



Estudio de catalizadores en la degradación de PET reciclado

MARÍA GUADALUPE SÁNCHEZ ANGUIANO*, ALFREDO ROSALES JASSO*,
HORTENCIA MALDONADO TEXTLE*

Los polímeros son macromoléculas de elevado peso molecular formadas por unidades repetitivas denominadas monómeros. En la naturaleza existen diversos polímeros, como almidón, celulosa, caucho, entre otros. Los polímeros naturales son fácilmente degradables por la acción de agentes químicos y biológicos, de tal manera que cuando un polímero de este tipo se expone al ambiente pierde, de manera relativamente rápida, sus propiedades físicas y químicas. Por otra parte, los polímeros sintéticos, entre los cuales se puede mencionar una gran variedad: polietileno, poliestireno, policloruro de vinilo, polietilentereftalato, etc., son materiales con larga vida útil, no se degradan fácilmente y al ser expuestos al ambiente duran años antes de perder totalmente sus propiedades químicas y físicas.

Este aspecto ha causado una gran preocupación a los ambientalistas desde el punto de vista del manejo de residuos poliméricos, ya que hay polímeros que por su alta demanda son ampliamente utilizados, derivando en la acumulación de este material en el ambiente.

El polietilentereftalato (PET), el mejor ejemplo de estos plásticos, fue patentado como un po-

límero para fibra por J. R. Whinfield y J. T. Dickson, en 1941. La producción comercial de fibra de poliéster comenzó en 1955; desde entonces, el PET ha presentado continuo desarrollo tecnológico hasta lograr un alto nivel de sofisticación basado en el espectacular crecimiento de la demanda del producto a escala mundial. A partir de 1976 se usa para la fabricación de envases para bebidas; adicionalmente, el PET ha tenido un desarrollo extraordinario para empaques alimenticios en general, debido a las características de este plástico. Los envases de PET son ligeros, transparentes, brillantes y con alta resistencia al impacto, tienen cierre hermético, no alteran las propiedades del contenido y no son tóxicos.

En México, el PET se comenzó a utilizar para la fabricación de envases a mediados de la década de los ochenta, y ha tenido gran aceptación por parte del consumidor y del productor, por lo que su uso se ha incrementado de manera considerable año tras año, ocasionando un problema ecológico debido a su acumulación en el ambiente.

* Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

Una alternativa para disminuir este problema es reciclar el material para utilizarlo principalmente en aplicaciones de grado industrial. Las técnicas para reciclado de PET se dividen en el reciclado mecánico y el químico.

El primero consiste en separación, flotación, compactación y peletizado; mientras que el segundo involucra tratamiento químico que regularmente finaliza en la obtención de materia prima original o en la fabricación de productos con base en PET.

Una de las técnicas de reciclado químico del PET es la degradación, y las reacciones a las cuales se somete para su degradación química se dividen en cuatro grupos: hidrólisis, alcoholisis, acidólisis y aminólisis.¹

Los trabajos de investigación publicados acerca de la degradación del PET para la síntesis de resinas poliéster se basan en reacciones de glicólisis con posterior esterificación con anhídrido maléico, el PET se mezcla con un reactivo nucleófilo y un catalizador. La mezcla se calienta a temperatura tal que permite su degradación química hasta obtener los monómeros que componen dicho polímero, o mediante degradación parcial obtener resinas poliéster que se reutilizarán en diversos procesos industriales o simplemente en la preparación de materiales como pinturas y recubrimientos.²

El catalizador juega un papel primordial en el proceso de degradación, de tal manera que en su ausencia, en el medio de reacción, el rompimiento de la cadena polimérica no se efectúa.

Diversos investigadores han reportado resultados sobre la degradación de PET; en todos ellos al variar el tipo de catalizador, las condiciones de reacción varían también y, por lo tanto, el producto obtenido, compuesto básicamente de resinas poliéster bajo condiciones de reacción controladas, o de bishidroxietilteftalato, cuando se lleva a cabo la degradación con mayor tiempo y temperatura de reacción.

Farahat, Azim *et al.*³ llevaron a cabo la síntesis de resinas poliéster insaturadas a partir de PET

reciclado obtenido de botellas de bebidas carbonatadas. La reacción de glicólisis se llevó a cabo en presencia de dietilenglicol en relación molar PET:DEG 1:1.15, 1:1.54, 1:1.94 a 220°C, y con tiempo de reacción de cuatro horas, degradando el polímero hasta oligómeros. Los oligómeros obtenidos se hicieron reaccionar con anhídrido maléico durante la etapa de poliesterificación, en relación 1:1 a 180°C, durante cuatro horas. Se obtuvieron resinas poliéster insaturadas, cuyo peso molecular fue alrededor de 2000 g/mol, a las cuales se les adicionó ácido p-hidroxibenzoico (PHBA) para modificar las propiedades de la resina sintetizada, y mejoraron por mucho sus propiedades mecánicas. También se llevaron a cabo reacciones de curado al disolver las resinas en estireno y con peróxido de metiletilcetona como activador, el grado de curado se determinó midiendo la cantidad de calor liberado durante el proceso. De los resultados concluyeron que se obtiene una resina insaturada, utilizando dietilenglicol como reactivo nucleófilo y acetato de manganeso como catalizador.

Chen, Mao *et al.*⁴ estudiaron la influencia de las condiciones de glicólisis sobre el PET, entre las cuales están: temperatura, tiempo y concentración del catalizador. El intervalo de temperatura de glicólisis fue de 110 a 190°C, el tiempo de reacción osciló de 0 a 2 horas, y el catalizador se usó en cantidades de 0 a 0.006 moles. En la influencia del tiempo de glicólisis sobre la conversión se muestra que a 1.5 horas se obtuvo un rendimiento de 98.8%. En la influencia de la cantidad de acetato de cobalto sobre la conversión de la glicólisis se muestra que con 0.002 moles la conversión fue de 86%. Finalmente, en la influencia de la temperatura a 190°C se obtuvo la máxima conversión. Después de estas condiciones, la conversión alcanzó un estado estacionario. La presencia de acetato de cobalto como catalizador hace que con una hora y media de reacción se degrade todo el PET a 190°C.

Los mismos investigadores⁵ realizaron otro trabajo similar al anterior, con un diseño de experi-

mentos factorial 2,³ con las mismas tres variables (temperatura de reacción, tiempo de glicólisis y concentración del mismo catalizador). Reportaron que la secuencia de los principales efectos en la conversión durante la glicólisis del PET en orden descendente es concentración de catalizador > temperatura > tiempo. La secuencia en los efectos de la interacción de dos factores en la conversión de la glicólisis en orden descendente es temperatura contra concentración de catalizador > tiempo contra concentración de catalizador > temperatura contra tiempo. También reportaron que algunas moléculas de etilenglicol reaccionan con el PET, obteniendo productos con peso mayor al inicial. Lo que indica que la reacción de despolimerización se debe controlar para minimizar la obtención de productos secundarios.

Mangeng, Sangwook *et al.*⁶ prepararon resinas poliéster insaturadas a partir de PET reciclado, a diferencia de Farahat *et al.* utilizaron propilenglicol en la etapa de glicólisis, aumentando la temperatura de reacción de 190 a 210°C, y el tiempo de reacción fue de siete horas, usaron tetrabutóxido de titanio como catalizador. El producto lo hicieron reaccionar con anhídrido maléico a la misma temperatura, durante 4.5 horas, para obtener resinas poliéster, las cuales mezclaron con estireno para ser curadas por calor. Reportaron que el grado de polimerización es mayor con el aumento de propilenglicol.

En un trabajo correspondiente a tesis de doctorado, Sánchez y Rosales⁷ degradaron el PET parcialmente para obtener oligómeros aplicables en recubrimientos fotocurables. El proyecto involucró tres etapas: primero una reacción de glicólisis del PET, en la cual se utilizó una mezcla de compuestos que contenían zinc y estaño como catalizadores, utilizaron cuatro distintos glicoles en esta etapa: trietilenglicol (TEG), glicerol, 1,8-octanodiol y pentaeritritol, con proporciones variadas con respecto a la cantidad de PET; enseguida se llevó a cabo una reacción de esterificación de los productos de la glicólisis con anhídrido maléico. En la tercera etapa, las resinas poliéster

insaturadas se mezclaron con un fotoiniciador para estudiar el grado de entrecruzamiento al ser irradiadas con luz ultravioleta. Tanto la temperatura de glicólisis, como la de esterificación correspondientes a las dos primeras etapas del proyecto fueron de 180°C, y el tiempo de reacción total fue de cuatro horas. La aportación de este trabajo de investigación la constituyó el uso de una mezcla de catalizadores.

Como se ha puesto de manifiesto, el papel del catalizador en la degradación de PET es primordial, y hay una gran variedad de trabajos reportados en los cuales se investiga el tipo de producto formado al degradar PET con diferentes compuestos como catalizadores, y al variar también el tipo de glicol utilizado. De acuerdo al papel del catalizador en la reacción de degradación, el rompimiento de la cadena polimérica se efectúa por formación de deficiencia de carga en el carbono del carbonilo perteneciente al PET, haciéndolo susceptible a un ataque nucleofílico por un grupo hidroxilo del glicol.⁸

Bajo este mecanismo propuesto, existe una gran variedad de compuestos que pueden actuar como catalizadores.^{9,10} En el presente trabajo se investigaron cloruro de aluminio, sulfato de calcio, hidróxido de litio y acetatos de plomo, calcio y cobre, con el objetivo de determinar cuál de ellos acelera en mayor grado la degradación de PET, y estudiar el tipo de compuestos resultantes de esta reacción.

Metodología experimental

Los reactivos fueron de grado analítico, y utilizados sin previa purificación. En un tubo de ensayo se colocaron 2.0 g de PET, 1.4 g de TEG y 0.02 g del catalizador correspondiente, y se utilizaron para cada prueba cloruro de aluminio, sulfato de calcio, hidróxido de litio, acetato de plomo, acetato de calcio y acetato de cobre.

Los tubos se calentaron en baño de glicerina a 170°C durante dos horas, agitando el tubo aproximadamente cada diez minutos. Al finali-

zar el tiempo de reacción, la cantidad de PET no degradado se separó mediante extracción con cloroformo, y se determinó cuantitativamente.

Mediante este procedimiento se eligió el compuesto con el cual se obtuvo mayor cantidad de PET degradado, para llevar a cabo la degradación de PET en la etapa de glicólisis y, posteriormente, una esterificación con anhídrido maléico.

La glicólisis se llevó a cabo en un matraz de tres bocas, equipado con condensador, termómetro, trampa de agua y agitador magnético. En el matraz se colocaron 4.0 g de gránulos de PET, 2.8 g de TEG y 0.04 de catalizador. La reacción se realizó en un intervalo de temperatura de 170 a 180°C, por espacio de dos horas. Al finalizar este tiempo de reacción, el compuesto obtenido se mezcló con 2.8 g de anhídrido maléico y se continuó la reacción durante dos horas a la misma temperatura. El producto final de la poliesterificación se analizó mediante espectroscopía FT-IR. Para el análisis de la cantidad de PET degradado se tomaron muestras a diferente tiempo de reacción a lo largo de las dos horas, el tiempo de muestreo fue a 10, 30, 60, 75 y 105 minutos, en cada muestra se determinó la cantidad de PET degradado, mediante extracciones con cloroformo.

Elección del catalizador

En la tabla I se muestra el resultado de la cantidad de PET degradado al finalizar dos horas de reacción durante la etapa de glicólisis, variando el tipo de catalizador, bajo las mismas condiciones de reacción. De todos los compuestos ensayados, el acetato de plomo y el hidróxido de litio promovieron la degradación en mayor cantidad, mientras que el cloruro de aluminio y el sulfato de cadmio fueron menos efectivos. Este resultado hace suponer la influencia en el mecanismo de catálisis al variar el metal del compuesto, ya que los tres acetatos catalizaron la glicólisis en diferente grado.

De acuerdo a estos resultados, se eligieron el LiOH y el PbOAc como catalizadores para llevar

a cabo un estudio de las reacciones de glicólisis y formación de resinas poliéster mediante reacción con anhídrido maléico.

Tabla I. Cantidad de PET degradado durante dos horas de glicólisis al variar el tipo de catalizador.

Catalizador	PET degradado (%)
AlCl ₃	8
Acetato de calcio	16
Acetato de plomo	95
Acetato de cobre	60
CdSO ₄	10
LiOH	83

Etapa de glicólisis

Al finalizar la reacción de degradación en la primera etapa denominada glicólisis, con ambos catalizadores se obtuvieron compuestos color café claro, con apariencia similar a ceras. En la tabla II se reporta el porcentaje de PET degradado, determinado en muestras a diferente tiempo de reacción de glicólisis.

Como puede observarse en la tabla II, la degradación con acetato de plomo como catalizador es más efectiva, ya que al finalizar las dos horas de reacción se obtuvo 94.5% de degradación, mientras que con LiOH la cantidad fue menor

Tabla II. Cantidad de PET degradado a diferente tiempo de glicólisis al variar el tipo de catalizador.

Tiempo (min)	% PET (LiOH)	% PET (PbOAc)
10	10.15	0.38
30	32.08	36.63
60	64.39	74.25
75	72.0	59.0
105	72.28	82.5
120	83.0	94.5

(83%). Independientemente de la degradación cuantitativa del PET, el comportamiento en la velocidad de degradación también varía, en la figura 1 puede apreciarse que, aunque la tendencia en la degradación es aumentar, cuando se utiliza LiOH la reacción presenta un estado estacionario entre 60 y 105 minutos de glicólisis, mientras que cuando se utiliza PbOAc el aumento en la degradación es más rápido, e indica que podría detenerse la reacción antes de los 120 minutos para obtener el mismo resultado.

El producto obtenido de la etapa de glicólisis presentó una distribución de peso molecular de 2710 g/mol y polidispersidad de 1.65, lo cual indica que las cadenas de oligoéster obtenidas no presentaban tamaño uniforme, si se parte de que el PET tenía peso molecular de 28,000 g/mol antes de la glicólisis.

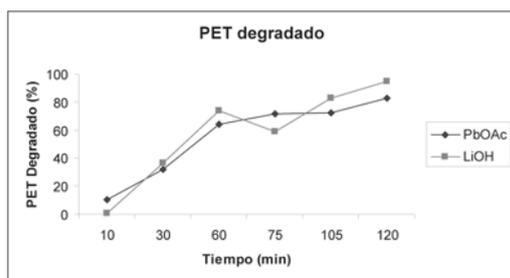


Fig.1. Comportamiento en la velocidad de reacción utilizando LiOH y PbOAc como catalizadores.

Etapa de esterificación

La reacción entre los oligoéster obtenidos de la glicólisis y anhídrido maléico da como resultado la formación de una resina poliéster insaturada con peso molecular alrededor de 8046 g/mol, e indica que hay un promedio de cuatro cadenas de oligómero formando la resina poliéster. En la figura 2 se observa el espectro FTIR de la resina sintetizada, utilizando PbOAc como catalizador, el espectro es característico de resinas poliéster. Se concluye que dicha resina contiene insaturaciones, debido a que aparece la señal del grupo $\text{CH}=\text{CH}$ -, centrada en 1641 cm^{-1} .

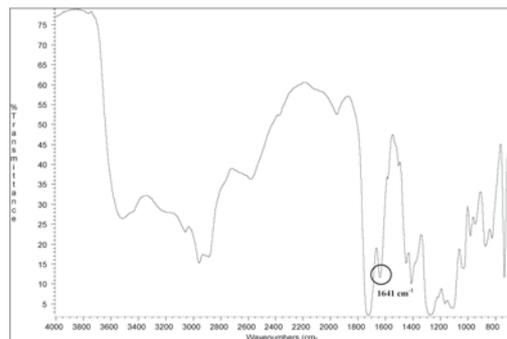


Fig. 2. Espectro FTIR de una resina poliéster sintetizada a partir de PET degradado y AM.

Conclusiones

Mediante reacción de degradación de PET, utilizando diversos compuestos como catalizadores, y posterior esterificación con anhídrido maleico, fue posible sintetizar resinas poliéster insaturadas, a temperatura y tiempo de reacción menores que las reportadas. De los diferentes compuestos utilizados como catalizadores, el acetato de plomo aceleró más rápidamente la degradación del PET, mientras que el AlCl_3 la aceleró en menor medida.

Durante la primera etapa de degradación hubo formación de oligómeros con distribución de peso molecular de 2,700 g/mol. Y en la poliesterificación se formaron cadenas poliéster con distribución de peso molecular de 8,000 g/mol, en presencia de anhídrido maleico. El tipo de catalizador tiene influencia tanto en la velocidad de degradación como en el peso molecular obtenido en las resinas poliéster insaturadas.

Resumen

Se reportan los resultados obtenidos al llevar a cabo degradación de PET seguida de síntesis de resinas poliéster insaturadas, el proceso involucra dos etapas: en la primera se hizo reaccionar el PET con TEG a 170°C , en presencia de un catalizador, seguida de reacción con anhídrido

maléico, con el fin de obtener resinas poliéster insaturadas. El propósito de este trabajo fue evaluar varios compuestos como catalizadores en la reacción de glicólisis de PET, y determinar el comportamiento cinético de la degradación con el compuesto que favorezca la degradación en mayor grado. Los compuestos utilizados como catalizadores fueron cloruro de aluminio, sulfato de calcio, hidróxido de litio, acetatos de plomo, calcio y cobre. Este estudio se llevó a cabo midiendo la cantidad de PET consumido a lo largo de la glicólisis. Los productos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo, con transformadas de Fourier (FTIR) y con cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar el peso molecular obtenido después de la degradación.

Palabras clave: PET, Catalizador, Reciclado, Glicólisis.

Abstract

We report the results to carry out degradation of PET followed by synthesis of unsaturated polyester resins. The process involves two stages: the first one involved a reaction of PET with TEG at 170 °C in the presence of a catalyst, followed by a reaction with maleic anhydride to obtain unsaturated polyester resins. The purpose of this study was to evaluate several compounds as catalysts in the reaction of glycolysis of PET and to determine the degradation kinetic behavior of the compound that promotes the degradation to a greater extent. The compounds used as catalysts were aluminum chloride, calcium sulfate, lithium hydroxide, lead acetate, calcium, and copper. This study was carried out by measuring the amount of PET used during glycolysis. The products were characterized by infrared spectroscopy with Fourier Transform (FTIR) and gel permeation chromatography (GPC) to determine the molecular weight obtained after degradation.

Keywords: PET, Catalyst, Recycling, Glycolysis.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Químicas, UANL, las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

Referencias

1. D. Paszun, T. Szychaj; "Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate)"; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 36; 1373-1383; (1997).
2. M. Toselli, M. Impagnatiello; "Chemical recycling of PET" *Polymer Recycling*; 2; 1; 27-33; (1996).
3. M. S. Farahat, A.A. Azim, M.A. Raowf, "Modified unsaturated poliéster resins synthesized from PET waste", *Macromol. Mater. Eng.*; 283; 1-6, (2000).
4. Ch. H. Chen, Ch. Y. Chen, Y. W. Lo, Ch.F. Mao, W.T. Liao; "Studies of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles". *J. Appl. Polym. Sci*; 80; 943-948 (2001).
5. Ch. H. Chen, Ch. Y. Chen, Y. W. Lo, Ch.F. Mao, W.T. Liao; "Studies of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles II. Factorial experimental design"; *J. Appl. Polym. Sci*; 80, 956-962, (2001).
6. L. Mangeng, S.Sangwook, "Unsaturated poliéster resins based on recycled PET: Preparation and curing behavior"; *J. Appl. Polym. Sci.* 1052-1057 (2001).
7. M.G. Sánchez Anguiano; A. Rosales Jasso; Tesis: "Reciclado de PET para la obtención de recubrimientos fotocurables"; Centro de Investigación en Química Aplicada. Saltillo, Coahuila, México, (2004).
8. N. Halacheva, P. Novakov; "Preparation of oligoéster diols by alcoholic destruction of PET"; *Polymer*; 36; 4; 867-874; (1995).
9. H.Wang, Y.Liu, Z.Li, X.Zhang, S. Zhang;

"Glycolysis of PET catalyzed by ionic liquids"
European Polymer Journal; 45; 1535-1544;
(2009).

10. K.A. Bustos Torres, M.G. Sánchez Anguiano; Tesis: "Influencia de temperatura y concentración de glicol en la degradación de PET

con N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanol zinc (II) como catalizador"; Facultad de Ciencias Químicas, UANL. México (2009).

Recibido: 20 de enero de 2010

Aceptado: 30 de noviembre de 2010