

ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA MEZCLAS DE POLI TEREFALATO DE ETILENO RECICLADO (R-PET/PET) PROVENIENTE DE BOTELLAS DE BEBIDAS CARBONATADAS DE CONSUMO POPULAR EN LA CIUDAD DE CARTAGENA

Andrés Arrazola¹, Wendy Gomez², Mario Morales³, Dayanne Plata⁴, José Ramos⁵, Shirley Osorio⁶, Johana Rodríguez⁷*, Edgardo Meza⁸

1-5: Aprendiz- Tecnólogo en Operación de plantas petroquímicas, GIPIQ, SENA-Centro para la Industria Petroquímica (CIP)

6: Química, GIPIQ, SENA-Centro para la Industria Petroquímica

7: Química, MSc. Grupo de Investigación en Procesos de la Industria Petroquímica GIPIQ SENA-CIP

8: Químico, DSc. Grupo de Estudios en Materiales y Combustibles, Universidad de Cartagena

* Contacto: ji.rodriguez@misena.edu.co

RESUMEN

En el proceso de reciclaje mecánico comúnmente se utiliza la re-extrusión del polímero usado después de un proceso de limpieza y trituración. Una solución común que se utiliza para actualizar estos materiales post-consumo, es la mezcla de escamas de PET reciclado (R-PET) con PET virgen, con varios beneficios en el campo industrial.[1] En este trabajo, PET reciclado (R-PET) proveniente de botellas de bebidas carbonatadas del consumo popular en la ciudad de Cartagena, fue utilizado en preparación de mezclas de R-PET/ PET virgen en las proporciones de 70/30, 60/40 y 50/50 en una extrusora de doble tornillo L/D:25/1 y un dado capilar de 1mm, a 250 °C para mezclar y simular el reproceso del material. Las mezclas presentan variaciones en la temperatura a la cual ocurre la velocidad máxima de degradación térmica mostrando una tendencia lineal fuertemente dependiente de la rata de calentamiento, la mezcla de R-PET/PET 50/50 a la velocidad máxima de degradación presenta la mayor temperatura, mezclas con menores proporciones de PET virgen muestran temperaturas similares al PET reciclado, para el cálculo de la energía de activación fue utilizado el método de Flynn y Wall [2]. En las mezclas el aumento de la cantidad de PET virgen provoca un aumento en la energía de activación. Para los valores seleccionados de conversión de la linealidad de la función que describe la velocidad de la degradación térmica se confirma que el modelo cinético adoptado puede ser utilizado para evaluar la descomposición del R-PET y sus mezclas [2].

Palabras claves: *R-PET, Degradación térmica, TGA, Energía de activación*

ABSTRACT

In the mechanical recycling is commonly used the re-extruding of polymer after cleaning and crushing process. A common solution used to update these post-consumer materials, is the mixture of recycled PET flakes with PET virgin, with several benefits in the industrial field [1]. In this work recycling PET carbonated beverage bottles, was used in the preparation of blends of virgin R-PET/PET in proportions of 70/30, 60/40 and 50/50 in a twin screw extruder L/D: 25/1 and 1mm capillary die, 250 ° C to simulate the mixing and reprocessing. The mixtures have a temperature variation at the maximum thermal degradation. These showing a linear trend dependent of heating rate, the mixture of R-PET/PET50/50 showed the highest temperature at the maximum rate of

degradation, for mixtures with smaller proportions of virgin PET show similar temperatures as that showed for recycled PET, for calculating the activation energy it was used the method of Flynn and Wall [2]. The increase of the amount of virgin PET in the blends causes an increase in the activation energy. The linearity showed for the values selected for conversion of the function describing the rate of thermal degradation, confirmed that the kinetic model adopted could be used to evaluate the decomposition of R-PET and mixtures thereof. [2]

Keywords: *R-PET, Thermal degradation, TGA, Activation energy*

1 INTRODUCCIÓN

El PET es un polímero de gran importancia industrial debido a su bajo costo y alto rendimiento, ya que tiene una alta temperatura de transición vítrea y de fusión así como excelentes propiedades físicas. Sus propiedades dependen principalmente del grado de orientación de las cadenas de polímero y el grado de cristalinidad [3]. Las propiedades de los polímeros reciclados regularmente son menores en comparación con las de los materiales vírgenes. La principal preocupación en el reciclaje es el uso secundario de estos envases se supone que en la distribución habitual y el uso de botellas de PET reciclado es para usos no alimenticios, como el almacenamiento de disolventes, detergentes, aceites de motor, etc [3]. Los plásticos están sujetos a la influencia de agentes degradativos como el oxígeno, la luz, el estrés mecánico, la temperatura y el agua de que, solos o en combinación durante su ciclo de vida alteran sus mecanismos de estabilización y propiedades a largo plazo [4]. Algunas veces el reciclado de PET consiste en la mezcla de PET reciclado con diferentes poliolefinas con el objetivo de ahorro de tiempo, relativamente menos inversión para la maquinaria, y la obtención de un material compuesto con un valor incrementado con respecto a los polímeros de partida. Sin embargo, aunque las propiedades del R-PET son normalmente más bajas que aquellos con material virgen, la relación costo /eficacia es mejor. Para estudiar la descomposición térmica de polímeros se utiliza frecuentemente el análisis termogravimétrico (TGA) que mide el flujo de calor y los cambios de peso en un material como una función de la temperatura o el tiempo, en atmósfera de nitrógeno [5]. Teniendo en cuenta el uso creciente de PET y las desventajas de las técnicas de reciclado, es necesario estudiar la utilidad del R-PET para producir productos de mayor valor. En este trabajo se estudia la degradación térmica de mezclas de R-PET/PET virgen, mezcladas en una extrusora, permitiendo la comparación de la degradación térmica y las propiedades cinéticas de mezclas de PET reciclado antes y después de su extrusión con mezclas de PET virgen.

2 METODOLOGÍA

En este trabajo, el material recolectado fue lavado, clasificado por secciones, molido y secado a 80°C por 6 horas. La simulación del reproceso se realizó con la preparación de mezclas de R-PET/PET virgen en las proporciones de 70/30, 60/40 y 50/50 en una extrusora de doble tornillo L/D 25/1 Rheomex OS Thermo Haake con un tiempo de residencia mínimo de 30 minutos a 250°C.

Las muestras de PET, R-PET y las mezclas preparadas fueron analizadas usando un espectrofotómetro de IR marca Shimadzu, modelo IRAffinity por dispersión del material pulverizado en KBr. Para comparar las principales bandas de absorción presentes en el PET.

Las muestras de las diferentes secciones de las botellas R-PET, las mezclas y el polímero virgen se sometieron a diferentes velocidades de calentamiento 5, 10, 15 y 20°C/min desde 40 a 600°C en atmosfera de nitrógeno, con un flujo de 50 mL/min, en un crisol de platino utilizando un equipo de análisis térmico diferencial simultaneo (SDT Q600 TA Instruments) para el estudio de la degradación térmica, se calculó la temperatura a la velocidad máxima degradación térmica (Tdt), obtenido por diferenciar las curvas TGA de R-PET [3]. Para comparar la estabilidad térmica de las mezclas se calculó la energía de activación del material reciclado, virgen y sus mezclas. Para calcular la energía de activación se utilizaron valores de 2,5%, 10% y 20% evitando valores menores, debido a que valores bajos en el perfil de descomposición, puede resultar en la medición de algunos procesos de volatilización (por ejemplo, humedad), que no están involucrados en el mecanismo. Usando el valor seleccionado de la conversión, se mide la temperatura en ese nivel de conversión para cada curva de TG. El gráfico del logaritmo de la velocidad de calentamiento Vs el inverso de la temperatura correspondiente a una conversión constante para la degradación del PET Virgen se muestran en la figura 4. Para el cálculo de la energía de activación (E) de la pendiente en la Figura 3 usando el método de Flynn y Wall [2].

$$Ea = \frac{-R}{b} \left[\frac{d \log \beta}{d(1/T)} \right], \quad (1)$$

Donde:

Ea= Energía de activación (J/mol),

R= la constante de los gases (8,314 J/mol K)

B= velocidad de calentamiento (°C/min)

(dLog B) / d (1/T) es la pendiente en la curva en la Figura 3.

El valor de b es una constante y varía dependiendo del valor de E/RT, Flynn y Wall demostraron que la velocidad de calentamiento y la temperatura absoluta están relacionados como se muestra en la ecuación 2.

$$\frac{\partial \log \beta}{\partial 1/T} \cong - \left[\frac{0,457}{R} \right] Ea, \quad (2)$$

Si reemplazamos el valor de R (8,314 J/mol), la expresión que se obtiene para la energía de activación Ea es:

$$Ea \cong -18,2 \frac{\partial \log \beta}{\partial 1/T}, \quad (3)$$

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los estudios de la degradación térmica se llevaron a cabo en atmósfera inerte, las curvas de la descomposición térmica (TG) y sus derivadas (dTG) de las muestras estudiadas a diferentes velocidades de calentamiento se muestran en las Figura 1 y 2.

Análisis de la degradación térmica de poli (tereftalato de etileno) reciclado (R-PET) proveniente de botellas de bebidas carbonatadas de consumo popular en la ciudad de Cartagena

Andrés Arrazola, Wendy Gómez, Mario Morales, Dayanne Plata, José Ramos, Shirley Osorio, Johana Rodríguez, Edgardo Meza.

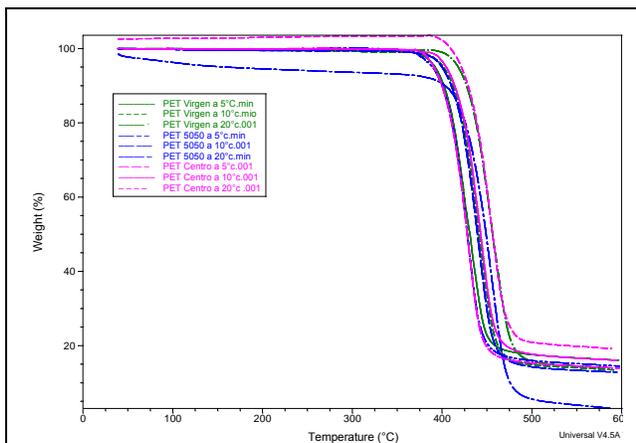


Figura 1. Curvas de TGA

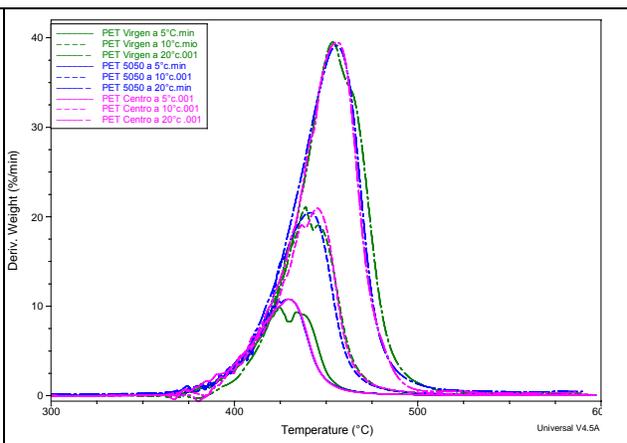


Figura 2. Curvas dTG

Todos los termogramas muestran que la degradación ocurre en una sola etapa y comienza con una pérdida de masa a partir de los 370°C hasta 520°C, con pérdidas de aproximadamente el 84% de masa, las curvas de dTG muestran temperaturas a la velocidad máxima dependen de la rata de calentamiento utilizada variando desde 423 hasta 460°C, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Temperatura a la velocidad de degradación máxima para las mezclas PET/R-PET

	Mezcla 50/50			Mezcla 60/40			Mezcla 70/30		
Rata de calentamiento (°C/min)	20	10	5	20	10	5	20	10	5
T (°C)	460,1	440,8	430,3	454,3	440,2	428,7	454,1	440,1	425,4

En el análisis térmico además de las mezclas se estudiaron las diferentes secciones de la botella dejando por separado la sección que contiene el pegante de la etiqueta debido a que la presencia de contaminantes genera algunos problemas, tales como la escisión de cadenas, un aumento de grupos terminales carboxílicos, una reducción en el peso molecular, una disminución de la viscosidad intrínseca que conduce a una disminución en las propiedades mecánicas del material, aunque seccionar las botellas para las distintas aplicaciones incrementaría el costo del PET reciclado. Puede observarse que cuando se estudian las diferentes secciones de las botellas se muestran ligeras variaciones en el punto de fusión del material en las curvas de DSC, con variaciones en las entalpías de fusión 21,69, 22,2, 26,88 J/g y puntos de fusión de 249,65, 251,98, 250,24°C para las partes centro, cuello y fondo respectivamente.

En las Figuras 3 y 4 pueden observarse las curvas de TGA para la mezcla RPET/PET 60/40 a las distintas velocidades de calentamiento con los valores de conversión utilizados y el grafico del logaritmo de la velocidad de calentamiento en función del recíproco de la temperatura en Kelvin, respectivamente.

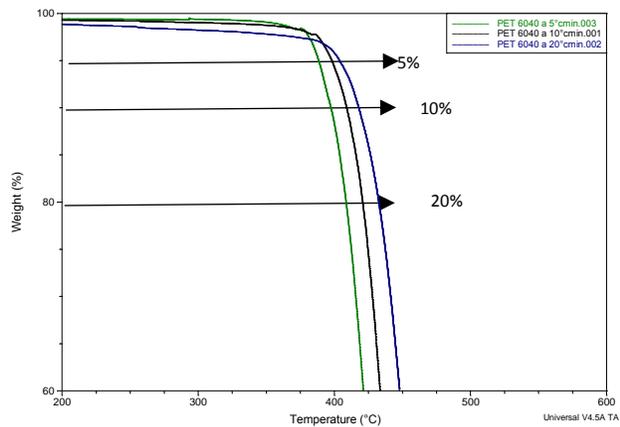


Figura 3. Curvas TGA para la mezcla PET 60/40

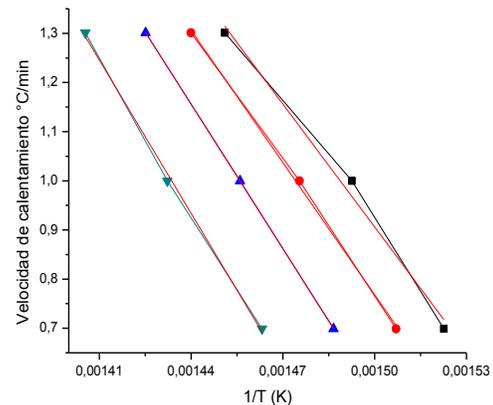


Figura 4. Curvas β Vs $1/T$

La energía de activación (E_a) en kJ/mol para la degradación térmica del R-PET y sus mezclas se determinó a partir de la pendiente de la curva mostrada en la figura 4 y según la ecuación 3. Para los valores seleccionados de conversión de la linealidad de la función para describir la velocidad de la degradación térmica confirma que el modelo cinético adoptado puede ser utilizado para evaluar la descomposición del R-PET y sus mezclas. Los valores calculados para la energía de activación son mostrados en la tabla 2, puede observarse que en las mezclas el aumento de la cantidad de PET virgen provoca un aumento en la energía de activación, en general los valores de la energía de activación en las mezclas son mayores que en el material virgen y el reciclado.

Tabla 2. Energía de Activación calculada en diferentes valores de conversión

Conversión (%)	2,5	5	10	20
	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
PET virgen	174,25	190,70	204,02	211,62
Mezcla 5050	267,76	255,44	266,46	253,34
Mezcla 6040	239,38	313,00	245,06	222,07
Mezcla 7030	203,65	188,15	206,90	201,81
R-PET	151,66	163,22	178,22	189,43

Para evaluar modificaciones en la estructura después del mezclado por extrusión se realizó el análisis por espectroscopia infrarroja, los espectros de las muestras de PET virgen, reciclado y sus respectivas mezclas se muestran en la Figura 5.

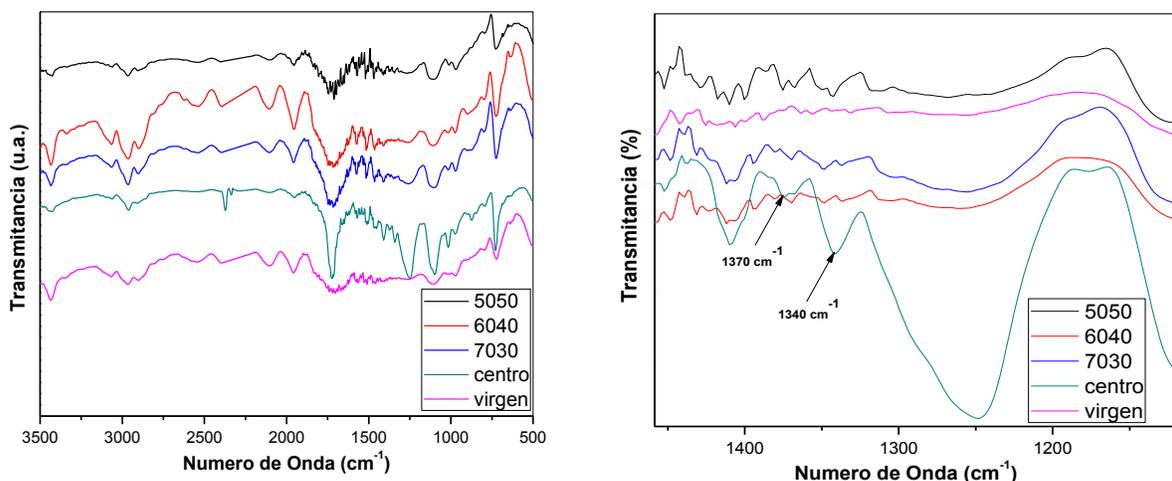


Figura 5. Espectros de Infrarrojo de las muestra PET, R-PET y sus mezclas

Las principales bandas de absorción en los espectros IR de PET han sido asignados de la siguiente forma, las bandas de absorción de 3100 hasta 2800 cm^{-1} se han atribuido al estiramiento de los enlaces -C-H aromático y alifático, la banda en 1720 cm^{-1} al estiramiento del grupo carbonilo del enlace éster, las bandas a 1300 y 1100 cm^{-1} a los estiramientos del grupo metileno unido al O del éster, las bandas entre 1470-1350 cm^{-1} para los modos de vibración del segmento de etilenglicol, en 1090 cm^{-1} para el grupo metileno y en 1016 y 725 cm^{-1} a las bandas de aromáticos. Muchas de las bandas mediana intensidad y más débiles se han atribuido a las configuraciones de cadena del polímero y son sensibles a si la muestra es amorfa, orientada, o cristalina [6]. La figura 5 muestra el espectro de infrarrojo en la región las donde se observa la presencia de las bandas de absorción a 1340 y 1370 cm^{-1} , correspondientes a las conformaciones gauche y trans de las unidades de etilenglicol [7]. En el espectro puede observarse una gran variación de las intensidades en las distintas bandas de absorción, la muestra R-PET presenta mayor cristalinidad.

4 CONCLUSIÓN

En este trabajo se estudió la degradación de PET en atmosfera de nitrógeno a diferentes velocidades de calentamiento. Los parámetros cinéticos fueron determinados según la ecuación de Flynn y Wall. En las mezclas el aumento de la cantidad de PET virgen en las muestras provoca un aumento en la energía de activación. Para los valores seleccionados de conversión de la linealidad de la función que describe la velocidad de la degradación térmica se confirma que el modelo cinético adoptado puede ser utilizado para evaluar la descomposición del R-PET y sus mezclas [2]. En los espectros de infrarrojo pueden observarse las bandas características para PET cristalino y amorfo, además de una gran variación de las intensidades en las distintas bandas de absorción, la muestra R-PET presenta mayor cristalinidad [8].

5 AGRADECIMIENTOS

Al señor Luis Eduardo Chavarriaga, Subdirector del Centro para la Industria Petroquímica del SENA por su apoyo a las actividades de investigación de los aprendices del GIPIP.

6 BIBLIOGRAFÍA

1. Lee, J., Lim, K., Hahm, W., Kim, S., “Properties of Recycled and Virgin Poly(ethylene terephthalate)” Blend Fibers J. Appl. Polym. Sci. 2013, DOI: 10.1002/APP.38502.
2. Flynn, J.H., Wall, L.A. “Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data”. Polym.Lett., B4, 323, 1966.
3. Dimitrov, N., Krehula, L., “Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography”, Polymer Degradation and Stability 98 (2013) 972-979
4. Saha, B., Ghoshal, A.K. “Thermal degradation kinetics of poly(ethylene terephthalate) from waste soft drinks bottles”. Chem. Eng. J. 11139–43 2, 2005.
5. Badía, J.D., Vilaplana, F., Karlsson, S., Ribes-Greus, A. “Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate)” Polym. Testing 28, 169–175, 2009.
6. Chen, Z., Hay, J.N. Jenkins., “The thermal analysis of poly(ethylene terephthalate) by FTIR spectroscopy”, Thermochimica Acta (552) 123–130, 2013.
7. Atkinson, J.R. Biddlestone, F. Hay, J.N. “An investigation of glass formation and physical ageing in poly(ethylene terephthalate) by FT-IR spectroscopy” Polym. (41) 6965–6968, 2000.
8. Badía, J.D., E. Strömberg, Karlsson, S., Ribes-Greus, A. “The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET)”. Polymer Degradation and Stability (97) 98–107, 2012.