

**DEPOLIMERIZACIÓN DE RESIDUOS DE POLIMETILMETACRILATO  
POSTCONSUMO**

**ELIZABETH RICO ARCINIEGAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2014**

**DEPOLIMERIZACIÓN DE RESIDUOS DE POLIMETILMETACRILATO  
POSTCONSUMO**

**ELIZABETH RICO ARCINIEGAS**

**Trabajo de grado presentado para optar por al título de Químico**

**Director**

**JOSÉ CARLOS GUTIÉRREZ GALLEGO**

**Químico, M.Sc. Escuela de Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2014**

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	15
<b>1 OBJETIVOS</b> .....	17
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>2 MARCO TEÓRICO</b> .....	18
2.1 Polimetilmetacrilato (PMMA) .....	18
2.2 Reciclaje de polímeros .....	21
2.3 Métodos de reciclaje.....	21
2.3.1 Reciclado mecánico .....	22
2.3.2 Reciclado químico .....	23
2.3.2.1 Pirolisis.....	24
2.3.2.2 Hidrogenación .....	24
2.3.2.3 Gasificación.....	24
2.3.2.4 Extrusión degradativa.....	24
2.3.2.5 Quimiólisis .....	25
2.3.2.6 Metanólisis .....	25
2.3.3 Recuperación energética .....	25
2.4 Aplicaciones .....	26
2.5 Catálisis .....	27
2.6 Clasificación de los óxidos según la dureza o blandura de los iones .....	28
2.7 Técnicas de caracterización .....	30
2.7.1 Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (ATR) .....	30
2.7.2 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas .....	30
<b>3 METODOLOGÍA</b> .....	31
3.1 Etapa I: .....	32
3.1.1 Selección y tratamiento del polímero .....	32
3.1.2 Caracterización del polímero.....	33

3.2	Etapa II:.....	33
3.2.1	Diseño del reactor .....	33
3.3	Etapa III:.....	34
3.3.1	Elección de catalizadores y variación de parámetros .....	34
3.3.2	Depolimerización del PMMA .....	36
3.3.3	Caracterización del monómero y determinación del mejor catalizador .....	36
3.3.4	Análisis de residuos de catalizador en el reactor. ....	36
<b>4</b>	<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>37</b>
4.1	Selección y tratamiento del polímero.....	37
4.1.1	Grupo 1: Polímero troceado mecánicamente.....	37
4.1.2	Grupo 2: Polímero tratado sin aditivos. ....	38
4.1.3	Caracterización del polímero.....	42
4.2	Diseño del reactor .....	44
4.3	Elección de catalizadores y variación de parámetros.....	45
4.4	Depolimerización del PMMA .....	47
4.4.1	Curva de temperatura del PMMA troceado y TiO <sub>2</sub> . ....	48
4.4.2	Curva de temperatura del PMMA del polímero tratado y TiO <sub>2</sub> . ....	50
4.4.3	Caracterización del monómero metil metacrilato. ....	54
4.4.3.1	Espectroscopia infrarroja .....	54
4.5	Análisis de residuos de catalizador en el reactor.....	61
4.5.1	Óxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	64
4.5.2	Óxido de cinc (ZnO) .....	65
4.5.3	Óxido de boro (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	66
4.5.4	Óxido de níquel (NiO).....	67
4.5.5	Polvo de vidrio.....	68
4.5.6	Óxido de calcio (CaO) .....	69
4.5.7	Óxido de cobre (CuO) .....	70
4.5.8	Clinoptilolita.....	71
4.5.9	Ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ).....	72
4.6	Viabilidad del proyecto .....	73

<b>5 CONCLUSIONES.....</b>	<b>75</b>
<b>6 RECOMENDACIONES .....</b>	<b>76</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>77</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Rendimientos obtenidos en la depolimerización de polimetilmetacrilato postconsumo en variación de relación polímero/ catalizador con tres catalizadores. ....	46
Tabla 2. Temperaturas y tiempos reportados para el PMMA con catalizadores. ...	49
Tabla 3. Temperaturas, tiempo y rendimiento reportados para las pastillas de PMMA con catalizadores. ....	51
Tabla 4. Costos de los materiales necesarios para llevar a cabo la depolimerización del PMMA.....	73
Tabla 5. Reactivos empleados en el trabajo de investigación. ....	91

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Métodos de recuperación de residuos plásticos. ....	22
Figura 2. Procedimiento de la recuperación de plásticos por reciclaje mecánico. .	23
Figura 3. Aplicaciones del monómero luego de terminada la depolimerización. ....	26
Figura 4. Diagrama de metodología del proyecto de investigación. ....	32
Figura 5. Pastillas polímero/catalizador 3:1: TiO <sub>2</sub> (A), ZnO (B), B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C), NiO (D), polvo de vidrio (E), CaO (F), CuO (G) y clinoptilolita (H). ....	35
Figura 6. (A) Retazos de polimetilmetacrilato, (B) películas de polietileno retirado de algunos retazos del polímero. ....	37
Figura 7. Retazos de polimetilmetacrilato troceado mecánicamente. ....	38
Figura 8. (A) Polimetilmetacrilato en tolueno, (B) polímero en agitación, (C) solución y precipitados de residuos y (D) polipropileno, residuo retirado del polímero. ....	39
Figura 9. Agitación, lavado con metanol, decantación y extracción del Polimetilmetacrilato. ....	40
Figura 10. Lavado con metanol en un embudo de doble capa por filtración al vacío. ....	41
Figura 11. Polimetilmetacrilato postconsumo. De izquierda a derecha: polímero antes de secar en la estufa y polímero luego de secado. ....	42
Figura 12. Comparación de espectros infrarrojo de las muestras PMMA1 y PMMA2. ....	43
Figura 13. Reactor realizado para la depolimerización del PMMA diseñado en el software solidworks 2010: (1) válvula limitadora de presión, (2) manómetro y (3) condensador de dedo frío. ....	45
Figura 14. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y el TiO <sub>2</sub> . ....	48
Figura 15. Curvas de temperatura de de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y TiO <sub>2</sub> . ....	50
Figura 16. Comparación de espectros infrarrojo del monómero obtenido del polímero troceado, Muestra 1: TiO <sub>2</sub> , muestra 2: ZnO, muestra 3: B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , muestra 4: NiO, muestra 5: polvo de vidrio, muestra 6: CaO, muestra 7: CuO, muestra 8: clinoptilolita y muestra 9: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	55
Figura 17. Comparación de espectros infrarrojo del monómero obtenido del polímero tratado Muestra 1: TiO <sub>2</sub> , muestra 2: ZnO, muestra 3: B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , muestra 4: NiO, muestra 5: polvo de vidrio, muestra 6: CaO, muestra 7: CuO, muestra 8: clinoptilolita y muestra 9: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	57
Figura 18. Espectro infrarrojo del líquido inicial de la depolimerización del PMMA con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	58

Figura 19. Espectro de masas del MMA. Columna DB-5MS (60 m). Split 1:30, detector de masas cuadrupolo, m/z 30-300. ....	60
Figura 20. Residuo terminada la depolimerización del PMMA troceado: TiO <sub>2</sub> (A), ZnO (B), B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C), NiO (D), polvo de vidrio (E), CaO (F), CuO (G) y clinoptilolita (H). ....	62
Figura 21. Residuo terminada la depolimerización del PMMA tratado: TiO <sub>2</sub> (1), ZnO (2), NiO (3), CaO (4), polvo de vidrio (5) y CuO (6). ....	62
Figura 22. Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el TiO <sub>2</sub> . ....	64
Figura 23. Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el ZnO. ....	65
Figura 24. Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	66
Figura 25. Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el NiO. ....	67
Figura 26. Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el polvo de vidrio. ....	68
Figura 27. Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el CaO. ....	69
Figura 28. Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el CuO. ....	70
Figura 29. Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y clinoptilolita. ....	71
Figura 30. Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	72
Figura 31. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y el TiO <sub>2</sub> . ....	92
Figura 32. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y el ZnO. ....	93
Figura 33. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y el B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	94
Figura 34. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y el NiO. ....	95
Figura 35. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y polvo de vidrio. ....	96
Figura 36. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y CaO. ....	97
Figura 37. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y CuO. ....	98
Figura 38. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y Clinoptilolita. ....	99
Figura 39. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	100
Figura 40. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para sólo el PMMA troceado sin catalizadores. ....	101
Figura 41. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y TiO <sub>2</sub> . ....	102

Figura 42. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y ZnO. ....	103
Figura 43. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	104
Figura 44. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y NiO. ....	105
Figura 45. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y polvo de vidrio. ....	106
Figura 46. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y CaO. ....	107
Figura 47. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y CuO. ....	108
Figura 48. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y Clinoptilolita. ....	109
Figura 49. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	110
Figura 50. Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA tratado sin catalizador. ....	111
Figura 51. Cromatograma y espectro de masas realizado al MMA y la búsqueda de coincidencia con la base de datos de CENIVAM. Columna DB-5MS (60 m). Split 1:30, detector de masas cuadrípulo, m/z 30-300. ....	113
Figura 52. Espectro infrarrojo la clinoptilolita empleada. ....	114

## LISTA DE ESQUEMAS.

Esquema 1. Estructura del PMMA. ....	19
Esquema 2. Polimerización por radicales libres del PMMA. ....	19
Esquema 3. Posible formación de metil metacrilato a partir de acetona. ....	20
Esquema 4. Ruta de fragmentación de la señal de relación m/z 99. ....	60
Esquema 5. Ruta de fragmentación de las señales de relación m/z 85 y 59. ....	61
Esquema 6. Ruta de fragmentación de las señales de relación m/z 69 y 41. ....	61

## RESUMEN

**TÍTULO:** DEPOLIMERIZACIÓN DE RESIDUOS DE POLIMETILMETACRILATO POSTCONSUMO\*

**AUTORES:** ELIZABETH RICO ARCINIEGAS, JOSÉ CARLOS GUTIÉRREZ GALLEGO \*\*

**PALABRAS CLAVES:** polimetilmetacrilato postconsumo, descomposición termocatalítica, clinoptilolita, depolimerización, metil metacrilato.

En la actualidad la preservación y conservación del medio ambiente constituye uno de los grandes desafíos de la humanidad, la acumulación de residuos poliméricos postconsumo constituye uno de los problemas ambientales de mayor relevancia dada su permanencia en los rellenos sanitarios. A partir de la problemática ambiental generada nace la necesidad de implementar mejoras tecnológicas para una producción limpia y amigable que permita la creación de materiales biodegradables, que genere la menor cantidad de residuos o en caso contrario puedan reciclarse.

En este trabajo de investigación se desarrolló una descomposición termocatalítica donde se evaluaron diferentes catalizadores sólidos y/o líquidos como:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ , polvo de vidrio,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y clinoptilolita junto al polimetilmetacrilato postconsumo obtenido de letreros desechados. El resultado del proceso permitió la obtención de metil metacrilato como producto principal a temperaturas entre los 150-300°C, caracterizado por técnicas como espectroscópica infrarroja-ATR y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas verificando la presencia del monómero. Los catalizadores empleados también fueron caracterizados por espectroscópica infrarroja-ATR con el fin de asegurar su reutilización y eficiencia en una posterior depolimerización. En esta investigación se diseñó y realizó un reactor de trabajo para llevar a cabo la depolimerización, realizando así un proceso sencillo, rápido y eficiente.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director M.Sc. José Carlos Gutiérrez Gallego.

## ABSTRACT

**TITLE:** DEPOLYMERIZATION OF POLYMETHYLMETHACRYLATE WASTE POSTCONSUMER\*

**AUTHOR:** ELIZABETH RICO ARCINIEGAS, JOSÉ CARLOS GUTIÉRREZ GALLEGO \*\*

**KEY WORDS:** polymethylmethacrylate postconsumer, thermocatalytic decomposition, clinoptilolite, depolymerization, methyl methacrylate.

Currently the preservation and conservation of the environment is one of the great challenges facing humanity, the accumulation of postconsumer plastic waste is one of the most important environmental problems because of their permanence in landfills. From the environmental problems generated comes the need to implement technological improvements for a clean and friendly production that allows the creation of biodegradable materials that generates the least amount of wastes or otherwise can be recycled.

In this research one thermocatalytic decomposition developed where were evaluated different solids and liquid catalysts that:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ , glass powder,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and clinoptilolite with polymethylmethacrylate waste from Acrilicos y avisos Bucaramanga. The result of the process allowed obtained methyl methacrylate as the main product at temperatures between 150-300 °C, characterized by techniques such as IR-ATR spectroscopy and gas chromatography coupled to mass spectrometry to verify the presence of the monomer. The catalysts used were also characterized by IR-ATR spectroscopy to ensure efficient reuse in the subsequent depolymerization. In this research was designed a working reactor for carrying out the depolymerization, thus performing a simple, fast and efficient process. Polymethylmethacrylate was successfully depolymerized and their respective methyl methacrylate monomer was obtained with a purity of 90% and a yield of 88%.

---

\* Degree Project.

\*\* Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director M.Sc. José Carlos Gutiérrez Gallego.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad la preservación y conservación del medio ambiente constituye uno de los grandes desafíos de la humanidad, la sociedad de consumo junto con la revolución tecnológica ha dado lugar a la mayor producción de residuos de la historia, viéndose directamente afectado el medio ambiente.

La acumulación de residuos poliméricos post-consumo constituye uno de los problemas ambientales de mayor relevancia dada su permanencia en los rellenos sanitarios. A partir de la problemática ambiental generada nace la necesidad de implementar mejoras tecnológicas para una producción limpia y amigable que permita la creación de materiales biodegradables, que genere la menor cantidad de residuos o en caso contrario puedan reciclarse. La generación de soluciones paralelas a diversos problemas como la contaminación, permiten elucidar posibles salidas a las problemáticas, haciendo uso de tecnologías sencillas, de bajo impacto que faciliten su reutilización o su transformación en productos con valor agregado. Las posibles vías de reutilización de los plásticos son varias y de diferente naturaleza, abarcando desde su reciclado directo, aprovechamiento como fuente de energía y hasta la recuperación de los monómeros de partida. El reingreso de un material post-consumo a una cadena productiva permite la reducción y minimización del impacto ambiental. Además, adquiere una relevancia que trasciende lo ambiental, en la medida en que la industria del plástico se constituye en un renglón importante de la producción nacional y se caracteriza por ser una de las actividades manufactureras de mayor proyección de crecimiento económico.

Un ejemplo de polímeros post-consumo es el polimetilmetacrilato (PMMA) ampliamente utilizado en la industria, el cual es recuperado mediante técnicas de tratamiento térmico con degradaciones a temperaturas superiores a los 600°C, siendo este un proceso de elevado costo energético, adicionalmente los

rendimientos de recuperación son bajos de manera que el proceso se hace poco viable <sup>[1]</sup>. Además, el PMMA no es un residuo biodegradable y debe ser protegido de potenciales fuentes de combustión ya que es altamente inflamable causando una problemática ambiental por la dificultad en su disposición final.

En los últimos años se ha incrementado la investigación de técnicas que permitan la recuperación de los diferentes polímeros y el mejoramiento de sus propiedades mecánicas. Estas mejoras se centran en la adición de diferentes materiales que a su vez sean reutilizables y disminuyan el gasto energético, permitiendo reingresar al ciclo de productividad materiales que han sido desechados y que pueden presentar condiciones aptas para ser utilizados en nuevas formulaciones, antes de cumplir su verdadero ciclo de uso <sup>[2]</sup>.

En este trabajo de investigación se desarrolló una descomposición termocatalítica donde se evaluaron diferentes catalizadores sólidos y/o líquidos junto al PMMA postconsumo obtenido de letreros desechados. El resultado del proceso permitió la obtención de metil metacrilato como producto principal a temperaturas entre los 150-300°C, caracterizado por técnicas espectroscópicas y espectrométricas. Los catalizadores empleados también fueron caracterizados con el fin de asegurar su reutilización y eficiencia en una posterior depolimerización, realizando así un proceso sencillo, rápido y eficiente.

## **1 OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Obtener metil metacrilato por medio de una descomposición termocatalítica, empleando diferentes catalizadores.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Tratar el PMMA de la industria con solventes eliminando aditivos.
- Trocear el PMMA con medidas promedio de 2cmx1cm.
- Caracterizar estructuralmente el PMMA tratado y troceado.
- Diseñar un reactor de depolimerización.
- Establecer los catalizadores a emplear para la depolimerización que pueden ser: óxidos blandos, intermedios o duros.
- Determinar la relación óptima del polímero y catalizador
- Caracterizar estructuralmente el monómero obtenido.
- Determinar la vida útil de los catalizadores.

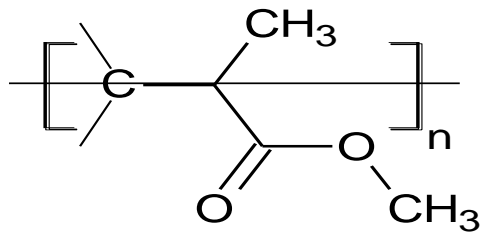
## **2 MARCO TEÓRICO**

Los polímeros se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas, enlazada de forma covalente. La unión de estas moléculas pequeñas, monómeros; se conoce como polimerización. La diferencia en monómeros en la cadena, da la formación de copolímeros <sup>[3]</sup>.

### **2.1 Polimetilmetacrilato (PMMA)**

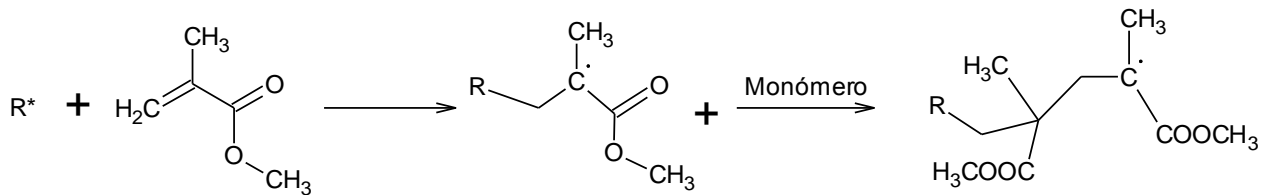
El PMMA es un polímero vinílico (Esquema 1), formado por polimerización vinílica de radicales libres a partir del monómero metilmetacrilato. Es un material termoplástico, duro, resistente, transparente, de excelentes propiedades ópticas con alto índice de refracción, buena resistencia al envejecimiento y a la intemperie. Su resistencia a la rotura es siete veces superior a la del cristal a igualdad de espesores, por lo que resulta más resistente a los golpes. Es un material ligero con una densidad entre 1.150 y 1.190 kg/m<sup>3</sup>. Presenta buena resistencia mecánica y estabilidad. A pesar de su ligereza puede soportar una sobrecarga de 70 kg/m<sup>2</sup>.

La transparencia de este plástico está comprendida entre el 85 y el 93%, por lo que lo hace ser el más transparente de los plásticos. El coeficiente de conductividad térmica del PMMA es 0,19 W/m\*K mientras que el del vidrio es de 0,76 W/m\*K, lo cual lo hace un mejor aislante térmico. En cuanto a sus inconvenientes el principal de ellos es su elevado costo, que junto al tipo de estructura requerida hacen que las construcciones con este material sean de costos elevados <sup>[4]</sup>.



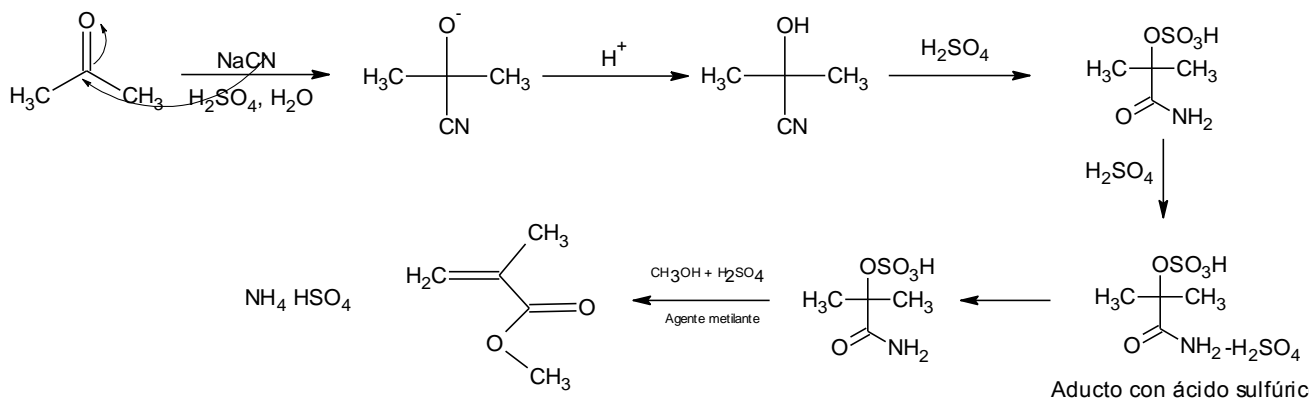
**Esquema 1.** Estructura del PMMA.

La polimerización del PMMA se da por medio de radicales libres donde se presenta una elevada adición de monómeros debido a la reactividad de los radicales libres, por medio de etapas como iniciación, propagación, transferencia de cadena y terminación. Durante la iniciación por termólisis de peroxi o azo compuestos se generan radicales benzoilo, seguidamente se propagan, en esta etapa se van añadiendo moléculas de monómero al monómero radical formado en la etapa de iniciación y la cadena va creciendo como se muestra en el esquema 2 y la polimerización termina con diferentes arreglos configuracionales. Estos arreglos son la consecuencia de que las unidades monoméricas pueden incorporarse a la cadena mediante uniones cabeza-cabeza, cola-cola y cabeza-cola. La mayoría de las polimerizaciones incorporan al monómero con una orientación cabeza-cola, debido ha aspectos estéricos y electrónicos.



**Esquema 2.** Polimerización por radicales libres del PMMA.

El metacrilato de metilo se puede formar de varias maneras. Una forma común es hacer reaccionar acetona [ $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ] con cianuro de sodio [ $\text{NaCN}$ ], agregando agua y ácido sulfúrico para concretar la reacción, produciendo acetona cianhídrica [ $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$ ]. Luego, se hace reaccionar la acetona cianhídrica con alcohol metílico [ $\text{CH}_3\text{OH}$ ] para producir metil metacrilato de metilo (Esquema 3) [5].



**Esquema 3.** Posible formación de metil metacrilato a partir de acetona.

El PMMA es un material transparente que posee buena resistencia, un estado superficial excelente y buen comportamiento a lo largo del tiempo. Se empleó a gran escala sólo hasta que fue fabricado por el alemán Röm y comercializado bajo la marca Plexiglas, se encuentra en gran variedad de colores y en diferentes formas, posee excelentes propiedades ópticas y mecánicas, es resistente a la radiación ultravioleta y a los efectos atmosféricos.

Entre sus múltiples aplicaciones se encuentran: elemento decorativo, láminas para aplicaciones publicitarias, partes de automotriz, soportes, maderas plásticas, pinturas, emulsiones, adhesivos, aditivos en polvo, en la salud como cemento

óseo, prótesis óseas, dentaduras, ojos artificiales, lentes de contacto, entre otros [6].

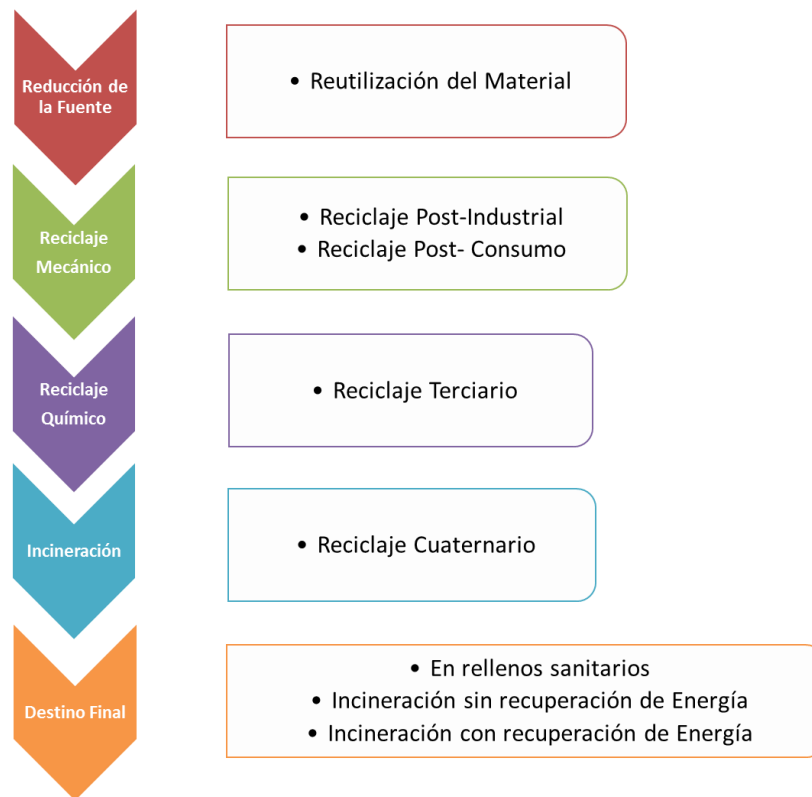
## **2.2 Reciclaje de polímeros**

El aprovechamiento de los polímeros dada su composición, su origen derivado del petróleo, es decir una materia agotable hace de los polímeros una gran fuente de valor. El reciclaje que se lleva a cabo de polímeros presenta dificultades ya que no son materiales retornables como en el caso de las botellas de vidrio, presentan una baja densidad lo que dificulta su transporte, variada composición lo que dificulta su separación y por razones sanitarias no es posible utilizar nuevamente en envases alimentarios. La política colombiana sobre manejo de los residuos se basa en una jerarquización de las acciones de manejo, en la cual se da prioridad a la prevención y a la minimización de los residuos, y se plantea la necesidad de aprovecharlos mediante las distintas opciones disponibles, como son la reutilización o el reciclaje.

En los países industrializados se han desarrollado en gran escala dos métodos tecnológicos de recuperación de los residuos plásticos: la incineración con recuperación de energía y el reciclaje mecánico. Sin embargo, la eliminación de residuos plásticos en rellenos sanitarios predomina todavía sobre esos dos métodos [2].

## **2.3 Métodos de reciclaje**

Después de su utilización el plástico es desechado y finalmente termina en los vertederos, practica que está siendo eliminada ya que es un grave problema debido a su baja degradabilidad. Como otras alternativas se encuentra el reciclado mecánico, reciclado químico y recuperación energética (figura 1) [7].

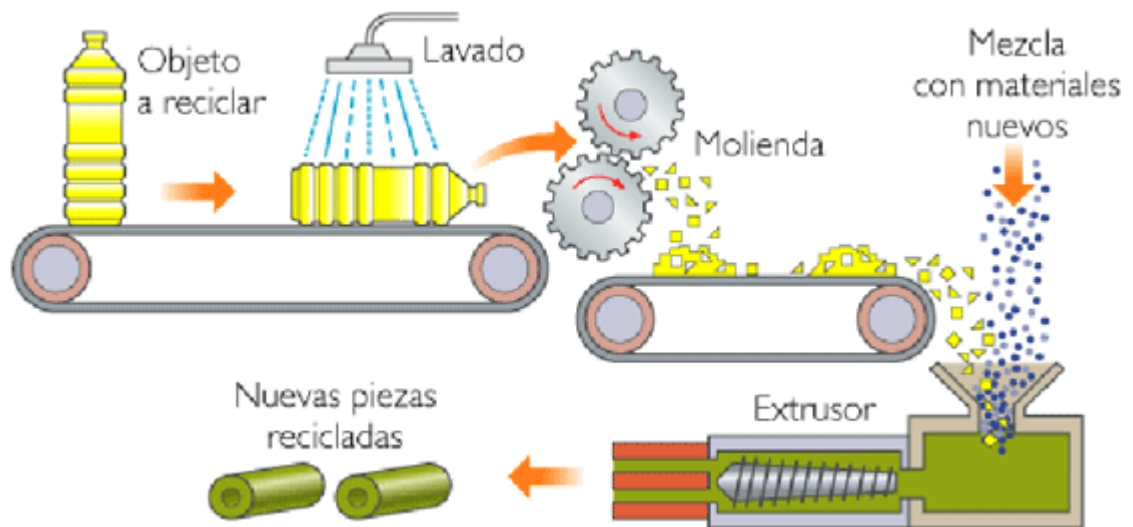


**Figura 1.** Métodos de recuperación de residuos plásticos.

### 2.3.1 Reciclado mecánico

El reciclado mecánico se clasifica en post-industrial y post-consumo, el primero tiene lugar dentro del mismo proceso en que se genera el residuo, donde se lleva a molienda o densificación y nuevamente se reincorpora el material al proceso industrial llevado a cabo. El segundo consiste en recuperar materiales que han terminado su vida útil, la mayoría de materiales pueden ser recuperados para una segunda aplicación una vez que estén limpios y triturados, se emplean métodos como la extrusión donde se obtienen lentejas del polímero algunas veces con aditivos según se requiera para su nueva utilización. Este medio de reciclaje es de gran provecho cuando se conocen la mezcla de plásticos con la que llegan los materiales y sus aditivos pero principalmente que no estén deteriorados y sean de fácil limpieza (figura 2).

No todos los materiales pueden someterse a esta clase de reciclaje ya sea por su alta contaminación con sustancias orgánicas e inorgánicas o por deterioro en sus propiedades mecánicas. Productos que tuvieron contactos con sustancias tóxicas o peligrosas, contaminación microbiológica deben ser incinerados bajo una supervisión ambiental [8].



**Figura 2.** Procedimiento de la recuperación de plásticos por reciclaje mecánico.

### 2.3.2 Reciclado químico

El reciclado químico se obtiene mediante procesos físico químicos donde las moléculas de los plásticos son craqueadas con el fin de obtener monómeros o productos con algún valor para la industria petroquímica y convertirlos nuevamente en materias primas. Este método tiene la gran ventaja en que no siempre es necesaria una separación entre sus aditivos o demás polímeros y pueden depolimerizarse para nuevamente polimerizar o por craqueo o termólisis obtener materias primas de un menor peso molecular. Existen diferentes procesos de reciclaje químico, los más destacados son:

### **2.3.2.1 Pirolisis**

Es el craqueo de las moléculas por calentamiento en el vacío (es decir, en ausencia de oxígeno). Este proceso genera hidrocarburos líquidos o sólidos que pueden ser luego procesados en refinerías. Existen catalizadores especiales capaces de producir cantidades apreciables de gasolina de una calidad comparable a la utilizada actualmente en los automóviles (proceso Mobil oil y proceso Fuji Recycle) <sup>[2]</sup>.

### **2.3.2.2 Hidrogenación**

En este caso los plásticos son tratados con hidrógeno y calor. Las cadenas poliméricas son rotas y convertidas en un petróleo sintético que puede ser utilizado en refinerías y plantas químicas <sup>[2]</sup>.

### **2.3.2.3 Gasificación**

Los plásticos son calentados con aire o con oxígeno, así se obtienen como gases de síntesis, el monóxido de carbono e hidrógeno, que pueden ser utilizados para la producción de metanol o amoníaco o incluso como agentes para la producción de acero en hornos de venteo <sup>[2]</sup>.

### **2.3.2.4 Extrusión degradativa**

Es una técnica de reciclaje que utiliza equipos de extrusión (por lo general doble husillo y varias extrusoras en cascada) que permite la descomposición de los plásticos en ceras y materias primas para el sector petroquímico <sup>[2]</sup>. También permite tratar los desechos plásticos con el fin de eliminar la interferencia entre polímeros. Se emplea como procedimiento previo a la mayoría de los procesos de reciclaje químico.

### **2.3.2.5 Quimiólisis**

Este proceso se aplica a poliésteres, poliuretanos, poli- acetales y poliamidas. Requiere altas cantidades separadas por tipo de resina. Consiste en la aplicación de procesos solvolíticos como hidrólisis, glicólisis o alcoholólisis para reciclarlos y transformarlos nuevamente en sus monómeros básicos para la repolimerización en nuevos plásticos <sup>[2]</sup>.

### **2.3.2.6 Metanólisis**

Es un avanzado proceso de reciclado que consiste en la aplicación de metanol en el PET. Este poliéster (el PET) es descompuesto en sus moléculas básicas, incluido el dimetiltereftalato y el etilenglicol, los cuales pueden ser luego repolimerizados para producir resina virgen. Varios productores de polietilentereftalato están tratando de desarrollar este proceso para aplicarlo a las botellas de bebidas carbonatadas. Las experiencias llevadas a cabo por empresas como Hoechst-Celanese, Dupont e Eastman han mostrado que los monómeros resultantes del reciclado químico son lo suficientemente puros para ser reutilizados en la fabricación de nuevas botellas de PET <sup>[2]</sup>.

### **2.3.3 Recuperación energética**

Aprovechar el alto contenido energético de materiales de desecho como plásticos para producir combustible alternativo es otro medio de reciclaje, este método es aplicado para residuos dispersos o de difícil clasificación, deteriorados y demás. Este proceso es justificable cuando los métodos anteriores no puedan aplicarse, los residuos plásticos son excelentes combustibles, dado su altísimo poder calorífico. Aun los que contienen halógenos tienen un valor energético similar al del papel y el cartón. Cuando se mezclan con otros residuos, los plásticos ayudan a la combustión de residuos húmedos o putrescibles. La incineración de residuos recupera energía hasta en un 85% produciendo vapor a alta presión para la

generación de electricidad, vapor a baja presión para uso industrial y agua caliente para la calefacción de los hogares <sup>[9]</sup>.

## 2.4 Aplicaciones

Las aplicaciones luego de terminada la depolimerización y obtener el metil metacrilato varían dependiendo del campo de aplicación, el monómero puede ser nuevamente polimerizado para hacer piezas acrílicas o como materia prima secundaria en la fabricación de nuevos materiales (figura 3). Otras de las aplicaciones es el empleo como aditivo de pinturas y lubricantes, así como en la fabricación de lentes aprovechando que es uno de los polímeros más ligeros y transparentes.

**DEPOLIMERIZACIÓN**



**Lubricantes**

$$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{C} = \text{O} \\ & & | \\ & & \text{O} \\ & & | \\ & & \text{CH}_3 \end{array} -$$



**Piezas acrílicas**



**Lentes**



**Pinturas**



**Polímeros**

**Figura 3.** Aplicaciones del monómero luego de terminada la depolimerización.

## 2.5 Catálisis

La catálisis abarca el estudio de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren cuando un material (catalizador) actúa sobre otras sustancias (reactantes) que se le aproximan a su campo de fuerzas superficiales externas, afectando en ellas su velocidad (actividad) y dirección (selectividad) de transformación en los diferentes productos viables termodinámicamente. Desde sus orígenes la catálisis ha ido ganando importancia hasta convertirse en las últimas décadas en una parte importante de la industria química en general.

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso, El concepto fundamental, derivado desde el punto de vista químico de un catalizador, es que una reacción involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes y productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos y así se restaura el sitio activo original y continua el ciclo <sup>[10]</sup>.

Los metales de transición son catalizadores especialmente buenos para las reacciones que involucran hidrogeno e hidrocarburos, debido a que estas sustancias se adsorben fácilmente sobre la superficie de estos metales. Los metales catalíticos se encuentran generalmente en los grupos de transición y metales nobles. Los óxidos aislantes son generalmente caracterizados por su acidez y las reacciones que se benefician con este tipo de catalizadores son: deshidratación, ruptura, polimerización, alquilación e isomerización. Un ejemplo interesante de cómo dos óxidos diferentes cooperan para producir nuevos fenómenos lo provee el sistema alumina-silica. Ninguno de estos óxidos, cuando puros, presentan carácter ácido fuerte <sup>[11]</sup>.

En años recientes, hubo mucho interés en los aluminio-silicatos cristalinos que tienen la formula general:  $M_V(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot \text{Z} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , conocidos como zeolitas. La clinoptilolita es un aluminio silicato hidratado que tiene una estructura cristalina

tridimensional microporosa. Es una de las zeolitas sedimentarias más abundantes en las zonas volcánicas de México, principalmente en los estados de Oaxaca, Puebla y Chihuahua. La zeolita natural clinoptilolita, es usada para limpiar desechos radiactivos líquidos, en la purificación de aguas de efluentes industriales, además de sus propiedades adsorptivas también permiten su utilización en la adsorción de gases contaminantes, intercambio iónico, en separación de hidrocarburos, en catálisis selectiva y en catálisis selectiva de forma [12].

## **2.6 Clasificación de los óxidos según la dureza o blandura de los iones**

La clasificación de los elementos propuesta por *Mendeléyev* sigue siendo una herramienta fundamental para predecir las propiedades químicas y físicas de los elementos, sin embargo la mayoría de los elementos en la naturaleza se encuentran en un estado de oxidación diferente de cero lo que modifica considerablemente sus propiedades físicas y químicas con respecto a los elementos en su estado basal. Se han propuesto clasificaciones basadas en la estabilidad de los enlaces formados por los ácidos duros y blandos con los iones  $O^{2-}$  y  $S^{2-}$  (base dura y blanda respectivamente), así como la densidad de carga de los diferentes cationes, lo cual tiene implicaciones directas en el carácter del enlace formado con el ión  $O^{2-}$ .

La teoría de ácido-base duro-blando de *Pearson* describe que un ión duro es aquel que posee una alta densidad de carga positiva alrededor del núcleo atómico y un radio iónico pequeño, por lo que la nube electrónica (carga negativa) alrededor del núcleo es poco deformable ante la influencia de un campo eléctrico externo. Mientras que un ión blando posee una baja densidad de carga positiva alrededor del núcleo y es relativamente grande, de manera que la nube electrónica es fácilmente deformable ante la influencia de campos eléctricos externos.

Como regla general los ácidos duros reaccionan preferentemente con las bases duras a una mayor velocidad y los ácidos blandos reaccionan preferentemente con las bases blandas. Así mismo los enlaces formados entre ácidos y bases con el mismo carácter relativo de dureza son altamente estables y difíciles de romper, mientras que la interacción entre un ácido y una base con diferente carácter de dureza es poco estable, también hay casos excepcionales donde las propiedades de dureza o blandura no están claramente definidas, como ocurre con la mayoría de elementos de transición.

Parametrizar la dureza de los iones no ha sido fácil por lo que resulta más útil asociar la dureza de los iones con la polarizabilidad. Ésta se refiere a la tendencia que presenta la nube electrónica alrededor de un ión a ser distorsionada por un campo eléctrico externo causado por un dipolo u otro ión cercano. Un ión duro presenta alta densidad de carga positiva cerca del núcleo, por lo que la nube electrónica alrededor de él no es fácilmente deformable, es decir es poco polarizable. Por otro lado, un ión blando se caracteriza por tener baja densidad de carga positiva cerca del núcleo, por lo que una carga o campo eléctrico externo puede deformar o polarizar fácilmente la nube electrónica alrededor de él. Finalmente la tabla de *Railsback* permite identificar fácilmente grupos de elementos cuyo comportamiento es similar bajo diversas condiciones. Cabe subrayar que la dureza o blandura de un ión es equivalente a su polarizabilidad, y es función del radio iónico y del número de electrones que posee en la capa de valencia. Aquellos iones sin electrones en la capa de valencia son poco polarizables y, por lo tanto, de mayor dureza que aquellos de tamaño similar pero que cuentan con electrones en la capa de valencia <sup>[13]</sup>.

## **2.7 Técnicas de caracterización**

### **2.7.1 Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (ATR)**

Este método de análisis se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y al acoplamiento vibracional. Esta técnica tiene amplias aplicaciones en análisis cualitativo y cuantitativo. Usada especialmente en investigación y en la industria como una simple y confiable práctica para realizar mediciones y control de calidad. Al medir a una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en el carácter de un enlace particular, esto es útil para medir el grado de polimerización en la manufactura de polímeros.

La técnica se basa en la absorción de la radiación infrarroja por la muestra (por lo general en un rango de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) ocasionando que la molécula adquiera un momento dipolar desde su estado fundamental hasta un estado excitado produciéndose la vibración de un modo determinado.

El ATR es una técnica de muestreo utilizada en el infrarrojo, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito <sup>[14]</sup>.

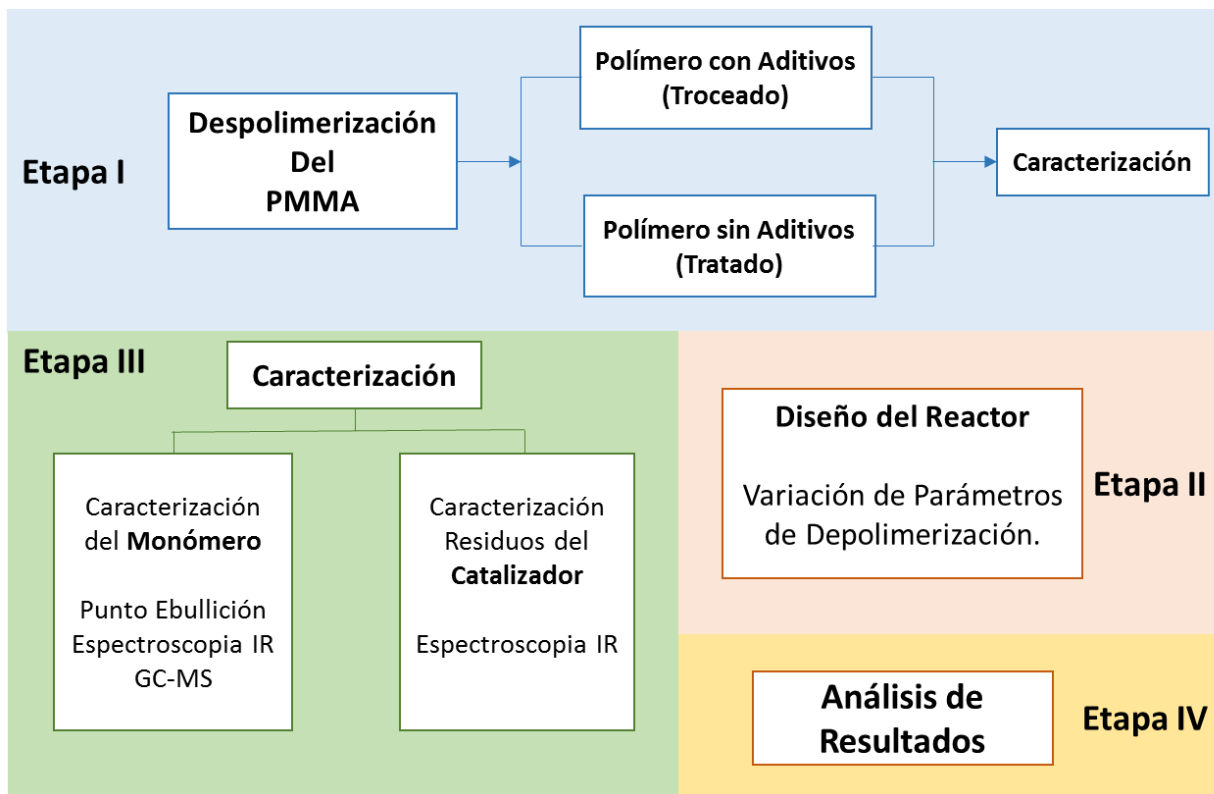
### **2.7.2 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas**

Algunos fabricantes de instrumentos ofrecen equipos de cromatografía de gases (CG) que pueden acoplarse directamente con distintos tipos de espectrómetros de masas de barrido rápido. La CG es la principal técnica analítica para la

separación de compuestos volátiles, por su rápido análisis, resolución, fácil operación y excelentes resultados cuantitativos. Desafortunadamente la CG no puede confirmar la identidad o estructura de cada pico. Los tiempos de retención son característicos de cada compuesto pero no son únicos. Tanto el sistema cromatográfico como el espectroscópico están calentados (200 – 300°C), ambos trabajan con compuestos en estado gaseoso y ambos requieren pequeños tamaños de muestra (micro o nanogramos). La cromatografía de gases y espectrometría de masas son muy compatibles. Las moléculas del analito deben ser primero ionizadas para ser atraídas (o repelidas) por un apropiado campo magnético o eléctrico. Existen numerosas técnicas de ionización, pero impacto electrónico (IE) es el más antiguo, común y simple. La fuente de ionización es calentada y bajo vacío la mayoría de las muestras son fácilmente vaporizadas e ionizadas <sup>[15]</sup>.

### **3 METODOLOGÍA**

Para la obtención y caracterización del monómero metil metacrilato se siguió el procedimiento descrito en la figura 4 desarrollado en el laboratorio de Química Industrial y de Polímeros, este procedimiento consta de 4 etapas, selección y tratamiento del polímero, diseño del reactor, elección de catalizadores y variación de parámetros, caracterización del monómero y catalizadores, respectivamente. Los reactivos usados fueron obtenidos de Merck, Aldrich, Analytical engineering laboratories y comerciales de suquin, enlistados en el anexo 1 (tabla 5).



**Figura 4.** Diagrama de metodología del proyecto de investigación.

### 3.1 Etapa I:

#### 3.1.1 Selección y tratamiento del polímero

La etapa I consistió en la preparación del polímero para su posterior proceso de degradación termocatalítica. Algunos retazos del PMMA de desecho obtenido de recortes sobrantes de la fábrica Acrílicos y Avisos de Bucaramanga tenían una película protectora de polietileno que fue retirada para garantizar que el único polímero de estudio fuera el PMMA. Posteriormente el material se dividió en dos grupos con el fin de comparar las ventajas y la viabilidad de emplear el PMMA con o sin tratamiento previo. El primer grupo consistió en disminuir el tamaño de la lámina en dimensiones de aproximadamente 2cmx1cm y en el segundo grupo se garantizó la eliminación de aditivos y colorantes realizando un tratamiento que

consistió en disolver el PMMA en tolueno <sup>[16-17]</sup> en una relación 1:1 con agitación constante durante tres días en una cama agitadora de referencia THYS 2 hasta obtener una solución homogénea; luego se empleó un agitador de cuchillas marca Heidolph modelo RZR-1 (60 Hz/87 W) a 1574 rpm donde en un recipiente de vidrio se encontraba el polímero y poco a poco por medio de un frasco lavador se fue añadiendo pequeñas fracciones de metanol, logrando así limpiar el polímero y separar el tolueno. Se dejó decantar y se extrajo la mezcla de metanol/tolueno/aditivos por filtración al vacío, el polímero obtenido se lavó dos veces más con metanol en un embudo de doble capa y luego se secó en una estufa a 70°C. El polímero tratado era un polvo fino libre de aditivos.

### **3.1.2 Caracterización del polímero**

Se caracterizaron los dos grupos de polímero, tanto el troceado mecánicamente como el libre de aditivos y colorantes, para garantizar que el tratamiento no afectó la estructura del polímero. La caracterización se llevó a cabo por medio de espectroscopia infrarroja usando un espectrofotómetro de infrarrojo marca Bruker-Tensor 27, con celda ATR Platimun A225/Q de cristal de diamante en el Laboratorio Instrumental de Análisis Químico.

## **3.2 Etapa II:**

### **3.2.1 Diseño del reactor**

El diseño del reactor se basó en la consulta de estudios de investigación desarrollados por *Kaminsky* <sup>[18,19]</sup>, *Sasaky* <sup>[20]</sup>, *López* <sup>[21]</sup> y en la modificación de un sistema anteriormente diseñado en el Laboratorio del Grupo de Investigación de Química Industrial y de Polímeros. El reactor diseñado viene de la necesidad de un sistema sencillo basado en una destilación simple, un reactor a escala de laboratorio con una capacidad de 15 gramos. Los tubos de reacción de acero

tienen un diámetro de 46,44 mm (2 pulgadas). El sistema no necesita de lechos fluidizados como los reportados donde deben ser calentados en rangos de temperatura de 600 y 900°C, ni de aires de fluidización, esto facilita el proceso y evita el uso de filtros intercambiadores por la turbulencia generada por los fluidos. El diseño consiste en un reactor de acero galvanizado en el cual en el interior del extremo izquierdo se encuentra un tubo de vidrio similar a un tubo de ensayo en el que se deposita el polimetilmetacrilato y en la parte externa superior se encuentra un manómetro y una válvula limitadora de presión. En el otro extremo derecho en el interior se encuentra otro tubo de vidrio en donde es recogido el monómero metil metacrilato por medio de un condensador de dedo frío. Una de las grandes ventajas de este diseño de reactor heterogéneo es la eliminación de una variable de flujo como es el gas de arrastre y el contar con un sistema que controla la presión presente en el interior haciendo el sistema seguro.

Para el calentamiento se empleó un baño de arena con regulador de voltaje y el tiempo de reacción se determinó previamente en ensayos de destilación a menor escala. Para probar inicialmente la eficiencia y rendimiento del reactor se calentaron 5 gramos del polímero postconsumo sin catalizadores y se logró la depolimerización a una temperatura de 370°C con un rendimiento del 85% con lo que se consideró un sistema seguro y viable.

### **3.3 Etapa III:**

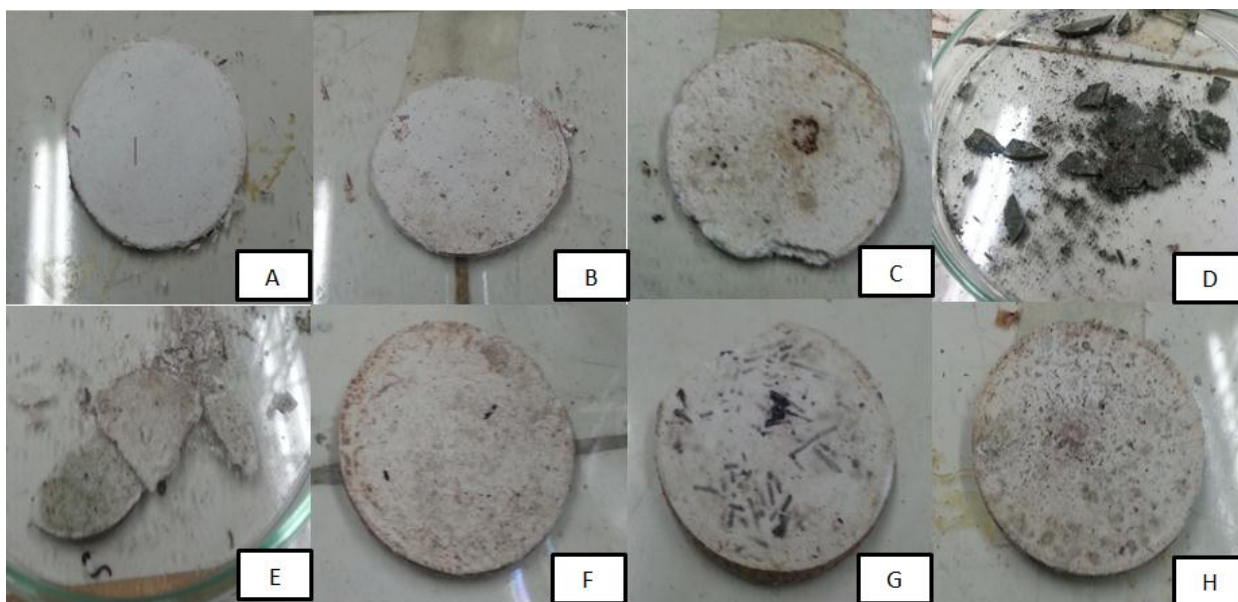
#### **3.3.1 Elección de catalizadores y variación de parámetros**

Los catalizadores fueron escogidos con base a estudios realizados previamente por *Roa* <sup>[16]</sup>, *Costache* <sup>[22]</sup>, *Wang* <sup>[23]</sup>, *Arshad* <sup>[24]</sup>, *Grause* <sup>[25]</sup>, *Montaung* <sup>[26]</sup>, en los cuales recomienda que los catalizadores deben tener un carácter ácido o anfótero. De acuerdo a esto se trabajó con los siguientes catalizadores: TiO<sub>2</sub>, ZnO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, polvo de vidrio, CaO, CuO, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y clinoptilolita. A la clinoptilolita empleada

se le realizó un tratamiento térmico a 200°C por una hora removiendo el agua presente en su estructura.

Inicialmente se trabajó una relación polímero/catalizador 1:1 y se varió hasta 10:1 hasta establecer una relación óptima de 3:1 después de varios ensayos y comparar rendimientos en el polímero tratado.

El polímero troceado se colocó en el reactor junto a la cantidad correspondiente de catalizador mientras que el polímero tratado se maceró junto al catalizador haciéndose una pastilla en una prensa marca Carver Laboratory press modelo C a una presión de 2,1 toneladas métricas (figura 5). Los catalizadores líquidos simplemente se agitaron junto al polímero dentro del reactor.



**Figura 5.** Pastillas polímero/catalizador 3:1:  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{ZnO}$  (B),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (C),  $\text{NiO}$  (D), polvo de vidrio (E),  $\text{CaO}$  (F),  $\text{CuO}$  (G) y clinoptilolita (H).

### **3.3.2 Depolimerización del PMMA**

Se establecieron dos temperaturas a analizar; la temperatura de recuperación (temperatura a la cual el residuo pasa de estado líquido a gaseoso) y temperatura del gas caliente antes de llegar al condensador. Estas temperaturas fueron medidas por medio de un termómetro marca FLUKE 54 II B (60 Hz dual in put) con dos sondas, una de inmersión marca FLUKE (80PK-22) y una de gases marca FLUKE (80PK-26), por medio de una interfaz de infrarrojo FLUKE (USB-RS232) y el software FLUKE view forms versión 3,6, se obtuvieron graficas de temperatura versus tiempo para el polímero tratado sin aditivos y para el troceado mecánicamente ambos con los respectivos catalizadores.

### **3.3.3 Caracterización del monómero y determinación del mejor catalizador**

El monómero obtenido se analizó por medio de espectroscopia infrarroja para cada catalizador y se determinó cuál fue el catalizador que permitió obtener el monómero con un mejor rendimiento y pureza, en un menor tiempo y menor rango de temperatura. El monómero obtenido de la depolimerización con la menor temperatura y con el mejor rendimiento se le tomó el punto de ebullición y se caracterizó por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

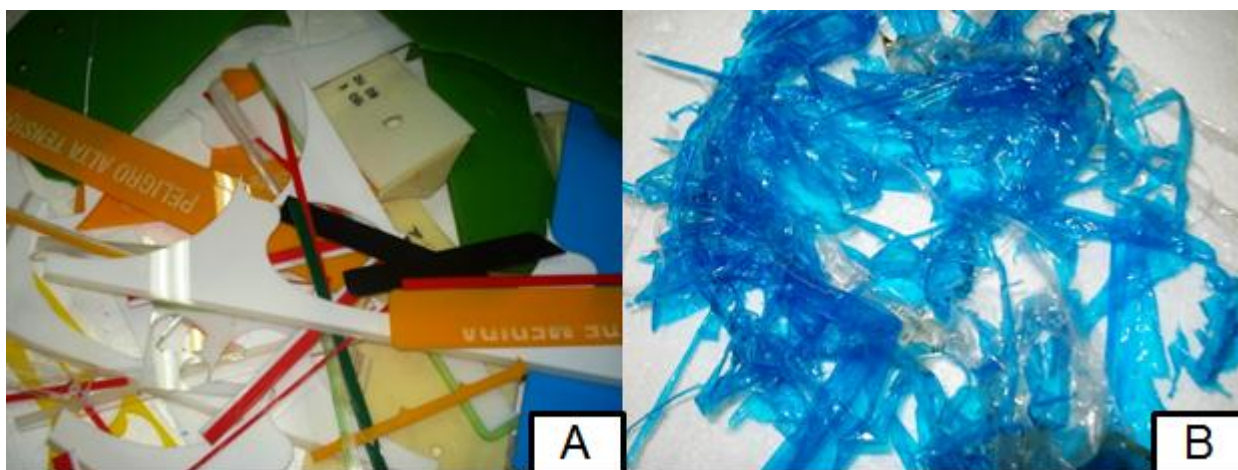
### **3.3.4 Análisis de residuos de catalizador en el reactor.**

Luego de realizada la depolimerización se analizó por espectroscopia infrarroja el residuo en el tubo de vidrio determinando si se puede prolongar la vida de los catalizadores.

## 4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1 Selección y tratamiento del polímero

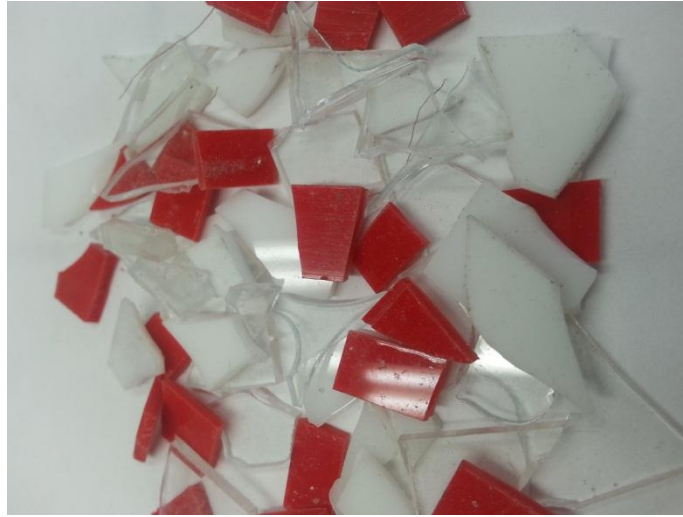
El polimetilmetacrilato postconsumo obtenido de la empresa Acrílicos y Avisos de Bucaramanga empleado en este proyecto de investigación se muestra en la figura 6A, al igual que el residuo de polietileno retirado de algunos recortes que contenían este material en la figura 6B.



**Figura 6.** (A) Retazos de polimetilmetacrilato, (B) películas de polietileno retirado de algunos retazos del polímero.

#### 4.1.1 Grupo 1: Polímero troceado mecánicamente.

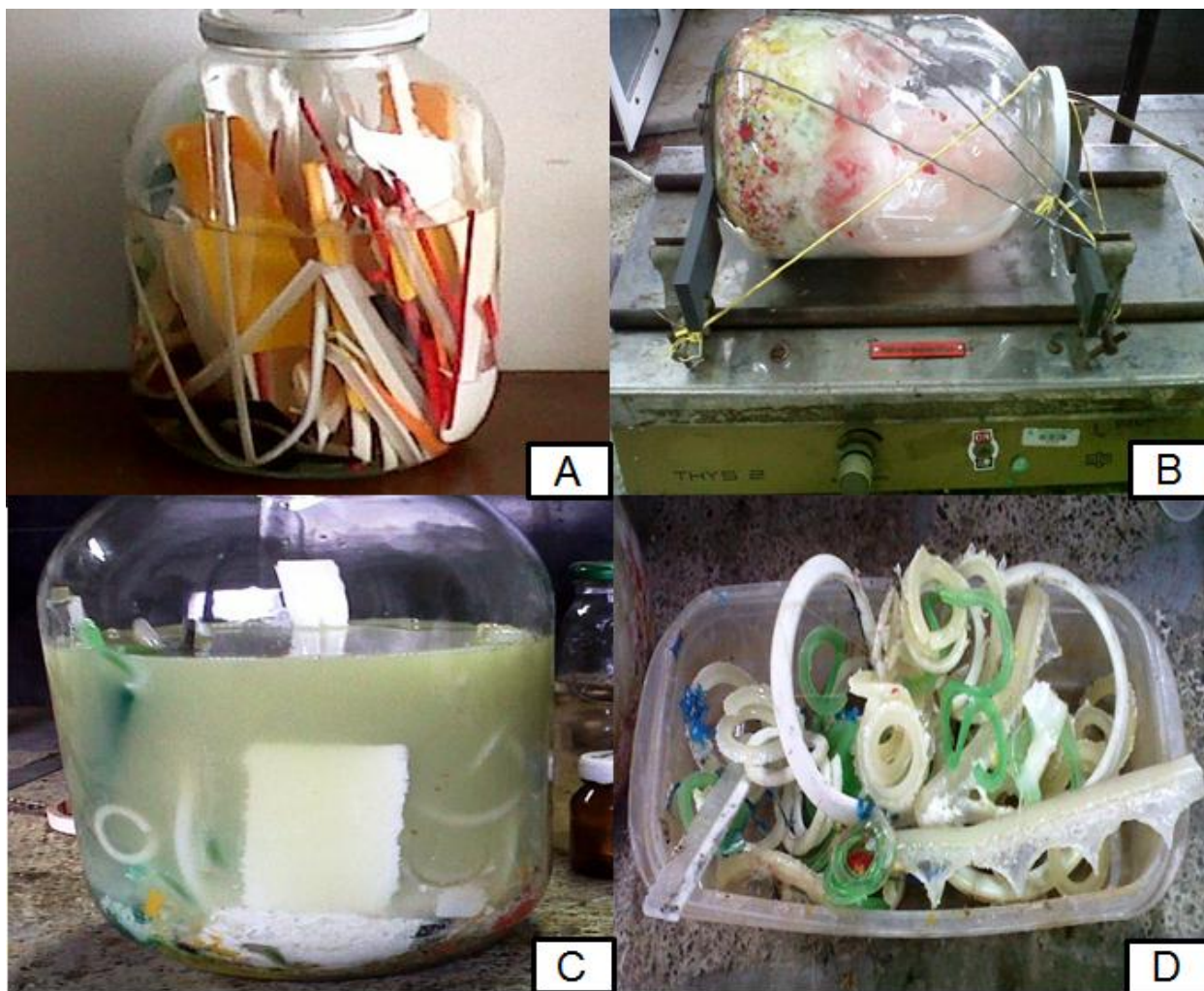
El polimetilmetacrilato postconsumo fue troceado sin hacerle ningún tratamiento previo como se muestra en la figura 7 de dimensiones de 2x1cm.



**Figura 7.** Retazos de polimetilmetacrilato troceado mecánicamente.

#### **4.1.2 Grupo 2: Polímero tratado sin aditivos.**

El polimetilmetacrilato es soluble en diferentes solventes orgánicos como cloroformo, acetona, xileno, tolueno, entre otros, con base en la literatura se eligió el tolueno como solvente (figura 8A). La figura 8C muestra la solución formada de color claro en donde el solvente cumple la función de disolver el polímero. En el fondo del recipiente se observan los precipitados correspondientes a los protectores de bordes que están hechos de polipropileno (figura 8D), evidenciando la separación efectiva del PMMA de los demás polímeros presentes en el PMMA postconsumo.



**Figura 8.** (A) Polimetilmetacrilato en tolueno, (B) polímero en agitación, (C) solución y precipitados de residuos y (D) polipropileno, residuo retirado del polímero.

La solución obtenida se agitó en un molino de cuchillas por 3 minutos a 1093 rpm (Figura 9), seguidamente se añadió metanol, luego de varias adiciones se dejó decantar y se retiraron los solventes por filtración al vacío. La relación de solución y metanol para lavar fue de 2:1.

La separación del solvente tolueno con el PMMA se garantiza ya que esta es una interacción liofílica y al añadir el metanol a la solución polímero-tolueno, la

interacción entre el metanol y el tolueno llamada fuerza de London predomina con respecto a la interacción liofílica, es por esto que se garantiza que el polímero libre de aditivos y colorantes precipita de manera efectiva.



**Figura 9.** Agitación, lavado con metanol, decantación y extracción del Polimetilmetacrilato.

El polímero se lavó nuevamente con dos porciones de metanol de 20 mL al vacío por medio de un embudo de doble capa y una bomba de vacío, luego se retiró el polímero tratado del papel filtro franja azul.



**Figura 10.** Lavado con metanol en un embudo de doble capa por filtración al vacío.

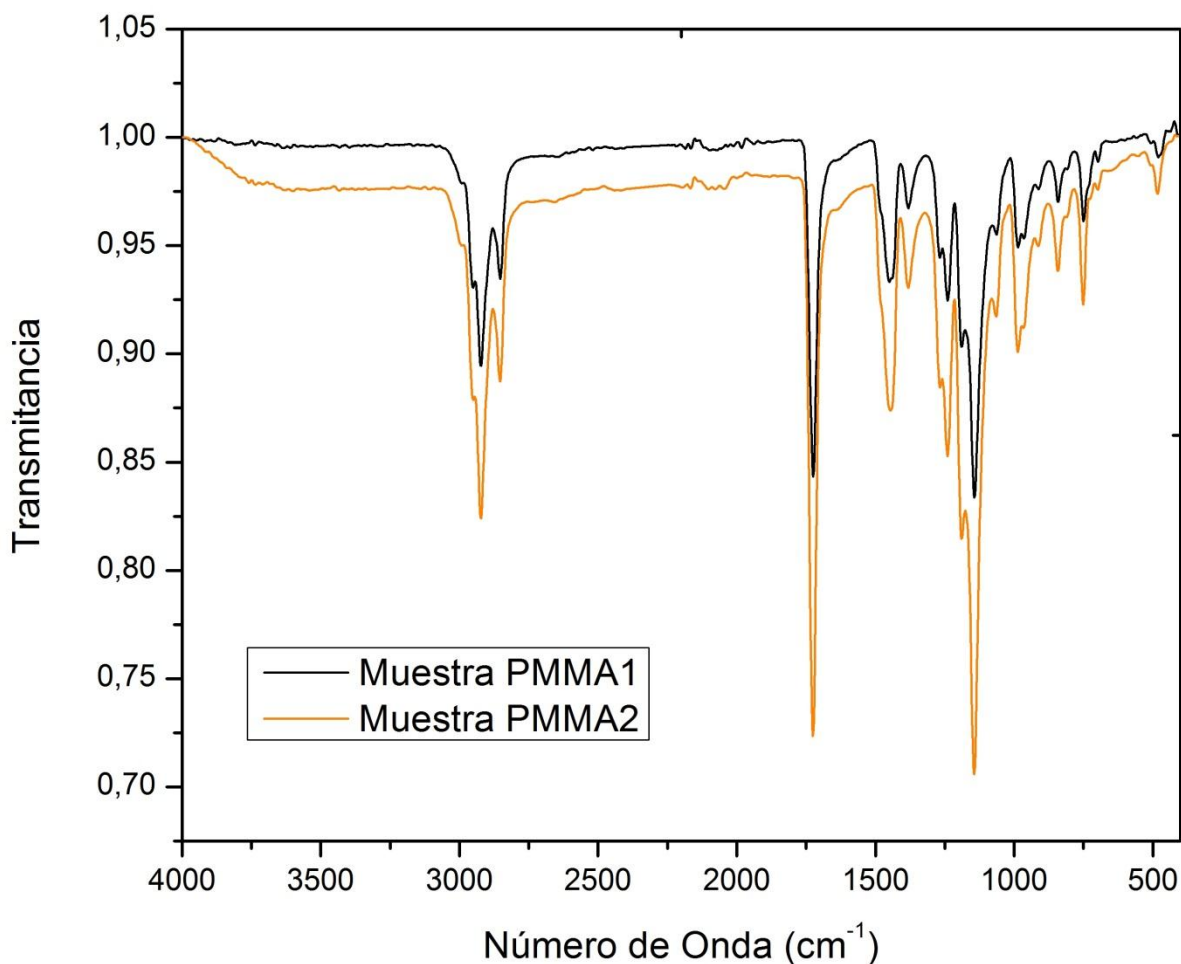
Después del lavado del polímero se secó en una estufa por 40 minutos a 70°C (figura 11), garantizando la eliminación de residuos de metanol.



**Figura 11.** Polimetilmetacrilato postconsumo. De izquierda a derecha: polímero antes de secar en la estufa y polímero luego de secado.

#### **4.1.3 Caracterización del polímero**

Para medir los espectros infrarrojo se pasó el PMMA por un molino de cuchillas Wiley Mill Standard modelo 0.3, se maceraron las muestras y se tomó como background el aire del ambiente, finalmente se realizó un barrido espectral en el intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros obtenidos del grupo 1 y 2 fueron llamados PMMA1 y PMMA2, respectivamente, y se muestran en la figura 12.



**Figura 12.** Comparación de espectros infrarrojo de las muestras PMMA1 y PMMA2.

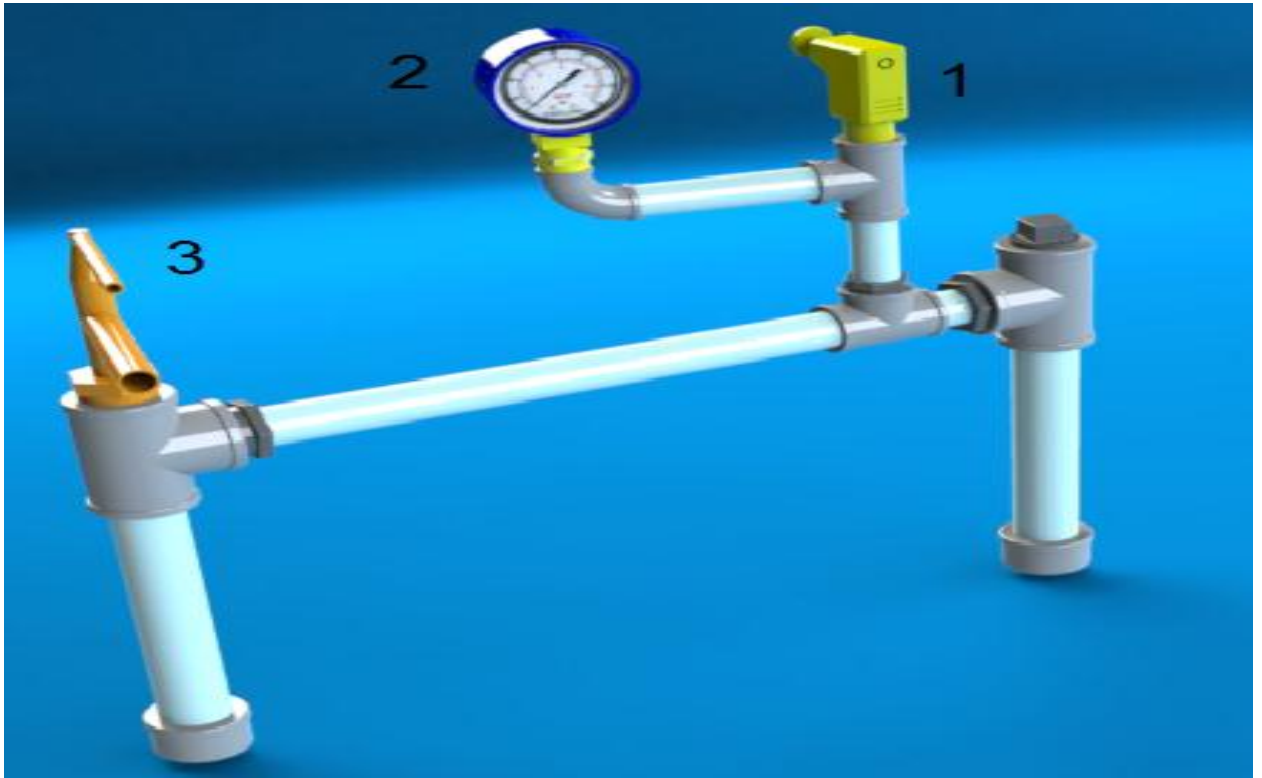
Los espectros de infrarrojo de los grupos 1 y 2 presentan las bandas características de los grupos funcionales del PMMA y refleja una similitud con los reportados en la literatura <sup>[27-31]</sup>.

En la figura 12 se observan dos bandas a 2922,83 y 2853,54  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de tensión asimétrica del enlace  $\text{CH}_3$  y tensión asimétrica del enlace  $\text{CH}_2$ , respectivamente. A 1725,95  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda que hace referencia a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}=\text{O}$  del éster. Las

bandas a 1446,21 y 1382,01  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas a la vibración de flexión asimétrica y simétrica del grupo  $\text{CH}_3$ . A 1240,16 y 1144,55  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas características de las vibraciones de tensión del enlace C-O-C. La banda en 986,88  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a una vibración de tensión del enlace C-C y las bandas en 842,24 y 751,11  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de flexión del C-H. Por tanto al comparar los espectros PMMA1 y PMMA2 se observa que el pretratamiento realizado al polímero del grupo 2 con solventes no modificó su estructura y corresponde al polimetilmetacrilato <sup>[32,33]</sup>.

#### **4.2 Diseño del reactor**

El reactor diseñado para la depolimerización se considera un sistema seguro al usar una válvula limitadora de presión que permitió registrar los cambios de presión presentados en el interior del sistema y actuar en caso de observar elevaciones bruscas en la presión. El proceso de depolimerización del PMMA sin catalizadores en el reactor mostró una disminución en el costo energético evidenciada por una disminución en la temperatura de 600°C a 370°C en el ensayo inicial como prueba del reactor. Además, el diseño del reactor permitió obtener un alto rendimiento de la reacción evidenciada por los altos porcentajes de recuperación del monómero, esto se debe a la efectividad en el sistema de refrigeración empleado. El diseño se observa en la figura 13.



**Figura 13.** Reactor realizado para la depolimerización del PMMA diseñado en el software solidworks 2010: (1) válvula limitadora de presión, (2) manómetro y (3) condensador de dedo frío.

### 4.3 Elección de catalizadores y variación de parámetros

Los catalizadores empleados se clasificaron en óxidos duros como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , polvo de vidrio, clinoptilolita,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y óxidos intermedios como  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ , y  $\text{CuO}$  [34].

La elección de la relación polímero/catalizador se realizó con base al rendimiento de tres de los catalizadores empleados:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  teniendo en cuenta que dos de ellos son sólidos y uno líquido.

**Tabla 1.** Rendimientos obtenidos en la depolimerización de polimetilmetacrilato postconsumo en variación de relación polímero/ catalizador con tres catalizadores.

Polímero/Catalizador	TiO <sub>2</sub>	CaO	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>1:1</b>	90 %	54%	72%
<b>3:1</b>	88 %	54%	72%
<b>6:1</b>	76 %	44%	70%
<b>8:1</b>	70 %	50%	70%
<b>10:1</b>	74 %	68%	70%

De acuerdo a los rendimientos encontrados experimentalmente consignados en la tabla 1 se observó que la mejor relación polímero/catalizador fue 3:1. En esta selección se observó que el óxido de calcio presentó rendimientos bajos, muy por debajo de los reportados para el polímero sin catalizadores <sup>[18]</sup>. Para el óxido de titanio se observa mejores rendimientos en la relación 1:1 condición no viable económicamente al ser necesario emplear igual cantidad de catalizador que de polímero, mientras que para el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y CaO se presentó igual rendimiento en la relación 1:1 y 3:1, lo que permite concluir que se puede trabajar en una relación 3:1 haciendo un mejor aprovechamiento del polímero postconsumo que es lo que finalmente se busca en este trabajo de investigación.

El análisis de los rendimientos obtenidos para los tres catalizadores estudiados permitió corroborar que los óxidos actúan como catalizadores y no como intermediadores en la reacción ya que al variar la relación polímero/catalizador se registraron cambios en el porcentaje de recuperación pero muy por encima de los que se hubieran presentado si los óxidos actuaran como intermediadores o estabilizadores, además, la disminución en la temperatura al realizar la depolimerización empleando estos óxidos permitió inferir que hubo una disminución en la energía de activación, efecto principal de los catalizadores.

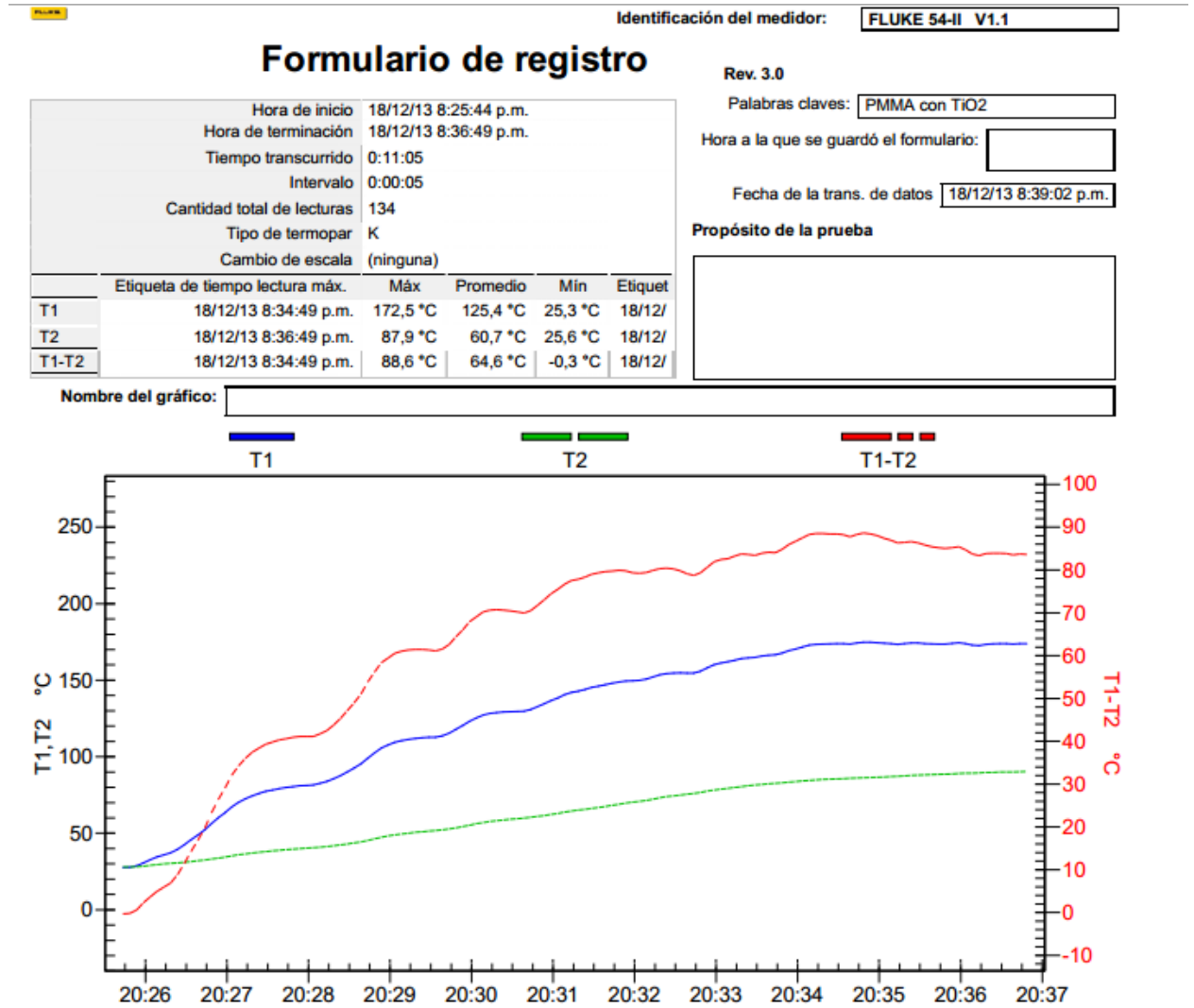
#### **4.4 Depolimerización del PMMA**

Luego de agregar el polímero y el catalizador al reactor, se inició el calentamiento en el baño de arena y se tomaron los datos de temperatura cada 5 segundos por medio del termómetro, después de que se dejó de observar la aparición de gotas del destilado (monómero) se enviaron los datos al computador por medio de una interfaz de infrarrojo. Se obtuvieron nueve gráficos de temperatura versus tiempo para el polímero troceado con los nueve catalizadores (grupo 1) en una relación 3:1 y un gráfico temperatura versus tiempo del PMMA troceado sin catalizadores (Anexo 2). Los datos obtenidos fueron reportados en la tabla 2, también se obtuvieron nueve gráficos de temperatura versus tiempo para las pastillas de polímero tratado con los nueve catalizadores (grupo 2) en una relación 3:1 y un gráfico de temperatura versus tiempo del polímero tratado sin catalizadores (Anexo 3). Los datos obtenidos fueron reportados en la tabla 3.

Las figuras 14 y 15 corresponden a las curvas de temperatura versus tiempo para el polímero troceado mecánicamente y para el polímero tratado respectivamente, ambas con el óxido de titanio ya que fue el que presentó el mejor comportamiento.

En los gráficos se observan dos variables, temperatura y tiempo, a su vez al emplear dos termocuplas, se obtuvieron datos de temperatura de recuperación (curva de color azul [T1]) y temperatura del gas (curva de color verde [T2]), el software automáticamente arroja una curva de diferencia de temperaturas registradas por T1 y T2 (curva de color rojo T1-T2).

#### 4.4.1 Curva de temperatura del PMMA troceado y TiO<sub>2</sub>.



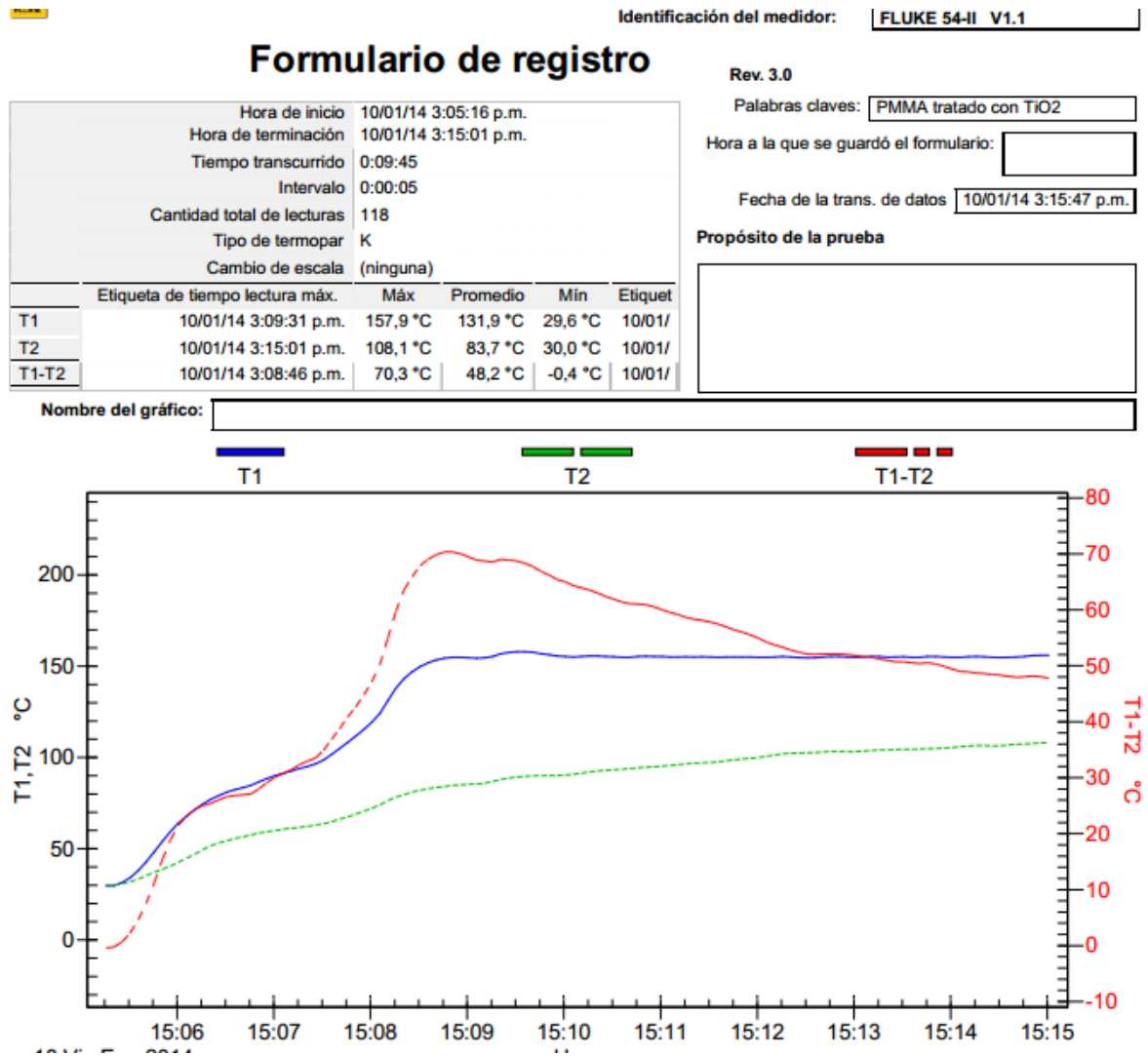
**Figura 14.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y el TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 2.** Temperaturas y tiempos reportados para el PMMA con catalizadores.

Polímero/catalizador	Temp máx T1 [°C]	Temp máx T2 [°C]	Tiempo [min]	% Rendimiento
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	157,9	108,9	13,10	70
<b>TiO<sub>2</sub></b>	172,5	87,9	11,05	84
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	199,1	125,8	13,50	80
<b>CaO</b>	208,5	123,7	16,05	50
<b>NiO</b>	219,7	110,8	9,35	68
<b>Clinoptilolita</b>	259,6	93,5	8,15	60
<b>CuO</b>	267,1	179,6	11,05	65
<b>Polvo de vidrio</b>	269,8	149,2	16,35	76
<b>ZnO</b>	272,4	170,0	9,10	60

En las graficas obtenidas se observa un incremento de temperatura al transcurrir el tiempo, este aumento se da mientras el líquido incrementa su temperatura hasta alcanzar la transición de fase líquido-gas, en donde la temperatura permanece constante, a esta se le conoce como temperatura de recuperación. En el proceso donde el PMMA fue troceado (grupo 1) se presentaron temperaturas de recuperación más elevadas que las registradas cuando el polímero fue tratado (grupo 2), la disminución de la temperatura probablemente se debe a que el material se encontraba en partículas muy pequeñas mejorando el contacto del polímero con el catalizador de forma homogénea. El rendimiento de la depolimerización con el polímero tratado mecánicamente se calculó teniendo en cuenta que las formulaciones de las láminas de acrílico emplean un 5% en aditivos. La mayoría de los aditivos se quedan en el reactor como residuo de la depolimerización y se degradan generando gases.

#### 4.4.2 Curva de temperatura del PMMA del polímero tratado y TiO<sub>2</sub>.



**Figura 15.** Curvas de temperatura de de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y TiO<sub>2</sub>.

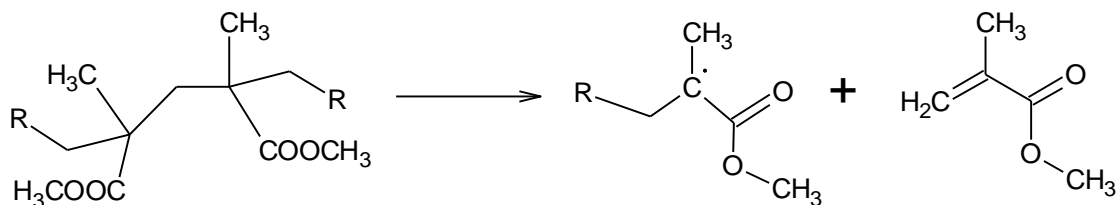
**Tabla 3.** Temperaturas, tiempo y rendimiento reportados para las pastillas de PMMA con catalizadores.

Polímero/catalizador	Temp máx T1 [°C]	Temp máx T2 [°C]	Tiempo [min]	% Rendimiento
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	146,2	95,5	13,55	72
<b>TiO<sub>2</sub></b>	157,9	108,1	9,45	88
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	166,5	95,8	8,15	80
<b>CaO</b>	190,1	76,8	13,35	56
<b>CuO</b>	190,6	68,7	9,05	68
<b>NiO</b>	210,13	75,4	7,50	60
<b>Polvo de vidrio</b>	214,4	79,0	14,20	76
<b>ZnO</b>	220,2	110,5	9,10	80
<b>Clinoptilolita</b>	231,5	136,3	8,40	80

En las tablas de temperatura y tiempo reportados por los grupos 1 y 2 se observó que el catalizador empleado junto con el polímero que reporta menor temperatura es el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, seguido del TiO<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La comparación entre los grupos de estudio 1 y 2 mostró que una disminución de partícula que conduce a un aumento de la superficie de contacto mejora los tiempos de reacción con una disminución de 5 minutos del grupo 2 respecto al grupo 1. Además, se observó una disminución de la temperatura para la degradación termocatalítica del grupo 2 respecto al grupo 1. Por tanto el tratamiento químico disminuye los costos energéticos en el proceso de depolimerización.

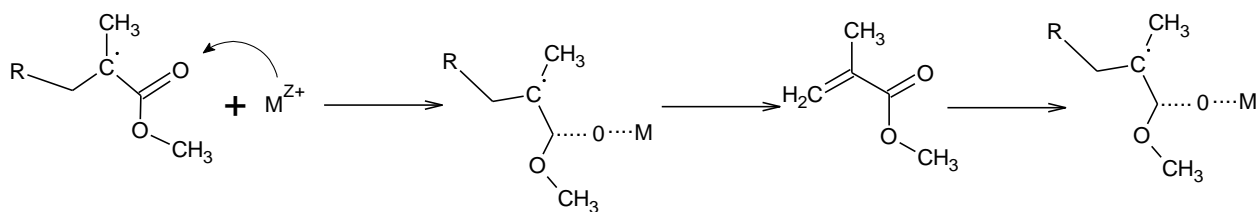
No es apreciable observar una tendencia según el carácter ácido o básico de los catalizadores en el proceso de depolimerización realizado, esto se debe probablemente a varios factores, el primero es el trabajar en una atmosfera de aire ya que el CO<sub>2</sub> actúa como dopante de los catalizadores variando la actividad original de los mismos <sup>[35]</sup>. El segundo factor fue centrado principalmente en la

clinoptilolita y su tratamiento previo, una deshidratación a 200°C por una hora que no fue suficiente para deshidratar la zeolita y lograr una mejor interacción del polímero con el catalizador este procedimiento se debe realizar en un rango de 350-400°C en aproximadamente 4 horas <sup>[36]</sup>. Finalmente para establecer una relación más precisa del carácter ácido o básico de los catalizadores estudiados se debe evaluar el tamaño de partícula y área superficial para así determinar una mejor actividad de los catalizadores con el PMMA. La reacción de depolimerización con los diferentes catalizadores se explica en los siguientes esquemas.



**Esquema 4.** Formación inicial de radicales por calentamiento.

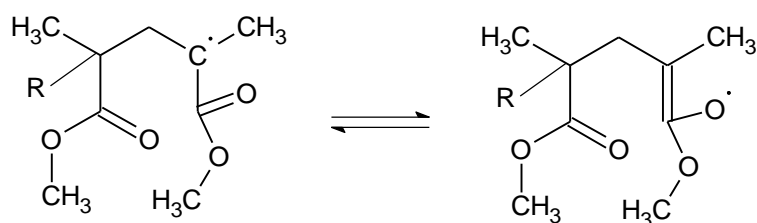
Se tiene el conocimiento de que una degradación térmica simple del PMMA comienza con la formación de radicales. Cuando el PMMA se calienta, las cadenas del polímero se someten a una escisión inicialmente al azar produciendo radicales libres como se muestran en el esquema 4 <sup>[37]</sup>.



**Esquema 5.** Depolimerización del PMMA con los catalizadores clasificados como cationes duros o tipo A.

De acuerdo con la teoría ácido-base blando-duro, un carbonilo es una base dura mientras que los cationes  $Ti^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $B^{+3}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Si^{+4}$  se clasifican como ácidos duros y los cationes  $Ni^{+2}$  y  $Cu^{+2}$  como intermediarios. El principio de esta teoría es combinar bases duras con ácidos duros y no con ácidos blandos. Por lo tanto, es más difícil para el  $Ni^{+2}$  y  $Cu^{+2}$  coordinar con el oxígeno carbonilo, que para los demás cationes duros, lo que puede explicar porque los cationes duros muestran una fuerte capacidad catalítica y una interacción más estable. Los cationes blandos o tipo B comúnmente se coordinan con el carbono de compuestos orgánicos.

La coordinación no sólo debilitará el efecto de conjugación del grupo éster, sino que también inhiben la transferencia de electrones dentro de los radicales que promueven la ruptura de la cadena principal y acelerar la degradación térmica, por medio de una ruptura homolítica. La estructura resonante que se inhibe se muestra en el esquema 5 <sup>[37]</sup>.



**Esquema 6.** Estructura resonante.

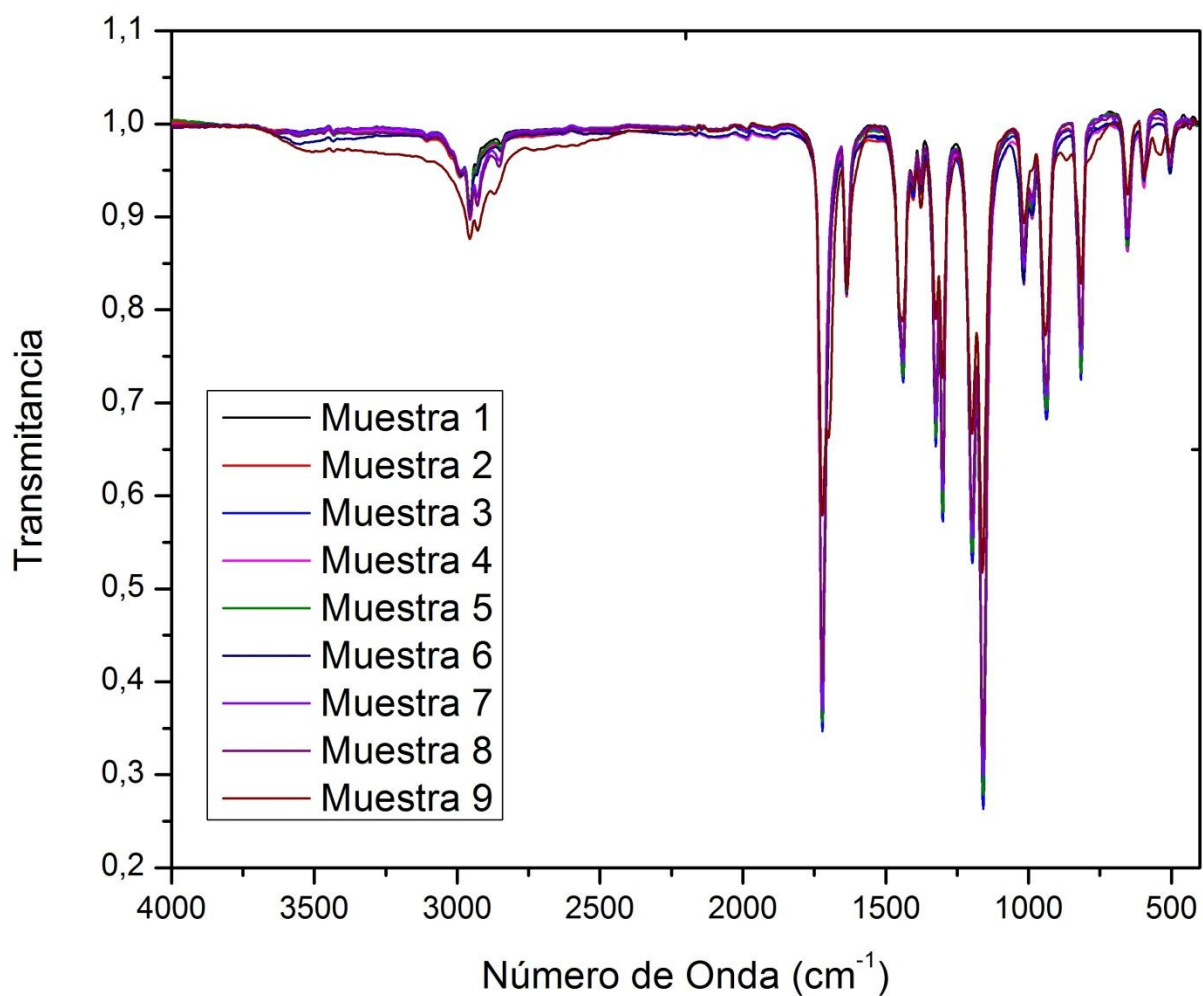
#### **4.4.3 Caracterización del monómero metil metacrilato.**

El producto de la depolimerización del polimetilmetacrilato se caracterizó mediante el uso de espectroscopia infrarroja y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

##### **4.4.3.1 Espectroscopia infrarroja**

#### **Grupo 1: Polímero troceado mecánicamente.**

El producto de la depolimerización del grupo 1 se analizó por espectroscopia infrarroja (figura 16) donde se comparan los espectros obtenidos del monómero recuperado con los diferentes catalizadores.



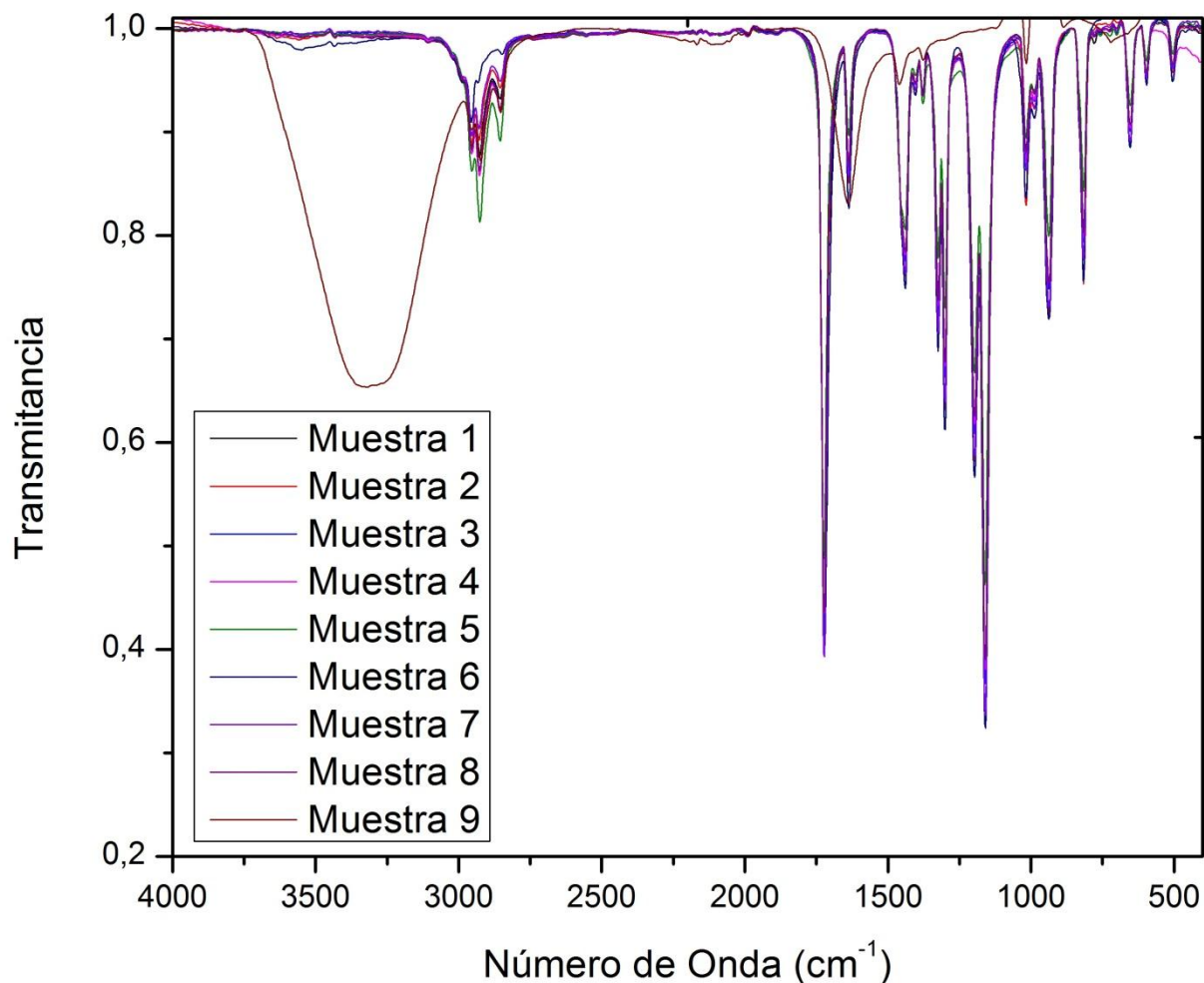
**Figura 16.** Comparación de espectros infrarrojo del monómero obtenido del polímero troceado, Muestra 1:  $\text{TiO}_2$ , muestra 2:  $\text{ZnO}$ , muestra 3:  $\text{B}_2\text{O}_3$ , muestra 4:  $\text{NiO}$ , muestra 5: polvo de vidrio, muestra 6:  $\text{CaO}$ , muestra 7:  $\text{CuO}$ , muestra 8: clinoptilolita y muestra 9:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

En la figura 16 se observa levemente en la región entre  $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$  las vibraciones de tensión del grupo  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  aunque sólo se reporta a  $2955,57\text{ cm}^{-1}$  la vibración asimétrica del  $\text{CH}_3$ . A  $1721,94$  se evidencia la vibración de tensión del enlace  $\text{C}=\text{O}$  del éster y a  $1637,04\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda referente al enlace  $\text{C}=\text{C}$  que confirma la formación del monómero. La banda a  $1439,29\text{ cm}^{-1}$  se debe

a la vibración de flexión asimétrica del grupo  $\text{CH}_3$ . La banda a  $1324,64 \text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración de flexión simétrica del grupo  $\text{CH}_3$  y presenta mayor intensidad ya que este grupo está unido a un carbono. En  $1300,54 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda de tensión asimétrica del enlace C-O-C, mientras que a  $1197,04$  y  $1158,86 \text{ cm}^{-1}$  aparecen dos vibraciones de tensión asimétricas acopladas correspondientes a C-C(=O)-O. La vibración de tensión del enlace C-C se aprecia en  $937,17 \text{ cm}^{-1}$  y las bandas en  $816,40$  y  $654,05 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de flexión del C-H. Los espectros de monómero obtenido coinciden con los reportados en la literatura <sup>[38-40]</sup>. Estos resultados muestran que el producto obtenido corresponden al monómero metil metacrilato, de manera que este proceso es viable para la depolimerización del PMMA postconsumo.

### **Grupo 2: Polímero tratado sin aditivos.**

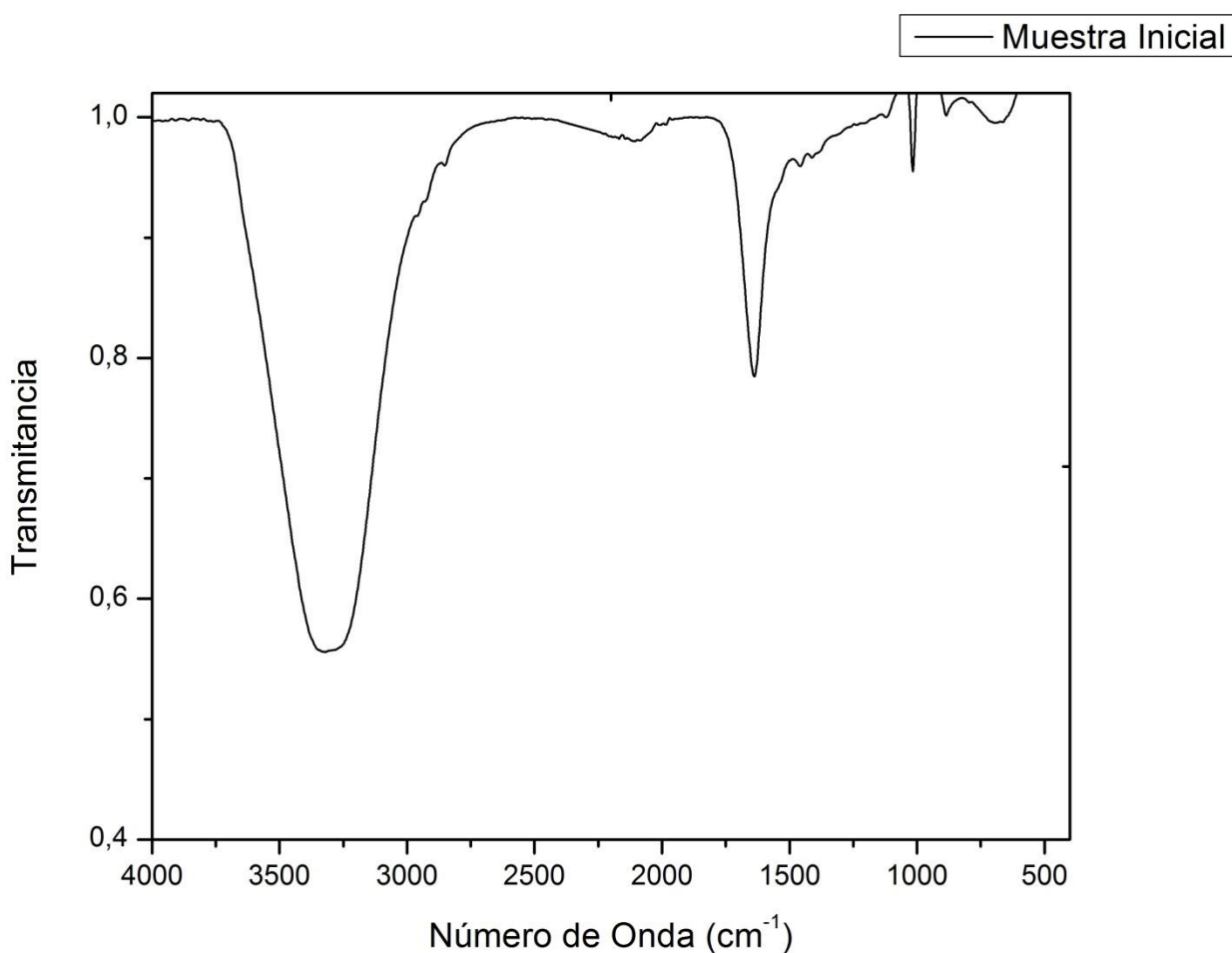
El producto de la depolimerización del grupo 2 se analizó por espectroscopia infrarroja (figura 17) donde se comparan los espectros obtenidos del monómero recuperado con los diferentes catalizadores.



**Figura 17.** Comparación de espectros infrarrojo del monómero obtenido del polímero tratado Muestra 1:  $\text{TiO}_2$ , muestra 2:  $\text{ZnO}$ , muestra 3:  $\text{B}_2\text{O}_3$ , muestra 4:  $\text{NiO}$ , muestra 5: polvo de vidrio, muestra 6:  $\text{CaO}$ , muestra 7:  $\text{CuO}$ , muestra 8: clinoptilolita y muestra 9:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Las bandas observadas en la figura 17 son las mismas descritas anteriormente en la figura 16. La tensión asimétrica del  $\text{CH}_3$  en el rango de  $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$  se hace más intensa en compuestos que contienen silicio y se evidencia en las muestras que contiene como catalizador polvo de vidrio y clinoptilolita <sup>[31,41]</sup>. El emplear

estos catalizadores y el pretratamiento realizado al PMMA no modifica la estructura del monómero. El espectro del monómero obtenido empleando como catalizador el ácido fosfórico presenta una banda característica del enlace OH esto se debe probablemente a que el porcentaje en el que se encuentra el ácido fosfórico es del 85% y el otro porcentaje es H<sub>2</sub>O. Al principio de esta reacción las primeras gotas obtenidas de la depolimerización eran de agua, a esta muestra se le tomó un espectro infrarrojo (figura 18) donde se observaron las bandas caracterizadas del H<sub>2</sub>O.



**Figura 18.** Espectro infrarrojo del líquido inicial de la depolimerización del PMMA con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Para confirmar la presencia del monómero se realizó una prueba física como es la determinación del punto de ebullición para el MMA y de tipo instrumental como es la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para el monómero obtenido de la depolimerización empleando como catalizador  $\text{TiO}_2$ .

El punto de ebullición del monómero obtenido empleando el catalizador  $\text{TiO}_2$  fue de  $95^\circ\text{C}$  a una presión atmosférica de 680 mmHg que es la registrada en Bucaramanga, realizando el ajuste para una presión de 760 mmHg de acuerdo con la ecuación de Sydney Young <sup>[42]</sup> la temperatura equivale a  $98^\circ\text{C}$ :

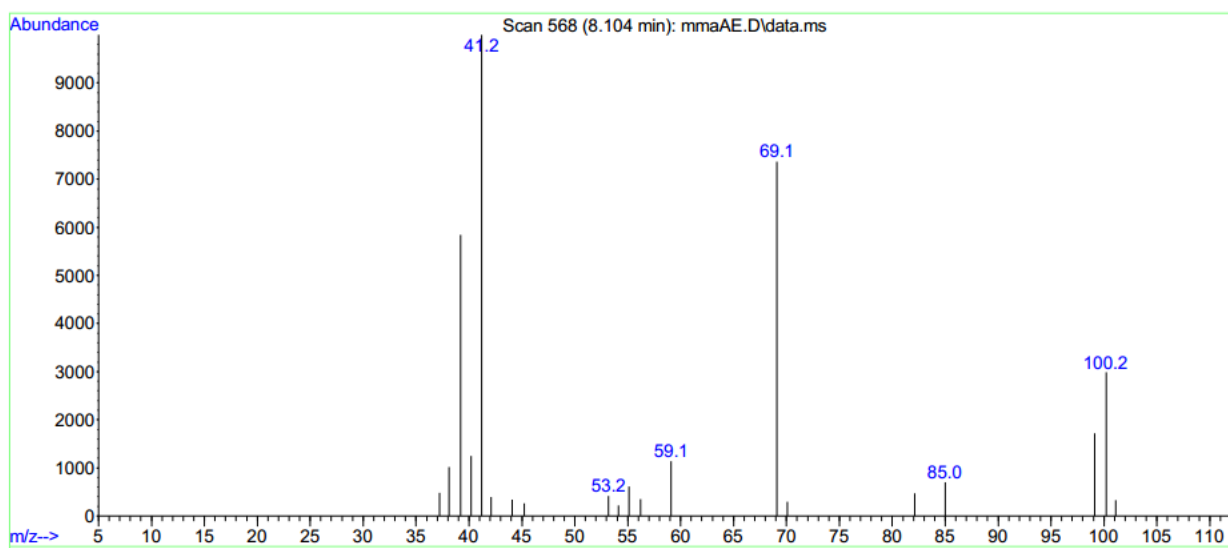
$$\Delta T = K(760 - P)(273 + T_0)$$

$$\Delta T = 0,0001(760 - 680)(273 + 95)$$

$$\Delta T = 2,944$$

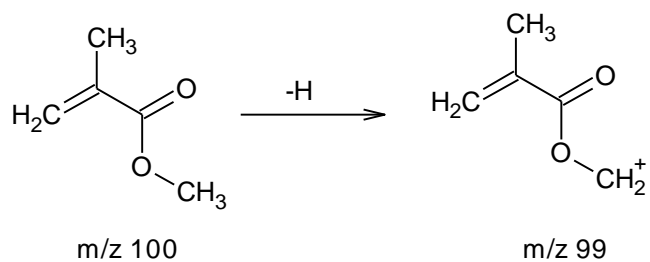
El monómero presenta un punto de ebullición de  $98 \pm 2,944^\circ\text{C}$ , el cual es similar al reportado por la literatura ( $100,3 \pm 0,0^\circ\text{C}$ , 760 torr) <sup>[30]</sup> para el metil metacrilato.

El monómero de igual manera fue analizado por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, el espectro (figura 19) presenta las señales de fragmentación.

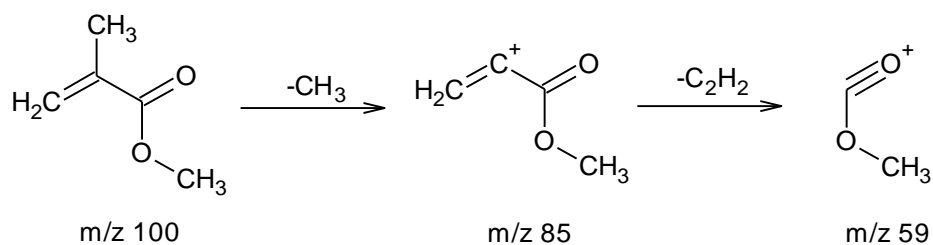


**Figura 19.** Espectro de masas del MMA. Columna DB-5MS (60 m). Split 1:30, detector de masas cuadrípulo, m/z 30-300.

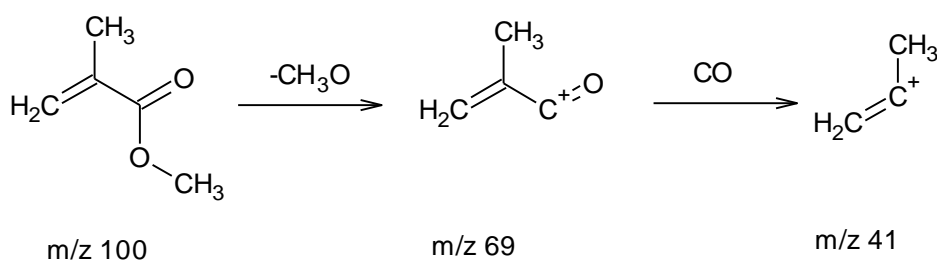
Se analizaron los fragmentos relación masa/carga y sus posibles rutas de fragmentación para cada señal. El ion molecular se observó en m/z 100.



**Esquema 4.** Ruta de fragmentación de la señal de relación m/z 99.



**Esquema 5.** Ruta de fragmentación de las señales de relación m/z 85 y 59.



**Esquema 6.** Ruta de fragmentación de las señales de relación m/z 69 y 41.

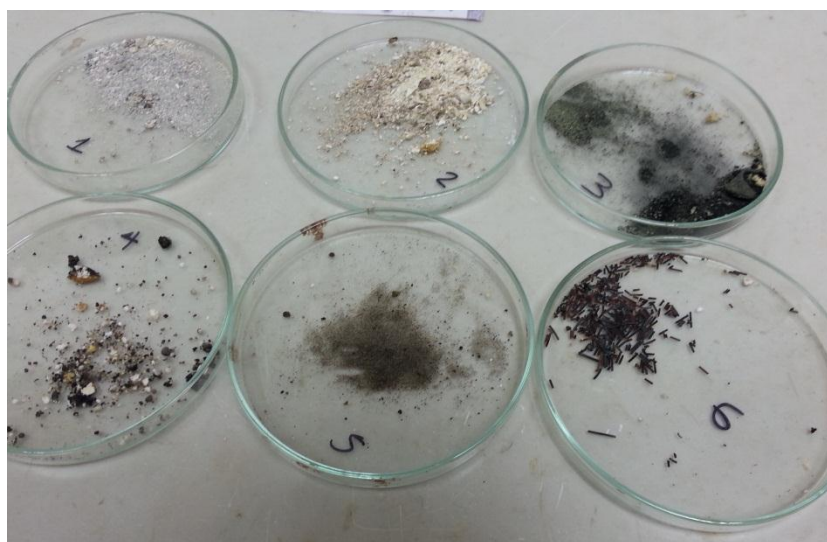
La caracterización del producto obtenido en la polimerización empleando el  $\text{TiO}_2$  evidencia la presencia del metil metacrilato de manera que es un proceso viable para la depolimerización del PMMA. En el anexo 4 (figura 51) se observa el cromatograma y el espectro de masas realizado por Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas Medicinales Tropicales, (CENIVAM).

#### 4.5 Análisis de residuos de catalizador en el reactor.

Luego de terminada la depolimerización lo que se encontraba en el tubo de vidrio donde se depositó inicialmente el PMMA y el catalizador se colocó en un vidrio reloj y se analizó posteriormente.



**Figura 20.** Residuo terminada la depolimerización del PMMA troceado:  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{ZnO}$  (B),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (C),  $\text{NiO}$  (D), polvo de vidrio (E),  $\text{CaO}$  (F),  $\text{CuO}$  (G) y clinoptilolita (H).

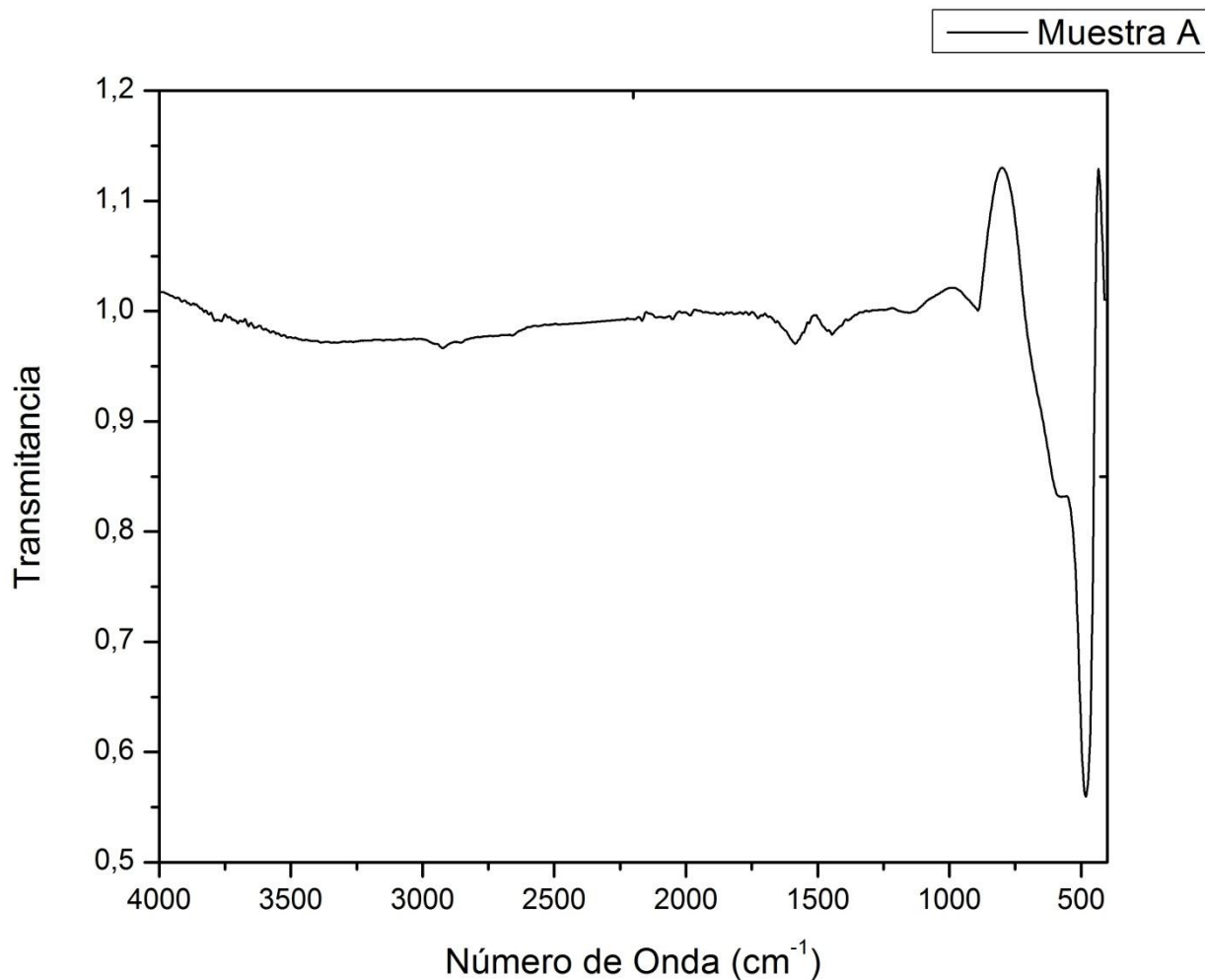


**Figura 21.** Residuo terminada la depolimerización del PMMA tratado:  $\text{TiO}_2$  (1),  $\text{ZnO}$  (2),  $\text{NiO}$  (3),  $\text{CaO}$  (4), polvo de vidrio (5) y  $\text{CuO}$  (6).

En los residuos después de la depolimerización del grupo 1 (figura 20) en presencia de los catalizadores se encontraron trozos del polímero sin reaccionar, probablemente esto se debe a la falta de homogeneidad en la mezcla del polímero y el catalizador, en consecuencia los rendimientos de recuperación del monómero fueron bajos. Por otro lado, en los residuos del grupo 2 (figura 21) no se observaron fracciones de polímero considerables, sin embargo algunos de los espectros infrarrojos tomados a los catalizadores mostraron además de las bandas características del catalizador algunas señales correspondientes a el PMMA, atribuidas a trazas presentes en los residuos.

Se realizó el análisis por medio de espectroscopia IR-ART del residuo de la depolimerización donde inicialmente se encontraba el PMMA y el catalizador empleado, observándose en la mayoría residuos de negro de carbón en las paredes y el respectivo catalizador. El negro de carbono se debe probablemente a una combustión incompleta de algún aditivo presenta en la formulación del polimetilmetacrilato postconsumo.

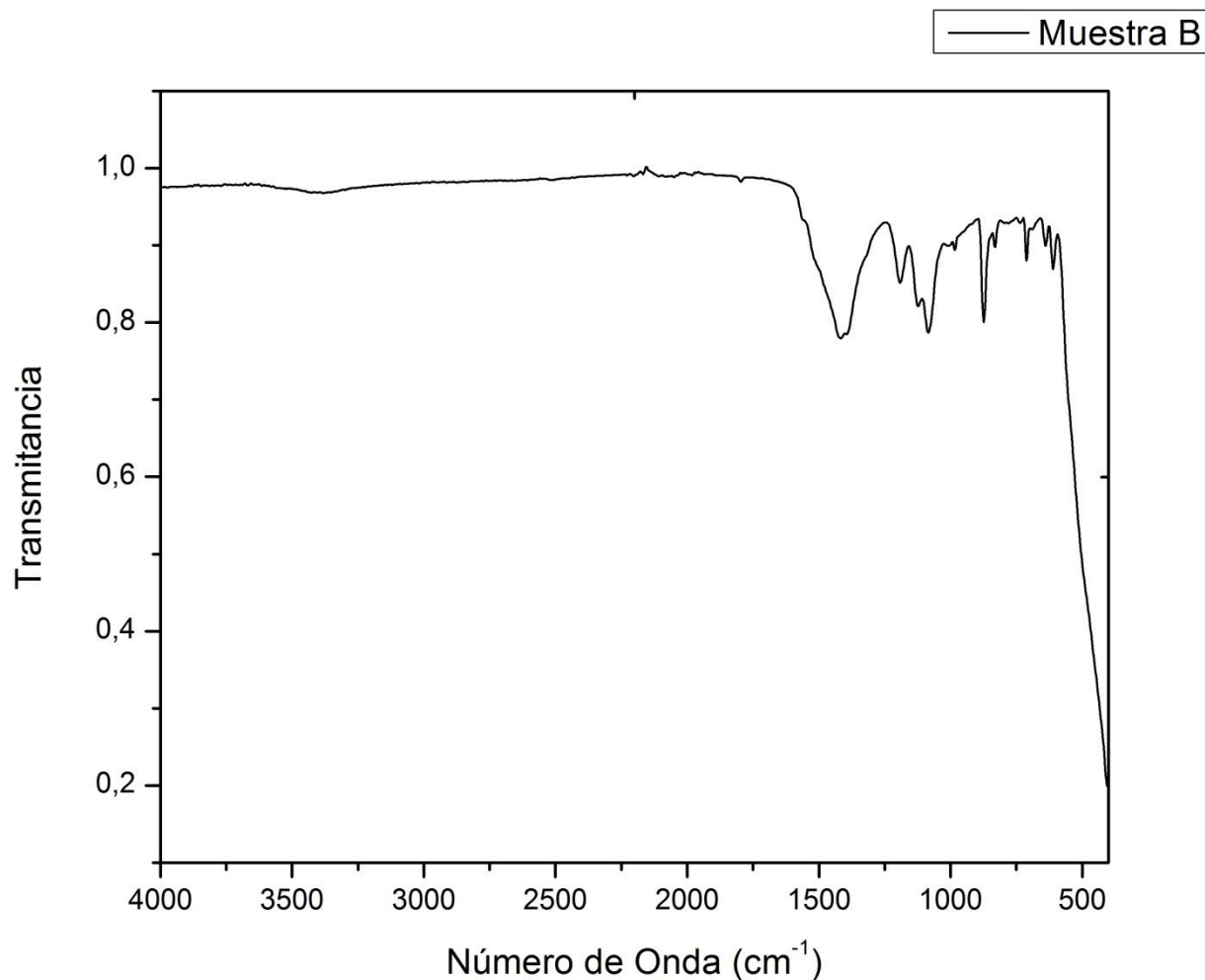
#### 4.5.1 Óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)



**Figura 22.** Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el TiO<sub>2</sub>.

La banda observada a 482,11 cm<sup>-1</sup> (figura 22) corresponde a los enlaces formados entre el oxígeno y el titanio, lo que es corroborado con lo reportado en la literatura [31,39,40, 43-45] y confirma que el residuo es TiO<sub>2</sub>.

#### 4.5.2 Óxido de cinc (ZnO)

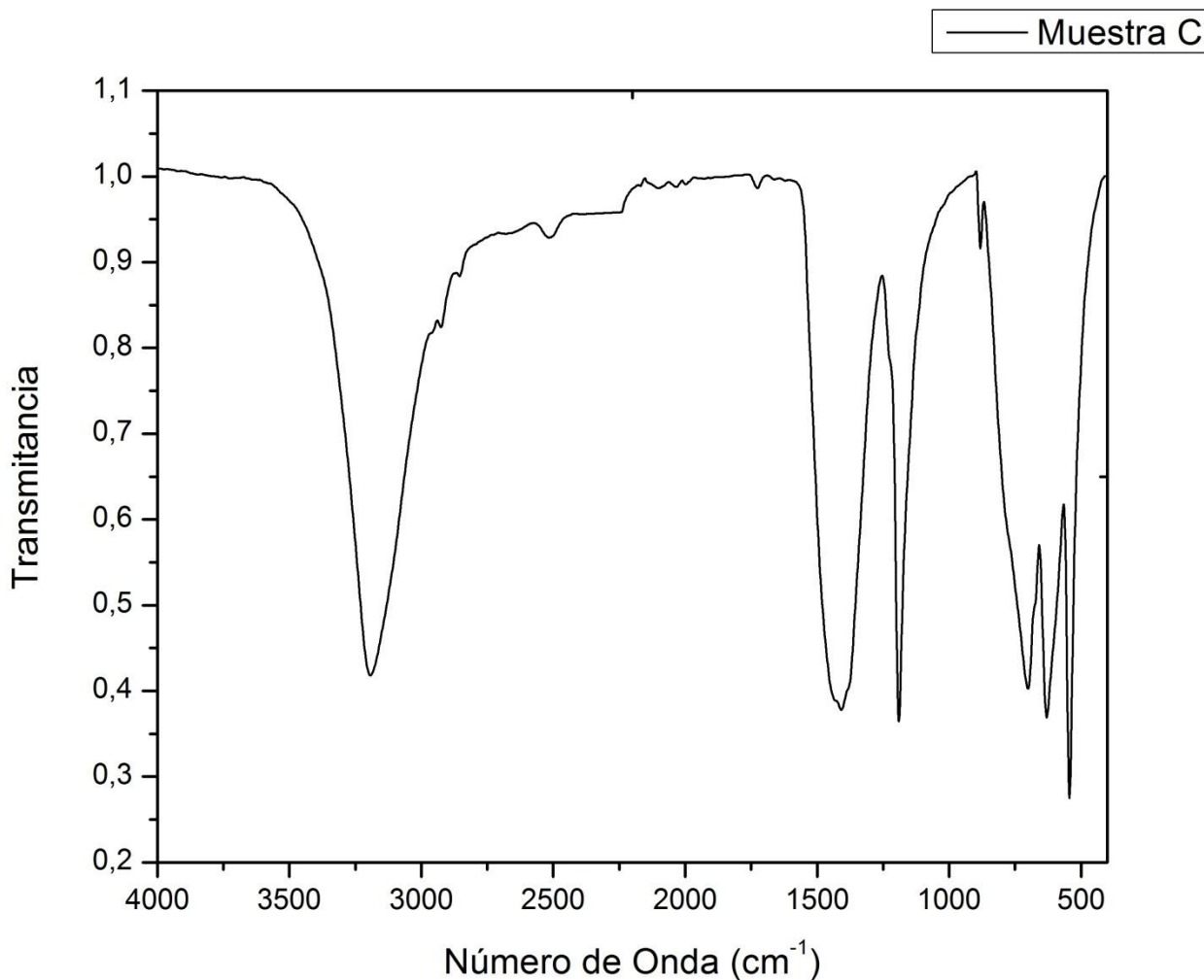


**Figura 23.** Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el ZnO.

Las bandas a 1417,24 y 1191,82  $\text{cm}^{-1}$  se pueden asignar a los modos vibracionales de tensión asimétrica y simétrica del (COO). A 1084,66  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda que corresponde a la vibración de tensión del (CO) y la ubicada a 610,76  $\text{cm}^{-1}$  se puede asociar a la flexión del enlace (COO), finalmente la banda en 470  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia del enlace ZnO <sup>[31, 39,46]</sup>. En la figura 23 se observan residuos del PMMA y de igual manera se evidencia en el rendimiento

de la reacción del 80%, es por esto que el espectro infrarrojo muestra bandas características del polímero.

#### 4.5.3 Óxido de boro ( $B_2O_3$ )

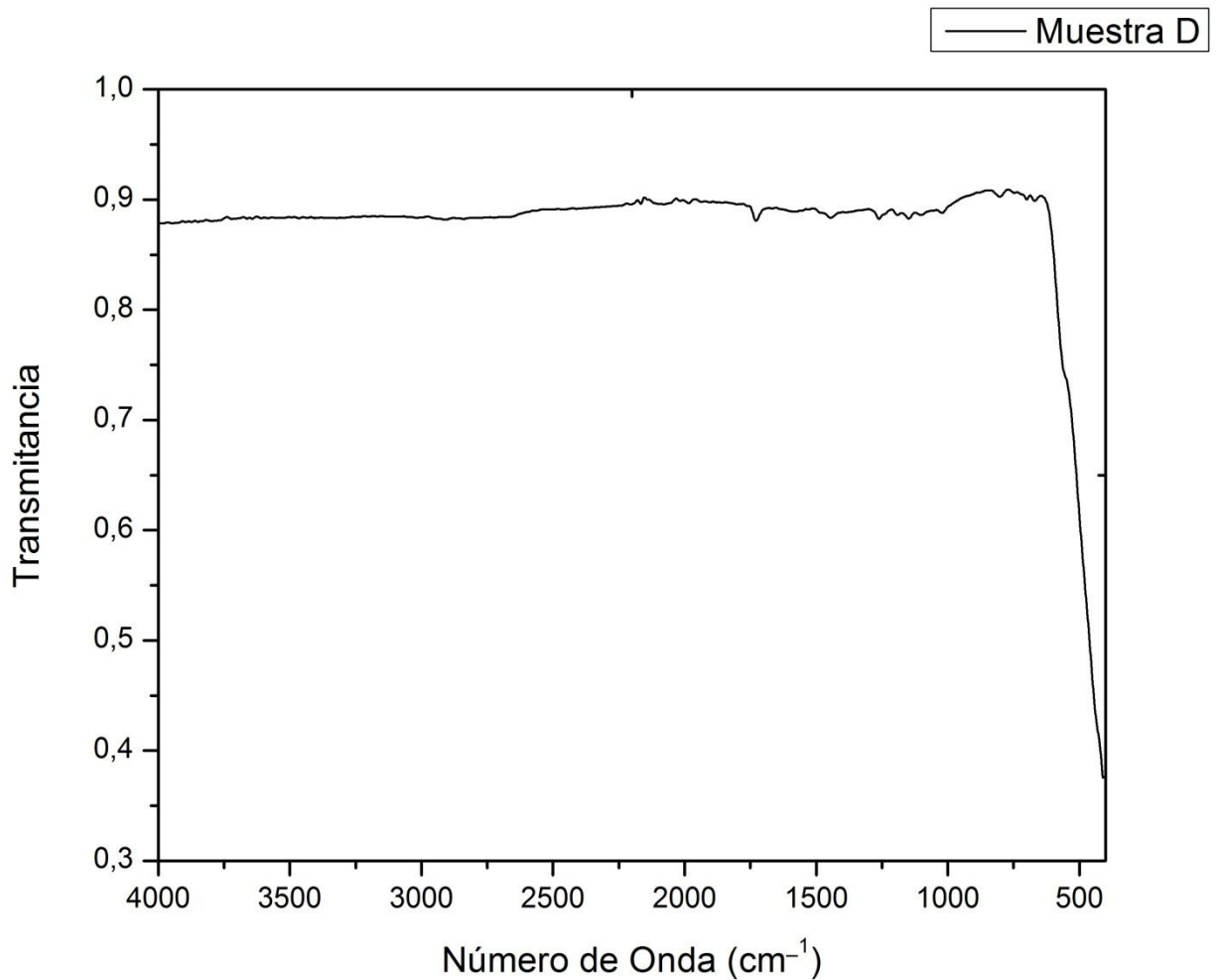


**Figura 24.** Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el  $B_2O_3$ .

Las bandas en la región de 1150 y 1600  $cm^{-1}$  (figura 24) se deben a tensiones del enlace B-O, mientras que la banda en 881,54  $cm^{-1}$  es una banda de flexión característica del  $B_2O_3$ , finalmente en 700,94  $cm^{-1}$  se observa una banda por la

tensión asimétrica del B-O-B. El  $B_2O_3$  puede reutilizarse ya que no se modificó su estructura y coincide con lo reportado [31, 39,47-49].

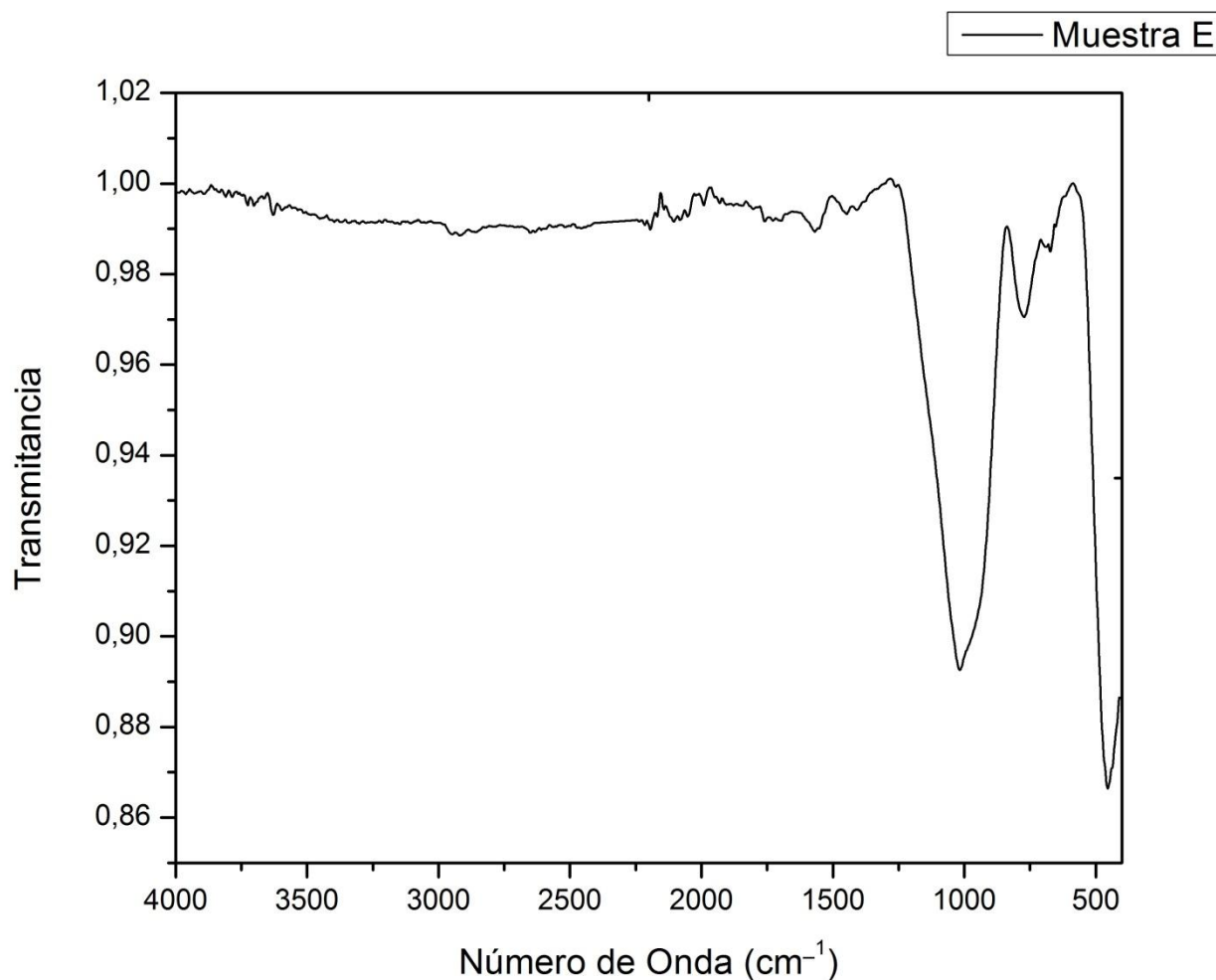
#### 4.5.4 Óxido de níquel (NiO)



**Figura 25.** Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el NiO.

Se observa la banda correspondiente a la vibración del enlace Ni-O en  $450\text{ cm}^{-1}$  (figura 25), lo que confirma que en el residuo se encuentra el NiO y puede utilizarse nuevamente [39,50-5]

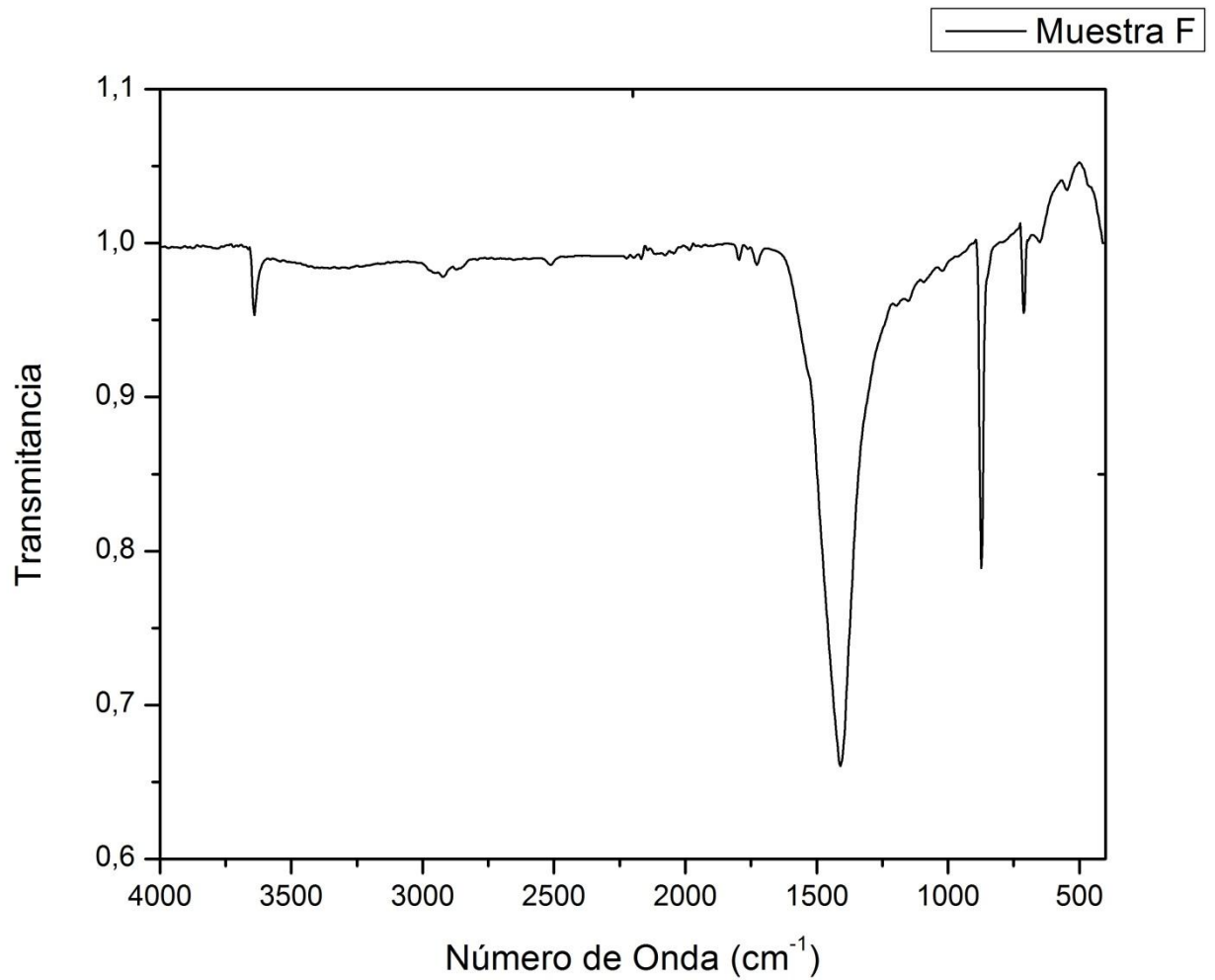
#### 4.5.5 Polvo de vidrio



**Figura 26.** Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el polvo de vidrio.

La figura 26 muestra el IR-ATR del residuo donde se observa una banda en  $1017,09 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión asimétrica del Si-O-Si, alrededor de  $800-810 \text{ cm}^{-1}$  una vibración de flexión es observada y de igual manera en  $454,88 \text{ cm}^{-1}$  se aprecia una flexión del enlace Si-O, bandas características del  $\text{SiO}_2$  componente principal <sup>[31,54]</sup> del polvo de vidrio.

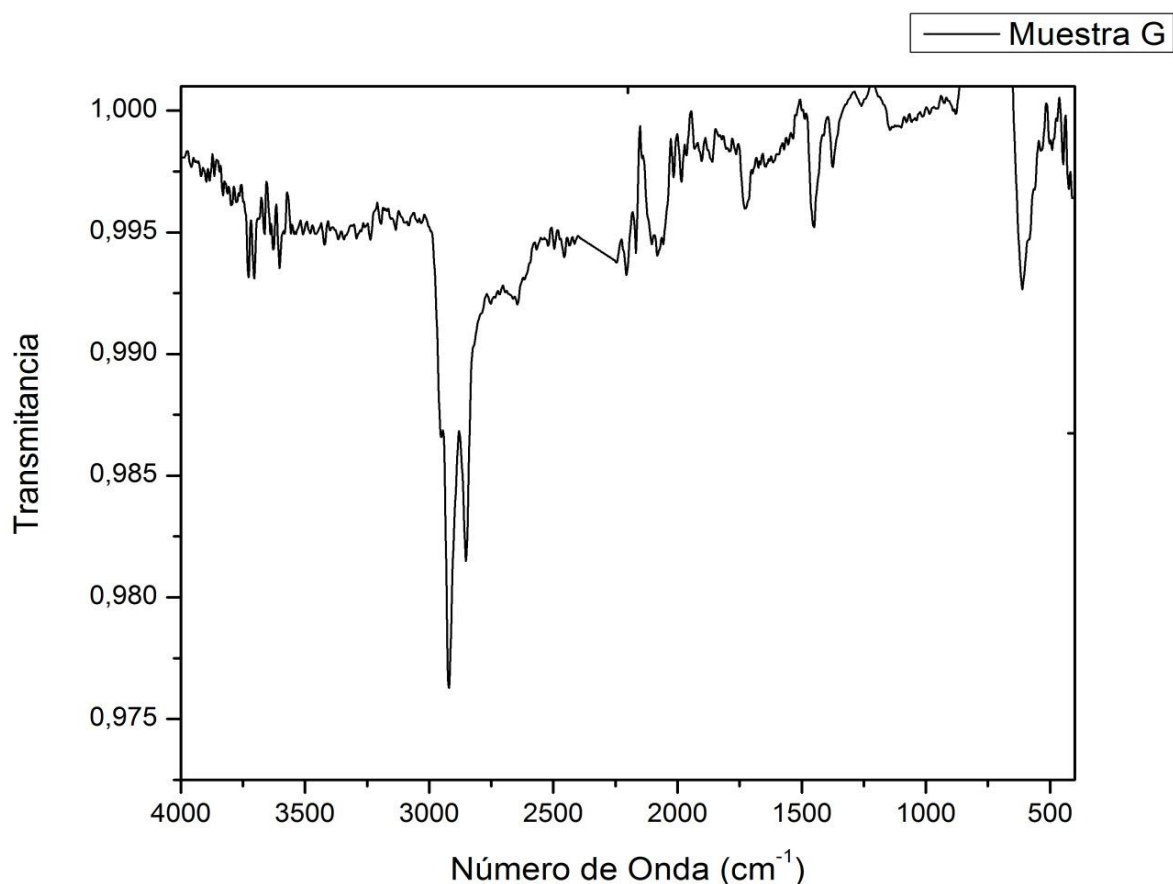
#### 4.5.6 Óxido de calcio (CaO)



**Figura 27.** Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el CaO.

En el espectro infrarrojo del CaO se observan a 1410,10, 873,11 y 711,59 cm<sup>-1</sup> (figura 27) las bandas de tensión características del óxido de calcio <sup>[31,55]</sup>.

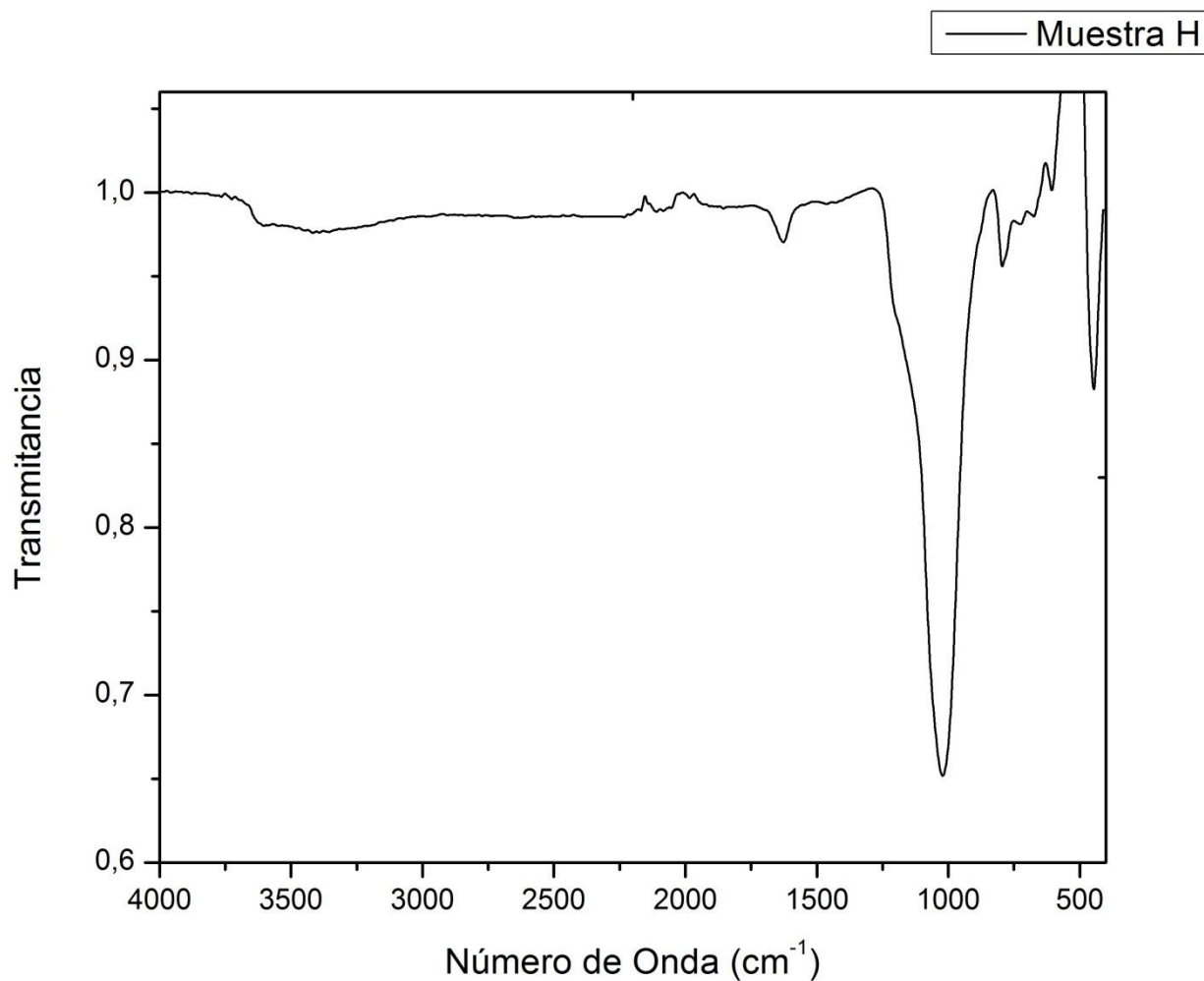
#### 4.5.7 Óxido de cobre (CuO)



**Figura 28.** Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y el CuO.

En el espectro se observa las bandas características del enlace Cu-O como 492,00 y 447,37  $\text{cm}^{-1}$  (figura 28), a su vez se observan bandas en 2920,98 y 2851,89  $\text{cm}^{-1}$  que se relacionan con tensiones asimétricas del grupo  $\text{CH}_3$  y tensión simétrica del grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente, correspondientes al PMMA [31, 39,56-58], indicando que aun hay presencia del polímero; el uso de este catalizador presentó un rendimiento del 68% que corrobora lo anterior.

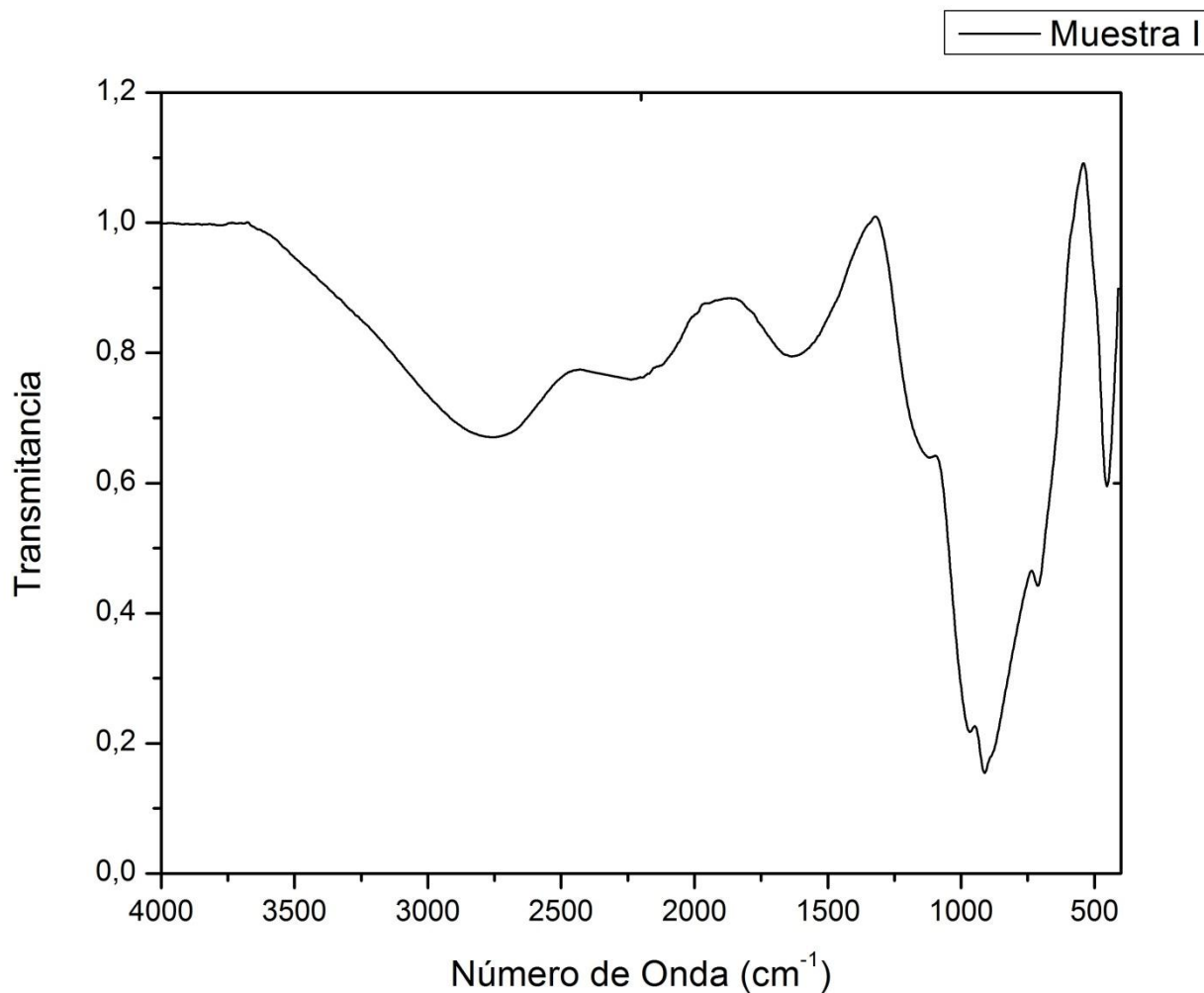
#### 4.5.8 Clinoptilolita



**Figura 29.** Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y clinoptilolita.

El espectro de la clinoptilolita presenta bandas características de la tensión asimétrica del Si-O-Si en  $1021,45 \text{ cm}^{-1}$ , y las bandas características de la flexión del enlace Si-O a  $794,93$  y  $446,45 \text{ cm}^{-1}$ . El espectro tomado al catalizador empleado se encuentra en el anexo 5 (figura 52) y coincide con el de la figura 29, lo que infiere que la zeolita puede tener nuevo ciclo de utilidad en otra depolimerización

#### 4.5.9 Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )



**Figura 30.** Espectro infrarrojo del residuo del polímero tratado y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

En el espectro realizado al residuo de ácido fosfórico (figura 30) se aprecia un ligera banda a  $1150 \text{ cm}^{-1}$  por la vibración de tensión del enlace  $\text{P}=\text{O}$ , así como una banda a  $911,83 \text{ cm}^{-1}$  por vibraciones de tensión del enlace  $\text{P}-\text{OH}$ , finalmente a  $2748,24 \text{ cm}^{-1}$  se observa una banda característica del  $\text{OH}$  correspondiente al ácido fosfórico [31, 40,59,60].

En general, la caracterización de los residuos evidencia la presencia de los catalizadores empleados en la depolimerización del PMMA hecho que permite que estos catalizadores se puedan incluir nuevamente en el ciclo de la depolimerización haciendo que el proceso sea viable económicamente y disminuya el impacto ambiental.

#### 4.6 Viabilidad del proyecto

El polimetilmetacrilato fue obtenido de la empresa de Acrílicos y Avisos de Bucaramanga en la cual se recogen en el mes aproximadamente 250 kilos de retazos de este material el cual es vendido a cristacryl ubicado en Bogotá por un precio de \$700 el kilo, siendo la empresa recolectora la encargada de asumir el precio del transporte del material. En Bucaramanga se encuentran aproximadamente 20 empresas generadoras de este residuo, una cifra significativa para producir alrededor de 600 láminas de acrílico de material reciclado.

Empresas como Neón Ardila Publicidad de Bucaramanga compran láminas de 3mm con dimensiones de 120x180cm y un peso de 7600 gramos a \$145.000 traídas de Bogotá ya que en Bucaramanga no se fabrican estas laminas.

Según la depolimerización planteada para el aprovechamiento de este material la inversión sería la reportada en la tabla 4.

**Tabla 4.** Costos de los materiales necesarios para llevar a cabo la depolimerización del PMMA.

Material	Costo en pesos	Costo total en pesos
PMMA postconsumo (kilo)	700	5352
Óxido de titanio (kilo)	7000	17836
Energía empleada en el proceso	30000	30000
<b>Total</b>		<b>53188</b>

Teniendo en cuenta que para realizar una lámina con las características descritas y con la relación 3:1 polímero-catalizador se necesitarían 7600 gramos de polímero postconsumo y 2548 gramos de óxido de titanio. El calentamiento del proceso se debe hacer con flautas de gas para reducir costos de trabajo. Se demuestra que es un proceso viable y de aplicación factible industrialmente.

## 5 CONCLUSIONES

El polimetilmetacrilato fue satisfactoriamente depolimerizado y se obtuvo su respectivo monómero metil metacrilato con una pureza del 90% y un rendimiento del 88%. Las temperaturas registradas para la depolimerización con los diferentes catalizadores oscilan entre los 150-300°C con un proceso sencillo, eficiente y seguro. Las menores temperaturas y mejores rendimientos fueron registradas por los catalizadores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

La mejor relación polímero/catalizador para llevar a cabo la degradación termocatalítica del polimetilmetacrilato con altos rendimientos fue de 3:1.

El monómero obtenido a partir de la depolimerización del PMMA presentó una alta pureza confirmada por medio de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y espectroscopia de infrarrojo-ATR.

El diseño del reactor empleado reporta buenos rendimientos y eficiencia, además de ser un diseño sencillo y seguro para aplicación industrial.

Las condiciones establecidas para la depolimerización permiten la recuperación y reutilización de los catalizadores empleados.

El método más viable económica y ambientalmente para el tratamiento del polímero es el troceado mecánico, si bien necesitó temperaturas 30°C superiores con respecto a las temperaturas necesarias para el polímero tratado sin aditivos no requiere el uso de solventes, ni tratamientos químicos adicionales.

## 6 RECOMENDACIONES

Para hacer un uso eficiente de la clinoptilolita como catalizador se recomienda realizar un tratamiento térmico de 400 °C por 5 horas antes de su uso en la depolimerización del polimetilmetacrilato.

No se hace necesario medir la temperatura a la cual se encontraba el gas del monómero antes de su condensación, pero si la temperatura de recuperación por tanto esta variable no debe ser controlada.

Para obtener una mayor eficiencia en la degradación termocatalítica se puede disminuir la temperatura de condensación, es decir, controlar la temperatura antes de ingresar al sistema de refrigeración teniendo en cuenta si el porcentaje de recuperación justifica el enfriamiento del agua, económicamente.

Una manera de aprovechar al máximo el agua empleada para la refrigeración en la condensación es hacer recircular la misma.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ARANDES, J; BILBAO, J; LOPEZ, D.” Reciclado de residuos plásticos”. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **2004**, V 5, pág: 33-41.
- [2] GARAY, C; CARDENAS, A; ESPINOSA, M. Principales procesos básicos de transformación de la industria plástica y manejo, aprovechamiento y disposición de residuos plásticos postconsumo. Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, Bogotá, 2004.
- [3] SEYMOUR, R. Química de los polímeros. Hattiesburg. Reverté: 1995. Pág: 237-293.
- [4] The Plastics Federation of South Africa. Properties of Poly (methyl methacrylate) (PMMA).Johannesburgo, South Africa.<http://www.engineeringnews.co.za/topic/plastics-federation-of-south-africa> <20/04/2013>
- [5] SUN, Y;SATYANARAYAN, M;GUYEN, N; KWOK, Y. “Continuous flow polymerase chain reaction using a hybrid PMMA-PC microchip with improved heat tolerance”. *Sensors and actuators*, **2008**, V 130, pág: 836-841.
- [6] BRAUN, D. “Identification of plastic”. New York. *Hanser publishers*, **1982**, pág: 11-92.
- [7] OCDE. Environmental Indicators.Towards Sustainable Development. France. 1998.
- [8] CASTELLS, X. Reciclaje de residuos industriales. España. Editorial Díaz de Santos S.A. 2000. Pág: 156-160.
- [9] FERNANDEZ, L. Reciclado químico de plásticos. *Plásticosmodernos*.2001. Pág: 245-255.

- [10] CARBALLO,L. Introducción a la catálisis heterogénea. Colombia. Universidad Nacional de Colombia. Pág: 20-33.
- [11] CUELLO, N. Síntesis de nanoestructuras de óxidos de hierro y níquel por medio de llama difusa. Trabajo para optar por título de pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2005.
- [12] OBREGON,R. Investigación de la actividad y selectividad de la zeolita natural clinoptilolita como catalizador para la obtención de compuestos alquilaromaticos. Tesis doctoral, Universidad Autonoma Nuevo León, México, 2005.
- [13] BERNAL,J; BRUCE,L. "Introducción a la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra". *Revista Mexicana de ciencias geológicas*, **2008**, V 25, pág: 236-246.
- [14] SKOOG, D; CROUCH,S; HOLLER,J. Principios de análisis instrumental. Editorial Latinoamericana, 2008. Pág: 523-540.
- [15] LOPEZ,J. Estandarización de la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para la identificación y cuantificación de metilesteres ácidos. Universidad Tecnológica de Pereira, 2006.
- [16] ROA,M. Depolimerización de residuos de polimetilmetacrilato PMMA de la industria dental. Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, 2008.
- [17] FERNANDEZ,I. Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. Departamento de manejo integrado de producción. Venezuela.
- [18] KAMINSKY, W; FRANK, J. "Monomer recovery by pyrolysis of poli( methyl methacrylate) ( PMMA)". *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **2001**, V 19, pág: 314-318.
- [19] KAMINSKY, W; PREDEL,M."Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidized bed". *Polymer degradation and stability*, **2004**, V 85, pág: 1045-1050.

- [20] SASAKI, A; TSUJI, T. "Poly (methyl methacrylate) pyrolysis by two fluidized bed process" *Japón*, **2008**, V 1, pág: 79-83.
- [21] LOPEZ,G; ARTETXE,M; AMUTIO,M; ELORDI,G. "Recycling poli (methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor". *Chemical Engineering and processing*, 2010, V 49, pág: 1089-1094.
- [22] NAG, K; MUKHOPADHYAY, R; SADHAN, K. "Thermal analysis of poly(methyl methacrylate) - copper composite ".*Journal of thermal analysis*, **1976**, V 9, pág: 395-400.
- [23] COSTACHE, M; WANG, D; WILKIE, C. "The thermal degradation of poly (methylmethacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double and carbon nanotubes". *Polymers for advanced technologies*, **2006**, V 17, pág: 272-280. Catiónicos-iónicos.
- [24] ARSHAD, M; MASUD, K; ARIF, M. "The termoanalytical, infrared and pyrolysis- gas chromatography-mass spectrometric sifting of poly (methyl methacrylate) in the presence of phosphorus tribromide". *Natural science*, **2010**, V 2, pág: 307-319.
- [25] GRAUSE, G; PREDEL,M; KAMINSKY,W. "Monomer recovery from aluminium hydroxide high filled poly(methyl methacrylate) in a fluidized bed reactor". *Journal Analytica Applications Pyrolysis*, **2006**, V 75, pág: 236-239.
- [26] MOTAUNG, T; LUYT ,A; BONDIOLI,F; MESSORI,M. "PMMA-Titania nanocomposites: properties and thermal degradation behavior". *Polymer degradation and stability*, **2012**, V 97, pág: 1325-1333.
- [27] SHAFIEE,H; TAGAYA,A; KOIKE,Y. "Mechanism of generation of photoelastic birefringence in methacrylate polymers for optical devices". *Journal of polymers science*, **2010**, V 48, pág: 2029-2037.

- [28] YASUTAKE,M; HIKI,S; ANDOU,Y; NISHIDA,H. "Physically controlled radical polymerization of vaporized vinyl monomers on surfaces. Synthesis of block copolymers of methyl methacrylate and styrene with conventional free radical initiator". *Macromolecules*, **2003**, V 36, pág: 5974-5981.
- [29] ROSEMAL,M; HARIS,M; KATHIRESAN,S; MOHAN,S. "FT-IR and FT-Raman spectra and normal coordinate analysis of poly methyl methacrylate". *Der Pharma Chemica*, **2010**, V 4, pág: 316-323.
- [30] BALAMURUGAN,A; KANNAN,S; SELVARAJ,V; RAJESWARI,S. "Development and spectral characterization of poly(methyl methacrylate)/hydroxyapatite composite for biomedical applications". *Trends Biomater. Artif.Organs*, **2004**, V 18, pág: 41-45.
- [31] "SciFinder Scholar".SciFinder Database. BIORAD: Infrared spectral data from the Bio-Rad/Sadtler IR Data Collection was obtained from Bio-Rad Laboratories, Philadelphia, PA (US). Consulta: 27/12/2013.
- [32] SILVERSTEIN, Robert; WEBSTER,Francis. *Spectrometric Identification Of Organic Compounds*.New York. Wiley: 2005. Pág: 19-37,101-107.
- [33] GAVADE,C; SINGH,N; AVASTHI,D; BANERJEE,A. "Effect of SHI on dielectric and magnetic properties of metal oxide/PMMA nanocomposites". *Nuclear instruments and methods in physics*, **2010**, V 268, pág: 3127-3131.
- [34] SHARPE, A. *Química inorgánica*, Barcelona. Editorial Reverté, 1993. Pág: 313-320.
- [35] HERRERA,J; SHEVTOSOVA,C. "Adición de cobre y plata metálicos al níquel de Raney: estudio del efecto sobre la actividad catalítica de hidrogenación de ciclohexeno". *Revista de química*, **1999**, V 13, pág: 5-16.

- [36] RAMOS,R; SÁNCHEZ,M; HERNANDEZ,M; GUERRERO,R. "Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales". *Revista internacional de contaminantes ambientales*, **2001**, V 17, pág: 129-136.
- [37] XI,G; SONG,L; LUI,Q. "Catalytic effects of sulfates on thermal degradation of waste poly(methyl methacrylate)". *Thermochimica Acta*, **2005**, V 435, pág: 64–67.
- [38] MISHRA,A; CHOUDHARY,V."Copolymerisation behavior of methyl methacrylate with 2-methyl-acrylic acid 2-(3-phenyl-acryloyloxy)-ethyl ester". *Indian Journal of chemical technology*, **2004**, V 11, pág: 234-242.
- [39] SciFinder Scholar. SciFinder Database. AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds. 8Data were obtained from the National Institute of Advance Industrial Science and Technology (Japan). Consulta: 27/12/2013.
- [40] SciFinder Scholar. SciFinder Database. WSS: Espectral data were obtained from Wiley Subscription Services, INC(US). Consulta: 27/12/2013.
- [41] LIU,Q; ZHENG,J; FANG,D." Solvent effects on infrared spectra of methyl methacrylate". *Spectroscopy letters*, **2004**, V 37, pág: 225-233.
- [42] BURSTEN,L. Química la ciencia central. México. Editorial Prentice Hall, 2004. Pág: 15.
- [43] VARGAS,M; FRANCO,Y; OCHOA,Y; ORTEGÓN,Y; RODRIGUEZ,J."TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método del precursor polimerico(pechini): estructura de la resina intermedia". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **2011**, V 50, pág: 267-272.
- [44] LING,W; JIN,H. "Fast and facile fabrication of a grapheme oxide/titania nanocomposite and its electro-responsive characteristics". *Chemical Communications*, **2011**, V 47, pág: 12286-12288.

- [45] VARGAS,M; OCHOA,Y; ORTEGÓN,Y; RODRIGUEZ,J; CAMARGO,R. "Nanoparticles of TiO<sub>2</sub>, anatase phase, synthesized by chemical methods". *Ingeniería y desarrollo*, **2011**, V 29, pág: 186-201.
- [46] CAMPO,A; ARISTIZABAL,J; RODRIGUEZ,J. "Síntesis de ZnO con morfología acicular por el método de precipitación controlada (MPC) y su uso como refuerzo de elastómeros". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **2006**, V 45, pág: 283-288.
- [47] NAG,A; KUTTY,T. "The mechanism of long phosphorescence of SrAl<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0<x<0.2) and Sr<sub>4</sub>Al<sub>14-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>25</sub> (0:1<x<0.4) co-doped with Eu<sup>2+</sup> and Dy<sup>3+</sup>". *Materials research bulletin*, **2004**, V 39, pág: 331-342.
- [48] TAMAYO,S; PEREZ,F; RUBIO,F; RODRIGUEZ,M; RUBIO,J; OTEO,J. "Caracterización estructural de vidrios del sistema SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O- mediante espectroscopías IR y Raman". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **2009**, V 48, pág: 237-243.
- [49] FABIANÁ,M; SVAB,E;VERESS,E. "Neutron diffraction and reverse Monte Carlo modelling of v-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25Na<sub>2</sub>O glasses". *Journal of non-crystalline solids*, **2010**, V 356, pág: 441-446.
- [50] GANDHI,Y; MOHAN,N; VEERAIANH,N. "Role of nickel ion coordination on spectroscopic and dielectric properties of ZnF<sub>2</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>:NiO glass system". *Journal of non-crystalline solids*, **2011**, V 357, pág: 1193-1202.
- [51] MAHMOUD,S; AKI,A; KAMAL,H; HADY,K. "Opto-structural, electrical and electrochromic properties of crystalline nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis". *Physica B*, **2002**, V 311, pág: 366-375.
- [52] SILEO,E; JOBBA,M; PIVA,C; REGAZZONI,A. "Thermal Decomposition of Crystalline NiII-CrIII Layered Double Hydroxide: A Structural Study of the Segregation Process". *Journal physic chemical*, **2005**, V 109, pág: 10137-10141.

- [53] AMADO,R; MORENO,L; VALENCIA,J. "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NIQUELITA DE LANTANO", *Revista Colombiana de Física*, **2006**, V 38, pág: 1-4.
- [54] ESPINDOLA,A; ANGELES,C; VELASCO,C. "Novel Crystalline SiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Annelids Bioprocessing of Agro-Industrial Wastes", *Revista nanoscale*, **2010**, V 5, pág: 1408-1417.
- [55] SUMALATHA,B; OMKARAM,I; RAJAVARDHANA,T; LINGA,C. "Alkaline earth zinc borate glasses doped with Cu<sup>2+</sup> ions studied by EPR, optical and IR techniques". *Journal of non-crystalline solids*, **2011**, V 357, pág: 3143-3152.
- [56] MAGESHWARI,K; SATHYAMOORTHY,R. "Organic free synthesis of flower-like hierarchical CuO microspheres by reflux condensation approach". *Application nanoscience*, **2013**, V 3, pág: 161-166.
- [57] ORLEGA,G; MARTINEZ,J. "Incorporación de nano partículas de especies de cobre en una matriz de sílica". *Revista Mexicana de física*, **2001**, V 47, pág: 70-75.
- [58] IBRAHIM,Y; ERDO,G. "The alloying effects on the structural and optical properties of nanocrystalline copper zinc oxide thin films fabricated by spin coating and annealing method". *Journal of alloys and compounds*, **2010**, V 502, pág: 445-450.
- [59] TSURE,T; YAGI,Y; KINOSHITA,Y; ASADA,M. "Titanium phosphorus oxide membranes for proton conduction at intermediate temperatures". *Solid state ionics*, **2003**, V 158, pág: 343-350.
- [60] ADAMIAK,J; KALINOWSKA,D; SZADKOWSKI,M; SKUPI,W. "Toluene and chlorobenzene dinitration over solid H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst". *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, V 195, pág: 195-200.

## BIBLIOGRAFÍA

ADAMIAK,J; KALINOWSKA,D; SZADKOWSKI,M; SKUPI,W. "Toluene and chlorobenzene dinitration over solid  $H_3PO_4/MoO_3/SiO_2$  catalyst". *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, V 195, pág: 195-200.

AMADO,R; MORENO,L; VALENCIA,J. "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NIQUELITA DE LANTANO", *Revista Colombiana de Física*, **2006**, V 38, pág: 1-4.

ARANDES, J; BILBAO, J; LOPEZ, D." Reciclado de residuos plásticos". *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **2004**, V 5, pág: 33-41.

ARSHAD, M; MASUD, K; ARIF, M. "The termoanalytical, infrared and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometric sifting of poly (methyl methacrylate) in the presence of phosphorus tribromide". *Natural science*, **2010**, V 2, pág: 307-319.

BALAMURUGAN,A; KANNAN,S; SELVARAJ,V; RAJESWARI,S. "Development and spectral characterization of poly(methyl methacrylate)/hydroxyapatite composite for biomedical applications". *Trends Biomater. Artif.Organs*, **2004**, V 18, pág: 41-45.

BERNAL,J; BRUCE,L. "Introducción a la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra". *Revista Mexicana de ciencias geológicas*, **2008**, V 25, pág: 236-246.

BRAUN, D. "Identification of plastic". New York. *Hanser publishers*, **1982**, pág: 11-92.

BURSTEN,L. Química la ciencia central. México. Editorial Prentice Hall, 2004. Pág: 15.

CAMPO,A; ARISTIZABAL,J; RODRIGUEZ,J. "Síntesis de ZnO con morfología acicular por el método de precipitación controlada (MPC) y su uso como refuerzo

de elastómeros”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **2006**, V 45, pág: 283-288.

CARBALLO,L. Introducción a la catálisis heterogénea. Colombia. Universidad Nacional de Colombia. Pág: 20-33.

CASTELLS, X. Reciclaje de residuos industriales. España. Editorial Díaz de Santos S.A. 2000. Pág: 156-160.

COSTACHE, M; WANG, D; WILKIE, C. "The thermal degradation of poly (methylmetacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double and carbon nanotubes". *Polymers for advanced technologies*, **2006**, V 17, pág: 272-280. Catiónicos-iónicos.

CUELLO, N. Síntesis de nanoestructuras de óxidos de hierro y níquel por medio de llama difusa. Trabajo para optar por título de pregrado. Universidad Industrial de Santander. 2005.

ESPINDOLA,A; ANGELES,C; VELASCO,C. "Novel Crystalline SiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Annelids Bioprocessing of Agro-Industrial Wastes", *Revista nanoscale*, **2010**, V 5, pág: 1408-1417.

FABIANÁ,M; SVAB,E;VERESS,E. "Neutron diffraction and reverse Monte Carlo modelling of  $\nu$ -B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25Na<sub>2</sub>O glasses". *Journal of non-crystalline solids*, **2010**, V 356, pág: 441-446.

FERNANDEZ, L. Reciclado químico de plásticos. Plásticosmodernos.2001. Pág: 245-255.

FERNANDEZ,I. Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. Departamento de manejo integrado de producción. Venezuela.

GANDHI,Y; MOHAN,N; VEERAIANH,N. "Role of nickel ion coordination on spectroscopic and dielectric properties of ZnF<sub>2</sub>-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>:NiO glass system". *Journal of non-crystalline solids*, **2011**, V 357, pág: 1193-1202.

GARAY, C; CARDENAS, A; ESPINOSA, M. Principales procesos básicos de transformación de la industria plástica y manejo, aprovechamiento y disposición de residuos plásticos postconsumo. Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, Bogotá, 2004.

GAVADE,C; SINGH,N; AVASTHI,D; BANERJEE,A. "Effect of SHI on dielectric and magnetic properties of metal oxide/PMMA nanocomposites". *Nuclear instruments and methods in physics*, **2010**, V 268, pág: 3127-3131.

GRAUSE, G; PREDEL,M; KAMINSKY,W. "Monomer recovery from aluminium hydroxide high filled poly(methyl methacrylate) in a fluidized bed reactor". *Journal Analytica Applications Pyrolysis*, **2006**, V 75, pág: 236-239.

HERRERA,J; SHEVTOSOVA,C. "Adición de cobre y plata metálicos al níquel de Raney: estudio del efecto sobre la actividad catalítica de hidrogenación de ciclohexeno". *Revista de química*, **1999**, V 13, pág: 5-16.

IBRAHIM,Y; ERDO,G. "The alloying effects on the structural and optical properties of nanocrystalline copper zinc oxide thin films fabricated by spin coating and annealing method". *Journal of alloys and compounds*, **2010**, V 502, pág: 445-450.

KAMINSKY, W; FRANK, J. "Monomer recovery by pyrolysis of poli( methyl methacrylate) ( PMMA)". *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **2001**, V 19, pág: 314-318.

KAMINSKY, W; PREDEL,M."Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidized bed". *Polymer degradation and stability*, **2004**, V 85, pág: 1045-1050.

LING,W; JIN,H. "Fast and facile fabrication of a grapheme oxide/titania nanocomposite and its electro-responsive characteristics". *Chemical Communications*, **2011**, V 47, pág: 12286-12288.

LIU,Q; ZHENG,J; FANG,D." Solvent effects on infrared spectra of methyl methacrylate". *Spectroscopy letters*, **2004**, V 37, pág: 225-233.

LOPEZ,G; ARTETXE,M; AMUTIO,M; ELORDI,G. "Recycling poli (methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor". *Chemical Engineering and processing*, 2010, V 49, pág: 1089-1094.

LOPEZ,J. Estandarización de la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para la identificación y cuantificación de metilesteres ácidos. Universidad Tecnológica de Pereira, 2006.

MAGESHWARI,K; SATHYAMOORTHY,R. "Organic free synthesis of flower-like hierarchical CuO microspheres by reflux condensation approach". *Application nanoscience*, 2013, V 3, pág: 161-166.

MAHMOUD,S; AKI,A; KAMAL,H; HADY,K. "Opto-structural, electrical and electrochromic properties of crystalline nickel oxide thin films prepared by spray pyrolysis". *Physica B*, 2002, V 311, pág: 366-375.

MISHRA,A; CHOUDHARY,V."Copolymerisation behavior of methyl methacrylate with 2-methyl-acrylic acid 2-(3-phenyl-acryloyloxy)-ethyl ester". *Indian Journal of chemical technology*, 2004, V 11, pág: 234-242.

MOTAUNG, T; LUYT ,A; BONDIOLI,F; MESSORI,M. "PMMA-Titania nanocomposites: properties and thermal degradation behavior". *Polymer degradation and stability*, 2012, V 97, pág: 1325-1333.

NAG, K; MUKHOPADHYAY, R; SADHAN, K. "Thermal analysis of poly( methyl metacrylate) - copper composite ".*Journal of thermal analysis*, 1976, V 9, pág: 395-400.

NAG,A; KUTTY,T. "The mechanism of long phosphorescence of  $\text{SrAl}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.2$ ) and  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14-x}\text{B}_x\text{O}_{25}$  ( $0:1 < x < 0.4$ ) co-doped with  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$ ". *Materials research bulletin*, 2004, V 39, pág: 331-342.

OBREGON,R. Investigación de la actividad y selectividad de la zeolita natural clinoptilolita como catalizador para la obtención de compuestos alquilaromáticos. Tesis doctoral, Universidad Autónoma Nuevo León, México, 2005.

OCDE. Environmental Indicators.Towards Sustainable Development. France. 1998.

ORLEGA,G; MARTINEZ,J. "Incorporación de nano partículas de especies de cobre en una matriz de sílica". *Revista Mexicana de física*, **2001**, V 47, pág: 70-75.

RAMOS,R; SÁNCHEZ,M; HERNANDEZ,M; GUERRERO,R. "Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales". *Revista internacional de contaminantes ambientales*, **2001**, V 17, pág: 129-136.

ROA,M. Depolimerización de residuos de polimetilmetacrilato PMMA de la industria dental. Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, 2008.

ROSEMAL,M; HARIS,M; KATHIRESAN,S; MOHAN,S. "FT-IR and FT-Raman spectra and normal coordinate analysis of poly methyl methacrylate". *Der Pharma Chemica*, **2010**, V 4, pág: 316-323.

SASAKI, A; TSUJI, T. "Poly (methyl metacrylate) pyrolysis by two fluidized bed process" *Japón*, **2008**, V 1, pág: 79-83.

SciFinder Scholar SciFinder Database. BIORAD: Infrared spectral data from the Bio-Rad/Sadtler IR Data Collection was obtained from Bio-Rad Laboratories, Philadelphia, PA (US). Consulta: 27/12/2013.

SciFinder Scholar. SciFinder Database. AIST: Integrated Spectral Database System of Organic Compounds. 8Data were obtained from the National Institute of Advance Industrial Science and Technology (Japan). Consulta: 27/12/2013.

SciFinder Scholar. SciFinder Database. WSS: Espectral data were obtained from Wiley Subscription Services, INC(US). Consulta: 27/12/2013.

SciFinder Scholar".SciFinder Database. BIORAD: Infrared spectral data from the Bio-Rad/Sadtler IR Data Collection was obtained from Bio-Rad Laboratories, Philadelphia, PA (US). Consulta: 27/12/2013.

SEYMOUR, R. Química de los polímeros. Hattiesburg. Reverté: 1995. Pág: 237-293.

SHAFIEE,H; TAGAYA,A; KOIKE,Y. "Mechanism of generation of photoelastic birefringence in methacrylate polymers for optical devices". *Journal of polymers science*, **2010**, V 48, pág: 2029-2037.

SHARPE, A. Química inorgánica, Barcelona. Editorial Reverté, 1993. Pág; 313-320.

SILEO,E; JOBBA,M; PIVA,C; REGAZZONI,A. "Thermal Decomposition of Crystalline NiII-CrIII Layered Double Hydroxide: A Structural Study of the Segregation Process". *Journal physic chemical*, **2005**, V 109, pág: 10137-10141.

SILVERSTEIN, Robert; WEBSTER,Francis. Spectrometric Identification Of Organic Compounds.New York. Wiley: 2005. Pág: 19-37,101-107.

SKOOG, D; CROUCH,S; HOLLER,J. Principios de análisis instrumental. Editorial Latinoamericana, 2008. Pág: 523-540.

SUMALATHA,B; OMKARAM,I; RAJAVARDHANA,T; LINGA,C. "Alkaline earth zinc borate glasses doped with Cu<sup>2+</sup> ions studied by EPR, optical and IR techniques". *Journal of non-crystalline solids*, **2011**, V 357, pág: 3143-3152.

SUN, Y;SATYANARAYAN, M;GUYEN, N; KWOK, Y. "Continuous flow polymerase chain reaction using a hybrid PMMA-PC microchip with improved heat tolerance". *Sensors and actuators*, **2008**, V 130, pág: 836-841.

TAMAYO,S; PEREZ,F; RUBIO,F; RODRIGUEZ,M; RUBIO,J; OTEO,J. "Caracterización estructural de vidrios del sistema SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O- mediante

espectroscopías IR y Raman”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **2009**, V 48, pág: 237-243.

The Plastics Federation of South Africa. Properties of Poly (methyl methacrylate) (PMMA).Johannesburgo, South Africa.<http://www.engineeringnews.co.za/topic/plastics-federation-of-south-africa> <20/04/2013>

TSURE,T; YAGI,Y; KINOSHITA,Y; ASADA,M. “Titanium phosphorus oxide membranes for proton conduction at intermediate temperatures”. *Solid state ionics*, **2003**, V 158, pág: 343-350.

VARGAS,M; FRANCO,Y; OCHOA,Y; ORTEGÓN,Y; RODRIGUEZ,J.”TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método del precursor polimerico(pechini): estructura de la resina intermedia”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **2011**, V 50, pág: 267-272.

VARGAS,M; OCHOA,Y; ORTEGÓN,Y; RODRIGUEZ,J; CAMARGO,R. ”Nanoparticles of TiO<sub>2</sub>, anatase phase, synthesized by chemical methods”. *Ingenieria y desarrollo*, **2011**, V 29, pág: 186-201.

XI,G; SONG,L; LUI,Q. “Catalytic effects of sulfates on thermal degradation of waste poly(methyl methacrylate)”. *Thermochimica Acta*, **2005**, V 435, pág: 64–67.

YASUTAKE,M; HIKI,S; ANDOU,Y; NISHIDA,H. “Physically controlled radical polymerization of vaporized vinyl monomers on surfaces. Synthesis of block copolymers of methyl methacrylate and styrene with conventional free radical initiator”. *Macromolecules*, **2003**, V 36, pág: 5974-5981.

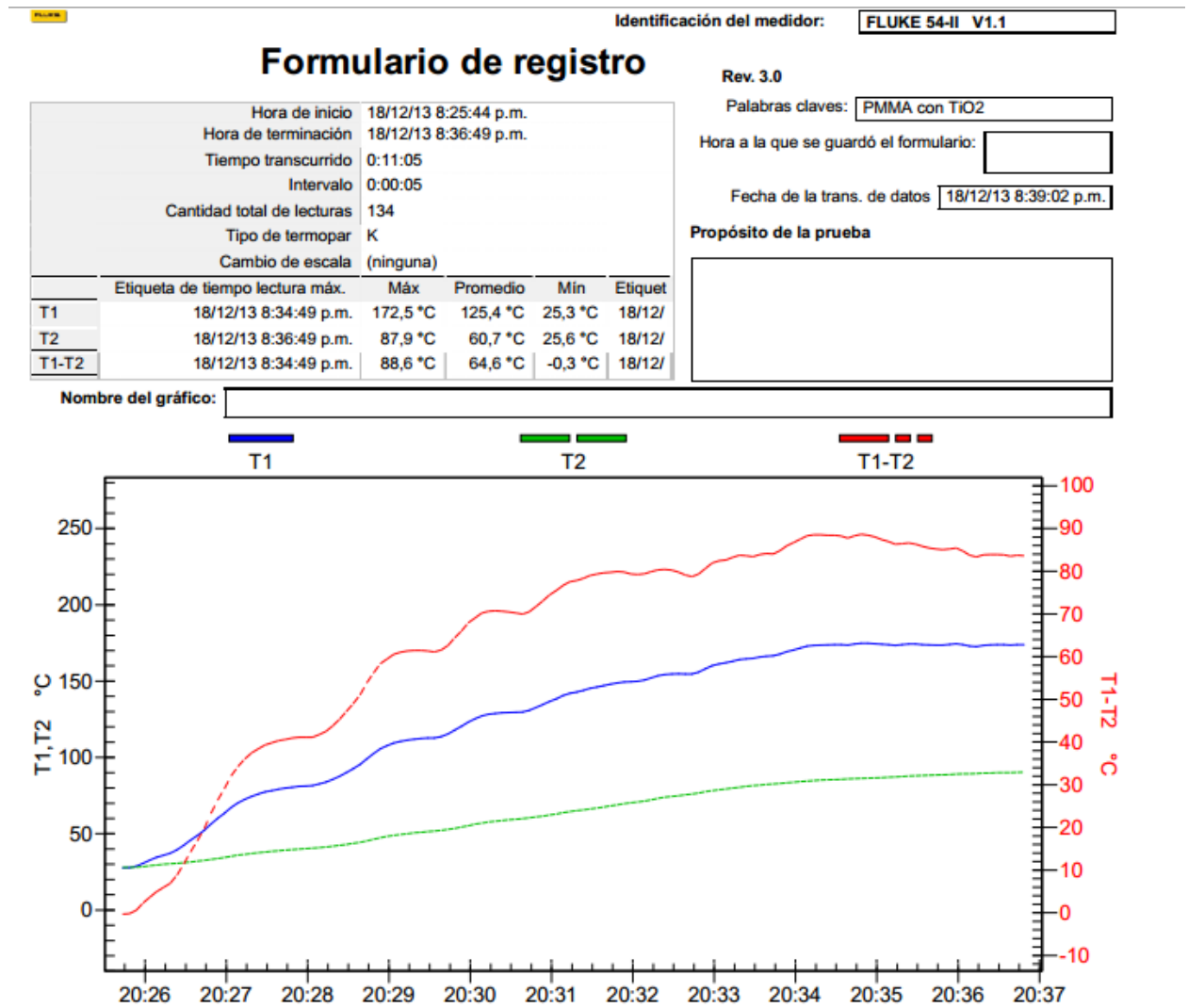
## ANEXOS

### Anexo 1. Reactivos y sus respectivas casas comerciales.

**Tabla 5.** Reactivos empleados en el trabajo de investigación.

Reactivos	Fuente
<b>TiO<sub>2</sub></b>	comerciales de suquin
<b>ZnO</b>	comerciales de suquin
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Aldrich
<b>NiO</b>	comerciales de suquin
<b>Polvo de vidrio</b>	Analytical engineering laboratories
<b>CaO</b>	comerciales de suquin
<b>CuO</b>	comerciales de suquin
<b>Clinoptilolita</b>	comerciales de suquin
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Merck

**Anexo 2.** Gráficos de temperatura versus tiempo para el polímero troceado con el catalizador (grupo 1) en una relación 3:1.



**Figura 31.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y el TiO<sub>2</sub>.

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves:

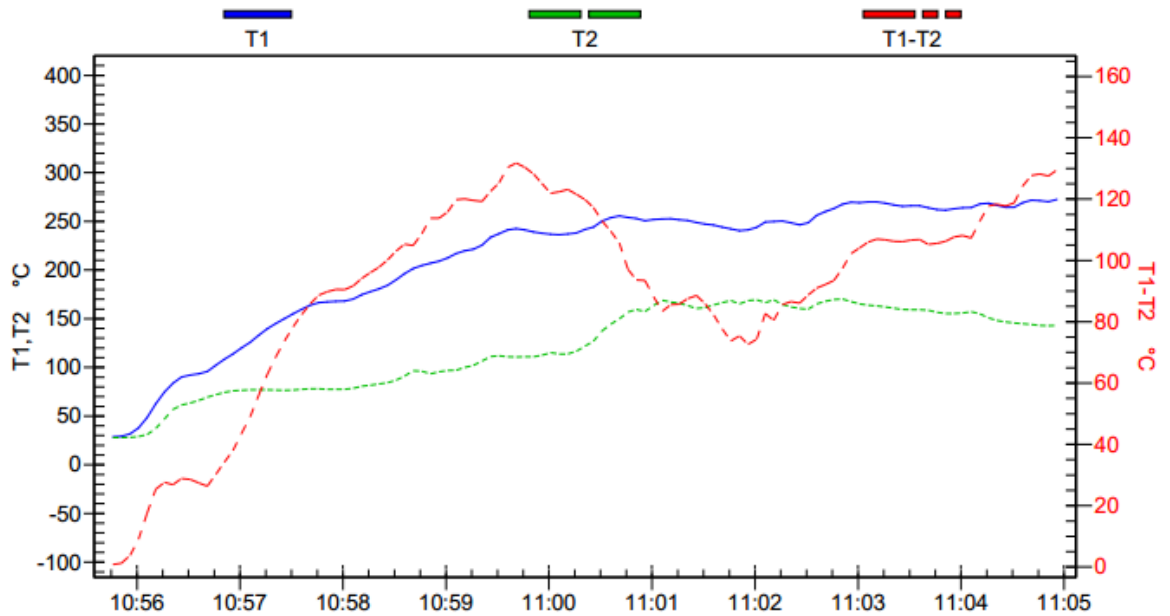
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos

Propósito de la prueba

Hora de inicio	06/12/13 10:55:46 a.m.				
Hora de terminación	06/12/13 11:04:56 a.m.				
Tiempo transcurrido	0:09:10				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	111				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Mín	Etiquet	
T1	06/12/13 11:04:56 a.m.	272,4 °C	209,8 °C	28,5 °C	06/12/
T2	06/12/13 11:02:51 a.m.	170,0 °C	119,8 °C	27,7 °C	06/12/
T1-T2	06/12/13 10:59:41 a.m.	131,7 °C	90,1 °C	0,8 °C	06/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 32.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y el ZnO.

FLUKE

Identificación del medidor: **FLUKE 54-II V1.1**

### Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA con B2O3**

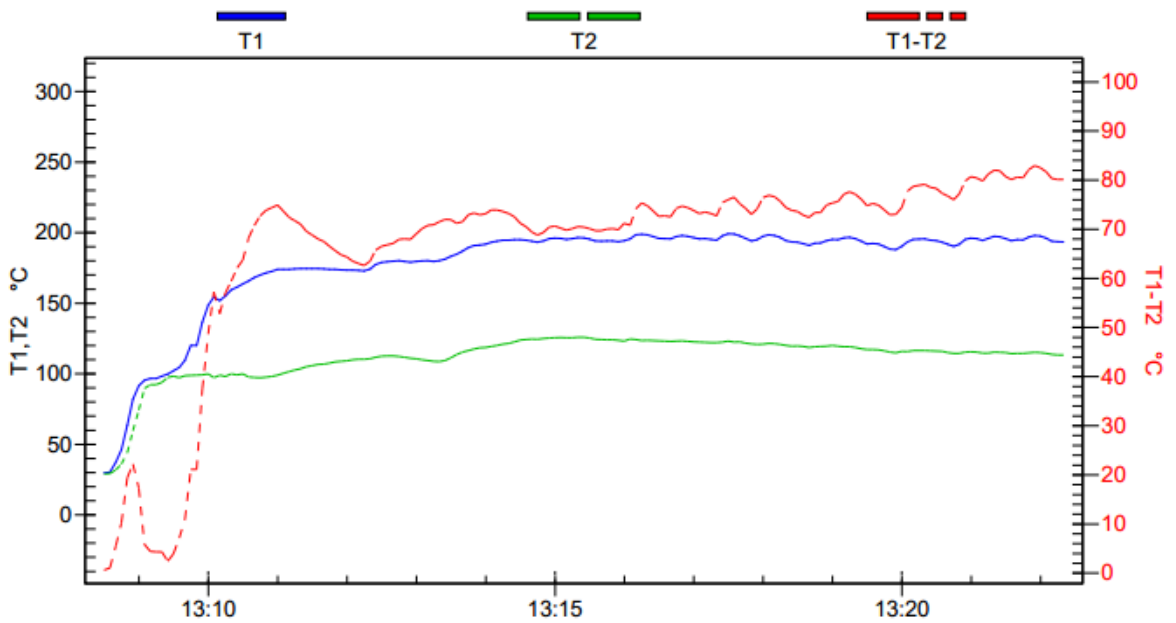
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **06/12/13 1:28:49 p.m.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	06/12/13 1:08:30 p.m.				
Hora de terminación	06/12/13 1:22:20 p.m.				
Tiempo transcurrido	0:13:50				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	167				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet	
T1	06/12/13 1:17:30 p.m.	199,1 °C	177,2 °C	29,6 °C	06/12/
T2	06/12/13 1:15:20 p.m.	125,8 °C	111,2 °C	29,0 °C	06/12/
T1-T2	06/12/13 1:21:55 p.m.	82,9 °C	66,0 °C	0,6 °C	06/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 33.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y el B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA con NiO**

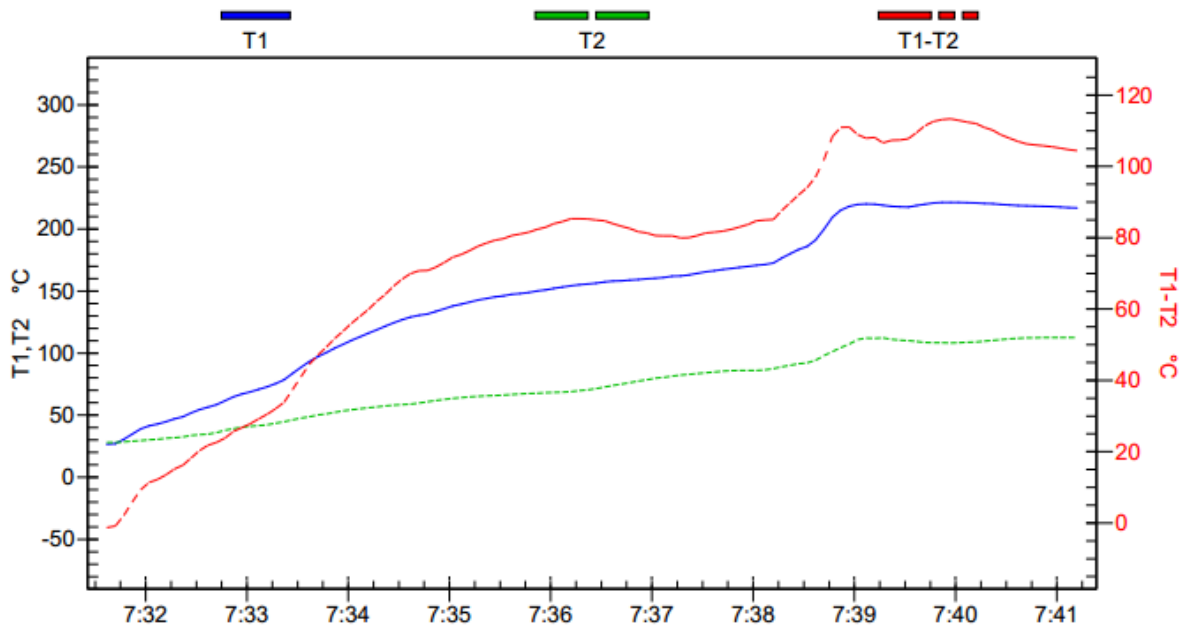
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **11/12/13 7:45:32 a.m.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	11/12/13 7:31:37 a.m.				
Hora de terminación	11/12/13 7:41:12 a.m.				
Tiempo transcurrido	0:09:35				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	116				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
	Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet
T1	11/12/13 7:39:57 a.m.	219,7 °C	145,8 °C	24,9 °C	11/12/
T2	11/12/13 7:40:57 a.m.	110,8 °C	72,4 °C	26,2 °C	11/12/
T1-T2	11/12/13 7:39:57 a.m.	113,3 °C	73,5 °C	-1,3 °C	11/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 34.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y el NiO.

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA con polvo de vidrio**

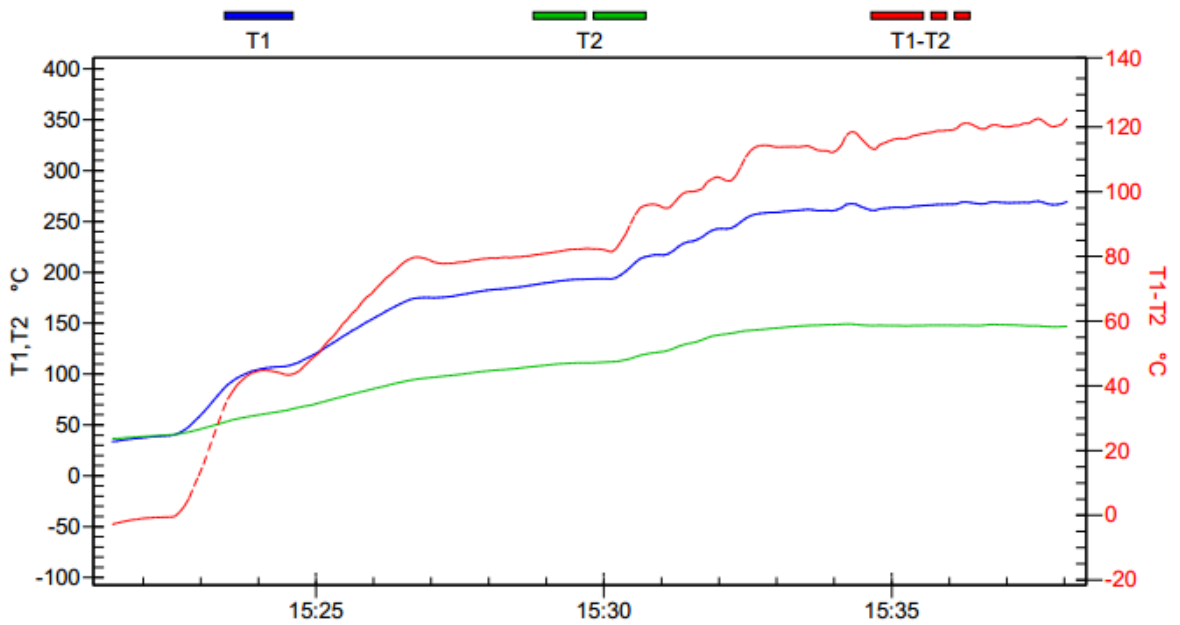
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **10/01/14 3:39:12 p.m.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	10/01/14 3:21:28 p.m.				
Hora de terminación	10/01/14 3:38:03 p.m.				
Tiempo transcurrido	0:16:35				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	200				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet	
T1	10/01/14 3:37:33 p.m.	269,8 °C	189,6 °C	33,7 °C	10/01/
T2	10/01/14 3:34:13 p.m.	149,2 °C	108,4 °C	36,5 °C	10/01/
T1-T2	10/01/14 3:37:33 p.m.	122,6 °C	81,2 °C	-2,8 °C	10/01/

Nombre del gráfico:



**Figura 35.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y polvo de vidrio.

Identificación del medidor: **FLUKE 54-II V1.1**

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA con CaO**

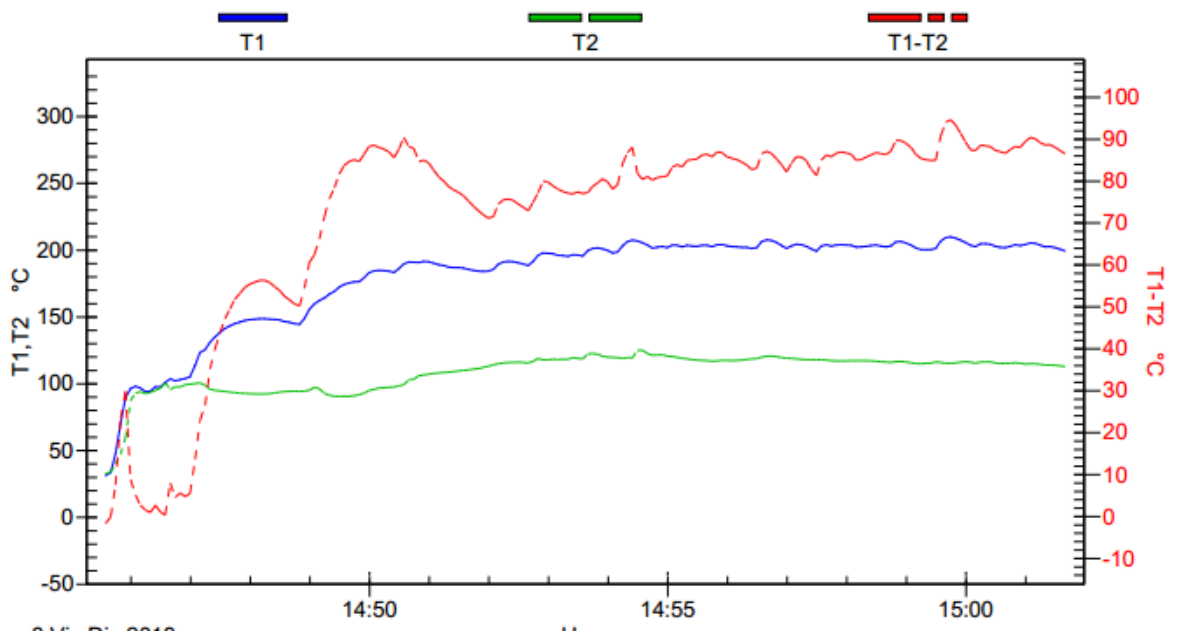
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos: **06/12/13 3:07:02 p.m.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	06/12/13 2:45:35 p.m.				
Hora de terminación	06/12/13 3:01:40 p.m.				
Tiempo transcurrido	0:16:05				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	194				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet	
T1	06/12/13 2:59:45 p.m.	208,5 °C	178,6 °C	29,7 °C	06/12/
T2	06/12/13 2:54:35 p.m.	123,7 °C	106,8 °C	31,4 °C	06/12/
T1-T2	06/12/13 2:59:45 p.m.	94,6 °C	71,8 °C	-1,7 °C	06/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 36.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y CaO.

# Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA con CuO**

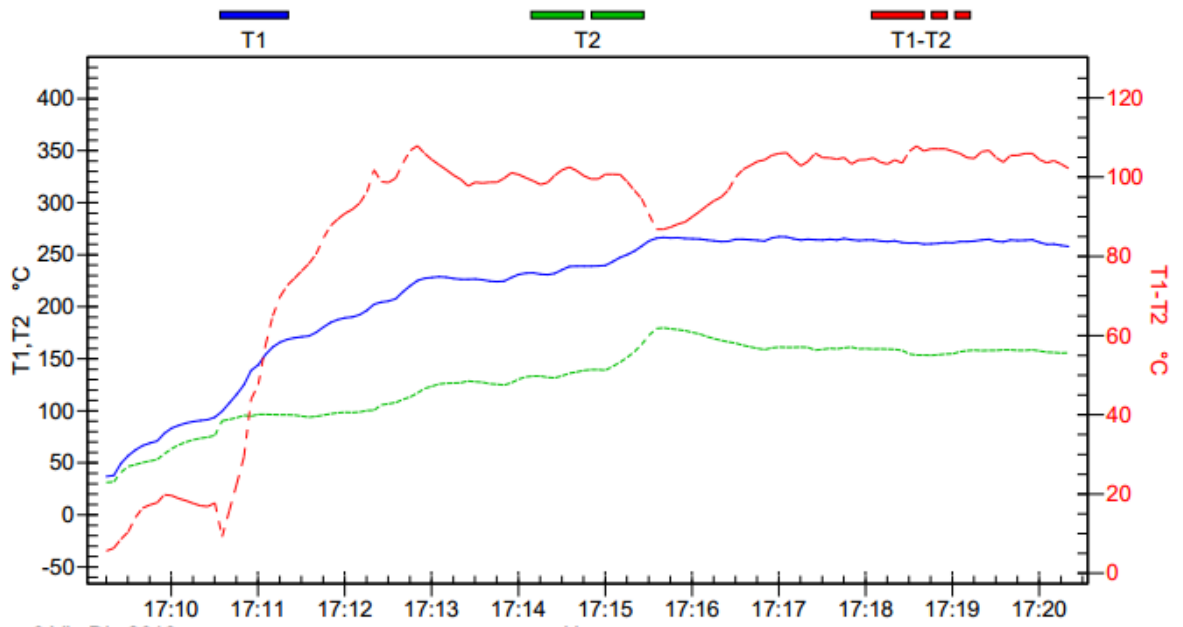
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **06/12/13 5:23:59 p.m.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	06/12/13 5:09:15 p.m.				
Hora de terminación	06/12/13 5:20:20 p.m.				
Tiempo transcurrido	0:11:05				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	134				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
	Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet
T1	06/12/13 5:17:00 p.m.	267,1 °C	215,0 °C	36,7 °C	06/12/
T2	06/12/13 5:15:40 p.m.	179,6 °C	129,6 °C	31,1 °C	06/12/
T1-T2	06/12/13 5:12:50 p.m.	107,9 °C	85,4 °C	5,6 °C	06/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 37.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y CuO.

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA CON ZEOLITA**

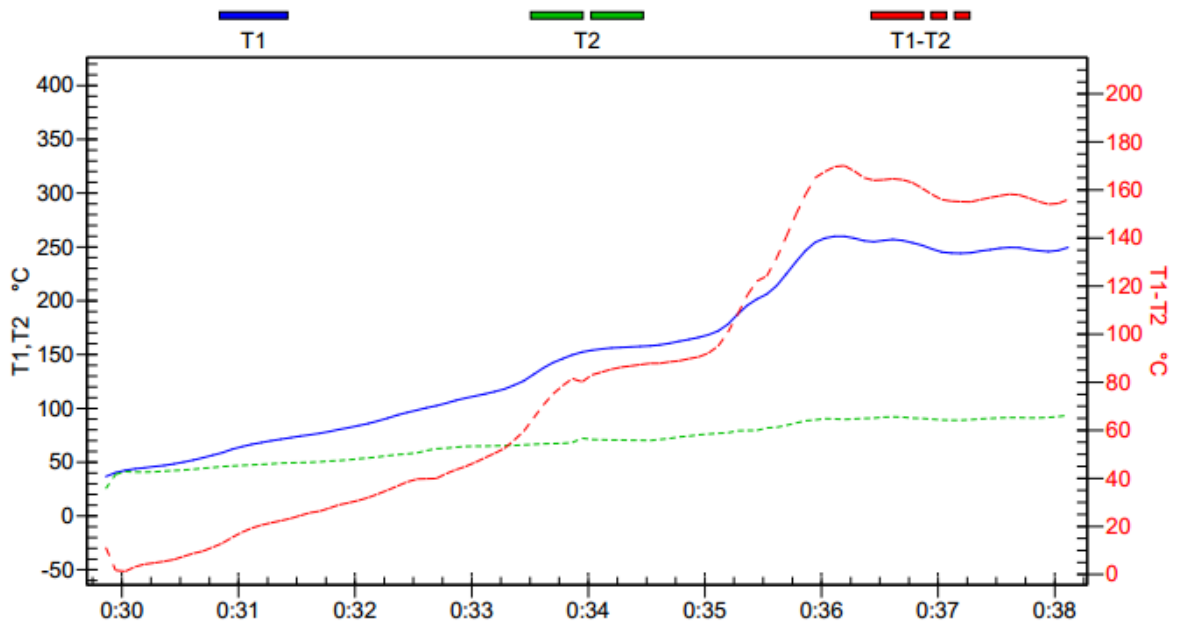
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **10/12/13 12:39:54 a.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	10/12/13 12:29:52 a.m.				
Hora de terminación	10/12/13 12:38:07 a.m.				
Tiempo transcurrido	0:08:15				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	100				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet	
T1	10/12/13 12:36:07 a.m.	259,6 °C	151,9 °C	36,5 °C	10/12/
T2	10/12/13 12:38:07 a.m.	93,5 °C	68,7 °C	25,3 °C	10/12/
T1-T2	10/12/13 12:36:12 a.m.	170,1 °C	83,2 °C	1,2 °C	10/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 38.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y Clinoptilolita.

Identificación del medidor: **FLUKE 54-II V1.1**

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA con H3PO4**

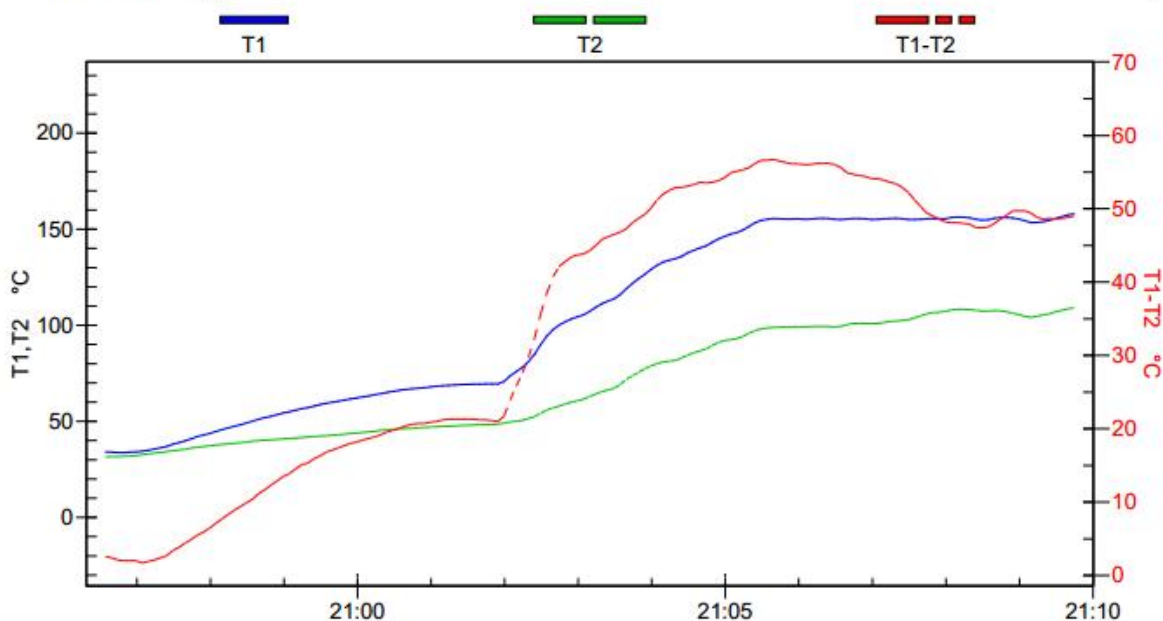
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **18/12/13 9:11:52 p.m.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	18/12/13 8:56:35 p.m.				
Hora de terminación	18/12/13 9:09:45 p.m.				
Tiempo transcurrido	0:13:10				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	159				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet	
T1	18/12/13 9:09:45 p.m.	157,9 °C	104,1 °C	33,7 °C	18/12/
T2	18/12/13 9:09:45 p.m.	108,9 °C	69,7 °C	31,5 °C	18/12/
T1-T2	18/12/13 9:05:40 p.m.	56,7 °C	34,4 °C	1,7 °C	18/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 39.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Identificación del medidor: **FLUKE 54-II V1.1**

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA troceado**

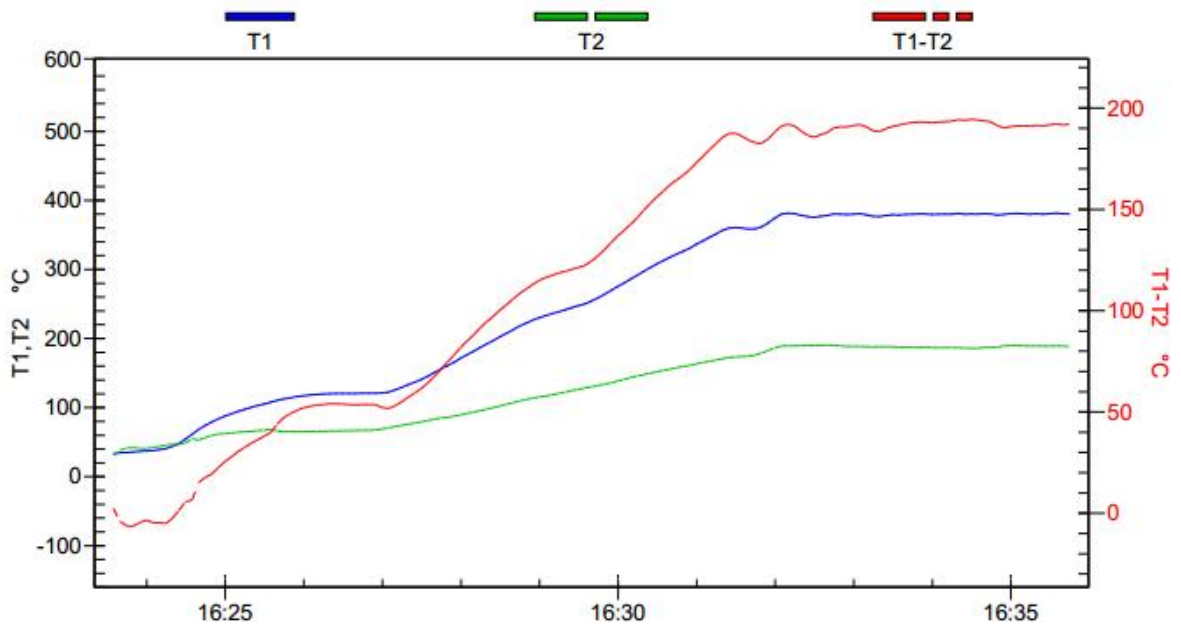
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **10/01/14 4:36:58 p.m.**

Propósito de la prueba

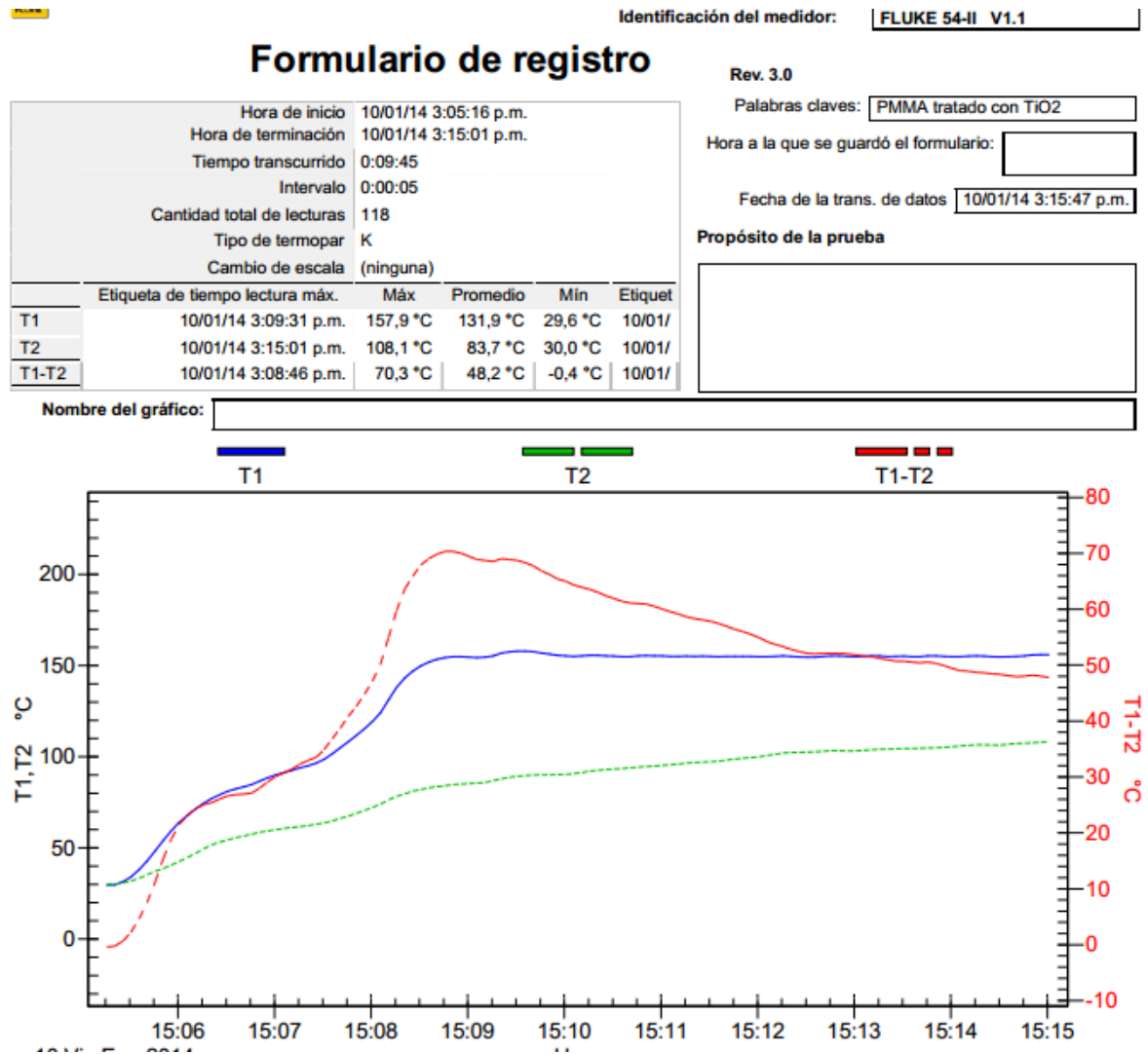
Hora de inicio	10/01/14 4:23:35 p.m.				
Hora de terminación	10/01/14 4:35:45 p.m.				
Tiempo transcurrido	0:12:10				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	147				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
	Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Mín	Etiquet
T1	10/01/14 4:32:10 p.m.	376,0 °C	239,0 °C	27,7 °C	10/01/
T2	10/01/14 4:32:40 p.m.	184,9 °C	120,9 °C	25,4 °C	10/01/
T1-T2	10/01/14 4:34:30 p.m.	194,3 °C	118,1 °C	-6,4 °C	10/01/

Nombre del gráfico:



**Figura 40.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para sólo el PMMA troceado sin catalizadores.

**Anexo 3.** Gráficos de temperatura versus tiempo para las pastillas de polímero tratado con el catalizador (grupo 2) en una relación 3:1.



**Figura 41.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y TiO<sub>2</sub>.

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **ZnO .**

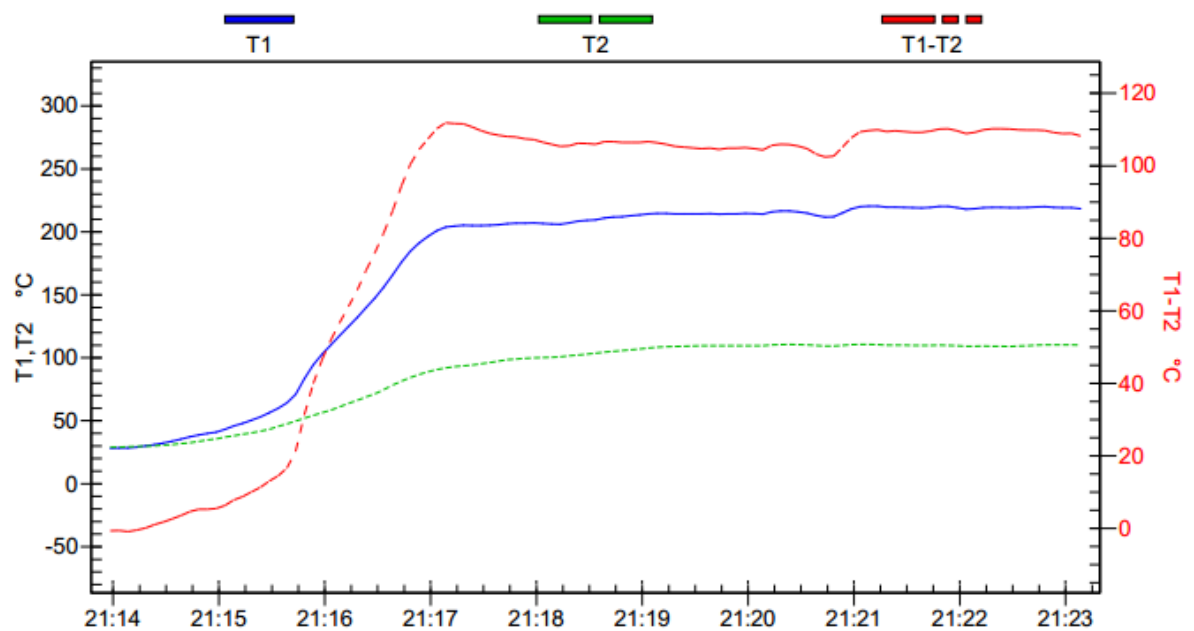
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos: **18/12/13 9:24:28 p.m.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	18/12/13 9:13:59 p.m.				
Hora de terminación	18/12/13 9:23:09 p.m.				
Tiempo transcurrido	0:09:10				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	111				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
	Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet
T1	18/12/13 9:21:09 p.m.	220,2 °C	170,0 °C	28,2 °C	18/12/
T2	18/12/13 9:20:24 p.m.	110,5 °C	87,4 °C	28,9 °C	18/12/
T1-T2	18/12/13 9:17:09 p.m.	111,8 °C	82,6 °C	-0,9 °C	18/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 42.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y ZnO.

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **B203**

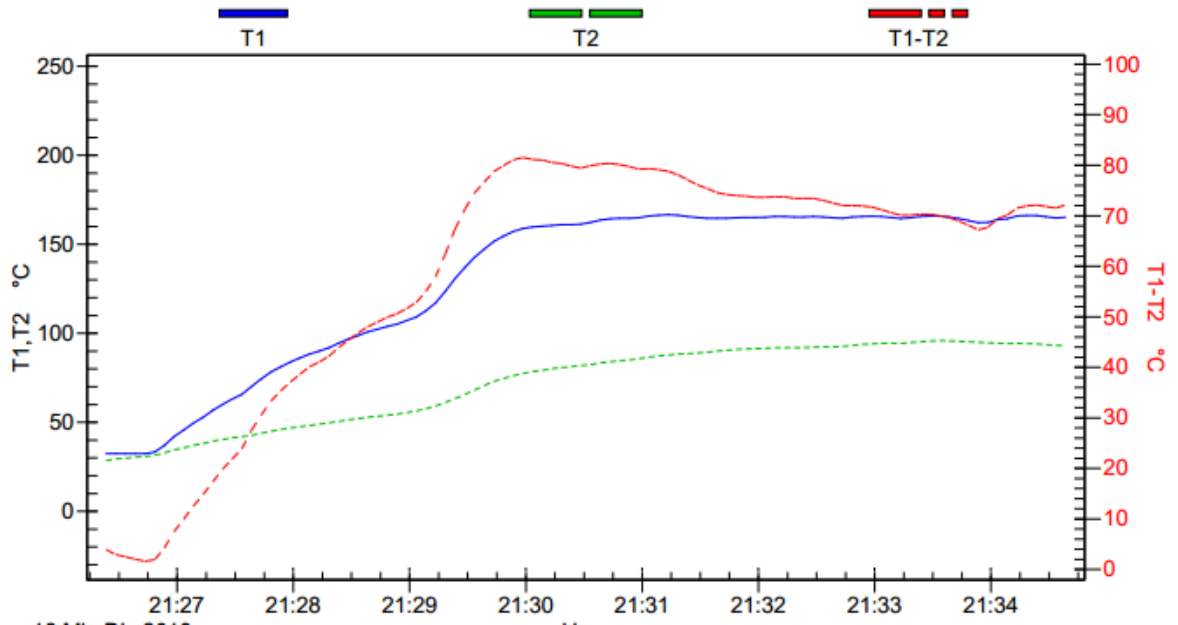
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **18/12/13 9:35:53 p.m.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	18/12/13 9:26:23 p.m.				
Hora de terminación	18/12/13 9:34:38 p.m.				
Tiempo transcurrido	0:08:15				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	100				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
	Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet
T1	18/12/13 9:31:13 p.m.	166,5 °C	130,7 °C	32,3 °C	18/12/
T2	18/12/13 9:33:33 p.m.	95,8 °C	72,2 °C	28,5 °C	18/12/
T1-T2	18/12/13 9:29:58 p.m.	81,5 °C	58,5 °C	1,6 °C	18/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 43.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Identificación del medidor: **FLUKE 54-II V1.1**

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves:

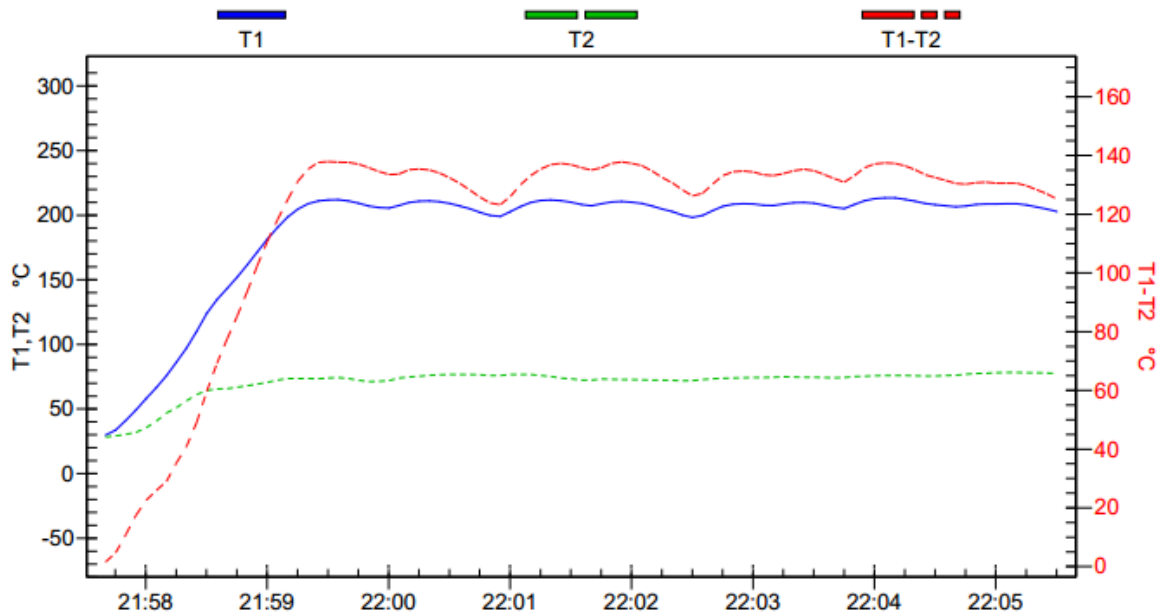
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos

Propósito de la prueba

Hora de inicio	09/12/13 9:57:40 p.m.				
Hora de terminación	09/12/13 10:05:30 p.m.				
Tiempo transcurrido	0:07:50				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	95				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Mín	Etiquet	
T1	09/12/13 10:04:05 p.m.	210,3 °C	185,4 °C	26,9 °C	09/12/
T2	09/12/13 10:05:05 p.m.	75,4 °C	67,7 °C	25,4 °C	09/12/
T1-T2	09/12/13 9:59:30 p.m.	137,9 °C	117,7 °C	1,5 °C	09/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 44.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y NiO.

Identificación del medidor: **FLUKE 54-II V1.1**

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA tratado con polvo de vidrio**

Hora a la que se guardó el formulario:

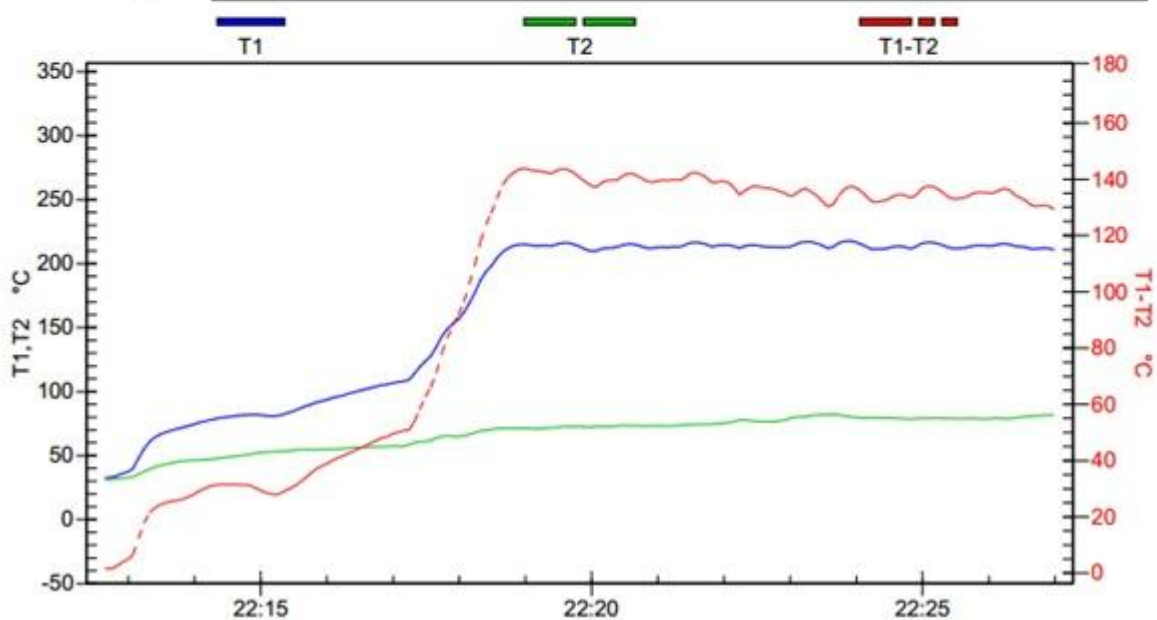
Fecha de la trans. de datos **09/12/13 10:32:05 p.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	09/12/13 10:12:39 p.m.
Hora de terminación	09/12/13 10:26:59 p.m.
Tiempo transcurrido	0:14:20
Intervalo	0:00:05
Cantidad total de lecturas	173
Tipo de termopar	K
Cambio de escala	(ninguna)

	Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet
T1	09/12/13 10:23:54 p.m.	214,4 °C	161,8 °C	29,3 °C	09/12/
T2	09/12/13 10:23:39 p.m.	79,0 °C	63,4 °C	27,7 °C	09/12/
T1-T2	09/12/13 10:18:59 p.m.	143,8 °C	98,4 °C	1,5 °C	09/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 45.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y polvo de vidrio.

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA tratado con CaO**

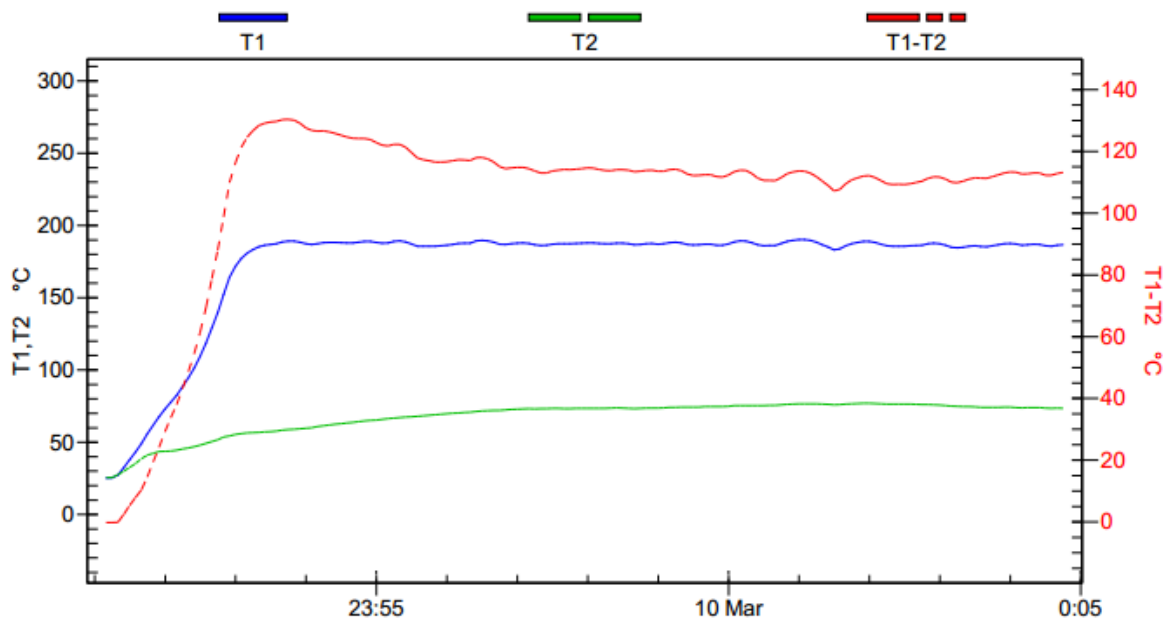
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **10/12/13 12:10:58 a.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	09/12/13 11:51:10 p.m.				
Hora de terminación	10/12/13 12:04:45 a.m.				
Tiempo transcurrido	0:13:35				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	164				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
	Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet
T1	10/12/13 12:01:00 a.m.	190,1 °C	172,5 °C	25,1 °C	09/12/
T2	10/12/13 12:01:55 a.m.	76,8 °C	67,3 °C	25,3 °C	09/12/
T1-T2	09/12/13 11:53:45 p.m.	130,3 °C	105,2 °C	-0,2 °C	09/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 46.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y CaO.

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA tratado con CuO**

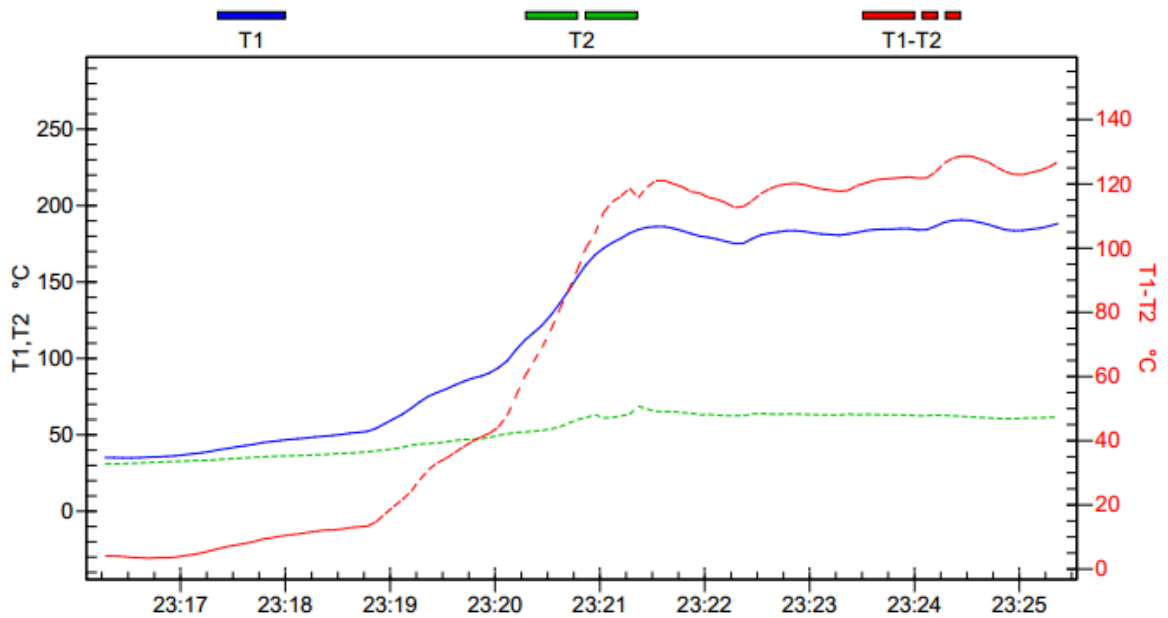
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **09/12/13 11:27:36 p.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	09/12/13 11:16:17 p.m.				
Hora de terminación	09/12/13 11:25:22 p.m.				
Tiempo transcurrido	0:09:05				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	110				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
	Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet
T1	09/12/13 11:24:27 p.m.	190,6 °C	123,6 °C	34,9 °C	09/12/
T2	09/12/13 11:21:22 p.m.	68,7 °C	51,6 °C	30,9 °C	09/12/
T1-T2	09/12/13 11:24:27 p.m.	128,6 °C	72,0 °C	3,4 °C	09/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 47.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y CuO.

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **Zeolita con PMMA tratado**

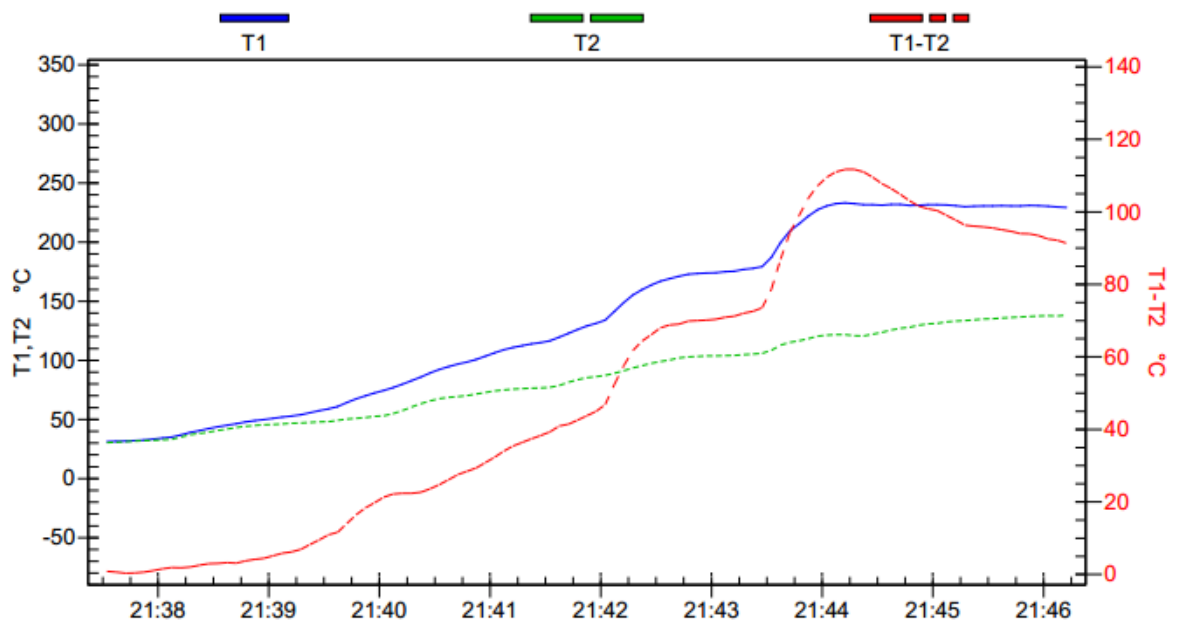
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **18/12/13 9:46:54 p.m.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	18/12/13 9:37:32 p.m.				
Hora de terminación	18/12/13 9:46:12 p.m.				
Tiempo transcurrido	0:08:40				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	105				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet	
T1	18/12/13 9:44:12 p.m.	231,5 °C	135,3 °C	29,3 °C	18/12/
T2	18/12/13 9:46:12 p.m.	136,3 °C	83,7 °C	28,5 °C	18/12/
T1-T2	18/12/13 9:44:12 p.m.	111,7 °C	51,6 °C	0,3 °C	18/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 48.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y Clinoptilolita.

FLUKE

Identificación del medidor: **FLUKE 54-II V1.1**

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA tratado con H3PO4**

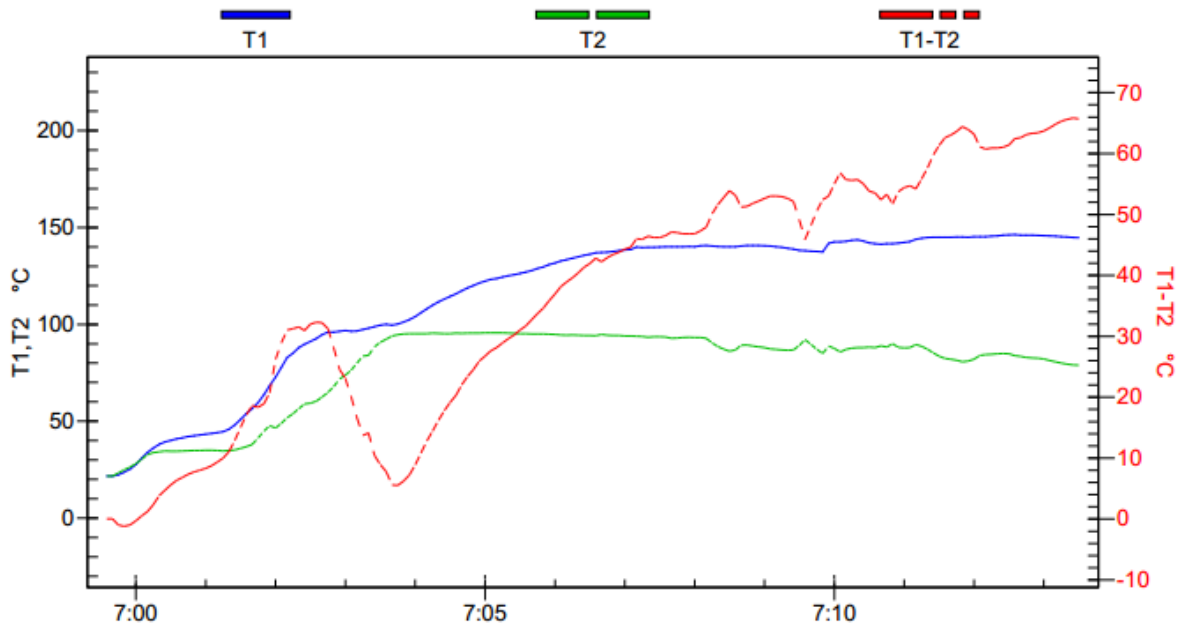
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **11/12/13 7:21:34 a.m.**

Propósito de la prueba

Hora de inicio	11/12/13 6:59:35 a.m.				
Hora de terminación	11/12/13 7:13:30 a.m.				
Tiempo transcurrido	0:13:55				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	168				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet	
T1	11/12/13 7:12:35 a.m.	146,2 °C	114,1 °C	21,6 °C	11/12/
T2	11/12/13 7:05:00 a.m.	95,5 °C	77,5 °C	21,6 °C	11/12/
T1-T2	11/12/13 7:13:25 a.m.	65,8 °C	36,6 °C	-1,2 °C	11/12/

Nombre del gráfico:



**Figura 49.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para las pastillas de PMMA y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

## Formulario de registro

Rev. 3.0

Palabras claves: **PMMA tratado**

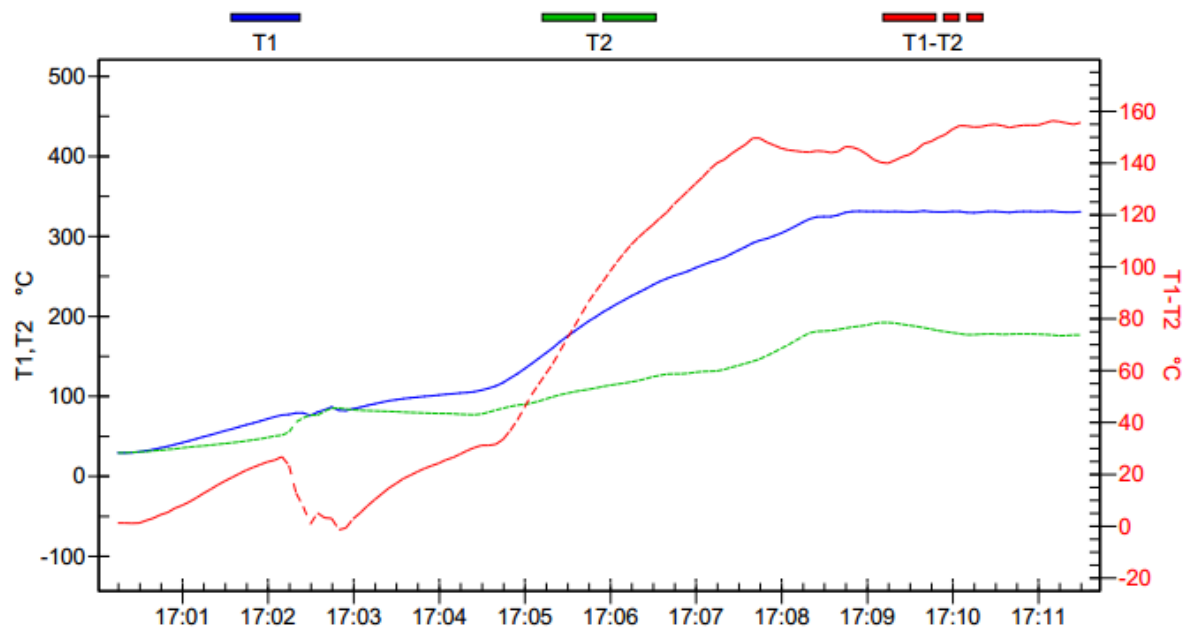
Hora a la que se guardó el formulario:

Fecha de la trans. de datos **10/01/14 5:13:28 p.m.**

Propósito de la prueba

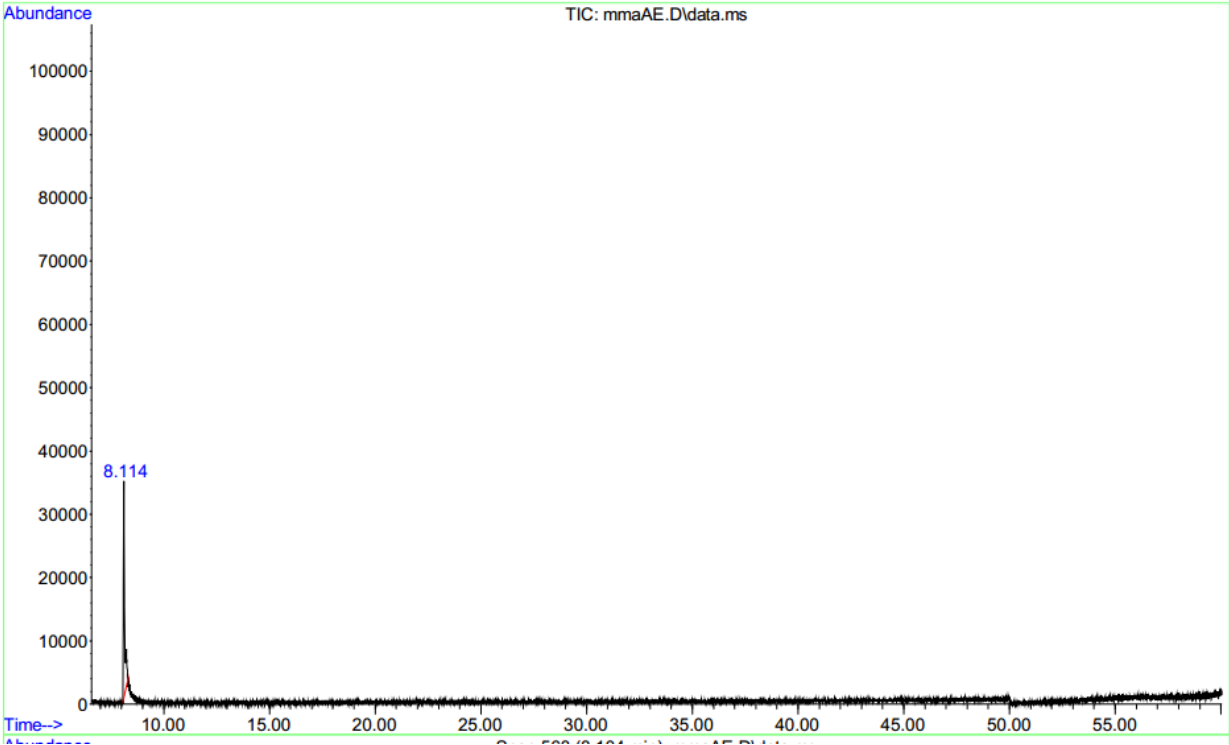
Hora de inicio	10/01/14 5:00:15 p.m.				
Hora de terminación	10/01/14 5:11:30 p.m.				
Tiempo transcurrido	0:11:15				
Intervalo	0:00:05				
Cantidad total de lecturas	136				
Tipo de termopar	K				
Cambio de escala	(ninguna)				
Etiqueta de tiempo lectura máx.	Máx	Promedio	Min	Etiquet	
T1	10/01/14 5:09:40 p.m.	331,5 °C	196,3 °C	29,1 °C	10/01/
T2	10/01/14 5:09:10 p.m.	192,2 °C	115,1 °C	29,3 °C	10/01/
T1-T2	10/01/14 5:11:10 p.m.	154,8 °C	81,2 °C	-2,8 °C	10/01/

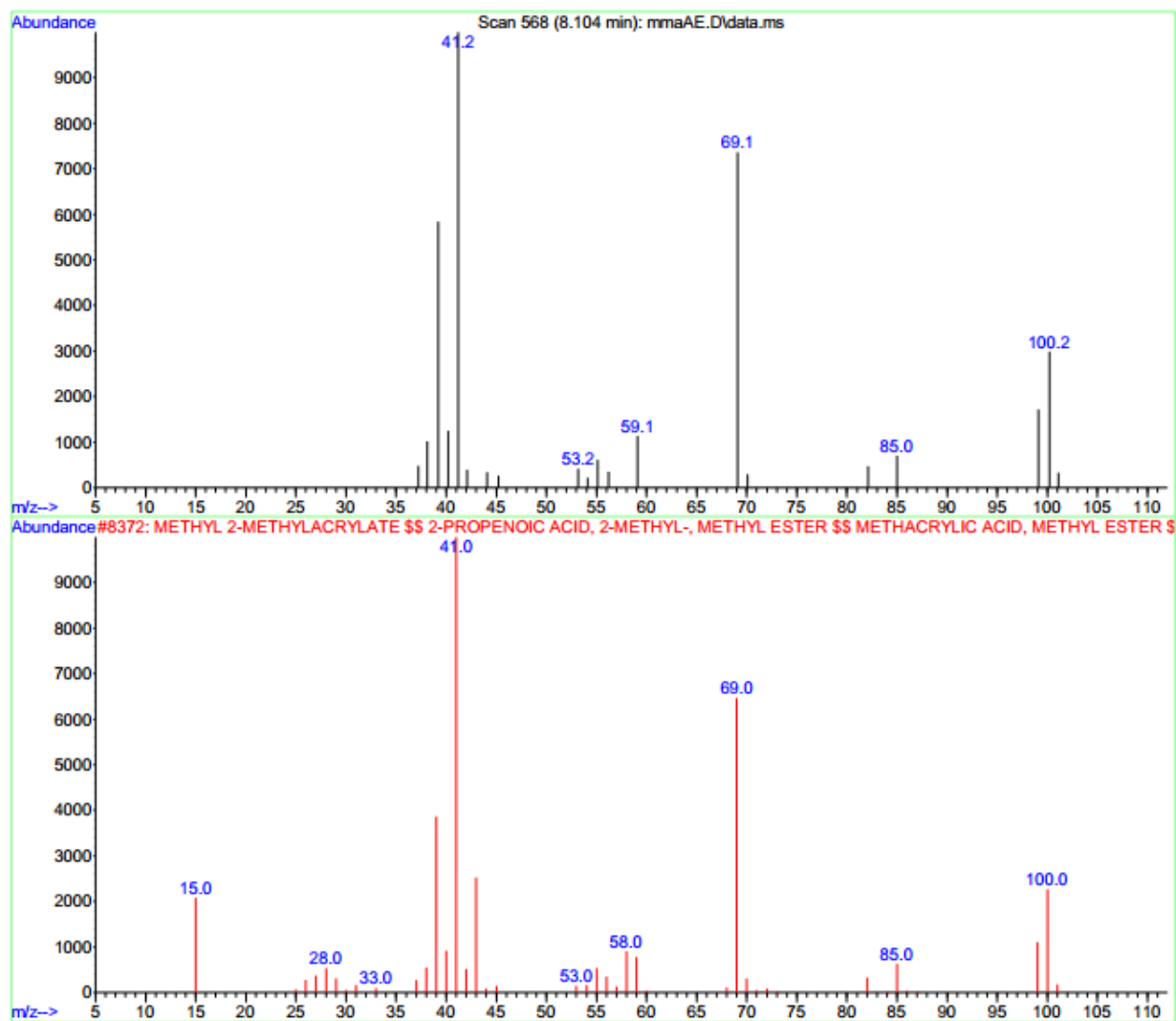
Nombre del gráfico:



**Figura 50.** Curvas de temperatura de recuperación y del gas caliente versus tiempo para el PMMA tratado sin catalizador.

**Anexo 4.** Cromatograma y espectro de masas para el MMA.





**Figura 51.** Cromatograma y espectro de masas realizado al MMA y la búsqueda de coincidencia con la base de datos de CENIVAM. Columna DB-5MS (60 m). Split 1:30, detector de masas cuádrupolo, m/z 30-300.

Anexo 5. Espectro infrarrojo de la clinoptilolita.

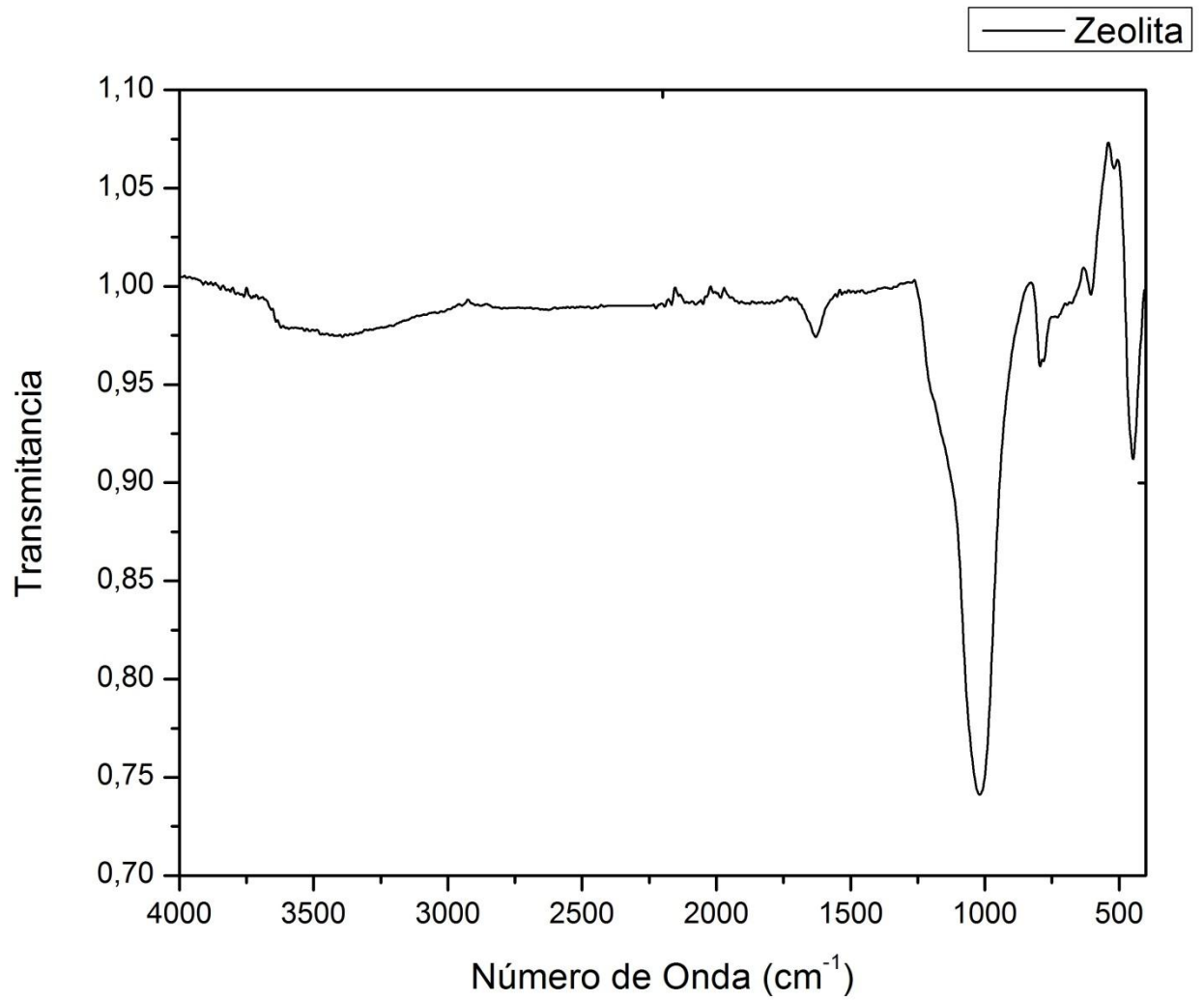


Figura 52. Espectro infrarrojo la clinoptilolita empleada.