

Evaluación del contenido de cloro en botellas de PET mediante método químico y simulación



Colaboración

Miguel Angel Del Ángel Hernández, Ana Beatriz Morales Cepeda, José Luis Rivera Armenta, Hugo Eduardo de Alva Salazar, Tecnológico Nacional de México / Centro de Investigación en Petroquímica

RESUMEN: El presente trabajo realiza una comparación entre una reacción de glicólisis de Polietileno tereftalato (PET) a nivel laboratorio con una simulación de la reacción con la finalidad de evaluar el nivel de contaminación ocasionado por etiquetas de cloruro de polivinilo (PVC) empleado en el adhesivo de las etiquetas en botellas de bebidas. Primeramente se realizó la reacción de esterificación con los reactivos empleados y posteriormente se adicionó PVC como contaminante en 3 niveles. Mediante el método de Mohr se calculó la cantidad de HCl presente en el condensado y la cantidad de cloruros en sólido. Con el uso del software ASPEN plus se realizó la simulación de la misma reacción corroborando el balance de materia obtenido en el laboratorio de la reacción de esterificación. Los resultados mostraron una buena correlación entre los balances de materia en reacción de laboratorio y la reacción simulada, de los productos y subproductos generados.

PALABRAS CLAVE: Cloruros, Contaminantes, Esterificación, PET, PVC, Simulación.

ABSTRACT: Present work reports a comparison between a glycolysis reaction of Polyethylene terephthalate (PET) at laboratory scale and a simulation using the ASPEN plus simulator, with the aim to evaluate the pollution level caused by presence of Polyvinyl chloride (PVC) use in sticks in beverages bottles. First, a esterification reaction was carried out adding PVC as pollutant in 3 concentrations. By means Mohr's method the chloride content was determining in condensate and in solid product. The ASPEN software was used to evaluate the behavior of same reaction comparing the matter balance and comparing the results obtained with results obtained in laboratory reaction. The obtained results showed a good correlation between matter balances of products and byproducts between laboratory reaction and simulated reaction.

KEYWORDS: Chlorides, Pollutants, Esterification, PET, PVC, Simulation

INTRODUCCIÓN

La contaminación del medio ambiente por polímeros es uno de los mayores problemas que se presentan en la actualidad para el ser humano, por lo que se vuelve necesario encontrar soluciones para reducir esa contami-

nación. Una de las opciones que se tienen para reducir la contaminación por polímeros, es el reciclaje [1-3]. Al ser el PET un material empleado para almacenar bebidas carbonatadas y otros productos comestibles, es un material que produce grandes cantidades de desechos, sin embargo es un material que presenta la ventaja de poder ser reciclado [4]. EL PET reciclado requiere de un proceso de limpieza, sobre todo, para remover por completo las etiquetas empleadas en las botellas, sin embargo en la mayoría de las ocasiones no es posible retirar por completo las etiquetas quedando residuos de adhesivo que es a base de PVC [5, 6]. El PVC es un polímero que al ser sometido a un calentamiento puede presentar desprendimiento de pequeñas cantidades de HCl, el cual es una sustancia que puede generar contaminación al material reciclado además de que en concentraciones considerables puede ser dañino al ser humano [7]. De manera que se vuelve necesario conocer el comportamiento que tendrá el PET al ser sometido a un proceso de reciclado e identificar la cantidad de HCl que se puede generar por la presencia de etiquetas en las botellas de PET, razón por la cual en el presente trabajo se realizó un estudio a nivel laboratorio realizando una reacción de esterificación del PET y se compararon los resultados obtenidos contra la reacción evaluada empleando el simulador ASPEN plus, tomando al PVC como un contaminante del PET postconsumo, ya que la presencia de HCl en la reacción de esterificación produce manchas y grumos en el producto final de la reacción de esterilización.

MATERIAL Y MÉTODOS

Materiales

Para el presente trabajo se utilizaron los siguientes materiales. Ácido terftálico (TPA) y etilenglicol (EG), los cuales fueron donados por la empresa M&G Polímeros, Altamira, Tams., Policloruro de vinilo (PVC) el cual fue donado por la empresa Mexichem, Altamira, Tams., y Polietilen terftalato (PET) obtenido de botellas de refresco.

Reacciones de esterificación y glicólisis

Las reacciones de la investigación se realizaron en un reactor PAAR modelo 5100, equipado con sistema de agitación, control de temperatura y agitación mecánica, además de una chaqueta de calentamiento. La reacción de esterilización se realizó primeramente empleando TPA y EG como reacción blanco, posteriormente se adicionó PVC en 3 diferentes concentraciones para evaluar el efecto de la cantidad de PVC como contaminante en la reacción de esterilización. Se realizaron dos reacciones de glicólisis, una en blanco y otra con PVC como contaminante.

Cálculo de cloro por Método de Mohr

Para determinar la cantidad de cloro en el condensado de la reacción de esterilización se empleó el método de Mohr, consistente en preparar soluciones de bicarbonato de sodio 0.5 N, y nitrato de plata 0.01 N, y como

indicador una solución de cromado de patio al 5%. El producto de la reacción de esterificación se filtró para eliminar impurezas de las reacciones, y se diluyó el condensado manteniendo pH entre 7 y 10, adicionando el indicador hasta obtener un vire a color rojo ladrillo, se determinó el cálculo de volumen gastado el cual se relacionó con la cantidad de cloruros presentes en el material.

Simulación de la reacción de esterificación

Para llevar a cabo la simulación de la reacción de esterilización, se empleó el ASPEN plus, seleccionando un actor tipo batch, un modelo termodinámica NRTL-RK, incluyendo un condensador para los vapores, y las condiciones de operación se tomaron de las condiciones de reacción a nivel laboratorio. Los datos cinéticos como energía de activación y factor de frecuencia se obtuvieron del ASPEN plus.

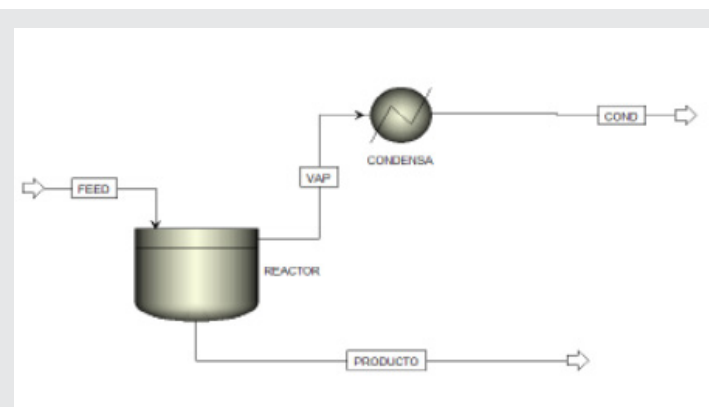


Figura 1. Diagrama de flujo de la reacción de esterificación empleando el simulador ASPEN plus.

Fuente: elaboración propia.

Para la reacción de glicólisis se tuvieron como consideraciones el modelo termodinámica NRTL-RK, y de la misma forma tomando los datos cinéticos del ASPEN [8] y Yamada et al [9].

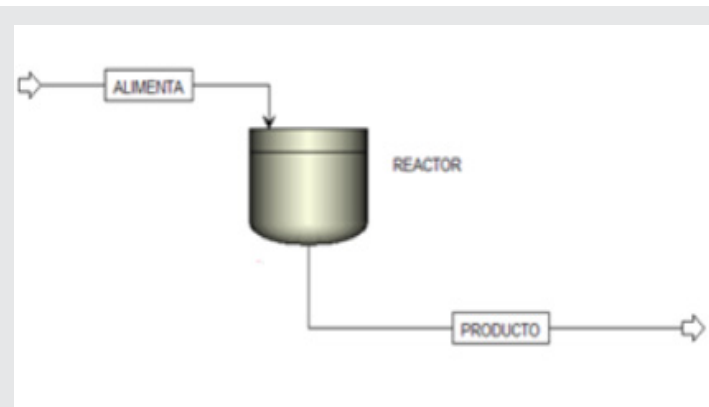


Figura 2. Diagrama de flujo de la reacción de glicólisis empleando el simulador ASPEN plus.

Fuente: elaboración propia.

RESULTADOS

En la tabla 1 se muestra el balance de materia de las

reacciones de esterificación blanco y con 3 niveles de contenido de PVC como contaminante, se puede observar diferencias en la masa entre reactivos y productos, la cual se atribuyó a ligera pérdida de vapores por empaques de rector, sin embargo esta diferencia no afectó a la cuantificación de cloro contenido. En el producto final se obtuvo un producto blanco con aspecto sólido y ligero aroma a EG, lo que corresponde a BHET, el cual se determinó su peso y se reportó en la tabla 1. Estos resultados concuerdan con reportes previos en donde el BHET se genera con rendimientos de alrededor de 85% o más [10].

Tabla 1. Balance de materia de reacciones de esterificación.

Compuesto	Blanco sin PVC como contaminante		
	Reactivos (g)	Productos (g)	Diferencia en g
EG (g)	401.76	0	---
TPA (g)	532	0	---
PVC (g)	0	0	---
Prod BHET (g)	0	796.2	---
Condensado (g)	0	96	---
Total (g)	933.76	892.2	-41.56
Con 3.135 g de PVC como contaminante			
PVC (g)	3.135	0	---
Prod BHET (g)	0	823.2	---
Condensado (g)	0	93	---
Total (g)	936.895	916.2	-20.91
Con 7.72 g de PVC como contaminante			
PVC (g)	7.72	0	---
Prod BHET (g)	0	819.2	---
Condensado (g)	0	96	---
Total (g)	941.48	915.2	-26.28
Con 20.8646 g de PVC como contaminante			
PVC (g)	20.8646	0	---
Prod BHET (g)	0	812.8	---
Condensado (g)		117	---
Total (g)	954.62	929.8	-24.82

Fuente: Elaboración propia

Se determinó el contenido de cloruros en condensados y producto para evaluar el efecto contaminante de PVC. La tabla 2 presenta los resultados de contenido de cloruros en producto y condensado determinados por el método de Mohr.

De acuerdo con los resultados de cloruros obtenidos, se puede observar que el contenido fue muy bajo, lo que puede indicar que algo de cloruros quedó atrapado en el producto, atribuido principalmente a que el sistema reaccionante se volvió viscoso ocasionando que parte del HCl en forma gaseosa no se separara completamente.

Tabla 2. Contenido de cloruros en producto y condensado, determinado por método de Mohr.

Cantidad de PVC	Cloruros en condensado, mg	Cloruros en producto, mg	Cloruros totales, mg
0	0	0	0
3.135	35.05	1.18	40.18
7.72	86.31	2.36	98.08
20.86	233.27	7.09	246.97

Fuente: Elaboración propia

Los resultados de la simulación se presentan en la tabla 3, en la cual se hace un comparativo contra los resultados obtenidos en el laboratorio. En la tabla el producto se refiere a BHET. Se puede observar que hay diferencias entre el producto obtenido y el condensado, como se comentó previamente, en el sistema de reacción a nivel laboratorio, se presentaron desprendimiento de volátiles debido a fallas en algunos sellos del reactor, que pueden ser las diferencias encontradas al comparar los valores contra lo reportado en el simulador.

Por otro lado, el simulador demostró que el 100% de PET reaccionó para dar BHET, como se ilustra en la figura 3, en la cual la línea morada representa la fracción molar de BHET, y la línea azul la fracción molar de PET [11].

Tabla 3. Comparativo de balance de materia entre reacción de laboratorio y simulador para condensado y producto.

	Laboratorio	Simulador	Diferencia
Condensado, (g)	96	105.92	9.92
Producto (g)	796.2	827.87	31.67
Total, (g)	892.2	933.79	41.59

Fuente: Elaboración propia

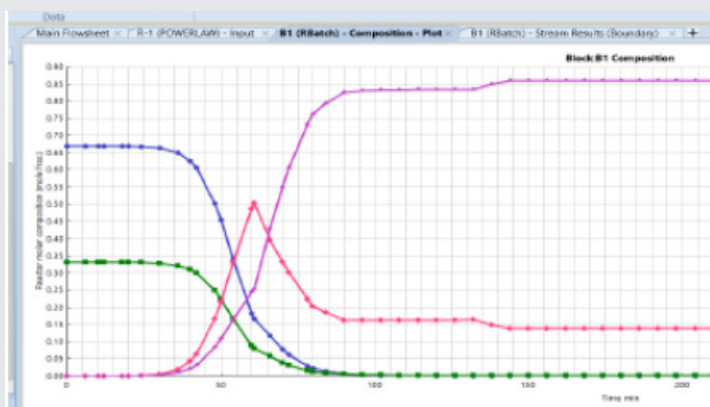


Figura 3. Concentraciones molares de reactivos y productos de la reacción de esterificación de PET, empleando el simulador ASPEN plus.

Fuente: elaboración propia.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos se pudo demostrar que el PET postconsumo puede ser reciclado y que la contaminación generada por PVC presente en las etiquetas de las botellas de bebidas producen pequeñas concentraciones de cloruros los cuales generan que el BWHET que es el producto de la reacción de glicólisis del PET, contenga cloro que puede generar daños por corrosión en los equipos a nivel industrial.

Los balances de materia de la reacción nivel laboratorio y empleando el simulador ASPEN plus mostraron pequeñas diferencias, esto atribuido a pequeñas pérdidas de vapores en el reactor durante la reacción. En general, el balance de materia de cloruro desprendido de la descomposición del PVC usado como contaminante en la reacción, mostró datos similares a los calculados teóricamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al PRODEP por el financiamiento para la realización del presente trabajo con el proyecto "Evaluación síntesis de PET empleando PET de reciclado vía laboratorio y simulación", con clave ITCMADCA16 FORTALECIMIENTO A CUERPOS ACADÉMICOS CONVOCATORIA 2019. Uno de los autores MADAH, agradece al programa de becas CONACYT SECRETARIA DE ENERGÍA Sustentabilidad energética 2018, por la beca número 640454.

BIBLIOGRAFÍA

[1] ECOCE (2019). Beneficios de reciclar. Abril 12, 2019. <http://ecoce.mx/beneficios-de-reciclar.php>

[2] Plastics Technology México (2016). El reciclaje de PET en México es caso de éxito. Enero 12 2016. <http://www.pt-mexico.com/art%C3%ADculos/el-reciclaje-de-pet-en-mexico-es-caso-de-exito>.

[3] A.B. Raheem, Z.Z. Noor, A. Hassan, M.K. Abd Hamid, S.A. Samsudin, & A.H. Sabeen. Current de-

velopments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: a review. *Journal of Cleaner Production*, 225, 1052-1064, 2019.

[4] S. Ügdüler, K.M. Van Geem, R. Denolf, M. Roosen, N. Mys, K. Ragaert, & S. De Meester. Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis. *Green Chemistry*, 22(16), 5376-5394, 2020.

[5] B. Bertolotti, J. Chávez, R. Laos, C. Rospigliosi, J. Nakamatsu. Poliésteres y reciclaje químico del Poli(tereftalato de etileno). *Revista de química*, 19, 1, 13-20, 2005.

[6] D. Carta, G. Cao, C. D Angeli, Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) by hydrolysis and glycolysis. *Environment Science and Pollution research*, 10, 6, 390-394, 2003.

[7] F. Awaja, D. Paver. Recycling of PET. *European Polymer journal*, 41, 1453-1477, 2005.

[8] AspenTech, Chapter 3: reaction kinetics. *En Polyester technology package user guide*. USA. AspenTech package, 2004.

[9] T. Yamada, Y. Imamura, O. Makimur. R. G. Gallagher. Mathematical model for computer simulation of the direct continuous esterification process between terephthalic acid and ethylene glycol. Part II: reaction rate constants. *Polymer engineering and science*, 26, 10, 708-716, 1986.

[10] A. Aguado, L. Martínez, L. Becerra, M. Arieta-Araunabeña, S. Arnaiz, A. Asueta, & I. Robertson. (Chemical depolymerisation of PET complex waste: hydrolysis vs. glycolysis. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 16, 2, 201-210. 2014.

[11] A. Desouza, K.M. Dharmala, S. Gondu, S.K. Gupta, & J. Adhikari. Fluid phase behavior of ethylene glycol+ water mixtures (at operating conditions of the first-stage esterification reactors for PET synthesis) by molecular simulations and activity coefficient (γ - ϕ) method. *Journal of Molecular Liquids*, 199, 565-571, 2014.