

© Congreso Latinoamericano de Ciencias Sociales
© Universidad Autónoma de Zacatecas

Derechos reservados conforme a la ley
ISBN: 978-607-9165-21-5

Edición y diseño:
LCTC Antonio Perales
ISC/MTI Juan Ramiro Gutiérrez Hernández

Portada: Aarón Piña

Programa Editorial, UAZ
Pasaje Comercial Local 15
Avenida Allende s/n
Zacatecas, Zacatecas
Teléfono: (01 492) 92 21379

Hecho en México

ISBN: 978-607-9165-21-5



La Universidad Autónoma de Zacatecas
"Francisco García Salinas"
y la Unidad Académica de Ciencias Sociales

otorgan el presente

Reconocimiento

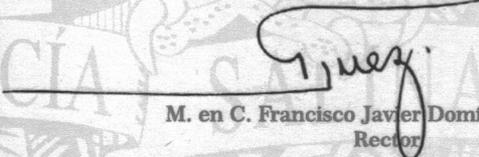
A: **Sergio Gabriel Flores Gallardo**
Por la presentación de la ponencia:
Estudio de nanocompuestos montmorillonita pet.

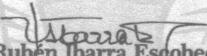
EN EL PRIMER CONGRESO
LATINOAMERICANO
DE CIENCIAS SOCIALES

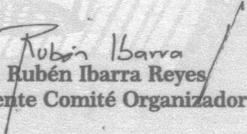
"Los Retos Políticos, Económicos y Sociales
de Latinoamérica en el siglo XXI"

ZACATECAS, ZACATECAS
14 DE OCTUBRE DE 2011




M. en C. Francisco Javier Domínguez Garay
Rector


Dr. Rubén Ibarra Escobedo
Director U.A. de Ciencias Sociales


Dr. Rubén Ibarra Reyes
Presidente Comité Organizador

ESTUDIO DE NANOCOMPUESTOS MONTMORILLONITA/PET

*Sergio Flores Flores Gallardo
Patricia de Lira Gómez P
Rubén de J del Pozo M.
Romero Balderrama
CIMA V y UAZ*

Introducción

En las últimas décadas la explosión demográfica, el desarrollo industrial y tecnológico, la búsqueda del aumento en la producción y la disminución de los costos, así como la necesidad de empacar los productos en envases más económicos, ligeros y resistentes, generaron una creciente tendencia a la utilización de envases producidos con materiales plásticos. En muchos casos estos envases no son biodegradables, y toda vez que en México no se cuenta con una normatividad que obligue a los fabricantes de los productos contenidos en esta clase de recipientes a corresponsabilizarse de la disposición final de los mismos una vez utilizados, tenemos que los residuos de estos envases, particularmente aquellos elaborados con la resina Poli (etiléntereftalato) (PET), terminan como agentes contaminantes.

En México cada año se producen cerca de 460 mil toneladas de desechos generados por los envases fabricados de PET; sin embargo, menos del 20% de estos envases son reciclados, por lo que más del 80% de las botellas y envases comercializados terminan por contaminar y afectar nuestro medio ambiente, acumulándose año tras año un gran volumen que tiende a ser un fenómeno cada vez más grave. Los envases de PET presentan un reducido peso y la ausencia de emisiones contaminantes al ser incinerado, le confirman como uno de los materiales más idóneos para la conservación del medio ambiente. Desde el punto de vista ambiental, es la resina que presenta mayores aptitudes para el reciclado, sin embargo en nuestro país no se recicla todo el PET de desecho, y estos envases se convertirán en residuos contaminantes que irán a parar no solo a los escasos rellenos sanitarios con que contamos, sino también a los lagos, ríos, barrancas y calles, tapando

drenajes, dañando la fauna y la flora y, en última instancia, afectando la salud de las personas.

Investigadores y especialistas en todo el mundo buscan alternativas para detener la contaminación generada por envases de PET, una de estas alternativas es la reutilización de estos materiales, por ejemplo: E. S. Barboza et al., 2009⁷⁹ destacan en su artículo la relevancia del reciclado del PET considerando tres aspectos, Social: Un sector más fuerte y amplio del reciclado del PET (mercado) que genera empleos y contribuye a la reducción en volumen de desechos sólidos municipales^{80 81}. Ambiental: El reciclado del PET contribuye a reducir la masa y el consumo de energía. Económico: Un análisis técnico-económico podría demostrar la factibilidad del reciclado químico del PET en relación con los costos, con adecuadas aplicaciones técnicas. En base a esto existen investigaciones en las que se hace énfasis en el reciclado químico del PET, de la información recabada encontramos que la despolimerización del PET se realiza vía hidrólisis⁸², glicolisis⁸³, alcoholisis⁸⁴ o aminolisis⁸⁵, en todas hacen uso de reactivos ya se ácidos, hidróxidos o alcoholes utilizando altas presiones y temperaturas.

Una de las inquietudes en este trabajo es contribuir a la utilización de los residuos del PET, para ello consideramos la viabilidad de despolimerizarlo e incorporarlo así a una montmorillonita activada. En la actualidad la elaboración de compuestos con una matriz polimérica tienen múltiples aplicaciones, tradicionalmente los polímeros se han rellenado con fibras naturales o sintéticas para incrementarles alguna propiedad o simplemente

79 E.S. Barboza, D.R. Lopez, S.C. Amico, C.A. Ferreira. "Determination of a recyclability index for the PET glycolysis. Resources, Conservation and Recycling, Volume 53, 2009, Elsevier B.V., Issue 3, Pages 122-128.

80 Firas Awaja, Dumitru Pavel, "Recycling of PET". European Polymer Journal, Volume 41, 2005, Elsevier Ltd, Issue 7, Pages 1453-1477.

81 Joseph A. Tainter., "Social complexity and sustainability". Ecological Complexity, Volume 3, 2006, Elsevier Ltd, Issue 2: Pages 91-103.

82 Sandro Donnini Mancini, Jonas Age Saide Schwartzman, Alex Rodrigues Nogueira, Dennis Akira Kagohara, Maria Zanin, "Additional Steps in Mechanical Recycling of PET", Journal of Cleaner Production., Volume 18, 2009, Elsevier Ltd, Issue 1, 2010, Pages 92-100

83 Gamze Güçlü, Tuncer Yalçınyuva, Saadet Özgümü, Murat Orbay., "Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry". Thermochemica Acta, Volume 404, 2003, Elsevier Science B.V., Issue 1-2, Pages 193-205.

84 S.H. Mansour, N.E. Ikladios., "Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using 1,4-butanediol and triethylene glycol". Polymer Testing, Volume 21, 2002, Elsevier Science Ltd., Issue 5, Pages 497-505.

85 Osamu Sato, Kunio Arai, Masayuki Shirai, "Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2, 6-naphthalene dicarboxylate) using water at high temperature: Effect of proton on low ethylene glycol yield", Catalysis Today, Volume 111, Issues 3-4, , 2006, Elsevier B.V., Pages 297-301.

abaratar sus costos. Desde la década de los 50's algunos investigadores han estudiado la incorporación de arcillas como reforzantes en matrices poliméricas.

Pavlidou, 2008⁸⁶, resalta que los nanocompuestos silicatos laminares-polímero han tomado reciente atención debido a que un grupo de investigadores de TOYOTA le han implementado propiedades al nylon 6 al mezclarlo con una arcilla. Describen ampliamente la estructura, preparación y las propiedades de los nanocompuestos silicatos laminares-polímero, concluyendo que en la mayoría de los casos los silicatos laminares tienen que ser tratados con tensoactivos catiónicos orgánicos para que puedan ser miscibles con las matrices poliméricas. El hecho de que un nanocompuesto se forme o no, que sea intercalado o exfoliado depende de una variedad de factores: estos incluyen el tipo de polímero, el silicato laminar, el modificador orgánico, la técnica de preparación y las condiciones de procesamiento.

Bordes et al., 2009⁸⁷ en su revisión destacan las principales investigaciones y la evolución de sistemas biopolíesteres-nanoarcillas durante la última década, concluyendo que la vía de elaboración, el polímero, la afinidad con la arcilla y el contenido de arcilla pueden afectar la estructura y las propiedades del nano-biocompuesto.

Sengwa et al., 2009⁸⁸ realizaron compuestos de poli (vinil alcohol) PVA, poli (pirrolidona de vinilo) PVP y poli (etilenglicol) PEG y mezclas PVA-PVP y PVA-PEG cargando 5 % en peso de montmorillonita en suspensiones acuosas coloidales, en los cuales estudiaron su comportamiento dieléctrico, obteniendo que el comportamiento dieléctrico de estos compuestos se rige por la conducción iónica y fenómenos de polarización.

Las propiedades de los materiales compuestos son superiores y posiblemente únicas en algún aspecto específico, a las propiedades de los componentes por separado. Es por ello que se decidió en el presente proyecto de investigación desarrollar un material compuesto con arcilla y desechos de PET, no solo con la idea de reutilizar PET y tener un material con mejores propiedades que los materiales de partida, sino enfocándonos en entender y explicar los cambios e interacciones que existan entre la arcilla y los desechos del PET.

86 S. Pavlidou, "A review on polymer-layered silicate nanocomposites", *Progress in Polymer Science*, Volume: 33, Issue: 12, 2008, Elsevier Ltd., Pages: 1119-1198.

87 Perrine Bordes, Eric Pollet, Luc Averous, Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay system, *Progress in Polymer Science* Volume: 34, Issue: 2, 2009, Elsevier Ltd., Pages: 125-155.

88 R.J. Sengwa, Shobhna Choudhary, Sonu Sankhla, "Dielectric spectroscopy of hydrophilic polymers-montmorillonite clay nanocomposite aqueous colloidal suspension", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Volume 336, Issues 1-3, 2009, Elsevier B. V., Pages 79-87.

Teniendo como punto de partida que a diferencia de las investigaciones ya existentes en relación a estos materiales, nosotros utilizaremos como matriz la arcilla, no se utilizará un polímero virgen sino desechos de botellas de PET e incluso se diseñara un método para disolverlas, por lo que en este proyecto de investigación se propone la preparación de compositos de PET con MMT cloisite 10A la cual es una nanoarcilla, tomando el PET de botellas de refrescos de desecho con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas del PET de desecho y de esta manera obtener nuevos materiales que sean reutilizables.

Objetivo

Estudiar las interacciones físicas y químicas del sistema montmorillonita-PET de desecho hidrolizado a diferentes temperaturas y evaluar los cambios en microestructura, propiedades térmicas y mecánicas.

Hipótesis

La incorporación de PET hidrolizado a la montmorillonita promoverá cambios estructurales que permitirán generar materiales con baja conductividad térmica.

Metodología

Se evaluó la reproducibilidad del método de hidrólisis ácida para la despolimerización del PET, realizando 3 muestras en dos días diferentes para obtener un total de 6 muestras identificadas como OL, OL2, OL3, OM1, OM2, OM3, las botellas de PET fueron cortadas en rectángulos de 3 x 8 mm aproximadamente, colocando 1g de estos en un vaso precipitado, agregando 2ml de ácido sulfúrico, después de una hora se incorporaron 20ml de agua destilada. La hidrólisis del PET se caracterizo por medio de IR, TGA, enviando también las muestra para análisis en GPC y RMN así como la evaluación del índice de acidez de las muestras acorde a la norma ASTM D1639. Por otro lado se prepararon diferentes mezclas agregando a 3g de montmorillonita 2, 4 y 6ml de la solución del PET hidrolizado respectivamente, para posteriormente darles tratamiento térmico a 200, 400, 600 y 800°C, aquí cabe mencionar que con esta forma de incorporación de PET a la montmorillonita las mezclas a los 200°C se calcinaban por lo que no se continuo con el tratamiento térmico a mayores temperaturas tomando la decisión de modificar el método de mezclado, se agregaron 5g de montmorillonita a la solución (1g de PET, 2ml de ácido

sulfúrico, 20ml de agua destilada), considerando que la hinchazón que pudiera sufrir la montmorillonita, al estar en contacto con el líquido, favorecerá la incrustación de las cadenas del PET hidrolizado en la superficie de esta, la incorporación de montmorillonita a la solución se mantuvo con agitación constante, después se filtro y se lavo 5 veces con agua destilada, para descartar el efecto del ácido sulfúrico en la montmorillonita se preparo una mezcla agregando 5g de montmorillonita a una solución con 2ml de ácido y 20ml de agua destilada, procediendo como se mencionó anteriormente. Una vez preparadas las muestras se les dio tratamiento térmico a 200°C y se caracterizaron por medio de análisis de rayos X, FTIR, TGA y SEM.

Resultados y discusiones

5.1 Evaluación de reproducibilidad del método de hidrólisis en el PET

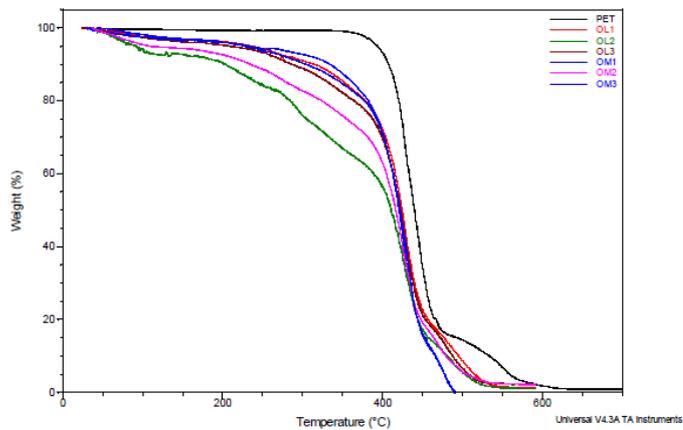


Figura 1.- Grafica de TGA del PET y las 6 muestras de hidrólisis

En los análisis termogravimétricos (Fig. 1) se apreció que térmicamente los oligomeros formados al despolimerizar el PET, siguen el mismo comportamiento de este, apreciándose pérdida constante de peso desde los 25°C con una pendiente hasta los 250°C, atribuible a la humedad y a la existencia de grupos OH como grupos finales de las cadenas, presentando un proceso de fusión desde los 250°C hasta los 400°C, mostrando una diferencia de

alrededor de 50°C menos con relación al PET para degradarse. Haciendo referencia a la reproducibilidad del método de despolimerización del PET, podemos observar por el TGA que se obtienen oligómeros con similar estabilidad térmica, con tendencia de tener mayor estabilidad la primera muestra preparada, la segunda presentando un cambio de peso con pendiente más pronunciada desde los 200°C hasta los 400°C y la tercer muestra presentar una pérdida de peso ligeramente menor que la primera.

Al despolimerizarse el PET de acuerdo a Awaja y Pavel, las cadenas se rompen en los enlaces $O-CH_2-CH_2-O$, formando cadenas con grupos finales de ácido carboxílico, hidroxil-éster o vinil-éster. En la figura 2 se observa la desaparición de los picos en las bandas 2960 cm^{-1} y 2890 cm^{-1} , correspondientes a CH_2 y la aparición de la banda de 2200 a 3500 cm^{-1} que es característica de los OH, lo que sugiere la existencia de grupos finales de carboxilo o hidroxilo concordando con lo observado por Donnini *et al.* El cambio de número de onda de la banda 1722 cm^{-1} a 1690 cm^{-1} de los $C=O$, es otra evidencia del incremento de cadenas con grupos finales de ácido carboxílico unidos a enlaces $C=C$, en las muestras de PET despolimerizado se aprecia un hombro a la derecha del pico 1690 cm^{-1} , lo cual nos sugiere la existencia de enlaces $C=C$. En el PET disuelto sigue apareciendo un pico en la banda 1043 cm^{-1} de enlaces $-O-(CH_2)-O-$, indicando que en la despolimerización posiblemente se logren obtener oligómeros de PET sin alcanzar los monómeros para su formación (etilenglicol y ácido tereftálico). Otros picos relacionados con la formación de oligómeros son el aumento de número de onda de 1261 a 1283 cm^{-1} y disminución del número de onda en 974 a 937 cm^{-1} de $C-O$, la banda 1099 cm^{-1} se convierte en un doblete $1120\text{ cm}^{-1} - 1140\text{ cm}^{-1}$, datos que concuerdan con lo encontrado por Gamze Güçlü *et al.* Por medio de esta técnica al igual que en TGA, se observa que el método utilizado para la hidrólisis del PET es reproducible.

Al comparar el nuevo método de incorporación de PET a la montmorillonita en TGA (Fig. 3) se observa una mejora en la estabilidad térmica ya que la muestra pierde menos del 5% en peso hasta los 250°C que en comparación con el otro método de incorporación con 2ml se perdía 10%, con 4ml 22% y con 6ml un 30%, esta pérdida de peso lo atribuimos a que las muestras contenían mayor humedad y residuos de la solución que con el aumento de la temperatura generaban reacciones con la montmorillonita acelerando su degradación.

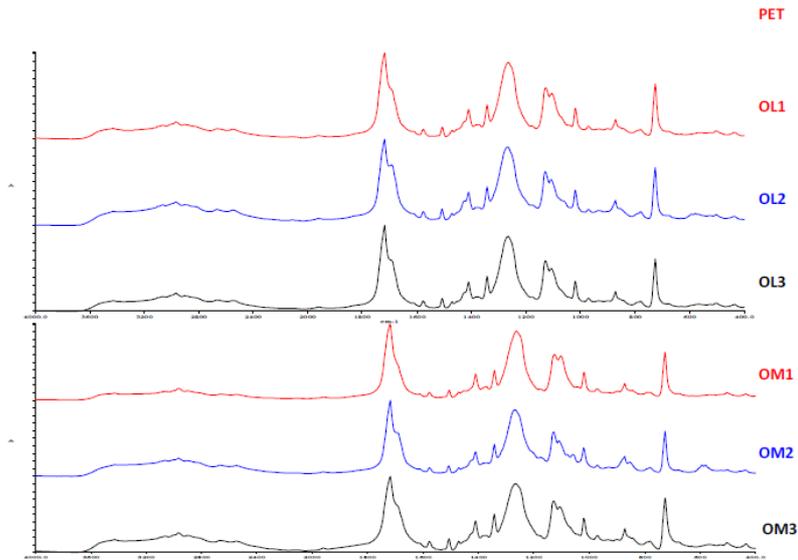


Figura 2.- Grafica de IR del PET y las 6 muestras de hidrólisis

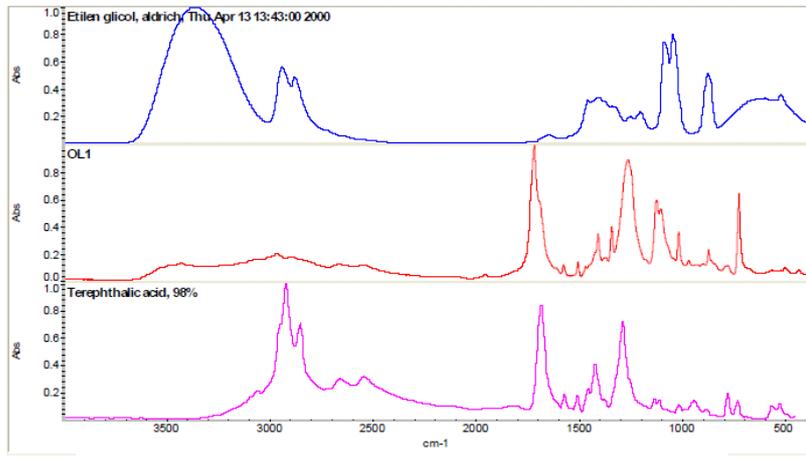


Figura 3.- Grafica de IR, comparativo de la muestra de PET hidrolizada con los monómeros: etilenglicol y ácido tereftálico

Conclusiones

De la etapa de evaluación de la reproducibilidad del método para la hidrólisis del PET por los datos arrojados de las pruebas IR y TGA podemos decir que el método es reproducible. Para esta etapa estamos en espera de los resultados de GPC y RMN con los cuales podremos confirmar la obtención de oligómeros de PET.

En relación a la incorporación del PET a la montmorillonita, con el nuevo método de mezclado se obtiene una mejor estabilidad térmica que con el método de incorporación del PET marcado al inicio de la investigación.

De los resultados de las pruebas de TGA se decidió trabajar con el nuevo método de mezclado y evaluar el tratamiento térmico a las temperaturas de 200, 300 y 400°C, que son las temperaturas en las que se observan cambios en la montmorillonita en donde se ve involucrado el PET.