

**OXIDACIÓN DE TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET) APLICANDO RUTENIO
COMO CATALIZADOR: ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS**

ANGIE ECHEVERRÍA CUESTA

DIANA CAROLINA BETANCOUR MURCIA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2019

**OXIDACIÓN DE TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET) APLICANDO RUTENIO
COMO CATALIZADOR: ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS**

ANGIE ECHEVERRÍA CUESTA

DIANA CAROLINA BETANCOUR MURCIA

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERAS QUÍMICAS

DIRECTOR

GIOVANNI MORALES MEDINA

INGENIERO QUÍMICO, Dr.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2019

DEDICATORIA

Dedico este logro a mis padres, Anthony Echeverría Rincón, Rosa Miriam Cuesta Rivera, por su total apoyo, guía y paciencia sin ustedes no se concebiría la culminación de esta tesis.

A Jaime Echeverría Fonseca, Graciela Rincón Rincón, Martha Echeverría Rincón, Eduardo Cuesta Franco y María Candelaria Rivera Umaña, por estar presentes durante este proceso de formación.

A mis hermanas Julieth Echeverría Cuesta, Melisa Echeverría Cuesta y Stephany Echeverría Cuesta. Gracias por las enseñanzas recibidas, no me alcanzan las palabras para expresar el orgullo que siento por ustedes.

Por último, a toda mi familia y amigos, quienes sin esperar nada a cambio compartieron sus conocimientos, alegrías, tristezas y su incondicional apoyo durante estos años de vida universitaria.

ANGIE ECHEVERRIA CUESTA

DEDICATORIA

Dedico de manera especial este logro a mis padres; el amor recibido, la dedicación y paciencia con la que cada día se preocupaban por mi avance y el desarrollo de esta tesis, es simplemente único y se refleja en la vida de un hijo. Hugo de Jesús Betancour y Albenis Murcia Alarcón gracias por todos sus esfuerzos, sacrificios, consejos y total apoyo en mis proyectos, sin ellos no concebiría la culminación de mi carrera.

A Paula Andrea Betancour Murcia, por ser tan incondicional conmigo, por sembrar en mí los deseos de dedicación y superación, gracias infinitas por ser mi polo a tierra en todo este proceso.

A mis hermanos, por sus palabras de aliento en los momentos difíciles y creer siempre en mí y mis expectativas, son mi ejemplo a seguir.

A toda mi familia, son el motor de mi vida y a quienes a pesar de la distancia siempre me tendieron su mano, ayuda y sus consejos, gracias por brindarme la calidez y el amor de una familia.

Por último, a cada uno de mis amigos, compañeros de clase y docentes, que aportaron a mi formación personal y profesional, me quedo con los mejores recuerdos, experiencias y las más grandes enseñanzas.

DIANA CAROLINA BETANCOUR MURCIA

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestros más sinceros agradecimientos:

Al director del proyecto de grado el doctor Giovanni Morales Medina, por confiarnos la oportunidad de desarrollar este proyecto de grado, por su formación integral y profesional, su acompañamiento y total compromiso durante todo el proceso de planificación y desarrollo de este proyecto.

A todo el equipo de trabajo del Centro Integrado de Laboratorios de Ingeniería Química UIS (CILIQ) por su paciencia, los datos suministrados, ayudas y asistencia constante durante el desarrollo de este proyecto, lo cual nos permitió finalizar con éxito este trabajo de grado.

Por último, a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, por abrirnos las puertas como nuestra segunda casa y brindarnos las bases de conocimiento necesarias para desempeñarnos en el ámbito profesional, por la cátedra recibida, la formación integral y todo el apoyo recibido por cada una de las personas que labora en ella.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS.....	21
1.1. OBJETIVO GENERAL	21
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2. METODOLOGÍA	22
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	30
3.1. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DEL TEREFTALATO DE POLIETILENO.....	30
3.2. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA IR DE MUESTRA SÓLIDAS ENSAYOS 1,2 Y 3.	31
3.3. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS IR DE LAS MUESTRAS LÍQUIDAS ENSAYOS 1,2 Y 3.	35
3.4. ANÁLISIS ESPECTROS IR MUESTRAS SÓLIDAS ENSAYOS 4, 5 Y 6.	36
3.5. ANÁLISIS ESPECTROS IR MUESTRAS SÓLIDAS ENSAYOS 1, 3, 6, PET Y RUO4 Y DE LAS MUESTRAS SÓLIDAS 1, 2, 3, PET Y RUO4.....	40
3.6. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X PARA LA MUESTRA SÓLIDA 1 CALCINADA CON BA (OH) ₂	43
3.7. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO PARA LA MUESTRA SÓLIDA 1 CALCINADA.....	45
3.8. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO DE LAS MUESTRAS SÓLIDAS CON HIDRÓXIDO DE BARIO.	47
3.9. PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA OXIDACIÓN.....	50

3.10. DISCUSIÓN ACERCA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS BALANCES DE MASA.....	56
4. CONCLUSIONES	57
5. RECOMENDACIONES.....	58
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
ANEXOS	71

LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1.Pruebas Experimentales	263
----------------------------------	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura.2.1. Metodología de Investigación.	22
Figura.2.2. Metodología Oxidación RICO.	23
Figura.2.3. Montaje del Protocolo Experimental.	25
Figura.2.4. Evidencia de los Ensayos 1,2 y 3 sin Ba(OH) ₂	27
Figura.2.5. Evidencia del Ensayo 1 con Ba(OH) ₂	28
Figura.2.6. Evidencia de los Ensayos 2 y 3 después de 24 [h] sin Ba(OH) ₂	28
Figura.2.7. Evidencia de los Ensayos 4,5 y 6 con Ba(OH) ₂	29
Figura.3.1. Espectro Infrarrojo del Tereftalato de Polietileno.	31
Figura.3.2. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas de los ensayos 1,2 y 3 sin Ba (OH) ₂	33
Figura.3.3. Espectro IR de las muestras líquidas ensayos 1,2 y 3 sin Ba(OH) ₂	35
Figura.3.4. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 4,5 y 6 con Ba (OH) ₂	36
Figura.3.5. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 1, 4 y PET.	38
Figura.3.6. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 2, 5 y PET.	38
Figura.3.7. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 3, 6 y PET.	39
Figura.3.8. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 4 con Ba(OH) ₂ , la muestra 1 calcinada con Ba(OH) ₂ y PET.	39
Figura.3.9. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 1,3 y 6 RuO ₄ y PET.	41
Figura.3.10. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 1, 2,3 RuO ₄ y PET.	42
Figura.3.11. Espectro Infrarrojo del RuO ₄	44
Figura.3.12. Espectro Infrarrojo de la muestra sólida 1 calcinada con Ba (OH) ₂ y la muestra 4 sin calcinar.	46
Figura.3.13. Termograma DSC del PET.	48
Figura.3.14. Termograma DSC de las muestras sólidas 4,5 y 6 con Ba(OH) ₂	49
Figura.3. 15. Acción del RuO ₄ sobre la cadena Polimérica del PET.	51

ANEXOS

ANEXO.A.Cuantificación de CO ₂ en la oxidación del Tereftalato de Polietileno....	71
ANEXO.B.Balance de masa para la solución 4 con Ba(OH) ₂	72
ANEXO.C.Balance de masa para la solución 5 con Ba(OH) ₂	74
ANEXO.D.Balance de masa para la solución 6 con Ba(OH) ₂	76
ANEXO.E.Espectro Infrarrojo del Benceno.....	78
ANEXO.F.Espectro Infrarrojo del Cloro-Benceno.	79
ANEXO.G.Espectro Infrarrojo del 1-Cloro Hexano.	80
ANEXO.H.Espectro Infrarrojo del Ácido Benzoico.	81
ANEXO.I.Espectro Infrarrojo del Ácido Acético.....	82
ANEXO.J.Reacciones de Oxidación RICO.	83
ANEXO.K.Ácido Oxálico.	84
ANEXO.L.Espectro Infrarrojo del Agua.....	85
ANEXO.M.Tereftalato de Polietileno.....	86
ANEXO.N.Ácido Tereftálico.	87
ANEXO.O.Muestras sólidas 4,5 y 6 con la adición de Hidróxido de Bario.	88
ANEXO.P.Muestras sólidas 1, 2,3 sin la adición de Ba(OH) ₂	88
ANEXO.Q.Termograma TGA del Acetaldehído y la Acetofenona.....	89
ANEXO.R.Termograma TGA del Formaldehído y del Benzaldehído.....	90
ANEXO.S.Termograma TGA de hidrocarburos alifáticos C ₁ -C ₄ , Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Estireno.	91
ANEXO.T.Termograma TGA del Vinyl Benzoato y el Metil Acetato.....	92
ANEXO.U.Termograma TGA del Dióxido de Carbono y Monóxido de Carbono....	93

RESUMEN

TÍTULO: OXIDACIÓN DE TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)
APLICANDO RUTENIO COMO CATALIZADOR:
ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS *

AUTOR: ANGIE ECHEVERRÍA CUESTA **
DIANA CAROLINA BETANCOUR MURCIA**

PALABRAS CLAVE: OXIDACIÓN, TEREFTALATO DE POLIETILENO,
SOLVENTES, RUTENIO.

DESCRIPCIÓN:

El efecto negativo ocasionado en el ambiente y en la población por la acumulación de residuos plásticos es un factor determinante para el desarrollo y aplicación de técnicas de reciclado terciario. Técnicas en las que por lo general, el proceso demanda un consumo de energía elevado, además, de tener como consecuencia la generación de gases contaminantes y algunos productos tóxicos. Por lo tanto, el propósito de este trabajo de investigación, es analizar los productos que se obtienen al implementar la metodología para la oxidación catalítica con Rutenio en residuos plásticos de uso común, compuestos por Tereftalato de Polietileno. Del análisis de los resultados obtenidos a partir de las técnicas instrumentales de laboratorio, se obtienen ácidos, compuestos por grupos funcionales carboxilo, como el ácido Tereftálico, el etilenglicol, el ácido oxálico, entre otros, además, se observa que el RuO_4 actúa de forma electrofílica sobre el éster presente en la cadena polimérica del PET, obteniendo además dióxido de carbono como producto de reacción. Finalmente se desarrolló el balance de masa para la reacción, durante el cual se logra cuantificar los productos obtenidos. De esta forma se observa la influencia que tienen los solventes durante la reacción y se determina un mecanismo para la oxidación catalítica con rutenio en el PET y se valida es efectiva en la degradación del polímero.

*Trabajo de Grado.

** Facultad Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Giovanni Morales Medina, Ingeniero Químico. Dr.

ABSTRACT

TITLE: OXIDATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET)
APPLYING RUTHENIUM AS A CATALYST:
ANALYSIS OF THE PRODUCTS OBTAINED*

AUTHOR: ANGIE ECHEVERRÍA CUESTA **
DIANA CAROLINA BETANCOUR MURCIA**

KEYWORDS: OXIDATION, POLYETHYLENE TEREPHTHALATE,
SOLVENTS, RUTHENIUM.

DESCRIPTION:

The negative effect caused by the overpopulation and accumulation of plastic waste in the environment is a determinant factor to improve the development and application of tertiary recycling strategies. Most of the time this techniques, the demand of high electrical energy consumption carries the formation of polluting gases besides some toxic waste. Therefore, the purpose of this investigation paper is to analyze what kind of products it gets through to implement a catalytic oxidation with Ruthenium methodology on common plastic waste mostly compound by Polyethylene terephthalate. The analysis results obtained through instrumental laboratory techniques it could get acids composed by carboxyl functional groups such as Terephthalic acid, ethylene glycol, oxalic acid among others, also we can notice that "RuO₄" proceed in a electrophilic way above the ester in the polymer string of "PET" acquiring even though a carbon dioxide as a reaction result. Finally it develops a balance of mass for the reaction during which it achieves to quantify the obtained results. On this way it can be noticed the influence that has the solvents during reaction and establish a mechanism to get the Catalytic oxidation with ruthenium on "PET" to the end for validate its effectiveness in polymer degradation.

* Chemical Engineering Thesis.

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Giovanni Morales Medina, Chemical Engineer, Dr.

INTRODUCCIÓN

El Tereftalato de Polietileno (PET) es un material reciclable que está en aumento, ocasionando efectos ambientales adversos, debidos a las actuales formas de disposición de los productos PET una vez son utilizados por el consumidor final. Entre los problemas ambientales ocasionados se encuentran la mayor acumulación en el medio y la disminución de la vida útil de los rellenos sanitarios. Cuando son destinados para la incineración producen contaminación por la generación de gases de efecto invernadero, afectan la salud humana por la emisión de gases tóxicos y la disposición final de las cenizas contamina el agua subterránea por infiltración de lixiviados¹.

El uso de polímeros en diversas aplicaciones se amplía diariamente y el PET es uno de los polímeros más consumidos por sus excelentes propiedades térmicas y mecánicas. Este polímero se usa en la fabricación de fibras de alta resistencia, botellas de refrescos, películas fotográficas y a fines del siglo pasado, su consumo aumentó a más de 3, 000,000 de toneladas por año. En 2009, el consumo mundial de envases de PET fue de casi 15,5 millones de toneladas, mientras que la estimación es de casi 19 millones de toneladas para 2017, un aumento del 5,2% anual. Al aumentar la producción de PET y dado que este polímero no es biodegradable, la gran corriente de desechos crea un serio problema ambiental

¹ Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2004, citado por OCORÓ VALDERRAMA, Luz Elena, *et al.* Estudio Dinámico del Reciclaje de Envases PET en el Valle del Cauca. En REVISTA LASALLISTA DE INVESTIGACIÓN. (Artículo recibido: 9/08/2017; artículo aprobado: 24/07/2018). Vol. 15, No.1, p.67-74. DOI: 10.22507/rli.v15n1a6. Disponible en: <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2236/10.22507/rli.v15n1a7>.

cada año. En el año 2015 se recicló en Colombia el 26% de los residuos plásticos de PET producidos, lo cual indica que el restante 74% fue conducido a los rellenos sanitarios ². Según el Plan de gestión Integral de Residuos Sólidos 2016-2027³ el 70% de los RP que se reciclan en Bucaramanga es PET.

La degradación del material polimérico se aproxima entre los 100 y 1000 años, dependiendo de su composición⁴. Teniendo en cuenta que la materia prima para su fabricación no es una fuente renovable (petróleo), la producción masiva de diferentes productos plásticos, el tiempo de degradación, la dependencia de la sociedad hacia estos productos y la generación de residuos pos-consumo y pos-tratamiento, los convierte en un problema que genera gran impacto en el ambiente.

Actualmente se han tratado de aprovechar los RP usando la técnica de reciclado terciario ó reciclaje químico dentro de las cuales se encuentran la descomposición térmica y la oxidación catalítica. En estas se lleva a cabo la fractura de las moléculas orgánicas, obteniendo como resultado del proceso, gases contaminantes como el CO₂ y otros subproductos líquidos y sólidos que no son aprovechados en su totalidad. Esto se debe a que la combustión requiere elevadas temperaturas considerando un alza en el gasto energético que estos procesos requieren a nivel industrial. A diferencia del reciclado físico, el reciclado químico implica la transformación de la cadena de polímeros: el polímero en el proceso de reciclado se degrada en unidades monoméricas (despolimerización) ó se rompe

² Suárez, (2016). Solo el 26% de las botellas plásticas se recicla, Artículo en el diario La República, 10 de Marzo 2016, http://www.larepublica.co/solo-26-de-las-botellas-plasticas-se-recicla_357536. Citado por OCORÓ VALDERRAMA, Luz Elena, *et al.* Estudio Dinámico del Reciclaje de Envases PET en el Valle del Cauca. En REVISTA LASALLISTA DE INVESTIGACIÓN. (Artículo recibido: 9/08/2017; artículo aprobado: 24/07/2018). Vol. 15, No.1, p.67-74. DOI: 10.22507/rli.v15n1a6. Disponible en: <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co/2236/10.22507/rli.v15n1a7>.

³ ALCALDÍA DE BUCARAMANGA. Plan de gestión integral de Residuos sólidos (PGIRS). 2016-2027. Disponible en: http://www.bucaramanga.gov.co/laruta/download/plan_integral_de_residuos_solidos/PLAN_DE_GESTION_INTEGRAL_DE_RESIDUOS_SOLIDOS_BUCARAMANGA_2016-2027_2.pdf.

⁴ GONZÁLEZ, W. & MANHINI, H. Ciencia de los materiales. España: Ariel Ciencia y Tecnología GUNTHER, M. (2006, 6 de noviembre) It's not easy to being Green. Citado por TÉLLEZ, Alejandra. La complejidad de la problemática ambiental de los residuos plásticos: Una aproximación al análisis narrativo de política pública en Bogotá. Tesis de Maestría Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. 2012. 14 disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/7080/1/905077.2012.pdf>.

aleatoriamente en fragmentos más grandes de la cadena (escisión aleatoria de la cadena). El reciclado químico se lleva a cabo mediante solvólisis o pirólisis, el primero mediante degradación por disolventes incluida el agua, y el segundo mediante degradación por calor en ausencia de oxígeno, aire, o vacío.

A pesar de las investigaciones acerca del tratamiento de los RP mediante oxidación catalítica, surgen ciertos efectos negativos posteriores al proceso, debido a que no se tratan las soluciones tóxicas resultantes y son desechadas al entorno, lo que implica la contaminación de las fuentes hídricas, los suelos y el aire, agravando aún más el impacto ambiental. El reciclado químico produce monómeros, líquidos y gases⁵, con gran valor en la industria, por esta razón el reciclaje químico de PET ha atraído la atención, tanto por razones ambientales como económicas.

El reciclaje químico por tratamiento catalítico del PET pos consumo, se ha llevado a cabo por medio de , glicólisis, alcoholisis, hidrólisis, aminólisis y la amoniólisis usando como catalizador de transferencia de fase el PTC en la hidrólisis alcalina de la cual se obtiene un rendimiento del 93% a ácido Tereftálico (TPA), también el PET se ha tratado por medio de hidrólisis ácida , con ácido sulfúrico obteniendo gran cantidad de sales inorgánicas y de residuos acuosos además se ha hecho el tratamiento con ácido nítrico y el ácido fosfórico de donde se han obtenido además del TPA , el etilenglicol (EG). Asimismo se reporta la hidrólisis neutra la cual se lleva cabo con agua o vapor de la cual se obtiene un éster de mono glicol TPA durante la reacción .De igual manera , se ha reportado el tratamiento por medio de aminólisis de donde se obtienen diamantes de TPA que se conocen como bis (2-hidroxietileno) tereftalamida (BHETA) utilizando soluciones acuosas de aminas primarias , con mayor frecuencia metilamina , etilamina , etanolamina y n-butilamina anhidra con catalizadores como el ácido acético , acetato de sodio y sulfato de potasio .Se ha llevado a cabo la aminólisis de los residuos de PET por etanolamina (EA) en

⁵ SINHA, Vijaykumar, PATEL, Mayank y PATEL. Jigar.Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review .En Journal of Polymers and the Environment, Marzo 2010, Vol.18, No. 1, p. 8-25.Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7>.

presencia de óxido de dibutilestaño (DBTO) como catalizador . También se ha tratado por medio de amoniólisis catalizado por acetato de Zinc de donde se obtiene PET-NH₃ de tereftalamina con un rendimiento del 87%, la metanolisis de donde se obtienen como productos el Tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG), se lleva a cabo por lo general a temperaturas de 180 °C a 280 °C y presiones de 2 hasta 4 MPa. En esta se usa el mismo catalizador que en la alcoholisis del PET con trimetilol de donde se obtienen plastisoles. Por último, se encuentra la glicólisis en presencia de catalizadores de trans-esterificación donde se rompen los enlaces de los ésteres y se reemplazan con terminales de hidróxilo; en este proceso se han usado acetatos metálicos como, el acetato de Zinc, manganeso, cobalto y plomo.⁶ GHAMARY, Elmira, et al.⁷, PARAB, Yogesh; SHAH, Rikhil y SHUKLA, Sanjeev⁸, Hamid y ACHILIAS, Dimitris⁹, CHEN, Feifei, et al.¹⁰.

Por otra parte la oxidación catalítica con iones de Rutenio (RICO) reporta eficiencia en la ruptura de hidrocarburos aromáticos. RICO reduce la aromaticidad del núcleo poli aromático de la molécula de manera controlada por la apertura selectiva del anillo oxidativo. Además la naturaleza del solvente determina el tipo de distribución del producto¹¹. En diversos estudios en el tratamiento de las características

⁶ Ibíd. P.13-23.

⁷ GHAMARY, Elmira, et al. Recovery of Terephthalic Acid by employing Magnetic nanoparticles as a solid support. En Polímeros, 2018, Vol. 28, No. 1, p. 1-5. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2201>.

⁸ PARAB, Yogesh; SHAH, Rikhil y SHUKLA, Sanjeev. Microwave Irradiated Synthesis and Characterization of 1, 4-phenylene bis-oxazoline form bis-(2-hydroxyethyl) terephthalamide obtained by Depolymerization of Poly Ethylene Terephthalate (PET) bottle wastes. En Current Chemistry Letters, Vol. 1, No. (2), p. 81-90. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.5267/j.ccl.2012.3.003>.

⁹ SIDDIQUI, Mohammad Nahid; REDHWI, Halim. Hamid y ACHILIAS, Dimitris. Recycling of Poly (ethylene Terephthalate) Waste Through methanolic Pyrolysis in a Microwave reactor. En Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Octubre (2012), Vol.98, p.214-220. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.007>.

¹⁰ CHEN, Feifei, et al. Kinetics of Glycolysis of Poly (ethylene Terephthalate) Under Microwave Irradiation. En Journal of Applied Polymer Science, Febrero (2012), p.1-7. DOI: 10.1002/app.37608. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/app.37608>.

¹¹ NOWICKA, Ewa, et al. Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons using Ruthenium Ion Catalyzed Oxidation: The role of Aromatic ring number in Reaction Kinetics and product distribution. En CHEMISTRY A European Journal, Marzo 2017, p.1-24. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201704133>.

estructurales de las moléculas de petróleo SHI, QUAN, *et al.*¹² Afirman que RICO convierte los carbonos aromáticos no sustituidos en dióxido de carbono sin alterar la integridad estructural de las unidades alifáticas y nafténicas esto permite la estimación de la distribución de la cadena lateral de los grupos alquilo que son los carbonos aromáticos y a los puentes de metilo que conectan dos carbonos en macromoléculas de fracciones pesadas del petróleo. A pesar de esta eficiencia, sólo recientemente RICO ha sido aplicada en el tratamiento de polímeros con estructura aromática como el Poliestireno.¹³, CARLSEN, *et al*¹⁴, HAUBRUGE, H.G; JONAS, A.M y LEGRAS, R.¹⁵

El presente documento corresponde a una continuación de la aplicación de la metodología de la oxidación RICO en el tratamiento químico de polímeros, particularmente PET.

¹² SHI, Quan, *et al.* Ruthenium Ion-Catalyzed Oxidation for Petroleum Molecule Structural Features: A Review. *En* Springer International Publishing Switzerland, 2015, p.1-21. DOI: 10.1007/430_2015_180 Disponible en: https://doi.org/10.1007/430_2015_180.

¹³ DUARTE, Erika & GIL, Laura. Análisis del Proceso de Destrucción de Aromáticos por medio de Oxidación Catalítica: Aplicación en el tratamiento del Poliestireno. Tesis de Pregrado Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2018. 47 p.

¹⁴ CARLSEN, P, KATSUKI, T, MARTIN, V. S, SHARPLESS, K. B. A greatly improved procedure for Ruthenium Tetroxide Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. *En* The Journal of Organic Chemistry. 1981. 46 (19), p. 3936–3938. doi: 10.1021/jo00332a045. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jo00332a045>.

¹⁵ HAUBRUGE, H.G; JONAS, A.M y LEGRAS, R. Staining of Poly (ethylene Terephthalate) by Ruthenium Tetroxide. *En* Polymer. 2003. 44, p. 3229-3234. doi:10.1016/S0032-3861(03)00255-6. Disponible en: www.elsevier.com/locate/polymer.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Analizar los productos obtenidos en la oxidación catalítica de Tereftalato de Polietileno (PET) aplicando la oxidación catalítica con Rutenio.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.2.1. Aplicar un protocolo experimental para el uso de Rutenio en la oxidación de PET considerando diferentes solventes.

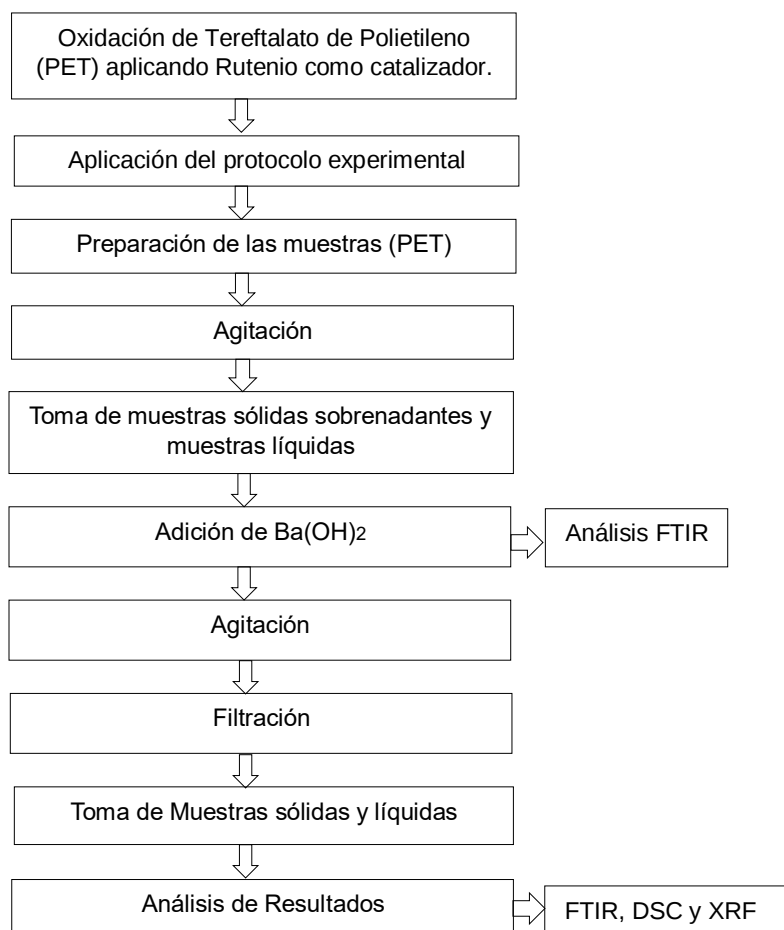
1.2.2. Validar si el protocolo experimental es efectivo en la degradación de Tereftalato de Polietileno (PET) analizando los resultados obtenidos de las diferentes técnicas instrumentales.

1.2.3. Estimar la cantidad de CO₂ obtenido de la reacción de oxidación catalítica de PET con Rutenio realizando el balance de masa del protocolo experimental.

2. METODOLOGÍA

La metodología aplicada se centra en la técnica de reciclado terciario por oxidación catalítica RICO (Ruthenium Ion Catalized Oxidation). Se realiza la metodología propuesta para la oxidación de asfaltenos¹⁶, Poliestireno¹⁷ y posteriormente para la degradación del Tereftalato de Polietileno.

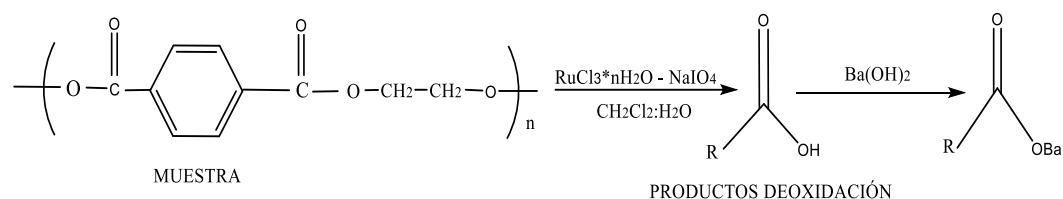
Figura2.1. Metodología de Investigación.



¹⁶ BAKKE, Jan y FROHAUG, Astrid. Ruthenium Tetraoxide mediated Reactions: The Mechanism of Oxidations of hydrocarbons and ethers. [Base de datos en línea].1996.Revista Journal of Physical Organic Chemistry ,9(6), 310-318(Recuperado el 25 de Abril 2018).Disponible en [https://www.researchgate.net/publication/230383347Ruthenium Tetraoxide Mediated Reactions The Mechanisms of Oxidations of Hydrocarbons and Ethers](https://www.researchgate.net/publication/230383347Ruthenium_Tetraoxide_Mediated_Reactions_The_Mechanisms_of_Oxidations_of_Hydrocarbons_and_Ethers).

¹⁷ DUARTE, Óp.cit., p.21.

Figura.2.2. Metodología Oxidación RICO.



2.1. Protocolo Experimental aplicado al Tereftalato de Polietileno.

Se recolectan botellas recicladas con código de identificación número uno lo cual indica que la resina de plástico usada es PET. Luego se realiza la reducción del PET cortando las botellas en láminas, para ser llevados a un molino de cuchillas donde se reduce el PET hasta un tamaño de aproximadamente 1mm. Para lograr un tamaño más apropiado, se realiza la separación en un tamiz vibratorio donde se obtiene un tamaño menor a 1mm usando los tamices n° 18 y n° 20.

Posteriormente en un vaso de precipitados se realiza una solución de 1 [g] de Tereftalato de Polietileno, con 20 [ml] del solvente, diclorometano, y se agita durante 30 minutos a 100 Rev.

A continuación en otro vaso de precipitados se realiza una solución con 40[ml] de agua destilada; 0,2 [g] de catalizador tricloruro de rutenio hidratado, 1 [g] de activador peryodato de sodio y se agita durante 30 minutos a 100 Rev.

Cuando se tienen listas las soluciones se mezclan y se agitan durante 24 horas a 100 Rev. Las proporciones de cada reactivo varían en cada ensayo.

Al cabo de este tiempo se realiza la filtración de la solución y se recolecta una muestra sólida y una muestra líquida para ser analizadas por Espectroscopia de

Infrarrojo (FTIR). Posteriormente se agrega hidróxido de bario a la solución restante hasta obtener un pH entre 10 y 11 agitando durante 24 [h].

Finalmente se realiza la filtración para recolectar muestras sólidas secas y líquidas para ser analizadas por FTIR, DSC y XRF.

2.2. Reactivos y equipos usados durante la experimentación.

Los reactivos usados fueron abastecidos por SIGMA-ALDRICH ,se usaron dos solventes Diclorometano anhídrido $\geq$ (99,8 %), el cual contiene 40-150 ppm de amileno como estabilizador y Agua Destilada, como activador se usó Peryodato de sodio $\geq$ (99,8 %) y como catalizador Tricloruro de Rutenio Hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

El $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se usa frecuentemente como material de partida para la preparación de la mayoría de complejos de Rutenio y otros se derivan de él en condiciones ambientales .Debido a que es un compuesto económico, en comparación, con el de otros metales de transición del grupo VIII, como el Rodio y el Paladio, además existe mayor disponibilidad de reactivos complejos de Rutenio que han demostrado su eficacia como catalizadores para una gran variedad de transformaciones orgánicas. Como reportan Naota et al, 1998.¹⁸

Los equipos utilizados fueron un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, marca SHIMADZU modelo IR Tracer-100 con sistema ATR y celda de diamante /ZnSe. La resolución fue de 4, el escaneo de 240.

La calorimetría diferencial de Barrido (DSC) se llevó a cabo en un Scanning Calorimetry (DSC), marca y modelo TA Instrument Q10, bajo las siguientes

¹⁸ NAOTA, T., TAKAYA, H y MURAHASHI, S. Ruthenium-Catalyzed Reactions for Organic Synthesis. In Department of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531 (p. 62). Japan: Received March 13, 1998 (Revised Manuscript Received June 26. DOI: 10.1021/cr9403695.

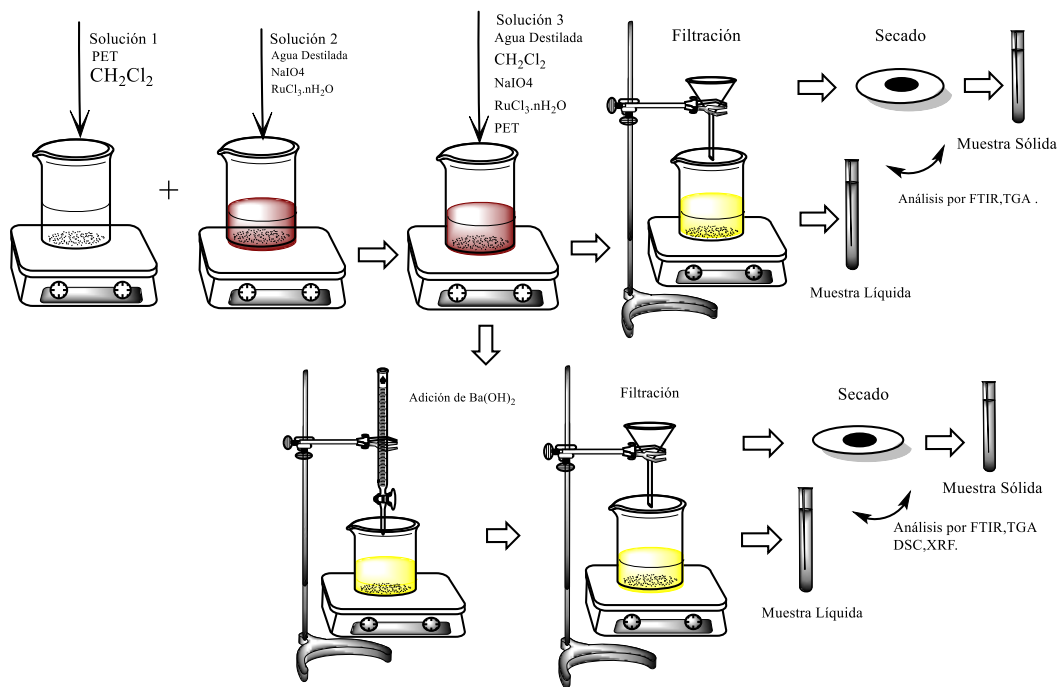
condiciones, temperatura inicial 25°C, temperatura final 600°C y velocidad de calentamiento 10°C/min en atmósfera de N₂.

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X se llevó a cabo en un EDX-800HS, con un detector de alta sensibilidad y un sistema de conteo DSP, con un análisis desde 11Na hasta 92 U.

2.3. Diagrama del montaje del Protocolo Experimental.

Durante la aplicación del protocolo experimental se usaron vasos de precipitados, pipetas, probetas, buretas, agitadores magnéticos, medidores de pH, papel filtro y embudos, como se observa en la figura 2.3.

Figura.2.3.Montaje del Protocolo Experimental.



2.4. Pruebas Experimentales.

En un total de 6 ensayos, productos líquidos y sólidos fueron obtenidos de la oxidación de muestras de PET con rutenio. Los ensayos muestran las cantidades de Ba(OH)₂ aplicadas, según la metodología. La Tabla 2.1 presenta los medios y las cantidades utilizadas durante los ensayos. En esta tabla se muestra que los ensayos fueron realizados en presencia de agua y en un medio no acuoso; esto con el fin de validar el aporte del agua en los productos de oxidación¹⁹.

Tabla 2-1.Pruebas Experimentales.

ENSAYOS	TIPO DE SOLVENTE	SOLVENTE [ml]	Ba(OH) ₂ [ml]	PET [g]	CATALIZADOR [g]	ACTIVADOR [g]
1	Diclorometano-Agua	20-40	-	1,0006	0,2400	1,0471
2	Agua	60	-	1,0028	0,2552	1,0019
3	Diclorometano	60	-	1,0012	0,2066	1,0046
4	Diclorometano-Agua	20-40	19	1,0007	0,2172	1,0072
5	Agua	60	13	1,0045	0,2048	1,0019
6	Diclorometano	60	7	1,0050	0,2100	1,0075

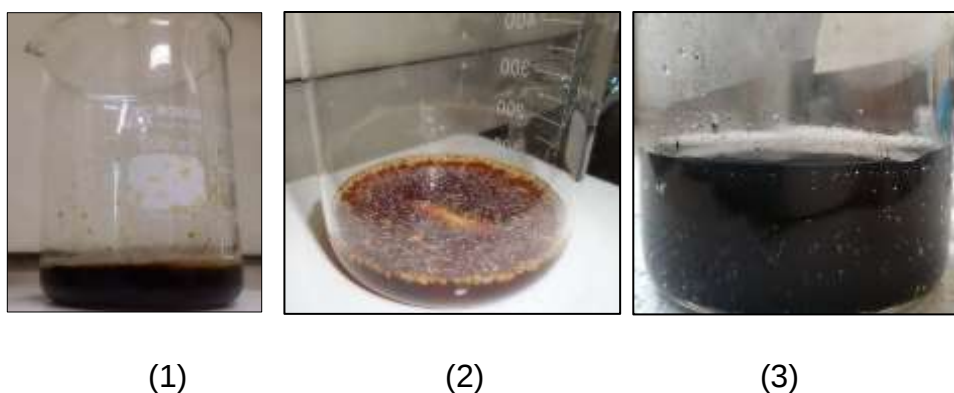
La Figura.2.4. presenta las evidencias fotográficas de los ensayos 1–3. Durante el ensayo 1, el volumen de control tomó una coloración café oscuro, con formación de burbujas y adherencia de PET a las paredes del vaso de precipitado; las burbujas sugieren desprendimiento de CO₂ por la oxidación del PET. En el ensayo 2, el volumen de control adquirió una coloración café claro, con aglomeración de PET en la superficie del líquido. De otro lado, el ensayo 3 manifiesta un volumen de control con coloración negra y una gran cantidad de sólidos precipitados y adheridos a las

¹⁹ HURST, James, et al. Mechanisms of Water Oxidation Catalyzed by Ruthenium Diimine Complexes. *Inorganic Chemistry*.2008.vol.47, p.1753-1764. DOI: 10.1021/ic700724h. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic700724h>.

paredes del recipiente; una porción de este sólido corresponde al RuO_4 , debido a su baja solubilidad en CH_2Cl_2 ²⁰.

En todos los ensayos, la precipitación indica el desarrollo de un proceso oxidativo; el precipitado de color negro sugiere la formación de dióxido de rutenio con la reacción, AYRES,1981. De cada uno de los anteriores ensayos se obtuvo una muestra sólida y una líquida para los correspondientes análisis.

Figura2.4.Evidencia de los Ensayos 1,2 y 3 sin $\text{Ba}(\text{OH})_2$.



Los volúmenes de control fueron dejados en reposo por 24 h; la Figura.2.5. presenta el volumen de control del ensayo 1, en donde después del reposo es posible observar un líquido homogéneo, con algunas burbujas (probablemente de CO_2); con esto, los reactivos remanentes, así como, los productos de reacción fueron disueltos.

²⁰ MARTÍN, Victor, PALAZÓN, José y RODRÍGUEZ, Carmen. Ruthenium (VIII) Oxide. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. University of Laguna. doi:10.1002/047084289x.rr009.pub3.

Figura2.5.Evidencia del Ensayo 1 con Ba(OH)₂.



Asimismo, el volumen de control del ensayo 2 después del reposo por 24 [h] exhibe dos capas (Figura.2.6), una sólida de color negro y una líquida con tonalidad amarilla; tanto en el líquido como en el sólido se observa presencia de burbujas (probablemente de CO₂). Por su parte, el volumen de control del ensayo 3, al cabo de 24 [h], presenta un líquido incoloro con aglomeraciones de color blanco, como es mostrado en la Figura.2.6.

Figura.2.6.Evidencia de los Ensayos 2 y 3 después de 24 [h] sin Ba(OH)₂.



(2)



(3)

Después del reposo por 24 h, los volúmenes de control de los ensayos 1, 2 y 3 fueron alterados por la adición de una solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, lo cual fue denominado como ensayos 4, 5 y 6, respectivamente. Con la adición del hidróxido, hasta un pH básico, los volumen de control presentaron una capa líquida y una sólida con diferente consistencia y color (Figura.2.7). El ensayo 4 presentó un líquido transparente y un sólido de color blanco, mientras que en el volumen de control del ensayo 5, el sólido permaneció de color negro y el líquido se presentó turbio (Figura. 2.7); en el volumen de control del ensayo 6 se evidenció un líquido transparente y un sólido color negro (Figura.3.4). De los volúmenes de control de los ensayos 4, 5 y 6 se tomaron muestras líquidas y sólidas para los respectivos análisis.

Figura2.7.Evidencia de los Ensayos 4,5 y 6 con $\text{Ba}(\text{OH})_2$.



(4)

(5)

(6)

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

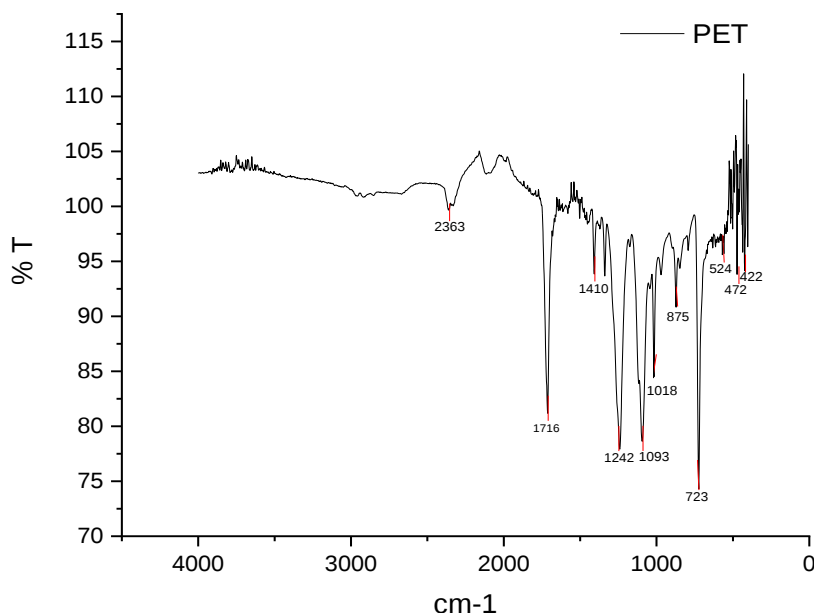
3.1. Análisis de los resultados de Espectroscopía de Infrarrojo del Tereftalato de Polietileno.

La Figura.3.1 presenta el espectro IR en la región media para el PET utilizado en este trabajo; de esta figura es posible afirmar que los números de onda 723 cm^{-1} , 900 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} y 1445 cm^{-1} , manifiestan absorción tipo rocking, correspondiente a las vibraciones de flexión del grupo funcional bivalente - $(\text{CH}_2)_n$ - . También, en los números 850 cm^{-1} , 975 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} y 1470 cm^{-1} se presentan las vibraciones características de la configuración trans de los grupos CH_2 en las regiones cristalinas²¹. La banda en 875 cm^{-1} manifiesta el grupo funcional carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) que representa una vibración del anillo fuera del plano con una vibración tipo bending (flexión); la banda en 1018 cm^{-1} es característica de las vibraciones del anillo aromático²². Por su parte, en 1337 cm^{-1} se manifiestan los estiramientos tipo wagging de los grupos funcionales C-H (vibraciones trans del etilenglicol); en 1410 cm^{-1} se presentan las vibraciones en el plano de los enlaces C-H y C-C. También, las bandas en 1907 cm^{-1} y 1242 cm^{-1} son características para los enlaces O-C-C y C-C-O, respectivamente. Asimismo, la banda en 1716 cm^{-1} resulta característica para la vibración de estiramiento $\text{C}=\text{O}$. Las vibraciones encontradas muestran concordancia con la estructura del tereftalato de polietileno, así como, reportes de literatura para este polímero²³.

²¹ LIANG, C.Y y KRIMM, S. Infrared Spectra of High Polymers part IX. Polyethylene Terephthalate. En Journal of Molecular Spectroscopy .1959, vol.3, p.554-574.

²² PEARCE, Eli, *et .al.* Fourier Transform IR Spectroscopy for the Study of Polymer Degradation. Thermal and Thermo Oxidative Degradation of Polyethylene Terephthalate. En Kith Royal Inst. of Technology .Noviembre 2015.Disponible en: doi: 10.1021/ba-1983-0203.ch033.

Figura.3.1.Espectro Infrarrojo del Tereftalato de Polietileno.



3.2. Análisis de espectroscopia IR de muestra sólidas ensayos 1,2 y 3. La Figura.3.2 compara el espectro del PET con los espectros obtenidos para las muestras sólidas de los ensayos 1, 2 y 3 (sin adición de Ba (OH)₂).

Del análisis de esta figura es posible afirmar que existen diferencias en la región de las bandas entre 630 cm^{-1} y 715 cm^{-1} que pueden corresponder a vibraciones de tensión $\text{O}=\text{CIX}$ ($\text{X}=\text{Cl}$) de compuestos halogenados; estos halógenos pueden provenir tanto del activador, peryodato de sodio, como del solvente diclorometano. Asimismo, el infrarrojo de las muestras sólidas presenta un pico característico en 1714 cm^{-1} y 715 cm^{-1} que corresponde al estiramiento de una estructura $\text{C}=\text{O}$ con instauración en el carbono α o β ²⁴, el grupo carbonilo con una instauración tipo

²³ DANIELS, W Y KITSON, R.E. Infrared Spectroscopy of Polyethylene Terephthalate. En Journal of Polymer Science. 1958. vol. XXXIII, p.161-170. doi:10.1002/pol.1958.1203312616 .Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/229990115_Infrared_spectroscopy_of_polyethylene_terephthalate.

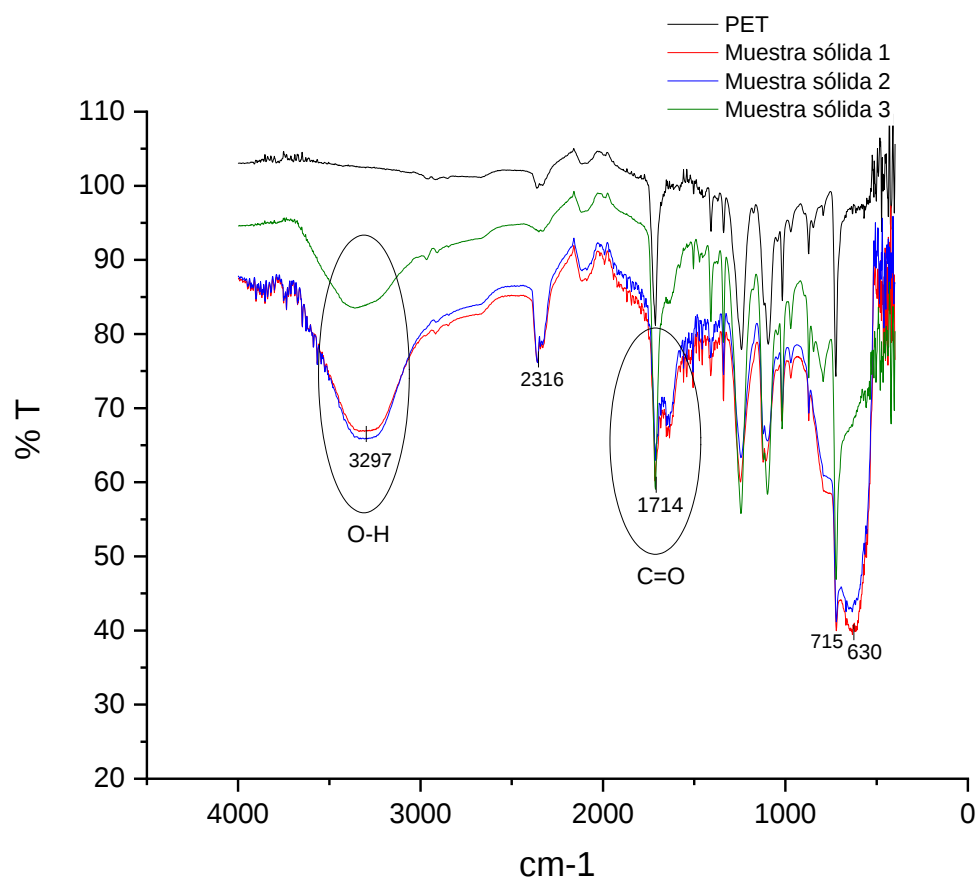
²⁴ WADE, L.G, Jr. Química Orgánica. vol.1. Séptima Edición .Pearson.

alqueno en el carbono α , exhibe una banda en 1690 cm^{-1} , y 715 cm^{-1} , mientras que el C=O sin insaturaciones en sus ramas laterales reporta la banda en 1710 cm^{-1} , es decir, la banda característica del C=O es desplazada hacia menores números de onda con la disminución en la longitud del enlace insaturado en el carbono α , por lo tanto la banda en 1714 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo C=O con una instauración aromática en el carbono α .

En los números 2316 cm^{-1} y 2374 cm^{-1} se presentan vibraciones de estiramiento asimétrica del C=O. Asimismo, se observa un pico característico en la región de 3034 cm^{-1} a 3498 cm^{-1} que corresponde a una vibración de estiramiento del enlace O-H, referente a un grupo carboxilo (considerando la banda en 1714 cm^{-1}); la comparación, entre la figura 3. 6, con el IR del agua anexo L, descarta la presencia de humedad. La presencia del grupo carboxilo puede atribuirse al ataque electrofílico del RuO_4 al anillo aromático; NAOTA, TAKAYA y MURAHASHI²⁵, reportan la formación de cationes intermedios resultantes del ataque electrofílico del RuO_4 a olefinas. De igual forma, la oxidación electrofílica de los anillos aromáticos de las p-quinonas procede a través de la hidroxilación selectiva del anillo aromático de las porfirinas por el oxorutenio para obtener derivados del fenol.

²⁵ NAOTA, Takeshi; TAKAYA, Hikaru y MURAHASHI, Shun-Ichi. Ruthenium Catalyzed Reactions for Organic Synthesis.1998.En Department of Chemistry, graduate School of Engineering Science. Junio 1996.vol.96, p.2599-2660,doi:10.1021/cr9403695.Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr9403695>.

Figura.3.2. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas de los ensayos 1,2 y 3 sin Ba (OH)₂.



El análisis de los espectros IR de las muestras sólidas valida el desarrollo de un proceso oxidativo sobre la estructura del PET, ocasionado por la presencia del tetróxido de rutenio. Según los grupos funcionales encontrados, los productos de reacción contienen estructuras aromáticas y de ácidos carboxílicos características de una oxidación; lo anterior valida que las burbujas evidenciadas durante las

experiencias (Figura.2.6) corresponden a la liberación de CO₂, como se reporta en investigaciones anteriores dentro de estas encontramos la caracterización molecular de kerógenos por degradación química selectiva leve por oxidación con tetróxido de rutenio, donde la estequiometría de la oxidación de los sustratos aromáticos es desconocida, ya que la oxidación de alquilbencenos da más de un producto y donde se ha demostrado que los grupos fenilo se oxidan rápidamente a dióxido de carbono cuando el anillo es activado por sustitutos donadores de electrones, pero solo lentamente o no se oxidan en absoluto cuando está presente un grupo de retiro de electrones ²⁶. Por comparación entre los IR de las muestras sólidas de los ensayos 1, 2 y 3 es posible afirmar una diferencia tenue entre las estructuras de los productos de oxidación, según el solvente utilizado; con esto, al parecer la presencia o ausencia de agua en el medio interviene poco en la factibilidad de oxidación del PET con RuO₄, lo cual contradice lo expuesto en la literatura consultada, en la que se encontró el agua es un ligando prototipo δ-dador en los compuestos, además de tener un carácter electrofílico (H⁺) sino, también, su capacidad para actuar como nucleófilo (OH⁻), adicionándose a ligandos hidrocarbonados insaturados. Así los derivados que contienen los enlaces M^{δ+}-R^{δ-} más polares experimentan fácilmente ataques electrofílicos de agua con eliminación del grupo orgánico, mientras que el agua puede actuar como reactivo nucleófilo en enlaces π-metal, que contienen centros electrofílicos^{27 28}. Experimentos adicionales son sugeridos para clarificar la contribución del agua en el proceso de oxidación con RuO₄.

²⁶ BOUCHER, Raymond; STANDEN Guy, EGLINTON, Geoffrey. Molecular Characterization of kerogens by mild selective Chemical degradation ruthenium Tetroxide Oxidation. *En FUEL*. Junio 1991. Vol 70. p.695-701. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90064-H](https://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90064-H).

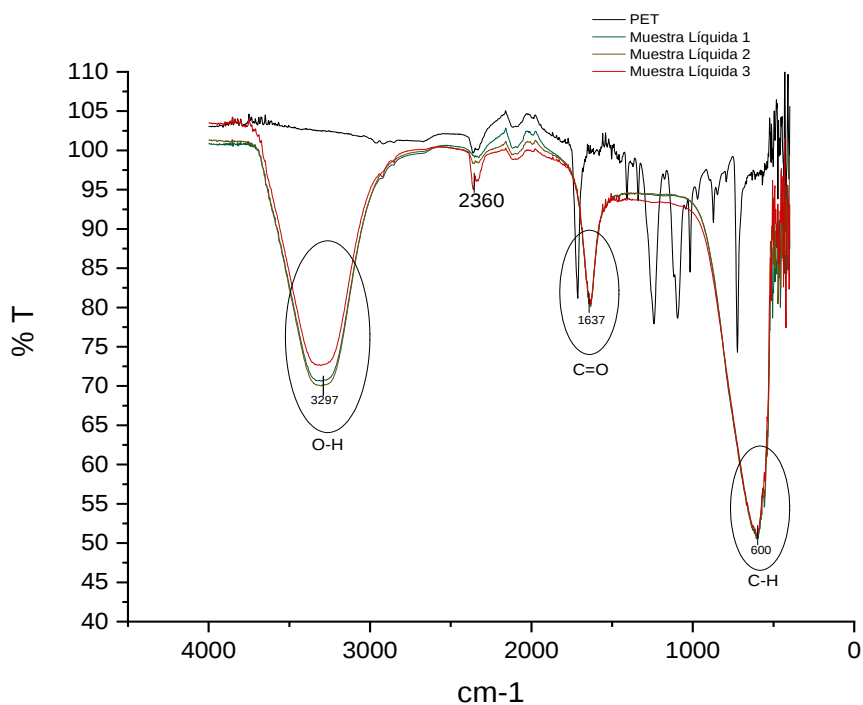
²⁷ GIMENO, José. Catálisis Homogénea en medios acuosos: Un reto de la Química Organometálica moderna. En Real Sociedad Española de Química. Marzo 2007. Vol 103. p.5-12. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2260678>.

²⁸ HURST, Óp.cit., p.1758.

3.3. Análisis de los espectros IR de las muestras líquidas ensayos 1,2 y 3.

Los espectros de las muestras líquidas derivados de los ensayos 1,2 y 3 son ilustradas en la Figura.3.3. Aunque los líquidos fueron previamente sometidos a roto evaporación, la contribución del agua sesga los espectros de las respectivas muestras anexo.L IR del agua; entre 3300 cm^{-1} y 3360 cm^{-1} , se puede observar la gran contribución referente al enlace O-H (Figura 3.3). Sin embargo, algunas contribuciones relevantes pueden ser apreciadas en estos IR. En estos espectros se presentan picos representativos en 600 cm^{-1} y 1637 cm^{-1} , los cuales representan las vibraciones del grupo funcional C-H y el grupo funcional C=O, respectivamente. Asimismo, las bandas entre 2330 cm^{-1} y 2360 cm^{-1} , sugieren contribuciones del CO_2 (estiramiento asimétrico).

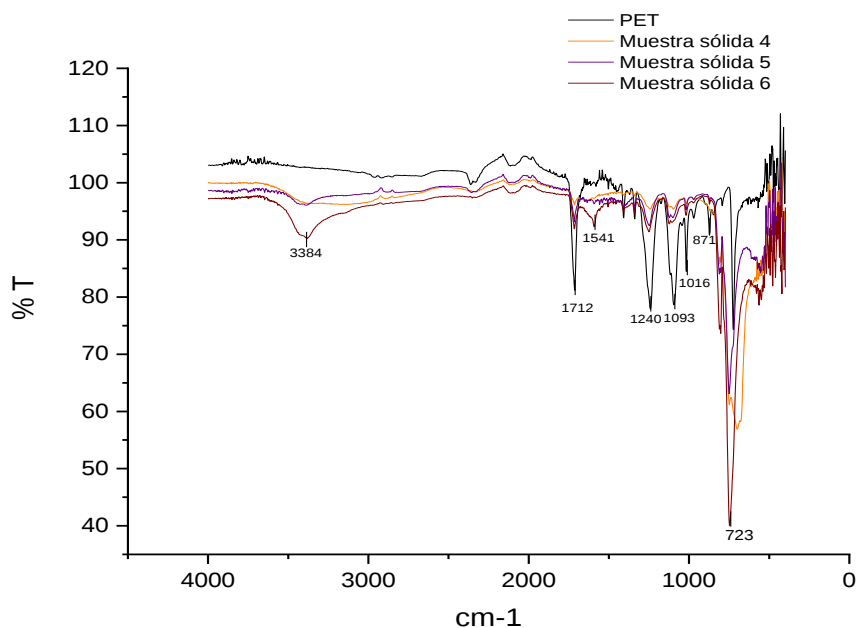
Figura.3.3.Espectro IR de las muestras líquidas ensayos 1,2 y 3 sin Ba(OH)_2 .



3.4. Análisis espectros IR muestras sólidas ensayos 4, 5 y 6.

En la figura.3.4 se presentan los espectros IR de las muestras sólidas resultantes de la adición de Ba (OH)₂. Por comparación con la Figura.3.3 es posible afirmar que la intensidad que presenta el pico en una longitud de onda de 723 cm^{-1} aumenta con la formación de las sales de bario; esta intensidad corresponde a una sustitución en compuestos aromáticos 1, 3,5 –tri-sustituido fuera del plano²⁹. Además los picos en 1240 cm^{-1} , 1093 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} y 871 cm^{-1} se hacen menos intensos con la adición de hidróxido como resultado de la formación de sales; la banda en 1541 cm^{-1} se debe a la presencia del enlace O-Ba-O.

Figura.3.4. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 4,5 y 6 con Ba (OH)₂.



²⁹ MADERO, Martín, y PANDO, Enrique. Problemas de determinación estructural orgánica por Espectroscopía IR. 1979. Publicaciones de la Universidad de Sevilla. ISBN: 978-84-7405-155-1. Disponible en: https://books.google.com.co/books/about/Problemas_de_determinaci%C3%B3n_estructural.html?id=4AyooKsnYNwC&redir_esc=y.

Analizando la reacción en el solvente diclorometano-agua, con la figura 3.5 es posible definir que los picos más intensos de la muestra sólida 1 en 3338 cm^{-1} , 2358 cm^{-1} y 1714 cm^{-1} desaparecen con la adición de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (muestra sólida 4); asimismo, la intensidad de las bandas es reducida en los números de onda 721 cm^{-1} y 669 cm^{-1} . En 3338 cm^{-1} , la muestra 4 exhibe la banda del grupo hidroxilo pero con un ancho de banda menor por la formación de sales, como es reportado por espectros infrarrojos obtenidos de minerales³⁰. También, en medio acuoso, la figura 3.6 muestra que el pico en 2356 cm^{-1} y 715 cm^{-1} desaparece después de la adición de hidróxido (muestra 5). En el solvente diclorometano, la figura 3.7 exhibe la misma disminución de intensidad al agregar el hidróxido de Bario. La anterior disminución en intensidades por la reacción de neutralización confirma la presencia de ácidos derivados de la oxidación catalítica del PET con RuO_4 . Asimismo, estos resultados muestran que la reacción de oxidación es efectuada independiente del medio en el que se efectúe. Los resultados anteriores contradicen los reportes de los autores HURST, et al.³¹, los cuales afirman que la reacción requiere agua para efectuarse. Según nuestros resultados, el medio acuoso no es requerido, con lo cual la formación de óxidos se llevaría por la presencia de oxígeno del aire. Por lo anterior, ensayos adicionales son sugeridos con el fin de clarificar la participación del agua en la oxidación catalizada por RuO_4 .

³⁰ CHUKANOV, Nikita. Infrared Spectra of mineral species. *En* Geochemistry /Mineralogy, vol.1, p.1-17. Disponible en: <https://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=oZXEBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=mineral+infrared+spectra&ots=HECyHF4E2V&sig=pEjPT7tsOeWrh4p574mijytKfl#v=onepage&q=mineral%20infrared%20spectra&f=false>.

³¹ HURST, Óp. cit., p. 1758.

Figura.3.5. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 1, 4 y PET.

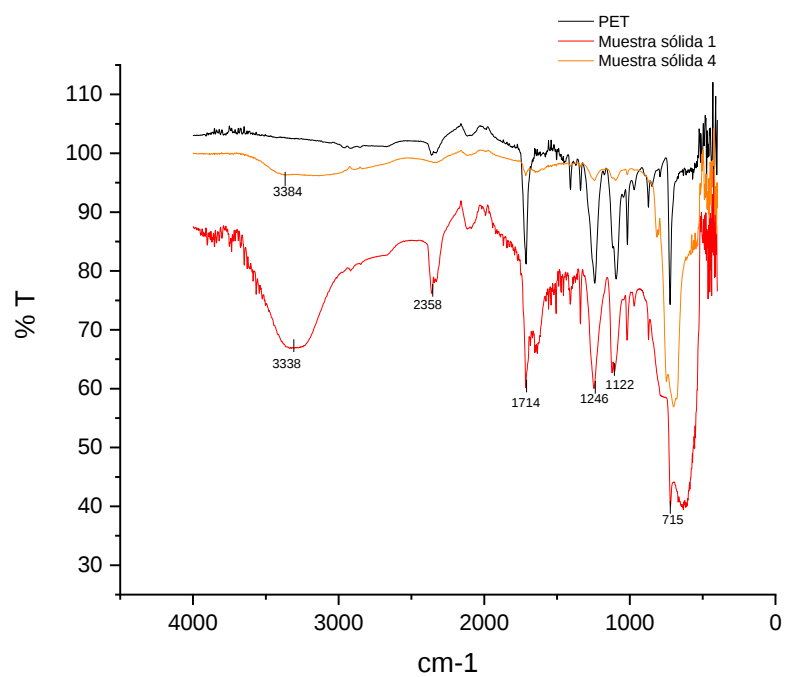


Figura.3.6. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 2, 5 y PET.

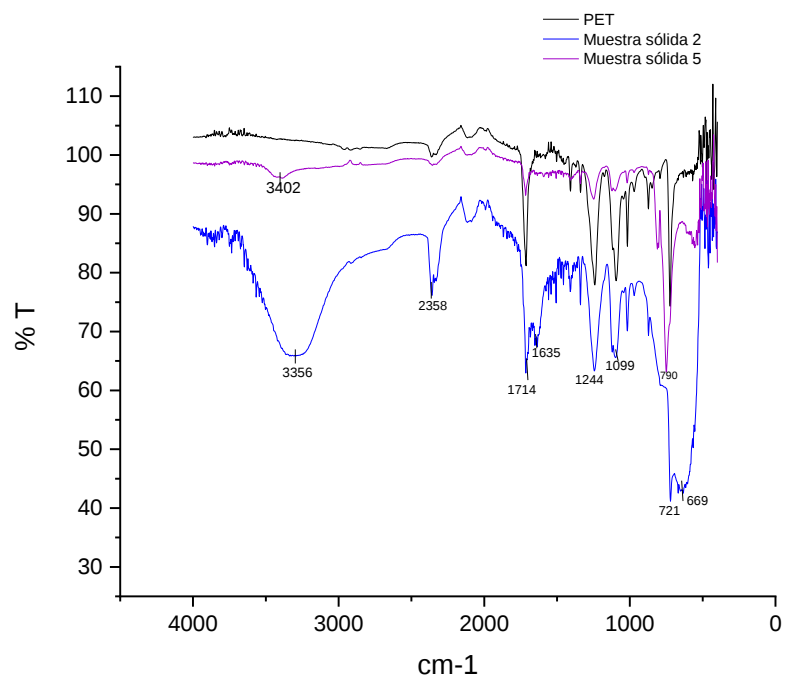


Figura.3.7.Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 3, 6 y PET.

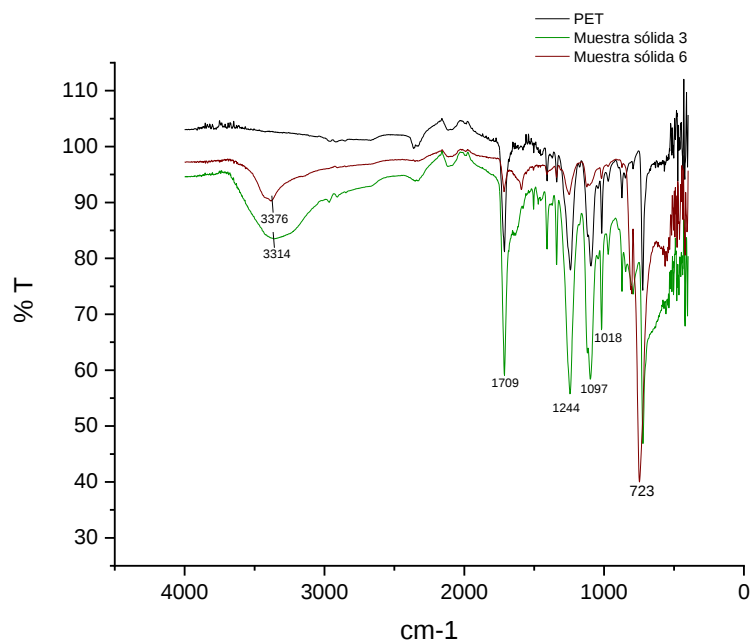
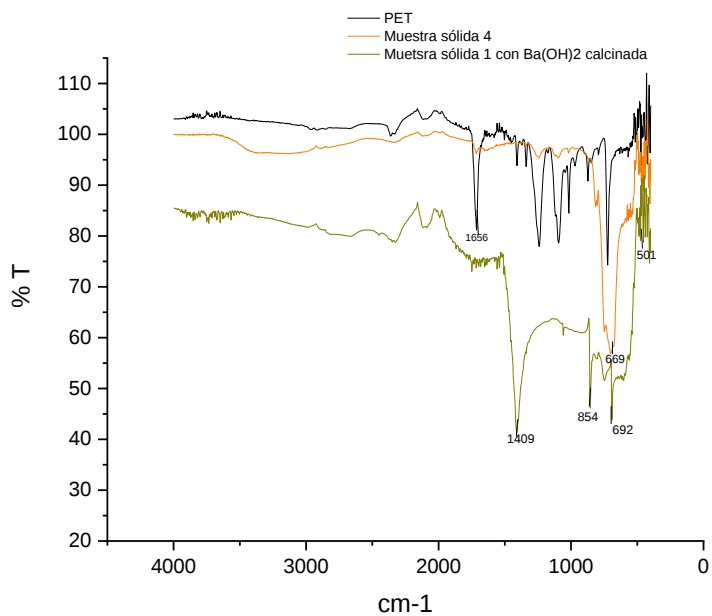


Figura.3.8.Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 4 con Ba(OH)₂, la muestra1calcinada con Ba(OH)₂ y PET.



3.5. Análisis espectros IR muestras sólidas ensayos 1, 3, 6, PET y RuO₄ y de las muestras sólidas 1, 2, 3, PET y RuO₄.

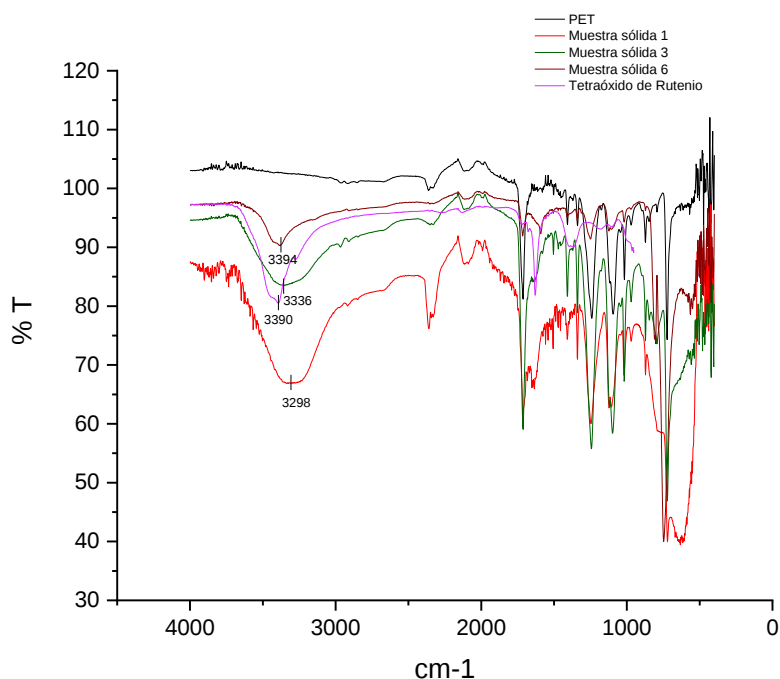
En la figura.3.9 se observa el cambio de porcentaje de transmitancia que presentan los picos 3394 cm^{-1} , 3336 cm^{-1} y 3290 cm^{-1} , siendo más intenso y ancho para el espectro de la muestra sólida 1 debido a la presencia del oxígeno además el pico de la muestra sólida 3, claramente no corresponden al RuO₄ el cual presenta un pico en 3390 cm^{-1} y 715 cm^{-1} esto se debe al efecto del solvente, debido a que el diclorometano es un solvente orgánico dipolar aprótico este no actúa como donante de enlaces de hidrógeno ya que sus enlaces C-H no están suficientemente polarizados, además, al ser un disolvente catiónico debido a la presencia de pares de electrones solitarios³² y en menor intensidad el pico para la muestra sólida 6 ya que el hidróxido de bario tiende a la formación de sales. Se le puede atribuir al solvente según Kalthoff's el agua es un disolvente auto ionizante que posee características tanto de ácido como de base, y se denomina disolvente anfipróticos, los disolventes próticos son buenos disolventes de aniones debido a su capacidad de enlace con el hidrógeno. Esta tendencia se hace más pronunciada, cuanto mayor sea la densidad de carga el anión a ser disuelto, en cuanto más fuerte sea la disolución, más se reducirá la reactividad nucleofílica del anión por lo tanto se dice que este solvente tiene una densidad de carga difusa.³³

El isómero axial cis, es el que se ajusta al momento dipolar más alto, la posición de equilibrio anomérico se desplaza a favor del anomero ecuatorial con una polaridad creciente de disolventes.

³² REICHARDT, Cristian .Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.2003.WILEY – VCH.ISBN 3-527-30618-8.

³³Ibíd., p. 273.

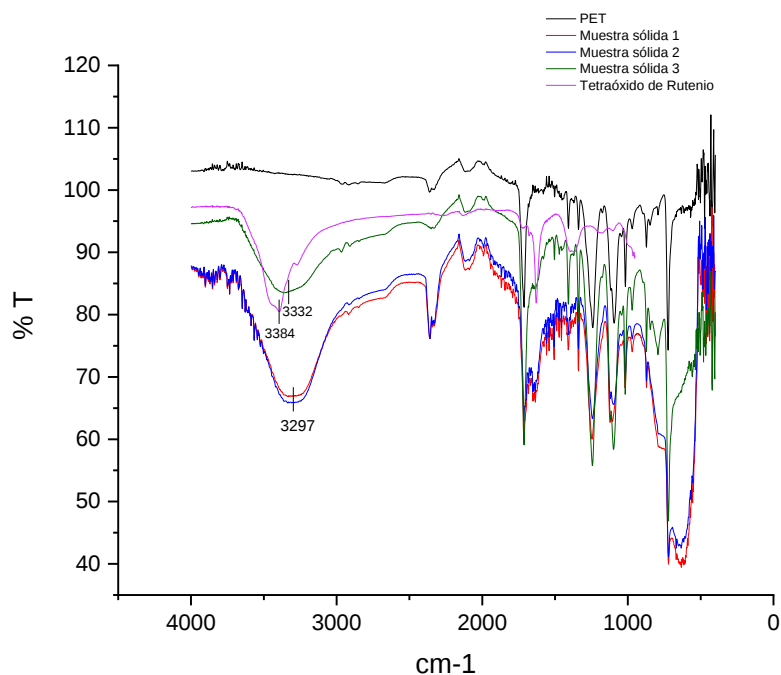
Figura.3.9.Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 1,3 y 6 RuO4 y PET.



El resultado de la estereoquímica de una reacción de sustitución nucleofílica a un carbono saturado es una función del mecanismo de reacción que a su vez depende de la naturaleza del disolvente. Los disolventes próticos disminuyen la nucleofilicidad de los aniones y favorecen simultáneamente la ionización de los enlaces polarizados, permiten desplazar una determinada reacción hacia el tipo S_N1 y S_N2 . El mecanismo y el curso de la estereoquímica de las reacciones de sustitución electrofílica en los átomos de carbono saturados también pueden verse afectados por el medio.³⁴

³⁴ *Ibíd.*, p. 238.

Figura.3.10. Espectro Infrarrojo de las muestras sólidas 1, 2,3 RuO4 y PET.



En la figura.3.10 se observan el pico en 3297 cm^{-1} para la muestra sólida 1 y 2 el cual aparece con un porcentaje de transmitancia alto, de la muestra 3 se obtiene un espectro con un pico en 3332 cm^{-1} , con menor intensidad, debido a que la reacción, llega a el equilibrio, debido a la velocidad de difusión del diclorometano, disminuyendo la velocidad de reacción porque no suministra oxígeno, lo toma del PET y del aire.

3.6. Análisis de los resultados de Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X para la muestra sólida 1 calcinada con Ba(OH)₂.

Se realizó el análisis de espectroscopia de fluorescencia de Rayos X, a la muestra sólida que contiene la mezcla bifásica de solventes agua - diclorometano obtenida del ensayo 1 con adición de hidróxido de Bario, la cual fue previamente calcinada a una temperatura de 600°C.

Antes de la calcinación la muestra sólida tenía una masa de 1,162 g y luego de la calcinación 0,288 g, de este análisis se obtuvo que está compuesta por un 73% de Rutenio y en un 27% por otros compuestos como Yodo, Bario y Cesio, esto, debido a los efectos de la temperatura de calcinación como concluyen IGARASHI, KATO y TAKAHASHI ³⁵, más del 80% de la volatilización del rutenio observada ocurre a temperaturas entre 200°C y 300 °C. Una pequeña cantidad de Rutenio se volatiliza por encima de 300°C y por debajo de 135°C. La baja volatilidad por encima de 300 °C se le atribuye a la descomposición térmica de las especies volátiles de Rutenio en óxidos sólidos tales como RuO₂. Sin embargo sugieren que el rutenio volátil es tetróxido de Rutenio pero no ha sido probado experimentalmente.

Por otro lado NAKATA³⁶ sugiere que el dióxido de Rutenio producido durante la reacción de oxidación puede ser reconvertido en tetróxido de Rutenio cuando un donante de oxígeno apropiado como el metaperyodato de sodio está presente en la mezcla de reacción.

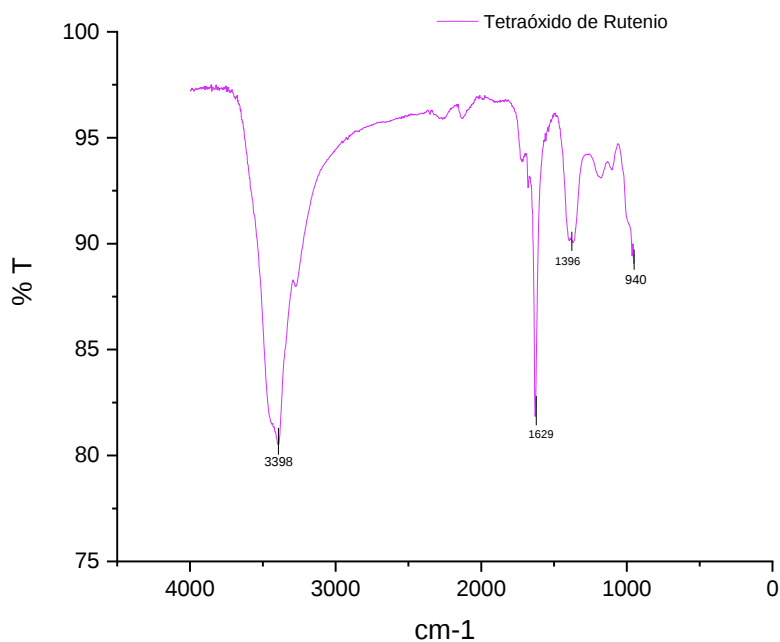
Se preparó la solución acuosa de RuCl₃ y NaIO₄ para obtener el Tetróxido de Rutenio (RuO₄) el cual se llevó hasta una temperatura de 80°C para evaporar el

³⁵ IGARASHI, Hiroshi; KATO, Koh y TAKAHASHI, Takeshi. Effect of Calcining Temperature on Volatilization of Ruthenium in Batch Calcination of Simulated High-Level Liquid Waste. Junio 1992. *En Radiochimica Acta* 60, p.143-148. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/279222228_Effect_of_Calcining_Temperature_on_Volatilization_of_Ruthenium_in_Batch_Calcination_of_Simulated_High-Level_Liquid_Waste.

³⁶ NAKATA, Hisao. Oxidation Reaction of Steroid Alcohols by Ruthenium Tetroxide. *En Tetrahedron*, vol.19, p.1959-1953. Julio 1963. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(63\)85009-7](https://doi.org/10.1016/0040-4020(63)85009-7).

agua, obteniendo una muestra sólida ,de la que se obtuvo su espectro IR. Figura. 3.11.

Figura.3.11.Espectro Infrarrojo del RuO₄.



Según LARUINAZ, et al³⁷, el espectro infrarrojo del RuO₄ presenta vibraciones de tensión V₃. Al igual que el CH₄ y el OsO₄ y otras moléculas esféricas poseen cuatro modos de vibración un modo no degenerado con simetría A₁(V₁), uno doble con modo degenerado con simetría E (V₂), y dos modos triples degenerados con simetría F₂ (V₃ y V₄). Solo F₂ es activo en el infrarrojo, pero los otros modos pueden ganar algo de intensidad de absorción a través de los acoplamiento con los modos

³⁷ LARUINAZ, Reymond, *et al.* Infrared Spectroscopy of Ruthenium Tetroxide and High-Resolution Analysis of the V₃ band. *En Journal of Molecular Spectroscopy* .Febrero 2015.vol.315, p.46-54.Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2015.02.008>.

F2. Los números de onda fundamentales de los tramos V_1 y V_3 son relativamente cercanos entre sí (921cm^{-1} y 885 cm^{-1}), mientras que las flexiones V_2 y V_4 están más cerca una de la otra en (336cm^{-1} y 314 cm^{-1}).

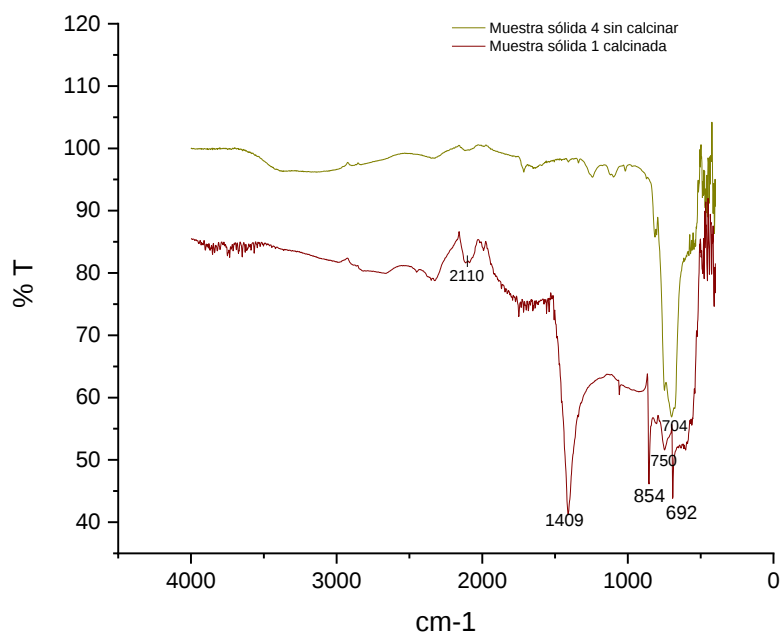
3.7. Análisis de los resultados de Espectroscopía de Infrarrojo para la muestra sólida 1 calcinada.

La muestra sólida calcinada se analizó por análisis de espectroscopia infrarroja de este análisis se obtuvieron picos en las bandas de 501 cm^{-1} , 692cm^{-1} y 854 cm^{-1} que corresponden a la flexión fuera del plano para anillos aromáticos con absorción m-di-sustituidos debido a que estos picos presentan una absorción intensa en 690 cm^{-1} , 710 cm^{-1} , 750cm^{-1} y 810 cm^{-1} como reporta BOYD³⁸, la banda de 1409 cm^{-1} se puede deber a la formación de carbón como sugieren BLACKMOND y GOODWIN³⁹, los picos en 1585 cm^{-1} y 1378 cm^{-1} se le atribuyeron a las vibraciones del estiramiento O-C-O simétricas y asimétricas, además se observa un pico cerca de 1585 cm^{-1} , se le puede atribuir a una especie de carbón formada durante la calcinación .

³⁸ BOYD, Morrison Thornton Robert, Neilson Robert .Química Orgánica .2 ed .New York University .ISBN: 968-858-043-0.

³⁹ BLACKMOND, Donna y GOODWIN, James. In Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of HY Cracking Catalysts: Coke Formation and the Nature of the Active Sites.Abril 1982.En Journal of Catalysts.Vol.78, p.34-43.

Figura.3.12.Espectro Infrarrojo de la muestra sólida 1 calcinada con Ba (OH)₂ y la muestra 4 sin calcinar.



En la figura 3.12 en la cual se comparan los espectros infrarrojos de la muestra 1 con hidróxido de bario calcinada y la muestra 4 con Ba(OH)₂ sin calcinar. Los picos en las bandas de 1409 cm⁻¹, desaparece en la muestra 4 con Ba(OH)₂ y aparece un pico de mayor intensidad en la región entre 692 cm⁻¹ y 854 cm⁻¹. Este pico corresponde al compuesto aromático 1, 3,5 di sustituido.

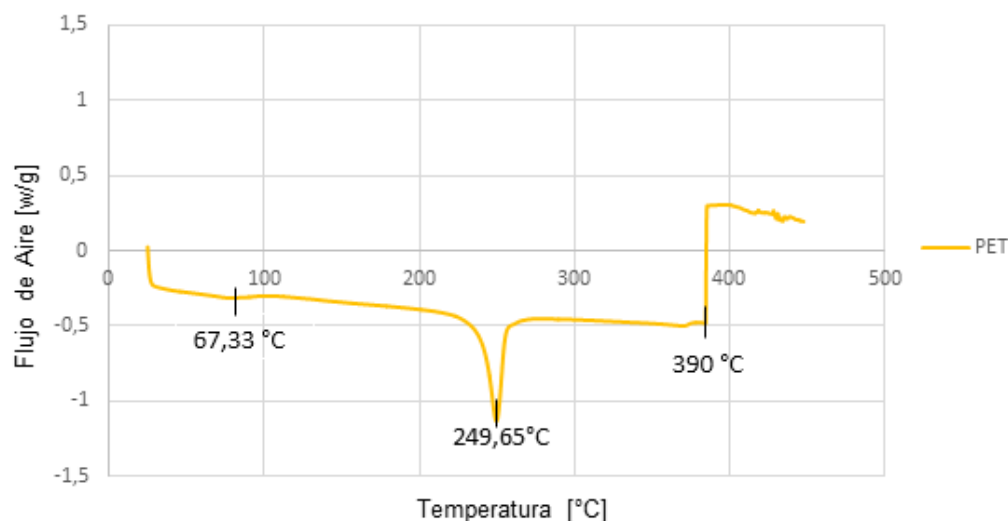
3.8. Análisis de los resultados de Calorimetría Diferencial de Barrido de las muestras sólidas con Hidróxido de Bario.

Se realizó el análisis por DSC a la muestra sólida 4, 5,6 y al PET las cuales están compuestas por agua -diclorometano, agua y diclorometano, hidróxido de Bario y PET respectivamente.

En la figura 3.13 se evidencia un pico con alta intensidad a una temperatura de 250 ° C, esto debido a que este polímero en estado amorfo presenta una configuración en la que las cadenas adoptan la forma cis y consta de un anillo bencénico que provoca la rigidez en las moléculas reduciendo la posible cristalización del material. A su vez, presenta grupos ésteres polares así como el grupo CH₂-CH₂ de los glicoles. La forma cis es asimétrica y es responsable del momento dipolar neto. En un proceso de calentamiento cuando la temperatura se encuentra cerca de T_g (temperatura de transición vítrea) los grupos CH₂ comienzan a rotar. Estos movimientos locales van aumentando hasta alcanzar una temperatura en la cual comienza el proceso de cristalización del material y la cadena adopta una distribución más simétrica siendo así predominante la configuración trans⁴⁰. Se observa que a una temperatura de aproximadamente 390 (°C) empieza la degradación del material.

⁴⁰ LORENZO, Juan. Estudio del Efecto de la Cristalización fría y del envejecimiento físico en las relajaciones de los polímeros mediante la técnica de corrientes estimuladas térmicamente. Departamento de Física e ingeniería Molecular. Universidad Politécnica de Catalunya. Disponible en:
https://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/6614/01_canadasLorenzo_portadaSumari.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

Figura.3.13.Termograma DSC del PET.

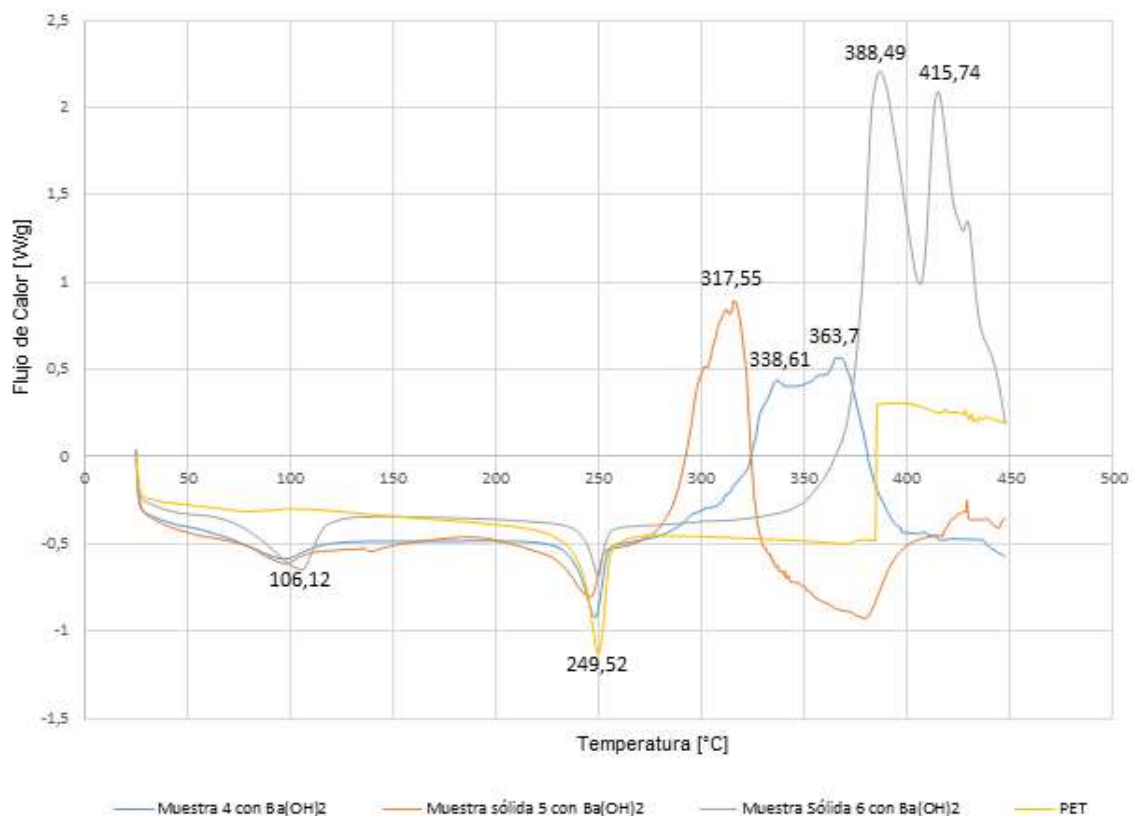


Los Termogramas de las muestras 4, 5 y 6 como se muestran en la figura.3.14 no presentan un pico de inflexión en 67,33 °C, este se puede interpretar como la temperatura de transición vítrea, las muestras 4 y 5 se empiezan a degradar a una temperatura de 255 °C y la muestra 6 a una temperatura de 354 °C .La degradación del PET por efectos de la temperatura como reportan KWANG y SAHAJWALLA ⁴¹comienza a 645 °C, obteniendo una gran cantidad de productos gaseosos entre 400°C y 450°C. La materia volátil que se obtiene de la pirolisis del PET , un poliéster termoplástico ,se compone principalmente de hidrocarburos alifáticos C₁-C₄, hidrocarburos aromáticos livianos y compuestos aromáticos con grupos funcionales que contienen oxígeno.

⁴¹ HYUN KO, Kwang; RAWAL, Aditya, SAHAJWALLA, Veena. Analysis of Thermal degradation Kinetics and carbon structure changes of co-pyrolysis between macadamia nut Shell and PET using Thermogravimetric Analysis and ¹³ C solid state nuclear Magnetic Energy conversion and Management. Abril 2014.vol 86, p.154-164.Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.060>.

Por lo tanto se sugieren productos obtenidos de la pirólisis térmica, pero a partir de la oxidación catalítica de RuO₄ en PET.

Figura.3.14. Termograma DSC de las muestras sólidas 4,5 y 6 con Ba(OH)₂.



Se puede sugerir la presencia de hidrocarburos alifáticos, vinyl benzoato, benceno, tolueno, etilbenceno y acetaldehídos como plantean ⁴² DZIECIOL Y TRZESZCZYNSKI. Las principales sustancias volátiles que evolucionaron del PET durante la degradación térmica en una atmósfera de nitrógeno fueron el monóxido

⁴² DZIECIOL, Malgorzata y TRZESZCZYNSKI, Jerzy. Volatile Products of Poly (ethylene Terephthalate) Thermal Degradation in Nitrogen Atmosphere. En Journal of Applied Polymer Science. 2000., vol. 77, p 1894-1901. Disponible en: doi:10.1002/1097-4628(20000829)77:9<1894::aid-app5>3.0.co;2-y.

de carbono , el dióxido de carbono , acetaldehído, acetofenona , hidrocarburos alifáticos C₁-C₄ y benceno .Dentro del rango temperaturas de 200-300 °C , solo se detectaron acetaldehído y formaldehído .A temperaturas más altas , las mezclas de productos de descomposición volátiles de PET se hicieron más complejas .Con la temperatura las concentraciones de óxidos de carbono , hidrocarburos aromáticos y alifáticos , acetofenona , acetato de metilo y 2-metil -1,3-dioxolano. Los rendimientos máximos de acetaldehído y benzoato de vinilo se observaron a 600 °C. El alcohol metílico alcanzó su punto máximo a unos 500 °C. Durante la degradación térmica del PET en nitrógeno, se formaron cantidades considerables de óxidos de carbono. El rendimiento de los hidrocarburos alifáticos C₁-C₄ en nitrógeno fue aproximadamente dos veces mayor, mientras que el rendimiento de los hidrocarburos eran similares y obtuvieron rendimientos altos de acetaldehído a temperaturas de 400 °C. Los Termogramas de estos compuestos se encuentran en los anexos Q al U.

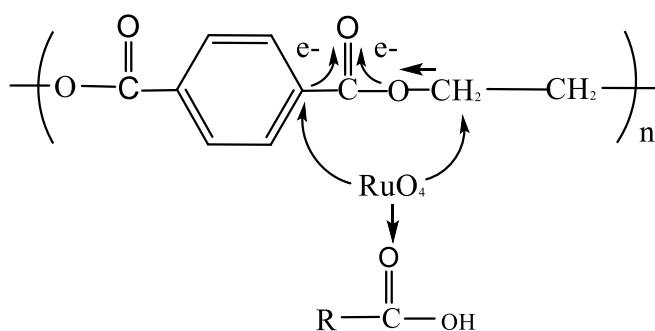
3.9. Posibles productos derivados de la oxidación.

Los espectros analizados presentan la presencia del grupo carboxilo, esto debido a la acción del Tetróxido de Rutenio, se le puede atribuir a su acción electrofílica sobre el PET permitiendo la despolimerización. Investigaciones previas han demostrado que los poliésteres lineales son vulnerables a escisión de la cadena por solvólisis. Estas reacciones solvólíticas consisten en la ruptura del enlace C-O en la cadena principal .De esta forma la disponibilidad de una amplia variedad de procesos de despolimerización, así como diferentes monómeros que se pueden obtener para posteriores síntesis, como ventaja del reciclaje químico.

El grupo éster es un grupo polar que produce interacciones intermoleculares que afectan la movilidad de las cadenas y que se reflejan por ejemplo en la temperatura

de fusión. Desde el punto de vista químico, el grupo éster hace que el polímero sea susceptible de ser hidrolizado, produciendo la ruptura de la cadena⁴³.

Figura.3. 15. Acción del RuO₄ sobre la cadena Polimérica del PET.



El reciclaje químico de los residuos de poliéster, es un método de obtención de productos valiosos, como plantea ZOPE y MISHRA ⁴⁴ ha sido objeto de gran atención en los últimos años. En el reciclaje químico, el PET es tratado químicamente para ser despolimerizado en TPA (Ácido Tereftálico) u otros oligómeros útiles. Los residuos de poliéster pueden ser despolimerizados por alcoholización 2,3 trans esterificación 4,6, varios investigadores han reportado procesos de hidrólisis ácida, alcalina y acuosa de residuos de PET en disolventes

⁴³ BERTOLOTTI, Bruno, et al. Poliésteres y Reciclaje químico del Poli (tereftalato de etileno). En Revista de Química. Junio 2005, p. 13-19. Disponible en: <http://www.revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/viewFile/18726/18963>.

⁴⁴ ZOPE, Vishvanath y MISHRA, Satyendra. Kinetics of Neutral Hydrolytic Depolymerization of PET (Polyethylene Terephthalate) Waste at Higher Temperature and Autogenous Pressures. Department of Chemistry. En Journal of Applied Polymer Science. Agosto 2008. Vol.110, p.2179-2183. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.28190#accessDenialLayout>.

orgánicos .La cinética de la glicolisis del poli etileno de tereftalato a presión y temperatura moderadas.

Algunas de las reacciones típicas de la Oxidación Catalítica con Rutenio son las que se presentan en el anexo.J, de donde se obtienen CO₂, H₂O y ácidos carboxílicos⁴⁵. Asimismo, algunos de los productos resultantes de la oxidación del PET con tetróxido de rutenio son presentados a continuación.

3.9.1.Ácido Tereftálico.

El análisis de las muestras sólidas 1, 2 y 3 sin la adición de hidróxido sugieren la presencia de grupos funcionales que se deben a la despolimerización del PET en Ácido Tereftálico y Etilenglicol. Ghamary et al⁴⁶ en la reacción de glucólisis realizada para la recuperación del ácido Tereftálico de desechos de PET mediante el uso de cloruro de cianuro realizaron el análisis IR del TPA , donde se encontraron los enlaces de 2500 cm⁻¹ a 3250 cm⁻¹ que están relacionados con el grupo carboxílico , 1685 cm⁻¹ el grupo carbonilo y en 1574 cm⁻¹ a 1425 cm⁻¹ los que están relacionados con el anillo aromático , los cuales coinciden con los datos de referencia de TPA vírgenes. La despolimerización hidrolítica del PET presenta porcentajes de conversión en 87,83%.

Además Guimaraes,et al ⁴⁷ afirma que a partir de la poli condensación entre glicerol y ácido Tereftálico para producir poliésteres ,encontraron en la espectroscopia

⁴⁵ Zhang, K, et al. Mechanism of the Thermal Decomposition Barium Benzoate (p. 6). China: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.1999. Vol.38 .p.287-292.

⁴⁶ GHAMARY, Elmira, et al.Recovery of Terephthalic Acid by employing Magnetic nanoparticles as a solid support .En Polímeros, 2018, Vol. 28, No. 1, p .1-5. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2201>.

⁴⁷GUIMARAES, Danilo, et al. (2007).Citado por GHAMARY, Elmira, et al. Recovery of Terephthalic Acid by employing Magnetic nanoparticles as a solid support.2018, vol.28, p.1-5. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2201>.citado por 30.Moura, Carla V. Rodarte de, Nunes, Antonia S. L., Moita Neto, José M., Neres, Haroldo L. S., Carvalho, Lee M. G. de, & Moura, Edmilson M. de. (2012). Synthesis and Characterization of polyesters from glycerol by-product of biodiesel production. Journal of the Brazilian Chemical Society, 23(7), 1226-1231. <https://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012000700005>.

infrarroja la absorción debida a los grupos CH_2 -y CH del glicerol esterificado y no reaccionado se observan en un envoltorio a 2950 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} y 2855 cm^{-1} , que están asociados al estiramiento de la C-H de compuestos alifáticos. El estiramiento C-H del anillo de Fenileno del ácido ftálico se puede identificar por la absorción en 3070 cm^{-1} , 3040 cm^{-1} .

El tereftalato de etileno es el monómero de la esterificación del PET .La polimerización se produce por poli condensación de los monómeros , inmediatamente después de la esterificación , con etileno , el glicol se sustrae y se recicla directamente en la producción .Los procesos de reciclaje de PET se pueden apoyar en reversibilidad de esta reacción de condensación (reciclaje químico por hidrólisis ó solvolisis), lo que resulta en un reciclaje completo .Numerosos artículos tratan a esta reacción reversible para el reciclaje del PET y las técnicas potenciales incluyen diferentes métodos de hidrólisis y glicólisis. Sin embargo estos procesos exigen una limpieza intensiva de las botellas, las tapas de polietileno, el papel, el aglutinante y el contenido residual debe eliminarse a fondo.

3.9.2.Ácido Oxálico.

Presenta picos característicos en la banda de 3500 cm^{-1} que corresponde al enlace O-H, alrededor de 1600 cm^{-1} encontramos el enlace del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ lo que sugiere la presencia del grupo funcional carboxílico, entre 1000 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} encontramos el enlace C-H, estos picos característicos se encuentran en los espectros IR de las muestras sólidas sin adición de hidróxido de Bario. En el anexo K se presenta el IR de este ácido.

3.9.3.Ácido Acético.

Presenta picos en las bandas de 3400 cm^{-1} y 2400 cm^{-1} anchos que pertenecen al enlace O-H, en la banda de 1714 cm^{-1} encontramos el enlace $\text{C}=\text{O}$ del grupo

carbonilo, la tensión C-O en 1294 cm^{-1} y encontramos el enlace de flexión C-O-H en 935 cm^{-1} , anexo I.

3.9.4. Etilenglicol.

En el espectro IR de la muestra 4 con Ba(OH)_2 encontramos un pico en la banda de 690 cm^{-1} este puede sugerir la presencia de etilenglicol debido a que el IR presenta picos característicos en las bandas de 630 cm^{-1} a 660 cm^{-1} como reportan Buckley y Giguere, 1966⁴⁸.

3.9.5.Ácido Benzoico.

El análisis de las muestras 4, 5 y 6 con hidróxido de Bario permiten proponer la presencia de ácido benzoico debido a que presenta el grupo funcional carboxílico (COOH), es evidente el estiramiento de C=O al observar el número de onda cercano a 1700 cm^{-1} además se puede observar una banda ancha desde 2500 cm^{-1} hasta 3000 cm^{-1} , debido al estiramiento de los puente de hidrógeno en el grupo hidroxilo, como se observa en el anexo.H, Hernández et al, 2019.

3.9.6. Cloro Benceno.

En las muestras con hidróxido de bario existen picos intensos en la región entre 500 cm^{-1} y 600 cm^{-1} los cuales pueden deberse a la sustitución del benceno por un compuesto halógeno como el cloro. El cual según Collin y D'or, 1954⁴⁹ presenta una absorción en la banda 557 cm^{-1} , anexo F.

⁴⁸ BUCKLEY, Paul y GIGUERE, Paul. Infrared studies on Rotational Isomerism .I.Ethylene Glycol. En Canadian Journal of Chemistry .Agosto 1967.vol.45, p.397. Disponible en: <https://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/v67-070#.XNy8NI4zblU>.

⁴⁹ Collin, J, y D'or, L. Infrared Investigation of the Benzene -Chlorine Molecular Complex. Institut de Chimie Générale, Université de Liege (Belgium).1954.p.3.

3.9.7. Benzoato de Bario.

De igual forma en las muestras 4, 5 y 6 con hidróxido de bario se puede sugerir la formación de benzoato de bario debido a que según Zhang et al, 1999⁵⁰, el espectro infrarrojo presenta vibraciones del estiramiento C-C en 589cm^{-1} , 1490cm^{-1} y 1307cm^{-1} , además, presenta vibraciones asimétricas O-C-O en 1512cm^{-1} , y, en 1420cm^{-1} presenta vibraciones simétricas. La diferencia se encuentra en el Vas (OCO) y Vs (OCO) de las vibraciones del grupo carboxilo en 920cm^{-1} que mostraba que el grupo carboxilo está coordinado con el átomo de Bario.

⁵⁰Zhang, K, et al. Mechanism of the Thermal Decomposition Barium Benzoate (p. 6). China: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.1999. Vol.38 .p.287-292.

3.10. Discusión acerca de los resultados obtenidos de los balances de masa.

La pérdida de masa observada en N3=28,6636 [g] ,N5=11,969039 [g] , M3=5,936 [g],M5=4,392487[g] y en K3= 54,1611 [g] , K5=27,272458[g] en el balance de masa global realizado para cada una de las soluciones durante la primera etapa y segunda etapa del protocolo experimental respectivamente, y como se presenta en el anexo A,B,C y D , se debe a la elevada volatilidad del Diclorometano , a la evaporación del Agua, y a la formación de CO₂ .En cuanto al agua MANZUR⁵¹ sugieren que la rapidez de evaporación del agua es de 0,005 [g/min] a una temperatura de 24 [°C], aunque puede variar debido a las condiciones en que ocurra la experimentación. El Diclorometano también conocido como Cloruro de Metileno es una sustancia Halogenada compuesta de Hidrocarburos Alifáticos , es moderadamente soluble en agua en una proporción 1:50 [g/ml] ,su tasa de evaporación es de 27,5 (el líquido de referencia es acetato de butilo)⁵² .También se encontró que el tiempo de vida media de evaporación del Diclorometano en solución acuosa es de 21 +/- 3 [min] y su solubilidad en agua es de 19,800 [ppm] a 25 [°C] en estudios realizados por OTHMER ,1964 ; como se citó en DILLING,TEFERTILLER & KALLOS,1975 Se tiene como precedente que la reacción RICO permite la conversión selectiva de carbonos aromáticos a dióxido de Carbono⁵³.

⁵¹ Manzur. A, Cardoso Velocidad de Evaporación del Agua. En Revista Mexicana de Física 61 .Diciembre (2015), p.31-34.

⁵² OTHMER, Kirk. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.5, 3rd Ed. New York, John Willey & Sons, 1979, pp. 686–693.Citado por DILLING, W. L., TEFERTILLER, N. B., y KALLOS, G. J. Evaporation rates and reactivities of methylene chloride, chloroform, 1, 1,1-trichloroethane, trichloroethylene, Tetrachloroethylene, and Othmer Chlorinated Compounds in dilute aqueous solutions. Environmental Science & Technology, 1975, vol. 9(9), p. 833–838. Doi: 10.1021/es60107a008.

⁵³BAKKE, Óp. cit,p.310-318

4. CONCLUSIONES

1. La oxidación RICO mostró ser efectiva en el tratamiento del Tereftalato de Polietileno, generando compuestos aromáticos y alifáticos con el grupo funcional carboxilo. El producto gaseoso de la reacción corresponde a CO_2 .
2. El análisis de los resultados obtenidos sugiere que la reacción RuO_4 se genera tanto en agua como en diclorometano, lo cual se encuentra en desacuerdo con los reportes de literatura. En diclorometano, la reacción prosigue al tomar el oxígeno contenido en la estructura del PET, como también, el oxígeno del aire. En el agua, la reacción toma el oxígeno presente en el H_2O .
3. Los productos obtenidos con la oxidación de tetróxido de rutenio son muy similares a los reportados por la degradación térmica del PET según los resultados del presente trabajo.
4. El balance de masa es un tópico de gran atención debido a la evaporación del solvente y al desprendimiento del dióxido de carbono y a ácidos orgánicos volátiles, estos se pueden aproximar debido a ciertas consideraciones pero como se ha reportado en la literatura es una tarea complicada debido a lo anteriormente anotado, en el presente documento se aplicó el balance de masa considerando las evaporaciones relativas de los solventes obteniendo de esta forma la cantidad de CO_2 en cada una de las etapas de los ensayos realizados.

5. RECOMENDACIONES

1. La recolección del CO₂ sería útil para complementar el balance de masa en la reacción de oxidación con tetróxido de rutenio.
2. Realizar análisis de Cromatografía para identificar los productos gaseosos de la oxidación del PET con tetróxido de Rutenio, además de un análisis químico elemental.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, Débora y MARQUÉS, María de Fátima. Thermal and Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste .*Polímeros* .2016.vol.26, p.44-51.Disponible en: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282016000100007&lng=en&nrm=iso>. Epub Mar 04, 2016. ISSN 0104-1428. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2100>.
- ALCALDÍA DE BUCARAMANGA. Plan de gestión integral de Residuos sólidos (PGIRS). 2016-2027.Disponible en:http://www.bucaramanga.gov.co/la ruta/download/plan_integral_de_residuos_solidos/PLAN_DE_GESTION_INTEGRAL_DE_RESIDUOS_SOLIDOS_BUCARAMANGA_2016-2027_2.pdf
- Artok, L, *et al.* Reexamination of the RICO Method. In *Energy & Fuels* 1998, vol.12, p.391-398. Japan: Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565, Japan, Received August 28, 1997. Revised Manuscript Received November 24, 1997. Artok, L., Murata, S., Nomura, M., & Satoh, T. (1998). Reexamination of the RICO Method. *Energy & Fuels*, 12(2), 391–398. DOI: 10.1021/ef9701551.
- ALLARDICE, D. Moisture in Coal .En C.Karr, *Analytical Method for Coal and Coal Products*.1978, p 247-262.Disponible en: <https://www.elsevier.com/books/analytical-methods-for-coal-and-coal-products/karr/978-0-12-399901-6>.
- Acid Acetic. Spectral Database for Organic Compounds SDBS.SDBS N°:306. <https://sdbb.db.aist.go.jp/sdbb/cgi-bin/landingpage?sdbbno=306>
- BREMS, Anke, *et al.* Polymeric Cracking of Waste Polyethylene Terephthalate to Chemicals and Energy. En *Journal of the Air y Waste management associaton*.Julio 2011, p.721-731.Disponible en: <http://dx.doi.org/10.3155/1047-3289.61.7.721>.

- BUCKLEY, Paul y GIGUERE, Paul. Infrared studies on Rotational Isomerism .I.Ethylene Glycol. En Canadian Journal of Chemistry .Agosto 1967.vol.45, p.397. Disponible en: <https://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/v67-070#.XNy8NI4zbIU>.
- BERTOLOTTI, Bruno, *et al.* Poliésteres y Reciclaje químico del Poli (tereftalato de etileno). En Revista de Química .Junio 2005, p. 13-19.Disponible en:<http://www.revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/viewFile/18726/18963>.
- BAKKE, Jan y FROHAUG, Astrid. Ruthenium Tetraoxide mediated Reactions: The Mechanism of Oxidations of hydrocarbons and ethers. [Base de datos en línea].1996.Revista Journal of Physical Organic Chemistry ,9(6), 310-318(Recuperado el 25 de Abril 2018).Disponible en : [https://www.researchgate.net/publication/230383347Ruthenium Tetraoxide Mediated Reactions The Mechanisms of Oxidations of Hydrocarbons and Ethers](https://www.researchgate.net/publication/230383347Ruthenium_Tetraoxide_Mediated_Reactions_The_Mechanisms_of_Oxidations_of_Hydrocarbons_and_Ethers)
- BOUCHER, Raymond; STANDEN Guy, EGLINTON, Geoffrey .Molecular Characterization of kerogens by mild selective Chemical degradation ruthenium Tetroxide Oxidation .En FUEL .Junio 1991.Vol 70.p.695-701. Disponible en:[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90064-H](https://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90064-H).
- BLACKMOND, Donna y GOODWIN, James. In Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of HY Cracking Catalysts: Coke Formation and the Nature of the Active Sites.Abril 1982.En Journal of Catalysts.Vol.78, p.34-43.
- BOYD, Morrison Thornton Robert, Neilson Robert .Química Orgánica .2 ed .New York University .ISBN: 968-858-043-0.
- CHUKANOV, Nikita.Infrared Spectra of mineral species .En Geochemistry /Mineralogy,vol.1,p.1-17.Disponible en: <https://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=oZXEBAAQBAJ&oi=fnd>

&pg=PR5&dq=mineral+infrared+spectra&ots=HECyHF4E2V&sig=pEjPT7ts
OeWrh4p574mijytKfl#v=onepage&q=mineral%20infrared%20spectra&f=fals
e.

- CHEN, Feifei, *et al.* Kinetics of Glycolysis of Poly (ethylene Terephthalate) Under Microwave Irradiation. En Journal of Applied Polymer Science, Febrero (2012), p.1-7. DOI: 10.1002/app.37608 .Disponible en: <https://doi.org/10.1002/app.37608>
- Collin, J, y D'or, L. Infrared Investigation of the Benzene -Chlorine Molecular Complex. Institut de Chimie Générale, Université de Liege (Belgium).1954.p.3.
- CARLSEN, P, KATSUKI, T, MARTIN, V. S, SHARPLESS, K. B. A greatly improved procedure for Ruthenium Tetroxide Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. En The Journal of Organic Chemistry. 1981.46 (19), p. 3936–3938. doi: 10.1021/jo00332a045.Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jo00332a045>.
- COBLENTZ SOCIETY .Benzene .Collection (C) 2018 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved.Dow CORNING CORP.COBLENTZ NO.10129.1965.
- Coblentz SOC. Chlorine Benzene. Collection (C) 2018 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved. (1962).DOW CHEMICAL COMPANY. Coblentz N°.05726.
- Coblentz Society .Chlorine Hexane.copyright (c) 1988 by Coblentz Society Inc.
Collection (C) 2018 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved. (1969/05/08). DOW CHEMICAL COMPANY. COBLENTZ NO. 06046.
- DUARTE, Erika & GIL, Laura. Análisis del Proceso de Destrucción de Aromáticos por medio de Oxidación Catalítica: Aplicación en el tratamiento

del Poliestireno. Tesis de Pregrado Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander.2018.47 p.

- DZIECIOL, Malgorzata y TRZESZCZYNSKI, Jerzy.Volatile Products of Poly (ethylene Terephthalate) Thermal Degradation in Nitrogen Atmosphere. En Journal of Applied Polymer Science.2000., vol. 77, p 1894-1901.Disponible en: doi:10.1002/1097-4628(20000829)77:9<1894::aid-app5>3.0.co;2-y.
- DANIELS, W Y KITSON, R.E.Infrared Spectroscopy of Polyethylene Terephthalate. En Journal of Polymer Science.1958.vol.XXXIII, p.161-170. doi:10.1002/pol.1958.1203312616 .Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/229990115_Infrared_spectroscopy_of_polyethylene_terephthalate.
- Dimitrov, Krehula, Siro, Hrnjak-Murgi. (2013).Analysis of Recycled PET bottles products by Pyrolysis Gas Chromatography
- Espectro Infrarrojo del Benzoic Acid. COPYRIGHT (C) 1988 by COBLENTZ SOCIETY INC. Collection (C) 2018 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved. (1965/03/02) .DOW CHEMICAL COMPANY. COBLENTZ NO. 6268.
- Espectro Infrarrojo del Agua .Coblentz Society. Collection (C) 2018 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved.Dow Chemical Company. COBLENTZ NO.10116.
- GONZÁLEZ, W. & MANHINI, H. Ciencia de los materiales. España: Ariel Ciencia y Tecnología GUNTHER, M. (2006, 6 de noviembre) It's not easy to bering Green. Citado por TÉLLEZ, Alejandra. La complejidad de la problemática ambiental de los residuos plásticos: Una aproximación al análisis narrativo de política pública en Bogotá. Tesis de Maestría Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia.2012.14 disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/7080/1/905077.2012.pdf>.

- GHAMARY, Elmira, *et al.* Recovery of Terephthalic Acid by employing Magnetic nanoparticles as a solid support. En *Polímeros*, 2018, Vol. 28, No. 1, p. 1-5. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2201>.
- GUIMARAES, Danilo, *et al.* (2007). Citado por GHAMARY, Elmira, *et al.* Recovery of Terephthalic Acid by employing Magnetic nanoparticles as a solid support. 2018, vol. 28, p. 1-5. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.2201>. citado por 30. Moura, Carla V. Rodarte de, Nunes, Antonia S. L., Moita Neto, José M., Neres, Haroldo L. S., Carvalho, Lee M. G. de, & Moura, Edmilson M. de. (2012). Synthesis and Characterization of polyesters from glycerol by-product of biodiesel production. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(7), 1226-1231. <https://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012000700005>.
- GANG, Zhan. Alkyl Side Chains Connected to Aromatic Units in Dagang Vacuum Residue and its Supercritical Fluid Extraction and Fractions (SFEFs). En *Energy & Fuels*. Octubre 2009. vol. 23, p. 374-385.
- Donna G. Blackmond and James G. Goodwin, JR. Joseph E. Lester. (1982). In Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of HY Cracking Catalysts: Coke Formation and the Nature of the Active Sites. *Journal of Catalysis*. Recibido el 11 de Diciembre y Revisado el 20 de Abril de 1982.
- HURST, James, *et al.* Mechanisms of Water Oxidation Catalyzed by Ruthenium Diimine Complexes. En *Inorganic Chemistry*. 2008. vol. 47, p. 1753-1764. DOI: 10.1021/ic700724h. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic700724h>.
- HERNÁNDEZ, Javier, *et al.* Espectroscopia Infrarroja: Acetofenona, Ácido Benzoico, Benzofenona, Ácido Acetilsalicílico y Anhídrido Ftálico. Departamento de Química. Disponible en: https://www.academia.edu/28111884/ESPECTROSCOPIA_INFRARROJA_Acetofenona_%C3%81cido_Benzoico_Benzofenona_%C3%81cido_Acetilsalic%C3%ADlico_y_Anhidrido_Ft%C3%A1lico.

- HYUN KO, Kwang; RAWAL, Aditya, SAHAJWALLA, Veena. Analysis of Thermal degradation Kinetics and carbon structure changes of co-pyrolysis between macadamia nut Shell and PET using Thermogravimetric Analysis and ¹³C solid state nuclear Magnetic Energy conversion and Management. Abril 2014.vol 86, p.154-164.Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.060>.
- HAUBRUGE, H.G; JONAS, A.M y LEGRAS, R. Staining of Poly (ethylene Terephthalate) by Ruthenium Tetroxide. En Polymer.2003.44, p.3229-3234. doi:10.1016/S0032-3861(03)00255-6.Disponible en: www.elsevier.com/locate/polymer.
- IGARASHI, Hiroshi; KATO, Koh y TAKAHASHI, Takeshi. Effect of Calcining Temperature on Volatilization of Ruthenium in Batch Calcination of Simulated High-Level Liquid Waste. Junio 1992.En Radiochimica Acta 60, p.143-148. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/279222228_Effect_of_Calcining_Temperature_on_Volatilization_of_Ruthenium_in_Batch_Calcination_of_Simulated_High-Level_Liquid_Waste.
- K.-H. Koh, A. Rawal and V. Sahajwalla, "Analysis of Thermal degradation Kinetics and carbon structure changes of co-pyrolysis between macadamia nut Shell and PET using Thermogravimetric Analysis and ¹³C solid state nuclear Magnetic Resonance," Energy Conversion and Management Volume 86, pp. 154-164, 2014. DOI: 10.1016/j.enconman.2014.04.060
- LIANG, C.Y y KRIMM, S. Infrared Spectra of High Polymers part IX. Polyethylene Terephthalate. En Journal of Molecular Spectroscopy .1959, vol.3, p.554-574.
- LARUINAZ, Reymond, *et al*. Infrared Spectroscopy of Ruthenium Tetroxide and High-Resolution Analysis of the V3 band. En Journal of Molecular Spectroscopy .Febrero 2015.vol.315, p.46-54.Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2015.02.008>

- LOPEZ, Gustavo. Predicción del análisis próximo de carbones colombianos mediante espectroscopia FTIR-DR en la región del infrarrojo medio utilizando mínimos cuadrados parciales. Tesis para optar el título de Químico. Universidad Nacional Abierta y Distancia .Pereira.2018.
- LORENZO, Juan. Estudio del Efecto de la Cristalización fría y del envejecimiento físico en las relajaciones de los polímeros mediante la técnica de corrientes estimuladas térmicamente. Departamento de Física e ingeniería Molecular. Universidad Politécnica de Catalunya. Disponible en: https://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/6614/01_canadasLorenzo_portadaSumari.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- LEVCHIK, Sergei y WEIL, Edward. A Review on Thermal Decomposition and Combustion of thermoplastic polyesters. En *Polymers for Advanced Technologies* .Septiembre 2004, vol.15, p.691-700. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00007-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00007-8).
- LÓPEZ, J.D, Calderón – Ariza G.Fonthal H. (2017).Instituto Interdisciplinario de las Ciencias. Analysis of Recycled Polymers through Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis.
- MANDAL, Surajana y DEY, Ayan.Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles. En *Pet Chemistry Elsevier*.2019, p.1-22.Disponible en: DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811361-5.00001-8>.
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2004, citado por OCORÓ VALDERRAMA ,Luz Elena, *et al.* Estudio Dinámico del Reciclaje de Envases PET en el Valle del Cauca.En *REVISTA LASALLISTA DE INVESTIGACIÓN*. (*Artículo recibido: 9/08/2017; artículo aprobado: 24/07/2018*).Vol. 15, No.1,p.67-74.DOI: 10.22507/rli.v15n1a6.Disponible en: <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2236/10.22507/rli.v15n1a7>.
- MADERO, Martín, y PANDO, Enrique. Problemas de determinación estructural orgánica por Espectroscopía IR.1979.Publicaciones de la Universidad de Sevilla. ISBN: 978-84-7405-155-1.Disponible en:

https://books.google.com.co/books/about/Problemas_de_determinaci%C3%B3n_estructural.html?id=4AyooKsnYNwC&redir_esc=y.

- MCNEILL, E.; DU BOIS, J. Ruthenium Catalyzed Oxidations of unactivated Tertiary C-H bonds. 2010. J. AM. CHEM. SOC, 132, 10202-10204.
- Manzur. A, Cardoso Velocidad de Evaporación del Agua. En Revista Mexicana de Física 61 .Diciembre (2015), p.31-34.
- MARTÍN, Victor, PALAZÓN, José y RODRÍGUEZ, Carmen. Ruthenium (VIII) Oxide. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. University of Laguna. doi:10.1002/047084289x.rr009.pub3.
- MIANDAD, R, *et al.* Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: A Review. En Process Safety and Environmental Protection. Junio 2016.p.1-44.Disponible en: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.psep.2016.06.022>.
- Manzur. A, Cardoso Velocidad de Evaporación del Agua. En Revista Mexicana de Física 61 .Diciembre (2015), p.31-34.
- Morrison Thornton Robert, Boyd Neilson Robert .Química Orgánica .2 ed .New York University .ISBN: 968-858-043-0.
- Marechal.Y.Infrared Spectra of Water.I.Effect of Temperature and of H/D isotopic dilution.The Journal of Chemical Physics 95, 5565 (1991).Publicado en AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.461630>.
- Moura, Carla V. Rodarte de, Nunes, Antonia S. L., Moita Neto, José M., Neres, Haroldo L. S., Carvalho, Lee M. G. de, & Moura, Edmilson M. de. (2012). Synthesis and Characterization of polyesters from glycerol by-product of biodiesel production. Journal of the Brazilian Chemical Society, 23(7), 1226-1231. <https://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012000700005>.
- NOWICKA, Ewa, *et al.* Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons using Ruthenium Ion Catalyzed Oxidation: The role of Aromatic ring number in Reaction Kinetics and product distribution. En CHEMISTRY A European Journal, Marzo 2017, p.1-24.Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201704133>.

- NUÑEZ, M. y MARTIN, Victor. Efficient Oxidation of Phenyl Groups to Carboxylic Acids with Ruthenium Tetraoxide. A Simple Synthesis of (R)- γ -Caprolactone, the Pheromone of *Trogoderma granarium*. [En línea]. 1989. The Journal of Organic Chemistry, 55. 10.1021, 1928-1932. (Recuperado 24 Julio 2018). Disponible en <https://www.researchgate.net/publication/231581086> Efficient Oxidation of Phenyl Groups to.
- NAKATA, Hisao. Oxidation Reaction of Steroid Alcohols by Ruthenium Tetroxide. En Tetrahedron, vol.19, p.1959-1953. Julio 1963. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(63\)85009-7](https://doi.org/10.1016/0040-4020(63)85009-7).
- NAOTA, Takeshi; TAKAYA, Hikaru y MURAHASHI, Shun-Ichi. Ruthenium Catalyzed Reactions for Organic Synthesis. 1998. En Department of Chemistry, graduate School of Engineering Science. Junio 1996. vol.96, p.2599-2660, doi:10.1021/cr9403695. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr9403695>.
- OTHMER, Kirk. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.5, 3rd Ed. New York, John Wiley & Sons, 1979, pp. 686–693. Citado por DILLING, W. L., TEFERTILLER, N. B., y KALLOS, G. J. Evaporation rates and reactivities of methylene chloride, chloroform, 1, 1,1-trichloroethane, trichloroethylene, Tetrachloroethylene, and other Chlorinated Compounds in dilute aqueous solutions. Environmental Science & Technology, 1975, vol. 9(9), p. 833–838. Doi: 10.1021/es60107a008.
- PARAB, Yogesh; SHAH, Rikhil y SHUKLA, Sanjeev. Microwave Irradiated Synthesis and Characterization of 1, 4-phenylene bis-oxazoline from bis-(2-hydroxyethyl) terephthalamide obtained by Depolymerization of Poly Ethylene Terephthalate (PET) bottle wastes. En Current Chemistry Letters, Vol. 1, No. (2), p. 81-90. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.5267/j.ccl.2012.3.003>.
- PEARCE, Eli, *et al.* Fourier Transform IR Spectroscopy for the Study of Polymer Degradation. Thermal and Thermo Oxidative Degradation of

Polyethylene Terephthalate. En Kith Royal Inst. of Technology .Noviembre 2015.Disponible en: doi: 10.1021/ba-1983-0203.ch033.

- PINTO, F, *et al* .Pyrolysis of Plastic Waste.I.Effect of Plastic Waste composition on product yield. En Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.1999.vol.51, p.39-55. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00007-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00007-8).
- REICHARDT, Cristian .Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.2003.WILEY –VCH.ISBN 3-527-30618-8.
- Raymond, Laruinaz, Boudon, Manceron, Lago, Doizi. (2015).Infrared Spectroscopy of Ruthenium Tetroxide and high Resolution Analysis of the V3 band.Journal of Molecular Spectroscopy 315 46-54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2015.02.008>
- Suárez, (2016). Solo el 26% de las botellas plásticas se recicla, Artículo en el diario La República, 10 de Marzo 2016,http://www.larepublica.co/solo-26-de-las-botellas-plasticas-se-recicla_357536.Citado por OCORÓ VALDERRAMA ,Luz Elena, *et al*. Estudio Dinámico del Reciclaje de Envases PET en el Valle del Cauca.En REVISTA LASALLISTA DE INVESTIGACIÓN. (Artículo recibido: 9/08/2017; artículo aprobado: 24/07/2018).Vol. 15, No.1,p.67-74.DOI: 10.22507/rli.v15n1a6.Disponible en: <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2236/10.22507/rli.v15n1a7>.
- SINHA, Vijaykumar, PATEL, Mayank y PATEL. Jigar.Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review .En Journal of Polymers and the Environment, Marzo 2010, Vol.18, No. 1, p. 8-25.Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7>.
- SIDDIQUI, Mohammad Nahid; REDHWI, Halim. Hamid y ACHILIAS, Dimitris. Recycling of Poly (ethylene Terephthalate) Waste Through methanolic Pyrolysis in a Microwave reactor. En Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Octubre (2012), Vol.98, p.214-220.Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.007>.

- SHI, Quan, et al. Ruthenium Ion-Catalyzed Oxidation for Petroleum Molecule Estructural Features: A Review. En Springer International Publishing Switzerland, 2015, p.1-21. DOI: 10.1007/430_2015_180 Disponible en: https://doi.org/10.1007/430_2015_180 .
- SIBILIA, Jhon .P.A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, Edited by John P. Sibilía .Second Edition. WILEY-VCH. p.17. ISBN 1-56081-922-7.
- SKOOG, Douglas; HOLLER, James y CROUCH, Stanley. Principios de análisis instrumental, Editado por GONZÁLEZ CERVANTES, Sergio. Editorial CENGAGE LEARNING. Sexta Edición .p.430-452. ISBN 0-495-01201-7.
- SUEBSAENG, Thitivat y WILKIE, Charles. Solid Products from Thermal Decomposition of Polyethylene Terephthalate: Investigation by CP/MAS 13 C-NMR and Fourier Transform –IR Spectroscopy. Septiembre 1983. John Willey y Sons, Inc.vol.22, p.945-957.Disponible en: <https://doi.org/10.1002/pol.1984.170220405>
- SERRANO, José. Espectroscopía 1-Fundamentos [en línea]. (Recuperado 21 julio 2018). Disponible en https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf.
- Sabagh, Yehia ,Eshaq, Rabie, Metwally. (2015).Greener Routes for Recycling of Polyethylene Terephthalate. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001>
- Sergei. Levchikl and Edward D. Weil. (2004). A Review on Thermal Decomposition and Combustion of thermoplastic polyesters. DOI: 10.1002/pat.526.
- TÉLLEZ, Alejandra. La complejidad de la problemática ambiental de los residuos plásticos: Una aproximación al análisis narrativo de política pública en Bogotá. Tesis de Maestría Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia.2012.14 p.

- VALDERRAMA CUELLAR, Gladys .Métodos para Análisis de Carbón y Coque. En INGEOMINAS .Febrero 1988.p, 1-227. Disponible en:https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/35/092/35092394.pdf.
- WADE, L.G, Jr. Química Orgánica.vol.1.Séptima Edición .Pearson.
- ZOPE, Vishvanath y MISHRA, Satyendra.Kinetics of Neutral Hydrolytic Depolymerization of PET (Polyethylene Terephthalate) Waste at Higher Temperature and Autogenous Pressures. Department of Chemistry. En Journal of Applied Polymer Science .Agosto 2008.Vol.110, p.2179-2183.Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.28190#accessDenialLayout>
- Zhang, K, et al. Mechanism of the Thermal Decomposition Barium Benzoate (p. 6). China: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.1999. Vol.38 .p.287-292.
- ZHOU, Xibin, et al. Analysis of saturated hydrocarbons by redox reaction with negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. [En línea]. 2012. Revista Analytical Chemistry, 84 (7), 3192-3199. (Recuperado en 24 abril 2018). Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac203035k> .

ANEXOS

ANEXO.A.CUANTIFICACIÓN DE CO₂ EN LA OXIDACIÓN DEL TEREFTALATO DE POLIETILENO.

Se realiza el balance de masa para cada uno de los ensayos teniendo en cuenta cada una de las etapas que se llevan a cabo durante la aplicación del protocolo experimental.

$$m_0 = m_{h20+pic} - m_{picnómetro}$$

$$m_0 = 13,9507 - 11,8635 = 2,0872 [g]$$

$$m_1 = m_{1+pic} - m_{picnómetro}$$

$$m_1 = 13,9609 - 11,8635 = 2,0974 [g]$$

$$m_2 = m_{2+pic} - m_{picnómetro}$$

$$m_2 = 13,9885 - 11,8635 = 2,125 [g]$$

$$m_3 = m_{3+pic} - m_{picnómetro}$$

$$m_3 = 13,9660 - 11,8635 = 2,1025 [g]$$

$$m_{Ba(OH)_2} = m_{Ba(OH)_2+pic} - m_{picnómetro}$$

$$m_{Ba(OH)_2} = 14,0326 - 11,8635 = 2,1691 [g]$$

$$\rho_{r\ sln1} = \frac{m_1}{m_0} = \frac{2,0974 [g]}{2,0872 [g]} = 1,004887$$

$$\rho_{r\ sln2} = \frac{m_2}{m_0} = \frac{2,125 [g]}{2,0872 [g]} = 1,01811$$

$$\rho_{r\text{ sln}3} = \frac{m_3}{m_0} = \frac{2,1025 \text{ [g]}}{2,0872 \text{ [g]}} = 1,00733$$

$$\rho_{r\text{Ba(OH)}_2} = \frac{m_{\text{Ba(OH)}_2}}{m_0} = \frac{2,1691 \text{ [g]}}{2,0872 \text{ [g]}} = 1,039239$$

$$\rho_{ref} = 1 \text{ [g/ml]}$$

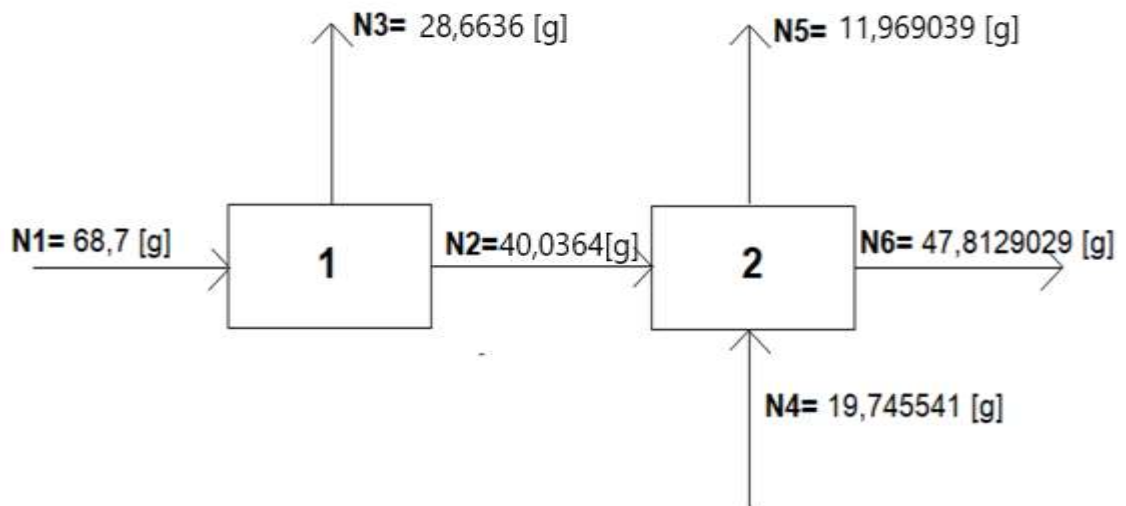
$$\rho_{\text{sln1sln1-Ba(OH)}_2} = \rho_{r\text{ sln}1} * \rho_{ref} = 1,004887 * 1 \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right] = 1,004887 \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]$$

$$\rho_{\text{sln2-Ba(OH)}_2} = \rho_{r\text{ sln}2} * \rho_{ref} = 1,01811 * 1 \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right] = 1,01811 \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]$$

$$\rho_{\text{sln3-Ba(OH)}_2} = \rho_{r\text{ sln}3} * \rho_{ref} = 1,00733 * 1 \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right] = 1,00733 \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]$$

$$\rho_{\text{Ba(OH)}_2} = \rho_{r\text{Ba(OH)}_2} \rho_{ref} = 1,039239 * 1 \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right] = 1,039239 \left[\frac{\text{g}}{\text{ml}} \right]$$

ANEXO. B .Balance de masa para la solución 4 Con Ba(OH)₂.



Balance Global:

$$N_1 + N_4 = N_3 + N_5 + N_6$$

Balance para la primera Etapa:

$$N_1 = N_2 + N_3$$

Donde:

- $N_1 = m_{H_2O} + m_{CH_2Cl_2} + m_{RuCl_3} + m_{PET} + m_{NaIO_4}$

$$N_1 = [(V_{H_2O} * \rho_{H_2O}) + (V_{CH_2Cl_2} * \rho_{CH_2Cl_2})] + m_{RuCl_3} + m_{PET} + m_{NaIO_4}$$

$$N_1 = [(40ml * 1 \frac{g_{H_2O}}{ml}) + (20ml * 1,325 \frac{g_{CH_2Cl_2}}{ml}) + 0,2 g_{RuCl_3} + 1 g_{PET} + 1 g_{NaIO_4}]$$

$$N_1 = 68,7 [g]$$

- $N_2 = m_{sln1} + m_{sólido sln1}$

$$N_2 = (V_{sln1} * \rho_{sln1}) + m_{sólido sln1}$$

$$N_2 = [(38 ml * 1,028 \frac{g_{sln2}}{ml}) + 0,9724 g_{sólido sln1}]$$

$$N_2 = 40,0364 [g]$$

- $N_3 = N_1 - N_2 = 28,6636 [g]$

Balance para la Segunda Etapa:

$$N_2 + N_4 = N_5 + N_6$$

Donde:

- $N_4 = [V_{Ba(OH)_2} * \rho_{Ba(OH)_2}]$

$$N_4 = \left[19 \text{ ml} * 1,039239 \frac{\text{g}_{\text{Ba(OH)}_2}}{\text{ml}} \right] = 19,745541 \text{ [g]}$$

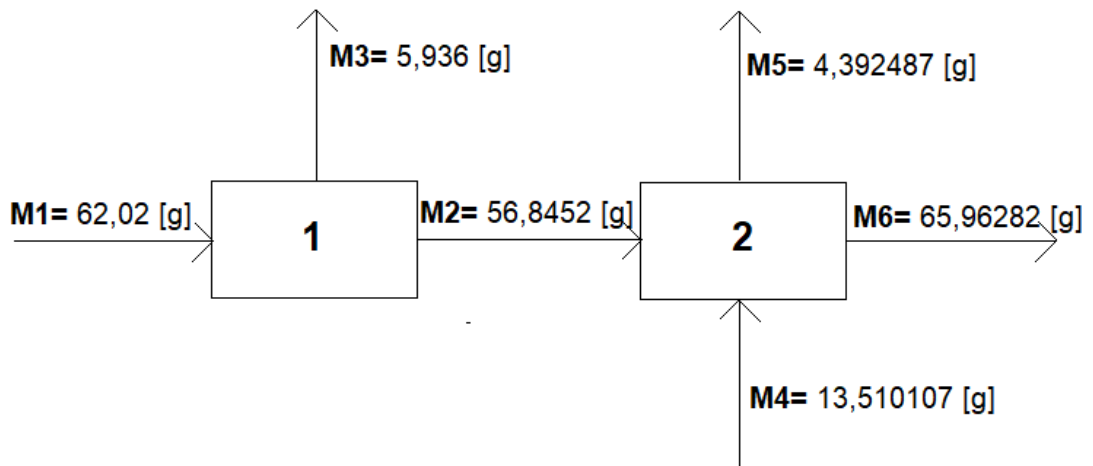
- $N_5 = N_2 + N_4 - N_6 = 11,969039 \text{ [g]}$

- $N_6 = [(V_{\text{sln1-Ba(OH)}_2} * \rho_{\text{sln1-Ba(OH)}_2}) + m_{\text{sólido sln1-Ba(OH)}_2}]$

$$N_6 = \left[\left(46 \text{ ml} * 1,004887 \frac{\text{g}_{\text{sln1-Ba(OH)}_2}}{\text{ml}} \right) + 1,5881 \text{ g}_{\text{sólido sln1-Ba(OH)}_2} \right]$$

$$= 47,812902 \text{ [g]}$$

ANEXO. C .Balance de masa para la solución 5 con Ba(OH)₂



Balance Global:

$$M_1 + M_4 = M_3 + M_5 + M_6$$

Balance para la primera Etapa:

$$M_1 = M_2 + M_3$$

Donde:

- $M_1 = m_{H_2O} + m_{RuCl_3} + m_{PET} + m_{NaIO_4}$

$$M_1 = (V_{H_2O} * \rho_{H_2O}) + m_{RuCl_3} + m_{PET} + m_{NaIO_4}$$

$$M_1 = [(60ml * 1 \frac{g_{H_2O}}{ml}) + 0,2 g_{RuCl_3} + 1 g_{PET} + 1 g_{NaIO_4}]$$

$$M_1 = 62,2 [g]$$

- $M_2 = m_{sln3} + m_{sólido sln3}$

$$M_2 = (V_{sln3} * \rho_{sln3}) + m_{sólido sln3}$$

$$M_2 = [(56 ml * 1 \frac{g_{H_2O}}{ml}) + 0,8452 g_{sólido sln3}]$$

$$M_2 = 56,8452 [g]$$

- $M_3 = M_1 - M_2 = 5,936 [g]$

Balance para la Segunda Etapa:

$$M_2 + M_4 = M_5 + M_6$$

- $M_4 = [V_{Ba(OH)_2} * \rho_{Ba(OH)_2}]$

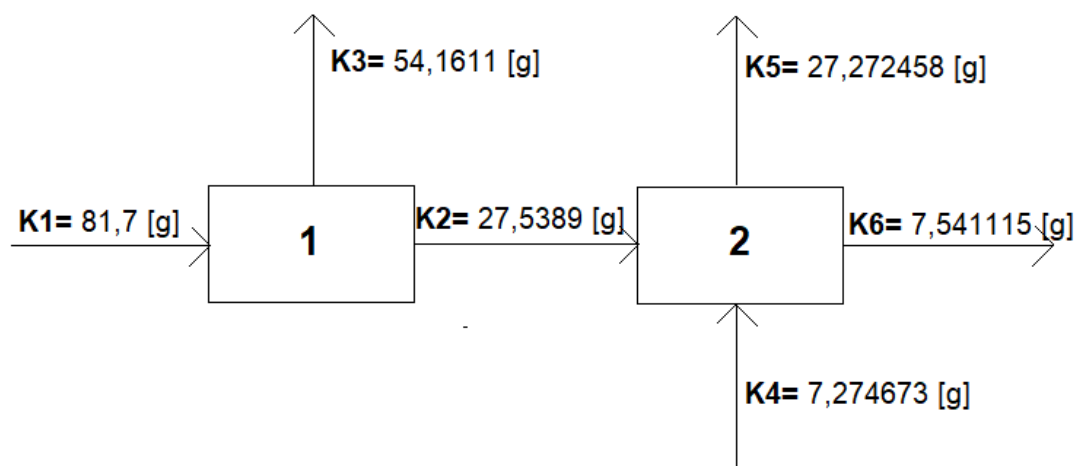
$$M_4 = \left[13 ml * 1,039239 \frac{g_{Ba(OH)_2}}{ml} \right] = 13,510107 [g]$$

- $M_6 = [(V_{sln3-Ba(OH)_2} * \rho_{sln3-Ba(OH)_2}) + m_{sólido sln3-Ba(OH)_2}]$

$$\begin{aligned} M_6 &= \left[\left(64 ml * 1,00733 \frac{g_{sln3-Ba(OH)_2}}{ml} \right) + 1,4937 g_{sólido sln2-Ba(OH)_2} \right] \\ &= 65,96282 [g] \end{aligned}$$

$$M_5 = M_2 + M_4 - M_6 = 4,392487 [g]$$

ANEXO. D .Balance de masa para la solución 6 con Ba(OH)₂



Balance Global:

$$K_1 + K_4 = K_3 + K_5 + K_6$$

Balance para la primera Etapa:

$$K_1 = K_2 + K_3$$

Donde:

- $K_1 = m_{CH_2Cl_2} + m_{RuCl_3} + m_{PET} + m_{NaIO_4}$

$$K_1 = (V_{CH_2Cl_2} * \rho_{CH_2Cl_2}) + m_{RuCl_3} + m_{PET} + m_{NaIO_4}$$

$$K_1 = [(60ml * 1,325 \frac{g_{CH_2Cl_2}}{ml}) + 0,2 g_{RuCl_3} + 1 g_{PET} + 1 g_{NaIO_4}]$$

$$K_1 = 81,7 [g]$$

- $K_2 = m_{sln2} + m_{sólido sln2}$

$$K_2 = (V_{sln2} * \rho_{sln2}) + m_{sólido sln2}$$

$$K_2 = [(19,5 \text{ ml} * 1,325 \frac{g_{CH_2Cl_2}}{ml}) + 1,7014 \text{ g}_{\text{sólido sln2}}]$$

$$K_2 = 27,5389 [g]$$

- $K_3 = K_1 - K_2 = 54,1611 [g]$

Balance para la Segunda Etapa:

$$K_2 + K_4 = K_5 + K_6$$

- $K_4 = [V_{Ba(OH)_2} * \rho_{Ba(OH)_2}]$

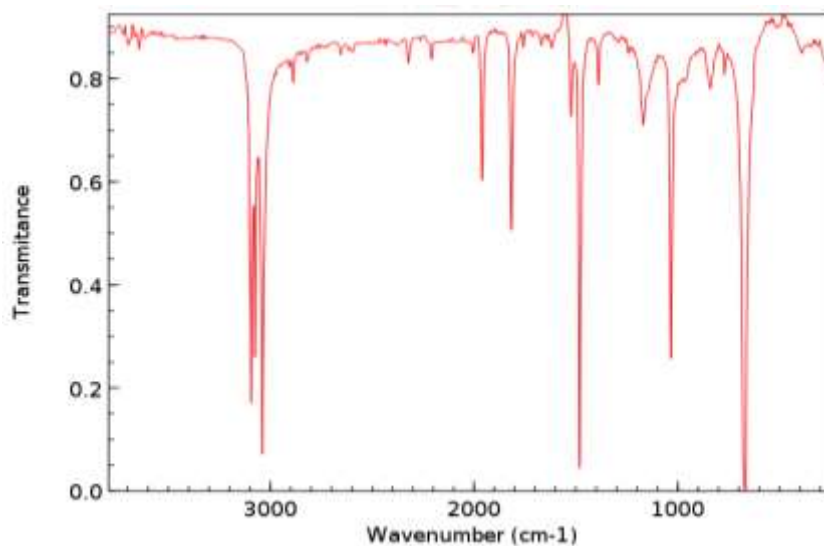
$$K_4 = \left[7ml * 1,039239 \frac{g_{Ba(OH)_2}}{ml} \right] = 7,274673 [g]$$

- $K_6 = [(V_{sln2-Ba(OH)_2} * \rho_{sln2-Ba(OH)_2}) + m_{\text{sólido sln2-Ba(OH)_2}}]$

$$N_6 = \left[\left(6,5ml * 1,01811 \frac{g_{sln2-Ba(OH)_2}}{ml} \right) + 0,9234 \text{ g}_{\text{sólido sln2-Ba(OH)_2}} \right] = 7,541115 [g]$$

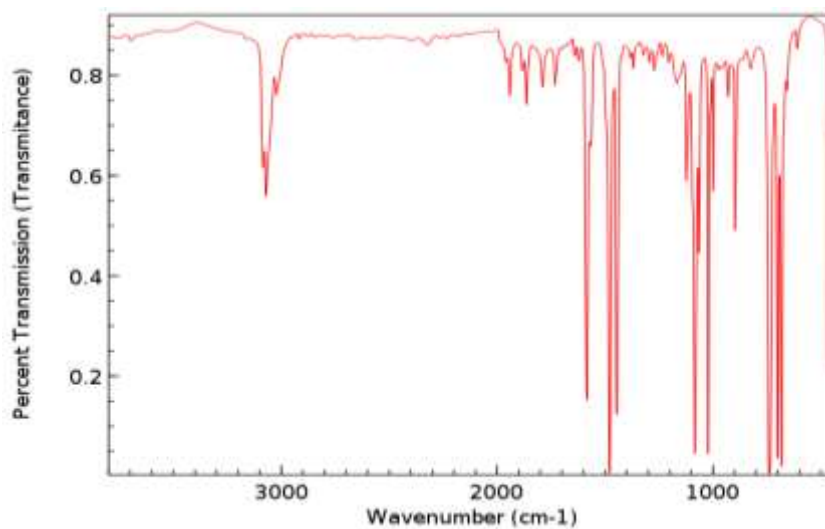
- $K_5 = K_2 + K_4 - K_6 = 27,272458 [g]$

ANEXO.E.Espectro Infrarrojo del Benceno.



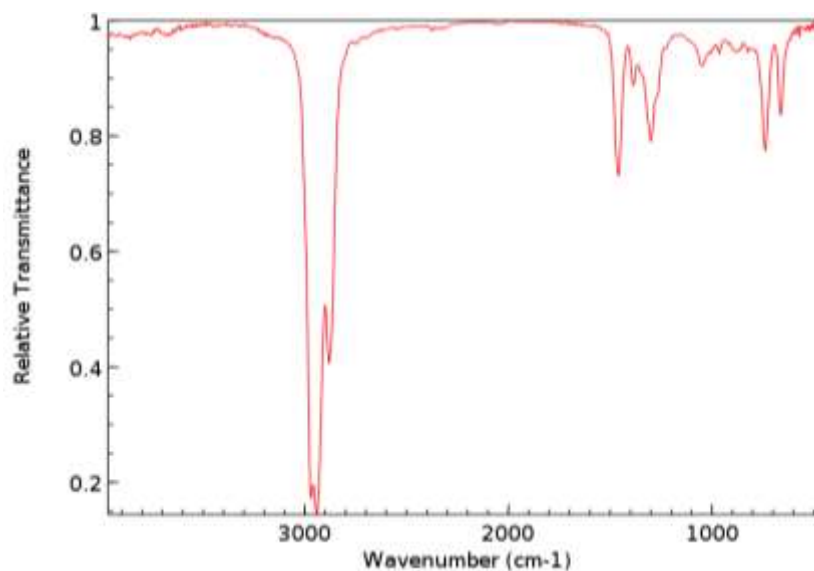
Fuente: COBLENTZ SOCIETY .Collection (C) 2018 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved.Dow CORNING CORP.COBLENTZ NO.10129.1965.

ANEXO.F.Espectro Infrarrojo del Cloro-Benceno.



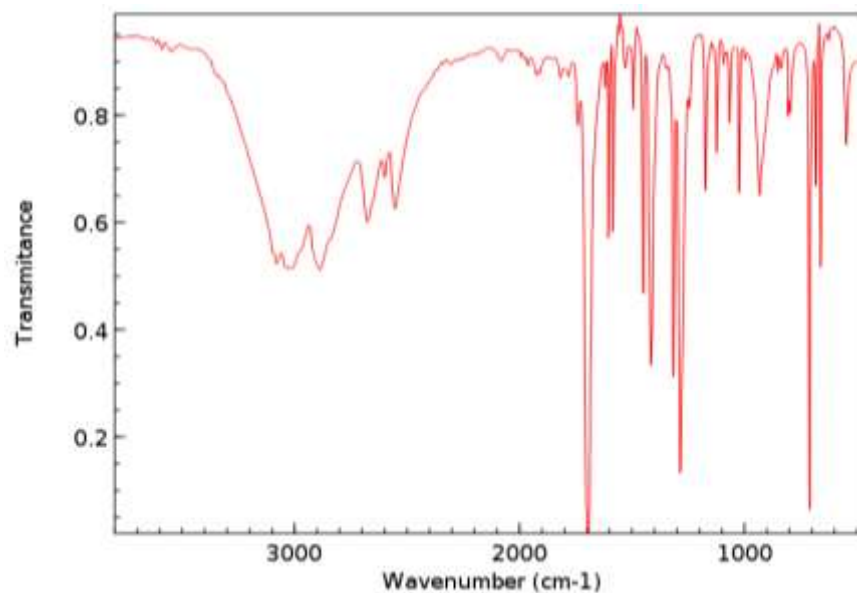
Fuente: Coblenz SOC. Collection (C) 2018 copyright by the U.S. Secretary of Commerce
on behalf of the United States of America. All rights reserved. (1962).DOW
CHEMICAL COMPANY. Coblenz N°.05726.

ANEXO.G.Espectro Infrarrojo del 1-Cloro Hexano.



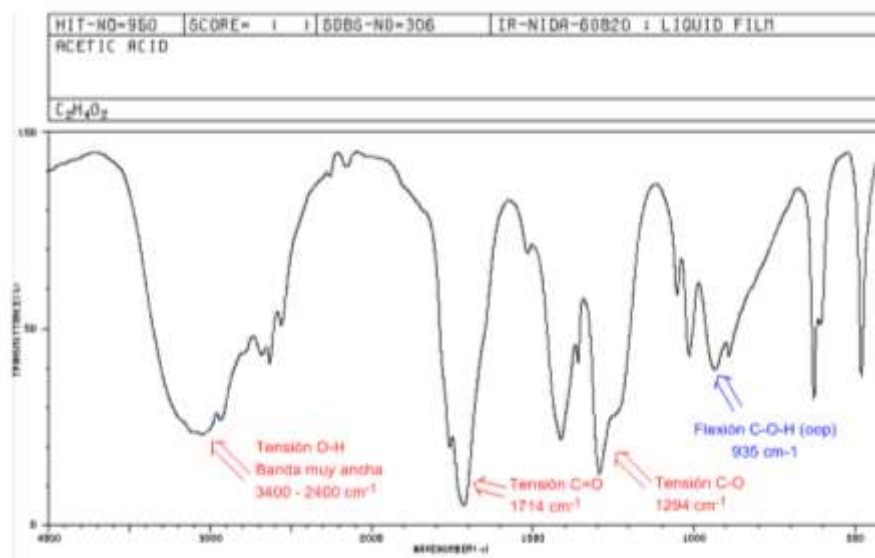
Fuente: COPYRIGHT (C) 1988 by COBLENTZ SOCIETY INC. Collection (C) 2018 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved. (1969/05/08). DOW CHEMICAL COMPANY. COBLENTZ NO. 06046.

ANEXO.H. Espectro Infrarrojo del Ácido Benzoico.



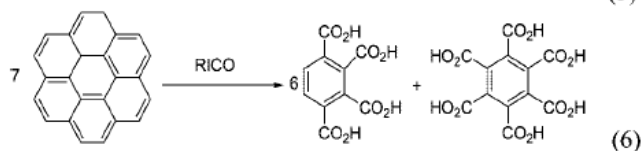
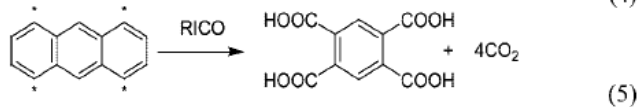
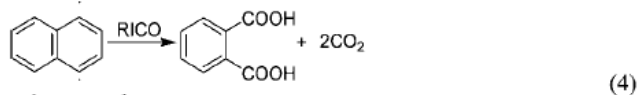
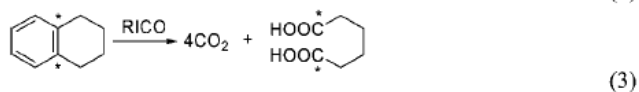
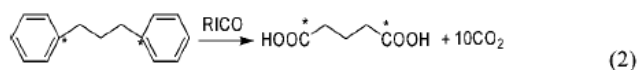
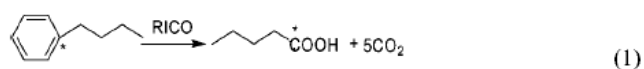
Fuente: Ácido Benzoico. COPYRIGHT (C) 1988 by COBLENTZ SOCIETY INC. Collection (C) 2018 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved. (1965/03/02) .DOW CHEMICAL COMPANY. COBLENTZ NO. 6268.

ANEXO.H.Espectro Infrarrojo del Ácido Acético.



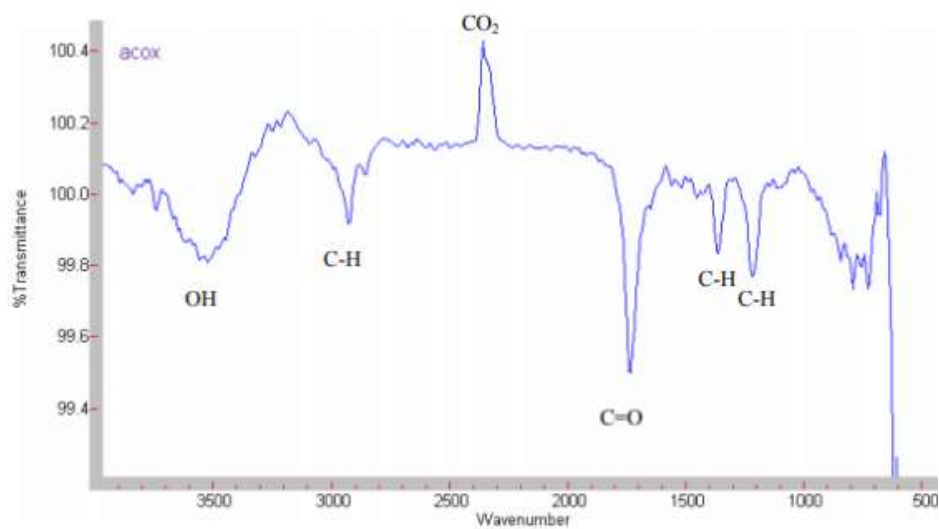
Fuente: Ácido Acético. Spectral Database for Organic Compounds SDBS.SDBS N°:306. <https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=306>.

ANEXO. I .Reacciones de Oxidación RICO.



Fuente: Zhang, Z. G., Guo, S., Zhao, S., Yan, G., Song, L., & Chen, L. (2009). Alkyl Side Chains Connected to Aromatic Units in Dagang Vacuum Residue and Its Supercritical Fluid Extraction and Fractions (SFEFs). *Energy & Fuels*, 23(1), 374–385.

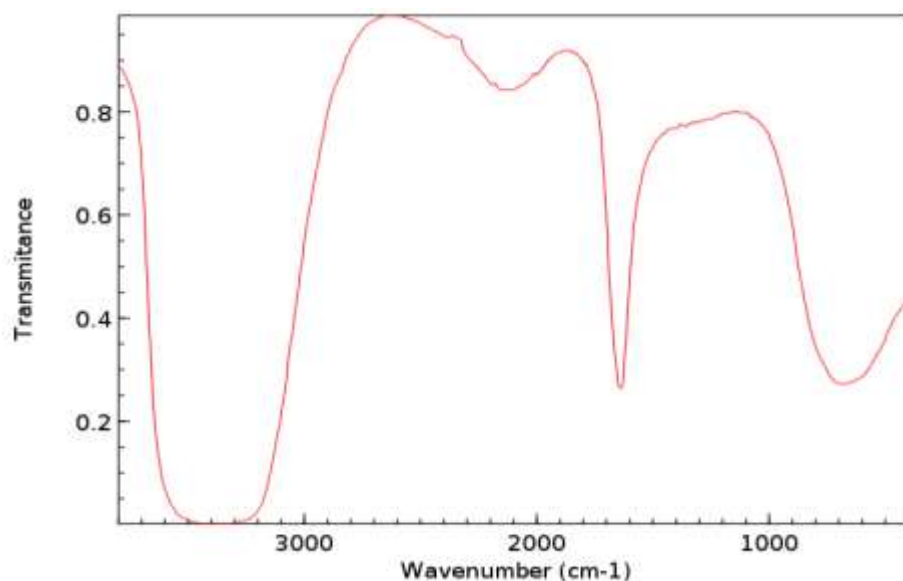
ANEXO.J .Ácido Oxálico.



Fuente:

http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lpro/dominguez_b_na/capitulo5.pdf.

ANEXO. K .Espectro Infrarrojo del Agua.



Fuente: Espectro Infrarrojo del Agua .Coblentz Society. Collection (C) 2018 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved.Dow Chemical Company. COBLENTZ NO.10116.

ANEXO. L .Tereftalato de Polietileno.

TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)	
Bandas de Absorción (cm-1)	Bandas
850-975-1340-1470	Configuraciones trans de los grupos CH ₂
875	Vibración del anillo fuera del plano C=O
1018	Vibraciones del grupo funcional aromático C-C-C
1242	Modos vibracionales de C-C-O
1337,1453,1410 y 1342	Modos vibracionales del etilenglicol
1410	Vibraciones aromáticas con estiramientos C-H y C-C
1907	Estiramiento del enlace O-C-C
2350	Deformación simétrica axial del CO ₂
2969 y 2908	Estiramiento simétrico C-H
3054	Estiramiento simétrico de CH
3432	OH grupo hidroxilo

ANEXO. M .Ácido Tereftálico.

ÁCIDO TEREFTÁLICO	
Bandas de Absorción (cm-1)	Bandas
3070-3040	Vibración de Tensión (C-H) aromático, ácido tereftalático
3300-3000	Vibración de Tensión (O-H) aromático, ácido tereftalático y glicerol
2950-2932-2855	Vibración de Tensión (C-H) alifático, glicerol
1735-1765	Vibración de Tensión (C=O) éster, Ácido tereftalático esterificado.
1594	Vibración de Tensión (C=C) aromático, Ácido tereftalático.
1215	Vibración de Flexión C-C (=O)-O, ácido tereftalático esterificado

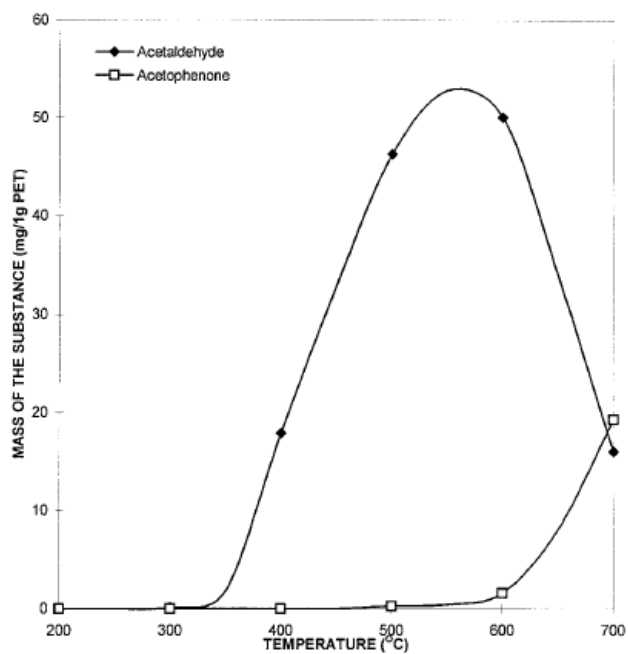
ANEXO. N .Muestras sólidas 4,5 y 6 con la adición de Hidróxido de Bario.

MUESTRAS SÓLIDAS 4,5 Y 6 CON LA ADICIÓN DE HIDRÓXIDO DE BARIO	
Bandas de Absorción (cm-1)	Bandas
723	1,3,5 –tri – aromático fuera del plano
900 , 860 -m	Vibración de flexión de un aromático fuera del plano
865 , 810 -f	
730 , 690 -f	
1016 ,1093 ,1240 ,1541 ,1712	Flexión C-H aromática simétrica
3500	Enlace O-H intermolecular unido por un hidrógeno

ANEXO. O .Muestras sólidas 1, 2,3 sin la adición de Ba (OH)₂.

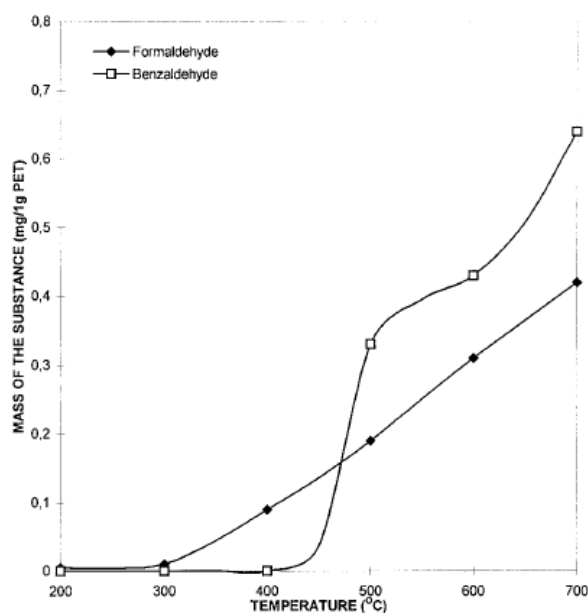
MUESTRAS SÓLIDAS 1,2 Y 3 SIN LA ADICIÓN DE HIDRÓXIDO DE BARIO	
Bandas de Absorción (cm-1)	Bandas
630 , 715	Vibración de tensión O=CIX
1690 , 1710 ,1714	C=O insaturado
2316 , 2374	Estiramiento simétrico del CO ₂
3034 , 3498	Estiramiento O-H

ANEXO. P. Termograma TGA del Acetaldehído y la Acetofenona.



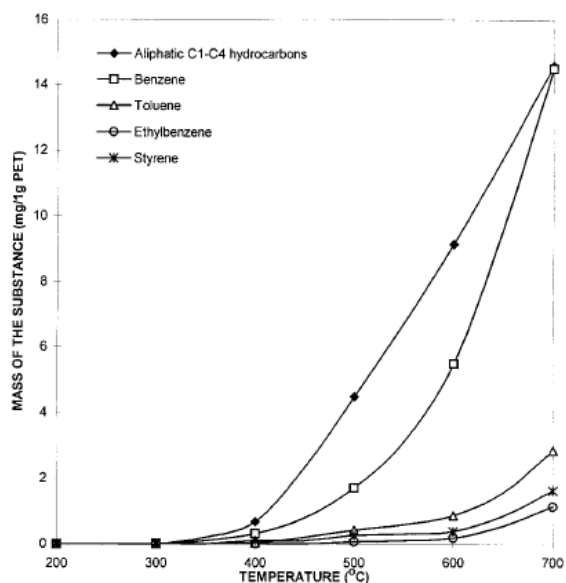
Fuente: Dzieciol, M., & Trzeczynski, J. (2000). Volatile products of Poly (ethylene Terephthalate) Thermal degradation in Nitrogen Atmosphere. Journal of Applied Polymer Science, 77(9), 1894–1901.doi:10.1002/1097-4628(20000829)77:9<1894::aid-app5>3.0.co;2-y.

ANEXO. Q. Termograma TGA del Formaldehído y del Benzaldehído.



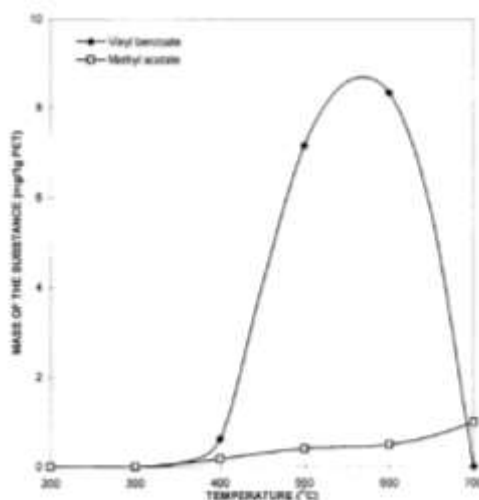
Fuente: Dzieciol, M., & Trzeszczynski, J. (2000). Volatile products of Poly (ethylene Terephthalate) Thermal degradation in Nitrogen Atmosphere. Journal of Applied Polymer Science, 77(9), 1894–1901.[doi:10.1002/1097-4628\(20000829\)77:9<1894::aid-app5>3.0.co;2-y](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000829)77:9<1894::aid-app5>3.0.co;2-y).

ANEXO. R . Termograma TGA de hidrocarburos alifáticos C1-C4, Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Estireno.



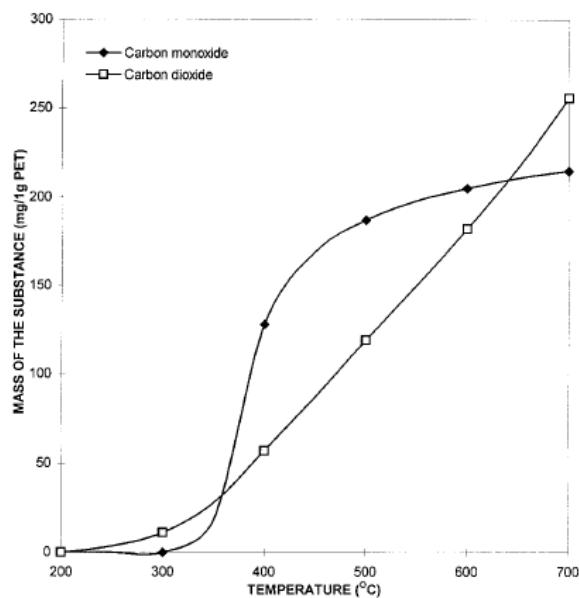
Fuente: Dzieciol, M., & Trzeszczynski, J. (2000). Volatile products of Poly (ethylene Terephthalate) Thermal degradation in Nitrogen Atmosphere. Journal of Applied Polymer Science, 77(9), 1894–1901. doi:10.1002/1097-4628(20000829)77:9<1894::aid-app5>3.0.co;2-y.

ANEXO. S .Termograma TGA del Vinyl Benzoato y el Metil Acetato.



Fuente: Dzieciol, M., & Trzeszczynski, J. (2000). Volatile products of Poly (ethylene Terephthalate) Thermal degradation in Nitrogen Atmosphere. Journal of Applied Polymer Science, 77(9), 1894–1901.doi:10.1002/1097-4628(20000829)77:9<1894::aid-app5>3.0.co;2-y.

ANEXO. T. Termograma TGA del Dióxido de Carbono, y Monóxido de Carbono.



Fuente: Dzieciol, M., & Trzeszczynski, J. (2000). Volatile products of Poly (Ethylene Terephthalate) Thermal degradation in Nitrogen Atmosphere. Journal of Applied Polymer Science, 77(9), 1894–1901.doi:10.1002/1097-4628(20000829)77:9<1894::aid-app5>3.0.co;2-y.