

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Análisis cinético de la metanólisis de PET usando catalizadores
heterogéneos provenientes de biomasa residual**

Nicolás Martín Miño Del Salto

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniero Químico

Quito, 21 de diciembre de 2023

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

**Análisis cinético de la metanólisis de PET usando catalizadores
heterogéneos provenientes de biomasa residual**

Nicolás Martín Miño Del Salto

Nombre del profesor, Título académico

Sebastián Ponce, Dr-Ing

Quito, 21 de diciembre de 2023

DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: Nicolás Martín Miño Del Salto

Código: 00209377

Cédula de identidad: 1726076415

Lugar y fecha: Quito, 21 de diciembre de 2023

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETHeses>.

RESUMEN

A lo largo de los años se apreció el aporte de los plásticos en avances tecnológicos y en la vida cotidiana. Sin embargo, la acumulación masiva de estos plásticos sin reciclar, como los de tereftalato de polietileno (PET), han causado preocupación respecto a su deficiente manejo de reciclaje. Varios métodos de reciclaje químico, como la metanólisis del PET, aparecen como una solución eficiente para descomponer el plástico en sus monómeros originales. Desafortunadamente, estos procesos sufren por requerimientos energéticos altos. Este trabajo propone desarrollar catalizadores heterogéneos a partir de biomasa residual (cascarilla de arroz) y de precursores metálicos para la metanólisis del PET. Con los catalizadores sintetizados de aluminio y calcio (BCA-1 y BCA-2), se realizaron las pruebas cinéticas de metanólisis, teniendo un resultado 3 y 6 veces más alto, respectivamente, en la constante cinética de producción de dimetil tereftalato (DMT) respecto a la reacción térmica. Se calcularon los parámetros cinéticos de energía de activación y factor de frecuencia para ambos catalizadores; BCA-1 obtuvo un E_a y k_0 de $92.0 \frac{kJ}{mol}$ y $1.28 \times 10^{10} \frac{mM}{min}$, respectivamente y BCA-2 obtuvo un E_a y k_0 de $79.3 \frac{kJ}{mol}$ y $9.45 \times 10^8 \frac{mM}{min}$, respectivamente. Se demostró que BCA-2 es mejor candidato para mejorar la metanólisis del PET, y que también tiene durabilidad de reuso sin desactivarse. Se hicieron caracterizaciones de los catalizadores para validar el método de síntesis. Ambos catalizadores cambiaron su morfología en la impregnación en el SEM, y también mostraron tener los sitios activos deseados en el análisis EDS. El análisis FTIR mostró bandas vibracionales responsables de posibles enlaces con los precursores metálicos. El análisis BET demostró que no hay una relación significativa entre el desempeño cinético de las reacciones y el área superficial en los materiales.

Palabras clave: Metanólisis, PET, biomasa, cinético, catalizadores, reciclaje, precursores

ABSTRACT

Over the years, plastics have been appreciated for their support in technological advances and in daily life in general. However, the massive accumulation of these unrecycled plastics, like the ones made from polyethylene terephthalate (PET), have caused concerns regarding their poor recycling management. Various chemical recycling methods, like PET methanolysis, appear as an efficient solution to break down plastics into their original monomers. Unfortunately, these processes are poorly seen due to their high energy requirements. This work proposes the development of heterogeneous catalysts derived from residual biomass (rice husk) and metallic precursors for PET methanolysis. With the synthesized aluminum and calcium (BCA-1 and BCA-2) catalysts, kinetic methanolysis tests were carried, having results 3 and 6 times higher in terms of the dimethyl terephthalate (DMT) production kinetic constant than the one from the thermal reaction. Activation energy and frequency factor kinetic parameters were calculated for both catalysts; BCA-1 had E_a and k_0 values of $92.0 \frac{kJ}{mol}$ and $1.28 \times 10^{10} \frac{mM}{min}$, respectively and BCA-2 had E_a and k_0 values of $79.3 \frac{kJ}{mol}$ and $9.45 \times 10^8 \frac{mM}{min}$, respectively. BCA-2 demonstrated to be better for PET methanolysis and it also showed durability without being deactivated when exposed to stability tests. Characterization analyses were done in the catalysts to validate their synthesis method. Both catalysts changed their morphology after their precursor impregnation, showed in the SEM and showed their desired active sites in the EDS analysis. The FTIR analysis showed vibrational bands responsible for possible metallic precursor bonding. The BET analysis showed that there is no significant relationship between the reactions' kinetic performance and the surface area in the materials.

Key words: Methanolysis, PET, biomass, kinetic, catalysts, recycling, precursors

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. Objetivos.....	11
2. METODOLOGÍA.....	13
2.1. Materiales	13
2.2. Síntesis del catalizador	13
2.3. Reacciones de despolimerización de PET	14
2.4. Análisis cinético	14
2.4.1. Obtención de parámetros cinéticos.....	15
2.5. Caracterización de catalizadores	16
2.6. Análisis de estabilidad.....	17
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	18
3.1. Análisis cinético	18
3.2. Caracterización de catalizadores	23
3.2.1. Análisis de SEM/EDS	23
3.2.2. Análisis de BET.....	24
3.2.3. Análisis de FTIR.....	25
3.3. Caracterización de DMT producido	26
3.3.1. Análisis de FTIR.....	26
4. CONCLUSIONES	28

4.1. Recomendaciones	28
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29
6. ANEXO A: INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA EXPERIMENTAL	33

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Catalizadores sintetizados para metanólisis de PET	14
Tabla 2. Resumen de análisis cinético para la despolimerización del PET a 160 °C.....	20
Tabla 3. Parámetros cinéticos calculados de la curva de Arrhenius para la despolimerización del PET	22
Tabla 4. Análisis BET de una sola presión parcial para los materiales sintetizados.....	25

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Análisis cinético ejemplar para una reacción térmica (Sin Catalizador) y para una reacción con catalizador en función del tiempo.....	19
Figura 2. Análisis cinético para cada catalizador sintetizado; Comparaciones de constantes cinéticas.	20
Figura 3. Gráficas de Arrhenius para cada catalizador, comparado con la reacción térmica.	21
Figura 4. Ensayo de estabilidad para BCA-2 durante 5 reúsos	23
Figura 5. Imágenes SEM de los materiales de a) BCA, b) BCA-1 y c) BCA-2, y análisis EDS de d) BCA-1 y BCA-2	24

Figura 6. Análisis FTIR de los catalizadores BCA-1 y BCA-2 y del control BCA 26

Figura 7. Análisis FTIR de DMT producido, DMT estándar, y PET 27

1. INTRODUCCIÓN

El plástico representó un cambio revolucionario en la vida humana, ya que aportó con la construcción de tecnología moderna, preservación de alimentos, entre otros avances que facilitaron la vida cotidiana [1]. Sin embargo, a lo largo de los años surgió una demanda de productos consumibles, y esta demanda fue directamente proporcional con la producción masiva de plásticos de todo tipo, entre estos el tereftalato de polietileno (PET). El PET es un plástico sintético reciclable que forma parte de muchas aplicaciones diarias, entre ellas ser protector de alimentos. La acumulación masiva de estos plásticos sin reciclar ha llegado al punto de convertirse en un contaminante de fuentes de agua, siendo consumidas por animales y posteriormente por humanos. Durante los últimos 50 años, se han acumulado aproximadamente 9200 millones de toneladas de plástico de todo tipo, de los cuales solo el 17% fueron sometidos a reciclaje [2]. El consumo de estos plásticos acumulados tanto por humanos como animales se ha convertido en la ingesta de “micro plásticos”, los cuales son partículas de plástico típicamente menores a 5 mm, de acuerdo con la Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica (NOAA) [3]. En base a estas tendencias, se tiene un riesgo a largo plazo respecto a contaminaciones masivas de micro plásticos en fuentes de agua importantes [4].

Ante estos inconvenientes, se han propuesto formas de reciclaje, tanto físicas como químicas. Lamentablemente, los métodos físicos, como incineración, trituración, o disolución de los polímeros han causado daños colaterales tanto ambientales como ocupacionales. En el caso de la incineración de plásticos se generan riesgos laborales y ambientales al mismo tiempo debido a los gases nocivos generados en la propia incineración [5]. En el caso del reciclaje químico, la degradación del PET es el enfoque principal que se logra mediante la hidrólisis, alcoholisis, metanólisis y glicólisis en un

reactor “batch” idealmente. La demanda energética para tener una degradación óptima con cualquiera de estos métodos supera los 190 °C, aproximadamente, y mantener estas temperaturas altas por un largo periodo de tiempo no es económicamente factible [6]. Además, ante altos rangos de temperatura, se generan altos niveles de presión dentro del reactor, y el riesgo de una explosión o fugas se incrementa con el tiempo de operación [7]. El objetivo principal, considerando los inconvenientes actuales con el reciclaje químico del PET, es reducir los parámetros de operación mediante el uso de catalizadores heterogéneos. Es por eso, que en este trabajo se llevó a cabo la degradación del PET usando metanólisis como vía reactiva. La metanólisis permite degradar al PET vía despolimerización, a sus monómeros constituyentes, dimetil tereftalato (DMT) y etilenglicol (EG). Para evaluar una mejora en el desempeño cinético en la metanólisis del PET, se implementarán catalizadores a base de una matriz de biomasa residual (cascarilla de arroz) convertida en “biochar” y precursores metálicos (Calcio o Aluminio). Estos catalizadores serán, finalmente, de biochar con aluminio (BCA-1) y con calcio (BCA-2). En las pruebas posteriores, se evaluará el desempeño cinético usando los catalizadores a diferentes temperaturas. En base a los resultados, se calcularán parámetros cinéticos para describir más a profundidad si hubo una mejora al usar catálisis en la metanólisis del PET. Adicionalmente, se harán caracterizaciones tanto de los catalizadores como el producto DMT para evaluar y validar una metodología exitosa de este trabajo.

1.1. Objetivos

En este trabajo de investigación, se tiene como objetivo general desarrollar materiales a partir de biomasa residual como catalizadores para la despolimerización del PET. Se plantearon tres objetivos específicos para cumplir de manera ordenada el objetivo general: (I) se sintetizarán los catalizadores con matrices de cascarilla de arroz y

precursores de sales metálicas. Previo a la síntesis de los materiales, a la biomasa residual se le convertirá en biochar usando la descomposición térmica de pirólisis. (II) se llevará a cabo un estudio cinético que determinará el desempeño de cada material durante la metanólisis del PET. (III) se realizarán análisis de caracterización tanto a los catalizadores como al DMT producido, usando técnicas como BET, SEM, EDS, y FTIR.

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales

Se utilizó cascarilla de arroz residual para la síntesis inicial de la matriz del catalizador; Se obtuvo la biomasa residual de agricultoras locales. La cascarilla de arroz residual fue pirolizada en un reactor tubular en un ambiente inerte, teniendo como producto final biochar de cascarilla de arroz (BCA).

Para la síntesis del catalizador, se utilizaron sales metálicas conteniendo aluminio y calcio, respectivamente. Se utilizó nitrato de aluminio hexahidratado $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Fisher Scientific, 98% puro) y nitrato de calcio tetrahidratado $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Fisher Scientific, 99% puro).

2.2. Síntesis del catalizador

Se disolvió 6.46 g de sal metálica en 20 mL de agua destilada (32% p/v). Para la síntesis de los catalizadores, con base al método de Gangotena, P et al [8], se mezcló 400 mg de BCA con la solución de sal metálica (Ver Tabla 1), dejando en agitación constante de 300 rpm por 3 horas. Después, se subió el pH de la solución a 10 usando una solución de $\text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ (6 g en 20 mL de agua destilada); Se notó un cambio de color y viscosidad en la solución en este proceso. Ante estos cambios físicos, se dejó la solución en agitación incrementada de 400 rpm a temperatura ambiental durante 5 horas. Luego, la solución fue filtrada por gravedad por el resto de la noche; El sólido residual (catalizador) fue lavado con agua destilada 5 veces, antes de ser secado en un horno a 105 °C por 4 horas. El sólido seco fue calcinado a 600 °C por 14 horas. El producto final fue guardado en tubos Eppendorf, aislados de la humedad atmosférica.

Tabla 1. Catalizadores sintetizados para metanólisis de PET

Catalizador	Matriz	Precursor	% p/v de Precursor
BCA	Biochar - Cascarilla de Arroz	N/A	N/A
BCA-1	Biochar - Cascarilla de Arroz	Aluminio	32%
BCA-2	Biochar - Cascarilla de Arroz	Calcio	32%

2.3. Reacciones de despolimerización de PET

Se utilizó un reactor “batch” de Parr Instrument Company® como recipiente de la reacción de metanólisis. Se ingresó 250 mL de metanol AR (Novachem, 99.5% puro) en exceso, 1 g de PET cortado en pedazos de aproximadamente 1cm x 1cm, y 3% de catalizador respecto al peso del PET ingresado (30 mg catalizador) [8]. Se programaron temperaturas de 150°C - 180°C, respectivamente dependiendo de la prueba realizada. El análisis cinético se realizó durante 1 hora desde la estabilización de la temperatura deseada, tomando alícuotas del contenido de la reacción cada 20 minutos, incluyendo al tiempo $t = 0$ min. Posteriormente, se hicieron lecturas del DMT producido en un espectrofotómetro UV/Visible Cecil® a una absorbancia de 239 nm y se realizó el análisis cinético para cada conjunto de absorbancias.

2.4. Análisis cinético

El modelo cinético inicial para la despolimerización de PET se representa con la siguiente ecuación, en donde el PET (A) se degrada en los productos DMT (B) y EG (C):



En base a investigaciones previas, se sabe que la despolimerización del PET es de orden cero en función a (A) al ser una reacción de transesterificación [9]; Se facilitó el análisis del balance de masa en el reactor, empezando por la Ley de Velocidad para (A) consumido y cambiarlo por (B) producido, el cual fue medido experimentalmente:

$$R_B = kC_A^0 = k \quad [2]$$

En donde la constante cinética para (B) generado, $k \left[\frac{mM}{min} \right]$, fue determinada experimentalmente usando las regresiones lineales de cada análisis cinético, las cuales representan la siguiente ecuación integral para reacciones de orden cero [10]:

$$C_B = kt + C_{B0} \quad [3]$$

En donde $C_{B0} [mM]$ es la concentración inicial de (B) medida en el tiempo $t = 0$ min de la reacción cuando la temperatura deseada haya sido estable.

2.4.1. Obtención de parámetros cinéticos

Previo al análisis con las alícuotas tomadas en las pruebas de metanólisis, se realizó una curva de calibración a diferentes concentraciones de DMT para relacionar las absorbancias medidas; La curva de calibración se encuentra en anexos en la Figura 8. Con las absorbancias medidas por triplicado en cada tiempo, se calcularon las concentraciones de DMT respectivas. Se realizaron regresiones lineales con cada conjunto de concentraciones, y se determinó la constante cinética de producción de DMT, k , en la pendiente.

Finalmente, posterior a las pruebas a diferente temperatura y catalizador, se calcularon las energías de activación E_a $\left[\frac{kJ}{mol}\right]$, y también los factores pre-exponenciales o factores de frecuencia, k_0 $\left[\frac{mM}{min}\right]$, para cada ensayo usando la expresión lineal de la Ley de Arrhenius, mostrada en la siguiente ecuación [10]:

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(k_0) \quad [4]$$

En donde R $\left[8.314 \frac{J}{mol \cdot K}\right]$ representa la constante de gases universal y T es la temperatura medida en Kelvin $[K]$.

2.5. Caracterización de catalizadores

Para validar la síntesis correcta de los catalizadores, se realizaron análisis de caracterización con los siguientes métodos: Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) acoplado con un detector para el análisis de Energía de Dispersión de Rayos-X (EDS) (*Schotty Field Emission Gun FEG-SEM, Tescan Mira 3*), y Área Superficial Específica (BET) (*Auto Chem II, Micromeritics*).

También se realizó un análisis de caracterización para el DMT producido vía Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR) (*Cary 630 FTIR Spectrometer, Agilent Technologies*) para evaluar el desempeño de la reacción comparándolo con una muestra estándar de DMT. Un análisis similar de FTIR se hizo en los catalizadores para evaluar los grupos funcionales predominantes y enlaces metálicos en sus matrices principales.

2.6. Análisis de estabilidad

Finalmente, para evaluar el desempeño y la vida útil del mejor catalizador, se hicieron pruebas de reciclaje por 5 reúsos, alimentando 100% del peso inicial del PET en cada reuso y también el 15% en peso del catalizador usado inicialmente. Se hicieron las pruebas a 170 °C por 1 hora y 30 minutos. Con esto, se realizaron análisis cualitativos en el recipiente para determinar si hubo trazas de PET sin reaccionar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Análisis cinético

Se realizaron pruebas de metanólisis de PET usando una reacción térmica (sin catalizador) y con catalizador para comparar los tiempos de una conversión al 100% de PET. En la Figura 1 se puede observar el comportamiento de la metanólisis en función del DMT generado. Como se puede observar, existe una diferencia significativa respecto a la generación de DMT, ya que la reacción con catalizador entra en 100% de conversión en aproximadamente 3 horas, mientras que la reacción térmica no supera el 20%, en el mismo rango de tiempo. Esto demuestra la actividad catalítica del material utilizado que a continuación será estudiada más a profundidad.

Para el análisis cinético, se definió una reacción orden cero ya que el aumento de concentración es lineal con respecto al tiempo. Para los análisis cinéticos posteriores, se analizaron en un tiempo entre 0 y 60 minutos.

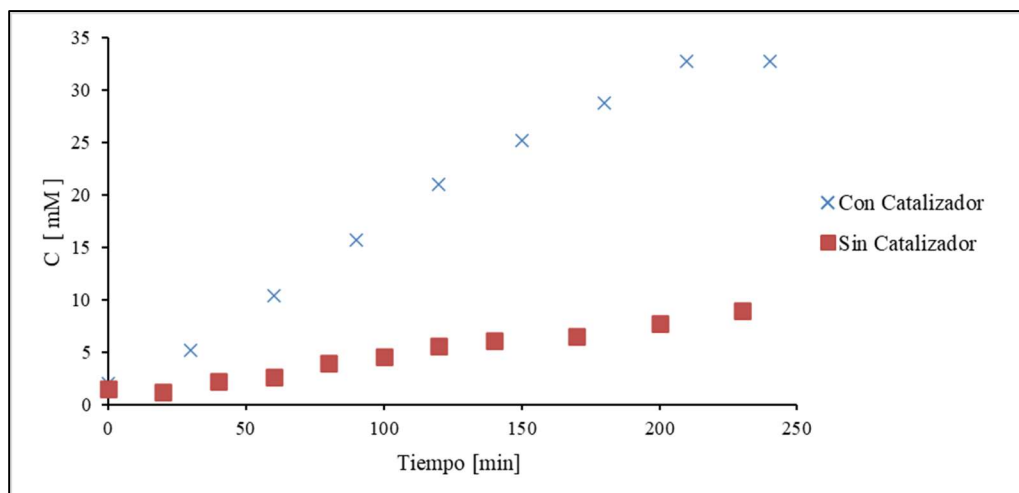


Figura 1. Análisis cinético ejemplar para una reacción térmica (Sin Catalizador) y para una reacción con catalizador en función del tiempo. **Condiciones de Reacción:**

Temperatura: 170°C, Catalizador: BCA-1 / 3% peso, PET: 1g

En la Figura 2 se muestra un resumen de las constantes cinéticas obtenidas para reacciones llevadas a cabo a 160°C y sin catalizadores. Como control, se llevó a cabo una reacción solamente con biochar (BCA) como catalizador para compararlo después con los materiales impregnados. La reacción con el control mostró inhibir la metanólisis del PET, siendo la constante cinética menor que la reacción térmica. Se puede inferir que, al tener mayormente grupos funcionales hidroxilo (-OH) de la celulosa y lignina, la superficie de BCA estaría inicialmente saturada por estos grupos funcionales y no habría una posible interacción significativa con el metanol [11], siendo mayormente de grupos funcionales -OH también, para transformarlo en un radical y continuar con la despolimerización del PET [12]. Por otro lado, una vez que los materiales fueron sintetizados junto con las sales metálicas, se observa un incremento significativo respecto a la constante cinética, tanto para BCA-1 como para BCA-2.

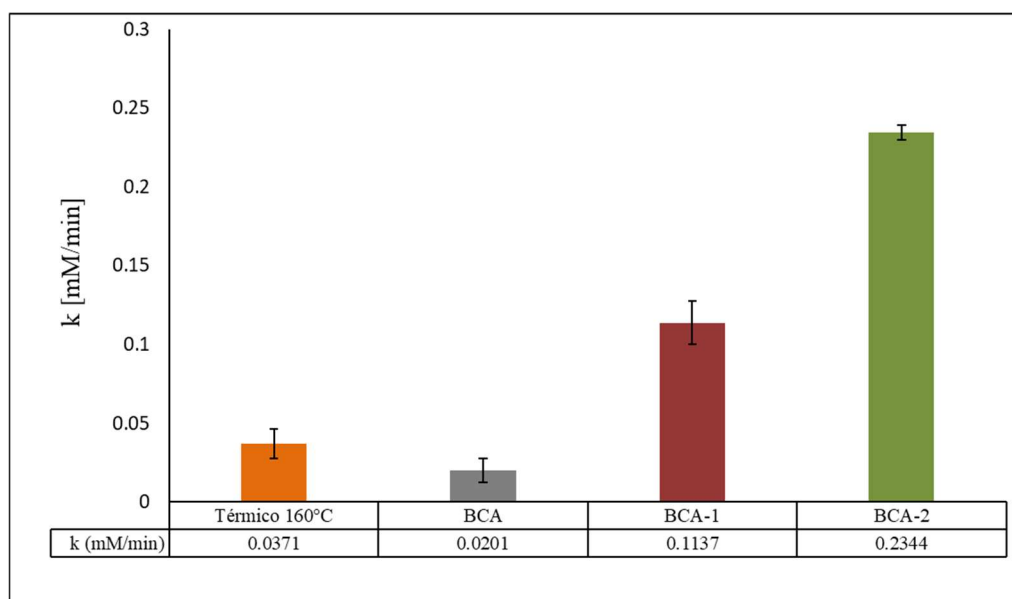


Figura 2. Análisis cinético para cada catalizador sintetizado; Comparaciones de constantes cinéticas. **Condiciones de Reacción:** Temperatura: 160°C, Tiempo: 60mins, Catalizador: 3% peso, PET: 1g.

A continuación, se resumieron las pruebas cinéticas para todas las temperaturas y con diferentes catalizadores en la Tabla 2. Se puede observar también que el incremento de la constante cinética de BCA-1 y BCA-2 superaron al térmico por casi 3 y 6 veces, respectivamente.

Tabla 2. Resumen de análisis cinético para la despolimerización del PET a 160 °C

Experimento	Precursor	$k \left[\frac{mM}{min} \right]$	$k_{relativa}$
Térmico	N/A	0.0371 ± 0.0093	1
BCA	N/A	0.0201 ± 0.0074	0.54
BCA-1	Aluminio	0.1137 ± 0.014	3.06
BCA-2	Calcio	0.2344 ± 0.0048	6.32

Finalmente, se calcularon los parámetros cinéticos de la energía de activación y del factor de frecuencia para cada material. Se utilizaron las constantes cinéticas obtenidas

experimentalmente a cada temperatura (150°C – 180°C) para construir gráficas de Arrhenius, como se observa en la Figura 3, el resumen de todas las constantes cinéticas a cada temperatura se encuentra en anexos en la Tabla 5. Se puede observar que las regresiones lineales de Arrhenius fueron significativamente diferentes para cada prueba respecto a las pendientes, indicando una variación entre las energías de activación, que fueron calculadas usando la Eqn. 4. Los datos calculados de la Figura 3 están resumidos en la Tabla 3.

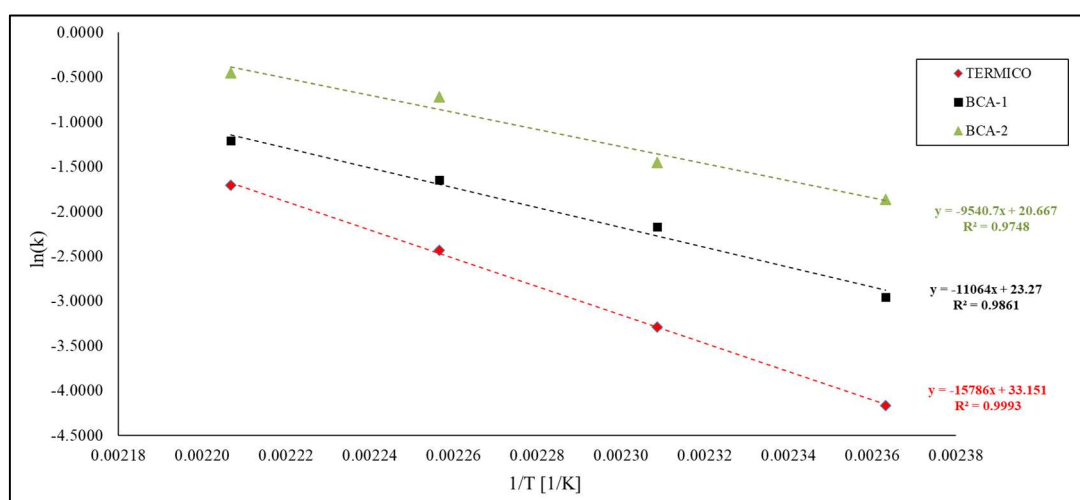


Figura 3. Gráficas de Arrhenius para cada catalizador, comparado con la reacción térmica. **Condiciones de Reacción:** Temperatura: 150°C – 180°C, Tiempo: 60 min, Catalizadores: 3% peso.

Las energías de activación calculadas para BCA-1 y BCA-2 fueron $92.0 \frac{kJ}{mol}$ y $79.3 \frac{kJ}{mol}$, respectivamente. Como referencia a la energía de activación del experimento térmico de $131.2 \frac{kJ}{mol}$, ambos catalizadores lograron reducir sus demandas energéticas un 30% y 40%, respectivamente. También se notó una reducción en el factor de frecuencia para cada catalizador. En base a estos resultados, se pudo determinar que el catalizador BCA-2 tuvo un mejor desempeño cinético para la despolimerización del PET. Los sitios activos con calcio en el catalizador tuvieron mejor interacción con el medio reactivo que con los sitios

activos de aluminio, infiriendo que el desempeño catalítico de la metanólisis del PET también es en función al tipo de precursor metálico.

Tabla 3. Parámetros cinéticos calculados de la curva de Arrhenius para la despolimerización del PET

Experimento	$E_a \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$k_0 \left[\frac{mM}{min} \right]$
Térmico	131.2	2.50×10^{14}
BCA-1	92.0	1.28×10^{10}
BCA-2	79.3	9.45×10^8

Los resultados para el análisis de estabilidad se muestran en la Figura 4. Se realizaron 5 reúsos del catalizador, tomando en cuenta la conversión del PET. Desde el primer reuso, se puede observar que el PET llegó a su conversión al 100%, manteniendo el mismo desempeño durante el resto de los reúsos, indicando que BCA-2 no se desactivó en las pruebas de estabilidad. Estos resultados demuestran que el catalizador no se desactiva después de cada corrida y además no se ve afectado por los productos de reacción como el DMT y EG, lo que es importante para su posible uso industrial [13]. La muestra de DMT producido en el análisis de estabilidad se encuentra en anexos en la Figura 9.

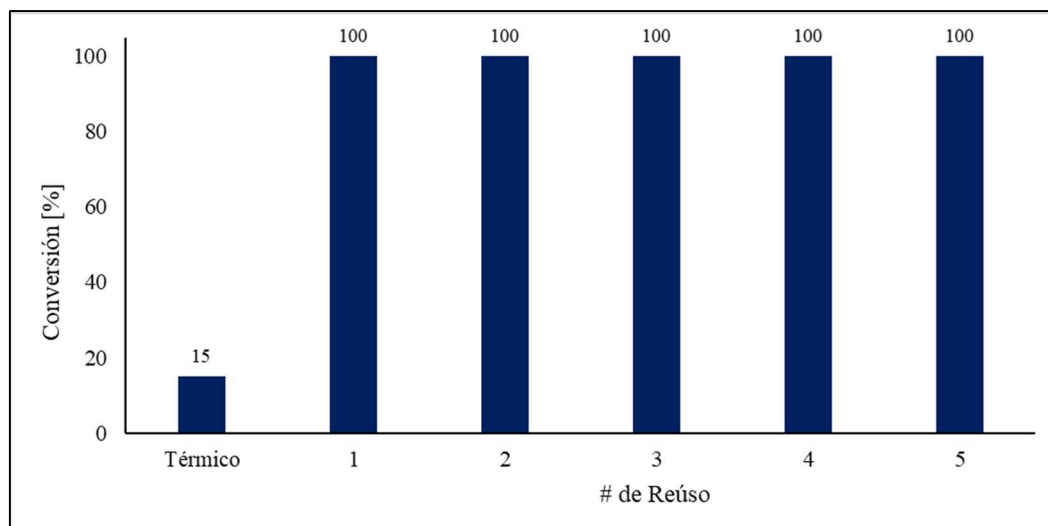


Figura 4. Ensayo de estabilidad para BCA-2 durante 5 reúsos. *Condiciones de Reacción:* Temperatura: 170°C, Tiempo: 1 hora y 30 minutos, Catalizador: BCA-2 1er reúso 3% peso / 2^{do}-5^{to} reúso: Adiciones de 15% peso del catalizador, PET: 1g por prueba.

3.2. Caracterización de catalizadores

Para correlacionar la naturaleza de los catalizadores con su desempeño cinético en las reacciones de metanólisis, se realizaron caracterizaciones SEM, EDS, BET, y FTIR. Con estas caracterizaciones, se podrá validar la metodología de síntesis de los catalizadores y evidenciar la presencia de los precursores metálicos.

3.2.1. Análisis de SEM/EDS

La Figura 5 muestra las imágenes SEM para cada catalizador, mostrando su morfología antes (Figura 5a) y después de la impregnación (Figuras 5b y 5c). En la figura se observa un cambio en la morfología entre el biochar y los materiales impregnados. La morfología de BCA-1 y BCA-2 son típicas para óxidos metálicos [14]. Se realizaron análisis de EDS en los catalizadores sintetizados con el objetivo de identificar los metales impregnados, como se observa en la Figura 5d. Para CBA-1, como se esperaba, se observa la presencia

de Sodio (Na), Oxígeno (O) y Aluminio (Al). Por otro lado, BCA-2 muestra solamente la presencia de Calcio (Ca) y pocas cantidades de (O). Para ambos catalizadores, la presencia de Silicio (Si) se relaciona a la fase inorgánica de la cascarilla de arroz [15]. La presencia de (Na) en BCA-1 pudo haber sido por la formación espontánea de aluminatos en su síntesis en medio acuoso (fuente de -OH y O), y el sodio del Na_2CO_3 pudo haberse adherido a este complejo [16], en vez de quedar como ion espectador en la solución filtrada como en el caso de BCA-2.

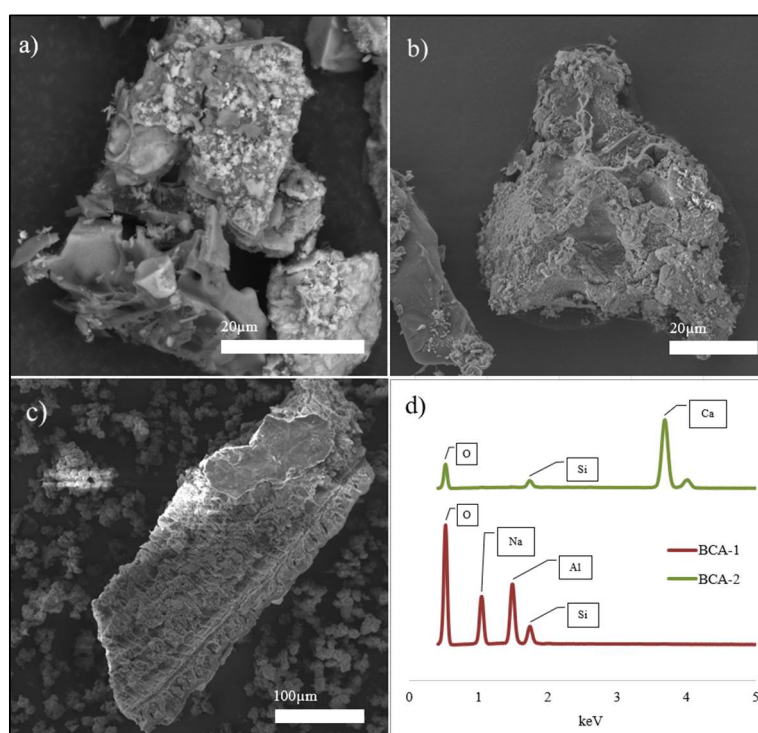


Figura 5. Imágenes SEM de los materiales de a) BCA, b) BCA-1 y c) BCA-2, y análisis EDS de d) BCA-1 y BCA-2

3.2.2. Análisis de BET

Se realizaron análisis BET de los materiales para determinar el área superficial específica en una sola presión parcial. En la Tabla 4 se pueden observar los análisis cuantitativos de los materiales. De acuerdo con los valores obtenidos, el proceso de impregnación no afecta a la porosidad inicial del material, por lo tanto, la actividad catalítica de los

materiales impregnados debería depender más de los óxidos formados en la superficie del material en vez de los poros formados [17]. Los valores obtenidos para BCA y BCA-2 siendo $7.15 \frac{m^2}{g}$ y $6.29 \frac{m^2}{g}$, respectivamente, mostraron un grado de similitud. De acuerdo con los resultados cinéticos anteriores, hay mayor influencia por parte de los precursores que por la morfología analizada de los materiales.

Tabla 4. Análisis BET de una sola presión parcial para los materiales sintetizados

Material	BET de una Sola Presión Parcial $\left[\frac{m^2}{g}\right]$
BCA	7.15
BCA-1	11.71
BCA-2	6.29

3.2.3. Análisis de FTIR

Por último, se realizaron análisis FTIR en los materiales antes y después de la impregnación de precursores (ver Figura 6). Para el catalizador BCA, se detectó un posible enlace de Si-O de alrededor de 1050 cm^{-1} , siendo característico del biochar de cascarilla de arroz al tener alrededor de 20% sílica [18]. Se puede observar que ambas bandas vibracionales de alrededor de 1409 cm^{-1} en BCA-1 y BCA-2 representan a enlaces con carbonato [19]; Para BCA-2 este pico puede estar relacionado al enlace CaCO_3 directamente, pero en el caso de BCA-1 se pudo haber formado por absorción de CO_2 en la síntesis. Se detectaron bandas vibracionales de alrededor de 790 cm^{-1} en el análisis de BCA-1, indicando un posible enlace Al-O [20]. En general, todos los análisis anteriores demuestran la formación de óxido de aluminio y calcio, que en la literatura se presentan como sitios básicos favorables para las reacciones de transesterificación [8].

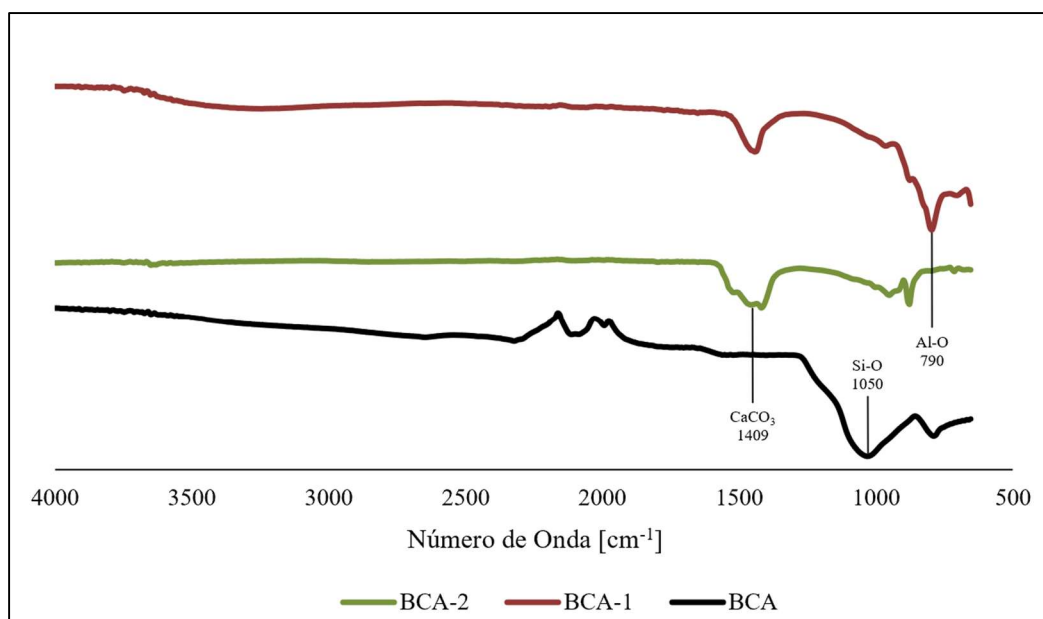


Figura 6. Análisis FTIR de los catalizadores BCA-1 y BCA-2 y del control BCA

3.3. Caracterización de DMT producido

Posterior al análisis cinético de la metanólisis del PET, también se caracterizó el DMT producido para comprobar una reacción exitosa; Se analizó un estándar de DMT (Acros Organics, 99% puro) por comprobación y también la muestra inicial de PET.

3.3.1. Análisis de FTIR

El DMT producido en las reacciones de metanólisis de PET fue analizado junto a una muestra estándar de DMT y con PET para comprobar si la reacción fue exitosa. En la Figura 7 se puede visualizar los tres materiales. La lectura del DMT producido en las reacciones fue similar a la de la muestra estándar, lo cual demostró una metanólisis exitosa del PET [21]. Adicionalmente, las lecturas de los productos fueron diferentes a la del PET referencial, haciendo énfasis que algunos picos corresponden grupos funcionales que pertenecen tanto al PET como al DMT.

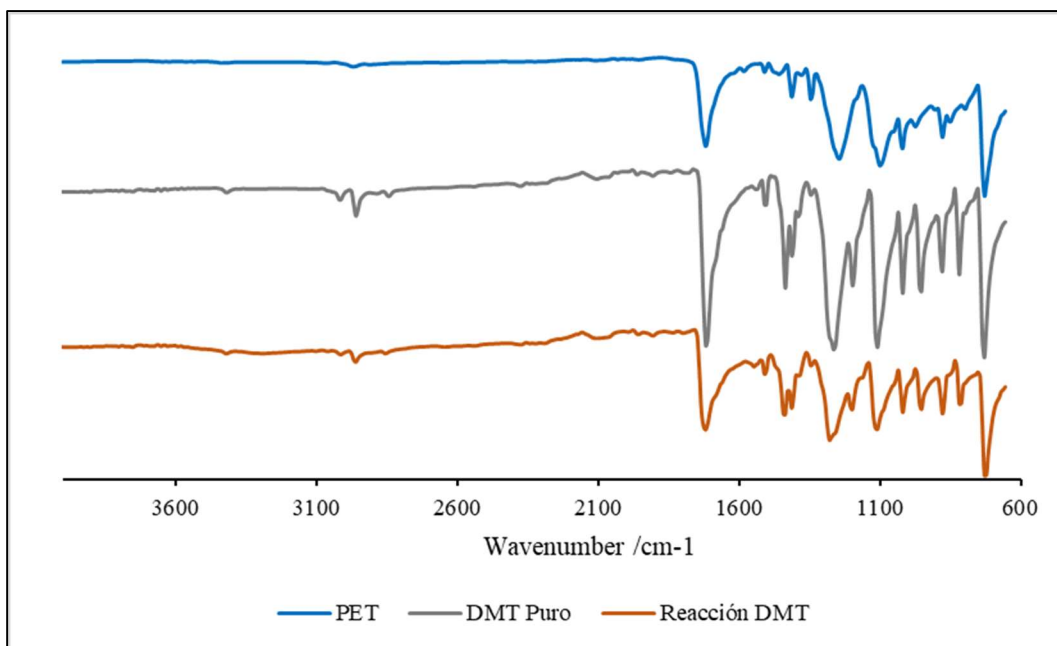


Figura 7. Análisis FTIR de DMT producido, DMT estándar, y PET

4. CONCLUSIONES

En base a las pruebas cinéticas, se demostró que el aporte catalítico a la despolimerización del PET fue significativo y positivo en términos del rendimiento. También se pudo demostrar que el tipo de precursor influye en las reacciones, en este caso, el calcio. Se logró evidenciar la impregnación de los precursores mediante caracterizaciones BET, EDS, FTIR, y SEM. También se validó el método de reacción caracterizando el DMT producido mediante un análisis FTIR. Adicionalmente, se comprobó que los cambios en la morfología y área superficial en los catalizadores no influyeron en las reacciones, implicando que los sitios activos fueron los únicos responsables de los incrementos de los desempeños cinéticos. Finalmente, este análisis demostró ser aplicable para procesos de reciclaje a gran escala por la baja demanda de energía y por la durabilidad de BCA-2.

4.1. Recomendaciones

Futuras recomendaciones para esta aplicación incluyen un aumento de precursores metálicos, ya que se podría ampliar el análisis y crear una tendencia de desempeño cinético con tipo de precursor. También se recomienda explorar diferentes tipos de relaciones entre metanol y PET, para observar cambios en el comportamiento de la reacción o también en conversiones. Además, se podría utilizar otros tipos de biomásas residuales como las cáscaras de cacao, banana, entre otros, para analizar el efecto en el proceso de síntesis de los catalizadores.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Chen, A. K. Awasthi, F. Wei, Q. Tan, and J. Li, “Single-use plastics: Production, usage, disposal, and adverse impacts,” *Sci. Total Environ.*, vol. 752, p. 141772, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.141772.
- [2] T. R. Walker and L. Fequet, “Current trends of unsustainable plastic production and micro(nano)plastic pollution,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 160, p. 116984, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.TRAC.2023.116984.
- [3] E. S. Nyadjro *et al.*, “The NOAA NCEI marine microplastics database,” *Sci. Data 2023 101*, vol. 10, no. 1, pp. 1–12, Oct. 2023, doi: 10.1038/s41597-023-02632-y.
- [4] Y. Picó and D. Barceló, “Analysis and prevention of microplastics pollution in water: Current perspectives and future directions,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 4, pp. 6709–6719, Apr. 2019, doi: 10.1021/ACSOMEGA.9B00222/ASSET/IMAGES/LARGE/AO-2019-002223_0008.JPEG.
- [5] M. R. Islam, J. Welker, A. Salam, and E. A. Stone, “Plastic Burning Impacts on Atmospheric Fine Particulate Matter at Urban and Rural Sites in the USA and Bangladesh,” *ACS Environ. Au*, vol. 2, no. 5, pp. 409–417, Sep. 2022, doi: 10.1021/ACSENVIRONAU.1C00054/ASSET/IMAGES/MEDIUM/VG1C00054_M001.GIF.
- [6] Q. Liu, R. Li, and T. Fang, “Investigating and modeling PET methanolysis under supercritical conditions by response surface methodology approach,” *Chem. Eng. J.*, vol. 270, pp. 535–541, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.CEJ.2015.02.039.

- [7] L. Ni, A. Mebarki, J. Jiang, M. Zhang, V. Pensee, and Z. Dou, “Thermal risk in batch reactors: Theoretical framework for runaway and accident,” *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 43, pp. 75–82, Sep. 2016, doi: 10.1016/J.JLP.2016.04.004.
- [8] P. A. Gangotena, S. Ponce, Á. Gallo-Córdova, D. A. Streitwieser, and J. R. Mora, “Highly Active MgP Catalyst for Biodiesel Production and Polyethylene Terephthalate Depolymerization,” *ChemistrySelect*, vol. 7, no. 15, p. e202103765, Apr. 2022, doi: 10.1002/SLCT.202103765.
- [9] M. Tubino, J. G. R. Junior, and G. F. Bauerfeldt, “Biodiesel synthesis with alkaline catalysts: A new refractometric monitoring and kinetic study,” *Fuel*, vol. 125, pp. 164–172, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.FUEL.2014.01.096.
- [10] V. J. Inglezakis and S. G. Pouloupoulos, “Catalysis,” *Adsorpt. Ion Exch. Catal.*, pp. 355–521, Jan. 2006, doi: 10.1016/B978-044452783-7/50005-7.
- [11] J. R. H. Ross, “The Kinetics and Mechanisms of Catalytic Reactions,” *Contemp. Catal.*, pp. 161–186, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-444-63474-0.00007-2.
- [12] M. Goto, H. Koyamoto, A. Kodama, T. Hirose, S. Nagaoka, and B. J. McCoy, “Degradation kinetics of polyethylene terephthalate in supercritical methanol,” *AIChE J.*, vol. 48, no. 1, pp. 136–144, Jan. 2002, doi: 10.1002/AIC.690480114.
- [13] Á. Molnár and A. Papp, “Catalyst recycling—A survey of recent progress and current status,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 349, pp. 1–65, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.CCR.2017.08.011.
- [14] H. Hayashi and Y. Hakuta, “Hydrothermal Synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water,” *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 7, pp. 3794–3817, 2010, doi: 10.3390/MA3073794.

- [15] D. Singh Karam *et al.*, “An overview on the preparation of rice husk biochar, factors affecting its properties, and its agriculture application,” *J. Saudi Soc. Agric. Sci.*, vol. 21, no. 3, pp. 149–159, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.JSSAS.2021.07.005.
- [16] E. T. Nienhuis *et al.*, “Structure and reactivity of sodium aluminate complexes in alkaline solutions,” *J. Mol. Liq.*, vol. 367, p. 120379, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2022.120379.
- [17] J. C. Védrine, “Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: Their structure and their dynamic behaviour,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 474, pp. 40–50, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.APCATA.2013.05.029.
- [18] E. Herth, R. Zeggari, J. Y. Rauch, F. Remy-Martin, and W. Boireau, “Investigation of amorphous SiO_x layer on gold surface for Surface Plasmon Resonance measurements,” *Microelectron. Eng.*, vol. 163, pp. 43–48, Sep. 2016, doi: 10.1016/J.MEE.2016.04.014.
- [19] A. I. Hussein, Z. Ab-Ghani, A. N. C. Mat, N. A. A. Ghani, A. Husein, and I. A. Rahman, “Synthesis and Characterization of Spherical Calcium Carbonate Nanoparticles Derived from Cockle Shells,” *Appl. Sci. 2020, Vol. 10, Page 7170*, vol. 10, no. 20, p. 7170, Oct. 2020, doi: 10.3390/APP10207170.
- [20] C. Liu, K. Shih, Y. Gao, F. Li, and L. Wei, “Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina,” *J. Soils Sediments*, vol. 12, no. 5, pp. 724–733, 2012, doi: 10.1007/S11368-012-0506-0.
- [21] M. A. Peltzer, C. Simoneau, and Institute for Health and Consumer Protection., “Report of an inter-laboratory comparison from the European Reference

Laboratory for Food Contact Materials : ILC 002 2013 : identification of polymeric materials.” 2013.

6. ANEXO A: INFORMACIÓN EXPERIMENTAL COMPLEMENTARIA

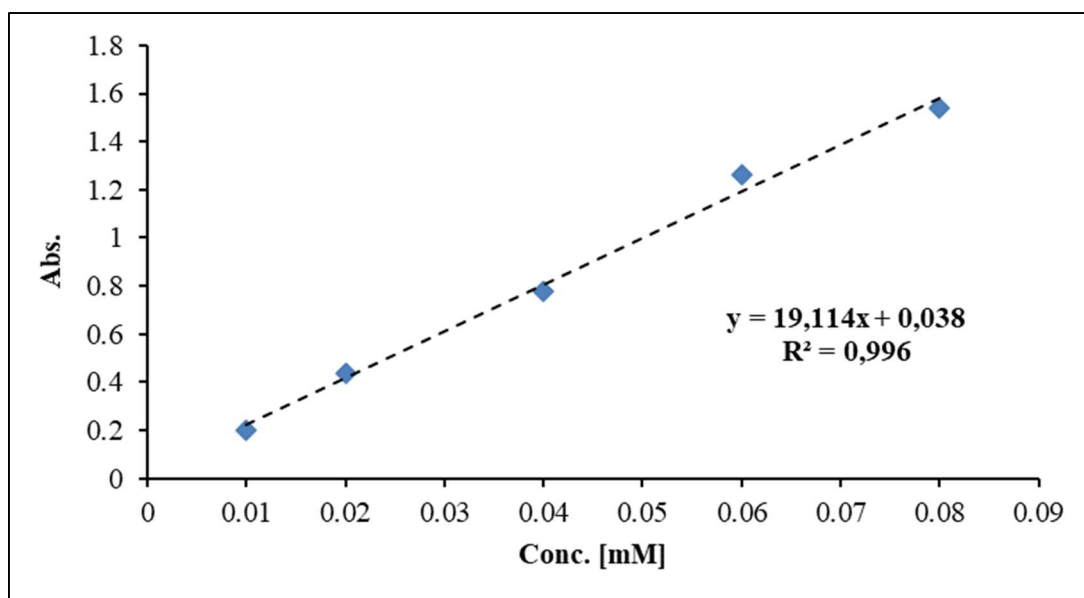


Figura A1. Curva de calibración para la absorbancia en función de la concentración de

DMT

Tabla A1. Resumen de constantes cinéticas de cada reacción en temperaturas 150°C-180°C

Experimento	Temperatura [°C]	$k \left[\frac{mM}{min} \right]$
Térmico	150	0.0155
	160	0.0371
	170	0.0877
	180	0.1807
BCA-1	150	0.0520
	160	0.1137
	170	0.1926
	180	0.2969
BCA-2	150	0.1549
	160	0.2344
	170	0.4853
	180	0.6373

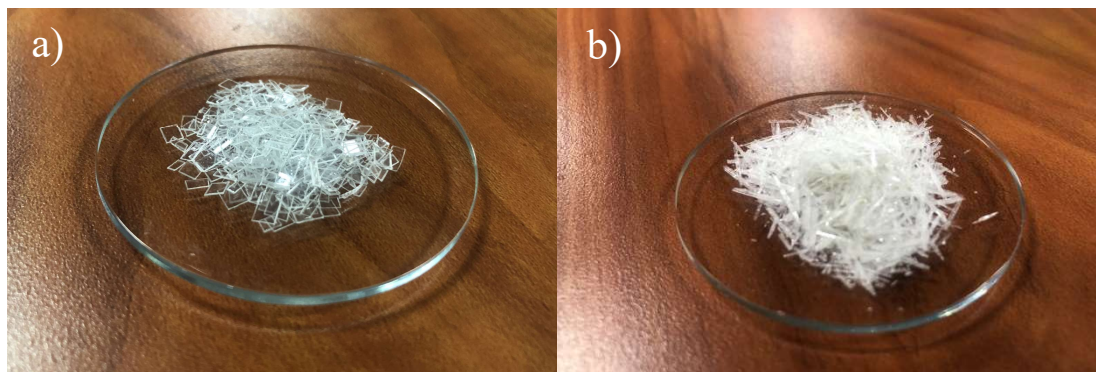


Figura A2. Capturas del PET usado y DMT producido. a) Pedazos de PET cortado y b) DMT producido (acumulación saturada) después del 5^{to} reuso de BCA-2