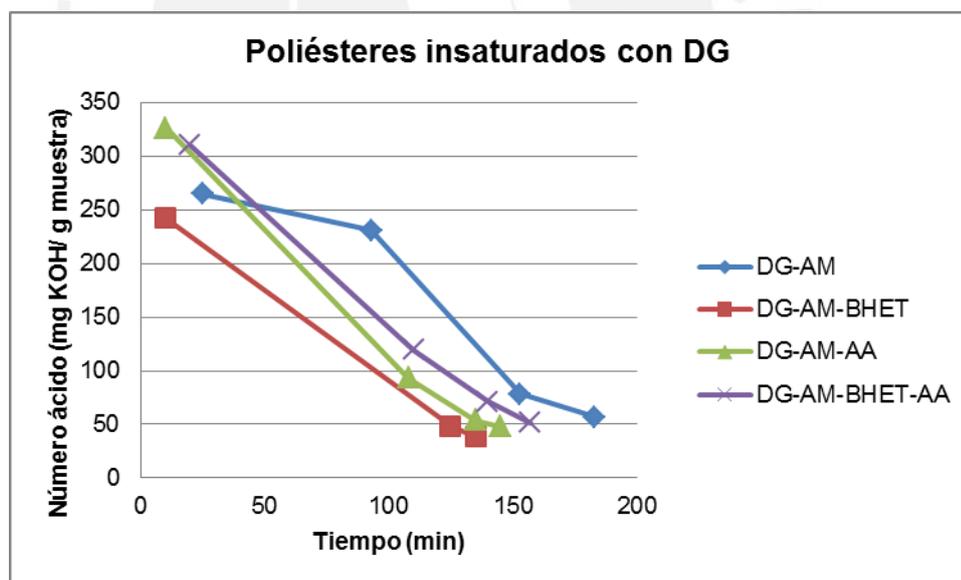
Resina	# COOH (mg KOH/ g muestra)	# OH (mg KOH/ g muestra)	Peso molecular (g/mol)
EG-AM	41,99	165,74	540
EG-AM-BHET	50,72	179,43	488
EG-AM-AA	42,61	111,96	726
EG-AM-BHET-AA	43,59	134,18	631

Los pesos moleculares promedio que se encuentran en la Tabla 4 son menores en comparación a los resultados publicados en la investigación realizada por Curtis [26]. En ese caso, los pesos moleculares de los poliésteres con EG estaban en un rango de 1100 a 2500 g/mol. Sin embargo, esos valores no se calcularon a partir de la ecuación (3) ya que solo tomaron en cuenta los valores de número ácido y no se consideraron los grupos terminales hidroxilos de los polímeros.

### 3.2.2 Poliésteres insaturados con dietilenglicol

Del mismo modo que para el caso de las resinas sintetizadas con etilenglicol, se observó el aumento de la viscosidad en las reacciones de DG-AM, DG-AM-BHET, DG-AM-AA y DG-AM-BHET-AA. Además, las resinas obtenidas eran transparentes y con un color amarillo claro.

La Figura 40 muestra la disminución del número ácido durante la síntesis de los poliésteres con DG, lo cual permite monitorear la reacción y a la vez confirma la formación de las cadenas del polímero. En general, se observa que las resinas con DG llegaron a un número ácido de 50 mg KOH/ g muestra en un menor tiempo que las resinas sintetizadas con EG, donde se necesitaron hasta 5 horas de reacción, lo que indica que el DG posee mayor reactividad que el EG frente al anhídrido maleico. Adicionalmente, también se observa un mayor tiempo de reacción de la resina DG-AM en comparación con las resinas que incorporan el BHET y AA, lo cual es similar a lo que se vio en el caso de las resinas sintetizadas con EG.



**Figura 40.** Valores de número ácido para las reacciones entre DG-AM, DG-AM-BHET, DG-AM-AA y entre DG-AM-BHET-AA.

El espectro  $^1H$ -RMN del dietilenglicol se muestra en la Figura 41. En él se distinguen los picos  $\delta_H$  (ppm): 3,09 ( $H_2O$ ), 3,51 - 3,55 (t, 4H,  $CH_2$ ), 3,60 - 3,66 (m, 4H,  $CH_2$ ) y 3,95 - 3,97 (m, 2H, OH). Como se observa en el espectro, las señales

de los metilenos tienen iguales áreas; sin embargo, es difícil asignar las señales de los metilenos debido a la similitud de sus ambientes químicos. Para confirmar la señal de los grupos hidróxilo, se añadió agua deuterada a la muestra de DG en acetona- $d_6$  cuyo espectro  $^1H$ -RMN se encuentra en el anexo 4. En este se observó que las señales en 3,09 y 3,95 - 3,97 ppm desaparecen, a la vez que apareció una nueva señal en 3,92 ppm. Por otro lado, se observó que la señal en 3,60 - 3,66 ppm cambió su multiplicidad mientras que la señal en 3,51 - 3,55 ppm se mantuvo igual por lo que se puede deducir que la señal en 3,60 - 3,66 ppm corresponde al metileno más cercano al grupo -OH. La comparación de ambos espectros en la región de 3,4 - 4,1 ppm se muestra en la Figura 42.

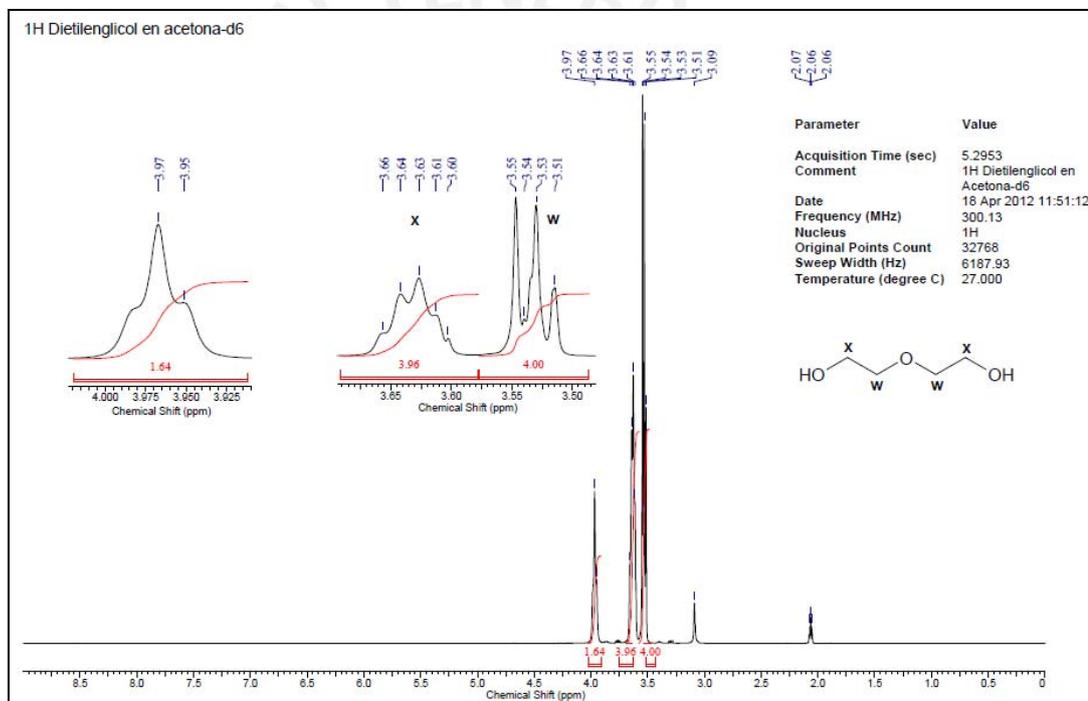
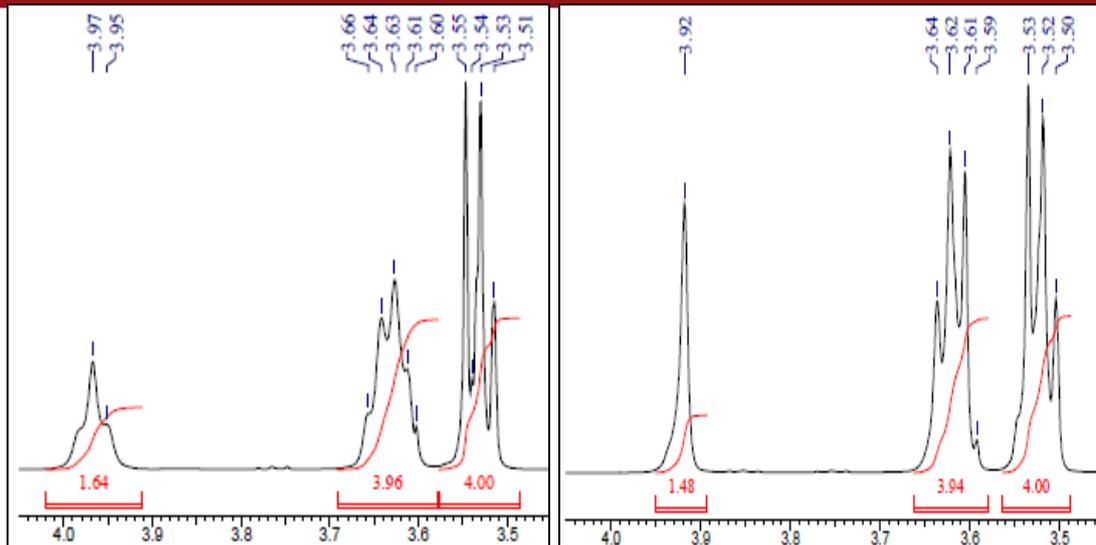


Figura 41. Espectro  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de dietilenglicol.



**Figura 42.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (acetona- $\text{d}_6$ , 300 MHz) de dietilenglicol (izquierda) y dietilenglicol +  $\text{D}_2\text{O}$  (derecha).

En la Figura 43 se muestra el espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la mezcla entre DG-BHET. En este se muestran las distintas señales de los reactivos de partida, además de dos señales adicionales que confirman que el -OH del glicol se enlaza con el grupo carbonilo del éster en el BHET. Las estructuras, tanto de los reactivos iniciales como de los productos formados, junto con sus desplazamientos se muestran en la Figura 44.

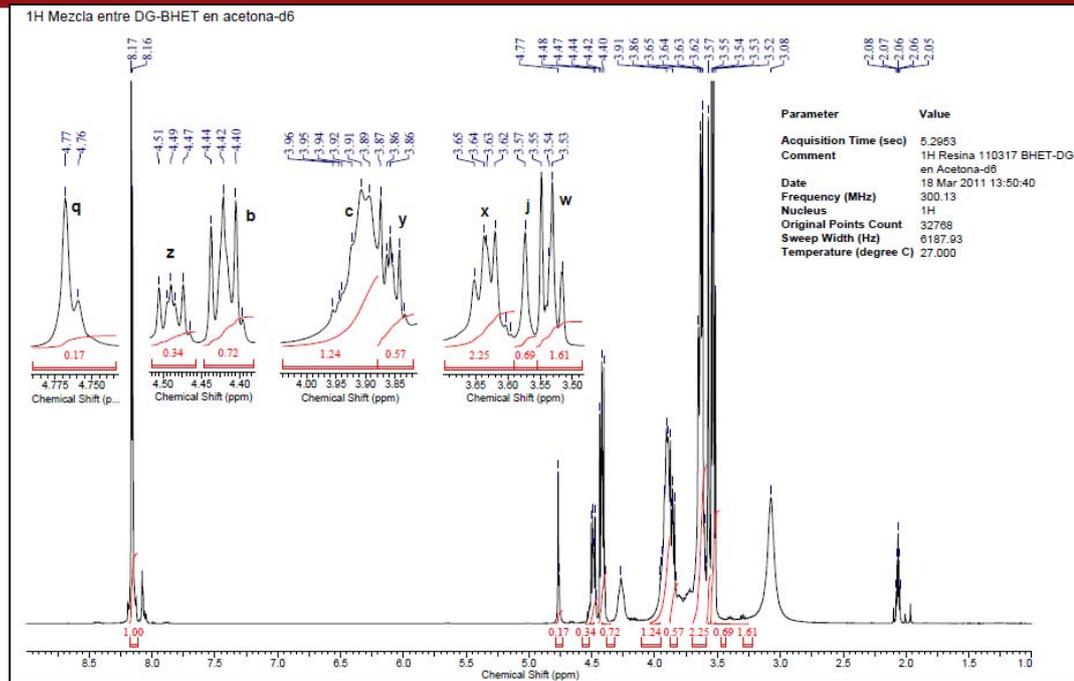
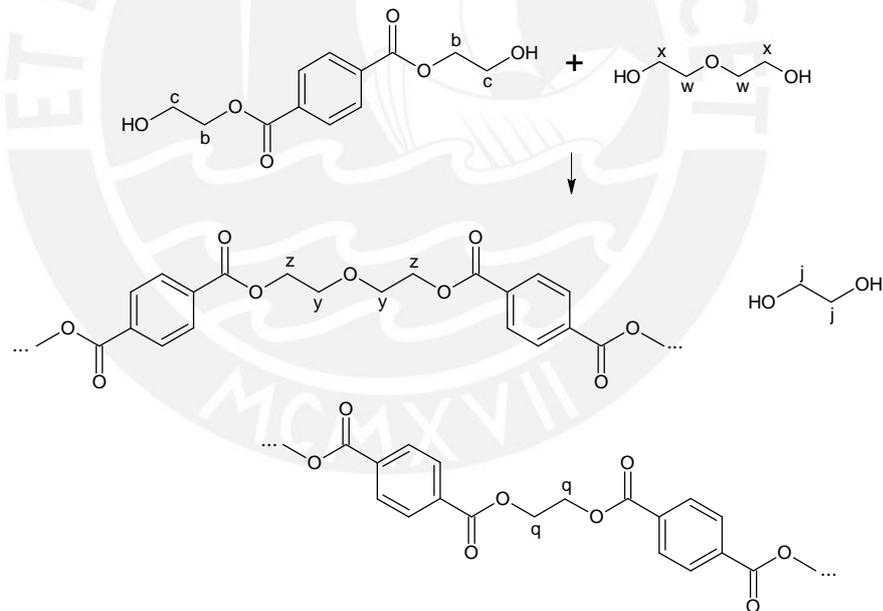


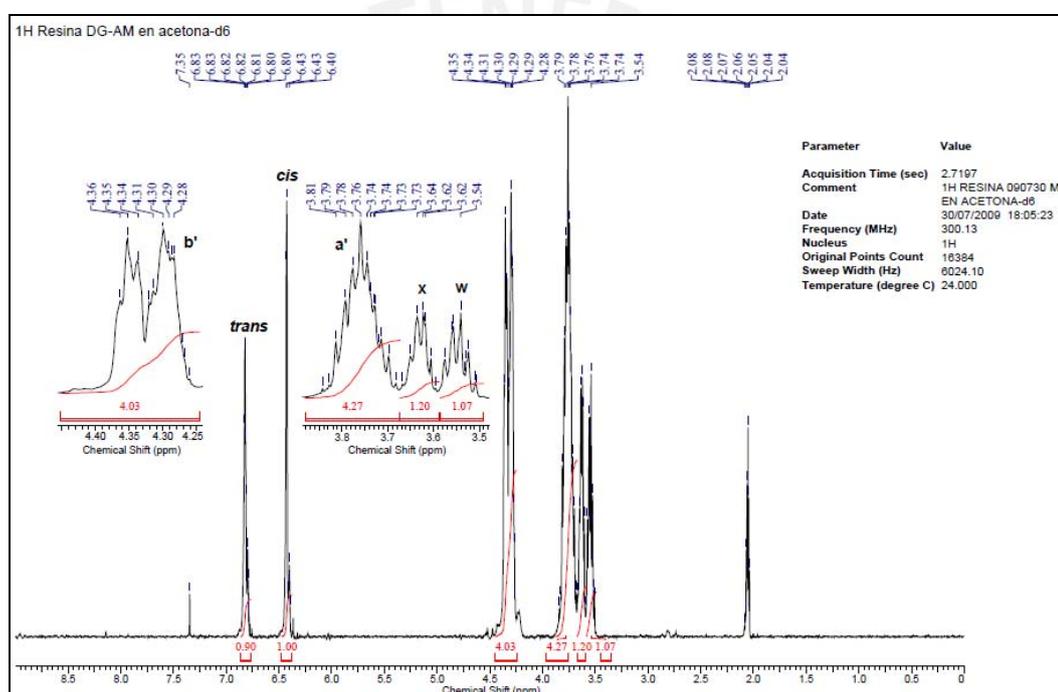
Figura 43. Espectro  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la mezcla entre DG-BHET.



Asignación	Desplazamiento (ppm)	Asignación	Desplazamiento (ppm)
<i>b</i>	4,40 - 4,44	<i>w</i>	3,52 - 3,55
<i>c</i>	3,89 - 3,95	<i>x</i>	3,60 - 3,65
<i>j</i>	3,57	<i>y</i>	3,83 - 3,87
<i>q</i>	4,77	<i>z</i>	4,47 - 4,51

Figura 44. Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con DG-BHET.

Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de las resinas sintetizadas con DG se muestran junto a las figuras que indican las estructuras de los productos, según sea el caso, y los desplazamientos correspondientes. Se observan los espectros producto de las polymerizaciones de DG-AM (Figuras 45 y 46), DG-AM-BHET (Figuras 47 y 48), DG-AM-AA (Figuras 49 y 50) y DG-AM-BHET-AA (Figuras 51 y 52). En este caso también se logró asignar los desplazamientos de los distintos protones a las estructuras de los productos de polymerización por comparación con los espectros de los monómeros y con los productos de las mezclas entre ellos. Asimismo, también se tomó en cuenta la relación de intensidades relativas de las señales.



**Figura 45.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (acetona- $\text{d}_6$ , 300 MHz) de la polymerización entre DG-AM.

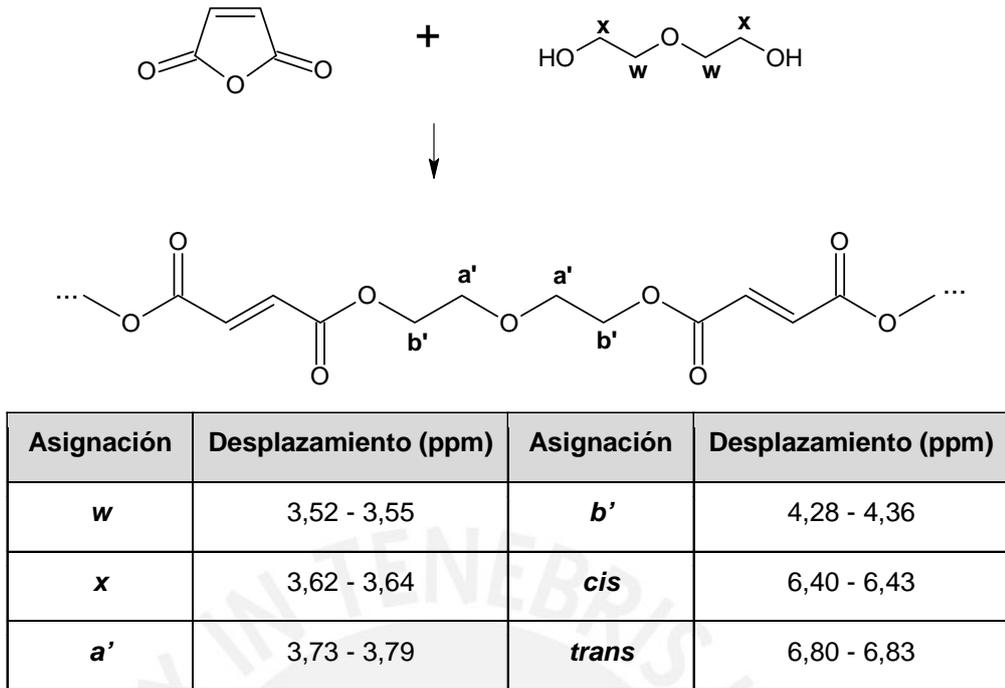


Figura 46. Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con DG-AM.

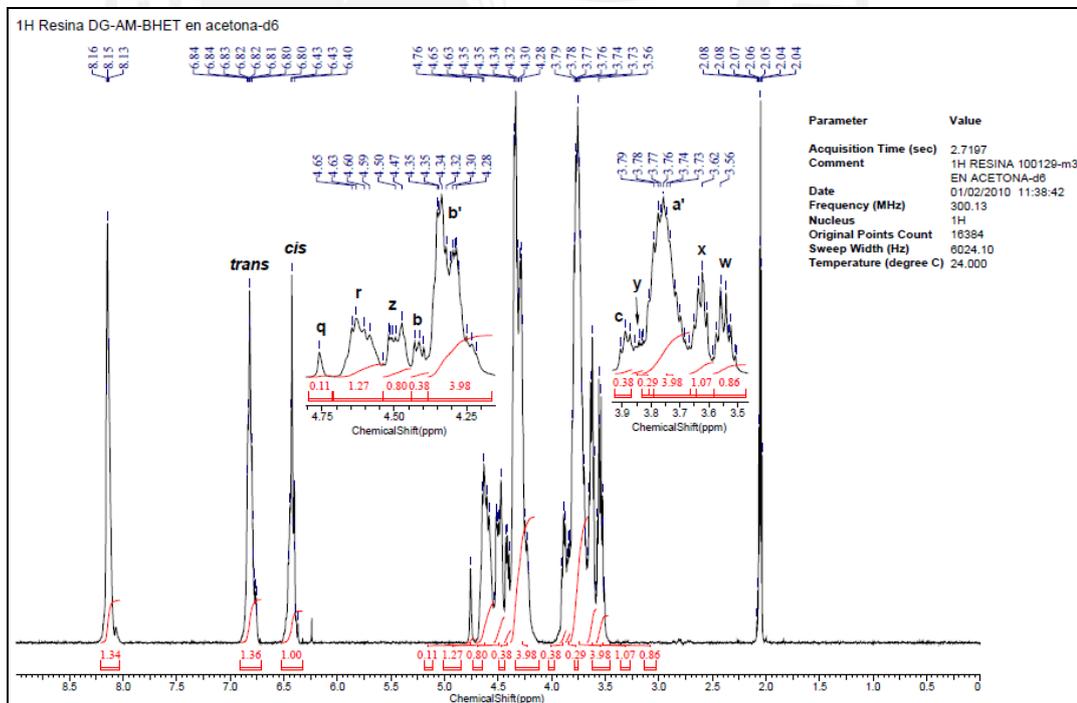


Figura 47. Espectro <sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de la polimerización entre DG-AM-BHET.

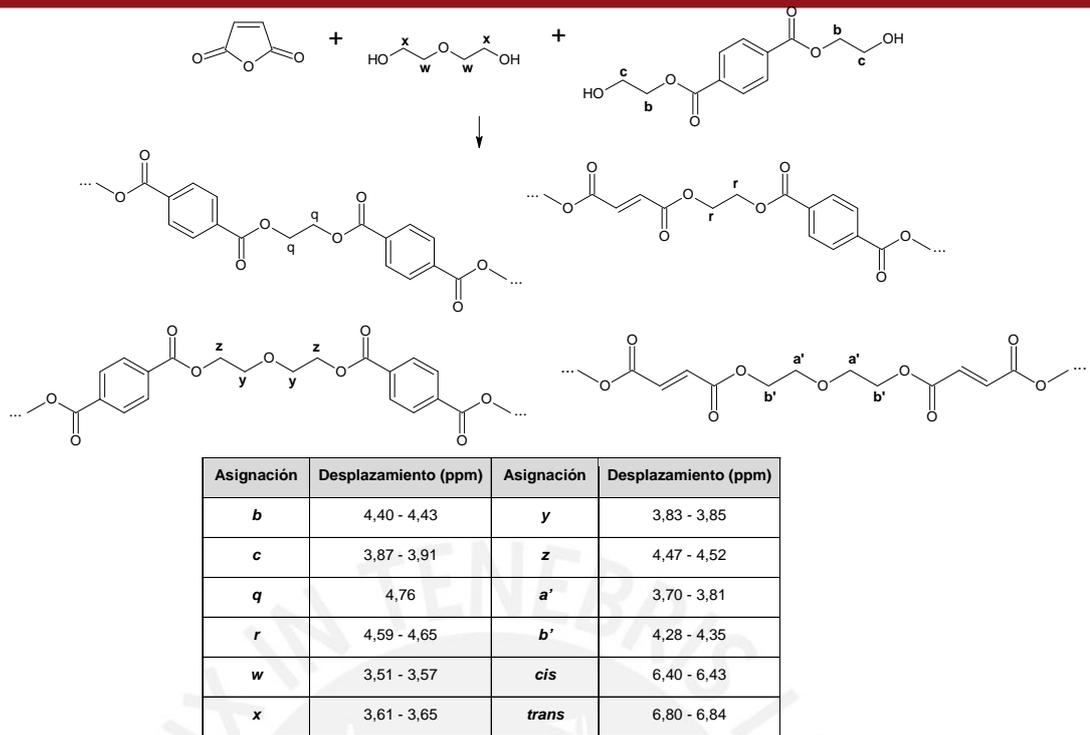


Figura 48. Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con DG-AM-BHET.

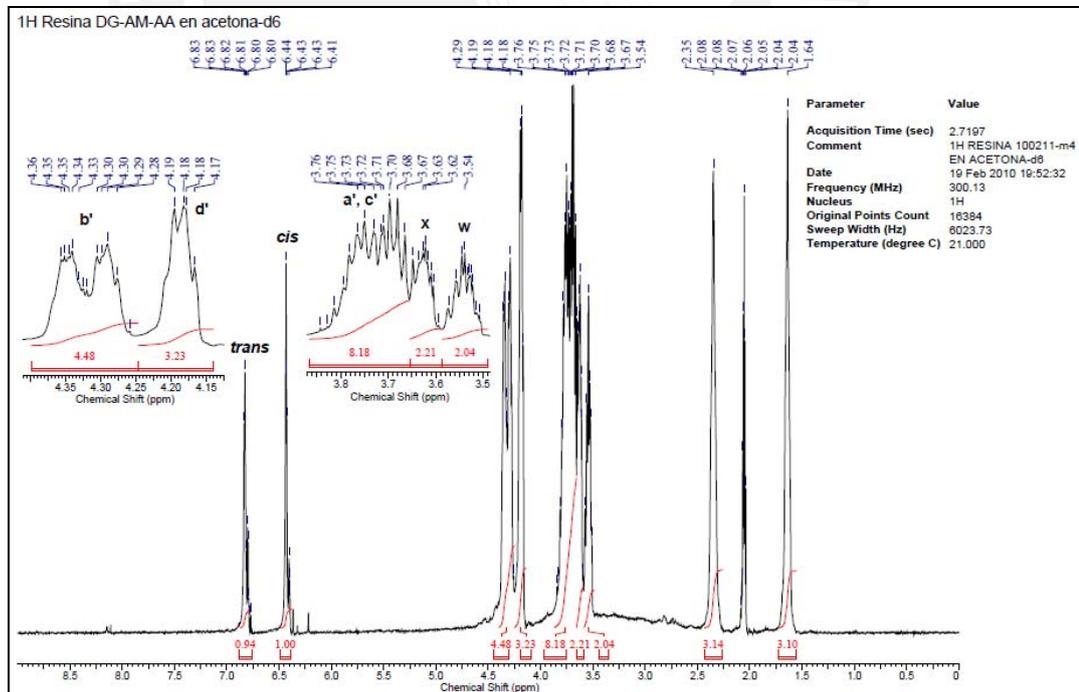
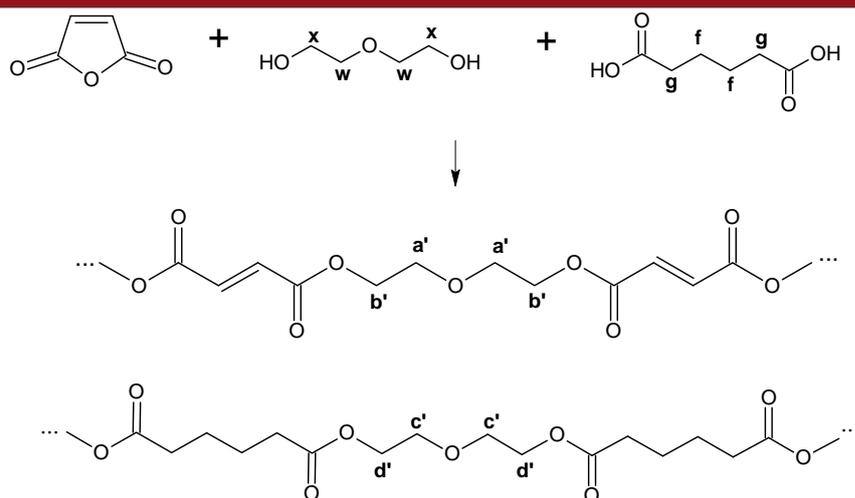


Figura 49. Espectro <sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de la polimerización entre DG-AM-AA.



Asignación	Desplazamiento (ppm)	Asignación	Desplazamiento (ppm)
<i>f</i>	1,64	<i>b'</i>	4,26 - 4,36
<i>g</i>	2,35	<i>c'</i>	3,67 - 3,81
<i>w</i>	3,51 - 3,57	<i>d'</i>	4,17 - 4,19
<i>x</i>	3,61 - 3,65	<i>cis</i>	6,41 - 6,44
<i>a'</i>	3,67 - 3,81	<i>trans</i>	6,79 - 6,83

**Figura 50.** Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con DG-AM-AA.

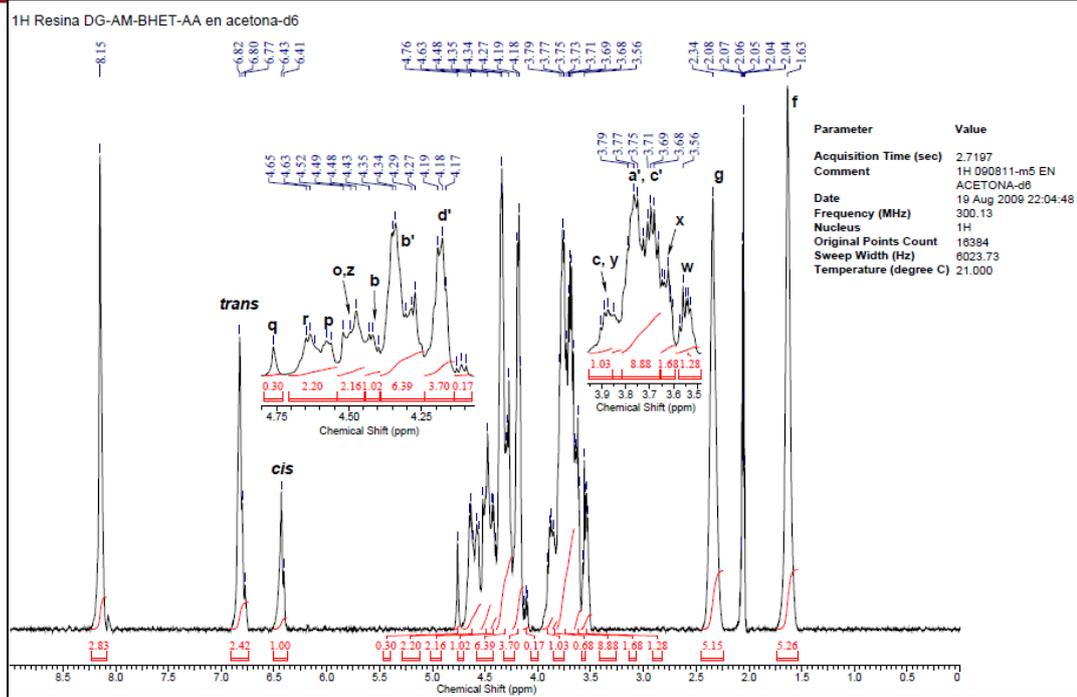
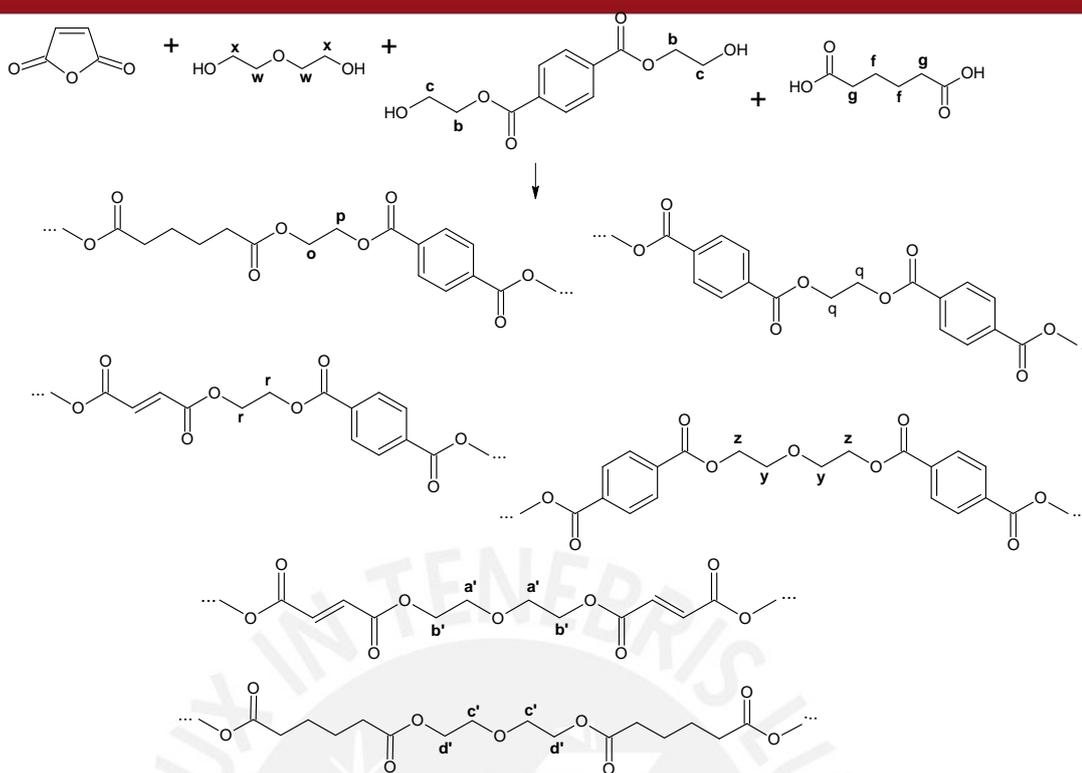


Figura 51. Espectro  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) del producto de la polimerización entre DG-AM-BHET-AA.



Asignación	Desplazamiento (ppm)	Asignación	Desplazamiento (ppm)
<i>b</i>	4,40 - 4,43	<i>x</i>	3,61 - 3,79
<i>c</i>	3,85 - 3,91	<i>y</i>	3,85 - 3,91
<i>f</i>	1,63	<i>z</i>	4,48 - 4,52
<i>g</i>	2,34	<i>a'</i>	3,68 - 3,79
<i>o</i>	4,48 - 4,52	<i>b'</i>	4,27 - 4,35
<i>p</i>	4,56 - 4,58	<i>c'</i>	3,68 - 3,79
<i>q</i>	4,76	<i>d'</i>	4,17 - 4,19
<i>r</i>	4,56 - 4,65	<i>cis</i>	6,41 - 6,43
<i>w</i>	3,53 - 3,57	<i>trans</i>	6,77 - 6,82

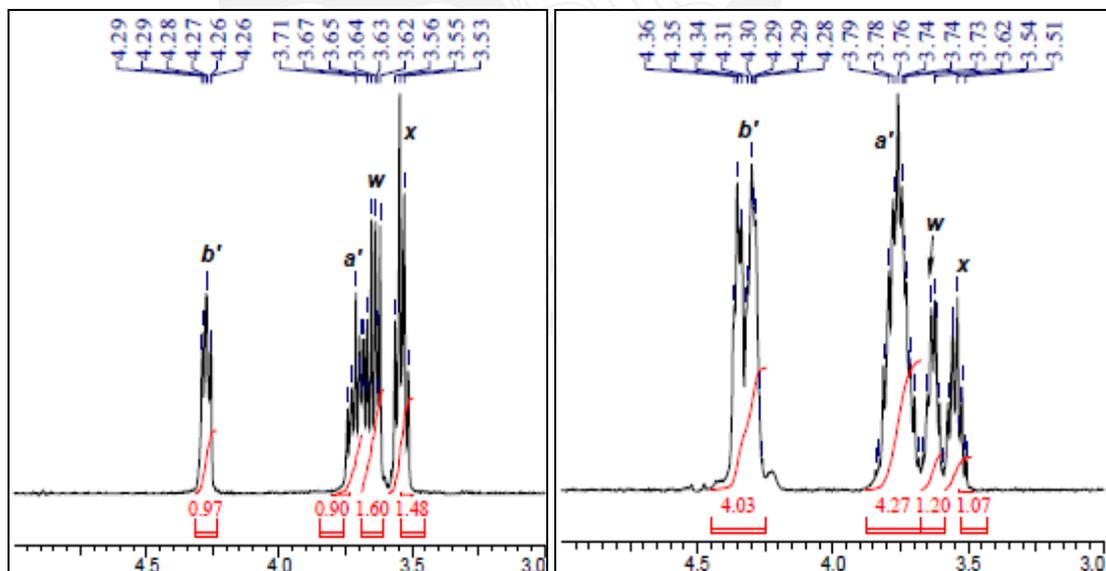
**Figura 52.** Estructuras y asignación de señales de hidrógenos en el poliéster sintetizado con DG-AM-BHET-AA.

En la Figura 52 se observa, al igual como ocurrió en el caso de la síntesis con EG, que algunas señales se superponen debido a que en su mayoría son metilenos con ambientes químicos similares, por lo que las señales *c-y*, *o-z*, *p-r* y *a'-c'* presentan similar desplazamiento. A su vez, también coinciden con los resultados presentados por Spyros donde las señales originadas por los protones vecinos a ésteres o grupos hidroxilos se encuentran en el rango de 3,5 - 6 ppm. Además, los desplazamientos de las señales *a'* y *b'* correspondientes a los metilenos del

dietilenglicol cuando ha reaccionado con el maleico son muy similares a los señalados por Spyros asignados en 3,75 ppm y en 4,4 ppm, respectivamente [40].

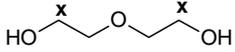
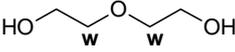
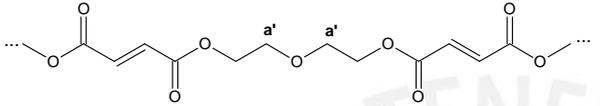
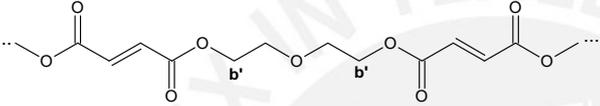
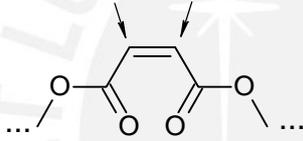
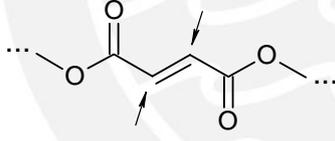
De manera análoga a las resinas con EG, las señales alrededor de 6,4 ppm y 6,8 ppm, provenientes del anhídrido maleico, corresponden a los isómeros *cis* y *trans*, respectivamente. Estas señales se analizarán con mayor detalle con los espectros de inicio y fin de reacción.

Por otro lado, en las Figuras 53 y 54 se muestran los espectros de inicio y fin de reacción de las resinas DG-AM y DG-AM-BHET-AA, respectivamente. En ambos casos, los espectros están en la región de 3 a 5 ppm y, adicionalmente, en la Tablas 5 y 6 se muestra la relación de áreas para comparar el aumento o la disminución de la intensidad de las señales. En el caso de la resina DG-AM se observa que la intensidad de los picos correspondientes al glicol sin reaccionar (señales **w** y **x**) disminuyen y las señales correspondientes a las cadenas del polímero (señales **a'** y **b'**) aumentan debido a la formación del poliéster. Además, también se muestra que tanto las señales **w** y **x** como **a'** y **b'** presentan similares áreas al inicio y al final de la reacción.



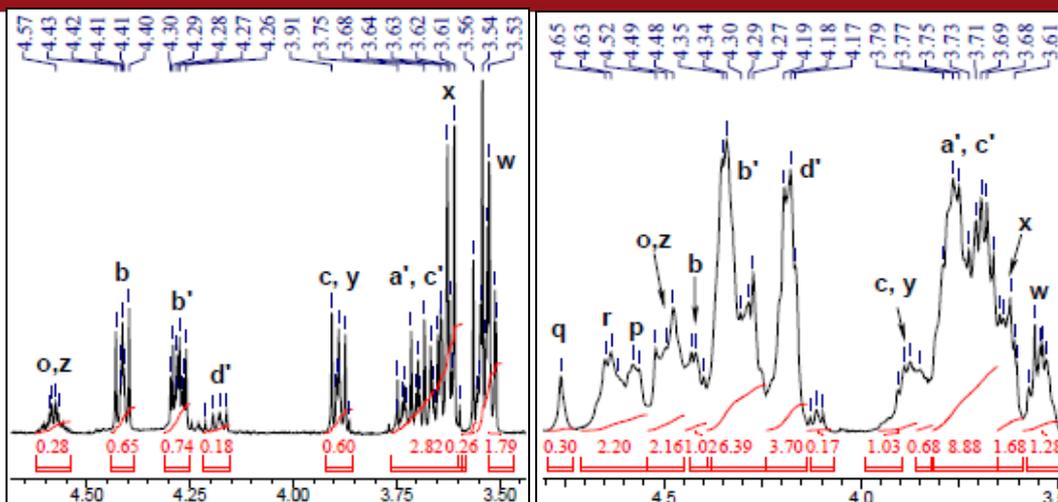
**Figura 53.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (acetona- $\text{d}_6$ , 300 MHz) de reacción entre DG-AM. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.

**Tabla 5.** Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de la reacción entre DG-AM.

Estructura	Inicio de reacción *	Fin de reacción *
	$1,48/4,95 = 0,30$	$1,07/10,57 = 0,10$
	$1,60/4,95 = 0,32$	$1,20/10,57 = 0,11$
	$0,9/4,95 = 0,18$	$4,27/10,57 = 0,40$
	$0,97/4,95 = 0,20$	$4,03/10,57 = 0,38$
	1	$1/1,89 = 0,53$
	0	$0,89/1,89 = 0,47$

(\*) Área de interés/suma del área de todas las señales.

En el caso de la resina DG-AM-BHET-AA, la señal **b**, correspondiente a uno de los metilenos del BHET, disminuye; mientras que las señales **b'** y **d'**, correspondientes a las cadenas del polímero formado, aumentan su intensidad. Además, también se observa que las señales **p** y **r** solo aparecen en el espectro de fin de reacción y también confirman la formación del poliéster. Ambas señales corresponden a metilenos que se producen por la reacción entre BHET-AA y BHET-AM, respectivamente.



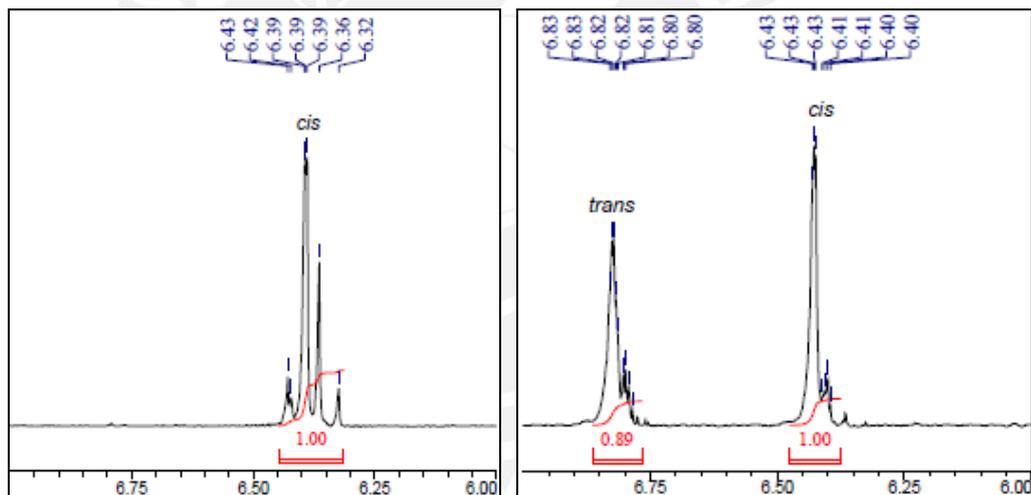
**Figura 54.** Espectros  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre DG-AM-BHET-AA. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.

**Tabla 6.** Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de la reacción entre DG-AM-BHET-AA.

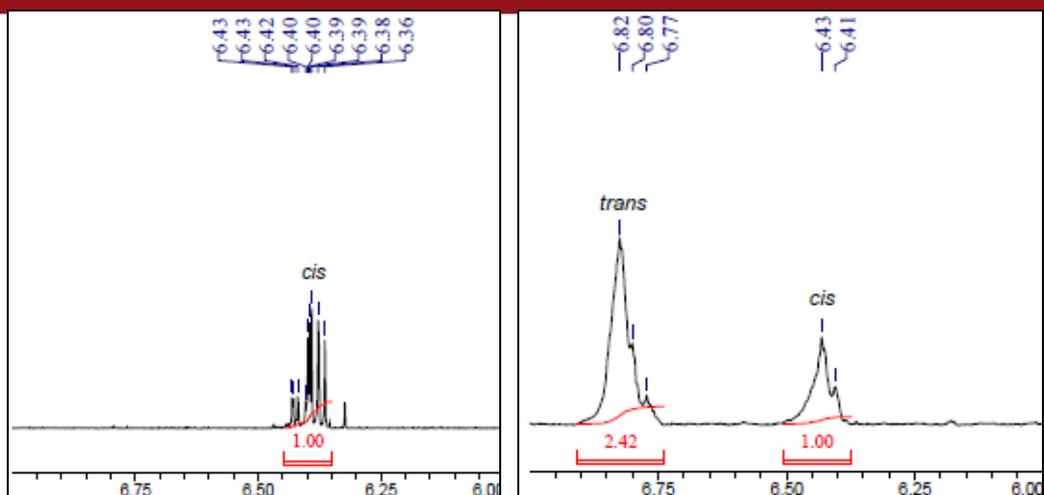
Estructura	Inicio de reacción*	Fin de reacción*
	$0,65/7,32 = 0,09$	$1,02/29,49 = 0,03$
	$0,74/7,32 = 0,10$	$6,39/29,49 = 0,22$
	$0,18/7,32 = 0,02$	$3,70/29,49 = 0,13$
	1	$1/3,42 = 0,29$
	0	$2,42/3,42 = 0,70$

(\*) Área de interés/suma del área de todas las señales.

Por otro lado, en las Figuras 55 y 56 se aprecian los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de las resinas DG-AM y DG-AM-BHET-AA en la región de 6 a 7 ppm al inicio y fin de la reacción. En ambas figuras de fin de reacción, aparece una señal a 6,8 ppm correspondiente a la configuración *trans* del alqueno, de forma similar al caso de la síntesis del poliéster utilizando EG. En el caso del DG, la isomerización de *cis* a *trans* se encuentra entre 50 - 60%, lo cual coincide con estudios realizados anteriormente. Según la literatura, la isomerización depende de la estructura del glicol utilizado. A mayor impedimento estérico del glicol mayor será la proporción del isómero *trans*; y por el contrario, si aumenta la longitud de la cadena del glicol la proporción de isomerización es menor [25, 26, 27]. En el caso de la estructura del DG, esta es larga y flexible por lo que no hay tanto impedimento estérico y la proporción del isómero *trans* se encuentra en menor proporción comparado al caso del EG.



**Figura 55.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (acetona- $\text{d}_6$ , 300 MHz) de reacción entre DG-AM en la región 6 a 7 ppm. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.



**Figura 56.** Espectros  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre DG-AM-BHET-AA en la región 6 a 7 ppm. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.

En la Tabla 7 se presentan los pesos moleculares de las resinas sintetizadas con DG hallados a partir del análisis de grupos terminales  $-COOH$  y  $-OH$ . Comparándolos con los resultados de la Tabla 4 (pesos moleculares de las resinas con EG) se observa que los resultados son mayores para el caso del DG. Análogamente a EG existe DG sin reaccionar en la resina lo que afecta el valor del peso molecular promedio reduciéndolo (Tabla 7). Esto explicaría que los resultados mostrados por Curtis, cuyos valores están entre 1650 a 3040 g/mol, son mayores a los obtenidos en este trabajo. Además, como se indicó antes, ellos solo consideraron el valor del número ácido [26].

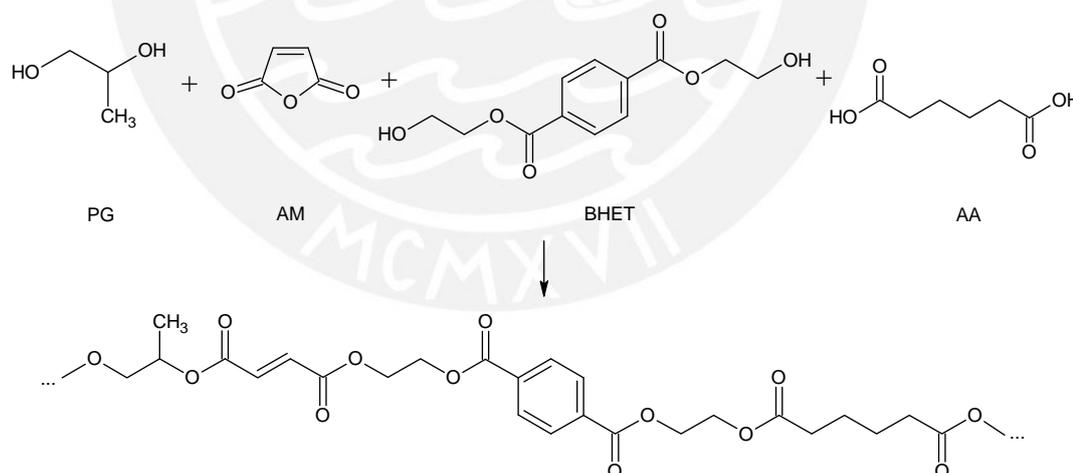
**Tabla 7.** Pesos moleculares de poliésteres insaturados sintetizados con DG.

Resina	# COOH (mg KOH/ g muestra)	# OH (mg KOH/ g muestra)	Peso molecular (g/mol)
DG-AM	45,04	109,13	728
DG-AM-BHET	38,10	104,78	785
DG-AM-AA	44,70	125,11	661
DG-AM-BHET-AA	47,47	120,11	670

En otras investigaciones se determinaron los pesos moleculares de los poliésteres a partir de la ecuación (1), los valores reportados están entre 800 a 1320 g/mol, los cuales son mayores a los mostrados en la Tabla 7. Los valores reportados en la literatura corresponden a poliésteres con números ácidos alrededor de 30 mg KOH/g muestra y números de hidroxilo cercanos a 60 mg KOH/g muestra lo que conlleva a pesos moleculares más altos [3, 43]. Por otro lado, en otro estudio realizado por Suh se muestra la medición de pesos moleculares de cinco poliésteres insaturados por cromatografía por permeación de gel donde se utilizó poliestireno como estándar. El cromatograma muestra que los poliésteres son unimodales y los pesos moleculares varían en un rango de 1120-1770 g/mol, los cuales también son mayores a los calculados a partir del análisis de grupos terminales [44].

### 3.2.3 Poliésteres insaturados con propilenglicol

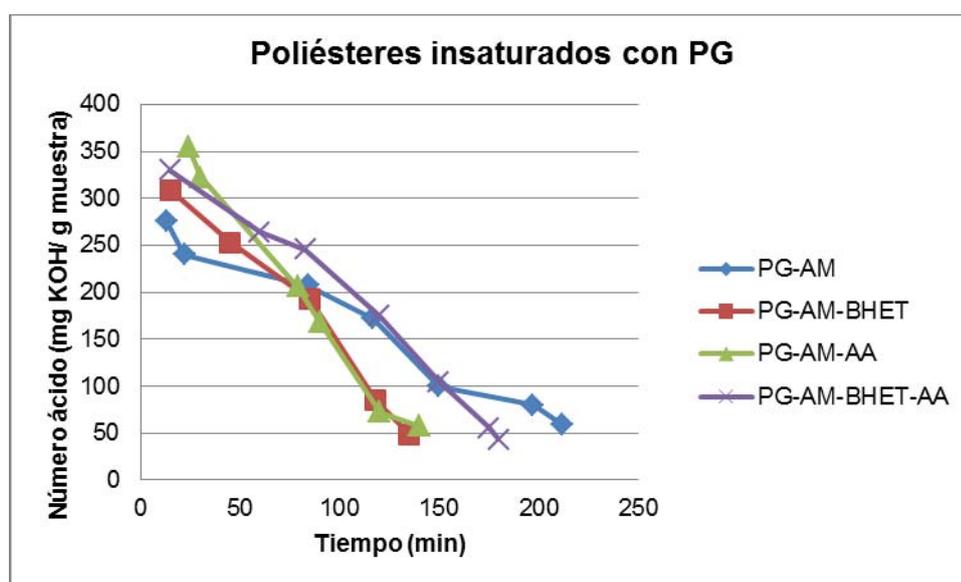
Durante la reacción, tanto entre PG-AM, PG-AM-BHET, PG-AM-AA y entre PG-AM-BHET-AA se observó que la viscosidad de la resina aumentaba conforme se extendía el tiempo de reacción. Además, el líquido se fue volviendo opaco y mostró una ligera tonalidad amarilla. En la Figura 57 se muestra la reacción general de formación del poliéster con PG.



**Figura 57.** Reacción de formación del poliéster insaturado con PG.

La Figura 58 muestra la disminución del número ácido conforme avanza la reacción entre el PG-AM, PG-AM-BHET, PG-AM-AA y entre PG-AM-BHET-AA lo cual confirma la formación de las cadenas del polímero. En general, los tiempos de

reacción son muy similares a los de las resinas sintetizadas con DG y se observa que la resina PG-AM es la más lenta, como en los casos análogos con EG y DG. La incorporación tanto de BHET como AA influye en la reacción, disminuyendo el tiempo de reacción, como se aprecia en la gráfica para las resinas de PG-AM-BHET, PG-AM-AA y PG-AM-BHET-AA comparadas con la resina de PG-AM. Esto indica, además, que el BHET es más reactivo que el PG frente al anhídrido maleico lo que se debería a que la estructura del glicol es estéricamente más impedido.



**Figura 58.** Valores de número ácido para la reacción entre PG-AM, PG-AM-BHET, PG-AM-AA y entre PG-AM-BHET-AA.

En la Figura 59 se observa el espectro  $^1H$ -RMN del propilenglicol. En este se aprecian las señales en  $\delta_H$  (ppm): 1,07 - 1,09 (d, 3H,  $CH_3$ ), 3,00 ( $H_2O$ ), 3,32 - 3,40 (m, 2H,  $CH_2$ ), 3,66 (s, 2H, OH) y 3,71 - 3,77 (m, 1H, CH). Para confirmar la señal de los grupos hidroxilo, se añadió agua deuterada a la muestra de PG en acetona- $d_6$  y se realizó un nuevo análisis de RMN. El espectro confirmó la asignación realizada ya que mostró que las señales en 3,00 y 3,66 ppm desaparecieron a la vez que apareció una nueva señal en 3,81 - 3,83 ppm. Por otro lado, los espectros  $^1H$ -RMN de las resinas de PG-AM, PG-AM-BHET, PG-AM-AA y PG-AM-BHET-AA se muestran en las Figuras 60, 61, 62 y 63.

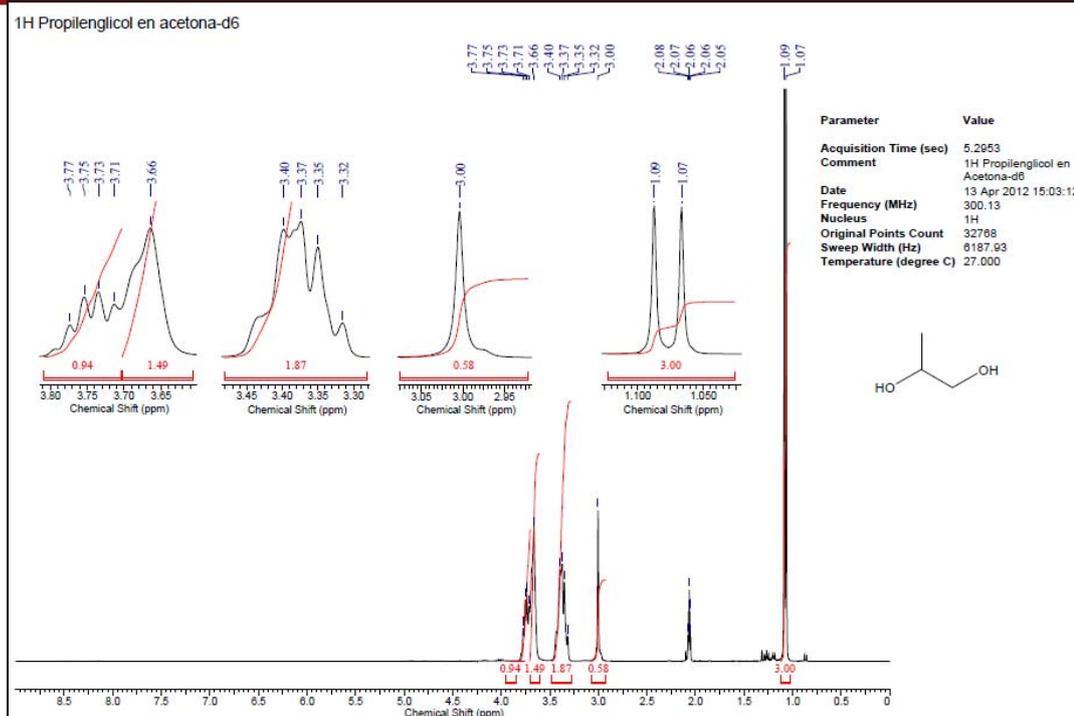


Figura 59. Espectro <sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de propilenglicol.

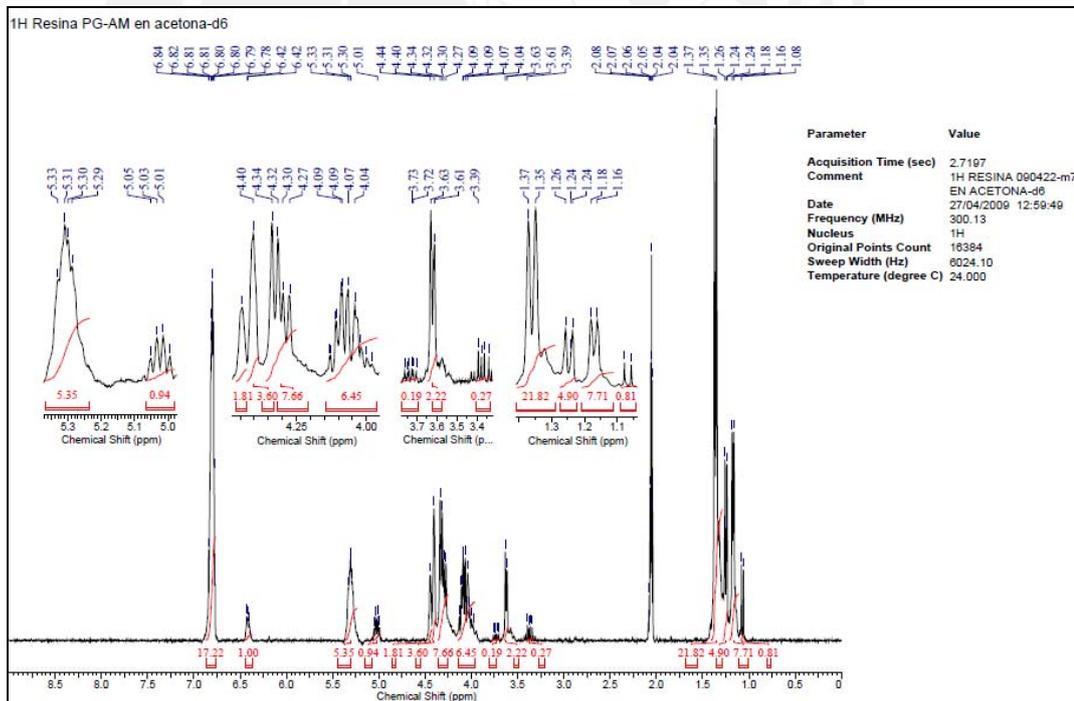


Figura 60. Espectro <sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de la polimerización de PG-AM.

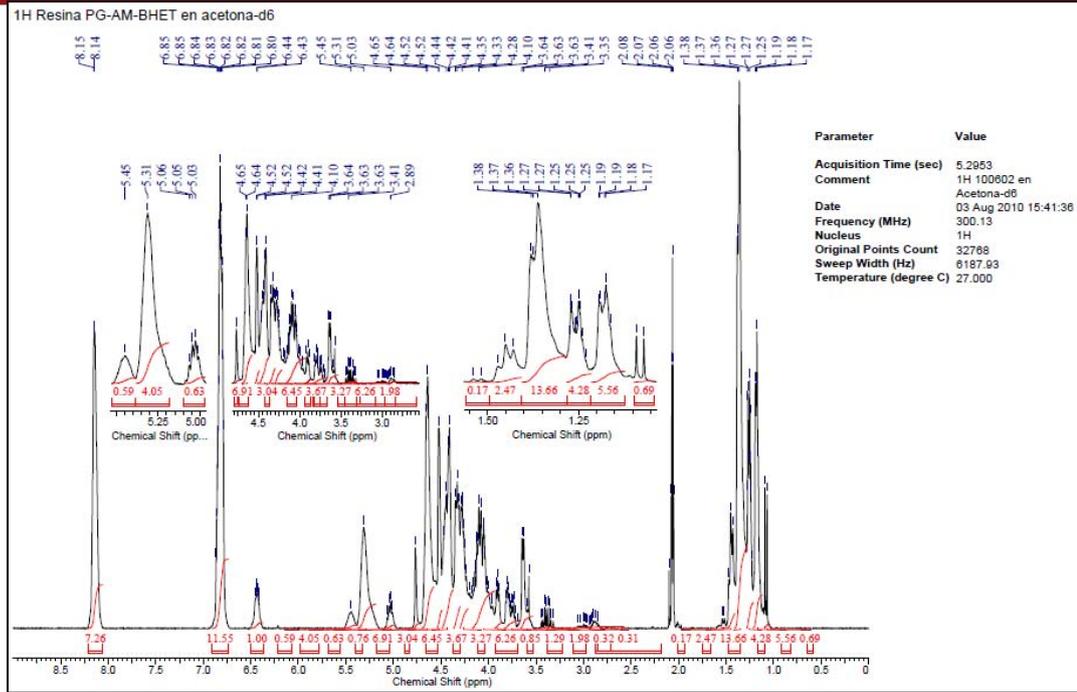


Figura 61. Espectro <sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de la polimerización de PG-AM-BHET.

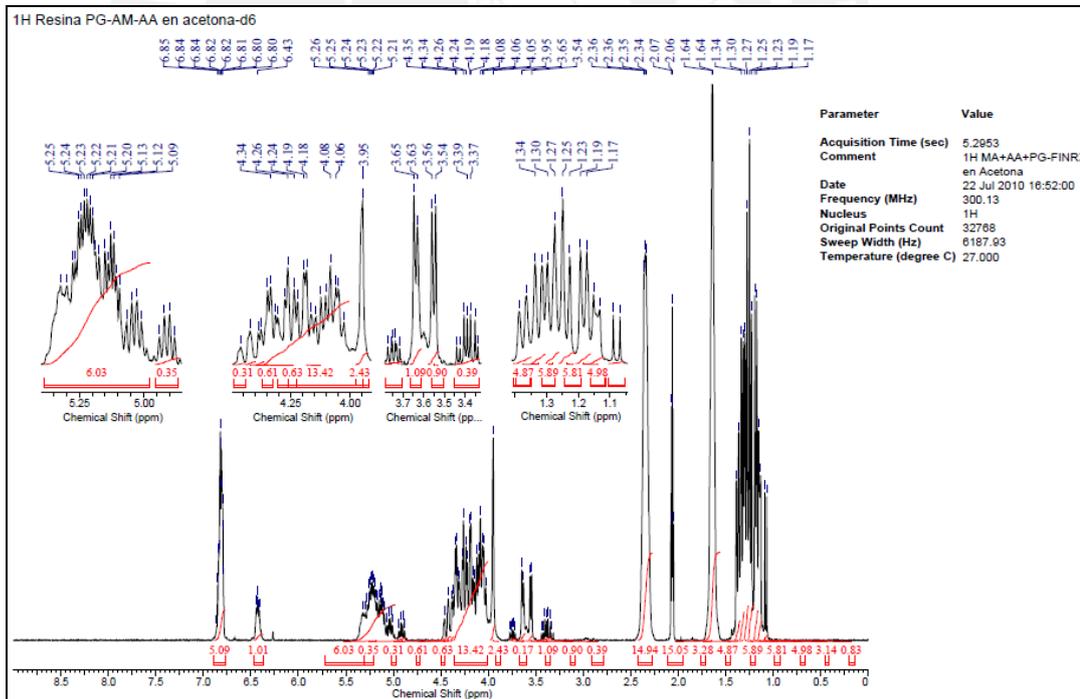
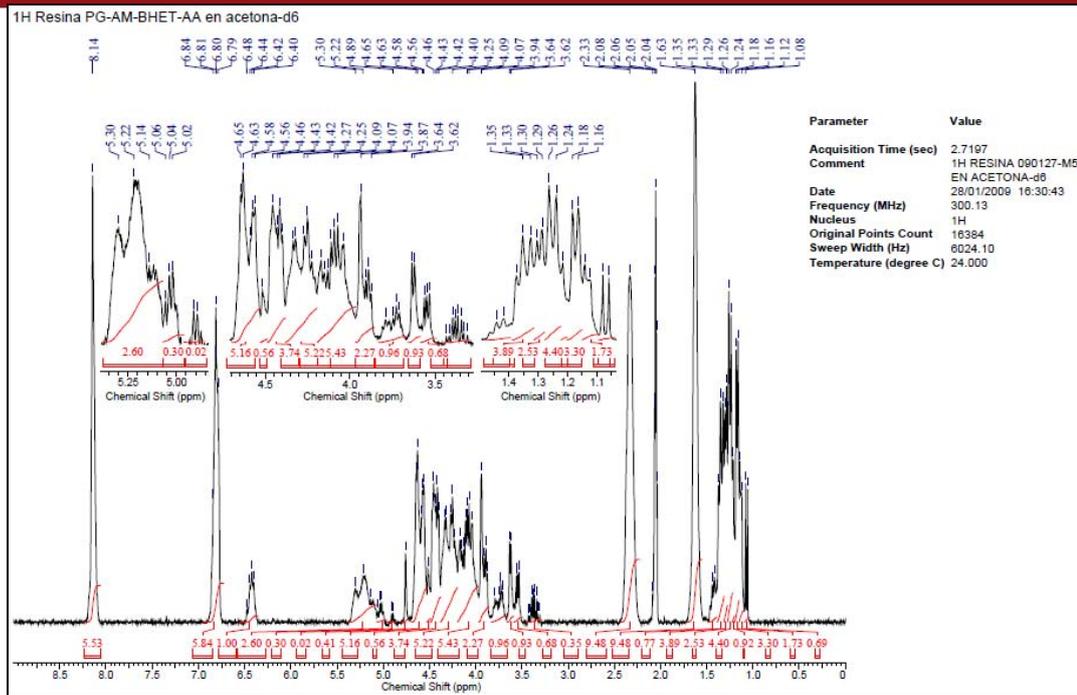


Figura 62. Espectro <sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de la polimerización de PG-AM-AA.

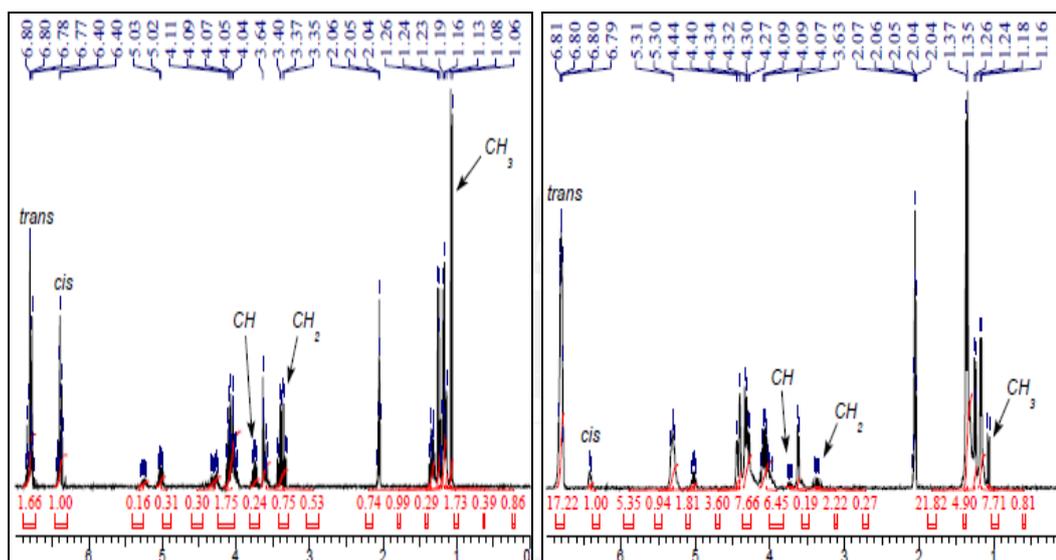


**Figura 63.** Espectro  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) del producto de la polimerización entre PG-AM-BHET-AA.

En este caso, no se puede asignar cada señal a las estructuras de las cadenas del poliéster formado en la reacción de condensación ya que el glicol no es simétrico y las señales se diferencian dependiendo del grupo -OH por el que reaccione. Debido a ello las señales tienen los desplazamientos superpuestos. Se pueden diferenciar algunas regiones de los espectros como por ejemplo, en la región de 1 - 1,5 ppm donde se encuentran las señales correspondientes a los metilos del glicol, tanto los que han reaccionado como los del reactivo inicial. En la región de 3 - 5 ppm se muestran los protones que corresponden a los metilenos (-CH<sub>2</sub>-) tanto del glicol como del BHET y en la región de 5 - 6 ppm se encuentran las señales causadas por los metinos (-CH-) de las estructuras de los poliésteres. Estos resultados están de acuerdo a los reportados tanto en los estudios realizados por Spyros como en los de Tawfik. En ambas investigaciones identifican que la señal alrededor de 1,4 ppm corresponde a los metilos del glicol; luego, en 4,4 ppm está la señal de los metilenos y finalmente, alrededor de 5,4 ppm está la señal causada por los metinos del glicol una vez que ha reaccionado [40, 41].

Por otro lado, en las Figuras 64 y 65 se muestran los espectros de inicio y fin de reacción de los polímeros de PG-AM y PG-AM-BHET-AA en la región de 0 a 7 ppm. En ambos casos, se distinguen los picos correspondientes a los hidrógenos del

propilenglicol, los cuales disminuyen su intensidad al final de la reacción como se muestra en las Tablas 8 y 9 confirmando que el glicol reacciona formando las cadenas del polímero. Los otros picos no se pudieron distinguir en los espectros debido a la similitud en los desplazamientos de los hidrógenos lo que hace que las señales se superpongan.

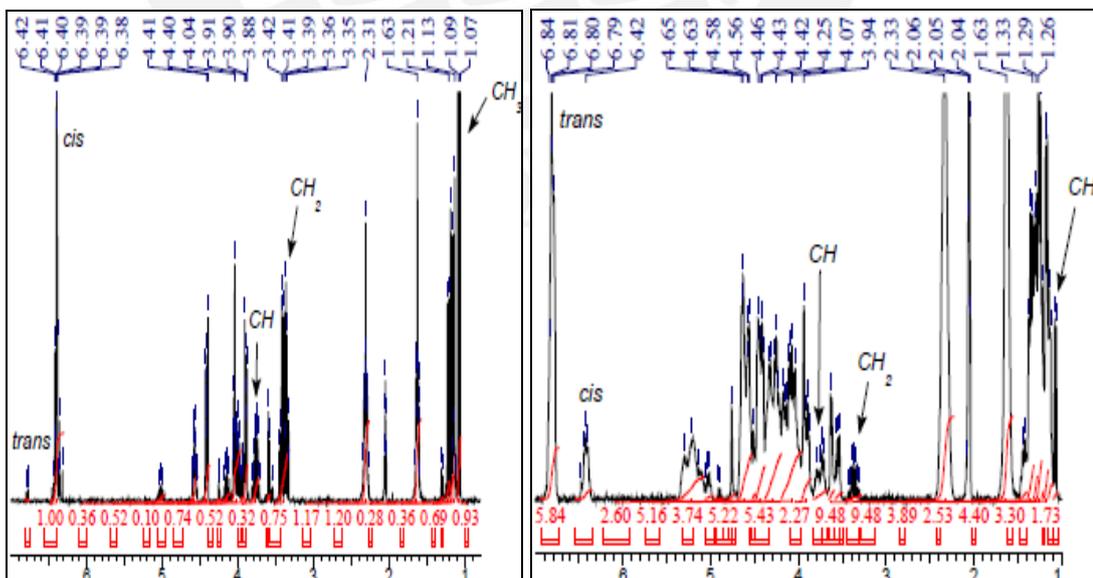


**Figura 64.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre PG-AM. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.

**Tabla 8.** Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de reacción entre PG-AM.

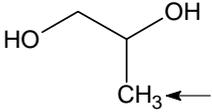
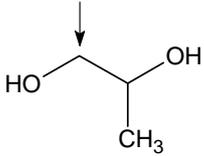
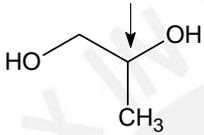
Estructura	Inicio de reacción *	Fin de reacción *
	$0,86/11,7 = 0,07$	$0,81/81,95 = 0,01$
	$0,53/11,7 = 0,05$	$0,59/81,95 = 0,007$
	$0,24/11,7 = 0,02$	$0,19/81,95 = 0,002$
6,4 ppm ( <i>cis</i> )	$1/11,7 = 0,09$	$1/81,95 = 0,01$
6,77 - 6,80 ppm ( <i>trans</i> )	$1,66/11,7 = 0,14$	$17,22/81,95 = 0,21$

(\*) Área de interés/suma del área de todas las señales.



**Figura 65.** Espectros  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de reacción entre PG-AM-BHET-AA. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.

**Tabla 9.** Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de reacción entre PG-AM.

Estructura	Inicio de reacción *	Fin de reacción *
	$0,93/9,33 = 0,10$	$0,69/72,66 = 0,01$
	$0,75/9,33 = 0,08$	$0,35/72,66 = 0,005$
	$0,32/9,33 = 0,03$	$0,96/72,66 = 0,01$
6,38 - 6,42 ppm ( <i>cis</i> )	$1/9,33 = 0,11$	$1/72,66 = 0,01$
6,79 - 6,84 ppm ( <i>trans</i> )	$0,01/9,33 = 0,001$	$5,84/72,66 = 0,08$

(\*) Área de interés/suma del área de todas las señales.

También se observa que la isomerización de los protones del alqueno *trans* ( $\delta_H$ : ~6,8 ppm) es mayor que en los casos anteriores. La isomerización de *cis* a *trans* en este caso es de alrededor del 90% debido a que la estructura del propilenglicol es ramificada lo que provoca un mayor efecto estérico y una mayor conversión a la configuración más estable. Los resultados concuerdan con otros estudios previos donde la isomerización es incluso mayor al 90% [25, 26, 27].

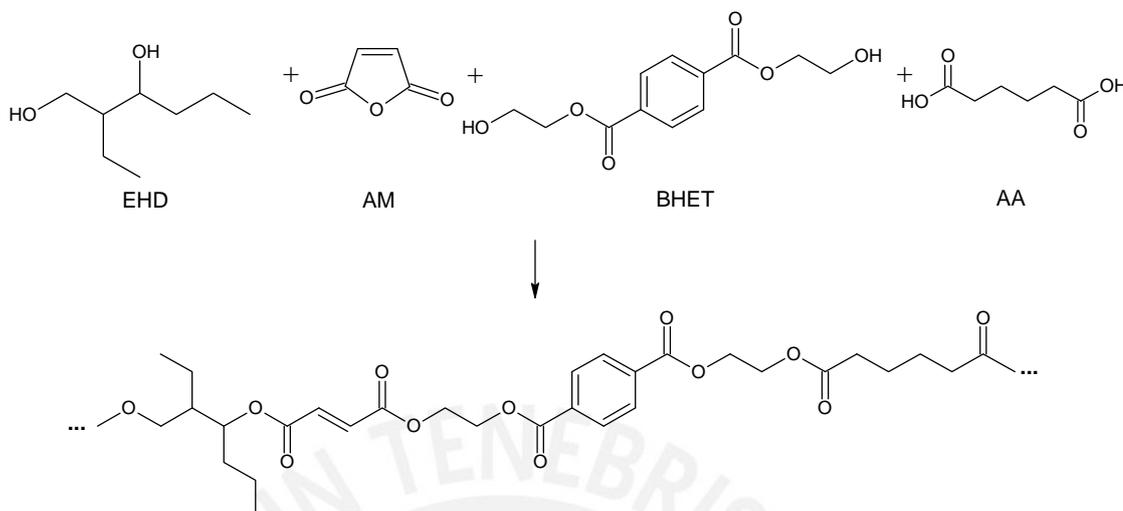
Por último, en la Tabla 10 se presentan los pesos moleculares de las resinas sintetizadas con PG calculadas a partir del número ácido y número de hidroxilo. En este caso los pesos moleculares son mayores a los presentados en las resinas anteriores. Los valores calculados, mediante la ecuación (1) son menores a los pesos moleculares mostrados en estudios reportados donde los pesos están en un rango entre 975 - 1300 g/mol. Sin embargo, las polimerizaciones se realizaron con diferentes reactivos, algunos de mayores pesos moleculares, por lo que algunos pesos llegan a alrededor de 1300 g/mol, siendo más altos a los mostrados en la

Tabla 10 [3, 43, 45]. Otros estudios muestran pesos moleculares cercanos a valores de 3200 g/mol, pero se calcularon tomando en cuenta solo el número ácido del poliéster [26]. Por último, se hallaron valores para resinas sintetizadas con PG determinados mediante cromatografía por permeación de gel. Estos estudios utilizaron poliestireno como estándar y se hallaron curvas unimodales donde los pesos moleculares son de alrededor de 1200 g/mol [44]. Cabe destacar que análogamente al EG y DG aún hay glicol sin reaccionar en la resina por lo que los pesos moleculares de los poliésteres mostrados en la Tabla 10 son bajos.

**Tabla 10.** Pesos moleculares de poliésteres insaturados sintetizados con PG.

Resina	# COOH (mg KOH/ g muestra)	# OH (mg KOH/ g muestra)	Peso molecular (g/mol)
PG-AM	48,52	96,03	776
PG-AM-BHET	38,25	115,06	732
PG-AM-AA	53,19	122,91	637
PG-AM-BHET-AA	42,95	115,28	709

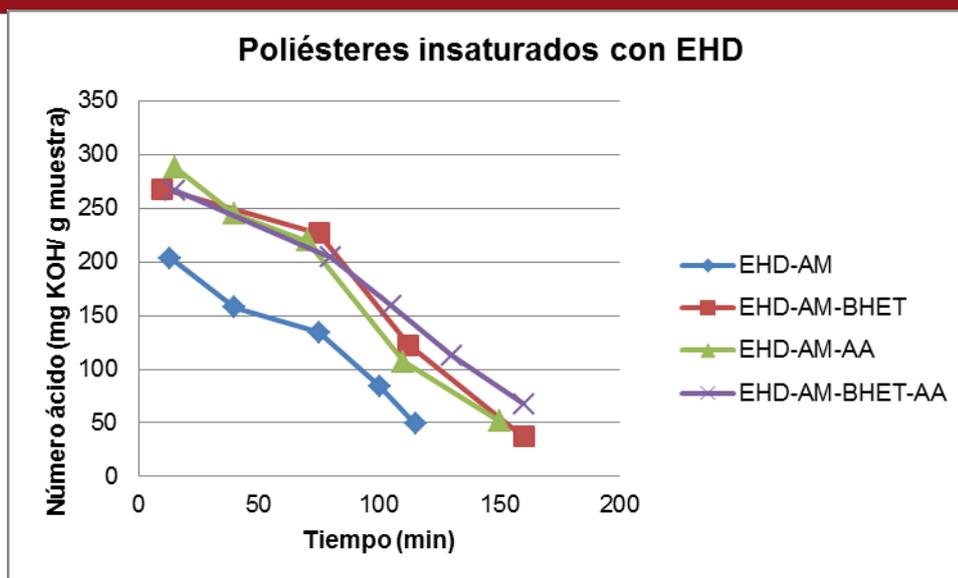
### 3.2.4 Poliésteres insaturados con 2-etil-1,3-hexanodiol



**Figura 66.** Reacción de formación del poliéster insaturado con EHD.

En el caso de los poliésteres sintetizados con 2-etil-1,3-hexanodiol, cuya reacción general de formación se muestra en la Figura 66, también se observa el aumento de la viscosidad como en los casos anteriores. Las resinas obtenidas fueron opacas y con una ligera tonalidad amarilla. En la Figura 67 se aprecia que el número ácido va disminuyendo a lo largo del tiempo. En este caso, se observa que la reacción entre EHD-AM es más rápida comparada con las resinas de EHD-AM-BHET, EHD-AM-AA y EHD-AM-BHET-AA, lo cual es contrario a lo que ocurrió en el caso de los poliésteres sintetizados con EG, DG y PG.

Los resultados obtenidos muestran una mayor reactividad de EHD frente a AM en comparación a los otros glicoles utilizados. A su vez, también se observa que el tiempo de reacción es similar a los casos con DG y PG, por lo que el EG es el glicol con menor reactividad frente al anhídrido maleico.



**Figura 67.** Valores de número ácido para la reacción entre EHD-AM, EHD-AM-BHET, EHD-AM-AA y entre EHD-AM-BHET-AA.

En la Figura 68 se muestra el espectro  $^1H$ -RMN del EHD. En este se observan las señales en  $\delta_H$  (ppm): 0,92 - 0,99 (t, 6H,  $CH_3$ ), 1,34 - 1,57 (m, 7H,  $CH_2$ ), 2,42 (s, 2H, OH) y 3,71 - 3,97 (m, 3H,  $CH_2$ ). Para confirmar las señales asignadas, se realizó un análisis adicional de RMN. El espectro edited-HSQC del EHD se muestra en el anexo 5 y en él se observa la correlación entre las distintas señales de los protones con su respectiva señal de carbono, a excepción de la señal en 2,42 ppm que no correlaciona con ninguna otra señal, lo que confirma la presencia del grupo -OH. Además, en las Figuras 69, 70, 71 y 72 se encuentran los  $^1H$ -RMN de las resinas EHD-AM, EHD-AM-BHET, EHD-AM-AA y EHD-AM-BHET-AA, respectivamente.

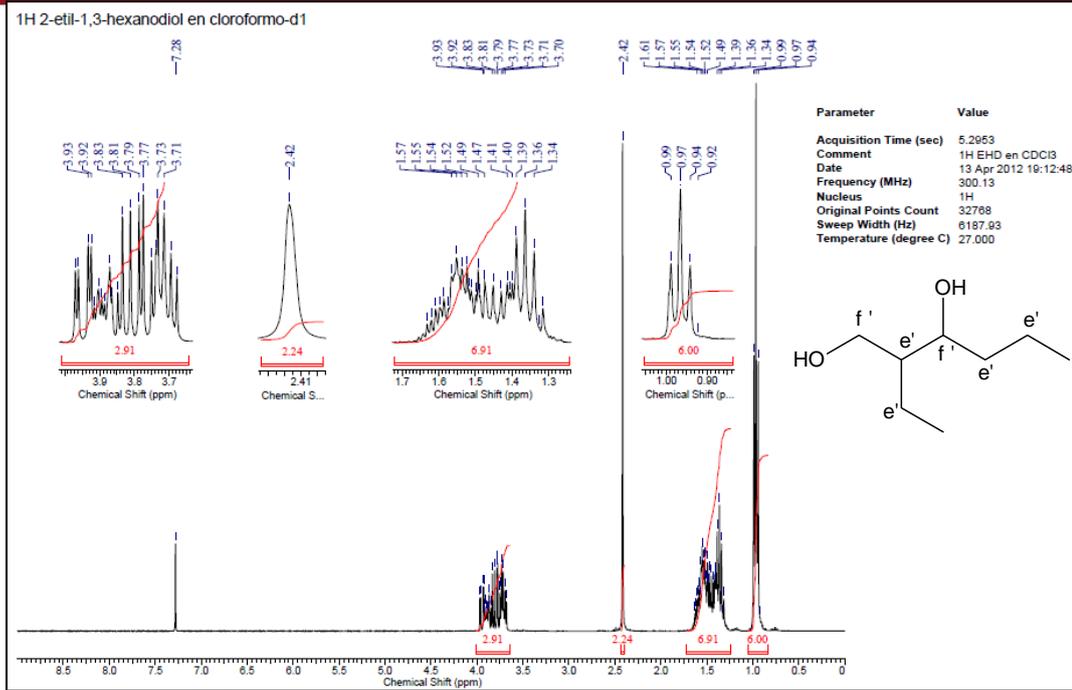


Figura 68. Espectro <sup>1</sup>H-RMN (cloroformo-d<sub>1</sub>, 300 MHz) de 2-etil-1,3-hexanodiol.

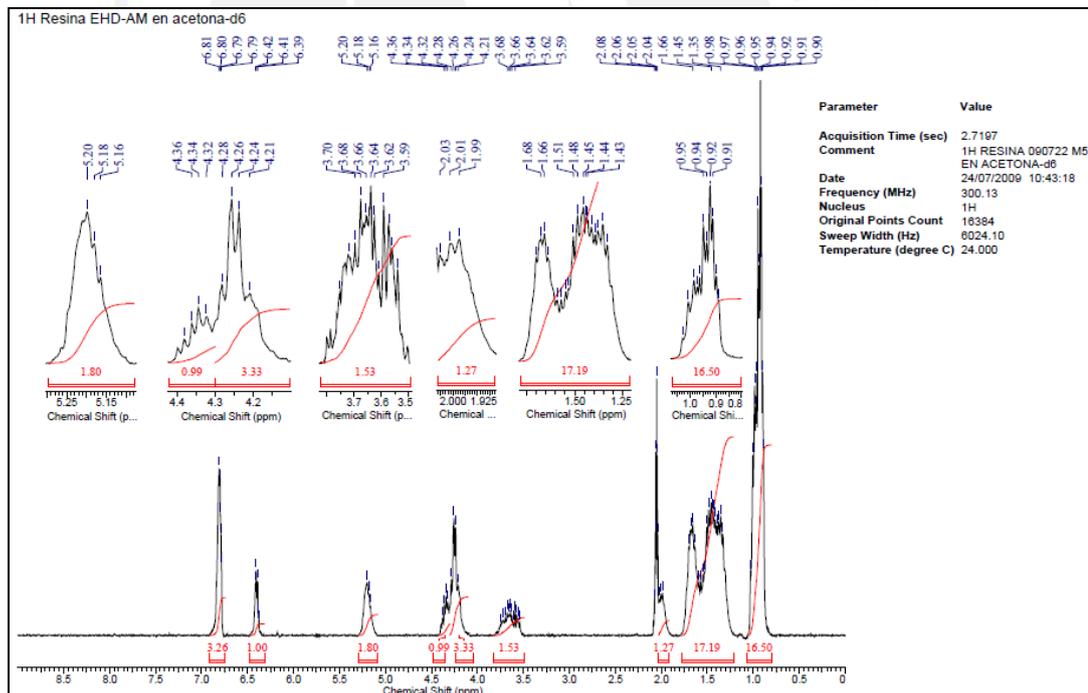


Figura 69. Espectro <sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de la polimerización de EHD-AM.

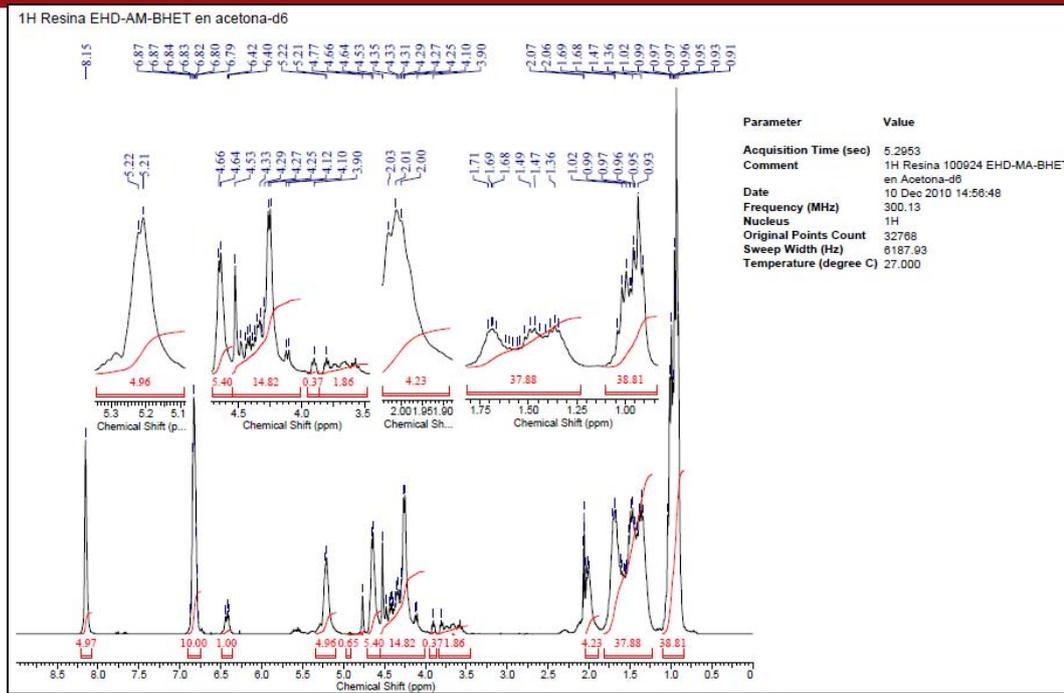


Figura 70. Espectro  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización de EHD-AM-BHET.

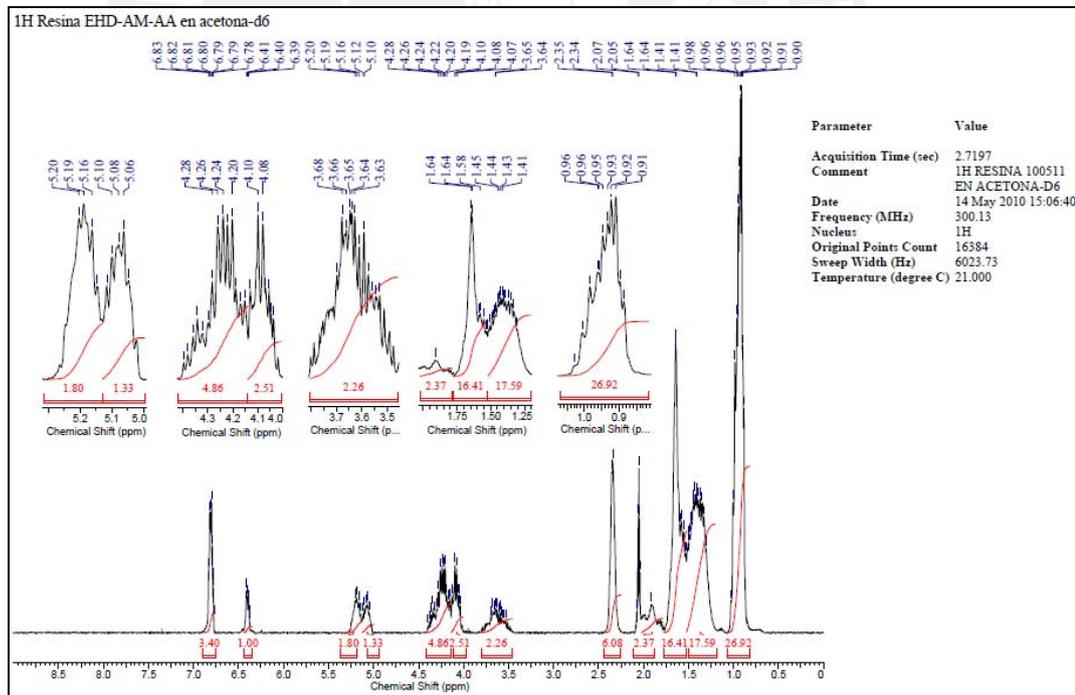
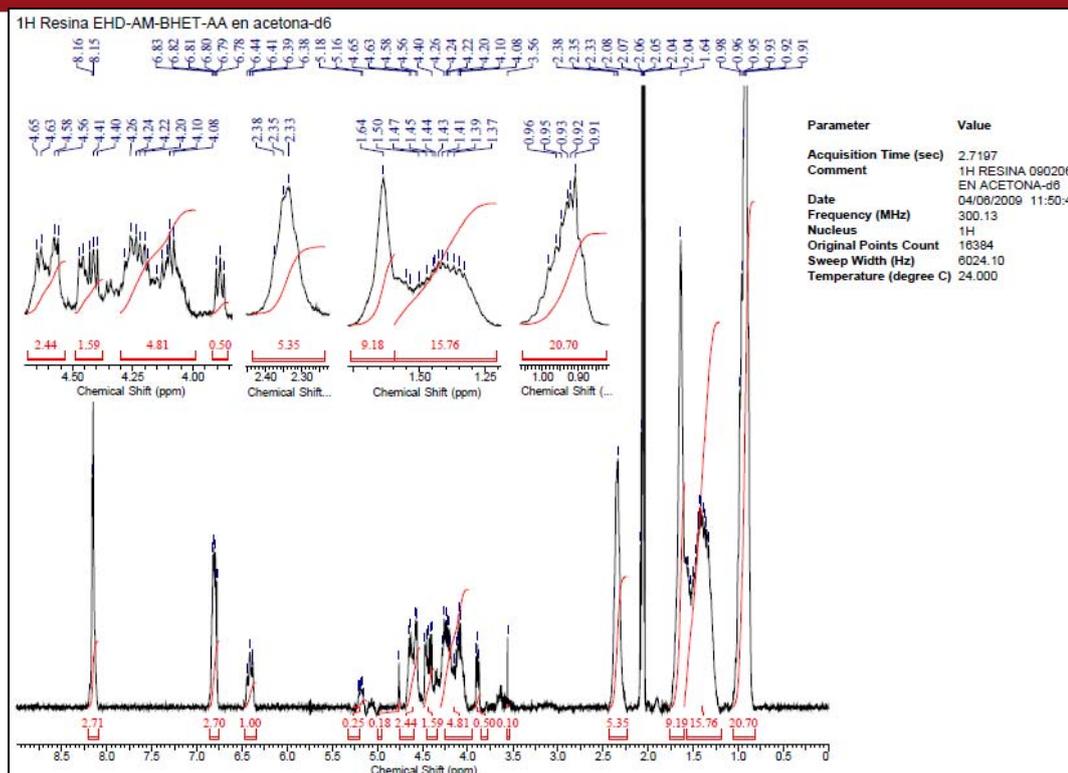


Figura 71. Espectro  $^1H$ -RMN (acetona- $d_6$ , 300 MHz) de la polimerización de EHD-AM-AA.



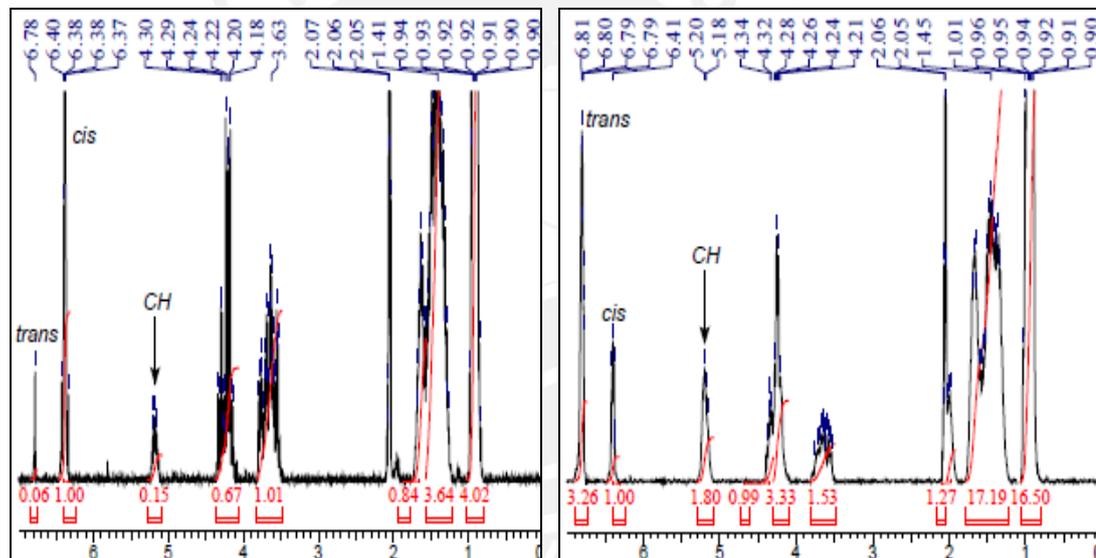
**Figura 72.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de la polimerización de EHD-AM-BHET-AA.

De modo similar a como ocurre con el PG, por la complejidad de la estructura del glicol no se pudieron asignar los desplazamientos de las señales con las estructuras que se forman en la polimerización. Sin embargo, se pudieron reconocer algunas regiones del espectro: en 0,5 - 1 ppm se encuentran las señales correspondientes a los metilos del glicol, tanto los que han reaccionado como los que no lo hacen. La señal alrededor de 2,42 ppm causada por los -OH del glicol ya no se observa en ninguno de los espectros de las resinas debido a que reaccionan durante la polimerización.

Por otro lado, en las Figuras 73 y 74 se muestran los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de inicio y fin de reacción de las resinas de EHD-AM y EHD-AM-BHET-AA en la región de 0 a 7 ppm. También se muestran las comparaciones de algunas señales (indicadas con flechas) al inicio y fin de reacción en las Tablas 11 y 12, respectivamente. En ambos casos se observó que la señal entre 5,18 - 5,21 ppm, correspondiente a un metino del glicol una vez que ha reaccionado con AM, aumenta su intensidad al final de la reacción lo cual confirma la reacción de condensación entre el glicol y el diácido y forma las cadenas del poliéster. En el caso de la resina EHD-AM-BHET-

AA se identifica la señal en 3,87 - 3,90 ppm de uno de los metilenos del BHET (reactivo inicial) y que disminuye su intensidad al final de la reacción.

Por otro lado, en la resina EHD-AM, también se comparan las señales indicadas como *cis* y *trans* y se observa que la intensidad de la señal del alqueno *cis* disminuye, mientras que la del alqueno *trans* aumenta al final de la reacción. De forma similar, en el caso de la resina EHD-AM-BHET-AA, la señal del alqueno *cis* también disminuye y la señal del isómero *trans* solo aparece en el espectro al final de la reacción. En estos casos, se observa que la isomerización de *cis* a *trans* es entre 70 - 80% teniendo el grado de isomerización más alto junto con la de PG ya que ambos presentan estructuras ramificadas lo que conlleva a una mayor preferencia por la estructura menos comprometida estéricamente.

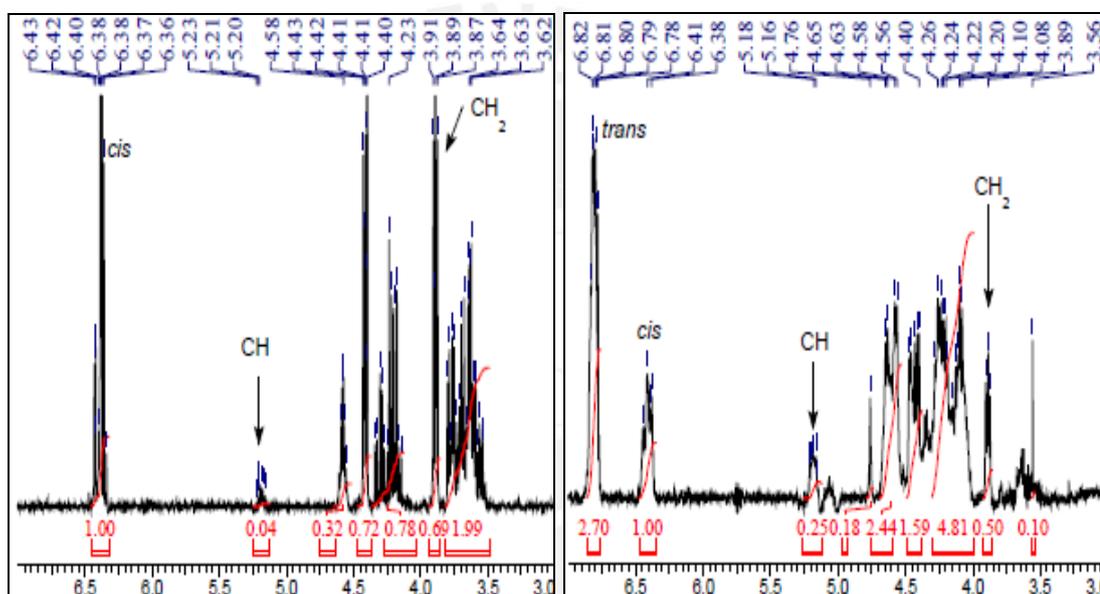


**Figura 73.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (acetona- $\text{d}_6$ , 300 MHz) de reacción entre EHD-AM. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.

**Tabla 11.** Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de reacción entre EHD-AM.

Señal (ppm)	Inicio de reacción*	Fin de reacción*
5,18 - 5,21 (CH)	0,15/11,39 = 0,01	1,80/46,87 = 0,04
6,34 - 6,43 ( <i>cis</i> )	1/11,39 = 0,09	1/46,87 = 0,02
6,78 ( <i>trans</i> )	0,06/11,39 = 0,01	3,26/46,87 = 0,07

(\*) Área de interés/suma del área de todas las señales.



**Figura 74.** Espectros <sup>1</sup>H-RMN (acetona-d<sub>6</sub>, 300 MHz) de reacción entre EHD-AM-BHET-AA. Muestra a inicio (izquierda) y fin (derecha) de reacción.

**Tabla 12.** Comparación de la relación de áreas al inicio y fin de reacción entre EHD-AM-BHET-AA.

Señal (ppm)	Inicio de reacción *	Fin de reacción *
3,87 - 3,90 (CH <sub>2</sub> )	0,69/5,54 = 0,12	0,50/13,57 = 0,04
5,18 - 5,21 (CH)	0,04/5,54 = 0,01	0,25/13,57 = 0,02
6,36 - 6,43 ( <i>cis</i> )	1/5,54 = 0,18	1/13,57 = 0,07
6,78 - 6,82 ( <i>trans</i> )	0	2,70/13,57 = 0,20

(\*) Área de interés/suma del área de todas las señales.

Finalmente, en la Tabla 13 se muestran los pesos moleculares de los polímeros sintetizados con EHD. En comparación a los pesos de las resinas de los anteriores glicoles (EG, DG y PG), los pesos en este caso son mayores debido al alto peso molecular del glicol.

**Tabla 13.** Pesos moleculares de poliésteres insaturados sintetizados con EHD.

Resina	# COOH (mg KOH/ g muestra)	# OH (mg KOH/ g muestra)	Peso molecular (g/mol)
EHD-AM	49,05	74,07	911
EHD-AM-BHET	36,87	72,84	1023
EHD-AM-AA	51,27	99,14	746
EHD-AM-BHET-AA	52,74	93,12	769

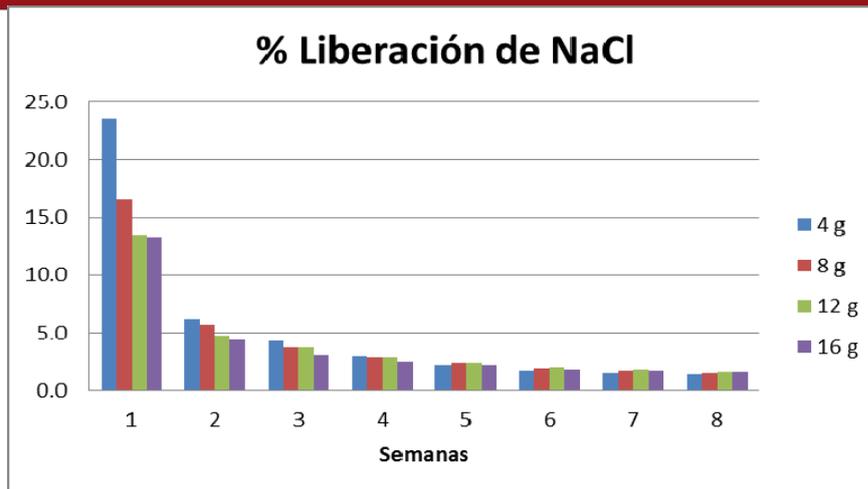
### 3.3 Capacidad de encapsulamiento de sales

La evaluación de la capacidad de encapsulamiento de las matrices poliméricas se realizó utilizando cloruro de sodio debido a que presenta una alta solubilidad en agua (358 g/L) en comparación a las solubilidades de los residuos peligrosos como las sales de metales pesados.

El producto del entrecruzamiento del poliéster insaturado con estireno es rígido y compacto. Además, el curado de la resina no es completo en ninguno de los casos ya que el lado superior de las probetas no cura en su totalidad quedando ese lado aún pegajoso. Esto podría deberse a que ese lado queda expuesto al ambiente y el oxígeno ( $O_2$ ) del aire impide que el curado sea completo. Estudios previos en la PUCP confirman esto por comparación del curado de distintas resinas al ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno. Estos estudios demuestran que el curado es completo en todos los casos donde se utilizó atmósfera de nitrógeno, a diferencia de los casos de las mismas resinas curadas al aire, debido a que la molécula de oxígeno reacciona con los radicales del poliéster formando radicales peróxido e impidiendo el curado de la resina [38].

El blanco realizado también fue sumergido en agua destilada durante cuatro semanas y se tituló una muestra cada semana. En ninguna de las muestras tituladas se gastó  $AgNO_3$  por lo que se demuestra que tanto la matriz polimérica y el medio acuoso no afectan al momento de calcular los valores de retención porcentual de cloruro de sodio.

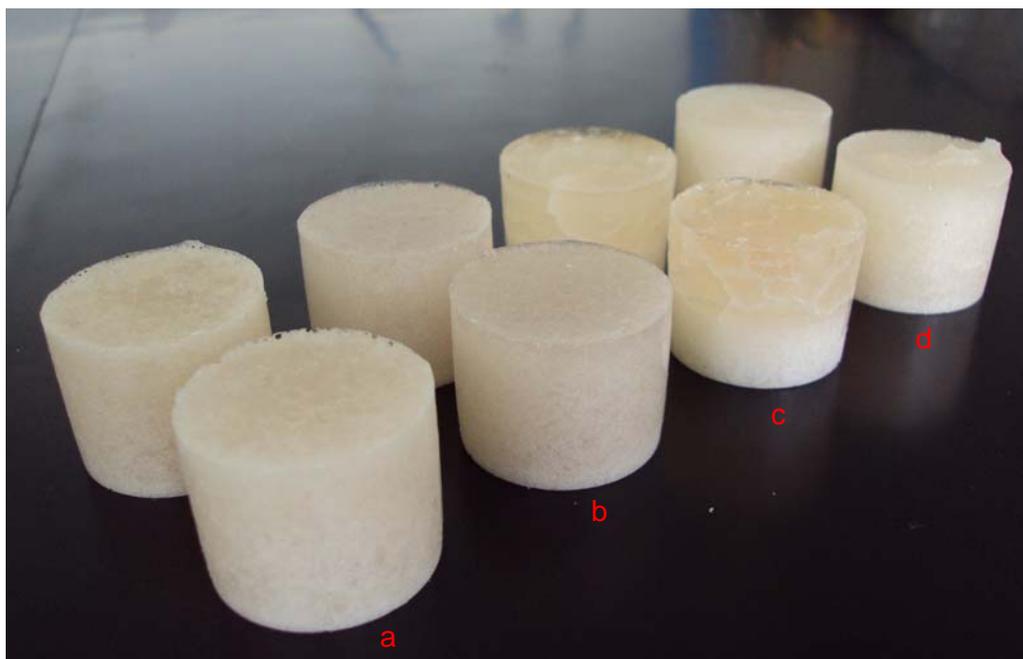
En la Figura 75 se muestra el porcentaje de liberación de cloruro de sodio para cada una de las probetas donde se varió la cantidad de sal (4, 8, 12 y 16 g). El gráfico muestra la liberación de NaCl a lo largo de ocho semanas y se observa que durante la primera semana es cuando se libera mayor cantidad de sal, con una variación entre 13 a 23% con respecto a la masa inicial de sal. Además, se observa que a partir de la quinta semana la liberación se hace constante y no se aprecia una diferencia significativa a pesar de la diferencia en la cantidad inicial de sal.



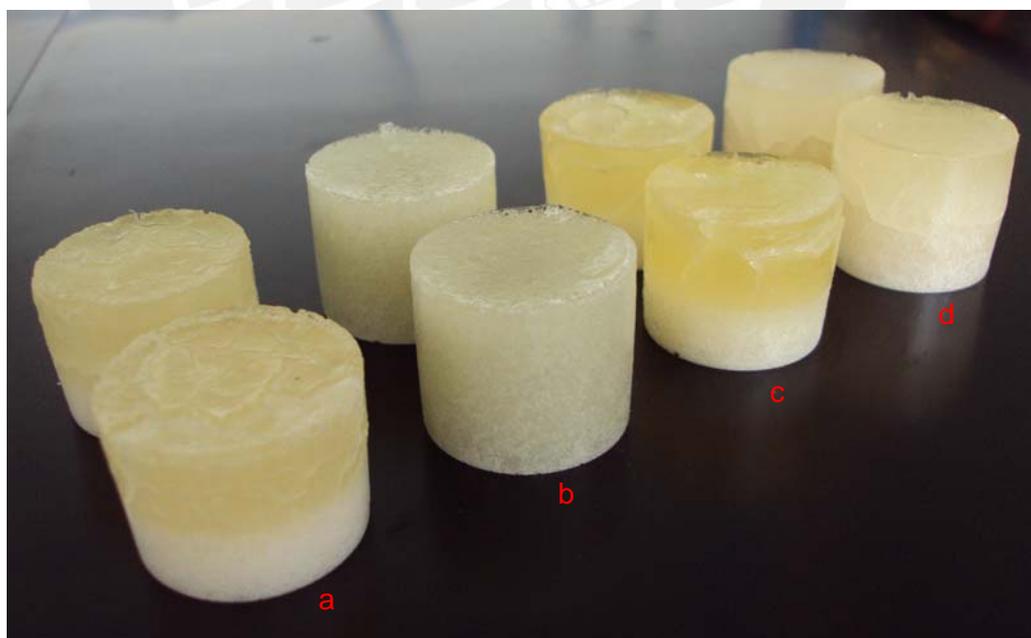
**Figura 75.** Liberación porcentual de cloruro de sodio de la matriz de EG-AM-BHET-AA variando la cantidad de sal encapsulada.

Finalizada la liberación de las matrices poliméricas se observa que las probetas no presentan ninguna ruptura. Las probetas pueden incorporar a la mezcla mucha mayor cantidad de sal (hasta 1:1) que en el caso de las cantidades reportadas para el cemento (15% de sal con respecto al peso del cemento) sin deteriorar la matriz [5]. Sin embargo, para los posteriores estudios solo se realizaron pruebas con una carga de aproximadamente 50% de sal. Una investigación previa con resinas de poliéster, realizada por el Departamento de Energía de EE.UU., muestra evaluaciones con distintas cargas del 30%, 50% y 70% de NaCl con el fin de encontrar la cantidad máxima posible de incorporar a la mezcla. En este caso se determinó que las cargas pueden ser incluso mayores a 70% sin observar algún efecto adverso en el curado de las resinas, pero para posteriores análisis trabajaron con el 50% de carga debido a que en el caso de residuos peligrosos, dependiendo de la naturaleza de estos, si podría afectar la cantidad añadida al momento del curado [5].

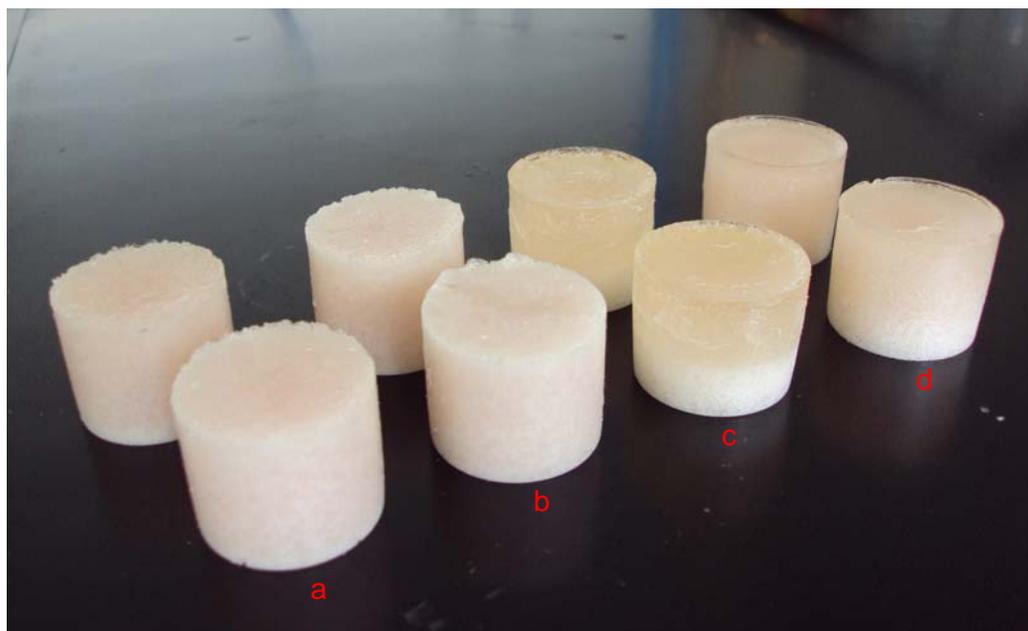
Por otro lado, en el caso de las resinas sintetizadas con los distintos glicoles EG, DG, PG y EHD se observó que en algunos casos, el cloruro de sodio encapsulado se asienta al fondo de la probeta dejando una capa de resina por encima del relleno. En el caso de resinas producto de la combinación del glicol y anhídrido maleico y entre el glicol, anhídrido maleico y BHET no se observa esto y el cloruro de sodio queda disperso homogéneamente en la probeta, con excepción de la probeta DG-AM. Las probetas se muestran en las Figuras 76, 77, 78 y 79.



**Figura 76.** Probetas elaboradas con las resinas a. EG-AM, b. EG-AM-BHET, c. EG-AM-AA y d. EG-AM-BHET-AA y 50% de NaCl.



**Figura 77.** Probetas elaboradas con las resinas a. DG-AM, b. DG-AM-BHET, c. DG-AM-AA y d. DG-AM-BHET-AA y 50% de NaCl.



**Figura 78.** Probetas elaboradas con las resinas a. PG-AM, b. PG-AM-BHET, c. PG-AM-AA y d. PG-AM-BHET-AA y 50% de NaCl.

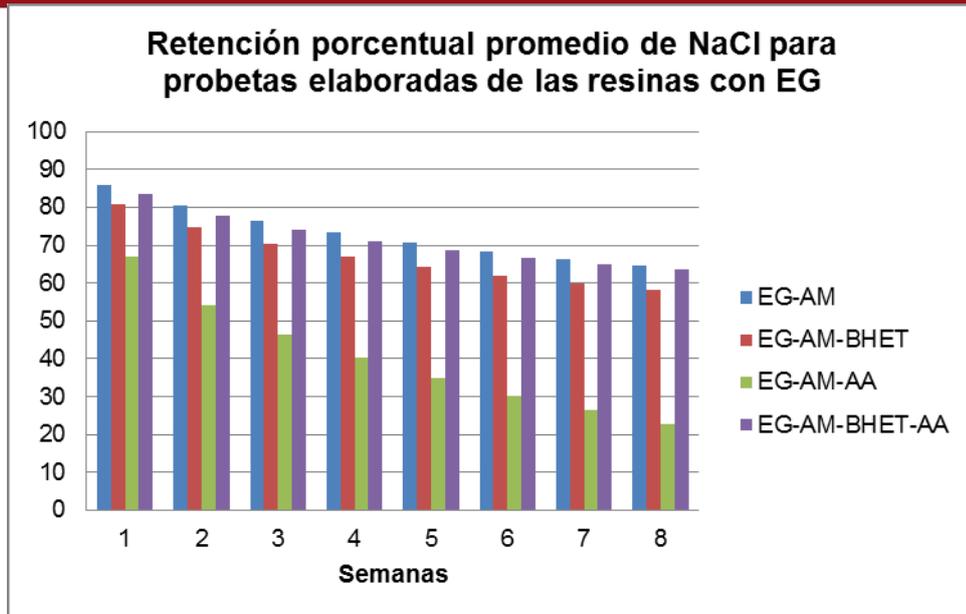


**Figura 79.** Probetas elaboradas con a. EHD-AM, b. EHD-AM-BHET, c. EHD-AM-AA y d. EHD-AM-BHET-AA y 50% de NaCl.

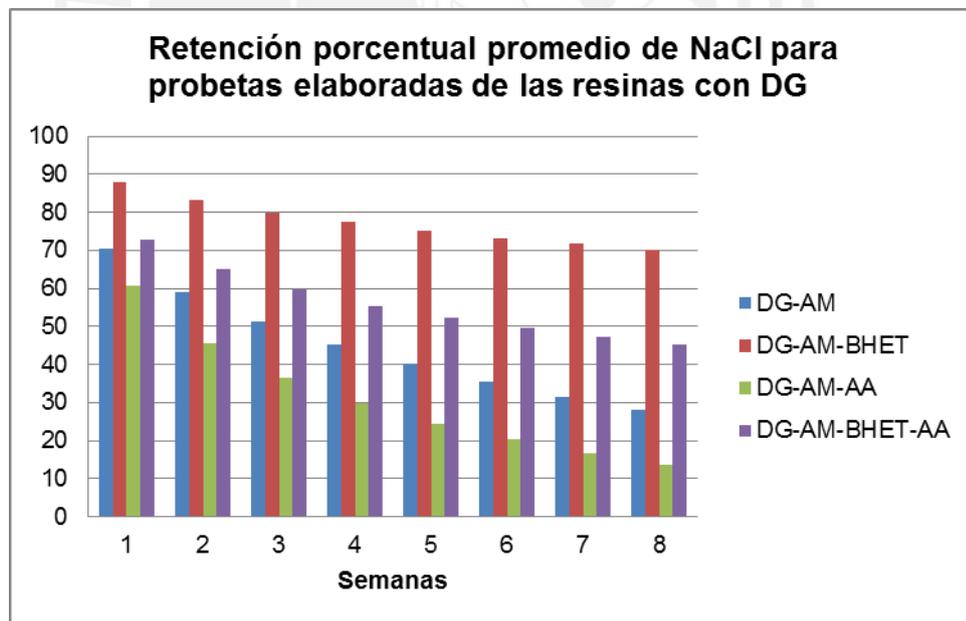
En las Figuras 80, 81, 82 y 83 se muestran los porcentajes de retención de cloruro de sodio para las probetas elaboradas con las diferentes resinas sintetizadas. Se observa que los porcentajes de retención más altos son para la combinación de glicol-AM-BHET. Estos presentan valores de retención entre 60 a 80% finalizadas las ocho semanas. En los casos del EG, DG y PG se observa que los porcentajes más bajos de retención de NaCl son para la combinación de glicol-AM-AA. Esto puede deberse a que la ausencia de grupos aromáticos incorporados por el BHET hace que la matriz sea más permeable al agua y por lo tanto la sal pueda salir al medio acuoso fácilmente reteniendo solo entre 10 y 20% al final de las ocho semanas.

Cabe resaltar también que finalizadas las ocho semanas, todas las probetas compuestas de glicol-AM-AA se partieron en la parte superior, lo cual también facilitó la liberación de sal. Esto, refleja además que la incorporación de BHET proporciona a la estructura de la matriz polimérica mayor resistencia.

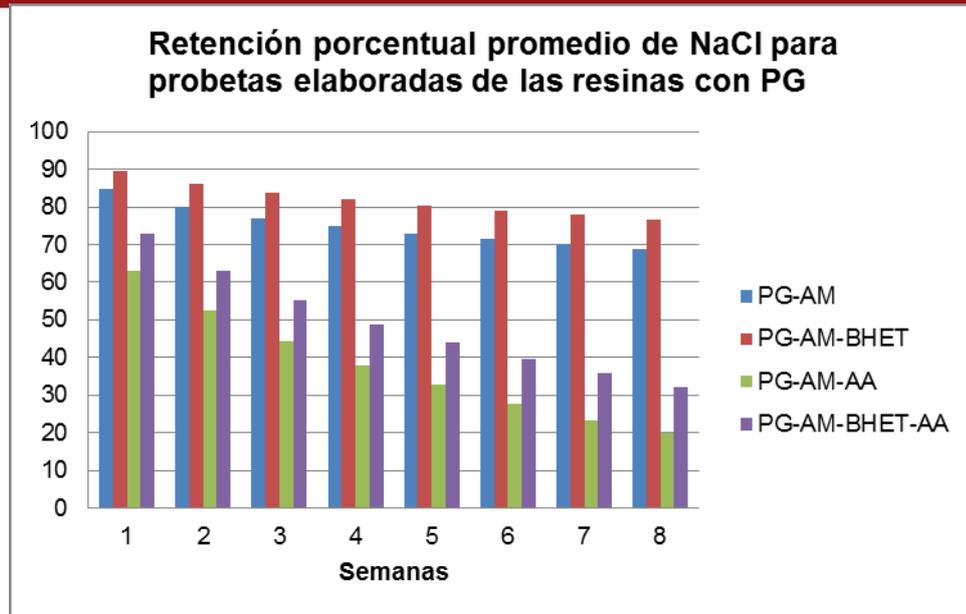
Por otro lado, las combinaciones que presentan mayor retención de sal dentro de la matriz son las de PG-AM-BHET y EHD-AM-BHET con casi 80% luego de las ocho semanas. En ambos casos se observa la presencia del BHET, además, ambos glicoles (PG y EHD) poseen mayor carácter hidrofóbico lo que brinda mayor impermeabilidad y evita la liberación del NaCl. De modo contrario, la combinación de DG-AM-AA presenta la mayor liberación de sal con menos del 15% de NaCl retenido al final de las ocho semanas. En este caso la estructura del glicol ofrece mayor flexibilidad en comparación a los otros glicoles lo que hace la probeta menos rígida y más susceptible a quebrarse dejando escapar una mayor cantidad de sal o facilitando el ingreso de agua.



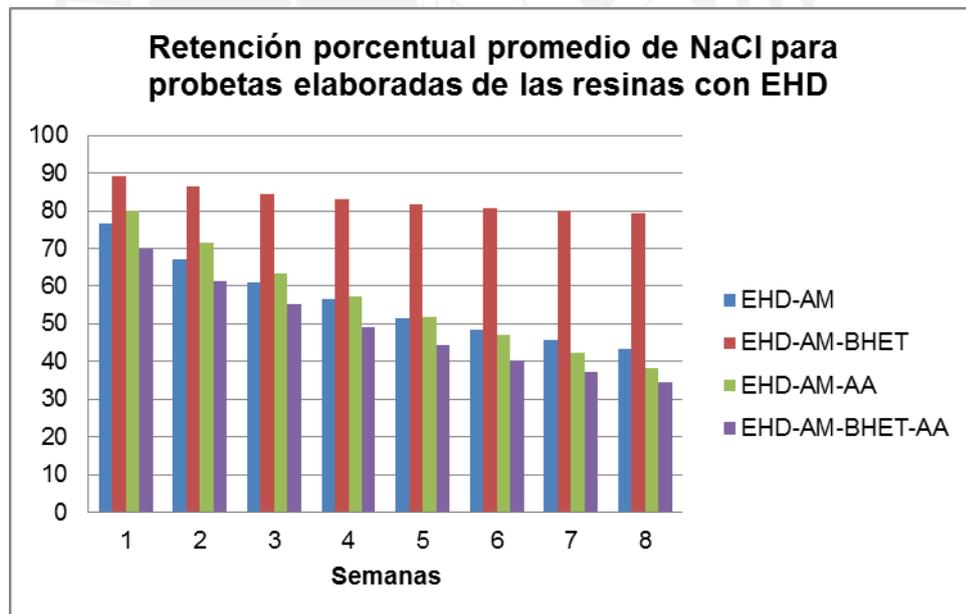
**Figura 80.** Retención porcentual de NaCl para las probetas elaboradas de resinas sintetizadas con EG.



**Figura 81.** Retención porcentual de NaCl para las probetas elaboradas de resinas sintetizadas con DG.



**Figura 82.** Retención porcentual de NaCl para las probetas elaboradas de resinas sintetizadas con PG.



**Figura 83.** Retención porcentual de NaCl para las probetas elaboradas de resinas sintetizadas con EHD.

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1. Conclusiones

- La despolimerización de desechos de PET con etilenglicol produce principalmente el monómero tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno), BHET, y el dímero de BHET. Las condiciones óptimas son 0,7% de acetato de cinc como catalizador y 3 horas obteniéndose 82% de BHET y entre 5 a 6% del dímero. Ambos productos se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja, de masas y de resonancia magnética nuclear.
- El BHET obtenido por despolimerización del PET sirve como componente para la síntesis de resinas de poliésteres insaturados demostrado a través de la medición del número ácido y por espectroscopía RMN.
- Los pesos moleculares de los poliésteres insaturados se determinaron por análisis de grupos terminales -OH y -COOH y varían entre 488 a 1023 g/mol donde las resinas sintetizadas con EHD poseen los pesos moleculares más altos.
- Las resinas pueden incorporar hasta una relación de 1:1 de cloruro de sodio con respecto a la mezcla de resina/estireno sin presentar algún aparente efecto adverso durante el curado.
- Una parte del cloruro de sodio escapa de la matriz si es sumergida en agua destilada. Además, durante la primera semana se libera el cloruro de sodio en mayor cantidad y a lo largo del tiempo llega a un valor constante independientemente de la cantidad inicial de cloruro de sodio. Se determinó que los poliésteres insaturados son eficientes para el encapsulamiento de sales debido a la alta retención de sal dentro de la matriz y a una alta resistencia al medio.
- Las resinas sintetizadas con EG tienen pesos moleculares promedio entre 488 y 726 g/mol y las probetas elaboradas con estas resinas tuvieron una retención de cloruro de sodio entre 22 - 64% al finalizar las ocho semanas de liberación en agua destilada.
- Las resinas sintetizadas con DG se obtuvieron con pesos moleculares promedio entre 661 a 785 g/mol. Además, se observó que las matrices poliméricas

elaboradas con estas resinas presentaron la menor retención de cloruro de sodio con valores entre 13 a 70% debido a la flexibilidad de la estructura del glicol.

- Los poliésteres sintetizados con PG tienen pesos moleculares promedio que varían entre 637 a 776 g/mol y las probetas elaboradas con estas resinas presentan una retención de cloruro de sodio entre 20 a 77%.
- Los poliésteres insaturados sintetizados con EHD se obtuvieron con pesos moleculares promedio entre 746 a 1023 g/mol y las matrices poliméricas elaboradas con estas resinas tienen una retención porcentual de NaCl que varía entre 34 a 79% siendo estas probetas las que encapsulan una mayor cantidad de sal luego de ocho semanas de estar sumergidas en agua destilada.
- Las matrices poliméricas producidas con las resinas PG-AM-BHET y EHD-AM-BHET retienen aproximadamente el 80% de sal aún luego de ocho semanas de estar sumergidas en agua destilada, y no se quiebran. La incorporación del BHET brinda mayor resistencia e impermeabilidad a la matriz polimérica.
- En general se observa que las matrices poliméricas compuestas por la combinación glicol-AM-AA presentan la mayor liberación de cloruro de sodio siendo las de DG las que retienen menor cantidad de sal con solo 13% luego de ocho semanas de estar sumergidas en agua destilada. Esta combinación tiene la menor retención debido a la flexibilidad de los componentes, DG y AA, haciendo que la probeta se quiebre y deje escapar la sal al medio.

#### **4.2. Recomendaciones**

- Se recomienda realizar la despolimerización de desechos de PET utilizando distintos glicoles como PG y EHD y evaluar el uso del producto para la síntesis de poliésteres insaturados. Asimismo, utilizar el producto de despolimerización de PET sin purificación previa para la síntesis de poliésteres insaturados.
- En cuanto a la síntesis de poliésteres insaturados, se recomienda separar el glicol en exceso que queda remanente en la mezcla de la resina para determinar su peso molecular promedio más cercano al valor real.
- Investigar sobre el uso de anhídridos o diácidos menos flexibles para la síntesis de poliésteres insaturados de modo que brinde mayor resistencia a la estructura de las resinas.

- Se recomienda realizar pruebas mecánicas de compresión de las matrices poliméricas para evaluar su resistencia.
- En cuanto a la evaluación de la capacidad de encapsulamiento de cloruro de sodio se recomienda hacer pruebas de liberación en diferentes medios (ácido y básico) y analizar la resistencia de las matrices poliméricas y si afecta a la liberación de la sal.
- Finalmente, se plantea hacer pruebas con sales de metales pesados y realizar las pruebas correspondientes de liberación para verificar si el tratamiento es aplicable con este tipo de compuestos.



## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Paszun, D.; Sychaj, T.; *Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)*; Industrial and Engineering Chemistry Research; **1997**; 36; 1373-1383.
2. Pingale, N.; Palekar, V.; Shukla, S.; *Glycolysis of Postconsumer Polyethylene Terephthalate Waste*; Journal of Applied Polymer Science; **2010**; 115; 249-254.
3. Ozturk, Y.; Güclu, G.; *Unsaturated polyester resins obtained from glycolysis products waste PET*; Polymer Plastics Technology and Engineering; **2004**; 43; 1539-1552.
4. Mangeng, L.; Sangwook, K.; *Unsaturated Polyester Resins Based on Recycled PET: Preparation and Curing Behavior*; Journal of Applied Polymer Science; **2001**; 80; 1052-1057.
5. U.S. Department of Energy; *Mixed Waste Encapsulation in Polyester Resins*, Innovative Technology; Setiembre **1999**.
6. U.S. Department of Energy; *Stabilization / Solidification processes for mixed waste*; Junio **1996**.
7. Awaja, F.; Pavel, D.; *Review. Recycling of PET*; European Polymer Journal; **2005**; 41; 1453-1477.
8. Farikov, S.; *Handbook of thermoplastic polymers: Homopolymers, copolymers, blends and composites*; Wiley: Weinheim; **2002**; pp. 317-320, 1235-1241, 1252-1262.
9. Feldman, D.; Barbalata, A.; *Synthetic polymers: technology, properties, applications*; Chapman and May: London; **1996**; pp. 177-182, 203-211.
10. Brandrup, J.; Immergut, E.; *Polymer Handbook*; Wiley: Nueva York; **1989**; pp. V/101-V/105.
11. Nikles, D.; Farahat, M.; *New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review*; Macromolecular Materials and Engineering; **2005**; 290; 13-30.
12. Shukla, S.; Kulkarni, K.; *Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste*; Journal of Applied Polymer Science; **2002**; 85; 1765-1770.
13. Baliga, S.; Wong, W.; *Depolymerization of Poly(ethylene Terephthalate) Recycled from Post-Consumer Soft-Drink Bottles*; Journal of Polymer Science; **1989**; 27; 2071-2082.
14. Ikladious, N.; *Recycling of Poly(ethylene terephthalate): Identification of Glycolysis Products*; Journal of Elastomers and Plastics; **2000**; 32; 140-151.

15. Xi, G.; Lu, M.; Sun, C.; *Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate)*; Polymer Degradation and Stability; **2005**; 87; 117-120.
16. Campanelli, J.; Kamal, M.; Cooper, D.; *Kinetics of Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Melts*; Journal of Applied Polymer Science; **1994**; 54; 1731-1740.
17. Chen, C.; *Study of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. III. Further Investigation*; Journal of Applied Polymer Science; **2003**; 87; 2004-2010.
18. Nicholson, J.; *The Chemistry of Polymer*; Royal Society of Chemistry: Cambridge; **1991**; pp. 66-69, 159-165.
19. Sandler, S.; *Sourcebook of advanced polymer laboratory preparations*; Academic Press: San Diego; **1998**; pp. 25-29.
20. Sorenson, W.; Sweeny, F.; Campbell, T.; *Preparative Methods of Polymer Chemistry*; Wiley: Nueva York; **2001**; pp.103-107.
21. American Society for Testing and Materials (ASTM); <http://www.astm.org/Standard Test Method for Acid Number of Styrene-Maleic Anhydride Resins> **(ASTM D3644-06)**.
22. American Society for Testing and Materials (ASTM); <http://www.astm.org/Standard Test Methods for Hydroxyl Groups using Acetic Anhydride Acetylation> **(ASTM E222-10)**.
23. Connors, K.; Pandit, N.; *N-Methylimidazole as a Catalyst for Analytical Acetylation of Hydroxy Compounds*; Analytical Chemistry; **1978**; 50; 1542-1545.
24. Bertolotti, B.; Chavez, J.; Laos, R.; Rospigliosi, C.; Nakamatsu, J.; *Poliésteres y Reciclaje Químico del Poli(tereftalato de etileno)*; Revista de Química; **2005**; XIX; 13-20.
25. Vancsó, I.; Maros, L.; Zahran, A.; *Investigations of the Kinetics of maleate-fumarate isomerization during the polyesterification of maleic anhydride with different glycols*; Journal of Applied Polymer Science; **1966**; 10; 513-522.
26. Curtis, L.; Edwards, D.; Simons, R.; Trent, P.; Von Bramer, P.; *Investigation of maleate-fumarate isomerization in unsaturated polyesters by nuclear magnetic resonance*; I&EC Product Research and Development; **1964**; 3; 218-221.
27. Parker, E.; *Unsaturated Polyesters*; Industrial and Engineering Chemistry; **1966**; 4; 53-58.
28. Ghaemy, M.; Behzadi, F.; *Unsaturated Polyester from Glycolized PET Recycled from Post-consumer Soft-drinks Bottles*; Iranian Polymer Journal; **2002**; 11; 77-83.

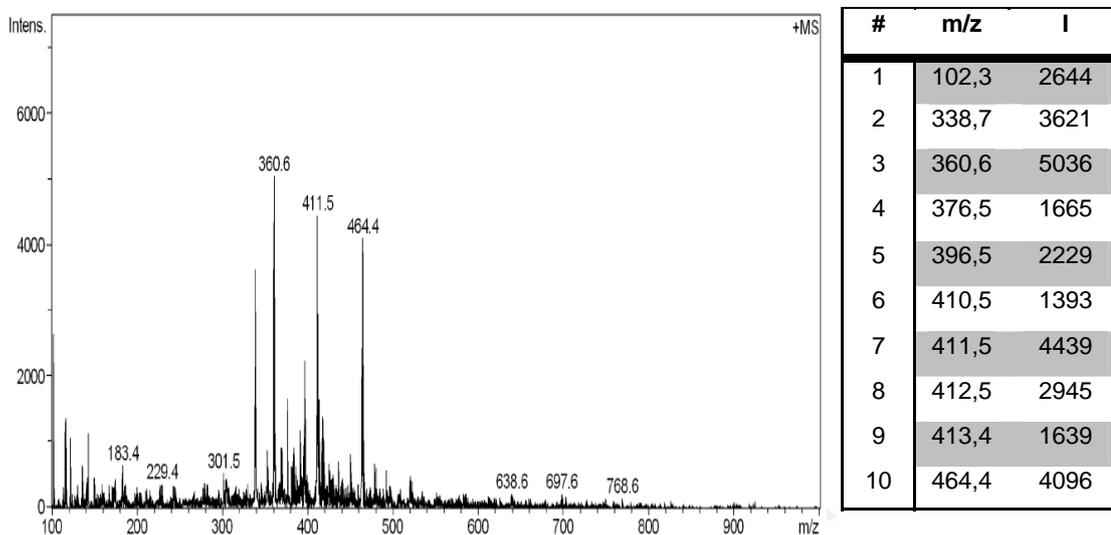
29. Gum, W.; Riese, W.; Ulrich, H.; *Reaction polymers: polyurethanes, epoxies, unsaturated polyesters, phenolics, special monomers and additives: chemistry, technology, applications, markets*; Hanser Publishers: Munich; **1992**; pp. 153-160.
30. Hietalahti, K.; Root, A.; Skrifvars, M.; Sundholm, F.; *Crosslinking of Unsaturated Polyester Resins Studied by Low-Resolution <sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy*; Journal of Applied Polymer Science; **1997**; 65; 77-83.
31. U.S. Environmental Protection Agency; <http://www.epa.gov>. Junio **2011**.
32. Dirección General de Salud Ambiental (DIGESA); *Manual de Difusión Técnica N° 01. Gestión de los Residuos Peligrosos en el Perú*; Noviembre **2006**.
33. Batchelor, B.; *Overview of waste stabilization with cement*; Waste Management; **2006**; 26; 689-698.
34. Shi, C.; Spence, R.; *Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes*; Critical Reviews in Environmental Science and Technology; **2004**; 34; 391-417.
35. Shi, C.; Fernández-Jiménez, A.; *Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements*; Journal of Hazardous Materials, **2006**; 137; 1656-1663.
36. Loomis, G.; Miller, C.; Prewett, S.; *Mixed Waste Salt Encapsulation Polysiloxane-Final Report*; Idaho National Engineering and Environmental Laboratory; Noviembre **1997**.
37. Chen, J.; Chen, L.; *The glycolysis of Poly(ethylene terephthalate)*; Journal of Applied Polymer Science; **1999**; 73; 35-40.
38. Tiravanti, G.; *Síntesis, caracterización y propiedades mecánicas de resinas de poliéster insaturado a partir del reciclaje químico del poli(tereftalato de etileno)*; Tesis de Licenciatura; Pontificia Universidad Católica del Perú; Enero **2012**.
39. Hoffmann, E; Stroobant, V.; *Mass Spectrometry. Principles and applications*; Wiley: Londres; **2007**; pp. 43-46, 78-79.
40. Spyros, A.; *Characterization of unsaturated Polyester and Alkyd Resins Using One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy*; Journal of Applied Polymer Science; **2003**; 88; 1881-1888.
41. Tawfik, S.; Asaad, J.; Sabaa, M.; *Effect of polyester backbone structure on the cured products properties*; Polymer Testing; **2003**; 22; 747-759.
42. Marengo, E.; Bobba, M.; Robotti, E.; Lenti, M.; *Hydroxyl and acid number prediction in polyester resins by near infrared spectroscopy and artificial neural networks*; Analytica Chimica Acta; **2004**; 511; 313-322.

43. Abdel-Azim, A.; *Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethylene Terephthalate) Waste for Polymer Concrete*; Polymer Engineering and Science; **1996**; 36; 2973-2977.
44. Suh, D.; Park, O.; Yoon, K.; *The properties of unsaturated polyester based on the glycolized poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions*; Polymer; **2000**; 41; 461-466.
45. Vaidya, U.; Nadkarni, V.; *Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethylene terephthalate) Waste. 1. Synthesis and Characterization*; Industrial and Engineering Chemistry Research; **1987**; 26; 194-198.

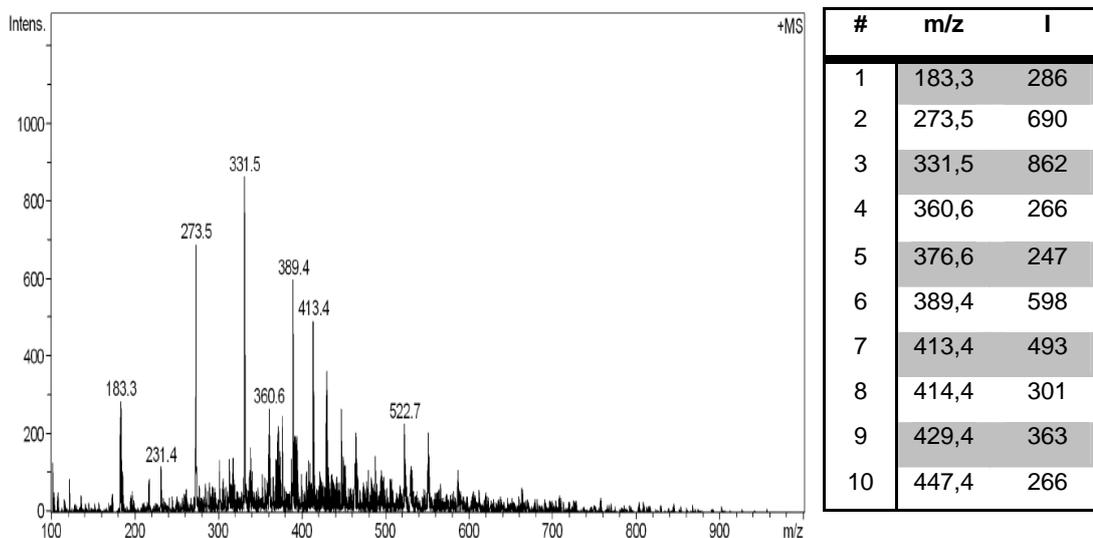


6. ANEXOS

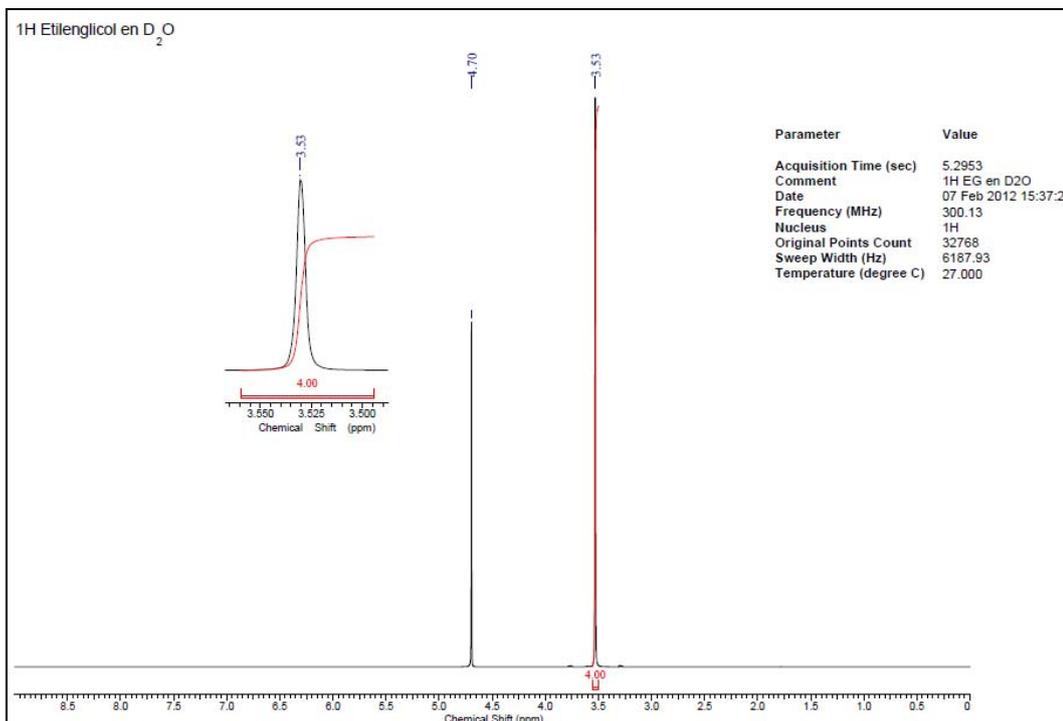
## Anexo 1. Espectro de masas del metanol (blanco).



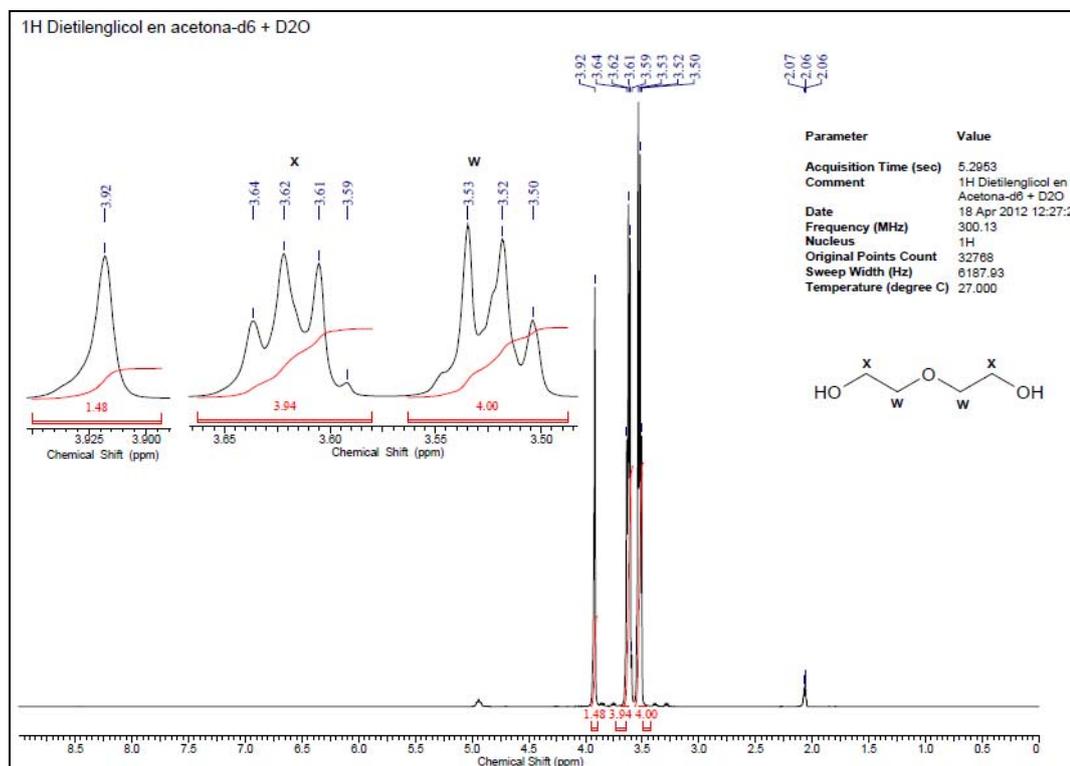
Anexo 2. Espectro de masas del acetonitrilo (blanco).



Anexo 3.  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz) de Etilenglicol.



Anexo 4. <sup>1</sup>H-RMN (D<sub>2</sub>O, 300 MHz) de Dietilenglicol + D<sub>2</sub>O.



Anexo 5. Edited-HSQC (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) de 2-etil-1,3-hexanodiol.

