

POLIÉSTERES INSATURADOS A PARTIR DE DESECHOS DE PET

Mariela Elgegren Lituma*^a, Javier Nakamatsu Kuniyoshi^a

RESUMEN

Los desechos plásticos son una potencial fuente de compuestos orgánicos útiles. En este trabajo se llevó a cabo la despolimerización de desechos de poli(tereftalato de etileno), PET, con etilenglicol. El producto obtenido, tereftalato de bis (2-hidroxietileno), BHET, se polimerizó junto con anhídrido maleico y etilenglicol para formar una resina de poliéster insaturado. El progreso de la reacción de polimerización se monitoreó mediante la medición del número ácido y por espectroscopía de ¹H-RMN.

Palabras clave: PET, reciclaje, despolimerización, poliéster insaturado.

UNSATURATED POLYESTERS FROM PET WASTE

ABSTRACT

Plastic waste can become an interesting source of useful organic compounds. This work presents the study of the depolymerization of polyethylene terephthalate with ethylene glycol. The main product, bis(hydroxyethyl) terephthalate, BHET, was isolated and subsequently polymerized with maleic anhydride and ethylene glycol to form an unsaturated polyester resin. The polymerization reaction was followed by quantification of the acid value and ¹H-NMR spectroscopy.

Key words: PET, recycling, depolymerization, unsaturated polyester.

INTRODUCCIÓN

El poli(tereftalato de etileno), conocido por el acrónimo de PET, es un poliéster saturado utilizado generalmente en la elaboración de botellas de plástico descartables. Actualmente, los desechos de estas botellas constituyen un problema medioambiental debido a la gran cantidad acumulada ya que, a pesar de no ser un material nocivo, poseen gran resistencia a la degradación. Debido a esto, es importante desarrollar métodos para el reciclaje de este material, entre los cuales se encuentran el reciclaje mecánico y el químico.

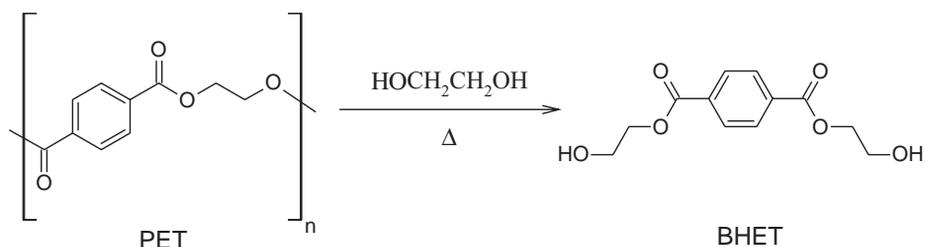
El reciclaje químico, en este caso, se presenta como una alternativa viable para el tratamiento de desechos de PET. Este método presenta la ventaja que hace posible la obtención de materias primas orgánicas que posteriormente podrán ser usadas para producir nuevamente PET u otros materiales con distintas propiedades.¹

De los procesos químicos estudiados para la despolimerización de PET, la metanólisis, la hidrólisis y sobre todo la glicólisis, son los procesos más utilizados.^{1, 2} Sin embargo, la metanólisis e hidrólisis se llevan a cabo a condiciones de presión y temperatura mayores que en el caso de la glicólisis, y además, debido a las condiciones ácidas o básicas de la hidrólisis, ésta puede generar problemas ambientales.²

En el caso de la glicólisis, el proceso más estudiado es el llevado a cabo con etilenglicol (EG), ya que el producto principal es el monómero tereftalato de bis(2-hidroxietileno) (BHET) que puede ser utilizado directamente para la síntesis de PET o de resinas de poliéster insaturado.^{2,3,4}

^a Departamento de Ciencias, Facultad de Ciencias e Ingeniería,
Pontificia Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria 1801, Lima 32, Perú.

* a20032080@pucp.edu.pe



Las resinas de poliéster insaturado son líquidos muy viscosos que tienen la característica de poder entrecruzar sus cadenas mediante la adición de un monómero vinílico obteniéndose de este modo productos sólidos termoestables.⁵

Para la obtención de resinas de poliéster insaturado, se sintetiza un poliéster lineal de bajo peso molecular que contiene insaturaciones (dobles enlaces carbono-carbono). El anhídrido maleico es el monómero más utilizado para introducir la insaturación a la cadena debido a su alta reactividad. Adicionalmente, la reacción también se lleva a cabo con etilenglicol y ácido adípico, el cual permite aumentar la separación de las insaturaciones y por lo tanto disminuir la fragilidad del producto final.^{5,6}

El avance de la reacción de polimerización puede ser monitoreado mediante la determinación del número ácido de la resina (mg KOH/g muestra), además se utiliza espectroscopía IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN para su caracterización.^{6,7}

Posteriormente a la síntesis del poliéster insaturado, el curado de la resina produce el entrecruzamiento de los dobles enlaces del poliéster lineal con la ayuda de un monómero vinílico. En esta etapa, además, es necesaria la adición de un catalizador y un iniciador que permita la reacción de entrecruzamiento.⁵

PARTE EXPERIMENTAL

Despolimerización del PET

La despolimerización de desechos de botellas de PET se realizó con etilenglicol (relación PET/EG de 1/16 en masa) utilizando 0,4% de acetato de zinc (en relación al peso de PET) como catalizador. La reacción se llevó a cabo con un sistema de reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante durante dos horas. La caracterización del producto obtenido se realizó mediante medición del punto de fusión (equipo Fisher – Johns) y por espectroscopía ¹H-RMN (Bruker AC 300MHz) utilizando DMSO-d₆ como solvente.

Síntesis del poliéster insaturado

La síntesis del poliéster insaturado se llevó a cabo mediante una reacción con el producto de la despolimerización de PET, el BHET, anhídrido maleico (AM) y etilenglicol bajo atmósfera de nitrógeno y agitación constante. La relación entre hidroxilo/carboxilo (OH/COOH) fue de 1,2/1 y se utilizaron acetato de calcio y óxido de antimonio (III) como catalizadores.^{5,8} El agua producida por condensación de los reactivos y el etilenglicol en exceso se destilaron y se colectaron en un balón acoplado al sistema de reacción. La síntesis se realizó hasta alcanzar un número ácido alrededor de 50 mg KOH /g muestra (entre 4 a 5 horas de reacción) medido según norma ASTM D3644-06. A lo largo de este tiempo, se incrementó la temperatura progresivamente a 80°C, 120°C, 160°C y hasta 190°C dejando reaccionar la mezcla por 30 minutos con cada temperatura. Adicionalmente, a modo de comparación, se realizó una

reacción sólo entre anhídrido maleico y etilenglicol en idénticas condiciones.

Ambas reacciones se monitorearon mediante la cuantificación del número ácido de la resina (mg KOH / g muestra) titulando una muestra disuelta en acetona con una solución etanólica de KOH 0,03M. Paralelamente, se tomaron muestras de resina para su análisis por espectroscopía $^1\text{H-RMN}$ (Bruker AC 300MHz) utilizando acetona- d_6 como solvente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Despolimerización de PET

El producto obtenido de la despolimerización de PET fue principalmente el monómero tereftalato de bis (2-hidroxi-etileno) o BHET. Dependiendo del tipo de muestra (desechos de botella), el rendimiento varía entre 50% y 70%. El punto de fusión de los cristales de BHET fue de 108-109°C (106-109°C según Sigma-Aldrich). El espectro $^1\text{H-RMN}$ del BHET se muestra en la figura 1 y en él se distinguen los distintos protones, δ_{H} : 3,69-3,73 (m, 4, CH_2), 4,29-4,33 (t, 4, CH_2), 4,95-4,99 (t, 2, OH), 8,12 (s, 4, Ar).

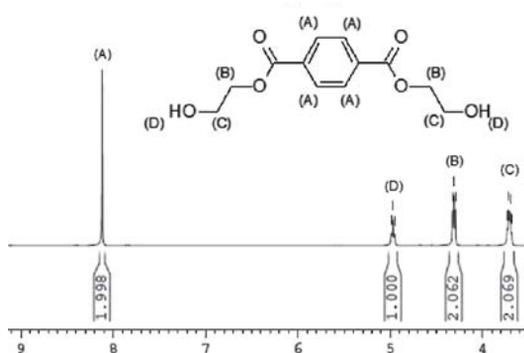


Figura 1. Espectro $^1\text{H-RMN}$ (DMSO-d_6 , 300MHz) de BHET.

Síntesis de poliéster insaturado

Polimerización de AM y EG

La figura 2 muestra la disminución del número ácido conforme avanza la reacción entre el anhídrido maleico y el etilenglicol.

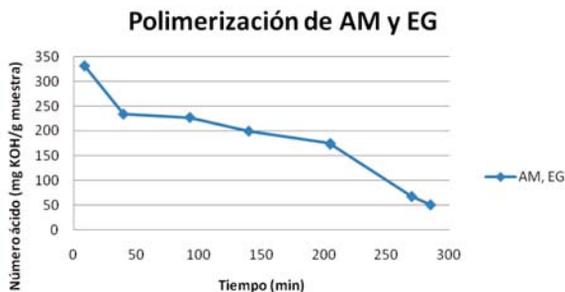


Figura 2. Valores de número ácido para la reacción entre AM y EG.

Los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de las muestras a 9 y 285 minutos, tomadas a lo largo de la reacción aparecen en la figura 3. Las asignaciones de los picos se encuentran en la tabla 1.

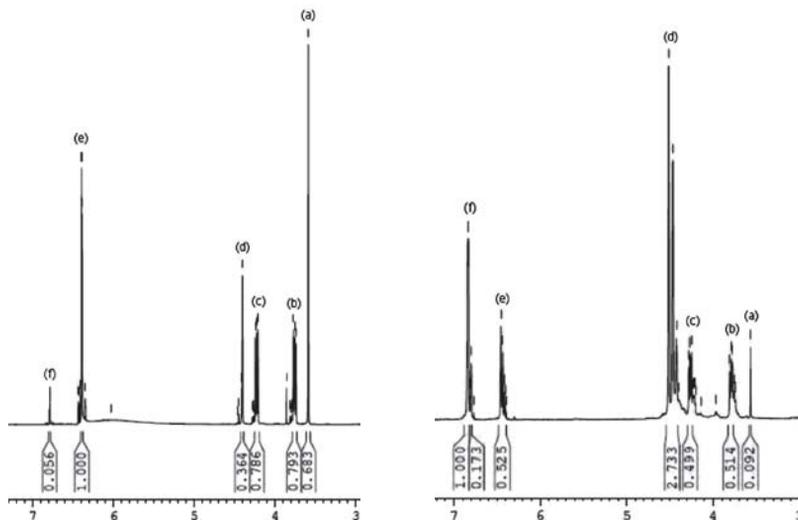


Figura 3. Espectros de $^1\text{H-RMN}$ (acetona- d_6 , 300MHz) de reacción entre AM y EG. Muestra a 9 minutos (izquierda) y a 285 minutos (derecha). Ver tabla 1 para asignaciones de señales.

Tabla 1. Asignaciones de señales a hidrógenos en la estructura del producto de la polimerización de AM y EG.

	Estructura	Desplazamiento inicio de reacción (ppm)	Desplazamiento fin de reacción (ppm)
(a)		3,588	3,565
(b)		3,741-3,813	3,739-3,791
(c)		4,212-4,28	4,214-4,28
(d)		4,404-4,463	4,397-4,513
(e)		6,389-6,438	6,396-6,456
(f)		6,791-6,796	6,770-6,840

En la figura 3 se observa que la intensidad de la señal de los protones del grupo alqueno *trans* aumenta y la del grupo alqueno *cis* disminuye conforme avanza la reacción (de la muestra a 9 minutos a la muestra a 285 minutos), esto es debido a que la conformación *trans* es más estable. Se observa además, que los protones del metileno (CH_2) que se encuentran entre dos grupos funcionales éster aumentan su intensidad, ya que al formarse las cadenas del polímero se tendrán más protones de este tipo. Del mismo modo, se aprecia la disminución de la intensidad de la señal de los hidrógenos metilénicos correspondientes al etilenglicol (monómero sin reaccionar). A lo largo del tiempo, las moléculas del glicol reaccionan y por lo tanto la cantidad del etilenglicol disminuye, lo que se refleja en la intensidad de los picos.

Polimerización de BHET, AM y EG

En la figura 4 se muestra la variación del número ácido correspondiente a la reacción entre anhídrido maleico, tereftalato de bis (2-hidroxi-etileno) y etilenglicol. Como es de esperar, también se observa la disminución del número ácido a lo largo del tiempo.

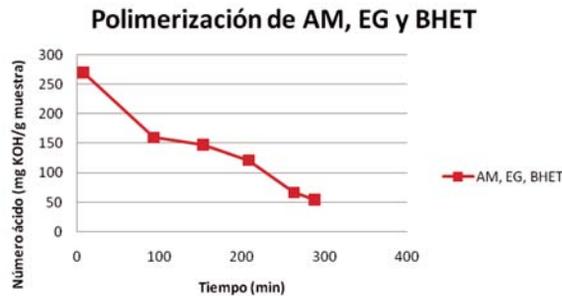


Figura 4. Valores de número ácido para la reacción entre MA, BHET y EG.

Los espectros ^1H -RMN de la muestra a 8 y 288 minutos para esta reacción de polimerización se muestran en la figura 5.

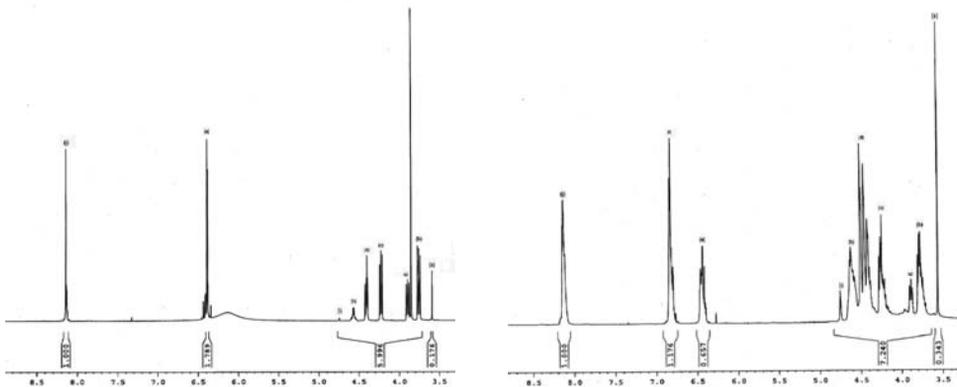
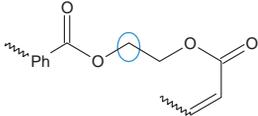
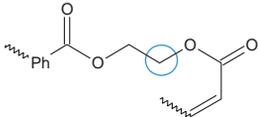
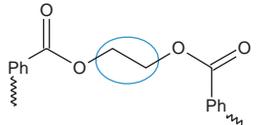
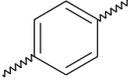


Figura 5. Espectro ^1H -RMN (acetona- d_6 , 300MHz) de la reacción entre BHET, MA y EG. Muestra a 8 minutos (izquierda) y a 288 minutos (derecha). Ver tabla 2 para asignaciones de señales.

De la figura 5, se distinguen, además de los mismos protones identificados de la reacción entre AM y EG, cuatro tipos de protones adicionales, debido a la incorporación del BHET.

Tabla 2. Asignaciones de señales a hidrógenos en la estructura del producto de la polimerización de BHET, MA y EG.

	Estructura	Desplazamiento inicio de reacción (ppm)	Desplazamiento fin de reacción (ppm)
(g)		3,883-3,915	3,874-3,906
(h)		4,547-4,585	4,582-4,641
(i)		4,747	4,756
(j)		8,125-8,145	8,122-8,153

Finalmente, se observó que los poliésteres formados, en ambos casos, fueron altamente viscosos, opacos y con una ligera tonalidad amarilla.

CONCLUSIONES

La despolimerización de PET con etilenglicol, a las condiciones descritas, produce principalmente el monómero tereftalato de bis (2-hidroxi-etileno) (BHET), el cual fue caracterizado mediante la medición de su punto de fusión y por espectroscopía de $^1\text{H-RMN}$. La reacción entre anhídrido maleico y etilenglicol, y entre BHET, AM y EG, forma una resina de poliéster insaturado. Ambas reacciones fueron monitoreadas por la cuantificación del número ácido y por espectroscopía de $^1\text{H-RMN}$. De esta manera, se muestra un ejemplo de la utilidad y potencial del reciclaje químico de materiales de desecho para la obtención de compuestos orgánicos útiles.

BIBLIOGRAFÍA

1. Paszun, D.; Spychaj, T.; Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate); *Industrial and Engineering Chemistry Research*; **1997**; 36: 1373-1383.
2. Xi, G.; Lu, M.; Sun, C.; Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate); *Polymer Degradation and Stability*; **2005**; 87: 117-120.
3. Shukla, S.; Kulkarni, K.; Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste; *Journal of Applied Polymer Science*; **2002**; 85: 1765-1770.
4. Baliga, S.; Wong, W.; Depolymerization of Poly(ethylene Terephthalate) Recycled from Post-Consumer Soft-Drink Bottles; *Journal of Polymer Science*; **1989**; 27: 2071-2082.

5. Feldman, D.; Barbalata, A.; Synthetic polymers: technology, properties, applications; Chapman and may: Lodon; **1996**; 202-211.
6. Mangeng, L.; Sangwook, K.; Unsaturated Polyester Resins Based on Recycled PET: Preparation and Curing Behavior; *Journal of Applied Polymer Science*; **2001**; 80: 1052-1057.
7. Spyros, A.; Characterization of Unsaturated Polyester and Alkyd Resins Using One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy; *Journal of Applied Polymer Science*; **2003**; 88: 1881-1888.
8. Sandler, S.; Sourcebook of advance polymer laboratory preparations; Academic Press: San Diego; **1998**; 27.