

“ELABORACION DE PINTURA A PARTIR DE DESECHOS DE PET”.

Convocatoria y Clave del Proyecto:	CONAVI-2008-105859.
Sujeto de Apoyo:	Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, A.C.
Responsable Técnico:	A. Estrada-Monje¹, J. R. Herrera-Reséndiz².

Nuestra sociedad moderna produce una materia prima muy valiosa: la basura. Los plásticos forman una importante parte de la basura (45% en volumen) y entre éstos, el PET (Polietileno Tereftalato). En el año 2005 se consumieron alrededor de 700 mil toneladas de PET en México, en los vertederos de toda la República Mexicana, si se suman las cantidades que se consumieron los años anteriores, se estima que, en forma de botellas, existen más 5 millones de toneladas de este plástico. Es el PET un plástico de ingeniería con numerosas aplicaciones, el manejo inadecuado de los residuos, potencialmente representa un peligro. Reciclar ayuda a solucionar, en parte, los problemas ocasionados por los millones de toneladas de desechos sólidos producidos en todo el mundo.

El reciclado es el reproceso de los materiales, para acondicionarlos con el propósito de integrarlos nuevamente a un ciclo productivo como materia prima. El reciclado físico y el reciclado químico son alternativas de aprovechar el reciclado del PET.

El reciclado químico (depimerización), es una reacción química, y no necesita los pasos de purificación indispensables para el reciclaje físico, utiliza el desecho plástico como fuente de materia prima para producir desde el material original hasta otros materiales con características diferentes.

En este trabajo se presenta los resultados del estudio de la depimerización del PET post-consumo mediante glicólisis empleando acetatos metálicos (Na, Zn y Mn) como catalizador. El producto obtenido de la depimerización es la sal alcohólica Bis 2-Hidroxi Etil Tereftalato (BHET), la cual se hace reaccionar con Etilenglicol, anhídrido maléico y un ácido dicarboxílico, para obtener un poliéster insaturado para la elaboración de una pintura.

Introducción

Los envases usados, particularmente los que han contenido bebidas, junto con empaques, embalajes y envolturas diversas, constituyen una proporción importante de los residuos sólidos urbanos en México. Se sabe que el PET es el material plástico que más se recicla en México, se usa extensivamente en la industria del empaque flexible y en la electrónica, ya

que posee buenas propiedades mecánicas y sobre todo muy buena barrera a los gases. entre sus usos se encuentran: fibras textiles, cuerdas para neumáticos, líneas para cañas de pescar, botellas, frascos, películas, películas fotográficas, películas magnéticas para cintas de sonido y TV, películas para conservación de alimentos, películas de aislamiento eléctrico, fibras químicas de alta resistencia, usos industriales, películas radiográficas, cintas adhesivas, productos farmacéuticos o médicos. Dentro de los trabajos realizados en depolimerización del PET se encuentran la depolimerización hidrolítica realizado por el grupo de Shamar y col. [1] y Zope y col. [2]. Chavez y col. [3] empleando una depolimerización mediante glicólisis en atmósfera inerte, en presencia de un catalizador. Miguélez y col. [4] reportan que la depolimerización del PET es mediante la hidrólisis catalizada con hidróxido de potasio. Algunas aplicaciones del PET reciclado químicamente se encuentra: como combustible en hornos de cemento o aditivos de este [5], materia prima en la producción de poliéster insaturado [6], de poliuretano [7] y de resinas alquídicas [8], así como de obtener la resina original, PET. En este trabajo se realizará la depolimerización del PET mediante glicólisis, para obtener el BHET y posteriormente formar un poliéster insaturado y preparar con ello una pintura.

Sección Experimental

Reactivos.

110 El etilen glicol, EG de la compañía Karal grado reactivo, el propilenglicol y el dietilenglicol de Aldrich se emplearon tal como se recibieron. El polietileno tereftalato, PET, obtenido mediante envases post-consumo, los cuales fueron lavados, secados y pelletizados (formación de hojuelas). El acetato de zinc, El acetato de sodio y acetato de manganeso, así como el anhídrido maléico y los ácidos dicarboxílicos como el ácido tereftálico, ácido sebácico y ácido azelaico de Aldrich, se emplearon tal como se recibieron.

Depolimerización del PET post-consumo.

La reacción fue llevada a cabo en un matraz Schlenk de 50mL, mediante agitación magnética a reflujo, empleando distintas proporciones de PET/EG, a 194°C (temperatura de ebullición del EG) en un lapso de 10h y 2h, con y sin catalizador respectivamente con un exceso de EG. Los acetatos metálicos se emplearon como catalizadores, El producto obtenido de la reacción se filtró, lavo y recristalizó para separar el bis 2-hidroxiletiltereftalato, BHET.

Síntesis del poliéster insaturado.

El BHET obtenido de la depolimerización vía glicólisis del PET post-consumo se hace reaccionar con EG y anhídrido maléico durante 6h y posteriormente con el ácido dicarboxílico por 6h en un matraz Schlenk de 50mL a reflujo con agitación magnética hasta la temperatura

de ebullición del EG (194°C) para posteriormente ser lavado y purificado y caracterizado el producto obtenido.

Caracterización.

La caracterización de los productos obtenidos, fue mediante espectroscopia infrarroja, FT-IR, cromatografía de gases, GC, calorimetría diferencial de barrido, DSC y análisis termogravimétrico, TGA.

Resultados y Discusión

En la Figura 1, se presenta el mecanismo de reacción para la obtención del BHET mediante glicólisis empleando acetato de Zinc como catalizador. 10h de reacción se emplearon para obtener el BHET sin catalizador con un rendimiento aproximadamente del 50%, mientras que con catalizador se emplean 2h de reacción con un rendimiento del 82%, ambas reacciones (con y sin catalizador) alcanzan una pureza del 99%, resultado obtenido de resultados de GC (Figura 1).

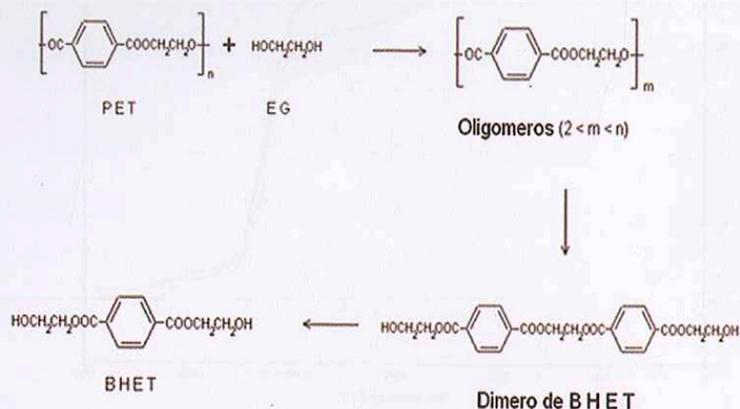


Figura 1. Mecanismo de reacción de la glicólisis del PET post-consumo.

En la tabla 1 se muestran las diferentes conversiones obtenidas a distintas condiciones de reacción. Para obtener la purificación del BHET se recristalizó con agua destilada tres veces, para eliminar el EG remanente de la reacción, así como el catalizador, oligómeros y PET que no reaccionó. La extracción fue vigorosamente agitada y posteriormente filtrada, el filtrado fue concentrado y almacenado durante 5h a 4°C. Los cristales fueron filtrados y secados a vacío a 60°C. La muestra final de reacción fue caracterizada por TGA (Figura 2), y cromatografía de gases (Figura 3).

Tabla 1 Conversiones obtenidas a diferentes condiciones de reacción.

Glicol	Propilenglicol		Etilenglicol				Dietilenglicol	
	Zn	Sin Cat.	Zn	Na	Mn	Sin Cat.	Zn	Sin Cat.
PET/Glicol (1:4)	7	X	76	72	X	56	X	X
Tiempo (h)	3.5		1.5	1.5		10		
PET/Glicol (1:3)			82					
Tiempo (h)			3.5					

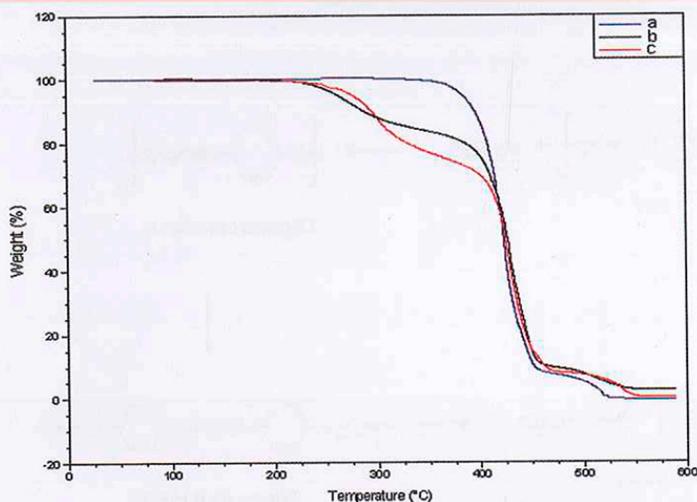


Figura 2. Termogramas de TGA de (a) PET sin depolimerizar, productos de la despolimerización de PET lavados con (b) agua fría, y con (c) agua hirviendo.

En la Figura 2 se encuentran los termogramas de TGA del PET y los productos de la reacción de despolimerización utilizando tanto agua fría como agua hirviendo en el proceso de purificación. La curva (a) corresponde al PET, se observa una pérdida de peso alrededor de los 410°C. En la misma figura, la línea negra (b) corresponde al producto de la despolimerización del PET utilizando agua fría en el proceso de lavado, en ella se observa un 14% de pérdida de peso cerca de los 250°C, que corresponde a la degradación del BHET. Alrededor de los 410°C se observa una segunda pérdida de peso correspondiente a la

degradación del PET. La línea roja (c) corresponde al producto de la despolimerización del PET post-consumo lavado con agua hirviendo, la curva de TGA indica una pérdida de peso del 16% a los 250°C que concuerda adecuadamente con la descomposición térmica del BHET presente en la muestra.

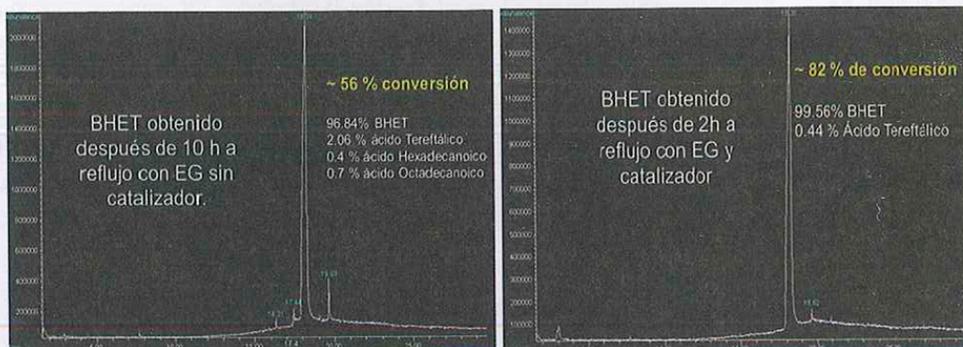


Figura 3. Comparación de la cromatografía de gases de la despolimerización del PET post-consumo mediante glicólisis con y sin catalizador.

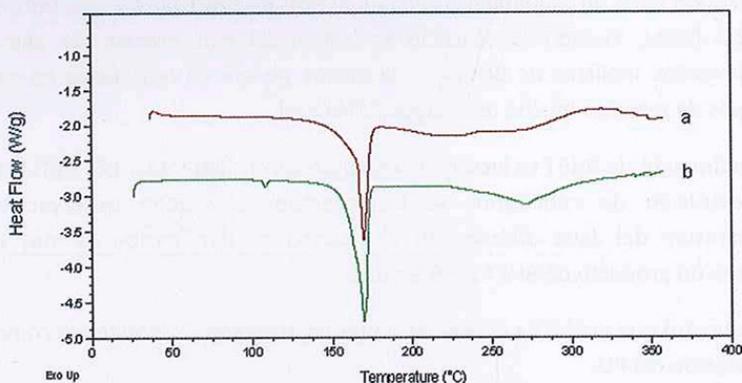


Figura 4. Termograma de DSC de la torta lavada con a) agua fría, y b) agua hirviendo.

En el DSC de la Figura 4 se observan dos curvas, la curva marcada con la letra (a) corresponde a la torta lavada con agua fría, la curva marcada con la letra (b) corresponde a la torta lavada con agua hirviendo. En los termogramas se observa una endoterma aproximadamente a los 170°C, transición térmica asociada a la fusión del dímero de BHET; en la curva (b) se observa una transición térmica cerca de los 240°C que corresponde al proceso de fusión del PET, también presenta una pequeña endoterma alrededor de los 105°C que indica la presencia de BHET.

Con lo anterior se corrobora la obtención del BHET así como su alta pureza obtenida mediante el método de purificación seleccionado. El BHET se hizo reaccionar con anhídrido maleico y el ácido dicarboxílico para la obtención de un poliéster insaturado, sin embargo las conversiones obtenidas no fueron muy favorables y el poliéster obtenido fue muy entrecruzado (rígido) lo cual no fue posible formular una pintura con el producto obtenido. Sin embargo se empleo el BHET para otras aplicaciones alternativas, tal como el uso como antioxidante en formulaciones de PU, el cual retarda el amarillamiento (oxidación) del PU, asimismo se empleo como un cosurfactante en una polimerización en emulsión de una resinas vinil-acrílica con 45% de sólidos sin mostrar cambios significativos en la cinética de reacción, ni en el producto final. También se empleo como aditivo en la formulación de una pintura de 30% de PVC empleando 1.5 y 5% con respecto a la resina, previa y posterior adición a la formulación, no mostrando un cambio significativo en el desempeño de la pintura formulada con y sin el BHET.

Conclusiones

Se encontró que la reacción de glicólisis catalizada es eficiente y adecuada para el reciclado químico de PET post-consumo, este proceso puede llevarse a cabo a presión atmosférica y en condiciones relativamente fáciles de controlar comparado con otros métodos reportados. La reacción tiene un rendimiento cercano al 80% de BHET puro a una temperatura de 194°C en 2,5 horas, cuando la reacción es catalizada con acetato de zinc. Se obtuvieron rendimientos similares de BHET con la misma pureza en reacciones no catalizadas pero a tiempos de reacción mucho más largos (10 horas).

El rendimiento de BHET se incrementa cuando la relación molar EG: PET, la temperatura y la concentración de catalizador se incrementan. Se puede observar también que la temperatura del agua utilizada en el proceso de purificación es muy importante para obtener un producto de BHET de alta pureza.

Se demostró que el BHET a concentraciones bajas puede ser empleado como un retardante a la oxidación del PU.

El BHET empleado como co-surfactante en una polimerización en emulsión tradicional, así también como aditivo para la formulación de pinturas arquitectónicas no tiene efecto alguno significativo.

Agradecimientos

CONAVI-CONACYT por el apoyo económico para la realización del proyecto. Al CIATEC, AC. Por el uso de las instalaciones en el desarrollo del proyecto.

Referencias

1. Shamar Wright, Martin Gayle, G. Junior Virgo, 4th Laccei Internacional Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (LACCET, 2006) Breaking Frontier and Barriers in Engineering: Education, Research and Practice, 21- 26 June 2006, Mayagüez, Puerto Rico.
2. Zope, V. S., Mishra, S., Patil, V. S., Agrawal, K. K., Majan, J. P., y Firke, S. A. (2002) IE (i) Journal-Ch pp. 44-46.
3. Concreto Polimérico a Partir de Botellas Descartables. Jorge Chávez, Roberto Laos, Carla Rospigliosi, Javier Nakamatsu. (http://www.alipso.com/monografias3/concreto_polimerico_a_partir_de_botellas_descartables/).
4. Beatriz Edurne Miguélez Curtí, y Dr. Alberto Ruiz, I Congreso Estudiantil de Medio Ambiente y Desarrollo Sustentable, Universidad Iberoamericana, Cd. México, 15 de noviembre de 2002.
5. Dikeou, J and Hope B. Manual of Concrete Practice. Polymers in Concrete. ACI 548 R77, 1988.
6. Fernández, H. Resinas de Poliéster Insaturada, Informador Técnico del Sena, 55, 1995.
7. Marroquín, M. ¿Reciclaje o Incineración?, Revista de la Universidad de la Salle, 16, (21), 1995.
8. Campins, A. Tecnología Química de los Barnices y Pinturas, Editorial Reverté S. A., Barcelona, 1951.