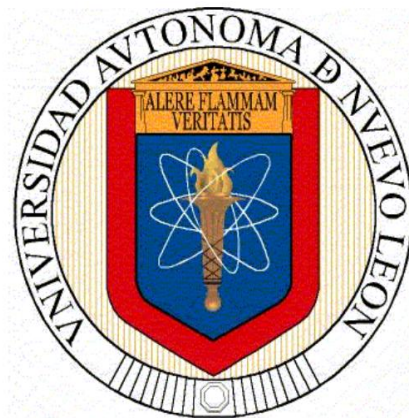


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**AMINÓLISIS DE PET PARA LA OBTENCIÓN DE UN ADITIVO MATEANTE
CON APLICACIÓN EN RESINAS ESTIRÉN-ACRÍLICAS**

Por

CARLOS EDUARDO ALDAPE GALVÁN

Como requisito parcial para obtener el Grado de Maestro
en Ciencias con Orientación en Química y Tecnología

Ambiental

Julio 2024

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

DIRECTOR

Dr. Luis Arturo Obregón Zúñiga

CODIRECTOR INTERNO

L. Q. I. Mario Alberto Martínez Tischina

CODIRECTOR EXTERNO

**Aminólisis de PET para la obtención de un aditivo mateante con aplicación
de resinas estirén-acrílicas**

Aprobación de la Tesis:

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

Presidente

Dr. Jorge Luis Guzman Mar

Dra. María Concepción Garcia López

Dra. Adriana Karina Lura Vicencio

**Aminólisis de PET para la obtención de un aditivo mateante con aplicación
de resinas estirén-acrílicas**

Revisión de la Tesis:

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

Asesor

Dr. Jorge Luis Guzman Mar

Comité tutorial

Dra. María Concepción Garcia López

Comité tutorial

Dra. Adriana Karina Lura Vicencio

Comité tutorial

DIRECCIÓN DE TESIS

Aminólisis de PET para la obtención de un aditivo mateante con aplicación de resinas estirén-acrílicas

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

DIRECTOR

Dr. Luis Arturo Obregón Zúñiga

CODIRECTOR INTERNO

L. Q. I. Mario Alberto Martínez Tischina

CODIRECTOR EXTERNO

DEDICATORIA

Esta tesis fruto de mi esfuerzo y dedicación se las dedico a ustedes:

I. A la memoria que me inspira

A mis padres, Carlos y Martha, por su amor incondicional, educación y protección que me han formado como persona. Su invaluable apoyo y dedicación me han dado la fuerza y las herramientas para enfrentar las vicisitudes de la vida.

A mi abuela Martha, por su constante presencia y apoyo incondicional que han sido fundamentales en mi camino.

Aunque físicamente no están conmigo sus recuerdos siguen guiando mi camino. Agradecido por su sacrificio y abnegación, convierto su memoria en mi mayor motivación.

II. Al amor que me impulsa

A mi novia, Carolina, por ser mi compañera, mi confidente y mi mejor amiga. Durante estos cuatro años, tu amor y apoyo me han impulsado a alcanzar mis metas y sueños.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi profundo agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca otorgada con el número 827964. Este invaluable apoyo me brindó la oportunidad de dedicarme de tiempo completo a la realización del presente proyecto científico, permitiéndome alcanzar un desarrollo más profundo y fructífero de la investigación.

Extiendo mi más sincero agradecimiento a mi estimada asesora, la Dra. María Guadalupe Sánchez, y a mis coasesores, el Dr. Luis Arturo Obregón y al LQI Mario Alberto Martínez Tischina, por su invaluable guía, experticia en investigación científica y constante apoyo durante el desarrollo de este proyecto. Su dirección y consejos fueron fundamentales para el éxito de la investigación y el logro de los objetivos planteados.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León por permitirme el acceso a sus instalaciones y recursos, así como al cuerpo académico de la Facultad de Ciencias Químicas por su invaluable apoyo. Las unidades de aprendizaje impartidas fueron de gran utilidad para el desarrollo del proyecto, brindándome las herramientas y conocimientos necesarios para llevar a cabo la investigación de manera eficaz. De igual manera, agradezco a mis compañeros de clases y laboratorio por crear un ambiente de compañerismo y colaboración que contribuyó significativamente al desarrollo de mi trabajo.

Finalmente, quisiera expresar mi más profunda gratitud a mi familia, quienes han sido un pilar fundamental en mi vida personal y profesional. A mis hermanos, Martha y Ricardo, les agradezco por su constante apoyo, por ser un equipo donde nos impulsamos mutuamente a alcanzar nuestras metas y por ser parte esencial de mi vida. A mis abuelos Moy, Homero y Bertha, les dedico un agradecimiento especial por su infinito amor, cariño, incondicional apoyo y por todos los momentos compartidos que han llenado mi vida de alegría.

INDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II.....	4
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 Reciclaje plástico	4
2.1.1 Tipos y rutas de reciclaje	6
2.1.2 Reciclaje terciario de PET	8
2.2 Agentes mateantes.....	10
2.2.1 Mecanismo de mateado	10
2.2.2 Índice de refracción.....	11
2.2.3 Eficiencia de mateado	12
2.3 Resinas estiren acrílicas	13
2.3.1 Polimerización en emulsión.....	14
2.4 Antecedentes	15
2.4.1 Modificación de superficies con nanomateriales.....	15
2.4.2 Modificación de Superficies con materiales micronizados	15
2.5 Análisis Crítico	17
2.5.1 Potencial del BHETA como Agente Mateante	17
2.6 Aportación científica.....	17
CAPÍTULO III.....	18
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	18
3.1 Hipótesis.....	18
3.2 Objetivos.....	18
3.2.1 Objetivo general.....	18
3.2.2 Objetivos específicos	18
CAPÍTULO IV.....	19
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	19
4.1 Reactivos	19
4.2 Equipo	20
4.3 Aminólisis de PET	20

4.4 Síntesis de complejos	21
4.5 Síntesis de resina estiren acrílica	22
4.6 Eficiencia de mateado	22
4.7 Pruebas de dureza adhesión y resistencia a solventes	24
4.7.1 Prueba de dureza	24
4.7.2 Prueba de adherencia	24
CAPÍTULO V	25
5. RESULTADOS Y DICUSIÓN	25
5.1 Diseño de experimentos.....	25
5.2 Caracterización de BHETA	31
5.2.1 Espectro FTIR.....	31
5.2.2 Análisis ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN.....	32
5.2.3 Análisis DRX de BHETA.....	33
5.2.4 Análisis DSC y TGA de BHETA	34
5.2.5 Micrografías ópticas de BHETA	35
5.3 Caracterización de los complejos	36
5.3.1 Espectro FTIR complejos	36
5.3.2 Mecanismo propuesto.....	38
5.3.3 Análisis DRX: BHETA y complejos	39
5.3.4 Análisis SEM de los complejos.....	41
5.3.5 Análisis termogravimétricos de los complejos.....	42
5.4 Eficiencia de mateado	43
5.5 Pruebas de dureza	45
5.6 Pruebas de adherencia	47
CÁPITULO VI.....	49
6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.....	49
6.1 Investigaciones futuras.....	50
REFERENCIAS	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Listado de reactivos.....	19
Tabla 2. Listado de equipos.....	20
Tabla 3. Diseño factorial fraccionado 2^{4-1}	21
Tabla 4 Matriz de prueba de brillo.....	23
Tabla 5. ANOVA del diseño 2^{4-1}	25
Tabla 6. Valores obtenidos de Dureza y Adherencia.....	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidad repetitiva del PET.....	1
Figura 2. Estructura molecular de BHETA.....	2
Figura 3. Producción mundial de plástico con proyecciones, 1950 a 2060.....	4
Figura 4. Disposición final de residuos plásticos en países de la OCDE (2019).....	5
Figura 5. 1)PET o PETE 2) HDPE (Polietileno de alta densidad) 3) PVC (Cloruro de polivinilo) 4) LDPE (Polietileno de baja densidad) 5) PP (Polipropileno) 6) PS (Poliestireno) 7) Otros.....	7
Figura 6. Rutas de reciclaje.....	7
Figura 7. Esquema de hidrólisis del PET.....	9
Figura 8. Esquema de alcóholisis del PET.....	9
Figura 9. Esquema de aminólisis del PET.....	9
Figura 10. Esquema de glicólisis del PET.....	10
Figura 11. Mecanismo de mateado en un recubrimiento.....	11
Figura 12. Efecto del índice de refracción sobre la luz incidente, A) El agente mateante tiene el mismo índice de refracción que el recubrimiento, B) El agente mateante tiene un índice de refracción distinto al del recubrimiento.....	12
Figura 13. Curvas de eficiencia de mateado, el agente A tiene una mayor eficiencia mateante en comparación con el agente.....	13
Figura 14. Estructura de una resina estrén-acrítica y sus monómeros.....	14
Figura 15. Contorno de respuesta, PET: EA (relación molar) y catalizador (% w/w).....	26
Figura 16. Mecanismo de aminólisis.....	27
Figura 17. Contorno de respuesta, tiempo (h) y catalizador (% w/w).....	28

Figura 18. Contorno de respuesta, tiempo (h) y PET: EA (relación molar).....	29
Figura 19. Residuos vs. Orden de observación.....	30
Figura 20. Espectro FTIR de BHETA.....	31
Figura 21. Análisis ^1H -NMR de BHETA.....	32
Figura 22. Análisis ^{13}C -RMN de BHETA.....	33
Figura 23. Análisis DRX de BHETA.....	34
Figura 24. Análisis DSC.....	34
Figura 25. Análisis TGA.....	34
Figura 26. Micrografía óptica de BHETA.....	36
Figura 27. Espectros FTIR de BHETA- TiO_2 y BHETA	36
Figura 28. Espectro FTIR de BHETA- SiO_2 y BHETA puro.....	37
Figura 29. Esquema de la protonación y deprotonación de los grupos (OH) en la superficie del dióxido de titanio.....	38
Figura 30. Esquema de la estructura superficial de silica-gel.....	39
Figura 31 Esquema de la estructura superficial de gel de sílice.....	39
Figura 32. DRX de BHETA, dióxido de titanio y complejo BHETA- TiO_2	40
Figura 33. DRX de BHETA, SiO_2 y complejo BHETA- SiO_2	41
Figura 34. Imágenes SEM complejo BHETA TiO_2	41
Figura 35. Imágenes SEM complejo BHETA- SiO_2	42
Figura 36. Análisis TGA de BHETA, BHETA- SiO_2 y BHETA- TiO_2	43
Figura 37. Curvas de eficiencia de mateado percusores: BHETA, TiO_2 y SiO_2 , y complejos: BHETA- SiO_2 y BHETA- TiO_2	45
Figura 38. Pruebas de dureza.....	46
Figura 39. Pruebas de adherencia.....	47

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

A partir de la Revolución Industrial, a finales del siglo XVIII, la humanidad experimentó un avance tecnológico sin precedentes. Este progreso impulsó un desarrollo social y económico notable, pero también generó un desafío importante siendo la explotación desmedida de recursos la cual se ha triplicado en los últimos 50 años, lo que ha expuesto al planeta a un grave impacto ambiental. Esta explotación es responsable de más del 90% de la pérdida de biodiversidad, el estrés hídrico y aproximadamente la mitad de los efectos del cambio climático (1).

Se estima que la población mundial alcanzará un máximo de 10.9 billones de habitantes para el año 2100 (2). Este panorama, junto con el impacto ambiental del aprovechamiento de recursos, exige un cambio urgente en la forma en que producimos y consumimos materiales. En este contexto, la industria del plástico, gracias a la accesibilidad, durabilidad y facilidad de procesamiento de sus productos, ha experimentado un crecimiento exponencial. Sin embargo, su lenta degradación natural provoca contaminación generalizada que amenaza paisajes, ríos, mares y vida silvestre (3). El polietilentereftalato (PET), cuya unidad repetitiva se representa en la Figura 1, es uno de los termoplásticos más importantes, especialmente en la industria de envasado. Los polímeros destinados para envasado el PET representa un 40.8% de las 8.3 millones de toneladas producidas entre julio de 2021 y junio de 2022 en México, según un informe de la Asociación Nacional de Industrias del Plástico (ANIPAC) (4).

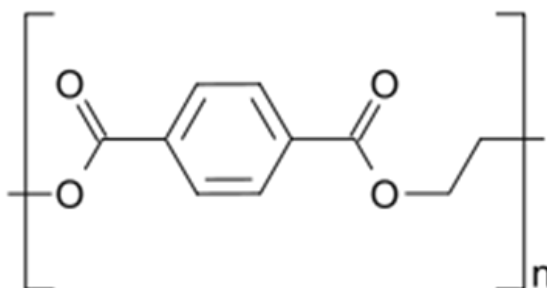


Figura 1. Unidad repetitiva del PET

La razón principal de su uso en empaques se debe a su estructura semicristalina y su aspecto similar al vidrio, características que lo llevaron a reemplazar a las botellas de PVC y vidrio para agua potable en la década de 1980 (5).

La transición hacia una economía circular es un cambio fundamental en la forma en que producimos y consumimos materiales. En lugar del modelo lineal tradicional de "producir, usar y desechar", la economía circular busca mantener los materiales en uso durante el mayor tiempo posible, extrayendo el máximo valor de ellos mientras están en uso y luego recuperándolos y regenerándolos al final de su vida útil (6). En este contexto, el reciclaje terciario de plásticos se presenta como una estrategia prometedora. Este proceso implica la despolimerización química de plásticos, como el polietilentereftalato (PET), para obtener moléculas como la bis(2-hidroxietil)tereftalamida (BHETA) (Figura 2), este compuesto obtenido mediante la utilización de etanolamina como agente nucleófilo, presenta grupos funcionales versátiles que son prometedores para diversas aplicaciones sostenibles, como la producción de biopolímeros, resinas epoxicas y aditivos para plásticos(7-10).

Por lo tanto, el reciclaje terciario de plásticos no solo contribuye a la gestión de residuos de plástico, sino que también abre nuevas oportunidades para la creación de productos de valor agregado. Este enfoque alinea la industria del plástico con los principios de la economía circular, promoviendo la sostenibilidad y la eficiencia en el uso de recursos.

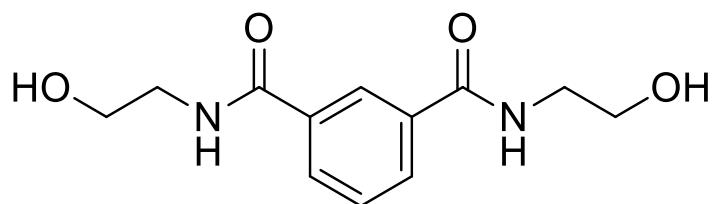


Figura 2. Estructura molecular de BHETA

El interés en el desarrollo de productos de valor agregado como aditivos mate que son aditivos cuyo fin es controlar el brillo y proporcionar un acabado superficial uniforme, ofrecen varias ventajas como menos distracción visual, mejor durabilidad, procesos de aplicación más sencillos y atractivo estético (11).

La obtención de un agente mateante a partir de BHETA se fundamenta en su producto resultante: un polvo blanco insoluble con grupos funcionales polares que garantizan su dispersabilidad en medios acuosos. Este compuesto puede

formar complejos mediante puentes de hidrógeno, gracias a sus cuatro grupos donadores de hidrógeno. El dióxido de titanio (TiO_2) posee una alta eficiencia mateante debido a su elevado índice de refracción 2.7 (12), aproximadamente 2.7. Sin embargo, su intensa actividad fotocatalítica limita su aplicación al degradar la matriz polimérica en la que se encuentra. La interacción con BHETA puede mitigar esta actividad, bloqueando los sitios activos de la fotocatalisis y disminuyendo la cantidad de luz absorbida. Por otro lado, la silica-gel (SiO_2) al ser termoestable (13) podría conferir esta característica, fortaleciendo la estructura interna su resistencia a la degradación térmica.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Reciclaje plástico

Desde mediados del siglo XX, la humanidad ha experimentado una profunda dependencia del plástico. Este material versátil y de bajo costo, ha revolucionado diversos sectores industriales, desde el envasado y la construcción hasta la electrónica y la medicina.

Un análisis de la producción anual de plástico desde 1950, basado en las investigaciones de Geyer *et al.* (14), revela un crecimiento exponencial. La producción pasó de 2 millones de toneladas en 1950 a 450 millones de toneladas en 2020. Si la tendencia actual continúa, se estima que la producción anual podría superar los 1.000 millones de toneladas para 2050. Esta tendencia ascendente, graficada en la Figura 3, refleja la profunda integración del plástico en la vida moderna. Sin embargo, este material también presenta un desafío ambiental considerable.

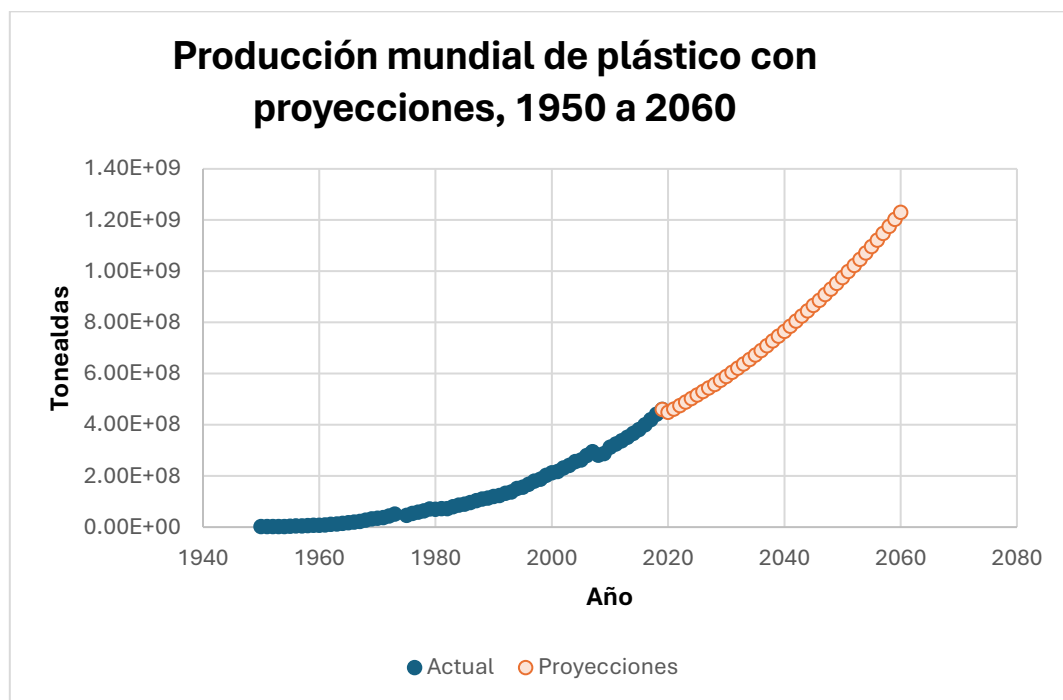


Figura 3. Producción mundial de plástico con proyecciones, 1950 a 2060. Adaptado de Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2020). Production, use, and fate of all plastics ever made. Science Advances.

La gestión de los residuos plásticos se ha convertido en un desafío global de gran magnitud. A pesar del crecimiento del reciclaje en los últimos años, la cantidad de plástico que termina en vertederos o incinerado sigue siendo considerable. Un análisis de los datos de la OCDE en 2022 (15) sobre la disposición final de residuos plásticos entre 2000 y 2019 revela tendencias preocupantes. En este período, la generación de residuos plásticos *per cápita* en los países de la OCDE aumentó a 14%. De acuerdo con el informe, en 2019 se generaron 63 millones de toneladas de residuos plásticos en los países de la OCDE. De esta cantidad, solo el 10% fue reciclado, mientras que el 90% restante se destinó a vertederos (50%) e incineración (20%) considerando un 20% de la producción como residuos mal administrados. La Figura 4 ilustra la distribución de la disposición final de residuos plásticos en los países de la OCDE en 2019.

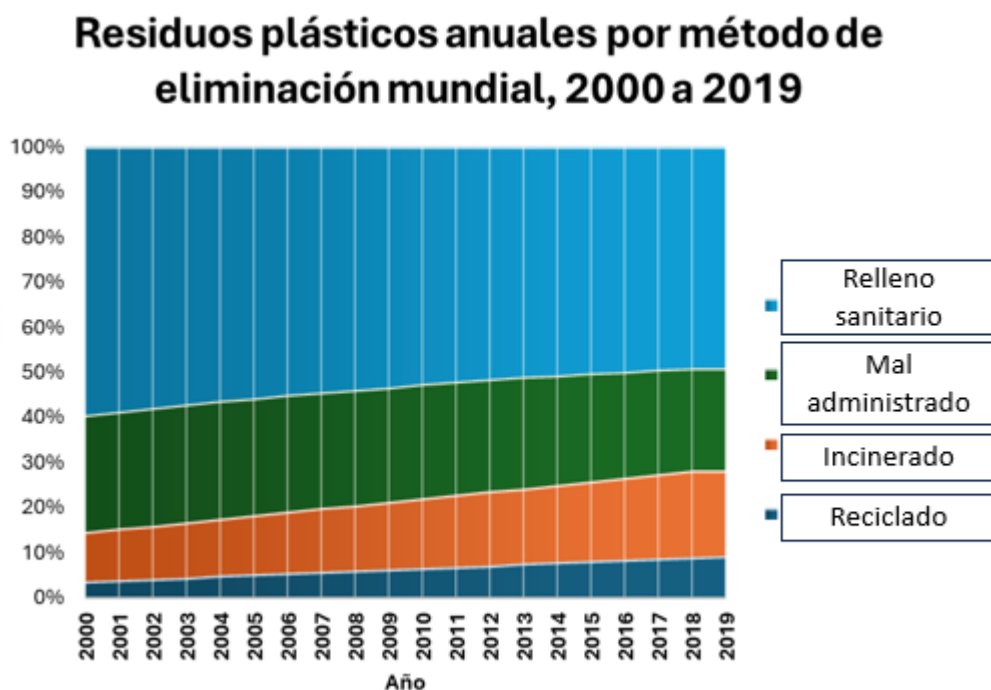


Figura 4. Disposición final de residuos plásticos en países de la OCDE (2019). Adaptado de OECD (2022). OECD Environment Statistics: Plastics.

Si bien el reciclaje ha experimentado un crecimiento sostenido en las últimas dos décadas, su ritmo actual no es suficiente para mitigar el impacto ambiental del plástico. Es necesario explorar estrategias alternativas para la gestión de residuos plásticos, como la valorización energética y la producción de nuevos materiales a partir de desechos plásticos. Un estudio reciente Tenhunen-Lunkka et. al, (16) evaluó el potencial de la valorización de residuos plásticos para combatir el cambio climático en la Unión Europea (UE). El estudio se basó en los objetivos de la política de la UE para 2025, que incluyen:

- Tasa de reciclaje de envases de plástico del 50%
- Contenido reciclado del 25% en botellas de bebidas PET
- Objetivo de recolección del 77% para botellas de plástico
- Entrada de 10 millones de toneladas de reciclados en el mercado
- Aumento en el uso de plásticos biobasados del 1% actual al 1.32%
- Disminución continua en la disposición en vertederos siguiendo la tendencia actual al 3,85%

Los resultados del estudio indicaron que, si se cumplen estos objetivos, las emisiones totales de la cadena de valor de los plásticos podrían reducirse a 182 millones de toneladas de CO₂-eq, lo que representa un potencial de reducción de aproximadamente 26 millones de toneladas de CO₂-eq o un 13% en comparación con el escenario de 2018. El estudio también resaltó que la valorización de residuos plásticos puede contribuir a la economía circular al reducir la necesidad de materia prima virgen y aumentar la reutilización de materiales.

2.1.1 Tipos y rutas de reciclaje

La gravedad de los desafíos ambientales, económicos y sociales asociados a los Residuos Sólidos Plásticos (RSP) ha impulsado la creación de normativas en diversos países, enfocados en la recuperación de este tipo de residuos. En paralelo, se han desarrollado múltiples métodos de reciclaje que dependen de la fuente del plástico, el tipo de polímero y el diseño del embalaje. Los principales tipos de resinas plásticas y sus aplicaciones de embalaje se muestran en la Figura 5 este sistema de clasificación de residuos plásticos en números, conocido como código de identificación de la resina (RIC), fue introducido por la Sociedad de la Industria del Plástico (SPI) en 1988, el cual en la actualidad es ampliamente utilizado por organismos y naciones.

Es importante tener en cuenta que el RIC no siempre indica si un plástico es reciclable o no. Algunos plásticos con el mismo número pueden tener diferentes niveles de reciclabilidad, dependiendo de su composición y del proceso de fabricación.



Figura 5. 1)PET o PETE 2) HDPE (Polietileno de alta densidad) 3) PVC (Cloruro de polivinilo) 4) LDPE (Polietileno de baja densidad) 5) PP (Polipropileno) 6) PS (Poliestireno) 7) Otros.

El primer estudio sobre la clasificación en del reciclaje de polímeros fue propuesto por Cliff en 1999 (17) la clasificación de las rutas de reciclaje se describe en la Figura 6, la cual ha sido adoptada en numerosas investigaciones (18, 19, 20).

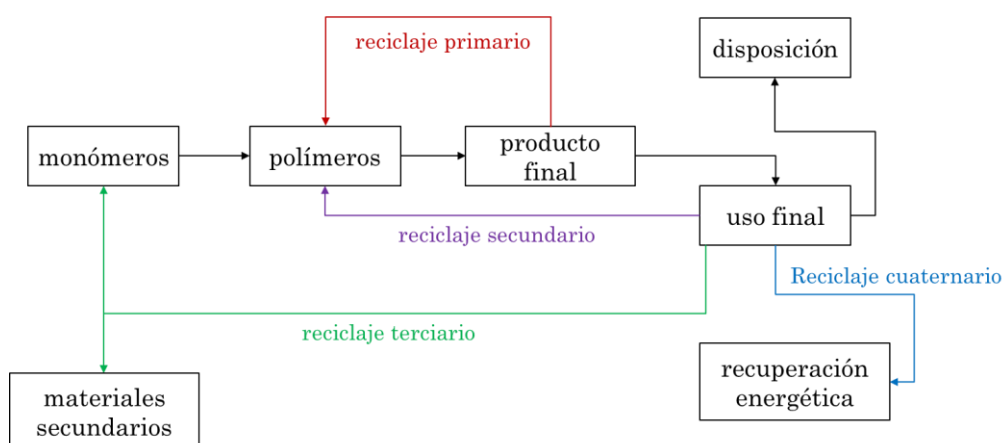


Figura 6. Rutas de reciclaje Adaptado de F.M. Lamberti, L.A. Roman-Ramírez, J. Wood, Recycling of bioplastics: routes and benefits, J. Polym. Environ. (2020)

El reciclaje primario implica recuperar y reutilizar materiales sin modificarlos, generalmente para el mismo propósito. Este método es simple y económico, pero está limitado a residuos limpios, sin contaminar y de un solo tipo de material. Solo determinados plásticos pueden procesarse así debido a requisitos estrictos de pureza, y existe un límite en la cantidad de veces que se puede reciclar un material de este modo (21).

El reciclaje secundario o mecánico transforma físicamente los residuos plásticos. El plástico se separa de los contaminantes y se convierte en gránulos mediante extrusión. Este proceso implica recolección, clasificación, limpieza, secado, triturado, extrusión y fabricación del producto final. Su principal desventaja es que las propiedades del plástico se van perdiendo con cada ciclo, debido a la ruptura de las cadenas moleculares (22).

El reciclaje terciario o químico descompone los plásticos en sus componentes básicos (monómeros u otros fragmentos de valor agregado) que

se pueden polimerizar para obtener otros materiales. Su principal ventaja es que promueve la economía circular (20). Debido a que el reciclaje terciario es clave para el desarrollo de una economía circular a partir de los desechos plásticos, es de interés el desarrollo de nuevas tecnologías que faciliten la obtención de productos de valor agregado.

Finalmente, el reciclaje cuaternario implica la quema de residuos plásticos de baja calidad para recuperar energía. Los plásticos generan mucha energía al quemarse, la cual puede usarse para producir vapor y electricidad. Sin embargo, este método debe ser el último recurso, ya que no solo se pierde la energía contenida en la estructura molecular del plástico, sino que también se liberan químicos peligrosos y dioxinas en la atmósfera (23).

2.1.2 Reciclaje terciario de PET

Existen diferentes técnicas de reciclaje terciario para PET, incluyendo procesos termoquímicos. Estos métodos pueden ser útiles para reciclar plásticos y generar productos químicos valiosos. Sin embargo, al procesar PET mediante pirólisis, se produce ácido benzoico que limita su uso como combustible y es altamente corrosivo (24). También este proceso produce menos líquido y más gases en comparación con la pirólisis de polietileno, cuyo producto líquido es similar a combustibles comunes (25).

La solvólisis es una técnica eficaz para el reciclaje químico del PET. Este proceso utiliza distintos solventes para descomponer el PET, lo que permite diferentes métodos específicos como hidrólisis, alcoholisis, aminólisis y glicólisis, los cuales se describen a continuación:

Hidrólisis: En este tipo de proceso, previamente la muestra es sumergida en agua durante un periodo de 25 días a 85 °C, después se lleva hasta 200°C durante 30 min, obteniéndose un grado de conversión del 45%. En otros casos las muestras se colocan en un reactor que es llevado a 235°, 250° y 265°C a presión ambiente, en estas condiciones se obtiene una conversión del 98%. En una primera etapa se forman los productos etilenglicol y ácido tereftálico, y en la segunda se forman dietilenglicol y agua (26).

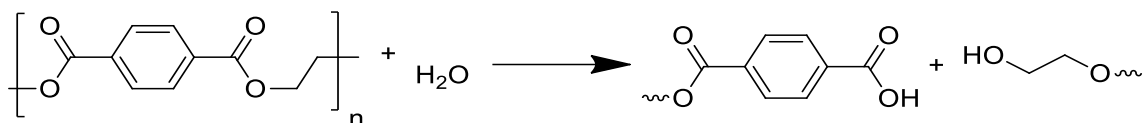


Figura 7. Esquema de hidrólisis del PET.

Alcólisis: Este método consiste en la degradación del PET utilizando calentamiento en el rango de 180°- 280°C y presión entre 2-4 MPa. Los catalizadores utilizados son acetatos de ZnOAc, MgOAc, CoOAc y sales de ácido arilsulfónico, siendo el grado de degradación de aproximadamente del 90% (27).

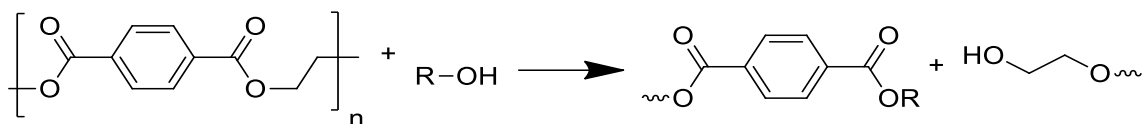


Figura 8. Esquema de alcóholisis del PET.

Aminólisis: Está técnica consiste en calentar el PET en presencia de solución de aminas primarias como metilamina, etilamina, etanolamina (EA), alilamina e hidracina, formando diamidas y etilenglicol (EG). En el caso de la EA posee dos grupos electronegativos oxígeno (O) y nitrógeno (N) que son capaces de romper la cadena polimérica del PET, los catalizadores utilizados para esta reacción son metales que forman un enlace de coordinación en el grupo carbonilo de éster confiriéndole un mayor carácter electropositivo haciendo que el grupo amina tenga una mayor predisposición a atacar (27). Como productos del proceso de aminólisis parcial se ha realizado con el fin de obtener fibras o polvo (28).

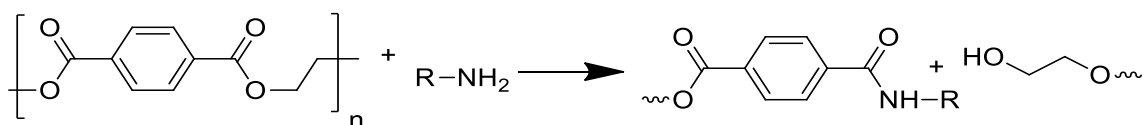


Figura 9. Esquema de aminólisis del PET

Glicólisis: Es el segundo método más importante para el procesamiento químico del reciclado del PET. El rango de temperatura que se usa va de 180° a 250°C, durante un periodo de 0.5 a 8 h y como catalizador acetato de Zinc principalmente. Los productos de la despolimerización son bis(hidroxietil)tereftalato (BHET) y el etilenglicol (EG) (27).

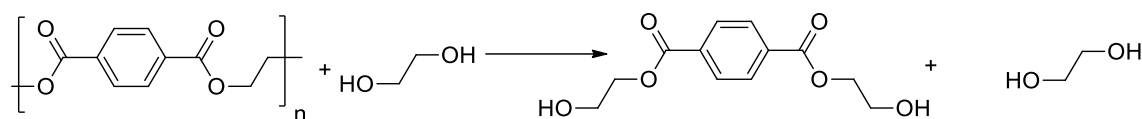


Figura 10. Esquema de glicólisis del PET

2.2 Agentes mateantes

En el vasto campo de la ciencia de materiales, los agentes mateantes emergen como componentes cruciales en la modificación de las propiedades ópticas de resinas, recubrimientos y tintas. Estos aditivos especializados, al ser incorporados en diversas formulaciones, permiten el control preciso del brillo y la textura de las superficies tratadas, ofreciendo así acabados que van desde el mate suave hasta el completamente opaco. La relevancia de los agentes mateantes trasciende la mera estética, incidiendo directamente en aspectos funcionales como la resistencia al desgaste, la dispersión de la luz y la minimización de reflejos indeseados, lo que los convierte en elementos indispensables en industrias tan diversas como la automotriz, la construcción, la electrónica y la moda (28, 29).

2.2.1 Mecanismo de mateado

Cuando una superficie es lisa y carece de imperfecciones como un espejo sigue la ley de la reflexión, la cual establece que el ángulo de refracción (r) es igual al ángulo de incidencia (i). En otras palabras, la luz reflejada siempre sigue el mismo camino que la luz incidente, pero en dirección opuesta, a este tipo de reflexión se le denomina reflexión especular (30).

El mecanismo de mateado de una superficie implica la creación de imperfecciones microscópicas que dispersan la luz y reducen el reflejo y el brillo a este tipo de reflexión se le llama reflexión difusa (30). Este proceso se puede lograr mediante la adición de agentes mateantes en recubrimientos de superficie, como pinturas y barnices. En el caso de los recubrimientos, los agentes mateantes, también conocidos como agentes de extinción o aditivos de control de brillo, se introducen en la formulación para producir acabados con brillo reducido. Estos agentes actúan creando pequeñas imperfecciones en la superficie del recubrimiento que son lo suficientemente grandes como para resolver la luz de longitud de onda visible, pero demasiado pequeñas para ser vistas a simple vista. La luz que incide sobre estas imperfecciones se dispersa

en varias direcciones, lo que resulta en una superficie con apariencia mate representado en la Figura 11.

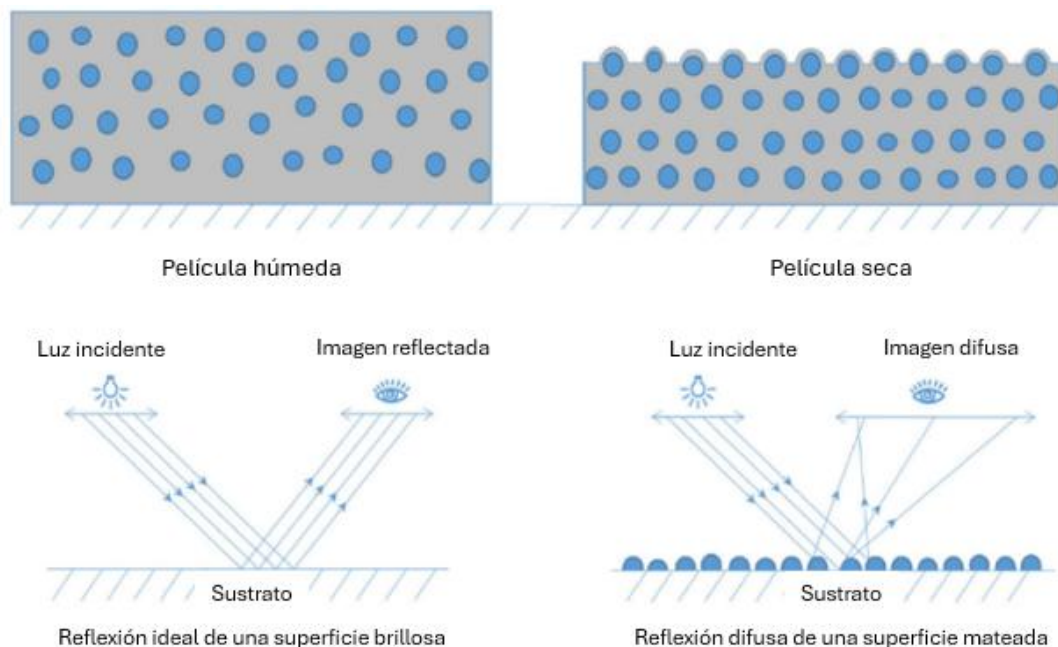


Figura 11. Mecanismo de mateado en un recubrimiento. Qiwen Young et al. (2021). Advances in polymer-based coatings: A review. Licenciado de editorial John Wiley and Sons el 09 de abril de 2024, Número de licencia 5764890135233.

Para ser efectivos los agentes mateantes deben tener un tamaño de partícula mayor que la mitad de la longitud de onda de la luz visible, que es aproximadamente 0.3 micrones. Sin embargo, si las partículas son mayores de aproximadamente 25 micrones, se vuelven visibles como imperfecciones individuales y pueden afectar negativamente la apariencia del acabado (30).

2.2.2 Índice de refracción

Según la ley de Snell, cuando la luz pasa de un medio a otro, su velocidad y dirección cambian a este fenómeno se le conoce como índice de refracción que juega un papel importante en el mateado. Para que un agente mateante no reduzca la claridad de un recubrimiento transparente, su índice de refracción debe ser lo más cercano posible al del material del recubrimiento. Por ejemplo, la sílice precipitada, con un índice de refracción de 1.47, es un material importante para la fabricación de agentes mateantes porque se acerca al rango de índices de refracción de la mayoría de los monómeros de resina, que varían entre 1.4 y 1.6 (28). Sin embargo, si el recubrimiento no es transparente, un agente mateante con un índice de refracción más alto sería más efectivo (31).

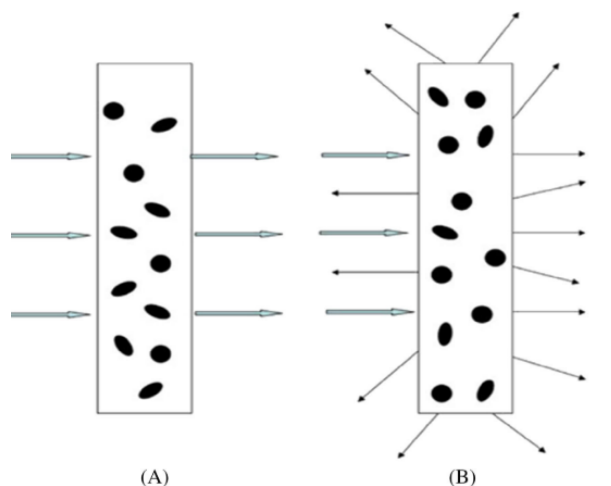


Figura 12. Efecto del índice de refracción sobre la luz incidente, A) El agente mateante tiene el mismo índice de refracción que el recubrimiento, B) El agente mateante tiene un índice de refracción distinto al del recubrimiento. Qiwen Young (2021). *Advances in polymer-based coatings: A review*. Licenciado de editorial Jhon Wiley and Sons el 09 de abril de 2024, Número de licencia 5764890135233.

2.2.3 Eficiencia de mateado

La eficiencia del mateado en recubrimientos se refiere a la capacidad de un agente mateante para reducir el brillo de una superficie tratada a un nivel deseado. Esta eficiencia se mide típicamente en términos de la cantidad de agente necesario para alcanzar un cierto grado de mateado y la uniformidad del acabado mate resultante. Los factores que influyen en la eficiencia del mateado incluyen el tamaño y la distribución del tamaño de las partículas del agente mateante, su índice de refracción en relación con el medio del recubrimiento, y la interacción entre el agente mateante y la matriz del recubrimiento (30, 31). Por lo tanto, los fabricantes de agentes mateantes deben ajustar sus productos en términos de distribuciones de tamaño de partícula específicas y reproducibles para lograr la eficiencia deseada.

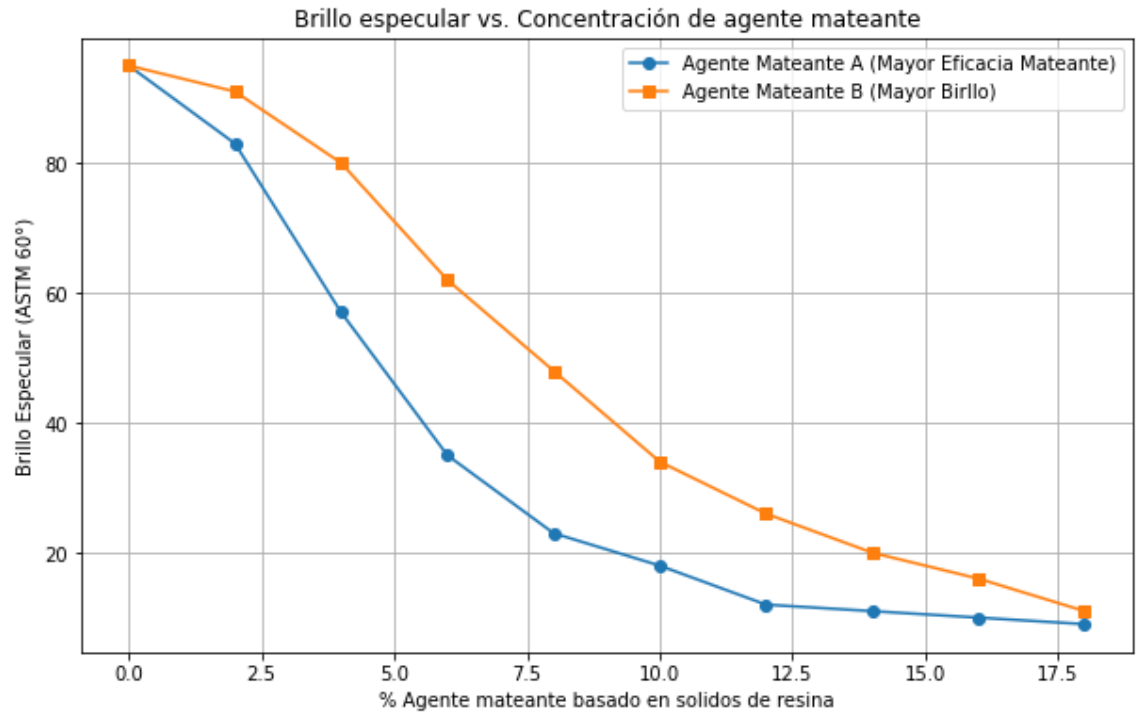


Figura 13. Curvas de eficiencia de mateado, el agente A tiene una mayor eficiencia mateante en comparación con el agente B.

La eficiencia del mateado también varía con el ángulo de visión. Los valores de mateado a 85° grados son generalmente peores que a 45° o 60° grados, y esto puede ser importante cuando ciertos acabados de recubrimiento se utilizan en edificios altos. Los agentes mateantes de partículas grandes muestran menos variabilidad de mateado en diferentes ángulos de visión (30).

2.3 Resinas estiren acrílicas

Los monómeros acrílicos, como el metacrilato de metilo (MMA) y el acrilato de etilo (AE), son una clase importante de compuestos que se utilizan como base principal en una amplia gama de resinas para recubrimientos. Estas resinas se encuentran en una variedad de productos de consumo cotidiano, desde pinturas y barnices hasta adhesivos y textiles. Las resinas acrílicas de dispersión no acuosa y los látex se preparan mediante polimerización por adición con monómeros de ésteres metacrílicos usualmente se utilizan ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres u otros derivados apreciados en la Figura 14 (32).

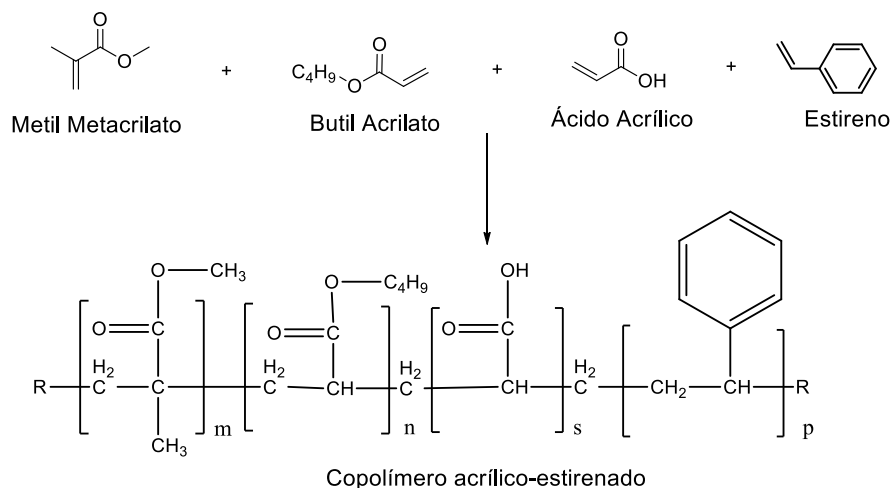


Figura 14. Estructura de una resina estrén-acrítica y sus monómeros

Las resinas acrílicas base agua se obtienen por polimerización en emulsión y se caracterizan por utilizar agua como solvente principal, lo que los convierte en opciones más amigables con el medio ambiente en comparación con los recubrimientos base solvente. Estos recubrimientos son preferidos por su bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y por su facilidad de aplicación y limpieza (32).

2.3.1 Polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión es una técnica versátil para la síntesis de polímeros en un medio acuoso. Este proceso utiliza monómeros, tensoactivos e iniciadores solubles en agua para producir partículas de polímero dispersas en la fase acuosa (33). Cuando el surfactante alcanza la concentración micelar crítica (CMC) hay formación de micelas en el medio de reacción. Existen micelas inactivas en el sistema y micelas con monómero en su interior, el monómero se encuentra disperso en la fase acuosa como gotas estabilizadas por el surfactante, el iniciador se encuentra presente en la fase acuosa, generando así radicales libres. El proceso de polimerización en emulsión es un equilibrio en el que la nucleación (crecimiento) de la partícula se puede llevar a cabo por dos mecanismos conocidos como nucleación micelar y nucleación homogénea. En la nucleación micelar, los radicales oligoméricos son formados en la fase acuosa ingresando posteriormente a las micelas, que es el lugar donde ocurre el crecimiento del polímero. Mientras que, en la nucleación homogénea, los radicales oligoméricos formados precipitan en el medio acuoso, para

posteriormente estabilizarse por medio de la adsorción de surfactante; estos oligómeros estabilizados continúan polimerizando con adsorción subsecuente de monómero (33).

2.4 Antecedentes

2.4.1 Modificación de superficies con nanomateriales

La investigación en el ámbito de la modificación de superficies y la mejora de propiedades de materiales ha experimentado un auge significativo en los últimos años. La incorporación de partículas en recubrimientos base agua ha ganado relevancia debido a su potencial para optimizar diversas propiedades. Estudios previos han demostrado que la adición de nanopartículas en recubrimientos base agua puede mejorar notablemente su dureza, resistencia al rayado y adherencia al sustrato (34). Otras investigaciones revelan que las nanopartículas de arcilla pueden realzar la estabilidad térmica y las propiedades barrera de estos recubrimientos (35), haciéndolos ideales para aplicaciones donde se requiere resistencia a altas temperaturas o protección contra la permeación de humedad o gases.

Las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) mejoran las propiedades ópticas de los polímeros sintéticos debido a sus cualidades fotocatalíticas (36), difusión de radiación UV (37), propiedades antimicrobianas (38) y notable índice de refracción (39). La integración de estas nanopartículas en matrices orgánicas mejora las propiedades ópticas manteniendo atributos como la transparencia y la flexibilidad (40).

2.4.2 Modificación de Superficies con materiales micronizados

La sílice sintética (SiO_2) es el agente mateante más preferido debido a factores como el volumen de poros, el tamaño de las partículas (micrones) y el tratamiento de la superficie. Se obtiene principalmente a través de métodos en fase líquida que esta a su vez se divide en métodos de precipitación y gel, y gaseosa (41). La sílice sintetizada mediante los métodos anteriores se puede utilizar como agentes mateantes (30).

En la modificación de superficies con mejores propiedades gracias a la incorporación de materiales micronizados tenemos el trabajo de Dalhat *et al.* (2020): Empleando polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE) micronizados, transformaron la superficie del asfalto de hidrofóbica a superhidrofóbica (42).

Gan *et al.* (2021): Propusieron un método para obtener material micronizado a partir de fibras de PET desechadas, combinando tratamiento en medio alcalino y molienda de piedra. El polvo ultrafino obtenido presenta potencial para su uso en diversos procesos industriales (43) como aditivo mateante.

Intentos por mejorar las propiedades fisicoquímicas de la sílice precipitada debido a que esta afecta la estabilidad de la emulsión de recubrimientos Xu *et al.* (2018): Prepararon sílice cubierta con hexametildisilazano (H-SiO_2) mediante un método de modificación superficial in situ en fase líquida (44). Este aditivo mateante demostró propiedades superiores a la sílice obtenida por métodos convencionales. A una serie de superficies de sílice cubiertas con hexametildisilazano (indicado como H-SiO_2) mediante el método de modificación de la superficie in situ en fase líquida. Los resultados muestran que el aditivo mateante de H-SiO_2 posee un área de superficie específica y un volumen de poros más grandes que la sílice previamente reportada obtenida por el método de fase líquida. Además, tiene mejor dispensabilidad en pintura para hornear que la sílice sin modificar.

Zhang *et al.* (2019): Prepararon microesferas de sílice mesoporosas huecas (HMSM) modificadas con grupos amino (HMSM-NH_2) (45). La incorporación de HMSM-NH_2 en recubrimientos en emulsión de poliuretano logró mejorar las propiedades ópticas de los recubrimientos proporcionando una opacidad del 90 % con solo un 4 % en peso de adición de HMSM-NH_2

El monómero BHETA siendo un polvo semicristiano, posee propiedades prometedoras para el desarrollo de materiales sostenibles.

- Su capacidad para mejorar el reticulado lo convierte en un candidato para la creación de adhesivos ecológicos de alto rendimiento (7).
- Su potencial como plastificante en PVC (8) abre nuevas aplicaciones en la industria de plásticos.
- BHETA puede ser utilizado en la síntesis de poliésteramidas biodegradables (9), contribuyendo a la sostenibilidad.
- Su reactividad dentro de los sistemas de poliuretano (10) permite explorar alternativas sostenibles en esta clase de materiales.

En 2022, Yi Zhang *et al.* desarrollaron un método innovador de aminólisis del PET utilizando PET de desecho, ácido acético y etanolamina como solvente a 70°C durante 4 horas (46). La inducción de hinchamiento de los poros por el

ácido acético en la morfología polimérica permitió alcanzar una mayor eficiencia en la degradación del PET, con una conversión del 94%.

2.5 Análisis Crítico

La industria de recubrimientos se encuentra en constante búsqueda de materiales sostenibles y de alto rendimiento, impulsando la investigación en la modificación de superficies y el desarrollo de agentes mateantes eficaces (34-41). En este contexto, la utilización del monómero Bis-2-hidroxietil tereftalamida (BHETA) como precursor para la obtención de diversos productos (7-10) se presenta como una alternativa prometedora.

2.5.1 Potencial del BHETA como Agente Mateante

El BHETA posee buenas capacidades ópticas como un índice de refracción 1.58 (47) que lo hace partidario a ser utilizado como agente mateante para recubrimientos transparentes, además sus grupos donadores de electrones permiten su acoplamiento con agentes mateantes convencionales como el dióxido de titanio (TiO_2) y la silica-gel (SiO_2) mediante enlaces de hidrógeno. Estos enlaces se forman entre el hidrógeno de los grupos funcionales del BHETA y los átomos de oxígeno presentes en los óxidos.

2.6 Aportación científica

Un nuevo agente mateante para recubrimientos obtenidos del reciclaje terciario a partir de PET de desecho.

CAPÍTULO III

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

Los materiales obtenidos de la aminólisis de PET tienen potencial aplicación como agente mateante en una resina estiren-acrítica.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Obtener y evaluar materiales con potencial uso como agentes mateantes en una resina estiren-acrítica base agua a partir de la aminólisis de PET.

3.2.2 Objetivos específicos

1. Degradar PET por aminólisis con etanolamina hasta la obtención del monómero BHETA purificar y mediante un diseño de experimentos factorial fraccionado 2^{4-1} identificar los efectos principales y las interacciones clave de la degradación.
2. Caracterizar el monómero obtenido por FTIR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, DRX, DSC, TGA y micrografía óptica.
3. Sintetizar los complejos BHETA- TiO_2 y BHETA- SiO_2 mediante sonicación y caracterizarlos por FTIR, DRX, TGA y SEM.
4. Sintetizar una resina estiren-acrítica mediante polimerización en emulsión.
5. Evaluar las propiedades de BHETA y de los complejos sintetizados como agentes mateantes, dureza y adherencia en recubrimientos estiren-acríticos.

CAPÍTULO IV

4.MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Reactivos

El PET utilizado en la degradación se encuentra en forma de pellets, no contiene ningún aditivo y es grado botella ($[\eta] = 0.80 \pm 0.02$ dL/g). El resto de los reactivos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Listado de reactivos

Reactivo	Distribuidor
Etanolamina (ASC reagent, 99.0%)	Sigma-Aldrich
Dioxido de titanio (IV) anatasa (99.8%)	Sigma-Aldrich
Dioxido de titanio (IV) rutilo (99.9%)	Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico (96-98%)	J.T. Baker
Silica gel (grado técnico)	Supelco
Estireno ($\geq 99\%$, con 4-tert-butilcatecol como estabilizador)	Sigma-Aldrich
Ácido acrílico (99%)	Sigma-Aldrich
Ácido Metacrílico (99%)	Sigma-Aldrich
Peróxido de benzoilo ($\geq 98\%$)	Sigma-Aldrich
Dodecilsulfatosódico ($\geq 98.5\%$ (GC))	Sigma-Aldrich

4.2 Equipo

Los equipos utilizados se describen en la Tabla 2 determinando el equipo utilizado, la marca y su modelo.

Tabla 2. Listado de equipos

Equipo	Marca	Modelo
Espectrofotómetro FTIR	Perkin-Elmer	Spectrum One
Difracción de Rayos X	Bunker	D2 Phaser
Brillómetro multiángulo	AERMANDA	GM200
RMN ^1H y ^{13}C	Bruker Advance	DPX 400
Análisis Térmico Simultáneo	Linseis	STA PT 1000
Microscopía SEM	Jeol	JSM 6701F
Baño de Ultrasonido	Branson	MH

4.3 Aminólisis de PET

Se utilizó un diseño factorial fraccionado 2^{4-1} para investigar cómo influyen de manera conjunta cuatro factores esenciales en la despolimerización de los pellets de PET: la proporción molar EA:PET (1:5 a 1:7), la temperatura de reacción (130°C a 150°C), la carga de catalizador de estearato de zinc (1% a 3%) y el tiempo de reacción (3 a 5 horas). Esta información se presenta en la Tabla 3. Los experimentos se llevaron a cabo en un matraz de tres bocas equipado con un termómetro, un condensador de reflujo y agitación magnética

Tabla 3. Diseño factorial fraccionado 2⁴⁻¹

Catalizador (%)	PET: EA	Tiempo(h)	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
3	1:7	3	150	88.24
1	1:7	3	130	73.33
3	1:7	1	150	82.95
1	1:5	1	150	83.58
3	1:5	3	150	75.12
1	1:7	1	130	68.53
1	1:5	1	130	84.01
3	1:5	3	130	78.05

La obtención del rendimiento se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$BHETA \text{ rendimiento}(\%) = \left(\frac{W_{BHETA}}{MW_{BHETA}} \div \frac{W_{PET}}{MW_{PET}} \right) 100$$

Donde:

W_{BHETA} = Peso de BHETA obtenido

MW_{BHETA} = Peso molecular de BHETA

W_{PET} utilizado = Peso de PET utilizado

MW_{PET} = Peso molecular de la unidad repetitiva de PET

4.4 Síntesis de complejos

Se preparó una dispersión de dióxido de titanio (IV) en 20 mL de etanol mediante agitación magnética durante 10 minutos en un matraz de fondo redondo a 25-30°C. Para asegurar una concentración final de ácido sulfúrico de 0.2 M, se diluyó un volumen calculado de ácido sulfúrico concentrado en etanol. Esta solución se añadió a la dispersión de dióxido de titanio, seguido de BHETA en una relación molar de 1:1 con el dióxido de titanio. La mezcla se agitó durante otros 10 minutos. Posteriormente, la dispersión se sometió a sonicación a 50-60 Hz y 50-60°C durante 6 horas utilizando un sonicador con una salida de potencia de 135W. Después de la sonicación, la dispersión se filtró y se lavó 3 veces con agua destilada para eliminar el ácido sulfúrico residual y cualquier otro componente soluble. Para el complejo BHETA-SiO₂ se repitió el mismo procedimiento dispersando silica-gel en etanol.

4.5 Síntesis de resina estiren acrílica

Se disolvieron 2 g de dodecilsulfato de sodio (SDS) en 100 mL de agua destilada en un matraz de fondo redondo de 250 mL equipado con un agitador magnético, termómetro y condensador de reflujo. Se agitó hasta obtener una mezcla homogénea. La fase acuosa se calentó a 70°C usando un baño de agua mientras se mantenía una agitación vigorosa con un agitador magnético. Se aseguró un flujo constante de gas nitrógeno en el matraz.

En un recipiente separado bajo una atmósfera de nitrógeno, se combinaron y mezclaron 20 mL de estireno, 20 mL de ácido acrílico y 10 mL de ácido metacrílico para asegurar una solución homogénea. Utilizando un embudo de adición, la fase orgánica se añadió lentamente a la fase acuosa agitada vigorosamente bajo un flujo continuo de nitrógeno. Se mantuvo la agitación durante al menos 30 minutos para crear una emulsión estable.

Se disolvieron 0.5 g de persulfato de amonio (APS) en 5 mL de agua destilada. La solución de APS se añadió lentamente a la mezcla de reacción mientras se mantenía la agitación y el flujo de nitrógeno. La mezcla de reacción a 70°C se agitó continuamente durante 4 horas bajo una atmósfera constante de nitrógeno.

4.6 Eficiencia de mateado

Con el fin de evaluar la capacidad de los complejos para matificar, se variaron distintas concentraciones de estos por separado (1%, 3%, 5% y 8% en peso) en la resina estiren-acrílica durante su polimerización. Adicionalmente, y como referencia, se prepararon recubrimientos con cantidad equivalente al de los complejos de BHETA, TiO₂ y SiO₂ por separado. La (Tabla 4) muestra la matriz de pruebas para las formulaciones utilizadas en los ensayos.

Tabla 4 Matriz de pruebas

Muestra_ID	BHETA (%)	TiO ₂ (%)	BHETA-TiO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	BHETA-SiO ₂ (%)
Control	0	0	0	0	0
B1	1	0	0	0	0
B3	3	0	0	0	0
B5	5	0	0	0	0
B8	8	0	0	0	0
T1	0	1	0	0	0
T3	0	3	0	0	0
T5	0	5	0	0	0
T8	0	8	0	0	0
BT1	0	0	1	0	0
BT3	0	0	3	0	0
BT5	0	0	5	0	0
BT8	0	0	8	0	0
S1	0	0	0	1	0
S3	0	0	0	3	0
S5	0	0	0	5	0
S8	0	0	0	8	0
BS1	0	0	0	0	1
BS3	0	0	0	0	3
BS5	0	0	0	0	5
BS8	0	0	0	0	8

Se aplicaron películas sobre sustratos de cartulina limpia obtenidas de un proveedor local. Utilizando un aplicador de película Baker (Elcometer 3520) se prepararon películas de 120 µm de espesor, dejándolas curar durante 24 horas en condiciones ambientales.

4.7 Pruebas de dureza adhesión y resistencia a solventes

4.7.1 Prueba de dureza

Norma ASTM D3363 - Dureza al lápiz: Esta prueba evaluó la dureza de la película. Tras el curado, se analizaron las películas sobre sustratos de vidrio siguiendo los lineamientos de la ASTM D3363. Se empleó un juego de lápices de dureza creciente (6B a 9H) para determinar la dureza a la que la película deja de rayarse (47).

4.7.2 Prueba de adherencia

Norma ASTM D3359 - Prueba de cinta de corte de red: La adherencia de la película al sustrato de vidrio se midió con la prueba de cinta de corte cruzado descrita en la ASTM D3359 (Método B). Se cortó un patrón de red en la película, seguido de la aplicación y remoción firme con cinta adhesiva estándar 3M Scotch® Tape 600 que tiene una fuerza de adherencia al desprendimiento de 3.5 N/cm a 180°. La adherencia se clasificó según el porcentaje de cuadrados removidos, utilizando la escala visual ASTM (48).

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Diseño de experimentos

Utilizando el software estadístico Minitab 19, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) exhaustivo basado en la matriz de diseño factorial fraccionado descrita en la (Tabla 3). El ANOVA resultante, presentado en la (Tabla 5), brindó información crucial sobre los factores que influyen en el análisis de depolimerización.

Tabla 5. ANOVA del diseño 2^{4-1}

Fuente	DF	SS Ajust.	MS Ajust.	F-value	P-value
Modelo	5	302.751	60.55	74.64	0.013
Lineal	4	63.493	15.873	19.57	0.049
Catalizador	1	4.182	4.182	5.15	0.151
PET: EA	1	7.431	7.431	9.16	0.094
Tiempo	1	25.452	25.452	31.37	0.03
Temperatura	1	2.822	2.822	3.48	0.203
interacciones de 2 términos	1	204.49	204.49	252.06	0.004
Catalizador*PET:EA	1	204.49	204.49	252.06	0.004
Error	2	1.623	0.811		
Total	7	304.374			

Los resultados del modelo indican que todos los factores analizados (y sus interacciones) tienen una influencia importante sobre el proceso de aminólisis (p-valor de 0.013). Particularmente la sinergia entre el catalizador y la proporción PET:EA (p-valor de 0.004), lo que significa que la combinación de estos dos factores afecta notablemente el resultado de la reacción.

Cuando analizamos cada factor por separado, la proporción PET:EA (p-valor de 0.094) sugiere tener un efecto en la reacción, pero esto requiere más estudio para confirmarse. El tiempo (p-valor de 0.03) sí tiene un impacto estadísticamente significativo, algo que de por sí resulta lógico teniendo en cuenta la cinética de la reacción. Por otro lado, dentro de los rangos estudiados, ni el catalizador (p-valor de 0.151) ni la temperatura (p-valor de 0.203) parecen tener un efecto directo considerable.

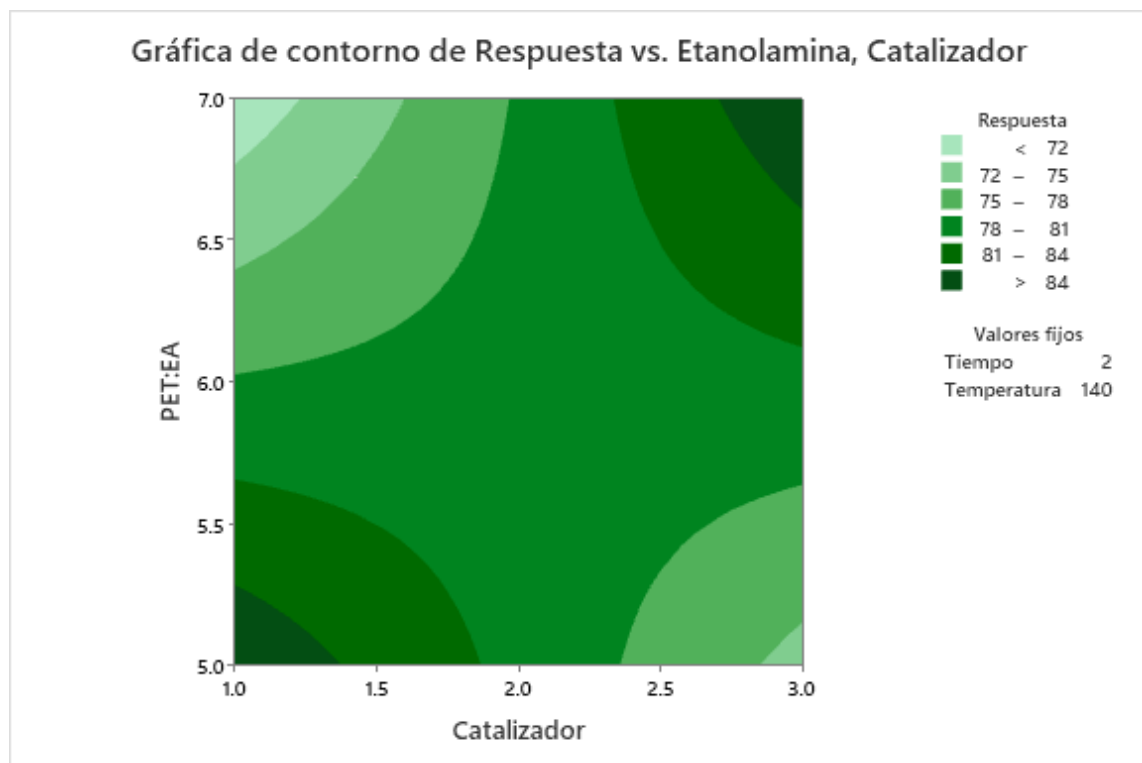


Figura 15. Contorno de respuesta, PET: EA (relación molar) y catalizador (% p/p).

El gráfico de la Figura 15 muestra la relación entre la proporción PET:EA y la concentración del catalizador (manteniendo el tiempo en 2 horas y la temperatura a 140°C). Hay dos zonas donde la tasa de degradación es óptima (mayor al 84%): una con baja concentración de catalizador (1%) y baja proporción PET:EA (1:5), y la otra con alta concentración de catalizador (3%) y alta proporción PET:EA (1:7). Esto confirma que estos dos factores interactúan.

La existencia de dos zonas óptimas sugiere que el mecanismo de la reacción podría cambiar según la proporción PET:EA y la cantidad de catalizador. El mecanismo (Figura 16) explica que se forma un complejo de Zn-carbonilo, lo que debilita el enlace carbonilo y facilita un ataque nucleofílico por parte de la etanolamina mediante una sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2).

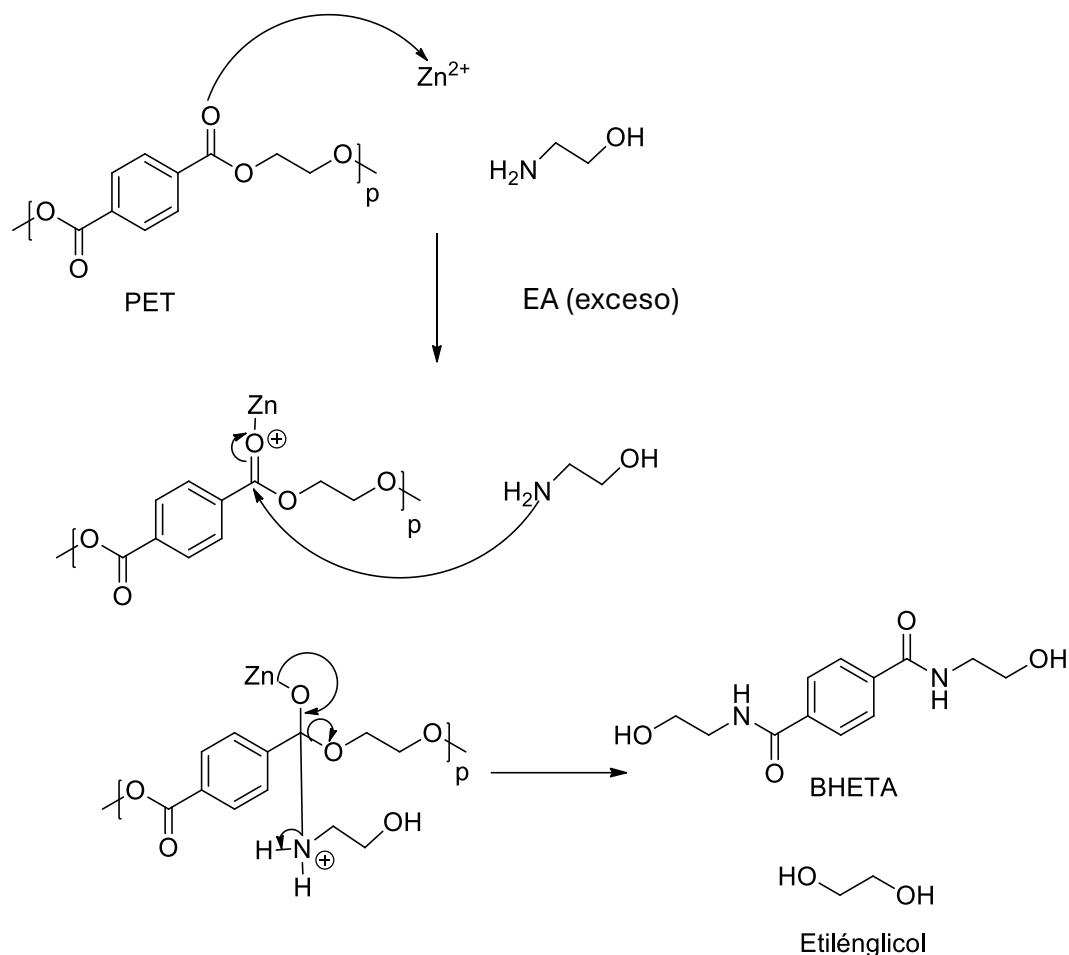


Figura 16. Mecanismo de aminólisis utilizando esterato de zinc como catalizador.

Cuando hay poca proporción PET:EA y baja concentración de catalizador, la formación del complejo Zn-carbonilo podría ser el paso más lento de la reacción, y la cantidad de etanolamina podría afectar su estabilidad. Por otro lado, cuando hay más PET:EA y una alta concentración del catalizador, entra en juego el principio de Le Chatelier. Este principio indica que el exceso de etanolamina favorece la formación de BHETA.

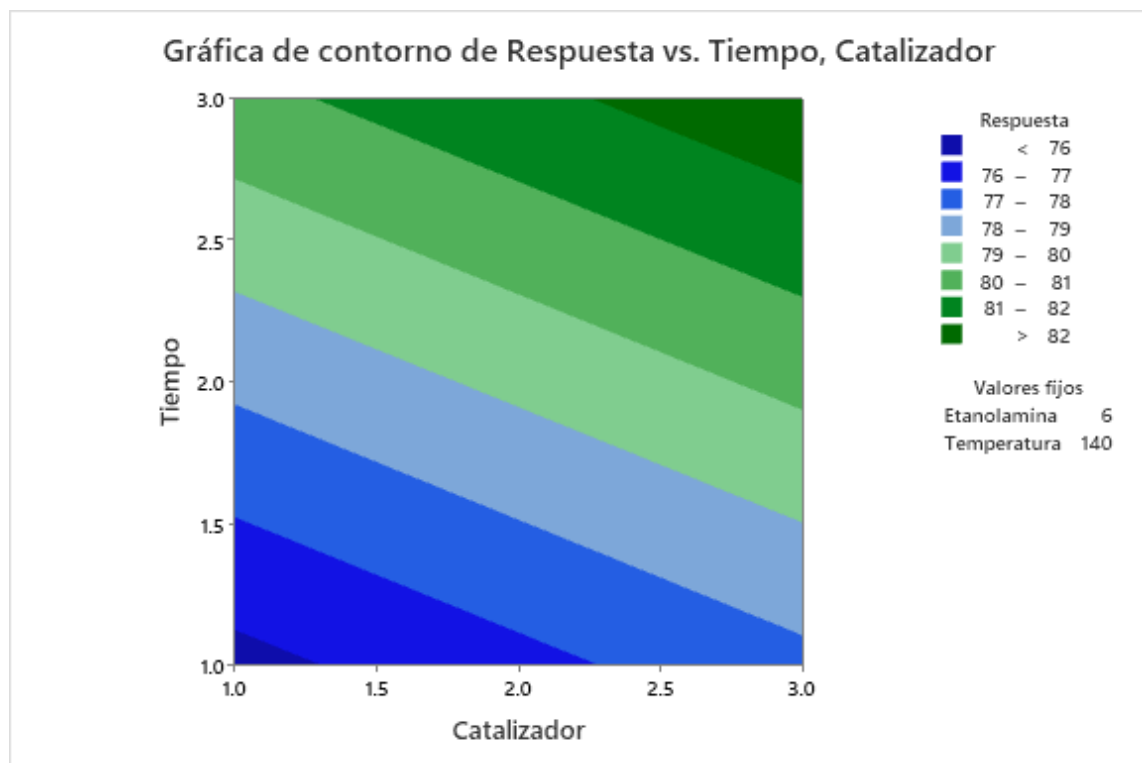


Figura 17. Contorno de respuesta, tiempo (h) y catalizador (% w/w)

En la Figura 17, el gráfico que relaciona tiempo y concentración del catalizador (con una proporción PET:EA de 6:1 y temperatura de 140°C) muestra una única zona óptima con altos valores tanto de catalizador como de tiempo de reacción. Esto indica que la reacción es lenta y tiene que superar una barrera energética importante. La fuerte relación entre la velocidad y la concentración del catalizador sugiere que este participa directamente en el paso más lento de la reacción.

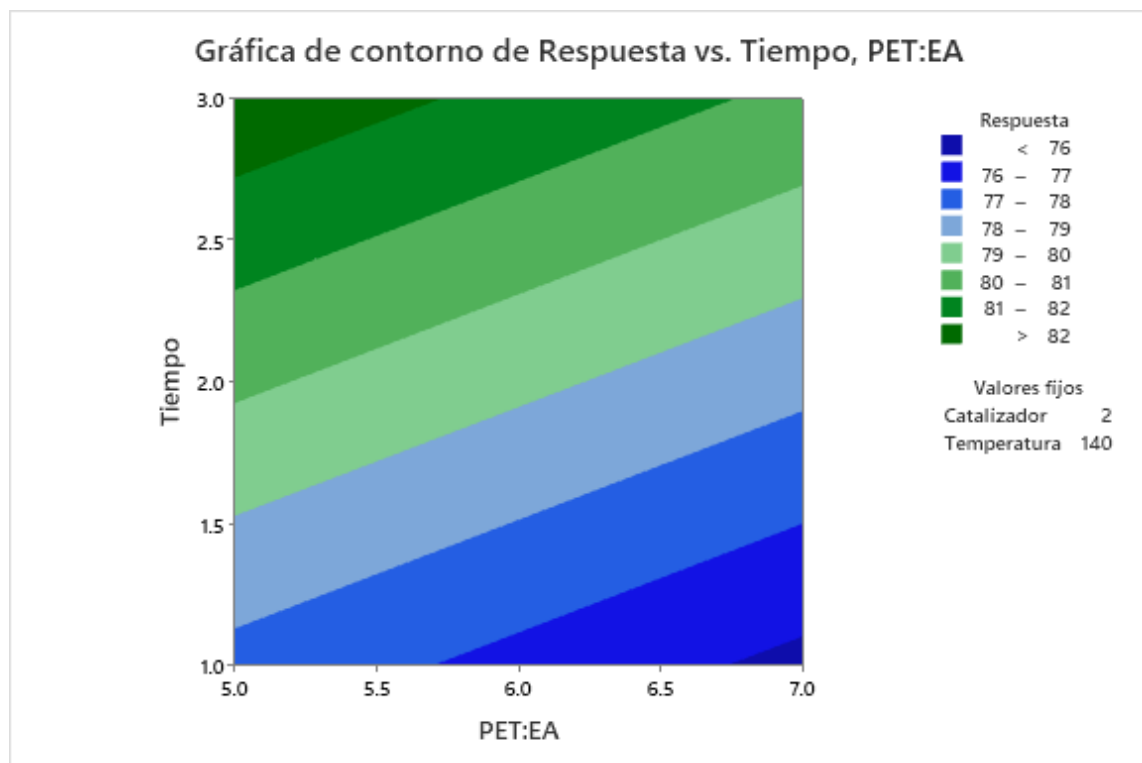


Figura 18. Contorno de respuesta, tiempo (h) y PET:EA (relación molar)

La Figura 18 muestra la relación entre el tiempo y la proporción PET:EA (con catalizador al 2% y temperatura a 140 °C). La zona óptima se encuentra en valores altos de tiempo y bajos de PET:EA, lo que sugiere una reacción lenta, posiblemente con un paso inicial que limita la velocidad. La formación del complejo Zn-carbonilo o de algún intermediario posterior podría ser el cuello de botella. Tiempo de reacción largo permite que estos compuestos clave se acumulen, mientras que un exceso de PET:EA podría dificultar la iniciación al interferir con la formación de complejos o por otros efectos del solvente.

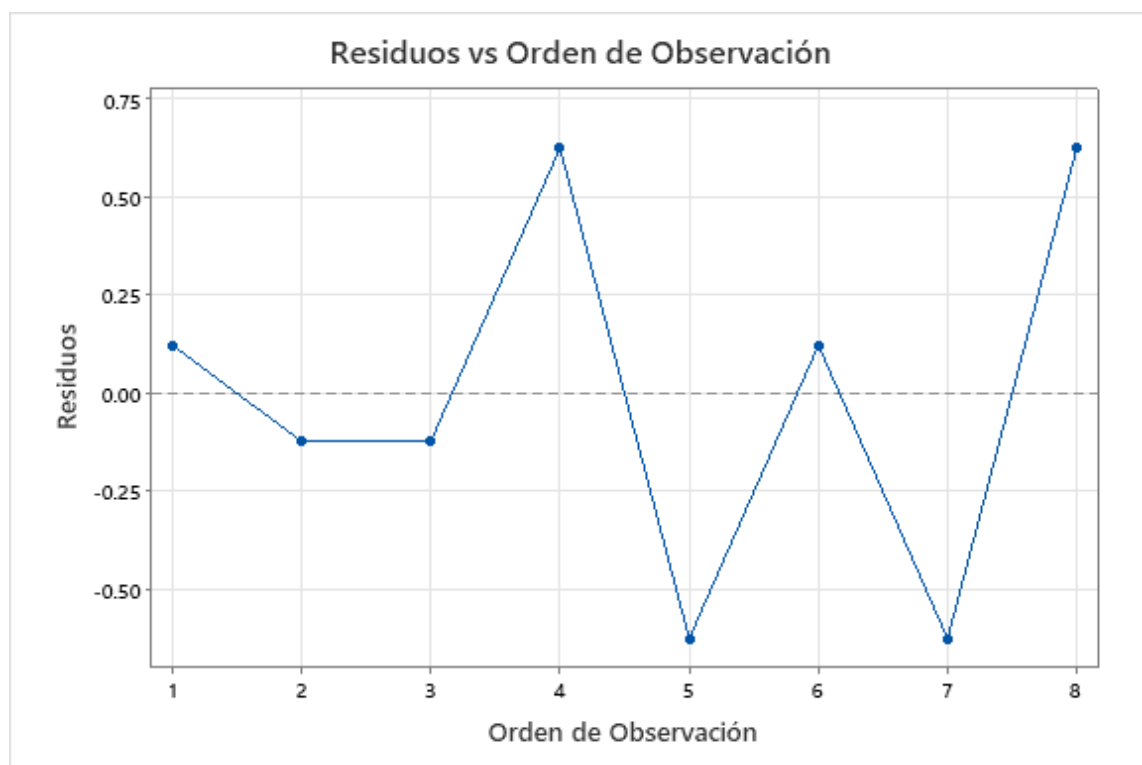


Figura 19. Residuos vs. orden de observación

En la Figura 19, los residuos (errores) parecen alternarse entre valores positivos y negativos de magnitud similar. Esto indica que podría haber un patrón sistemático en el error, ya sea en los resultados experimentales o en las predicciones del modelo. Sin embargo, con solo ocho puntos de datos, es difícil sacar conclusiones definitivas sobre normalidad u homocedasticidad. Los diseños factoriales fraccionados son útiles para estudios iniciales porque identifican los efectos principales y las interacciones clave. No obstante, es importante entender que pueden pasar por alto interacciones más complejas entre los factores. Adicionalmente, existe una variación que no se explica aún, lo que sugiere que otros factores no explorados en este experimento podrían influir en los resultados.

5.2 Caracterización de BHETA

5.2.1 Espectro FTIR

El espectro de infrarrojo (FTIR) de BHETA (Figura 20) muestra bandas de vibración distintivas que sugieren su estructura química. Las bandas a 3358 cm^{-1} y 3285 cm^{-1} indican vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H y N-H, respectivamente.

La presencia de un enlace amida se confirma con el pico a 1620 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de deformación del enlace C=O. Además, la banda a 1500 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones de deformación de enlaces aromáticos C-C, mientras que la banda a 1051 cm^{-1} confirma la presencia del grupo alcohol primario (estiramiento del enlace C-O).

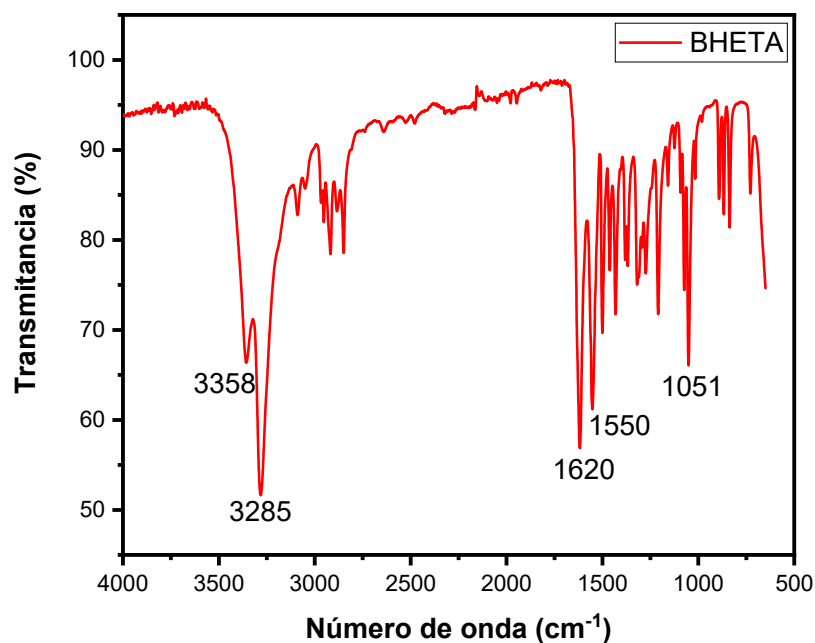


Figura 20. Espectro FTIR de BHETA

5.2.2 Análisis ^1H -RMN y ^{13}C -RMN

El análisis de resonancia magnética nuclear de protones (^1H -RMN) de la Figura 21 confirma la formación de BHETA. Se observan los siguientes elementos clave:

- Formación de amida (rojo): Una señal a 8.57 ppm confirma la presencia del grupo amida (-NHCO-).
- Cadena alifática (azul): Señales entre 3.36-3.57 ppm corresponden a los protones de los grupos metileno (-CH₂-) en la cadena alifática.
- Confirmación de aromáticos (amarillo): Una señal a 7.95 ppm indica protones en el anillo aromático.
- Grupo hidroxilo (morado): Señal a 4.79 ppm coincide con el grupo hidroxilo (-OH).
- Picos de solvente: Señales alrededor de 2.54 ppm son características del solvente DMSO, y la señal cercana a 3.40 ppm se debe a la presencia de agua como impureza en este solvente.

Análisis ^1H -RMN de BHETA

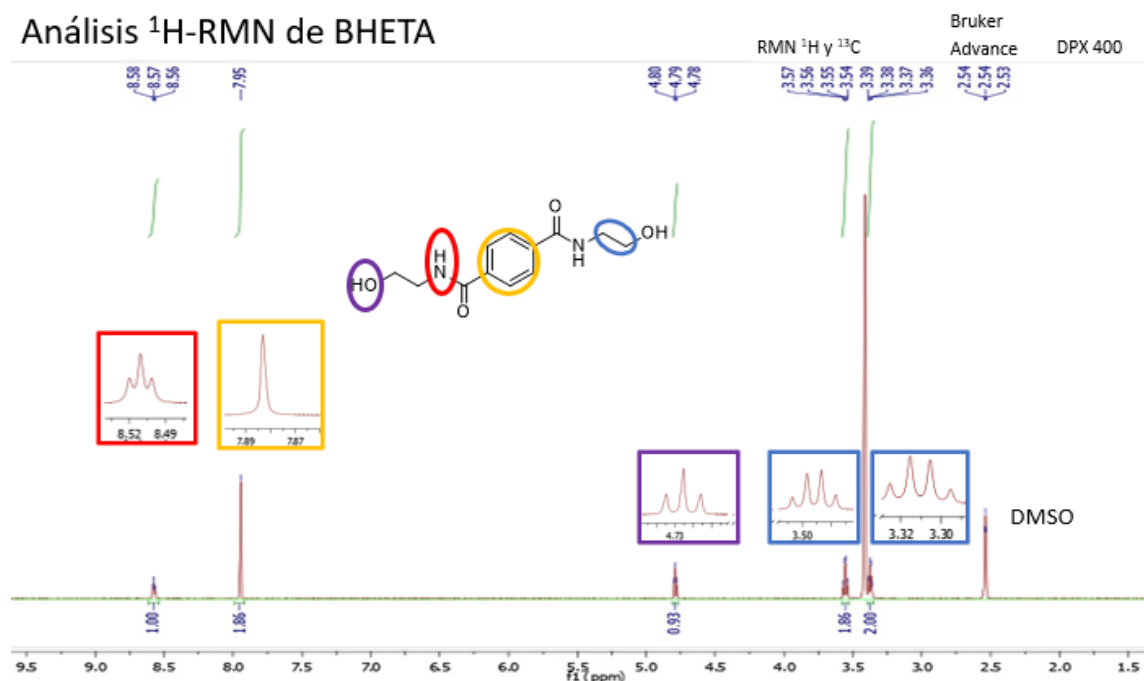


Figura 21. ^1H -NMR de BHETA

El espectro de resonancia magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C -RMN) de BHETA Figura 22 brinda evidencia contundente sobre la formación exitosa del compuesto. Las características clave son:

- Confirmación del carbonilo (rojo): La señal a 166.23 ppm confirma la presencia de un grupo carbonilo (>C=O) unido a un anillo aromático.

- Anillo aromático (verde y amarillo): Los picos a 137.17 ppm y 127.63 ppm son típicos de átomos de carbono dentro de un anillo aromático.
- Cadena alifática (morado y azul): Las señales a 60.18 ppm y 42.75 ppm se deben a los carbonos de los grupos metileno (-CH₂-). El pico a 60.18 ppm (azul) corresponde al carbono unido al grupo hidroxilo (-OH) mientras que el enlace amida (morado) a 42.75 ppm coincide con un átomo de carbono unido al nitrógeno de la amida (-NH).
- Picos del solvente: Las señales que aparecen alrededor de 39 ppm son típicas del solvente DMSO.

Análisis ¹³C-RMN de BHETA

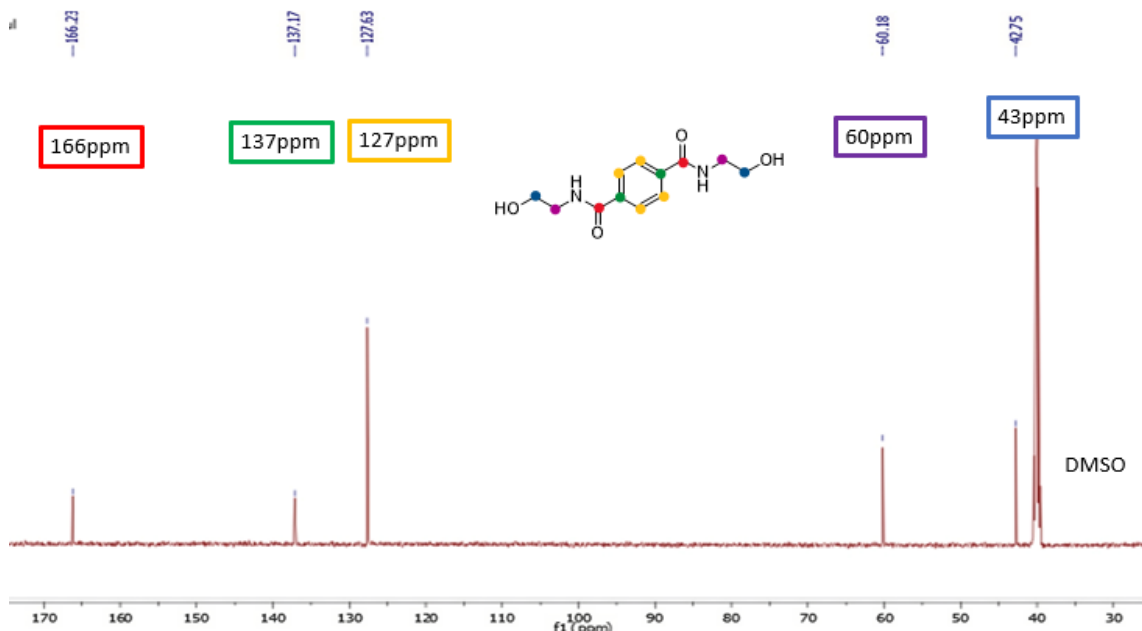


Figura 22. ¹³C-RMN de BHETA

5.2.3 Análisis DRX de BHETA

El patrón de difracción de rayos X en polvo (PDRX) de BHETA (Figura 23) muestra tres picos pronunciados a 16°, 21° y 33°. Esto indica la presencia de estructuras cristalinas bien definidas dentro de la muestra.

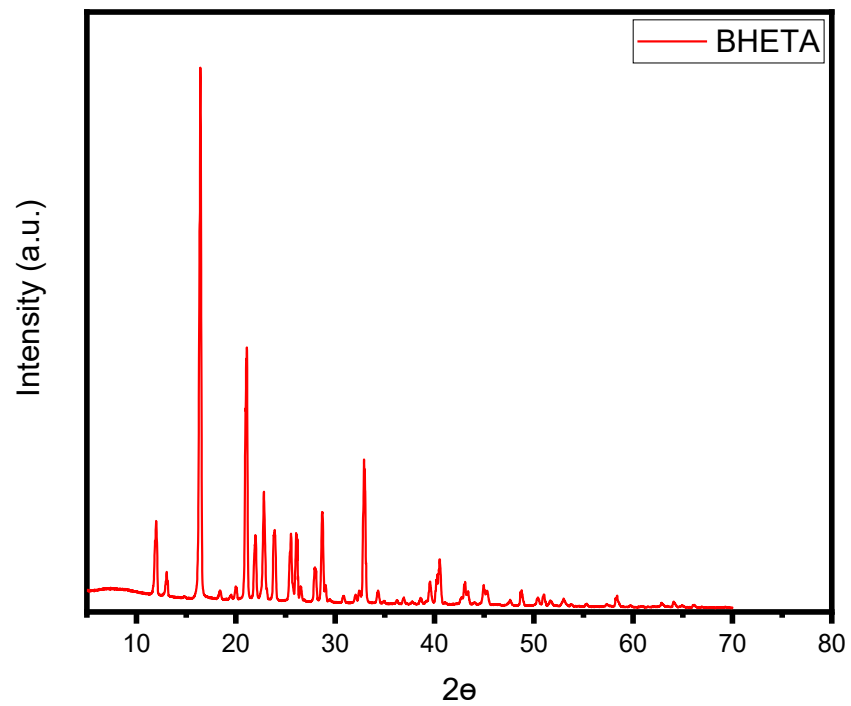


Figura 23. DRX de BHETA

5.2.4 Análisis DSC y TGA de BHETA

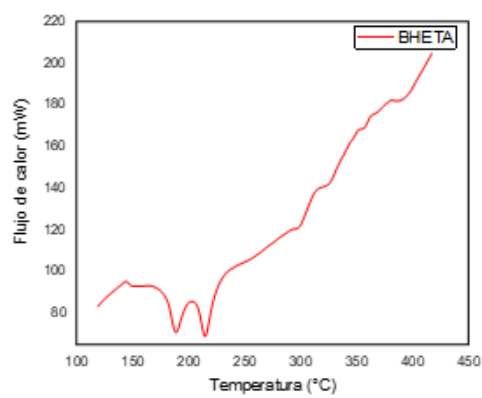


Figura 24. DSC de BHETA

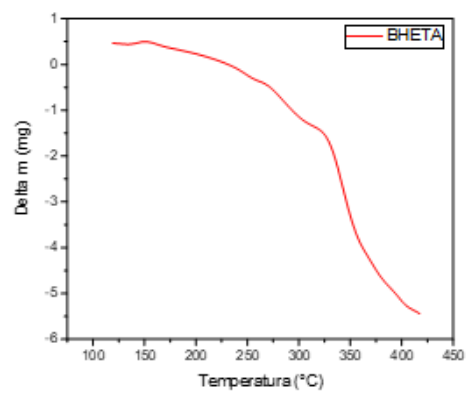


Figura 25. TGA de BHETA

El análisis de DSC que se muestra en la Figura 24 presenta dos señales endotérmicas prominentes. El primer pico, que abarca un rango de temperatura de 189-206°C, está probablemente asociado con un cambio de fase. Esto indica que, al calentar, se rompieron los enlaces de hidrógeno entre cadenas. Esta transición también puede implicar cierto grado de reordenamiento molecular, lo que resulta en un pequeño evento de ruptura de puentes de hidrógeno. Esto explica por qué el pico aparece como endotérmico. El rango de temperatura de 216-231°C se corresponde estrechamente con el punto de fusión de BHETA, que el NIST informa como 229°C, además de que el punto de fusión es normalmente asociado a una señal endotérmica.

El análisis TGA (Figura 25) revela que el BHETA exhibe un perfil de descomposición térmica en dos etapas:

- Primera etapa: Se caracteriza por una rápida pérdida de peso entre 200°C y 350°C, probablemente correspondiente a la descomposición de la molécula de BHETA. Esto podría implicar procesos como la ruptura de enlaces, fragmentación y liberación de productos de degradación volátiles.
- Segunda etapa: Se observa una pérdida de peso más lenta por encima de 350°C. Esta etapa podría indicar la descomposición adicional de intermediarios residuales, reacciones secundarias o la presencia de impurezas traza con mayor estabilidad térmica.

5.2.5 Micrografías ópticas de BHETA

La Figura 26 muestra la micrografía óptica obtenida. De lado A) los cristales BHETA, son de forma prismática con caras planas y bien definidas, de tamaño variable y con tamaño de partícula heterogénea.

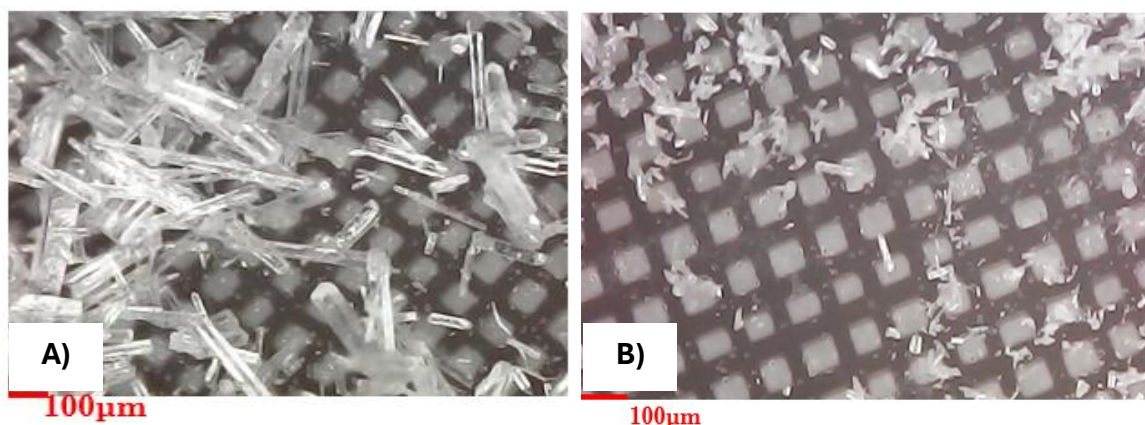


Figura 26. Micrografía óptica de BHETA. A) antes del proceso de molienda. B) después del proceso de molienda

En el lado B) muestra la microscopía óptica de las partículas de BHETA después de ser sometidas al proceso de molienda y tamizado conservando su característica forma prismática, con un tamaño de partícula más homogéneo que oscilan entre unas pocas micras y decenas de micras siendo de un tamaño adecuado para ser empleadas en el proceso de mateado.

5.3 Caracterización de los complejos

5.3.1 Espectro FTIR complejos

El espectro FTIR (Figura 27) compara el complejo BHETA-TiO₂ con BHETA puro, sugiriendo potenciales interacciones de enlaces de hidrógeno entre estas dos moléculas. En el espectro del complejo BHETA-TiO₂, las bandas de 3358 cm⁻¹ y 3285 cm⁻¹ (estiramiento de O-H y N-H) exhiben una disminución en su intensidad. Esto podría indicar que los grupos funcionales están involucrados en interacciones de enlaces de hidrógeno con los grupos oxígeno superficiales (O) de las partículas de TiO₂. Además, la banda ancha asociada al grupo OH, observada en 3358 cm⁻¹ en BHETA y 3353 cm⁻¹ en el complejo BHETA-TiO₂, se muestra potencialmente desplazada.

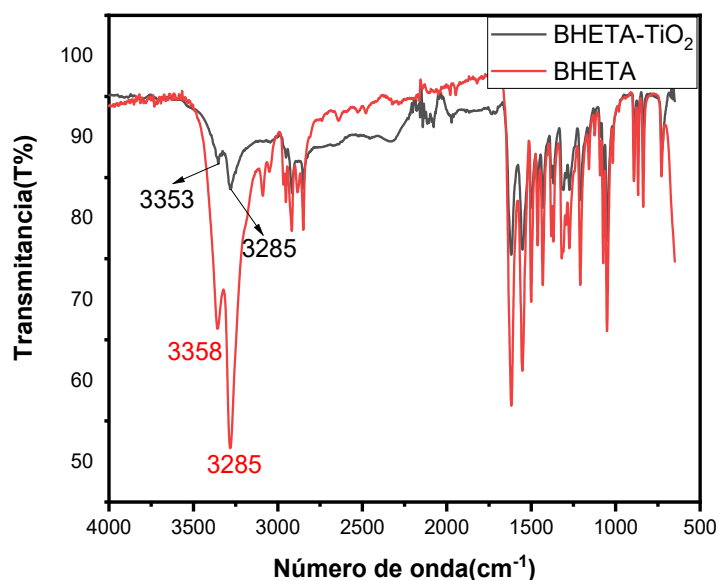


Figura 27. Espectros FTIR de BHETA-TiO₂ y BHETA puro

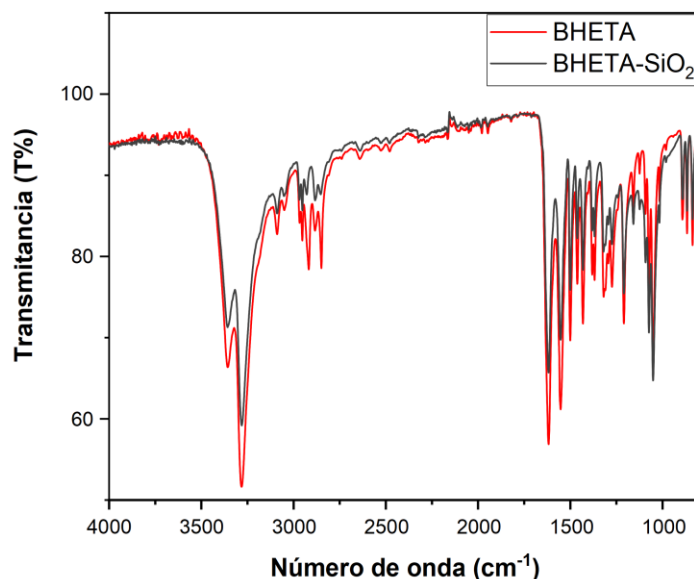


Figura 28. Espectro FTIR de BHETA-SiO₂ y BHETA puro

Al igual que en la Figura 27 la Figura 28 muestra una reducción en la intensidad de las bandas 3358 cm⁻¹ y 3285 cm⁻¹, aunque en menor medida y sin un desplazamiento apreciable. Esta observación evidencia que el monómero BHETA presenta una mayor capacidad de acomplejamiento con el dióxido de titanio (TiO₂) que con el dióxido de silicio (SiO₂). Este resultado resulta sorprendente, ya que considerando tanto la electronegatividad (1.74 para Si y 1.54 para Ti) como el radio atómico (112 pm para Si y 176 pm para Ti), el silicio (Si) debiese tener una mayor afinidad de formar enlaces de hidrógeno más fuertes con el BHETA que con el titanio (Ti).

La mayor electronegatividad del Si atrae la densidad electrónica del enlace hacia sí mismo, polarizándolo y generando una mayor atracción electrostática entre el hidrógeno del BHETA y el átomo de oxígeno del SiO₂. Además, el menor radio atómico del Si permite una mayor interacción electrostática y una mayor superposición de orbitales, facilitando la formación de un puente entre el hidrógeno y el átomo de oxígeno. Sin embargo, la tendencia observada sugiere que la interacción entre el BHETA y el TiO₂ no se limita a simples interacciones electrostáticas entre los átomos de silicio o titanio y el BHETA, sino que involucra mecanismos más complejos que podrían estar relacionados con la geometría superficial y la distribución de cargas. Este hallazgo resalta la importancia de considerar factores adicionales a la electronegatividad y el radio atómico al analizar las interacciones entre moléculas en sistemas complejos.

5.3.2 Mecanismo propuesto

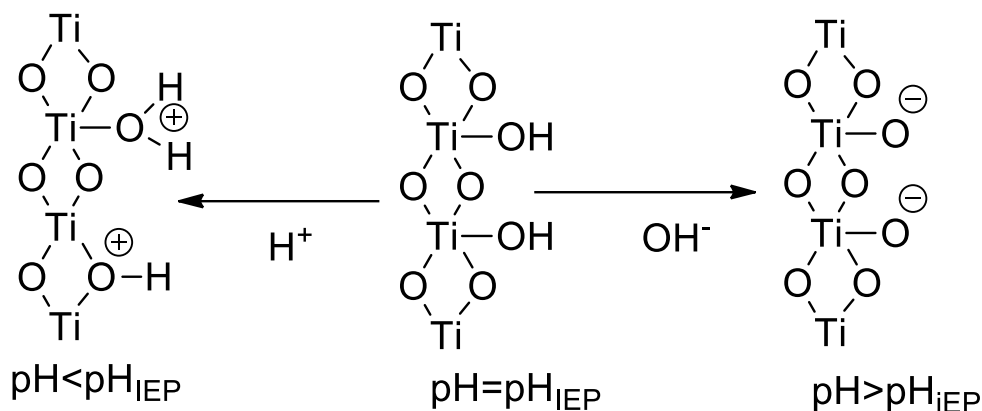


Figura 29. Esquema de la protonación y deprotonación de los grupos (OH) en la superficie del dióxido de titanio

La Figura 29 ilustra cómo los grupos OH en la superficie del dióxido de titanio (TiO_2) pueden captar o liberar protones, lo que modifica la carga eléctrica general de la superficie (positiva o negativa). Cuando el TiO_2 no tiene carga neta, alcanza un nivel de pH específico denominado punto isoelectrico (pH_{IEP}), que generalmente se encuentra entre 5.8 y 7.5 (50). Al utilizar ácido sulfúrico, el grupo hidroxilo en la superficie del TiO_2 gana un protón, lo que lo convierte en un donante de enlace de hidrógeno más fuerte. La protonación del grupo hidroxilo aumenta la cantidad y la fuerza de los enlaces de hidrógeno que se pueden formar en la superficie del material, lo que, junto con la disposición cristalina del dióxido de titanio, facilita la interacción con BHETA. El ultrasonido dispersa BHETA y TiO_2 , potencialmente aumentando la reactividad superficial.

Protonación ácida: El ácido sulfúrico protona los grupos funcionales en BHETA (hidroxilo o amida) y la superficie de TiO_2 , generando grupos hidroxilo protonados (Ti-OH_2^+) que son más favorables para la formación de enlaces de hidrógeno. Una reacción ilustrativa se muestra en la (Figura 30).

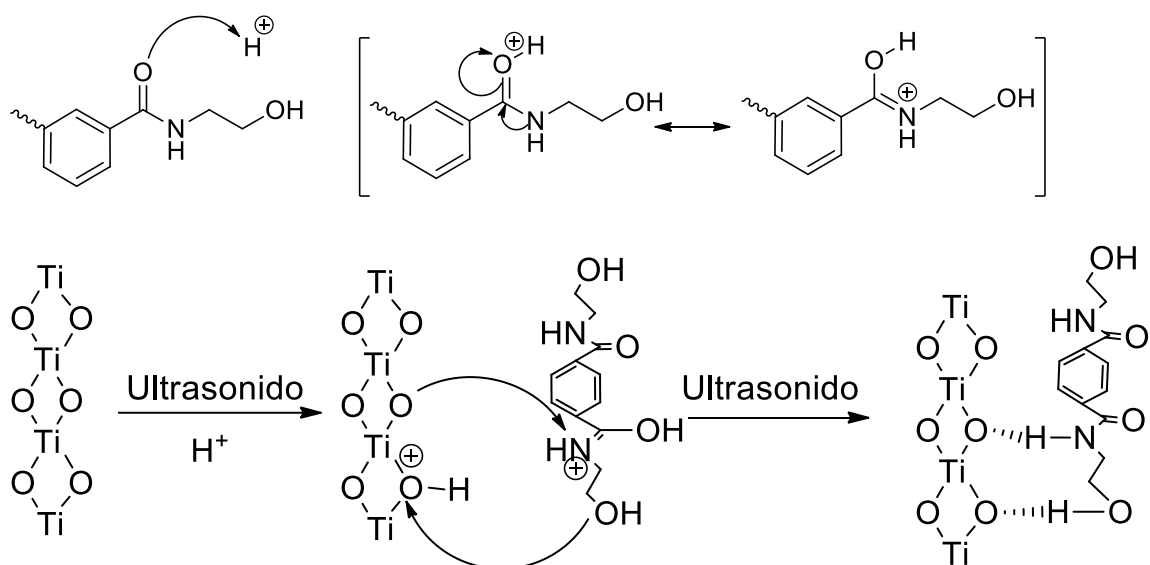


Figura 30. Mecanismo propuesto para la formación de puentes de hidrogeno

En cuanto a la silica-gel su geometría amorfa y la disposición espacial de los distintos grupos silanol (51) (Figura 31) hacen que la interacción tenga interferencias que impiden formación enlaces de hidrogeno directamente sobre la superficie del silica-gel.

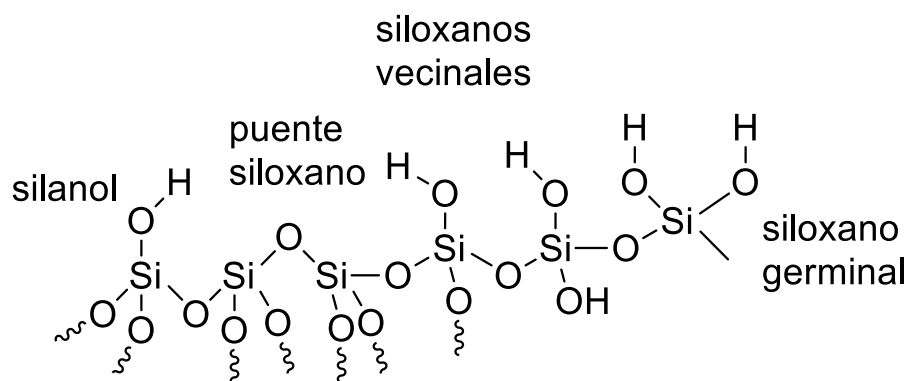


Figura 31. Esquema de la estructura superficial de gel de sílice (44).

5.3.3 Análisis DRX: BHETA y complejos

El difractograma de rayos X en polvo, (Figura 32) compara el complejo BHETA-TiO₂ con los precursores, BHETA y TiO₂. El difractograma de TiO₂ corresponde con su fase cristalina anatasa mientras que los picos característicos

de BHETA y TiO_2 están presentes en el difractograma del complejo, lo que sugiere que siguen manteniendo un cierto grado de cristalinidad dentro de la estructura del complejo. Sin embargo, la disminución de la intensidad de estos picos en el complejo indica una posible alteración del orden de largo alcance, probablemente debido a la integración del BHETA en un marco metal-orgánico.

Además, se observan ligeros desplazamientos entre los picos del BHETA y el complejo BHETA- TiO_2 (por ejemplo, 16.34° vs. 16.59° , 21.06° vs. 21.22° y 32.93° vs. 33.06°) siendo más evidentes los desplazamientos para el TiO_2 . Estos sutiles desplazamientos podrían significar cambios en la red cristalina debido a interacciones de acomplejamiento entre el BHETA y el TiO_2 .

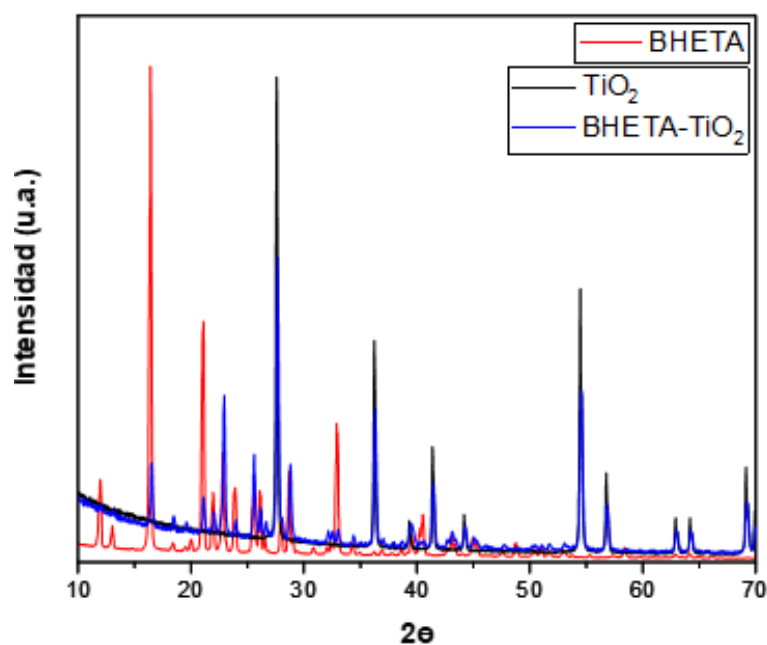


Figura 32. DRX de BHETA, dióxido de titanio y complejo BHETA- TiO_2

El difractograma de rayos X en polvo, (Figura 33) compara el complejo BHETA- SiO_2 con los precursores, BHETA y SiO_2 (gel de sílice). Muestra cómo la señal para el SiO_2 forma un halo amplio y difuso característico de una estructura amorfa, pero para el complejo BHETA- SiO_2 este patrón se ve reducido considerablemente, además, los picos de BHETA se mantienen, pero teniendo un cambio significativo en la intensidad y desplazamiento de algunos picos en comparación con el complejo BHETA- SiO_2 . Esto sugiere que la formación del complejo ha llevado a una interrupción en la estructura cristalina del BHETA al interactuar con los grupos OH superficiales del SiO_2 .

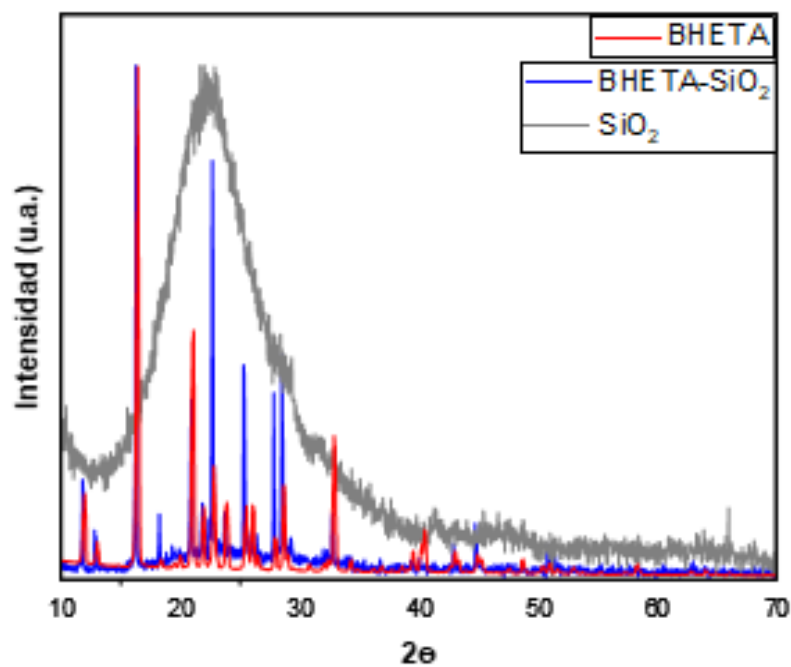


Figura 33. DRX de BHETA, SiO₂ y complejo BHETA-SiO₂

5.3.4 Análisis SEM de los complejos

La Figura 34 muestra la morfología y tamaño de partícula obtenida del complejo BHETA-TiO₂. La imagen SEM muestra una morfología granular irregular del nuevo material, con una distribución de tamaño de partícula heterogénea de 70 a 230 nm.

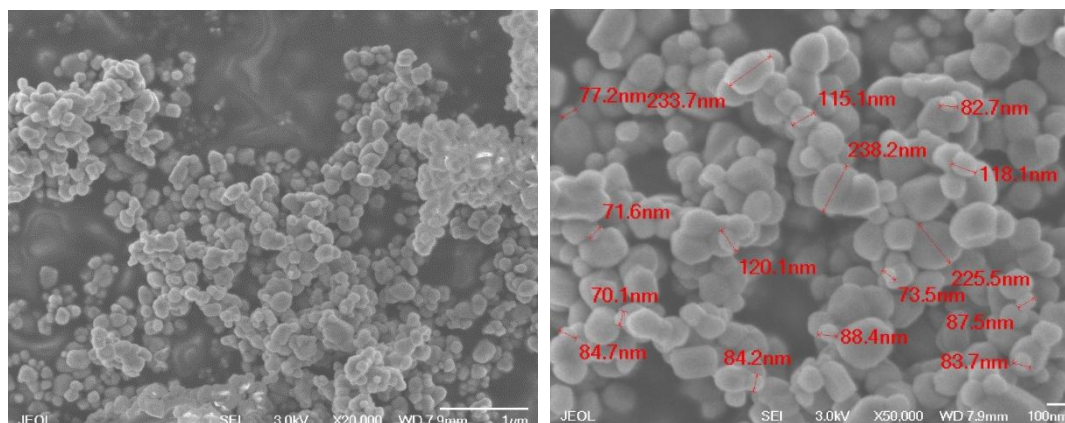


Figura 34. Imágenes SEM del complejo TiO₂

La Figura 35 muestra la morfología y tamaño de partícula obtenida del complejo BHETA-SiO₂. La imagen SEM al igual que la morfología del complejo BHETA-TiO₂ (Figura 35) muestra una morfología granular irregular del nuevo material, con una distribución de tamaño de partícula heterogénea de 70 a 184 nm.

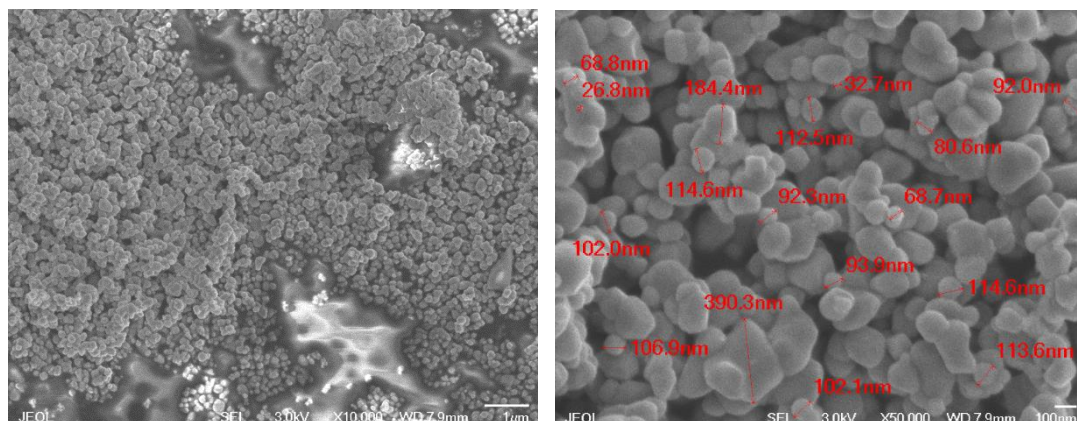


Figura 35. Imágenes SEM complejo BHETA-SiO₂

5.3.5 Análisis termogravimétricos de los complejos

La Figura 36 muestra el análisis TGA de los complejos BHETA-SiO₂ (curva roja) y BHETA-TiO₂ (curva azul) y los compara con relación al termogránma obtenido de BHETA (Figura 25), para los complejos es evidente como la descomposición hasta antes de los 270 °C se presenta de manera más estable en comparación con BHETA cuya temperatura de descomposición inicia en los 200°C, la curva del complejo BHETA-SiO₂ sigue la tendencia de BHETA pero la pérdida de peso a 400°C se retrasa ligeramente indicando la existencia de una interacción entre el SiO₂ y BHETA, para el complejo BHETA-TiO₂ la pérdida de peso total a 400°C es también la menor entre las tres muestras. Esto indica que TiO₂ proporciona la mayor mejora en la estabilidad térmica de BHETA, lo que podría deberse a la fuerte interacción entre BHETA y TiO₂.

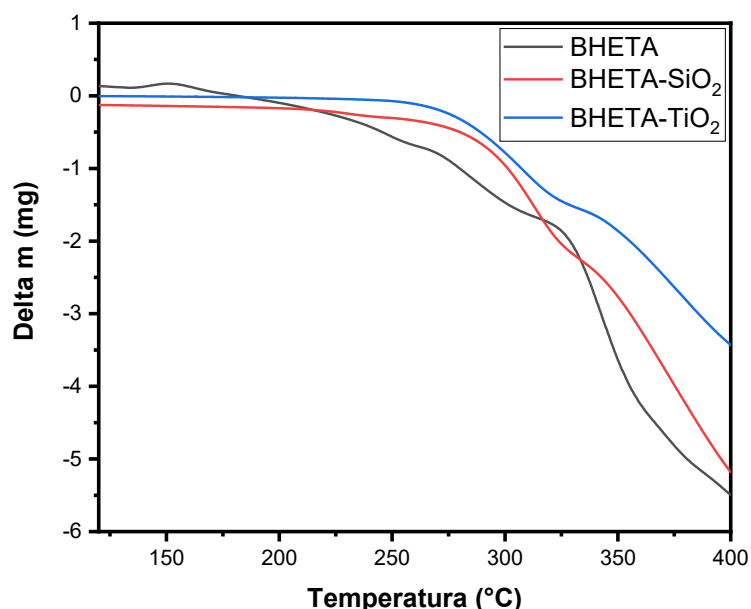


Figura 36. Análisis TGA de BHETA, BHETA-SiO₂ y BHETA-TiO₂

5.4 Eficiencia de mateado

La matriz de pruebas de eficiencia de brillo (Tabla 4) se visualiza en las curvas de eficiencia de mateado (Figura 37). Cabe resaltar que al tratarse de una resina con un 50% de sólidos se opta por usar para el eje x porcentaje de agente mateante basado en sólidos de resina ya que la composición en agua se pierde al momento del sacado y lo que se analiza es la película seca. De los materiales evaluados, el precursor SiO₂ exhibe consistentemente los valores más bajos de brillo en todos los porcentajes en peso. Esto demuestra su mayor eficiencia en reducir el brillo, creando acabados mate. El complejo BHETA-SiO₂, en cambio, mantiene los niveles de brillo más altos, sugiriendo que es el agente mate menos efectivo entre todos.

- La superioridad del precursor SiO₂ en comparación con su complejo BHETA-SiO₂ como agente de matizado podría deberse a varios factores:
- La sílica gel Superclo grado técnico utilizada en su hoja técnica indica un tamaño de partícula de 63-200 μm , cuyo tamaño de partícula puede crear una superficie más rugosa.
- El tamaño de partícula del silica-gel se asemeja más a la longitud de onda de la luz visible 400-700nm favoreciendo el efecto de dispersión de Mie (52) que ocurre cuando el tamaño de las partículas es comparable o mayor

que la longitud de onda de la luz incidente, creando una dispersión más uniforme en todas las direcciones.

- En cuanto al tamaño de partículas del complejo BHETA-SiO₂ de 70-100 nm el efecto de dispersión que actúa es el de Rayleigh (52) que ocurre cuando el tamaño de las partículas es mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente, la dispersión más pronunciada para longitudes de onda más cortas (azul) que para las más largas (rojo), por lo cual no produce patrones de difracción complejos como los de la dispersión de Mie siendo menos efectivos como agente mateante.

El dióxido de titanio (IV) anatasa ReagentPlus 99% de Sigma-Aldrich, con un tamaño de partícula de 10-100 nm, presenta una menor eficiencia de mateado en comparación con otros precursores. Esto se debe a que el principal mecanismo de dispersión es el de Rayleigh, donde las partículas son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz incidente. Sin embargo, su alto índice de refracción de 2.7 potencia su efecto de mateado, compensando parcialmente su baja eficiencia.

Por otro lado, el BHETA, después del proceso de molienda, presenta un tamaño de partícula entre 5-20µm. En este rango, el principal mecanismo de dispersión es el de Mie, donde las partículas tienen un tamaño similar a la longitud de onda de la luz incidente, lo que aumenta su eficiencia de mateado.

En cuanto al complejo BHETA-TiO₂, con un tamaño de partícula de 70-230nm, exhibe un efecto de mateado similar al de su precursor BHETA. No obstante, se debe considerar la contribución del alto índice de refracción del TiO₂ (2.7) y un posible efecto sinérgico entre los índices de refracción de ambos compuestos. Dado que el BHETA se encuentra sobre la superficie del TiO₂ y las partículas tienen un mayor tamaño en conjunto, este efecto sinérgico podría potenciar el efecto de mateado en comparación con el BHETA solo.

Es importante destacar que todos los materiales evaluados alcanzan un valor de brillo igual o inferior a 30 unidades de brillo geométrico (GU) a 60°, lo cual es considerado el valor límite para determinar que una superficie posee un acabado mate (11). Este valor de brillo se logra con solo un 5% en peso de agente matizante basado en los sólidos de la resina. Este hecho resalta el potencial de aplicación de estos materiales como agentes mateantes.

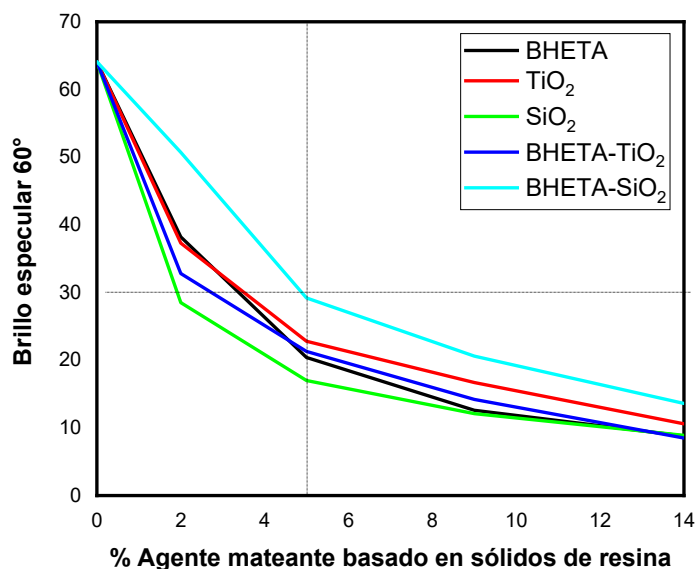


Figura 37. Curvas de eficiencia de mateado percursoros: BHETA, TiO₂ y SiO₂, y complejos: BHETA-SiO₂ y BHETA-TiO₂

5.5 Pruebas de dureza

La Figura 38 visualiza los valores de dureza dispuestos en la Tabla 6. Los complejos BHETA-TiO₂ y BHETA-SiO₂ presentan la menor dureza debido a su tamaño de partícula nanométrico (70-230 nm y 70-100 nm, respectivamente), su morfología granular irregular y su tendencia a la aglomeración, observada en las imágenes SEM (Figura 34 y F 35). El proceso de ultrasonido durante la síntesis también podría introducir áreas de menor densidad en las partículas, contribuyendo a disminuir la dureza.

La mayor efectividad del BHETA como agente de dureza se puede atribuir principalmente a su tamaño de partícula relativamente grande (5-20 micrómetros) y su morfología prismática o en forma de agujas, lo que puede proporcionar un mejor refuerzo y resistencia al rayado en la matriz polimérica. Su naturaleza cristalina y aromática derivada del PET.

En tanto a los óxidos el SiO₂ tamaño debido a su tamaño de partícula más grande, la morfología irregular y el alto módulo de elasticidad del gel de sílice pueden contribuir a su mayor eficiencia como agente de dureza en comparación con el TiO₂.

Tabla 6. Valores obtenidos de Dureza y Adherencia

Muestra ID	Adherencia ASTM-D3359	Dureza ASTM-D3363
Control	3B	B1
B1	3B	4H
B3	4B	5H
B5	5B	6H
B8	5B	6H
T1	3B	2H
T3	3B	3H
T5	4B	3H
T8	4B	4H
BT1	3B	HB
BT3	4B	2H
BT5	5B	2H
BT8	5B	4H
S1	4B	2H
S3	5B	3H
S5	5B	4H
S8	5B	6H
BS1	3B	Hb
BS3	3B	2H
BS5	4B	2H
BS8	4B	4H

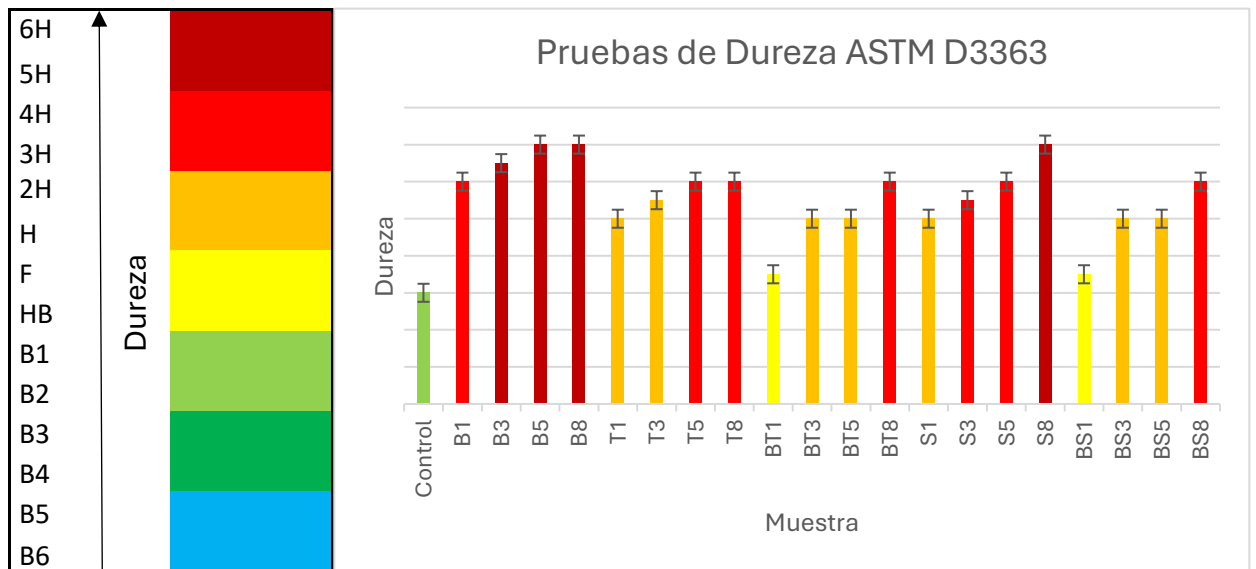


Figura 38. Pruebas de dureza

5.6 Pruebas de adherencia

La Figura 39 muestra gráficamente los valores obtenidos de las pruebas de adherencia tomando en cuenta la matriz de prueba (Tabla 4) y valores presentados en la Tabla 6.

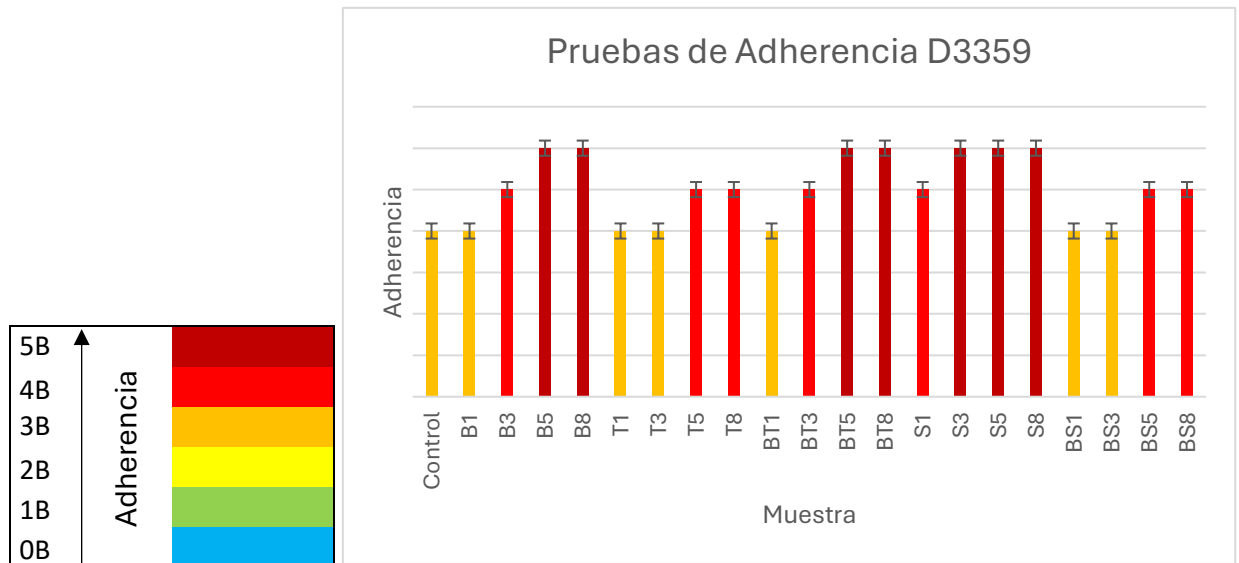


Figura 39. Pruebas de adherencia

Las pruebas de adherencia revelaron diferencias significativas en la eficiencia de los aditivos evaluados. El gel de sílice (SiO_2) exhibió la mayor adherencia al sustrato polimérico, posiblemente debido a su tamaño de partícula relativamente grande (63-200 μm), su morfología irregular y rugosa, y su porosidad inherente. Estas características proporcionan un excelente anclaje mecánico en la matriz polimérica, favoreciendo una transferencia de esfuerzos más eficiente y, por lo tanto, una mejor adhesión interfacial.

El complejo BHETA- TiO_2 mostró un comportamiento de adherencia similar a su precursor BHETA; se le puede atribuir a la eficiencia de adherencia a BHETA debido a su morfología prismática y las interacciones π - π entre los anillos aromáticos del BHETA y los grupos aromáticos presentes en el estireno de la resina pueden contribuir a una mejor adhesión química. Por otro lado, la formación del complejo BHETA- TiO_2 aunque en comparación con BHETA tiene un menor tamaño de partícula aunado a que su morfología que podría no favorecer su adherencia, se le podría atribuir su eficiencia similar a un mayor área

de contacto entre el complejo y la matriz polimérica realzando la interacciones intramoleculares ya mencionadas.

Por otro lado, el dióxido de titanio (TiO_2) y el complejo BHETA- SiO_2 exhibieron los niveles más bajos de adherencia. En el caso del TiO_2 , su tamaño de partícula nanométrico (10-100 nm) y la alta relación superficie-volumen pueden dificultar la adhesión efectiva a la matriz polimérica. Además, la tendencia de las nanopartículas a aglomerarse puede debilitar la adhesión interfacial. De manera similar, el complejo BHETA- SiO_2 , con un tamaño de partícula de 70-100 nm, podría enfrentar desafíos relacionados a su tamaño de partícula.

Sin embargo, es importante destacar que todos los aditivos evaluados mejoraron la adherencia al sustrato en comparación con la resina polimérica sin aditivos. Esto sugiere que, a pesar de las diferencias en su tamaño de partícula, todos los materiales contribuyen de alguna manera a la adhesión, ya sea mediante interacciones químicas, anclaje mecánico o efectos sinérgicos.

CÁPITULO VI

6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

Los resultados de la caracterización confirman la síntesis exitosa de BHETA. La aminólisis de PET con etanolamina, catalizada por estearato de zinc, mostró resultados de degradación notables, entre 84-88%, proporcionando información clave sobre el mecanismo de reacción, con la interacción entre el catalizador y el agente nucleófilo. Aunque los diseños factoriales fraccionados son valiosos para la investigación inicial, es importante reconocer que podrían no captar interacciones complejas de orden superior. Dado que el análisis sugiere que la temperatura no fue un factor importante en las condiciones estudiadas, un diseño factorial 2^4 completo sería el siguiente paso.

La adición de ultrasonido y ácido sulfúrico facilitó la formación de enlaces de hidrógeno entre BHETA y TiO_2 . Esto es apoyado por la caracterización de los complejos, en los espectros FTIR (Figura 27 y 28), en los difractogramas (Figura 32 y 33) y análisis termogravimétricos (Figura 36). Todos estos estudios confirman las interacciones de formación de puentes de hidrógeno entre los hidrógenos de BHETA y los oxígenos de los óxidos.

El agente mateante más eficiente es el gel de sílice destaca el por qué la sílice es un agente mateante más utilizado dentro de la industria de recubrimientos, seguido de BHETA el cuál sería un agente mateante prometedor y finalmente cabe destacar que el tamaño de partícula de los complejos obtenidos en escala nanométrica es el principal motivo de su bajo rendimiento de brillo aunado a esto la proporción un método alternativo de síntesis que deje el tamaño de partícula en escala micrométrica ya que las burbujas de cavitación ultrasónicas poseen la suficiente energía para reducir el tamaño de las partículas considerablemente.

En general, los resultados obtenidos en las pruebas de dureza y adherencia destacan la importancia de considerar factores como el tamaño de partícula, la morfología y las interacciones químicas al seleccionar aditivos para mejorar la adhesión interfacial en sistemas poliméricos siendo BHETA el que aporta más dureza de las películas y el gel de sílice que mejor adherencia.

6.1 Investigaciones futuras

La investigación futura debería centrarse en escalar la síntesis de los aditivos obtenidos a partir de materiales como BHETA, TiO_2 y SiO_2 a la escala micrométrica para maximizar su eficiencia de mateado por el recubrimiento de BHETA. Sin embargo, su obtención a escala nanométrica presenta un potencial prometedor para proporcionar características favorables adicionales a los recubrimientos y polímeros, más allá de sus efectos de mateado y dureza. A continuación, se proponen algunas líneas de investigación futura:

- **Difracción de radiación UV:** Debido al tamaño de partícula nanométrico y submicrométrico de estos aditivos, podrían actuar como agentes de difracción efectivos para la radiación ultravioleta (UV). Esto podría conferir propiedades de protección UV a los recubrimientos y polímeros, ampliando su aplicabilidad en áreas como la industria automotriz, la construcción y la protección de materiales sensibles a la luz.
- **Disminución del efecto fotocatalítico del TiO_2 :** El TiO_2 , aunque utilizado como agente mateante, también puede presentar actividad fotocatalítica indeseable que conduce a la degradación de la matriz polimérica en la que se encuentra. Los complejos BHETA- TiO_2 podrían investigarse para evaluar si la presencia de BHETA en la superficie del TiO_2 puede inhibir o disminuir su actividad fotocatalítica, preservando así la integridad del recubrimiento o polímero a largo plazo.
- **Propiedades antimicrobianas:** Tanto el BHETA como el TiO_2 y el SiO_2 han demostrado tener propiedades antimicrobianas en ciertas condiciones. Se podría explorar la incorporación de estos aditivos en recubrimientos y polímeros para conferirles propiedades antimicrobianas, lo cual sería beneficioso en aplicaciones médicas, alimentarias y de empaque.
- **Efecto barrera:** Los aditivos nanométricos y submicrométricos podrían actuar como refuerzos y agentes de obturación, mejorando las propiedades de barrera de los recubrimientos y polímeros frente a gases, vapor de agua y otros compuestos. Esto ampliaría su uso en aplicaciones de envasado y protección de materiales sensibles.
- **Propiedades ópticas avanzadas:** Además del mateado, los aditivos podrían investigarse para modular otras propiedades ópticas, como la reflexión, la transmisión y la absorción de luz en rangos específicos del espectro electromagnético. Esto podría conducir a recubrimientos y polímeros con propiedades ópticas a medida para aplicaciones en dispositivos electrónicos, paneles solares y revestimientos arquitectónicos inteligentes.

REFERENCIAS

1. PIR (2019). Panorama de los Recursos Globales 2019: Recursos naturales para el futuro que queremos. Nairobi, Kenya: Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.
2. Organización de las Naciones Unidas, Departamento de Asuntos Económicos y Sociales, División de Población (2019). Perspectivas de la Población Mundial 2019: Aspectos Destacados (ST/ESA/SER.A/423).
3. Zhang, Y., Wu, P., Xu, R., Wang, X., Lei, L., Schartup, A. T., ... & Zeng, E. Y. (2023). Plastic waste discharge to the global ocean is constrained by seawater observations. *Nature Communications*, 14(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37108-5>.
4. Asociación Nacional de Industrias del Plástico (ANIPAC). (2023, enero). Tercer Informe del Acuerdo Nacional para la Nueva Economía del Plástico en México. <https://anipac.org.mx/> (Recuperado el 4 de abril de 2024).
5. Bach, C., Dauchy, X., Chagnon, M. C., & Etienne, S. (2012). Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water Research*, 46(3), 571–583. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2011.11.062>.
6. Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). (2023, 14 de noviembre). ¿Qué es la economía circular? <https://www.epa.gov/circulareconomy/what-circular-economy> (Recuperado el 4 de abril de 2024).
7. Singh, A. K., Chugh, K., & Mhaske, S. T. (2023). Improvement in BHETA yield by aminolysis and its application in hot melt adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 103610. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2023.103610>.
8. More, A. P., Kute, R. A., & Mhaske, S. T. (2014). Chemical conversion of PET waste using ethanolamine to bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide

- (BHETA) through aminolysis and a novel plasticizer for PVC. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 23(1), 59–67. <https://doi.org/10.1007/s13726-013-0200-0>.
9. Sun, H. Y., Yin, T., Zhao, J. B., Zhang, Z. Y., & Yang, W. T. (2013). Synthesis and characterization of biodegradable polyesteramides constructed mainly by alternating diesterdiamide units from N,N'-bis(2-hydroxyethyl)-adipamide and diacids. *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*, 31(3), 452–461. <https://doi.org/10.1007/s10118-013-1233-8>.
 10. Pastore, G., Giacomantonio, R., Lupidi, G., Stella, F., Risoluti, R., Papa, E., Ballini, R., Sarasini, F., Tirillò, J., Marcantoni, E., & Gabrielli, S. (2023). Novel terephthalamide diol monomers synthesis from PET waste to Poly(Urethane acrylates). *Frontiers in Chemistry*, 11(July), 1–11. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1234763>.
 11. Yong, Q., Xu, D., Liu, Q., Xiao, Y., & Wei, D. (2022). Advances in polymer-based matte coatings: A review. *Polymers for Advanced Technologies*, 33(1), 5–19. <https://doi.org/10.1002/pat.5508>.
 12. ALPA Powder Technology. Rendimiento del dióxido de titanio y su función y aplicación en recubrimientos (2021). <https://www.alpapowder.com/es/113857/#:~:text=El%20%C3%A%20ndice%20de%20refracci%C3%B3n%20del%20di%C3%B3xido%20de%20titanio%20rutilo%20es%20%2C76%20y%20el%20%C3%A%20ndice%20de%20refracci%C3%B3n%20del%20di%C3%B3xido%20de%20titanio%20anatasa%20es%20%2C55> (Recuperado el 4 de abril de 2024).
 13. R. Adams, C. (2002). HIGH TEMPERATURE STABILITY OF SILICA-BASE GELS. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(2), 313–318. <https://doi.org/10.1021/j100796a024>.
 14. Geyer, R. (2020). Production, use, and fate of synthetic polymers. In *Plastic Waste and Recycling*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817880-5.00002-5>.

15. OECD. Global Plastics Outlook: Plastic waste by region and end-of-life fate (Edition 2022). OECD Environment Statistics (database). 2023. <https://doi.org/10.1787/fabfd0cd-en>.
16. Tenhunen-Lunkka, A., Rommens, T., Vanderreydt, I., & Mortensen, L. (2023). Greenhouse Gas Emission Reduction Potential of European Union's Circularity Related Targets for Plastics. In Circular Economy and Sustainability (Vol. 3, Issue 1). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s43615-022-00192-8>.
17. Hopewell J, Dvorak R, Kosior E. Plastics recycling: challenges and opportunities. Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci. 2009 Jul 27;364(1526):2115-26. doi: 10.1098/rstb.2008.0311. PMID: 19528059; PMCID: PMC2873020.
18. Clift, R., Doig, A., & Finnveden, G. (2000). The application of Life Cycle Assessment to Integrated Solid Waste Management. Part 1 - Methodology. Process Safety and Environmental Protection, 78(4), 279–287. <https://doi.org/10.1205/095758200530790>.
19. Balbuena, J., Segura, H., Rojas, G., & Sosa, J. (2023). Solid Waste Characterization for Identifying Recyclable Materials at Peruvian Military Headquarters. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 1216(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1216/1/012016>
20. Vermeulen I, Van Caneghem J, Block C, Baeyens J, Vandecasteele C. Automotive shredder residue (ASR): reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation. J Hazard Mater. 2011 Jun 15;190(1-3):8-27. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.088. Epub 2011 Mar 6. PMID: 21440364.
21. Muringayil Joseph, T., Azat, S., Ahmadi, Z., Moini Jazani, O., Esmaeili, A., Kianfar, E., Haponiuk, J., & Thomas, S. (2024). Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 9, 100673. <https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2024.100673>.
22. R. Kumar, Tertiary and quaternary recycling of thermoplastics by additive manufacturing approach for thermal sustainability, Mater. Today Proc. 37 (2020) 2382e2386, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.183>.

23. Ignatyev, I. A., Thielemans, W., & Vander Beke, B. (2014). Recycling of polymers: A review. *ChemSusChem*, 7(6), 1579–1593. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>.
24. Merrington, A. (2011). Recycling of Plastics. En: *Applied Plastics Engineering Handbook* (pp. 177-192). <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10011-X>
25. Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J (2009) Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. *Waste Manag* 29:2625–2643. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>.
26. M.W. Ho, Waste Plastics into Fuel Oil? *Science in Society* (2015). [https://www.i-sis.org.uk/Waste Plastics into Fuel Oil.php](https://www.i-sis.org.uk/Waste%20Plastics%20into%20Fuel%20Oil.php). (Recuperado el 17 de Mayo del 2023).
27. S.M. FakhrHoseini, M. Dastanian, Predicting Pyrolysis Products of PE, PP, and PET Using NRTL Activity Coefficient Model, *J. Chem. 2013* (2013) 1–5, <https://doi.org/10.1155/2013/487676>.
28. Kao, C.-Y., Cheng, W.-H. and Wan, B.-Z. (1998), Investigation of alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. *J. Appl. Polym. Sci.*, 70: 1939-1945. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)10974628\(19981205\)70:10<1939::AID-APP8>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)10974628(19981205)70:10<1939::AID-APP8>3.0.CO;2-G)
29. Paszun, D., & Szychaj, T. (1997). Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4), 1373–1383. <https://doi.org/10.1021/ie960563c>.
30. Fletcher, T. E. (2002). A simple model to describe relationships between gloss behaviour, matting agent concentration and the rheology of matted paints and coatings. *Progress in Organic Coatings*, 44(1), 25–36. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00206-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00206-5).
31. Maskerv, S. E. (1973). Development and applications for matting agents. *Pigment & Resin Technology*, 2(4), 11–19. <https://doi.org/10.1108/eb040916>.
32. Jiao, C., Sun, L., Shao, Q., Song, J., Hu, Q., Naik, N., & Guo, Z. (2021). Advances in Waterborne Acrylic Resins: Synthesis Principle, Modification Strategies, and Their Applications. *ACS Omega*, 6(4), 2443–2449. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05593>

33. Odian, G. (2004). Emulsion Polymerization. In Principles of Polymerization, G. Odian (Ed.), 350-369. <https://doi.org/10.1002/047147875X.ch4>.
34. Yao, H., Li, L., Li, W., Qi, D., Fu, W., & Wang, N. (2022). Application of nanomaterials in waterborne coatings: A review. *Resources Chemicals and Materials*, 1(2), 184–200. <https://doi.org/10.1016/J.RECM.2022.06.004>.
35. Li J, Ma Y, Yang J, Li Y, dai Y, Yang J. Facile Fabrication of Nanoclay Reinforced Waterborne Organic Coatings for Corrosion Protection. *Polymers and Polymer Composites*. 2017;25(8):603-610. <https://doi.org/10.1177/096739111702500>.
36. Anucha, C. B., Altin, I., Bacaksiz, E., & Stathopoulos, V. N. (2022). Titanium dioxide (TiO₂)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: In the light of modification strategies. *Chemical Engineering Journal Advances*, 10, 100262. <https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2022.100262>.
37. Ghamarpoor, R., Fallah, A., & Jamshidi, M. (2023). Investigating the use of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on the amount of protection against UV irradiation. *Scientific Reports*, 13(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-37057-5>.
38. Ghamarpoor, R., Fallah, A., & Jamshidi, M. (2023). Investigating the use of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on the amount of protection against UV irradiation. *Scientific Reports*, 13(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-37057-5>.
39. Edward, D., Palik. Handbook of Optical Constants of Solids. (1985).
40. Afsharpour, M., Rad, F. T., & Malekian, H. (2011). New cellulosic titanium dioxide nanocomposite as a protective coating for preserving paper-art-works. *Journal of Cultural Heritage*, 12(4), 380–383. <https://doi.org/10.1016/J.CULHER.2011.03.001>.
41. Royall CP, Donald AM. Structure of silica in matt water-based lacquer. *Phys Rev E*. 2002;66(2):021406.
42. Dalhat, M. A., & Adesina, A. Y. (2020). Utilization of micronized recycled polyethylene waste to improve the hydrophobicity of asphalt surfaces. *Construction and Building Materials*, 240, 117966. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117966>.

43. Gan, L., Xiao, Z., Pan, H., Xu, W., Wang, Y., & Wang, X. (2021). Efficiently production of micron-sized polyethylene terephthalate (PET) powder from waste polyester fibre by physicochemical method. *Advanced Powder Technology*, 32(2), 630–636. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.01.010>
44. Zhang, Y., Tian, F., Wu, Z., Li, X., Liu, X., & He, Y. (2022). Chemical conversion of waste PET to valued-added bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide through aminolysis. *Materials Today Communications*, 32, 104045. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.104045>.
45. Xu, Q., Ji, T., Tian, Q., Su, Y., Niu, L., Li, X., & Zhang, Z. (2018). Structural Adjustment of In-Situ Surface-Modified Silica Matting Agent and Its Effect on Coating Performance. *Nano*, 13(12), 1–9. <https://doi.org/10.1142/S1793292018501370>
46. Zhang, K., Wang, M., Wu, M., Wu, Q., Liu, J., Yang, J., & Zhang, J. (2019). One-Step Production of Amine-Functionalized Hollow Mesoporous Silica Microspheres via Phase Separation-Induced Cavity in Miniemulsion System for Opaque and Matting Coating. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(2), 723–731. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04642>.
47. American Society for Testing and Materials (ASTM). (2020). Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test (Designation D3363). <https://www.astm.org/d3363-22.html>.
48. American Society for Testing and Materials (ASTM). (2020). Standard Test Method for Adhesion of Adhesive Tapes to Peelable Sheets (Designation D3359). <https://www.astm.org/d3359-23.html>.
49. More, A. P., Kute, R. A., & Mhaske, S. T. (2014). Chemical conversion of PET waste using ethanolamine to bis(2-hydroxyethyl) terephthalamide (BHETA) through aminolysis and a novel plasticizer for PVC. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 23(1), 59–67. <https://doi.org/10.1007/s13726-013-0200-0>.
50. Beranek, R. (2011). (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials. *Advances in Physical Chemistry*, 2011(Iv), 80–83. <https://doi.org/10.1155/2011/786759>
51. L. Warring, S., A. Beattie, D., & James McQuillan, A. (2016). Surficial Siloxane-to-Silanol Interconversion during Room-Temperature Hydration/Dehydration of Amorphous Silica Films Observed by ATR-IR

and TIR-Raman Spectroscopy. *Langmuir*, 32(6), 1568–1576.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04506>.

52. Lockwood, D.J. (2016). Rayleigh and Mie Scattering. In: Luo, M.R. (eds) *Encyclopedia of Color Science and Technology*. Springer, New York, NY.
https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8071-7_218.