

Despolimerización de tereftalato de polietileno para la obtención de nuevos materiales

Vallejos, Lucio

¹Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) – UNL/CONICET

²Grupo de Química Orgánica Aplicada

Director/a: ^{1,2}Vaillard, Santiago

Codirector/a: ^{1,2}Guastavino, Javier

Área: Ciencias Naturales

Palabras claves: despolimerización, PET, metanol, reciclado.

INTRODUCCIÓN

El tereftalato de polietileno (**PET**) es un polímero de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol de fórmula $(C_{10}H_8O_4)_n$. Es un plástico comercial de uso masivo altamente utilizado en embalaje, botellas moldeadas por soplado, fibras sintéticas, películas extruidas y componentes de ingeniería, entre otros. La versatilidad, resistencia y durabilidad de los plásticos los convirtieron en materiales indispensables para la sociedad moderna. Sin embargo, su uso masivo ha provocado un grave problema medioambiental que requiere investigación e innovación (Kakadellis, S. y Rosetto, G., 2021).

El reciclado químico de polímeros de condensación mediante su despolimerización en monómeros para recrear plásticos vírgenes es deseable; sin embargo, los pasos de separación y purificación necesarios para obtener monómeros de gran pureza resultan ineficientes desde el punto de vista energético y viabilidad económica (Coates, G. W.; Getzler, Y. D. Y. L., 2020). El **PET** puede ser químicamente despolimerizado mediante el uso de compuestos dihidroxi (dioles) para obtener dioles oligoméricos que contienen la unidad tereftalil. Este tipo de dioles oligoméricos se utilizaron para sintetizar materiales de revestimiento, resinas y copolímeros entre otros (Liu, L. y col., 2023).

Basados en lo reportado en bibliografía (Huang, J; 2022) se planteó la despolimerización del PET a para obtener oligómeros de cadena corta, útiles para la producción de nuevos materiales. La obtención de dichos oligómeros es energéticamente favorable ya que las reacciones se producen a temperatura ambiente. Esto, es de significativa importancia a la hora de plantear una producción a escala industrial.

Título del proyecto: Despolimerización química de plásticos como materia prima para el desarrollo y/o funcionalización de materiales bio-basados.

Instrumento: Innovar Santa Fe - ASACTEI PEICID-2021-149. Convocatoria: 2021

Organismo financiador: ASACTEI - Director: Vaillard, Santiago

OBJETIVOS

Desarrollo de una vía de despolimerización del **PET** a temperatura ambiente y a escala de laboratorio, para la obtención de dioles oligoméricos que contienen la unidad tereftalil. Estudio de sus productos de reacción:

- Despolimerización de **PET** (% despolimerización = % de conversión) a temperatura ambiente empleando metanol como alcohol modelo.
- Optimización del sistema variando la proporción de los reactivos, las condiciones de reacción (tiempo, temperatura, solvente, etc.) y catalizadores.
- Cualificar, aislar y caracterizar los productos de reacción.

METODOLOGÍA

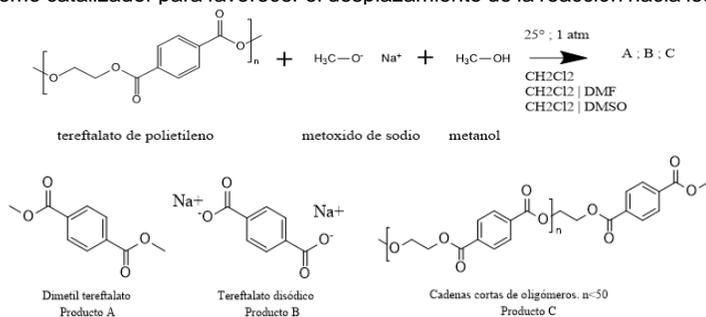
El **PET** utilizado para los ensayos provino de una muestra de envases de alcohol etílico comercializado bajo la marca *bialcohol* elaborado por la empresa *Porta Hnos*. El mismo, se lavó con agua destilada y alcohol etílico, se secó en estufa a 60 °C y se cortó en porciones de aproximadamente 3x3mm para adquirir mayor superficie de reacción y homogeneidad.

Comparación de solventes de reacción:

A partir de lo reportado en la bibliografía (Huang, J; 2023) se optó por trabajar con mezclas de solventes para comparar los porcentajes de conversión de **PET** en oligómeros (Esquema 1) (Luna, E; 2024). Los solventes utilizados fueron diclorometano (**CH₂Cl₂**), dimetilformamida (**DMF**), y dimetilsulfóxido (**DMSO**) en las siguientes relaciones:

CH₂Cl₂ 100% CH₂Cl₂ 60% | DMF 40% CH₂Cl₂ 60% | DMSO 40%

El alcohol utilizado para la transesterificación fue el Metanol (**CH₃OH**) con metóxido de sodio (**MeONa**) como catalizador para favorecer el desplazamiento de la reacción hacia los productos.



Esquema 1: Reacción de despolimerización del PET con metanol en diferentes solventes y mezclas de solventes con los posibles productos de reacción siendo, producto A, producto B y producto C (producto de interés).

En una serie de reactores de vidrio con tapa a rosca con volúmenes de 25 y 100 ml equipados con agitadores magnéticos, se agregó el PET, el catalizador, el solvente y el alcohol a

temperatura ambiente para evitar su evaporación. Una vez cerrado el equipo la reacción es llevada a un baño seco precalentado a 25°C o 60 °C bajo campana de extracción durante 15 horas. Transcurrido el tiempo, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se filtró con papel de filtro obteniéndose tres fases, sobrenadante, **PET** sin reaccionar y sólido blando de aspecto jabonoso. Este último, se lavó con CH₂Cl₂ y se llevó a estufa hasta sequedad. Posteriormente se tomó una alícuota y caracterizó por medio de resonancia magnética nuclear de protones (¹H RMN). Para analizar el efecto de la temperatura sobre el grado de despolimerización las reacciones se llevaron a cabo bajo dos condiciones: temperatura ambiente (25°C aprox) y 60°C.

RESULTADOS

Bajo las condiciones previamente descritas se realizaron una serie de reacciones de despolimerización listadas en la tabla 1.

Tabla 1: Porcentajes de reactivos y catalizado y condiciones empleadas en las distintas reacciones realizadas.

PET (gr)	MeONa (mgr)	Solvente (ml)	Metanol (ul)	Condiciones
0.5002	42.6	30 CH ₂ Cl ₂	180	25°C ; 1 atm
0.5080	46.5	18 CH ₂ Cl ₂ + 12 DMF	180	
0.5040	42.8	18 CH ₂ Cl ₂ + 12 DMSO	180	
0.2590	15.6	15 CH ₂ Cl ₂	90	60°C ; 1atm
0.5056	30.2	18 CH ₂ Cl ₂ + 12 DMF	180	
0.5010	30.3	18 CH ₂ Cl ₂ + 12 DMSO	180	

Análisis de resultados:

La caracterización de los productos de reacción para su clasificación en producto A (Monómero = bi(2-hidroximetil) tereftalato), producto B (Sal = tereftalato disódico) o producto C (oligómero) se realizó por análisis de espectroscopía de ¹H RMN con cloroformo deuterado (CDCl₃) como solvente. El sólido obtenido fue secado en estufa a 60 °C hasta peso constante (24 h) para eliminar trazas de los solventes utilizados en la reacción y de lavado.

La conversión de la reacción, **PET** despolimerizado en relación con la cantidad inicial utilizada, se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Porcentaje de conversión de PET} = \% \text{ PET} = ((m_{0 \text{ PET}} - m_{1 \text{ PET}})/m_{0 \text{ PET}}) \times 100\%$$

$m_{0 \text{ PET}}$ = peso inicial (gr) de **PET** sólido ; $m_{1 \text{ PET}}$ = peso final (gr) de **PET** sólido

Y los resultados obtenidos son listados en la tabla 2

Comentado [LV1]: 1.Revisar formato del resumen: superíndices, fuente área temática, título de tabla en el renglón superior a la misma.
2.Objetivos: se estudia a temperatura ambiente como dice en la introducción o se estudia el efecto de la temperatura?
3.Metodología: en el esquema 1 deberían agregarse los nombres de los productos A, B y C.
4.Resultados: % de conversión y % de despolimerización representan lo mismo? de ser así debería explicitarse en el texto. Respecto de RMN, en qué porcentajes están presentes los productos? cuál es el producto de interés?



Tabla 2: Porcentaje de despolimerización del **PET** con el metanol en distintos solventes.

Reacción	25°C ; 1 atm			60°C ; 1 atm		
	CH ₂ Cl ₂ 100%	CH ₂ Cl ₂ 60% DMF 40%	CH ₂ Cl ₂ 60% DMSO 40%	CH ₂ Cl ₂ 100%	CH ₂ Cl ₂ 60% DMF 40%	CH ₂ Cl ₂ 60% DMSO 40%
% PET	38	10	1>	53	1>	1>

Análisis del RMN 1-H:

Para el RMN 1-H se tomo una alícuota de la reacción en CH₂Cl₂ al 100% y 60°C en cloroformo deuterado. Esta reacción fue la que presentó mayor porcentaje de despolimerización del **PET**. Los picos marcados a corrimiento químico de $\delta_H = 8,1$ ppm (s, 4H, CH) corresponde a los 4 hidrógenos del anillo aromático tereftalil. Los picos marcados a corrimiento químico de $\delta_H = 3,9$ ppm (s, 6H, CH₃) corresponde a los 6 hidrógenos de los metilos de la molécula (3 hidrógenos por lados). Las señales de 8,1 ppm y 3,9 ppm, evidencian que la mayor proporción del sólido corresponde al monómero bi(2-hidroximetil) tereftalato, producto A en esquema 1.

CONCLUSIONES

Se demostró que la despolimerización del PET empleando metanol como agente despolimerizante puede transcurrir a temperatura ambiente con un porcentaje de conversión de **PET** aceptable. Aumentos de la temperatura aceleran la reacción y mejoran los rendimientos de esta. Aumento en la polaridad del medio de reacción va en detrimento del porcentaje de despolimerización. De los solventes explorados el de mejor desempeño fue **CH₂Cl₂**.

La utilización de esta vía para la obtención de oligómeros que contienen la unidad tereftalil no resultó ser adecuada (producto de interés Producto C, oligómeros de cadena corta). Sin embargo, se requiere ampliar las condiciones exploradas para descartarla como alternativa.

Resulta de interés el estudio de distintos alcoholes y catalizadores para generar nuevas moléculas con distintas propiedades útiles para futuros materiales plásticos y contribuir al reciclado químico de un material de uso masivo.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Coates, G. W.; Getzler, Y. D. Y. L. 2020. Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy Nature Reviews Materials, 5, 501–516.
- Huang, J., Yan, D., Zhu, Q., Cheng, X., Tang, J., Lu, X., Xin, J. C. 2023. Depolymerization of polyethylene terephthalate with glycol under comparatively mild conditions. Polymer Degradation and Stability, 208, 110245.
- Kakadellis, S.; Rosetto, G. 2021. Achieving a circular bioeconomy for plastics. Science, 373, 49 – 50.
- Liu, L.; Hao, P.; Zhang, R.; Zhang, Y.; Zhou, Q.; Lu, X.; Yan, D.; Li, Y.; Shi, Ch. 2023. Preparation of high-performance polyurethane elastomers via direct use of alcoholized waste PET by high molecular weight polyester diols *Journal of Applied Polymer Science*, 54238 - 54254
- Luna, E., Olazabal, I., Roosen, M., Müller, A., Jehanno, C., Ximenis, M., de Meester, S., Sardon, H. C. 2024. Towards a better understanding of the cosolvent effect on the low-temperature glycolysis of Polyethylene Terephthalate (PET). Chemical Engineering Journal, Volume 482, 2024, 148861, ISSN 1385-8947.

