

## DESPOLIMERIZACIÓN QUÍMICA DE RESIDUOS DE POLICARBONATOS Gutman, Romina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) (UNL, CONICET)  
Directora: Martínez Figueredo, Karla  
Codirector: Vaillard, Santiago

Área: Ciencias Naturales

Palabras claves: residuos poliméricos, despolimerización, carbonato de catecol.

### INTRODUCCIÓN

Los residuos plásticos son uno de los factores causantes de la contaminación y la crisis climática. Los plásticos generalmente se fabrican a partir de combustibles fósiles como el petróleo, el gas y el carbón. Del total del plástico producido a nivel mundial solo el 7% ha sido reciclado (Chen y col., 2021). Específicamente, entre los plásticos del tipo policarbonatos, el más utilizado es el poli(carbonato de bisfenol A) (PC-BPA) que a escala industrial se obtiene a partir de bisfenol A (BPA) usando fosgeno (un gas tóxico, corrosivo y de preparación *in situ* por su peligrosidad) como precursor del grupo carbonato (Yongsheng y col., 2022). En particular, este plástico constituye un residuo de especial importancia ya que su degradación libera BPA (Idowu y col., 2022), el cual es un contaminante de preocupación emergente por tratarse de un potente disruptor endócrino (Xing y col., 2022). Es evidente que resulta importante su reciclado. Se propone la transformación química de PC-BPA empleando catecol (1,2-dihidroxiaromático, un derivado de la biomasa lignocelulósica) como agente despolimerizante (Figura 1). De esta forma, es posible recuperar el BPA que puede ser empleado para la re-síntesis de PC-PBA y evitar la contaminación de suelos, ríos y océanos. Además, es posible obtener un compuesto con funcionalidad ciclocarbonato aromático (carbonato de catecol, CC) que puede ser utilizado como precursor para la síntesis de nuevos materiales poliméricos (Soccio y col., 2020), o bien como fuente de grupo carbonato para la obtención de diferentes compuestos químicos (Tabanelli y col., 2017), obviando el uso de fosgeno.

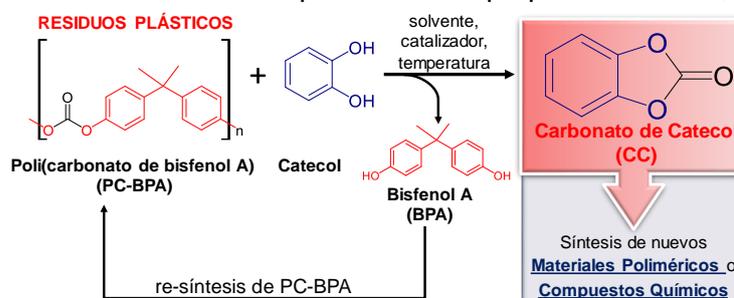


Figura 1: Síntesis de carbonato de catecol y recuperación de BPA a partir de la despolimerización de residuos de PC-BPA.

Se propone la transformación química de PC-BPA empleando catecol (1,2-dihidroxiaromático, un derivado de la biomasa lignocelulósica) como agente despolimerizante (Figura 1). De esta forma, es posible recuperar el BPA que puede ser empleado para la re-síntesis de PC-PBA y evitar la contaminación de suelos, ríos y océanos. Además, es posible obtener un compuesto con funcionalidad ciclocarbonato aromático (carbonato de catecol, CC) que puede ser utilizado como precursor para la síntesis de nuevos materiales poliméricos (Soccio y col., 2020), o bien como fuente de grupo carbonato para la obtención de diferentes compuestos químicos (Tabanelli y col., 2017), obviando el uso de fosgeno.

### OBJETIVOS

Desarrollar una nueva tecnología a escala de laboratorio, pero susceptible de aplicación industrial para la despolimerización de residuos plásticos de PC-BPA empleando catecol (1,2-dihidroxiaromático) como agente despolimerizante.

Título del proyecto: Despolimerización química de plásticos como materia prima para el desarrollo y/o funcionalización de materiales bio-basados.  
Instrumento: PEICID-2021-149.  
Año convocatoria: 2021.  
Organismo financiador: ASaCTei.  
Director: Santiago E. Vaillard.

## METODOLOGÍA

### Despolimerización de PC-BPA.

Los compuestos químicos empleados durante el proceso de despolimerización de poli(carbonato de bisfenol A) se usaron tal como se recibieron, sin purificación previa.

La primera etapa comprendió disrupción mecánica de residuos plásticos de PC-BPA, para ello se cortaron manualmente con tijera placas de PC-BPA alveolar en pequeños trozos ( $\approx 3 \times 3$  mm). Seguidamente, se llevaron a cabo los experimentos de despolimerización de PC-BPA en un reactor de vidrio de una boca con tapa a rosca y 12 mL de capacidad. El reactor se cargó con catecol (Aldrich) y PC-BPA, empleando catecol por defecto. Luego, se agregaron con micropipetas automáticas 4,00 mL de tetrahidrofurano (THF) (Cicarrelli) como solvente previamente anhidrado con tamices moleculares, y trietilamina (TEA) (Anedra) como catalizador (20% mol<sub>PC-BPA</sub>). El sistema se calentó a 60 o 80 °C hasta obtener una solución transparente.

La evolución de los reactivos y productos involucrados en la reacción de despolimerización se analizó por resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H-RMN) en un espectrómetro de RMN Bruker 300 Ultrashield (300 MHz), empleando acetona deuterada (Deutero) como solvente y N-hidroxisuccinimida (NHS) (Acros organics) como estándar. El rendimiento a un producto *i* ( $\eta_i$ ) fue calculado como se detalla en la ecuación (1):

$$\eta_i = \frac{mol_i \text{ obtenidos}}{mol_i \text{ teóricos}} \times 100 \quad (1)$$

El progreso de la reacción de despolimerización también se monitoreo por cromatografía de capa fina (TLC) utilizando una lámpara UV (ultravioleta) y posterior revelado con permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>).

### Purificación y caracterización de producto.

En la Figura 2 se muestra el esquema del equipo empleado en la purificación del producto que se compone principalmente por un aparato de destilación al vacío de corto recorrido (Kugelrohr) conectado a un medidor de presión, a una trampa de nitrógeno (N<sub>2</sub>) líquido y a una bomba de vacío.

El crudo de la reacción se trasvasó cuidadosamente a un balón de vidrio de una boca, el cual se colocó en el horno del Kugelrohr y se inició el proceso de destilación a una temperatura (T) de 50 °C y presión (P) de 3,2 torr. Una vez finalizado el proceso de destilación, el producto se guardó en un vial con tapa a una temperatura aproximadamente de 4 °C. El producto obtenido se pesó en una balanza analítica con la finalidad de determinar el rendimiento aislado.

Con el propósito de caracterizar el producto se determinó su punto de fusión (p.f), utilizando un medidor de punto de fusión Büchi modelo B-540 y determinando, previamente, el p.f. de una sustancia estándar (cafeína).

La identificación del producto se realizó por cromatografía de gases - espectrometría de masas (GC-EM) empleando un cromatógrafo de gases (Thermo scientific® Trace 1300)

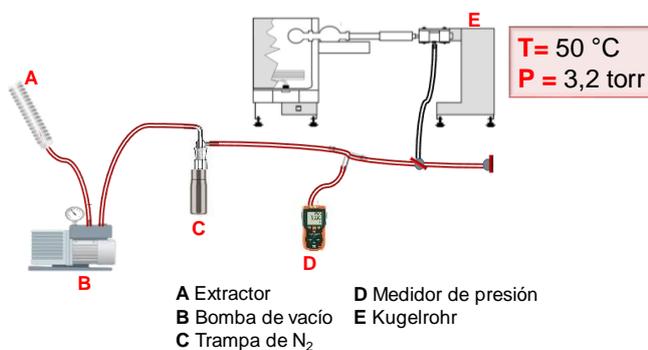


Figura 2: Esquema del equipo de purificación.

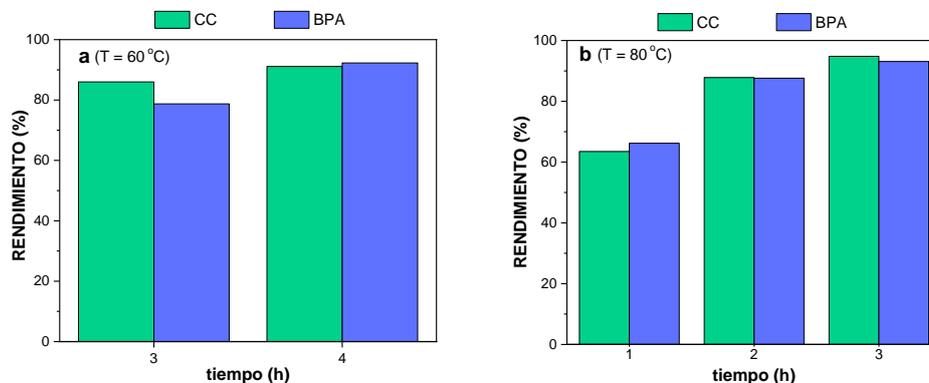
acoplado a un espectrómetro de masas (Thermo scientific® ISQ-QD) equipado con una columna capilar *TR 5MS* (longitud total: 30 m, diámetro: 0,25 mm, espesor de film: 0,25 mm), utilizando Helio como gas portador a un flujo de 1,5 mL/min, siendo la temperatura del inyector de 300 °C. El compuesto fue identificado por comparación de su espectro de masas con los ofrecidos por la biblioteca del equipo (Base de datos NIST 2011).

La estructura del producto se determinó empleando la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN). Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN fueron adquiridos en un espectrómetro BRUKER Avance 300 MHz utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente. Los datos fueron procesados y analizados con el software MestReNova 14.1.

## RESULTADOS

### Despolimerización de PC-BPA.

El estudio de la influencia de la temperatura en la reacción de despolimerización de PC-BPA con catecol se llevó a cabo en el rango de temperaturas de 60 y 80 °C manteniendo constantes la concentración de reactivo y catalizador. Los resultados se presentan en la Figura 2, a partir de la cual se puede constatar que la actividad se incrementa al aumentar la temperatura, alcanzando luego de 3 h de reacción a una temperatura de 80 °C un rendimiento al CC y BPA de 94,8 y 93,1%, respectivamente. Mientras que a los 60 °C sólo se alcanzó un rendimiento al CC y BPA de 86,0 y 78,7%, respectivamente. Estos resultados demuestran que la temperatura tiene una influencia significativa en la despolimerización de residuos plásticos de PC-BPA bajo las condiciones estudiadas. De hecho, a 60 °C luego de 4 h de reacción, se alcanzaron rendimientos al CC y BPA de 91,0 y 92,3%, respectivamente, valores cercanos a los obtenidos con la temperatura de 80 °C después de 3 h de reacción.



**Figura 3:** Rendimientos obtenidos de CC y BPA en función del tiempo de la reacción de despolimerización de PC-BPA: a) 60 °C y b) 80 °C.

### Purificación y caracterización del carbonato de catecol (CC).

El proceso de purificación permitió obtener CC que se caracterizó por ser un sólido cristalino de color blanco. En la Tabla 1 se puede observar que el punto de fusión obtenido experimentalmente fue de 116 °C, el cual coincide con el reportado por otros autores que sintetizaron CC a partir de dimetil carbonato, catecol y metóxido de sodio como catalizador (Tabanelli y col., 2017).

**Tabla 1:** Caracterización del CC.

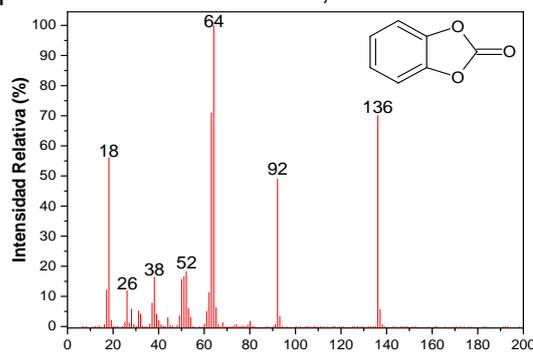
Nombre IUPAC	1,3-benzodioxol-2-ona
Fórmula lineal	$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$
Masa molar (g/mol)	136,10
Apariencia	sólido cristalino blanco
Punto de fusión (°C)	116

Siendo el punto de fusión una propiedad intrínseca a un compuesto dado cuando este

es puro, es posible afirmar que se sintetizó CC con un alto grado de pureza. Sin embargo, se obtuvo un rendimiento aislado de 38% a 80 °C después de 4 h de reacción, encontrándose aún en el crudo de reacción CC. Estos resultados demuestran que es necesario realizar mejoras en la técnica de purificación, para lograr separarlo completamente del BPA y obtener un mayor rendimiento.

Por otra parte, el producto se identificó por GC-EM, comparándose el espectro obtenido con los datos disponibles en la biblioteca NIST. De esta manera, se determinó que el producto es carbonato de catecol. En la Figura 4, se muestra el espectro de masas del CC con el correspondiente patrón de fragmentación.

La estructura del producto se determinó empleando la técnica de RMN. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz) presentó una señal con multiplicidad multiplete (4H) con un corrimiento químico de 7,25 ppm. El espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz) exhibió cuatro señales con multiplicidad singlete cada una con un corrimiento químico de 151,36; 143,40; 125,02 y 110,62 ppm.



**Figura 4:** Espectro de masas CC. CG-EM m/z (%): 136 (M+, 70); 92 (49); 64 (100); 52 (18); 38 (17); 26 (12); 18 (56).

## CONCLUSIONES

Se llevó a cabo exitosamente la despolimerización de residuos plásticos de PC-BPA con la consecuente obtención de carbonato de catecol y BPA, empleando un derivado de la biomasa lignocelulósica (catecol) como agente depolimerizante. Se lograron altos rendimientos empleando THF como solvente y un catalizador básico como la TEA, que se caracteriza por ser no contaminante, económico, de disponibilidad industrial y reutilizable. Estos resultados confirman el potencial de un nuevo método de síntesis amigable con el medio ambiente que permite recuperar BPA evitando que el mismo alcance los ecosistemas, y a su vez obtener un compuesto de valor agregado, como el CC empleando temperaturas de reacción moderadas entre 60 y 80 °C y tiempos cortos.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Chen, H., Wan, K., Zhang, Y., Wang, Y.,** 2021. Waste to wealth: chemical recycling and chemical upcycling of waste plastics for a great future. *ChemSusChem*, 14, 4123 - 4136.
- Idowu, G. A., David, T. L., Idowu, A. M.,** 2022. Polycarbonate plastic monomer (bisphenol-A) as emerging contaminant in Nigeria: levels in selected rivers, sediments, well waters and dumpsites. *Marine Pollution Bulletin*, 176, 1 - 9.
- Soccio, M., Mazzoni, R., Lucarelli, C., Quattrosoldi, S., Cingolani, A., Fiorini, M., Lotti, N., Tabanelli, T.,** 2020. Urea and polyurea production: an innovative solvent- and catalyst-free approach through catechol carbonate. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 15640 - 15650.
- Tabanelli, T., Monti, E., Cavana, F., Selva, M.,** 2017. The design of efficient carbonate-interchange-reactions with catechol carbonate. *Green Chemistry*, 19, 1519 - 1528.
- Xing, J., Zhang, S., Zhang, M., Hou, J.,** 2022. A critical review of presence, removal and potential impacts of endocrine disruptors bisphenol A. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 254, 1 - 11.
- Yongsheng, E., Lv, P., Yang, F.,** 2022. Study on synthesizing polycarbonate with triphosgene. *Journal of Physics: Conference Series*, 2194, 1 - 6.