

Poliésteres y Reciclaje Químico del Poli(tereftalato de etileno)

**Bruno Bertolotti¹, Jorge Chávez², Roberto Laos², Carla Rospigliosi³,
Javier Nakamatsu^{1*}**

¹Departamento de Ciencias, Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima 32, Perú;

²Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville, FL 32611, USA; ³Department of Biochemistry, Weill Medical College of Cornell University, New York, NY 10021, USA

Resumen

Esta contribución presenta una revisión de los aspectos químicos de la familia de los poliésteres. Se presentan las diversas alternativas para la formación de poliésteres con diversas propiedades. En este sentido, se enfatizan detalles ligados a su uso industrial, así como a las aplicaciones que estos productos pueden tener. Tomando en cuenta la importancia del poli(tereftalato de etileno) en particular, y su difundido uso en nuestra sociedad, se presentan las alternativas más comunes para su reciclaje químico. Se dedica un énfasis especial a la despolimerización del poli(tereftalato de etileno) presentando como ejemplo resultados de trabajos desarrollados por los autores.

Abstract

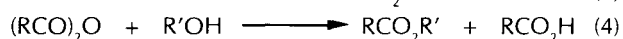
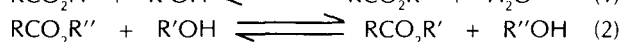
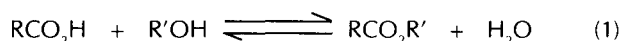
This contribution presents a general review of the chemistry of polyesters. The different alternatives for the production of polyesters with different properties are presented and analyzed. In this respect, the characteristics related to their industrial use are highlighted, as well as their applications. Due to the importance of poly(ethylene terephthalate) in our modern society and its massive use, the most common alternatives for its chemical recycling are detailed. Special attention is given to the depolymerization of poly(ethylene terephthalate), including examples of the work developed by the authors.

Introducción

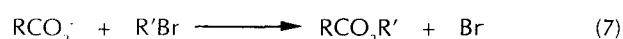
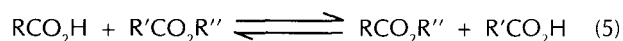
Se conoce como poliésteres al conjunto de polímeros que tienen en común el grupo éster –CO–O– como parte del

esqueleto de la cadena principal. Existen otros polímeros que contienen grupos ésteres pero éstos se encuentran formando parte de sustituyentes que penden de la estructura principal, como ésteres de celulosa, poliacrilatos y polivinil ésteres, entre otros. El grupo éster es un grupo polar que produce interacciones inter- e intramoleculares que afectan la movilidad de las cadenas y que se reflejan, por ejemplo, en la temperatura de fusión. Desde el punto de vista químico, el grupo éster hace que el polímero sea susceptible de ser hidrolizado, produciendo la ruptura de la cadena^{1,2}.

El grupo de los poliésteres es uno de lo más versátiles, éstos son utilizados comercialmente como fibras, películas y piezas moldeadas. Los métodos comúnmente utilizados en la síntesis de ésteres se utilizan en la síntesis de poliésteres: esterificación directa (1), transesterificación (2) y la reacción de alcoholes con cloruros de acilo (3) o anhídridos (4).



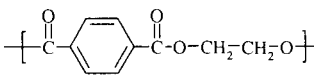
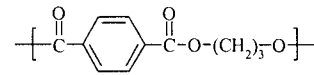
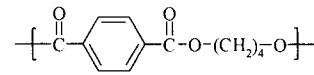
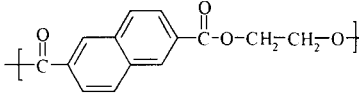
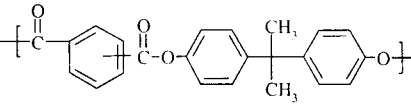
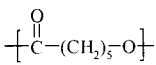
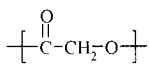
Otros métodos menos tradicionales utilizados en la síntesis de poliésteres son la acidólisis –una variación de la transesterificación, utilizada principalmente para sintetizar poliésteres aromáticos– (5), la reacción de ácidos carboxílicos con epóxidos (6), desplazamiento nucleofílico (7) y reacciones de apertura de anillo de ésteres cíclicos³.



* E-mail: jnakama@pucc.edu.pe

Los poliésteres pueden clasificarse en termoplásticos y termoestables. Entre los primeros están el poli(tereftalato de etileno), el poli(tereftalato de butileno) y el poli(tereftalato de trimetileno), entre otros (Tabla 1). Los poliésteres termoestables son polímeros entrecruzados y pueden ser: resinas insaturadas que contienen dobles enlaces reactivos que son polimerizados posteriormente logrando el entrecruzamiento o poliésteres saturados que son polimerizados y entrecruzados en un solo paso.

Tabla 1. Principales poliésteres termoplásticos

Nombre Común	Unidad Repetitiva
Poli(tereftalato de etileno) (PET)	
Poli(tereftalato de trimetileno)	
Poli(tereftalato de butileno) (PBT)	
Poli(naftalen-2,6-dicarboxilato de etileno) (PEN)	
Poli(tereftalato/isoftalato de bisfenol A)	
Policaprolactona	
Poli(ácido glicólico)	

Historia de la síntesis de poliésteres⁴

En 1928, Wallace H. Carothers y su grupo de investigación en la Universidad de Harvard se dedicaron a sintetizar polímeros basados en reacciones ya conocidas en ese momento en la Química Orgánica. En un inicio, el grupo de Carothers se dedicó a estudiar polimerizaciones que involucraban reacciones entre ácidos carboxílicos y alcoholes, la mayoría de ellas basadas en cadenas alifáticas. Estos estudios tienen una gran importancia en la historia de los polímeros pues los resultados obtenidos ayudaron a confirmar la propuesta de Hermann Staudinger, quien en 1917 postuló la existencia de las macromoléculas⁵. Antes se pensaba que no existían moléculas de alto peso molecular, sino que más bien eran un ensamblaje de moléculas pequeñas mediante enlaces no covalentes.

A pesar de la obtención de diversos poliésteres, el principal problema que este estudio encontró fueron las pobres propiedades físicas de los productos, lo que impidió que fueran utilizados en productos comercializables. Debido a ello, el programa dejó de lado a los poliésteres y se volcó al desarrollo de poliamidas, logrando productos con mejores propiedades, entre ellos varios tipos de nylon.

Basados en los resultados de Carothers, otros grupos empezaron investigaciones en la síntesis de polímeros. Como consecuencia de esto, en 1940, se estableció un programa de investigación fundado por J.R. Whinfield, en los laboratorios de Calico Printers Association (CPA) en Accrington, UK, con el objetivo principal de sintetizar poliésteres. J.T. Dickson, quien era el encargado de realizar el trabajo, obtuvo resultados de manera rápida, obteniendo el PET a partir de etilenglicol y ácido tereftálico, lo que los llevó a obtener la primera patente en el tema el 29 de julio de 1941. A partir de ese momento, y debido a la importancia del descubrimiento para la industria, se establecieron una serie de colaboraciones con otros grupos de investigación, entre los cuales destacan alianzas con el Ministerio Británico de Suministros, ICI y DuPont.

El PET recién empezó a ser producido en cantidades comerciales a inicios de la década de 1950 en forma de fibras bajo el nombre de Terylene en el Reino Unido y de Dacron en los Estados Unidos. Sin embargo, debido a su tendencia a cristalizar durante la solidificación, volviéndose quebradizo, no fue sino hasta finales de 1960 que pudo ser producido en estado amorfo y empezó a utilizarse para fabricar botellas de bebidas^{1,2}.

1. Poliésteres Lineales

1.1 Poli(tereftalato de etileno), PET

Actualmente el PET se produce por dos métodos: por transesterificación del tereftalato de dimetilo con etilenglicol (EG) y por esterificación directa del ácido tereftálico con etilenglicol. El producto en ambos casos es el tereftalato de bis(2-hidroxietileno) (BHET), considerado el monómero del PET (Fig. 1).

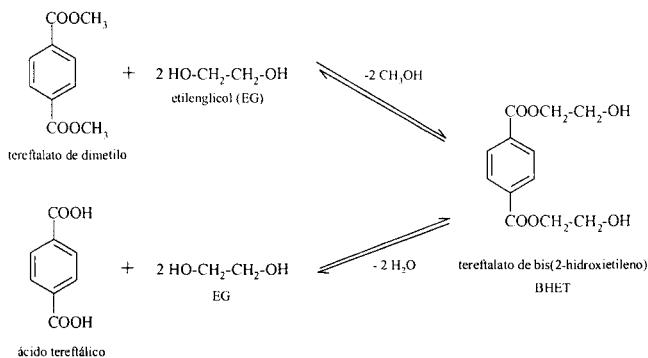


Figura 1. Síntesis comercial del BHET.

El siguiente paso del proceso es la condensación del tereftalato de bis(2-hidroxietileno), en presencia de trióxido de antimonio como catalizador (Fig. 2). Por lo general, la presión se reduce a 0,13 kPa para eliminar el etilenglicol producido y de esta manera favorecer el aumento del peso molecular. El poliéster fundido es transformado en fibras o extruido y convertido en gránulos para ser conservado hasta su procesamiento final.

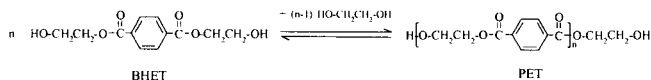


Figura 2. Condesación del BHET para formar PET.

El PET presenta buena resistencia al agua y a ácidos minerales diluidos, pero es sensible a álcalis y es degradado por los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados. Por otro lado, su resistencia a la degradación fotoquímica es muy buena. Su temperatura de fusión cristalina, T_m , es de 265 °C y de transición vítrea, T_g , es de 80 °C. La resistencia a la tracción de una película de PET está entre 117 y 173 MPa¹, la de una fibra es de aproximadamente 79 MPa²; su densidad es de 1,35 g/cm³⁶.

El dietilenglicol (DEG) es un producto secundario producido durante la polimerización y forma parte del PET comercial en niveles de 1 a 3,6 % en moles, según la ruta de polimerización. Así, estrictamente hablando, el PET no es un verdadero homopolímero sino que también contiene enlaces éter provenientes del DEG. Se ha propuesto que el enlace éter del DEG en el PET es el enlace más sensible y es preferentemente reactivo a mecanismos de oxidación. La misma investigación propone además, que el desarrollo de coloración en el PET es debido al ataque de radicales hidroxilo sobre el anillo aromático⁷.

El PET es utilizado comercialmente como fibra en la industria textil, como película en la fabricación de aislantes eléctricos,

cinta magnética o empaques; y para el moldeo de botellas y contenedores de alimentos o de piezas de precisión.

1.2 Poli(tereftalato de butileno), PBT

El PBT tiene una estructura similar al PET, es un termoplástico parcialmente cristalino, producido por la policondensación de 1,4-butanodiol con ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo en presencia de catalizadores. La cadena alifática más larga del butilenglicol hace que las moléculas del polímero sean más flexibles y menos polares que las del PET, como consecuencia, sus T_m y T_g son menores con respecto al PET (T_m es 224 °C, T_g se encuentra entre 22 y 43 °C). El PBT puede ser procesado a menores temperaturas y puede cristalizar fácilmente al enfriarse en el molde. Su densidad es de 1,34 g/cm³ y presenta una resistencia a la tracción de 55 MPa^{1,6}. Sus principales aplicaciones se encuentran en electrónica y en la industria automotriz, en componentes industriales y en diferentes artículos de consumo.

La absorción de humedad del PBT es menor que en el caso del PET debido a su naturaleza menos polar, esto le da excelente estabilidad dimensional y lo hace buen aislante eléctrico. El PBT es resistente a detergentes, ácidos y bases débiles, hidrocarburos alifáticos, aceites y gasolina.

2. Poliésteres Hiper-ramificados³

Existe un creciente interés en los poliésteres hiper-ramificados debido a su alta solubilidad, baja viscosidad y alta funcionalidad. La alta solubilidad se debe a la ramificación dendrítica que evita un empaquetamiento compacto de las cadenas, y también a su alta funcionalidad.

Los poliésteres hiper-ramificados pueden ser sintetizados en una única reacción de polimerización divergente controlada, algunos monómeros representativos para la síntesis de estos poliésteres son **1**, **2** y **3** (Fig. 3.). El monómero **1** polimeriza en una reacción de acidólisis con ácido acético como producto secundario.

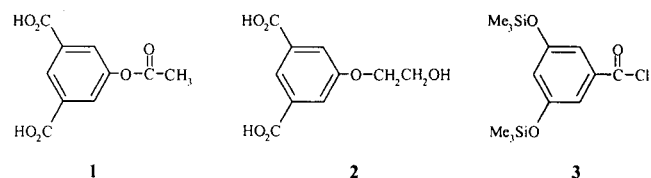


Figura 3. Monómeros utilizados para poliésteres hiper-ramificados.

A la elevada temperatura necesaria para mantener una velocidad de propagación práctica, el entrecruzamiento ocurre por formación de unidades anhídrido entre los grupos carboxilo, pero éstos se hidrolizan fácilmente una vez terminada la polimerización. El monómero **2** reacciona a una menor temperatura por esterificación directa en presencia de un catalizador de estaño. En el caso de **3** se obtiene cloruro de trimetilsilil como subproducto.

La polimerización de **2** produce una estructura compleja cuyas estructuras representativas son terminales (**4**), lineales (**5**) y dendríticas (**6**) (Fig. 4).

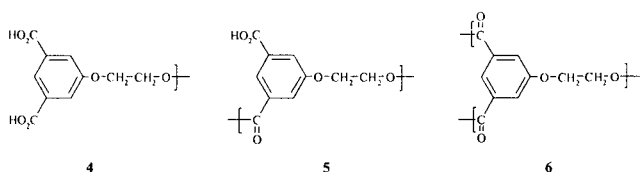


Figura 4. Estructuras presentes en poliésteres ramificados.

Para estos polímeros, el grado de ramificación se define como:

$$GR = \frac{\text{unidades dendríticas} + \text{terminales}}{\text{unidades dendríticas} + \text{terminales} + \text{lineales}}$$

El monómero **3**, por ejemplo, produce un poliéster de peso molecular promedio en número de 164 000 y peso molecular promedio en peso de 55 000, con un grado de ramificación de 0,5 – 0,6.

3. Poliésteres Entrecruzados⁸

Existen dos tipos de poliésteres entrecruzados. Las resinas de poliéster saturadas son preparadas a partir de monómeros polifuncionales de manera que el entrecruzamiento ocurre durante la reacción de poliesterificación. El otro tipo son las resinas de poliéster insaturadas que son entrecruzadas en una reacción posterior que requiere de un monómero adicional que reacciona con los enlaces dobles presentes en el esqueleto del poliéster. Ambos tipos se conocen como resinas de poliéster.

3.1 Resinas de poliéster saturadas

El entrecruzamiento se logra utilizando polioles como el glicerol. Estas resinas son usadas directamente como adhesivos o son modificadas con aceites naturales y sintéticos para aplicaciones como recubrimientos. Las resinas saturadas se

forman por la reacción de glicerol y anhídrido ftálico, la reacción se lleva a cabo hasta obtener un líquido viscoso (Fig. 5). Este líquido es luego transferido a un molde donde endurece al aumentar el entrecruzamiento.

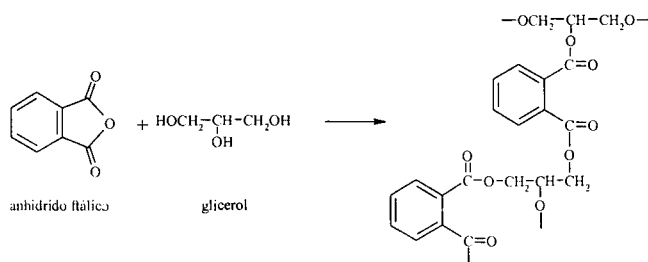


Figura 5. Entrecruzamiento en poliésteres insaturados.

3.2 Resinas de poliéster insaturadas

Las resinas de poliéster insaturado se obtienen por copolimerización de ácidos o anhídridos saturados (por ejemplo, anhídrido ftálico, ácido sebácico o adípico) e insaturados (anhídrido maleico o ácido fumárico) con un diol como propilenglicol o dietilenglicol, entre otros. El ácido o anhídrido saturado aumenta la distancia entre insaturaciones, lo cual disminuye la fragilidad de la resina. El producto de bajo peso molecular es soluble en monómeros como el estireno, con el cual entrecruza las cadenas posteriormente en presencia de peróxidos (Fig.6).

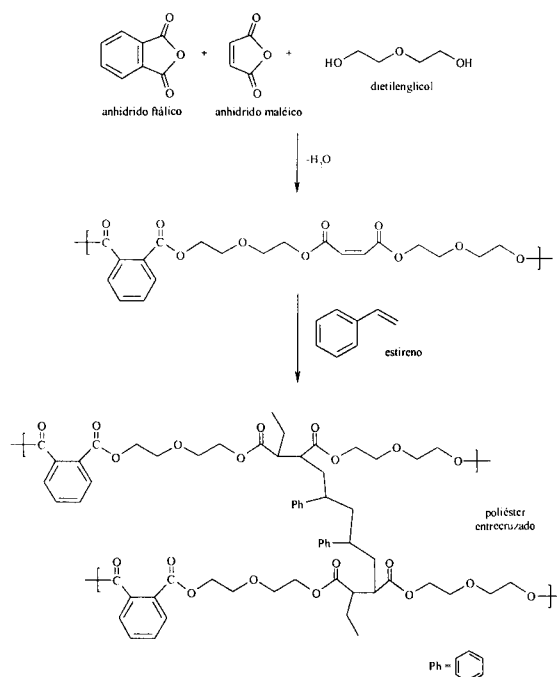


Figura 6. Síntesis de poliéster insaturado y su curado.

4. Reciclaje Químico del PET

El reciclaje de los polímeros al final de su vida útil es deseable por diversas razones. Primero, porque se evita la extracción de materia prima no renovable, se conservan recursos naturales y se elimina cualquier impacto ambiental que acompañe la fase de extracción. Luego, la energía requerida para obtener un producto del procesamiento de materiales reciclados es generalmente menor que partiendo de material natural. Finalmente, se evita desechar el material ocupando rellenos municipales cada vez más escasos y costosos.

Una posibilidad de reciclaje es el físico, en el cual el polímero recuperado puede ser reducido de tamaño mecánicamente y nuevamente fundido y moldeado o extruído. En el caso de los poliésteres, y en particular el PET, se puede producir fibras de relleno, para alfombras y para aislamiento térmico, entre otros. Este método simple presenta como limitación la necesidad de partir de material de alta pureza, pues otros plásticos, aditivos, colorantes o cualquier otro material extraño dentro del material influye negativamente en las propiedades del producto final. Adicionalmente, en cada ciclo de reciclaje, las propiedades del producto decaen por degradación de las cadenas, por lo cual generalmente son mezclados con material virgen.

Las características del producto de reciclaje físico del PET de desecho; puro, mezclado con PET virgen o con polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico han sido estudiadas⁹.

Adicionalmente se ha reportado la utilización de PET como refuerzo de una matriz de polietileno de baja densidad (LDPE). El PET de desecho es fundido con LDPE, la mezcla es extruída bajo tracción continua, granulada y luego moldeada por inyección. El material obtenido es isotrópico y presenta propiedades mecánicas superiores al LDPE sin refuerzo¹⁰.

Alternativamente al reciclaje físico existe el reciclaje químico. Éste consiste en la degradación del polímero a sus unidades monoméricas, que son purificadas y posteriormente utilizadas para obtener el polímero de partida u otro de diferentes características. Así el reciclaje químico permite partir de material de menor pureza, y obtener productos de calidad similar a los obtenidos de material virgen.

Por lo general, los poliésteres lineales son vulnerables a escisión de la cadena por solvólisis. Estas reacciones solvólíticas consisten en la ruptura del enlace C—O en la

cadena principal. La disponibilidad de una amplia variedad de procesos de despolimerización, así como los diferentes monómeros que se pueden obtener para posteriores síntesis, son algunas de las ventajas del reciclaje químico¹¹.

El 2003, fueron recolectados en los Estados Unidos 381 toneladas de botellas de PET para reciclaje, que representaron el 19,6 % de las 1947 toneladas que fueron puestas en venta. El principal destino del PET reciclado fue la fabricación de fibras, seguida de las botellas para alimentos y bebidas. También se utilizó en menor grado en la fabricación de cuerdas para embalaje, películas, resinas y otras botellas¹².

Los procesos para la degradación química del PET se dividen comúnmente en metanólisis, glicólisis, hidrólisis (ácida, alcalina o neutra), y otros métodos.

4.1 Metanólisis

En este proceso el PET es depolimerizado con metanol a altas temperaturas (por lo general, entre 180 y 280°C) y a presiones entre 2 y 4 MPa (Fig. 7). Se utilizan catalizadores típicos de transesterificación como acetato de cinc, acetato de magnesio, acetato de cobalto o dióxido de plomo, siendo el más utilizado el acetato de cinc¹¹. Se obtiene principalmente tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG), que son utilizados como materia prima para obtener nuevamente el PET.

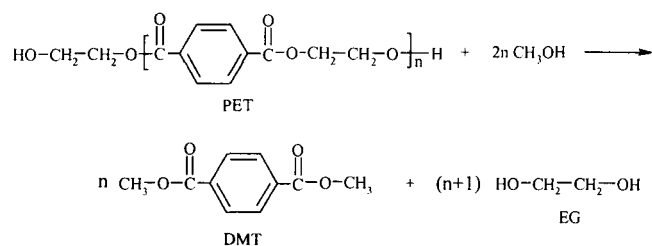


Figura 7. Metanólisis del PET.

La cinética de la metanólisis del PET utilizando acetato de cinc y acetato de plomo como catalizadores, entre 120 y 140 °C ha sido estudiada¹³. Entre los inconvenientes de la metanólisis están la necesidad de catalizadores, las altas presiones requeridas, la producción de algunos oligómeros y la dificultad de separar los productos del etilenglicol¹⁴.

4.2 Glicólisis

La glicólisis del PET se realiza principalmente con etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol o dipropilenglicol (Fig. 8).

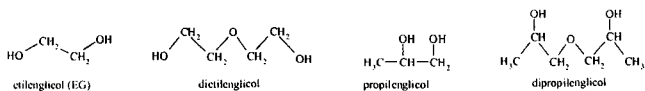


Figura 8. Glicoles utilizados en la despolimerización del PET.

Así como en la metanólisis, también se utilizan catalizadores de transesterificación, principalmente el acetato de cinc. El producto de la glicólisis con etilenglicol es principalmente el tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET, acompañado por oligómeros (Fig. 9). La reacción se realiza a 190 – 240 °C y 1,0 – 0,6 MPa. La velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración de etilenglicol⁷.

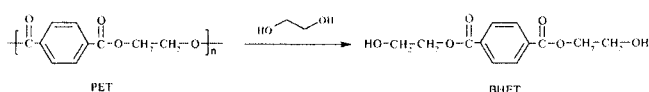


Figura 9. Despolimerización del PET con etilenglicol.

La glicólisis permite obtener directamente el monómero del PET y puede realizarse directamente en la planta de producción de PET para incorporar el BHET directamente en la línea de producción. Una desventaja de este proceso es la dificultad para separar los oligómeros formados.

La formación de BHET aumenta significativamente con la temperatura de glicólisis, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador utilizado (acetato de manganeso hasta 0,75 % en peso). Se ha reportado que se puede alcanzar experimentalmente un 100 % de conversión utilizando 0,025 mol de acetato de manganeso por kg de PET, a 190 °C durante 1,5 horas¹⁵.

Por otro lado, utilizando acetato de cinc como catalizador, se ha reportado que la glicólisis del PET con etilenglicol produce principalmente el monómero (BHET) y el dímero, que se encuentran en equilibrio, disueltos en etilenglicol, luego de por lo menos 2 horas de reacción bajo reflujo¹⁶.

Se han estudiado catalizadores como carbonato de sodio o bicarbonato de sodio a una concentración de 0,5 % en peso (respecto al PET) que requieren de 9 horas de reacción. En estos casos se obtienen rendimientos similares a los obtenidos utilizando acetato de cinc o acetato de plomo y se evita la utilización de sales de metales pesados, más costosas y contaminantes¹⁷.

También se han realizado estudios de glicólisis del PET con etilenglicol seguida de metanólisis del producto para obtener tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol. Se ha

evaluado la cinética de la despolimerización y se ha encontrado que la velocidad de despolimerización (utilizando sales de cinc o cobalto) aumenta significativamente con la adición de ciclohexilamina, y que la adición de ciclohexilamina y NaOH resulta en una conversión completa del PET en DMT y etilenglicol en menor tiempo¹⁸.

Cuando la glicólisis se ha llevado a cabo a 220 °C y 2 atmósferas de presión, con PET de desecho pulverizado, se consiguió un mayor grado de despolimerización en menor tiempo¹⁹.

También es posible obtener el monómero y el dímero de tereftalato de bis(hidroxibutileno) utilizando 1,4-butanodiol. Este monómero se utiliza en la síntesis de poli(tereftalato de butileno). De la glicólisis con trietilenglicol se obtienen oligómeros de trietilenglicol-ácido tereftálico con pesos moleculares promedios en número entre 880 y 700 g/mol²⁰.

La transesterificación del PET como método de reciclaje también ha sido estudiada. El PET de desecho puede ser tratado con dioles como 1,4-butanodiol (BD), ciclohexano-1,4-diol y 1,6-hexanodiol en presencia de catalizadores como $\text{Ti}(i\text{-PrO})_4$ y Sb_2O_3 . Como muestra la figura 10, de esta manera se obtiene, por ejemplo, el poli(tereftalato de butileno), PBT, luego de la inserción cuantitativa del grupo butileno, el polímero obtenido de esta manera presenta propiedades mecánicas comparables a las del PBT virgen²¹.

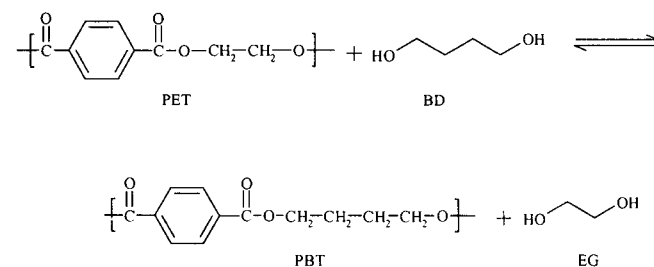


Figura 10. Obtención de PBT por transesterificación de PET.

Por otro lado, se ha reportado la utilización de oligómeros producto de la glicólisis de PET con trietilenglicol y 1,2-butanodiol como modificadores de PVC. Estos aditivos producen una mayor resistencia al impacto a temperaturas bajas y mayor capacidad de aislamiento eléctrico respecto al PVC sin modificadores²².

Los oligómeros producto de la glicólisis del PET también pueden ser utilizados como monómeros polimerizables por

UV (usados en pinturas, recubrimientos de madera y otros) al convertir los grupos hidroxilo terminales en acrilatos o metacrilatos mediante reacciones de transesterificación con cloruros de acrililo o metacrililo. Las propiedades mecánicas del producto fueron superiores con relación a las que se obtienen de monómeros puros disponibles comercialmente²³.

4.3 Hidrólisis

La hidrólisis del PET conduce directamente al ácido tereftálico y etilenglicol. El interés en este método está creciendo pues ambos pueden introducirse en la cadena de producción del PET. Sin embargo, una desventaja es la dificultad de purificar el ácido tereftálico producido. La hidrólisis del PET puede realizarse en medio ácido, alcalino o neutro²⁴.

La hidrólisis ácida se realiza con mayor frecuencia con ácido sulfúrico, fosfórico o nítrico concentrado. En la hidrólisis alcalina se utiliza una solución del 4 – 20 % en peso de NaOH, la reacción procede durante 2 a 5 horas. Por otro lado, la hidrólisis neutra se realiza en agua o vapor de agua. El proceso ocurre a presiones entre 1 y 4 MPa y a temperaturas entre 200 y 300 °C. Durante la hidrólisis se produce monoéster de glicol y ácido tereftálico como subproducto. El monoéster de glicol se disuelve en agua entre 95 y 100 °C pero el ácido tereftálico es insoluble a estas temperaturas, haciendo fácil su separación de la mezcla de reacción. La hidrólisis en medio neutro no presenta los problemas de la ácida o la alcalina, como la corrosión producida por los ácidos o álcalis concentrados y los grandes volúmenes de sales inorgánicas y desechos acuosos producidos en las sucesivas neutralizaciones¹¹. La cinética de la hidrólisis neutra ha sido estudiada²⁵.

A diferencia de la hidrólisis ácida que es lenta, por ejemplo, a presión atmosférica y 100 °C en soluciones 7,5 M de ácido sulfúrico se obtiene un rendimiento de 80 % recién después de 5 días, la hidrólisis alcalina con hidróxido de sodio alcanza un rendimiento de 98 % después de sólo 5 horas. Con condiciones menos drásticas como soluciones 7,5 M de ácido acético y acetato de sodio, no se consigue un rendimiento superior al 3% después de 5 días de reacción²⁶.

4.4 Otros métodos

El PET también puede reaccionar con aminas, por ejemplo, la aminólisis produce etilenglicol y las correspondientes diamidas del ácido tereftálico (Fig. 11). La reacción se lleva a

cabo con PET en forma de polvo o fibras usando soluciones acuosas de aminas primarias, con mayor frecuencia metilamina, etilamina y etanolamina, entre 20 y 100 °C.

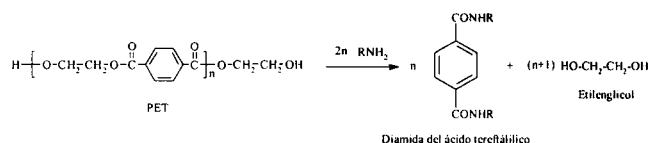


Figura 11. Aminólisis del PET.

Por otro lado, en la amonólisis, la amida del ácido tereftálico se forma por acción de amoníaco anhidro sobre el PET en etilenglicol como solvente¹¹.

El producto de la despolimerización del PET con trietanolamina ha sido utilizado en la formulación de espumas de poliuretano con propiedades mecánicas y de aislamiento térmico similares a las espumas obtenidas de polioles comerciales²⁷.

5. Investigación en la PUCP^{28,29}

En la Sección Química de la PUCP se han realizado estudios de la despolimerización del PET por glicólisis. Se escogió la glicólisis porque el producto, el éster glicólico del ácido tereftálico, puede ser utilizado directamente en la producción de una resina poliéster. La glicólisis fue evaluada a presión atmosférica y a temperaturas moderadas (por ejemplo, 198 °C para el etilenglicol).

El producto de la despolimerización del PET por glicólisis con etilenglicol (el BHET) fue utilizado, junto con anhídrido maleico y diácidos carboxílicos, en la formulación de resinas de poliéster insaturado. Las resinas obtenidas, fueron mezcladas con agregados inorgánicos (arena y piedras) y posteriormente curadas para producir el mortero o concreto polimérico, un material resistente, ligero e impermeable que puede ser usado en construcción.

La despolimerización del PET se llevó a cabo en atmósfera inerte, para ello se colocó el polímero triturado en el balón de reacción con el glicol, en una proporción de 1:5 (PET: glicol, en peso). A esta mezcla se le añadió el catalizador en una proporción de 0,40 % respecto a la masa del PET y luego se refluyó por espacio de 2 h bajo agitación constante. Al final de la reacción, se obtuvo una solución de la cual precipitó

un sólido blanco al enfriarse. El producto sólido fue separado de glicol en exceso y luego recristalizado en agua caliente. El producto cristalizado, el BHET, fundió a 106,5 °C. El BHET es soluble en acetona, dimetilsulfóxido, cloroformo y agua caliente. Se obtuvieron distintos rendimientos al ensayarse con diversos catalizadores, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Catalizadores para la despolimerización del PET.

Catalizador	Rendimiento (%)
Carbonato de sodio, Na ₂ CO ₃	42
Acetato de cinc, Zn(CH ₃ COO) ₂	61
Acetato de calcio, Ca(CH ₃ COO) ₂	69
Bicarbonato de sodio, NaHCO ₃	89

Referencias

- Feldman, D. y Barbalata, A., *Synthetic Polymers*, Chapman & Hall: London, 1996, pp. 177-179
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons: New York, 1969, Vol. 11, p. 62.
- Stevens, M. P., *Polymer Chemistry*, 3rd ed., Oxford University Press: New York, 1999, pp. 353-358.
- McIntyre, J. E. *The Historical Development of Polyesters and Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, Scheirs, J. y Long, T. E. eds., John Wiley & Sons, Ltd: London, 2003, pp 3-28
- Chemical Heritage Foundation; <http://www.chemheritage.org/explore/poly-staudinger.html>; Abril 2005
- Callister, W. D. Jr., *Materials Science and Engineering*, 6th ed., John Wiley & Sons: New York, 2003, p. 740.
- MacDonald, W. A., New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation, *Polym. Int.*, **2002**, 51, 923-930.
- Fried, J. R., *Polymer Science & Technology*, 2nd ed., Pearson Education, Inc., Prentice Hall: New Jersey, 2003.
- Oromiehie, A., Mamizadeh, A., Recycling PET beverage bottles and improving properties, *Polym. Int.*, **2004**, 53, 728-732.
- Evstatiev, M., et al., Recycling of Poly(ethylene terephthalate) as Polymer-Polymer Composites, *Polym. Eng. Sci.*, **2003**, 42, 826-835.
- Paszum, D; Szychaj, T., Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 1373-1383.
- National Association for PET Container Resources, *2003 Report on Post Consumer PET Container Recycling Activity*.
- Mishra, S., Goje, A.S., Kinetic and thermodynamic study of methanolysis of poly(ethylene terephthalate) waste powder, *Polym. Int.*, **2003**, 52, 337-342.
- Oku, A., Hu, L.-C., Yamada, E., Alkali Decomposition of Poly(ethylene terephthalate) with Sodium Hydroxide in Nonaqueous Ethylene Glycol: A Study on Recycling of Terephthalic Acid and Ethylene Glycol, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 63, 559-601.
- Chen-Ho Chen, Study of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. III. Further Investigation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 87, 2004-2010.
- Chen Jong-Wu, Chen Leo-Wang, The Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 73, 35-40.
- Shukla, S.R., Kulkarni, K.S., Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 85, 1765-1770.
- Goje, A. S., Mishra, S., Chemical Kinetics, Simulation, and Thermodynamics of Glycolytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste with Catalyst Optimization for Recycling of Value Added Monomeric Products, *Macromol. Mater. Eng.*, **2003**, 288, 326-336.
- Mishra, S., Goje, A. S., Kinetics of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Waste Powder at Moderate Pressure and Temperature, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 87, 1569-1573.
- Mansour, S. H., Ikladious, N. E., Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste Using 1,4-Butanediol and Triethylene Glicol, *Journal of Elastomers and Plastics*, **2003**, 35, 133-148.
- Kulkarni, N. G., Avadhani, C. V., Sivaram, S., Efficient Method for Recycling Poly(ethylene terephthalate) to Poly(butylenes terephthalate) Using Transesterification Reaction, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91, 3720-3729.
- Mansour, S. H., Abd-El-Messieh, S. L., Ikladious, N. E., Utilization of Some Oligomers Based on Poly(ethylene terephthalate) Wastes as Modifiers for Poly(vinyl Chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 85, 2501-2509.
- Nikles, D. E., Farahat, M. S., New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(ethylene terephthalate) (PET) Waste: a Review, *Macromol. Mater. Eng.*, **2005**, 290, 13-30.
- Karayannidis, G. P., Chatziavgoustis, A. P., Achilias, D. S., Poly(ethylene terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid by Alkaline Hydrolysis, *Adv. Polym. Tech.*, **2002**, 21, 250-259.
- Mishra, S., Zope, V. S., Goje, A. S., Kinetics and Thermodynamics of Hydrolytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) at High Pressure and Temperature, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 90, 3305-3309.
- Manzini, S. D., Zanin, M., Influência de Meios Reacionais na Hidólise de PET Pós-Consumo, *Polímeros, Ciência e Tecnologia*, **2002**, 12, 34-40.
- Kacperski, M., Szychaj, T., Rigid Polyurethane Foams with Poly(ethylene terephthalate)/Triethanolamine Recycling Products, *Polym. Adv. Technol.*, **1999**, 10, 620-624.
- Laos, R., Chávez, L, Rospigliosi, C., Nakamatsu, J., Reporte de investigación: «Despolimerización del Poli(etilentereftalato) (PET)». Dirección Académica de Investigación – PUCP, 1999-2000.
- Bertolotti, B. J., Proyecto de tesis, PUCP, en ejecución.