

DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES PARA DESPOLIMERIZACIÓN DE TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET) AMIGABLES CON EL MEDIO AMBIENTE

Fernández, María Bernardita

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica INCAPE-UNL

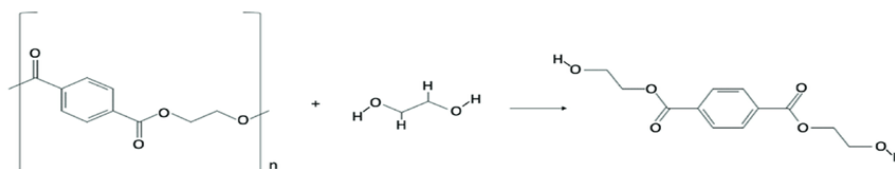
Director/a: Bocanegra, Sonia
Codirector/a: Ballarini, Adriana

Área: Ingeniería

Palabras claves: reciclado de PET, catalizador heterogéneo, glicólisis

INTRODUCCIÓN

El tereftalato de polietileno (PET) se utiliza ampliamente en botellas de refrescos, envases de alimentos, fibras plásticas textiles, etc. Con el creciente consumo, se genera una gran cantidad de residuos. El reciclaje químico de residuos de PET es un método cada vez más importante para su re-procesamiento. Se propone la glicólisis como proceso de reciclado, que es la transesterificación entre dioles, el etilenglicol (EG), y los grupos éster de PET para obtener el monómero bis (tereftalato de hidroxietil) (BHET). El catalizador más usado en el proceso es el acetato de zinc, también se usan otros acetatos como el de cobalto y manganeso. Estas sales tienen el inconveniente de ser solubles en el etilenglicol, son difíciles de separar luego de la reacción, requiriendo procesos adicionales, como destilación, y en algunos casos quedan residuos de metales pesados contaminantes. Además, es muy difícil su recuperación para su reutilización, lo que aumenta los costos de producción. Por ello se propone el uso de catalizadores heterogéneos que produzcan un elevado rendimiento al monómero BHET, que puedan separarse fácilmente de la mezcla reaccionante y que puedan reutilizarse.



Tereftalato de polietileno (PET) Etilenglicol (EG) Bis-2- (hidroxietil) tereftalato (BHET)

OBJETIVOS

- Ensayar distintos materiales como catalizadores heterogéneos en la reacción de glicólisis.
- Analizar el comportamiento de los catalizadores en la reacción.
- Caracterizar los distintos productos de reacción.

Título del proyecto: Desarrollo de nuevos catalizadores para despolimerización de tereftalato de polietileno (PET) basados en espinelas, óxidos metálicos mixtos y materiales carbonosos.

Instrumento: PIP 2022-2024. Código: 11220210100430CO.

Año convocatoria: 2022

Organismo financiador: CONICET

Director: Bocanegra, Sonia Alejandra

METODOLOGÍA

Ensayo de los catalizadores en la reacción de glicólisis de PET

La materia prima fue obtenida a partir de botellas de PET usadas, de las cuales se cortaron con tijera cuadraditos de PET cada vez más pequeños hasta lograr trozos de 2-3 mm. Se empleó un reactor de vidrio con conexiones para entrada y salida de gases, que permiten el pasaje de N_2 previo a la reacción a fin de generar una atmosfera inerte y evitar la oxidación de los productos. Además, cuenta con una vaina en la cual se introduce una termocupla para registrar temperatura de reacción. A partir de la información consultada en bibliografía se decidió emplear una masa de catalizador aproximadamente igual al 1 % de la masa de PET pesada y una cantidad de etilenglicol equivalente al quíntuple del peso de la muestra de PET. Con este reactor de vidrio los ensayos fueron realizados a $T=196\text{ }^{\circ}\text{C}$, punto de ebullición del etilenglicol, y con una agitación vigorosa, por un periodo de 90 minutos.

Luego de finalizado el tiempo de reacción, se dejó enfriar y posteriormente se realizaron varios filtrados para separar los productos de reacción: 1) Se realizó el primer filtrado, en el cual quedan retenidos **el catalizador heterogéneo y las escamas de PET** que no hayan reaccionado. 2) Al filtrado obtenido del paso anterior, se le agregó agua destilada cercana al punto de ebullición, se agitó vigorosamente por aproximadamente 5 minutos y luego se filtró aún en caliente. El agua caliente disuelve el BHET, su dímero y también el etilenglicol, por lo tanto, el sólido retenido se pesó como la fracción de **oligómero** la cual se secó a baja temperatura. 3) Al enfriarse el filtrado del paso anterior se formaron flóculos blancos, que luego al filtrarse fueron pesados como la fracción de **dímero**, la cual también fue secada a baja temperatura. 4) Por otra parte, el líquido obtenido del último filtrado, se almacenó en heladera a baja temperatura ($4-6\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante varios días hasta comprobarse que en el mismo se formaran cristales blancos: estos cristales blancos son del monómero BHET. Se secaron a baja temperatura y se pesaron como la fracción de **monómero**.

Catalizadores Usados

Los catalizadores usados fueron:

- **Acetato de Zn ($ZnC_4H_6O_4$)** : Cicarelli, 99, 5 % de pureza, usado generalmente en la industria.
- **Hidrotalcita de Zn ($Zn_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$)** : sintetizado en el laboratorio.
- **Aluminato de Mg ($MgAl_2O_4$)** : (PURALOX MG 26/100), donado por la empresa SASOL.
- **Hidrotalcita de Mg ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$)** : Sigma Aldrich, 99,0 % de pureza.
- **Hidrotalcita de Mg comercial con K(10%)** : El material fue modificado con solución de hidróxido de potasio para incorporar K.
- **Hidrotalcita Mg 0,8 Al 0,2-silicato** : sintetizado en el laboratorio, usando agente precipitante silicato de Na.

Los catalizadores sintetizados en el laboratorio se obtuvieron por coprecipitación de sus nitratos correspondientes, y sus fases fueron confirmadas por estudios de difracción de rayos-X.

Resultados y discusión:

En base a las fracciones pesadas se calcularon las conversiones de PET y el rendimiento al BHET, en base a las formulas (1) y (2):

$$\text{Conversión de PET\%} = \frac{\text{masa inicial de PET} - \text{masa de residuos de PET no reaccionado}}{\text{masa inicial de PET}} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Rendimiento molar a BHET (\%)} = \frac{\frac{\text{masa de BHET obtenida}}{\text{Masa molar BHET}}}{\frac{\text{masa inicial de PET}}{\text{Masa molar PET}}} \times 100 \quad (2)$$

Donde:

$\text{Masa molar}_{\text{PET}} = \text{Masa molecular de la unidad repetitiva de PET} = 192,17 \text{ g.mol}^{-1}$
 $\text{Masa molar}_{\text{BHET}} = \text{Masa molecular de la unidad repetitiva de BHET} = 254,24 \text{ g.mol}^{-1}$

La **Tabla 1** muestra los rendimientos y del producto glicolizado y de conversión de PET para diferentes catalizadores ensayados.

Tabla 1: Rendimientos del producto glicolizado y conversión de PET utilizando los distintos catalizadores.

Catalizador	Rendimiento a BHET (%)	Conversión de PET (%)
Hidrotalcita de Mg	73,2	91,1
Hidrotalcita de Mg con K	54,4	93,6
MgAl ₂ O ₄	33,4	38,1
Acetato de zinc (comercial)	22,2	91,0
Hidrotalcita Mg _{0,8} Al _{0,199} silicato	21,6	93,2
Hidrotalcita de zinc	9,0	91,1
Sin catalizador	0,4	2,0

Es posible observar que la reacción sin catalizador dio una conversión muy baja, la cual fue producto del efecto térmico. Los catalizadores basados en hidrotalcitas fueron los que dieron mejores conversiones, similares o superiores al catalizador comercial acetato de zinc (alrededor del 90%). En cuanto a los rendimientos a BHET se observa que los catalizadores ensayados dan valores elevados, similares, o más altos que el catalizador comercial acetato de zinc, excepto la hidrotalcita de zinc.

Caracterización de los productos de reacción

Para verificar la efectiva separación de oligómero, dímero y monómero en las sucesivas filtraciones, se realizó un análisis de muestras de los mismos mediante FTIR. Ver Fig.1.

Para realizar dichas caracterizaciones se utilizó **Espectrómetro IR con transformada de Fourier (FTIR)**, IR Prestige 21, Shimadzu, equipo que permite la obtención de espectros IR de muestras sólidas en el rango del infrarrojo medio (4500 a 500 cm⁻¹).

El espectro FTIR de la fracción de monómero bis-2- (hidroxietil) tereftalato (BHET), obtenido en el ensayo del catalizador acetato de zinc (comercial), identificándose los grupos funcionales. La señal a 3448 cm⁻¹ se puede atribuir al estiramiento O – H, que representa el grupo hidroxilo en los dos lados de la estructura BHET. Tres picos en 1711, 1280 y 1072 cm⁻¹ pertenecen a vibración C = O, éster de CO asimétrica y simétrica. Los picos a 1073 y 1018 cm⁻¹ son típicos de señales aromáticas. En la figura de los espectros FTIR no puede apreciarse una diferencia significativa entre el espectro correspondiente a la fracción de monómero y la fracción de dímero, en cambio la fracción de oligómero sí presenta señales diferentes de las otras dos. La señal ubicada alrededor de 3450 cm⁻¹ se debe a la presencia

de grupos –OH terminales, claramente observable en el dímero y el monómero. Esta señal no debería estar presente en el oligómero pero aparece una señal débil que puede deberse a la contaminación con etilenglicol.

Para una mejor identificación de los productos de la reacción se iniciaron algunas pruebas de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) pero aún no se completaron los resultados. En base a estos se podrá determinar el rendimiento real a BHET de los catalizadores, porque puede que en las fracciones de oligómero y dímero, especialmente esta última, también haya una gran proporción de monómero.

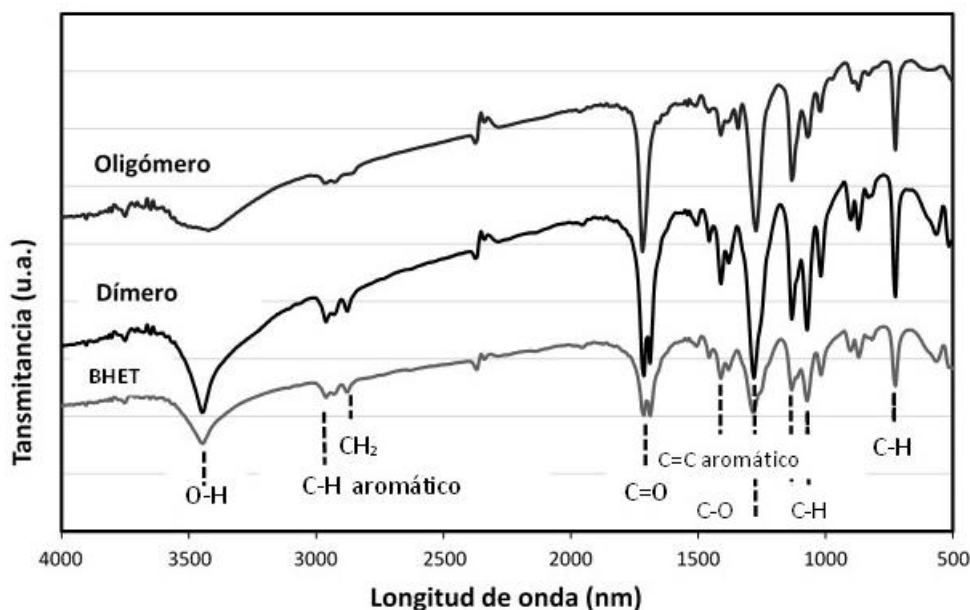


Figura 1: Espectro de FTIR de las fracciones de oligómero, dímero y monómero de la reacción de glicólisis con el catalizador acetato de zinc.

CONCLUSIONES

Los catalizadores heterogéneos son activos en la glicólisis de PET. En general, presentan una buena conversión de PET y un buen rendimiento a BHET comparados con el catalizador comercial de acetato de zinc.

El mejor catalizador es la hidrotalcita de magnesio con alta conversión de PET y un muy buen rendimiento a BHET.

La caracterización de los productos de reacción está incompleta y deben aplicarse otras técnicas para mejor identificación de los productos obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Chen, F., Yang, F., Wang, G., Li, W. 2014. Calcined Zn/Al hydrotalcites as solid base catalysts for glycolysis of poly(ethyleneterephthalate). J. Appl. Polymer Sci., 133 (22), 1-10.

Lalmangaihual, S., Laldinpuui, Z., Lalmuanpuia, C., Vanlaldinpuia, K. 2021. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) using biomass-waste derived recyclable heterogeneous catalyst. Polymers 13 (1), 37-50.

Lopez-Fonseca, R., Duque-Ingunza, I., de Rivas, B., Arnaiz, S., Gutiérrez-Ortiz, J. 2010. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts, Polymer Degradation and Stability, 95, 1022-1028.