

DEPOLIMERIZACIÓN DE BOTELLAS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET) POST – CONSUMO MEDIANTE GLICÓLISIS. I. EFECTO DEL CATALIZADOR Y DEL TIPO DE GLICOL

Juan Roberto Herrera Reséndiz¹, Anayansi Estrada Monje^{2*}

1) AP Resinas, S.A. de C. V. Calle norte 4 No. 3 nuevo Parque industrial, C.P. 76809, San Juan del Río, Qro.

2) CIATEC, AC. Omega 201 Fracc. Industrial Delta, C.P. 37545, León, Gto. Correo electrónico: aestrada@ciatec.mx

Recibido: Marzo 2012; Aceptado: Mayo 2012

RESUMEN

El poli(tereftalato de etileno) (PET) es un importante material polimérico ampliamente utilizado en la producción de envases para agua y bebidas embotelladas, sin embargo, hay solo unas cuantas aplicaciones para el PET reciclado de baja pureza. El objetivo de este trabajo es investigar el proceso de depolimerización de PET post-consumo para producir principalmente bis-2-hidroxietiltereftalato, BHET, mediante una glicólisis catalizada, llevada a cabo con un exceso de glicol y en presencia de diferentes catalizadores como los acetatos de zinc y sodio. Las reacciones de depolimerización se realizaron utilizando diferentes glicoles como son propilenglicol, dietilenglicol y etilenglicol.

El BHET obtenido fue separado por destilación y recristalizado hasta que se obtuvo un producto puro y cristalino. El producto obtenido se caracterizó mediante FTIR, GC-masas, TGA y DSC.

Palabras claves: PET, depolimerización, BHET, glicólisis.

ABSTRACT

Poly(ethyleneterephthalate), PET, is an important material which is used largely in the production of soft drinks and mineral water bottles. There are few applications for less purified grades of recycled PET. The aim of the current work is to investigate the depolymerization of PET waste to produce mainly bis(hydroxyethyl) terephthalate, BHET, by a catalyzed glycolysis carried out using excess of ethylene glycol in the presence of different catalysts as zinc and magnesium acetates. The glycolysis reactions have been made with different glycols, namely propylene glycol, diethylene glycol and ethylene glycol.

The BHET obtained was separated by distillation and re-crystallized until a quite pure crystalline form was obtained. The product was analyzed by FTIR and GC-mass spectra and by TGA and DSC thermal analysis.

Key words: PET, depolymerization, BHET, glycolysis.

INTRODUCCIÓN

El poli(tereftalato de etileno) (PET) es un termoplástico ampliamente utilizado en muchas aplicaciones debido a su transparencia y alta resistencia; con el incremento en el consumo de materiales poliméricos para bebidas embotelladas, se ha incrementado también el interés por la reutilización efectiva de los desechos de PET con el objetivo de preservar el medio ambiente y las fuentes de abastecimiento de los materias primas para la producción de polímeros sintéticos. Los desechos de PET pueden convertirse en artículos moldeados o extrudidos, después de un proceso de molido, aunque los productos obtenidos de esta manera tienen propiedades de desempeño inferiores a aquellas que presentan los materiales vírgenes. Puesto que el PET no se descompone fácilmente

en la naturaleza, puede ser depolimerizado químicamente para obtener materia prima de partida como los monómeros; éstos monómeros pueden ser utilizados para sintetizar nuevos polímeros con buenas propiedades para aplicaciones diversas [1–2]. Hasta el momento se han investigado diferentes procesos de depolimerización química del PET, dependiendo del uso final de los productos obtenidos. Todos los procesos probados tienen tanto ventajas como desventajas. El proceso de descomposición hidrolítica del PET bajo condiciones ácidas o básicas [3–9] produce ácido tereftálico, con problemas de contaminación y corrosión [9] así como la reacción de alcohólisis con metanol líquido o gaseoso para dar dimetil tereftalato (DMT) [10]. La glicólisis involucra la inserción de un diol en la cadena del PET para producir bis-2-hidroxietilterefタルato (BHET) como uno de los productos principales de la reacción. El BHET puede ser fácilmente utilizado en la producción de PET virgen, sin embargo, algunos autores consideran que el BHET y sus oligómeros son difíciles de purificar mediante métodos convencionales. En los últimos años se ha estudiado la glicólisis del PET post-consumo obtenido de botellas de agua purificada [10–16], entre los trabajos más destacados sobre depolimerización de PET está el trabajo de *Goje et al.* [17] quienes hicieron una reacción de depolimerización mediante glicólisis con polvo de PET post-consumo, concluyeron que conforme el tamaño de partícula del PET disminuye, la conversión de la reacción se incrementa. Otras investigaciones de *Goje et al.* [18] establecieron que el incremento en la temperatura y el tiempo de reacción pueden ayudar a incrementar la depolimerización del PET. *Ruvolo et al.* [19] establecieron que una variación en la absorción de agua de 0 a 0,8% en las hojuelas de PET puede modificar la T_f y la T_c de las hojuelas de PET antes de la reacción de depolimerización; concluyeron que una pequeña cantidad de agua ayuda a incrementar la pérdida de peso del PET a través de la degradación hidrolítica. Estos investigadores también estudiaron el efecto del incremento en la absorción de agua de las hojuelas de PET para incrementar la reactividad y determinaron la energía de activación para la formación y crecimiento de grietas y poros en la superficie del polímero; consideraron un sistema de reacción heterogéneo encontrando altas energías de activación [20].

El objetivo del presente trabajo es obtener el máximo rendimiento de BHET mediante glicólisis catalizada de PET post-consumo (obtenido de diferentes fuentes) y establecer una metodología fácil para la purificación del BHET obtenido; corroborando al mismo tiempo que la presencia de pequeñas cantidades de agua mejora la reacción de depolimerización debido al incremento en la reactividad del PET en las reacciones de hidrólisis.

La reacción de depolimerización mediante glicólisis catalizada se llevó a cabo a la temperatura de ebullición del glicol (197°C) en presencia de acetatos metálicos como catalizadores y un exceso de glicol; se estudió la misma reacción en ausencia de catalizadores.

La depolimerización de PET post-consumo de diferentes colores se llevó a cabo en presencia de catalizador y se obtuvieron rendimientos de BHET muy similares, estos resultados sugieren que el pigmento no tuvo influencia sobre la reacción de depolimerización. También se llevaron a cabo experimentos con glicoles de diferente estructura. El rendimiento de BHET utilizando propilenglicol y etilenglicol fue muy diferente, 7 y 82%, respectivamente y con el dietilénglicol no hubo reacción. Por lo tanto, se concluyó que la reactividad depende de la estructura del glicol tanto como de la concentración del mismo.

SECCION EXPERIMENTAL

Todos los reactivos se adquirieron de *Aldrich* a menos que se especifique lo contrario y fueron utilizados como se recibieron. El PET post-consumo se colectó de diferentes fuentes, principalmente de botellas de agua purificada.

Glicólisis de PET post-consumo. Una cantidad conocida de PET post-consumo se mezcló con un el glicol seleccionado y el catalizador. La mezcla de reacción se calentó a 197–200°C en un matraz de fondo redondo con tres bocas de 250 mL, durante 10 horas para las reacciones no catalizadas y por 2,5 horas para las catalizadas con acetatos metálicos; posteriormente se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Los glicoles utilizado en éste estudio fueron etilenglicol (EG), dietilenglicol (DG) y propilenglicol (PG).

Para separar el BHET de la mezcla de reacción, el producto de la reacción de glicólisis fue destilado para concentrar el BHET y remover el exceso de glicol. El concentrado se recristalizó en agua y posteriormente el agua se evaporó al vacío. Los catalizadores utilizados fueron acetatos de cinc y sodio.

El producto seco de las reacciones catalizadas y no catalizadas fue caracterizado mediante FT-IR, utilizando un espectrofotómetro *Perkin Elmer*, un calorímetro diferencial de barrido, DSC, de *Perkin Elmer* y un espectrofotómetro de gases-masas, GC-masas, así como un analizador termogravimétrico, TGA.

Determinación de glicol libre. Una cantidad conocida de muestra se extrajo con agua y se filtró. El filtrado acuoso contiene el glicol libre y algunos oligómeros solubles en agua, este

apartado acuoso fue concentrado mediante calor. El glicol consumido en la reacción de glicólisis puede ser determinado como la diferencia entre el contenido de glicol libre en la muestra de PET incluyendo el glicol adicionado antes y después de la reacción de glicólisis del PET post-consumo.

RESULTADOS Y DISCUSION

La reacción de glicólisis puede describirse como el proceso de depolimerización mediante *trans*-esterificación entre el grupo éster del PET y un diol, generalmente etilenglicol, en exceso, para obtener el BHET, de acuerdo a la siguiente reacción:



La reacción de glicólisis (Figura 1) prosiguió a 197°C hasta el tiempo establecido para las reacciones catalizadas (2,5 horas) y sin catalizador. Se requirió de un tiempo de 10 horas para alcanzar un rendimiento de hasta un 75% de BHET en la reacción sin catalizador. En la Tabla 1 se muestran los rendimientos de las diferentes reacciones de glicólisis que se llevaron a cabo, así como las condiciones de reacción.

Tabla 1. Rendimiento de BHET obtenido en las diferentes reacciones de glicólisis.

Glicol	Porcentaje glicol consumido	Rendimiento de BHET %	Tiempo h
EG	7,8	75	10
EG + acetato de sodio	7,9	79	2,5
EG + acetato de cinc	8,1	82	2,5
PG	6,2	70	10
PG + acetato de sodio	6,4	79	2,5
PG + acetato de cinc	6,5	80	2,5
DEG	—	—	10
DEG + acetato de sodio	—	—	2,5
DEG + acetato de cinc	—	—	2,5

Como se puede observar en la Tabla 1, el rendimiento de BHET obtenido con EG es mejor que el obtenido con PG y el catalizador que mejor funcionó fue el acetato de cinc. López-Fonséca *et al.* encontraron resultados similares [21]. Este grupo de investigación comparó reacciones de depolimerización de PET con y sin catalizadores, alcanzaron un 70% de conversión en 8 horas sin catalizador y casi un 70% de rendimiento en una hora de reacción utilizando acetato de cinc como

catalizador. No se muestran los resultados obtenidos con DEG porque no se encontró evidencia de que la reacción progresara o se obtuvieron rendimientos demasiado bajos.

Estas observaciones evidencian claramente el papel catalítico del acetato de cinc en la promoción de la depolimerización glicolítica del PET en un periodo de tiempo razonable.

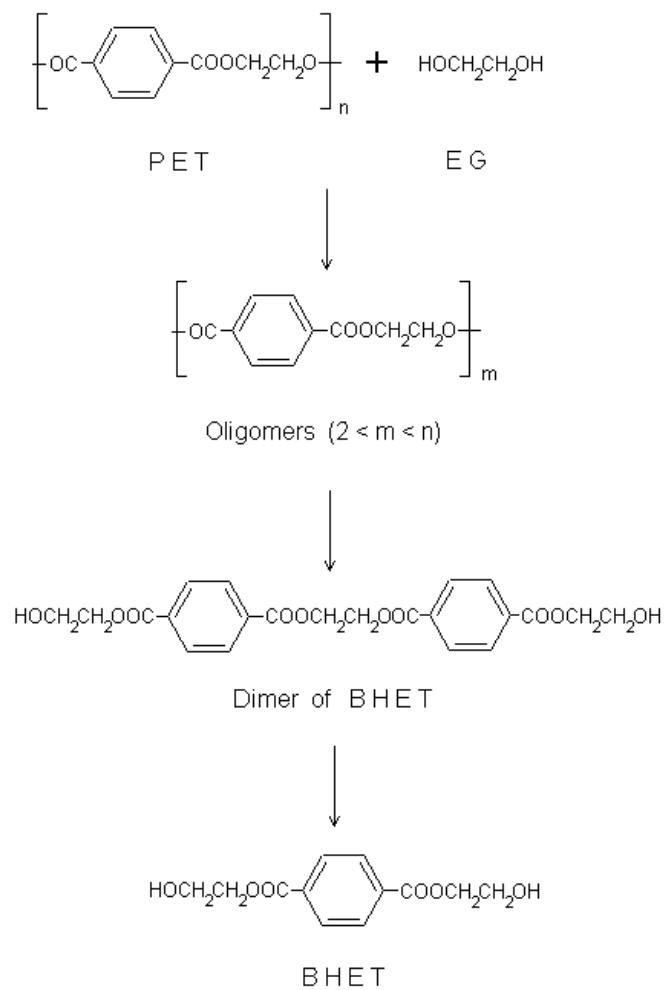


Figura 1. Reacción de glicólisis del PET post-consumo.

Para separar el BHET completamente de la mezcla de reacción, el contenido de cada muestra del reactor fue enfriada a temperatura ambiente y extraída tres veces con agua hirviendo. El agua disuelve el EG remanente, el catalizador y el BHET, por lo que la mezcla se agitó vigorosamente y se filtró. El filtrado concentrado se guardó en un refrigerador a 4°C durante 5 horas para que se formaran unas hojuelas blancas cristalinas, correspondientes al BHET. Los cristales de BHET

fueron filtrados y secados en una estufa a 60°C. La muestra final se caracterizó mediante FTIR(Figura 2) y cromatografía de gases acoplada a masas (véase las Figuras 3 y 4).

Se obtuvo el BHET con una pureza del 99% utilizando agua hirviendo en el proceso de purificación. Se encontró que el producto de la reacción de glicólisis fue principalmente BHET y que fue efectivamente separado de sus dímeros en forma de cristales altamente puros, estos resultados concuerdan con los resultados encontrados por *Ghaemy y Mossadegh* [22].

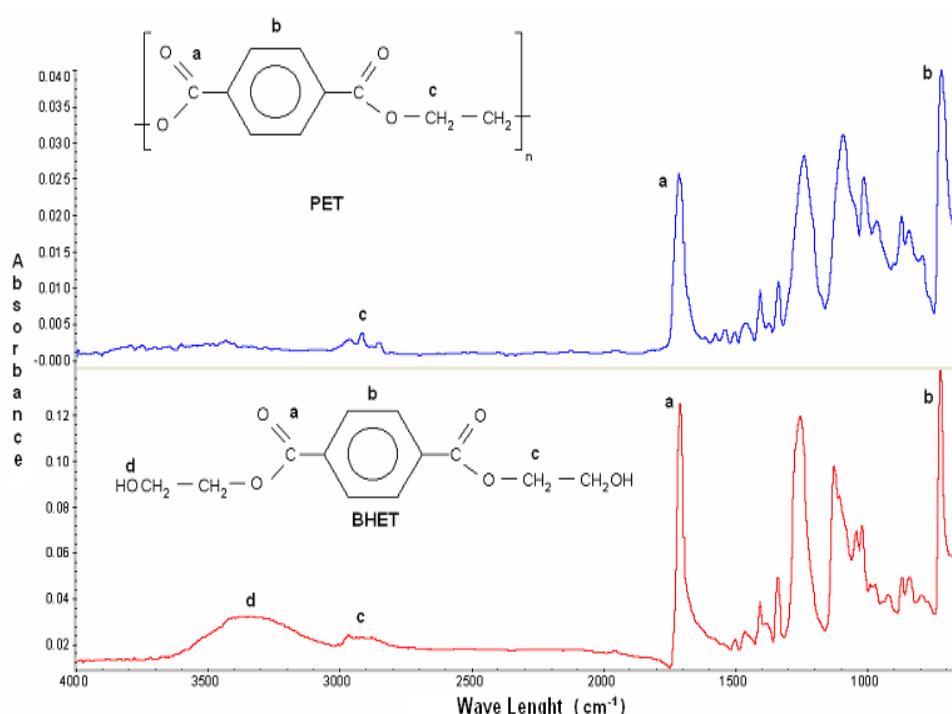


Figura 2. Espectros de FTIR del PET y del BHET.

En la Figura 2 se muestra una comparación entre los espectros de FTIR del PET (antes de la reacción de depolimerización) y el BHET (obtenido de la reacción de depolimerización mediante glicólisis catalizada). El producto purificado de la reacción claramente muestra una banda de absorción en 3.460 cm⁻¹, este pico corresponde al grupo OH del BHET. La diferencia entre ambos espectros se encuentra en la formación del grupo OH presente en el BHET, como lo muestran las estructuras de ambos compuestos.

La Figura 3 muestra la cromatografía del producto de la reacción de glicólisis con EG, para esta reacción no se utilizó catalizador. La Figura 4 muestra la cromatografía de gases de la reacción de glicólisis del PET post-consumo catalizada con acetato de cinc.

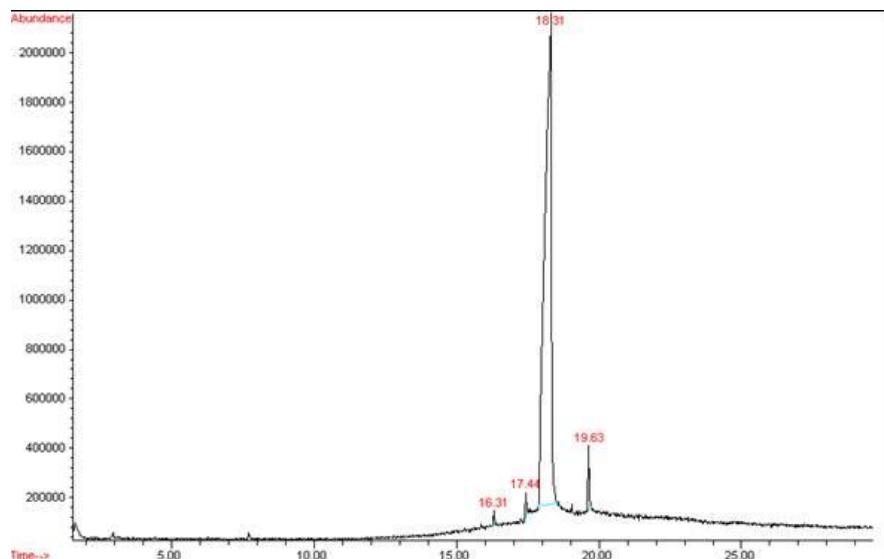


Figura 3. Cromatografía de gases del BHET obtenido de la reacción con EG sin catalizador.

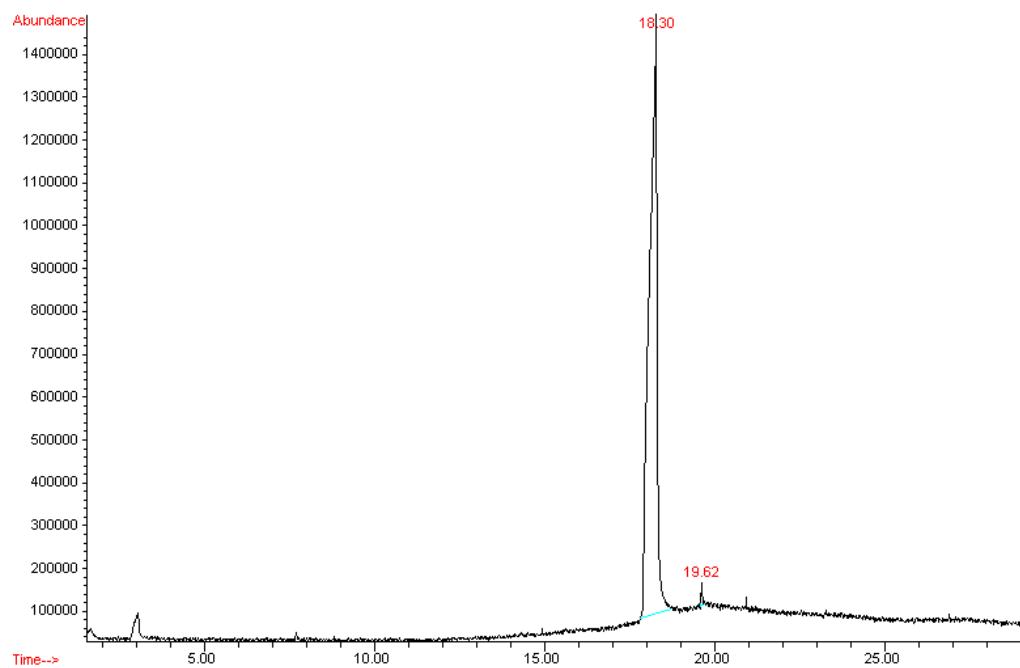


Figura 4. Cromatografía del BHET obtenido de la reacción de glicólisis con EG catalizada con acetato de cinc.

A partir de los resultados de la caracterización, se puede observar que la reacción de depolimerización del PET post-consumo con EG y catalizada con acetato de cinc permite obtener la misma conversión y pureza de BHET que la reacción sin catalizador pero en mucho menos tiempo

de reacción.

La Figura 5 muestra el termograma de DSC del PET antes de la reacción de depolimerización, se puede observar una transición térmica, a los 72°C que corresponde a la T_g del polímero. Puede observarse una exoterma a 147°C correspondiente a la cristalización en frío de la muestra. A más altas temperaturas, 240°C un pico endotérmico se puede observar, este pico corresponde al proceso de fusión del polímero. Los resultados anteriores concuerdan muy bien con lo reportado en la literatura para una muestra de PET con bajo contenido de cristalinidad [16].

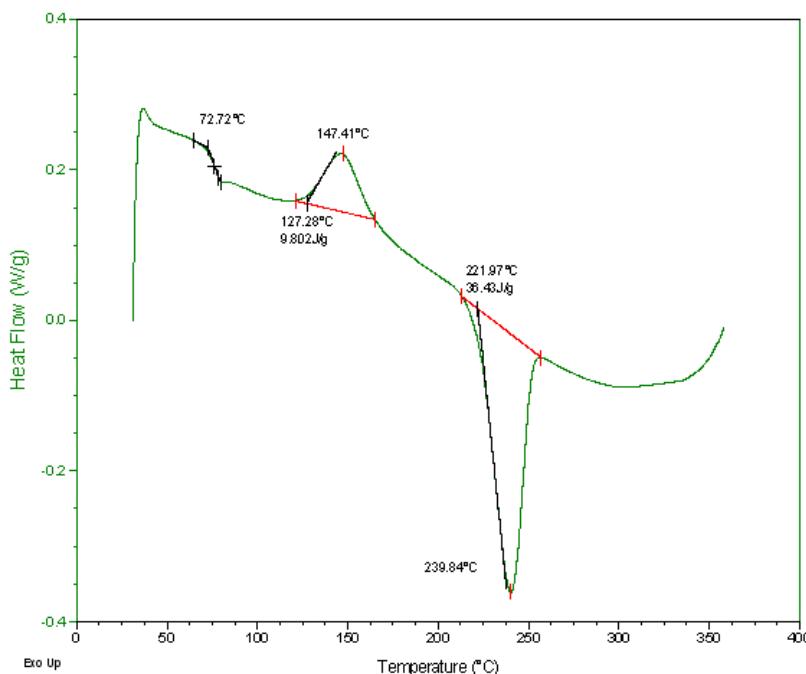


Figura 5. Termograma de DSC de una muestra de PET antes de la reacción de depolimerización.

La Figura 6 es el termograma de DSC del BHET utilizando agua fría en el proceso de purificación. En el DSC se pueden observar dos transiciones térmicas, una endoterma alrededor de los 105°C (a) que puede asociarse a la temperatura de fusión del BHET y otro pico endotérmico centrado alrededor de los 168°C (b), que corresponde la temperatura de fusión del dímero de BHET. Estos resultados están de acuerdo a lo reportado en la literatura en lo referente a las transiciones térmicas del BHET y sus dímeros [22–23]. Con base en los resultados anteriores, se puede sugerir que el proceso de purificación del producto de la depolimerización del PET post-consumo con agua fría no separa efectivamente el BHET y los dímeros que se forman durante el proceso.

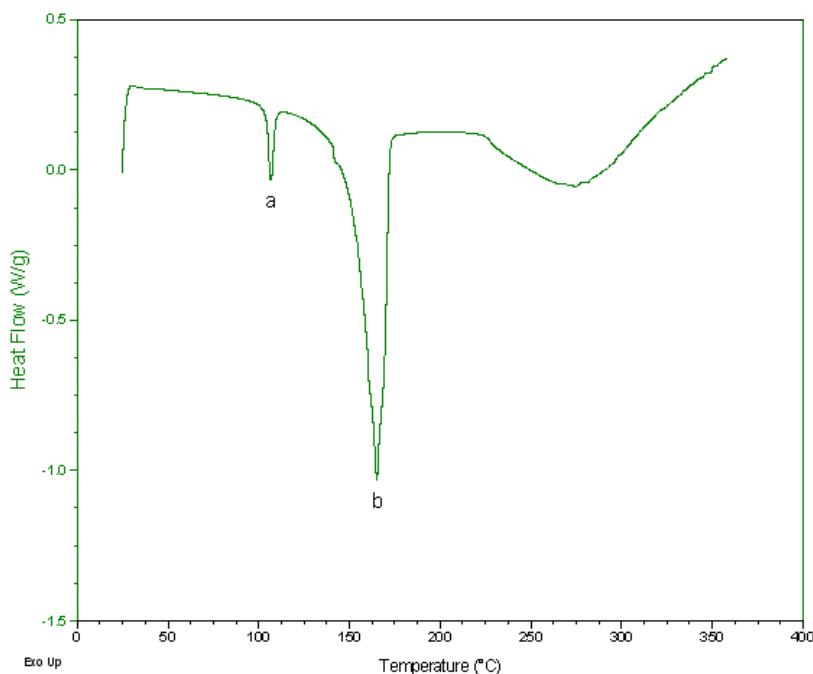


Figura 6. Termograma de DSC del producto de la depolimerización del PET post-consumo.

La Figura 7 muestra el termograma de DSC del producto de la depolimerización del PET mediante glicólisis con EG, este producto se lavó con agua hirviendo después de la reacción, durante el proceso de purificación. En la misma Figura se puede observar una endoterma alrededor de los 105°C que corresponde, como se había mencionado, al proceso de fusión del BHET; no se observa ninguna otra transición térmica que sugiera la presencia de otra especie, como los dímeros del BHET. Los resultados anteriores sugieren que el proceso de purificación empleando agua hirviendo separa efectivamente el BHET de sus dímeros, como consecuencia, el proceso de purificación es mucho más efectivo empleando agua hirviendo en lugar de agua fría.

Cabe destacar que la torta obtenida de los filtrados de BHET contenía dímeros de BHET lo que se puede corroborar al observar en el termograma de DSC una endoterma en aproximadamente 170°C, correspondiente al dímero.

En el DSC de la Figura 8 se observan dos curvas, la curva marcada con la letra (a) corresponde la torta lavada con agua fría, la curva marcada con la letra (b) corresponde a la torta lavada con agua hirviendo. En los termogramas se observa una endoterma aproximadamente a los 170°C, transición térmica asociada a la fusión del dímero de BHET; en la curva (b) se observa una transición térmica cerca de los 240°C que corresponde al proceso de fusión del PET, también presenta una pequeña endoterma alrededor de los 105°C que indica la presencia de BHET.

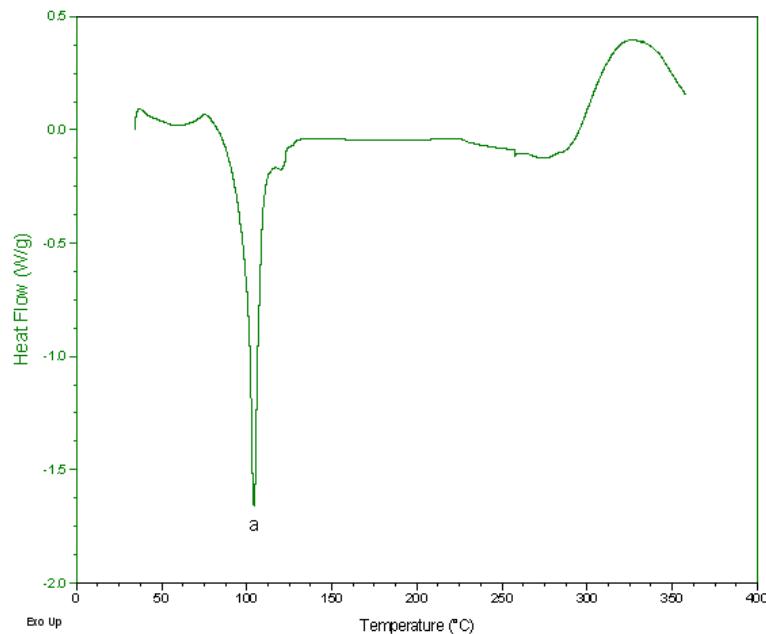


Figura 7. Termograma de DSC del producto de la depolimerización de PET post-consumo utilizando agua hirviendo en el proceso de purificación.

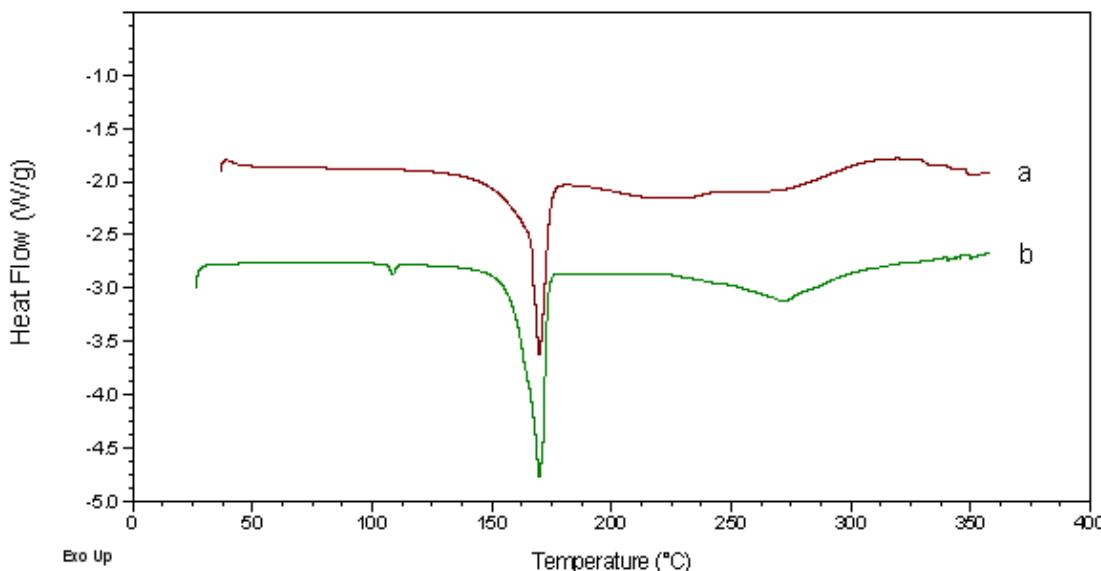


Figura 8. Termograma de DSC de la torta lavada con a) agua fría, y b) agua hirviendo.

En la Figura 9 se encuentran los termogramas de TGA del PET y los productos de la reacción de depolimerización utilizando tanto agua fría como agua hirviendo en el proceso de purificación. La curva (a) corresponde al PET, se observa una pérdida de peso alrededor de los 410°C. En la misma Figura, la línea negra (b) corresponde al producto de la depolimerización del PET utilizando

agua fría en el proceso de lavado, en ella se observa un 14% de pérdida de peso cerca de los 250°C, que corresponde a la degradación del BHET. Alrededor de los 410°C se observa una segunda pérdida de peso correspondiente a la degradación del PET. La línea roja (c) corresponde al producto de la depolimerización del PET post-consumo, lavado con agua hirviendo, la curva de TGA indica una pérdida de peso del 16% a los 250°C que concuerda adecuadamente con la descomposición térmica del BHET presente en la muestra.

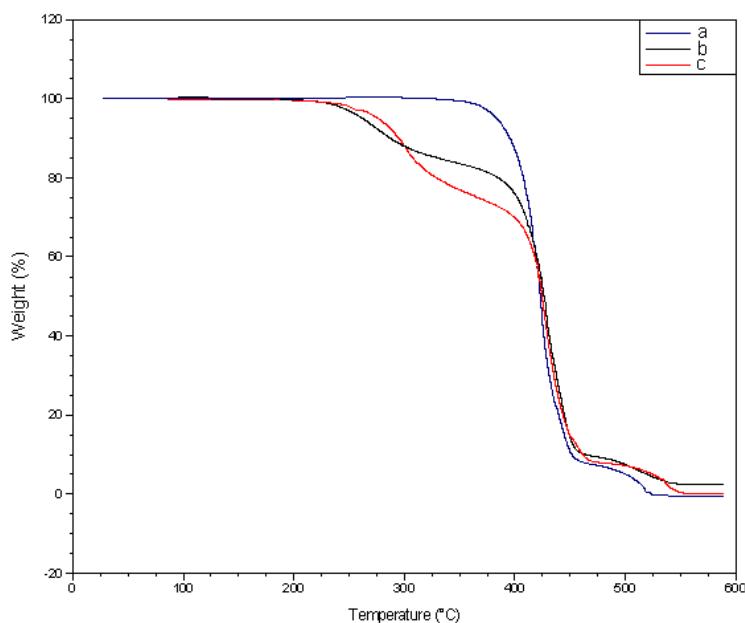


Figura 9. Termogramas de TGA de (a) PET sin depolimerizar, productos de la depolimerización de PET lavados con (b) agua fría, y con (c) agua hirviendo.

Mientras que el producto principal de la reacción de depolimerización por glicólisis catalizada es el BHET, también se pueden encontrar dímeros de BHET, evidenciados en los termogramas de DSC. Sin embargo, la presencia de PET en los productos de la reacción de depolimerización puede ser atribuida a una reacción de polimerización llevada a cabo bajo las condiciones del análisis termogravimétrico. Estos resultados concuerdan adecuadamente con lo reportado por *Cheng-Ho* [26]. Este investigador evidenció la posible formación de PET durante el análisis termogravimétrico de muestras que contenían dímeros de BHET, reportó la formación de PET. Estos resultados sugieren que el PET formado durante el análisis termogravimétrico es una cantidad considerable, casi a la par del BHET obtenido.

CONCLUSIONES

Se encontró que la reacción de glicólisis catalizada es eficiente y adecuada para el reciclado químico de PET post-consumo, este proceso puede llevarse a cabo a presión atmosférica y en condiciones relativamente fáciles de controlar comparado con otros métodos. La reacción tiene un rendimiento cercano al 80% de BHET puro a una temperatura de 197°C en 2,5 horas, cuando la reacción es catalizada con acetato de cinc. Se obtuvieron rendimientos similares de BHET con la misma pureza en reacciones no catalizadas pero a tiempos de reacción mucho más largos (10 horas).

El rendimiento de BHET se incrementa cuando la relación molar EG:PET, la temperatura y la concentración de catalizador se incrementan. Se puede observar también que la temperatura del agua utilizada en el proceso de purificación es muy importante para obtener un producto de BHET de alta pureza.

Se demostró también que los dímeros de BHET obtenidos durante la reacción de glicólisis catalizada del PET pueden polimerizar hasta obtener nuevamente PET, bajo las condiciones de temperatura utilizadas durante el análisis termogravimétrico.

Por otro lado, se demostró que la reacción de glicólisis con EG puede ser adecuada para el reciclado químico de PET post-consumo con naturaleza compleja y diferentes características; además que se puede obtener un buen rendimiento de BHET con alta pureza.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Paszun D, Spychaj T, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1373 (1997)
- [2] Vaidya UR, Nadkarni VM, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 775 (1988)
- [3] Campanelli JR, Kamal MR, Cooper DG, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 443 (1993)
- [4] Campanelli JR, Cooper DG, Kamal MR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 985 (1994)
- [5] Yoshioka T, Sato T, Okuwaki A, *J. Appl. Poly. Sci.*, **52**, 1353 (1994)
- [6] Collins MJ, Zeronian SH, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 797 (1992)
- [7] Sammon C, Yarwood J, Everall N, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 149 (2000)
- [8] Karayannidis GP, Chatziavgoustis AP, Achilia DS, *Adv. Polym. Tech.*, **21**, 250 (2002)
- [9] Baliga S, Wong WT, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.*, **27**, 2071 (1989)
- [10] Chen JY, Ou CF, Hu YC, Lin CC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1501 (1991)
- [11] Vaidya UR, Nadkarni VM, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1353 (1994)
- [12] Yang Y, Yijian L, Xiang H, Xu Y, Li Y, *Polym. Degrad. Stab.*, **75**, 185 (2002)
- [13] Ikladiou NE, *J. Elastomers Plast.*, **32**, 140 (2000)
- [14] Guclu G, Kasgoz A, Ozbudak S, Ozgumus S, Orsay M, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2311 (1998)
- [15] Chen C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2004 (2003)
- [16] Mansour SH, Ikladious NE, *J. Polym. Test.*, **21**, 497 (2002)
- [17] Goje AS, *Polym. Plastics Techn. & Engineering*, **44**, 1631 (2005)
- [18] Goje AS, Mishra S, *Macromolecular materials and engineering*, **288**, 326 (2003)
- [19] Ruvolo-Filho A, Curti PS, *J. Mat. Sci.*, **43** (4), 1406 (2008)

- [20] Ruvolo A, Curti PS, *Industrial & engineering chemistry research*, **45**, 7985 (2006)
- [21] LópezV Fonseca R, DuqueVIngunza I, De Rivas B, Flores–Giraldo L, Gutiérrez–Ortiz J, *Chem. Eng. J.*, **168**, 312 (2011)
- [22] Ghaemy M, Mossadegh K, *Polym. Degrad. Stab.*, **90** (3), 570 (2005)
- [23] ReyesVMelo ME *et al.* *Ingenierías*, Vol **VIII**, No. 27 (2005)
- [24] Chen JY, Ou C F, Hu YC, Lin CC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1731(1994)
- [25] Baliga, S., Wong, WT., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **27**, 2027(1989)
- [26] Chen Ho Ch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2004 (2003)