

AA2017

III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental

Santa Fe, Argentina. 31 de Julio al 3 de Agosto de 2017

## Reciclado químico de Polietilentereftalato empleado sólidos recuperados de baterías agotadas como catalizadores de la glicólisis.

C. Fuentes<sup>a</sup>, C. Marcoccia<sup>a</sup>, D. Moyano<sup>a</sup>, M. Peluso<sup>a</sup> y J. Sambeth<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>CINDECA UNLP-CCT CONICET La Plata, Argentina. [cyn.fuentess@gmail.com](mailto:cyn.fuentess@gmail.com)

### Resumen

El polietilentereftalato (PET) es un polímero termoplástico lineal, pertenece a la familia de los poliésteres y por su naturaleza semicristalina se hace apto para la fabricación de fibras, películas, botellas, entre otros<sup>1</sup>. Esto conlleva a un aumento en el consumo como así también en la generación desmedida de desechos plásticos que no son biodegradables. Por lo mencionado anteriormente, en este trabajo se utilizó la estrategia de reciclado químico para llevar a cabo la despolimerización del PET en su monómero Bis-(2-Hidroxietil) tereftalato (BHET) en etilenglicol (EG)<sup>2</sup>. Las muestras de PET que se utilizaron en las reacciones de glicólisis fueron una comercial (Aldrich) y otra procedente de una botella transparente de agua mineral. Los catalizadores evaluados fueron Acetato de Cobalto tetrahidratado (Aldrich, 100%) (AcCo), Oxalato (OxCo) y Óxido de Cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) estos últimos preparados a partir de la recuperación del Co de baterías de ion-Litio agotadas (LiCoO<sub>2</sub>), por un proceso biohidrometalúrgico. El Co lixiviado fue tratado con ácido oxálico para obtener el OxCo, mientras que el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fue obtenido a partir del OxCo (calcinación 500 °C, 2 hs en aire)<sup>3</sup>. Para el estudio de la glicólisis se utilizaron relaciones PET/Catalizador y PET/EG de 100:1 y 1:8, respectivamente. La temperatura de reacción fue 196°C, correspondiente a la temperatura normal de ebullición del EG analizándose a un tiempo de reacción de 2 hs.

Los resultados muestran que los catalizadores reciclados poseen una menor conversión respecto al AcCo dependiendo del tipo de PET, obteniéndose una selectividad a BHET superior al 70% con las muestras AcCo y CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el caso de PET proveniente de la botella. La performance de los sólidos utilizados como catalizadores de despolimerización está posiblemente asociada a la disponibilidad del metal en el sólido para interaccionar con el grupo carbonilo del PET y la estructura del polímero.

**Palabras claves:** polietilentereftalato, glicólisis, reciclado, baterías agotadas.

### Introducción

El polietilentereftalato (PET) es un polímero termoplástico lineal, pertenece a la familia de los poliésteres y por su naturaleza semicristalina se hace apto para la fabricación de fibras, películas, botellas, entre otros<sup>1</sup>. Debido a la creciente tendencia del empleo tanto en botellas y envases, el reciclado de este tipo de plástico se ha convertido en un tema de gran importancia, sumado a que su materia prima es un recurso no renovable y no son biodegradables<sup>4</sup>.

Existen distintos procesos de despolimerización química del PET: la degradación hidrolítica en condiciones ácidas o básicas<sup>5</sup>, la metanólisis, donde reacciona con metanol líquido o gaseoso para dar dimetiltereftalato (DMT)<sup>6</sup> y la glicólisis, que involucra la inserción de un diol, como etilenglicol (EG), mediante reacciones de

transesterificación entre el diol y los grupos éster del PET para producir oligómeros y/o monómeros. Uno de los productos principales es el monómero bis-(2-hidroxietil) tereftalato (BHET) que puede ser fácilmente utilizado en la producción de PET virgen, mientras que los oligómeros pueden emplearse como bloques de construcción en la síntesis de otros polímeros de alto valor económico, como espumas de poliuretano, copoliésteres, entre otros<sup>7</sup>.

La glicólisis se lleva a cabo en un rango de temperatura comprendido entre 180-240 °C y en presencia de un exceso del glicol<sup>8</sup>. Diferentes autores<sup>9</sup> han reportado uso de acetatos de metales como zinc, manganeso, cobalto como catalizadores para la glicólisis obteniendo conversiones de hasta el 98% con rendimientos al BHET cercanos al 80%. La presencia del metal en el catalizador es de suma importancia ya que es el responsable de activar al grupo carbonilo del éster de la cadena de PET para que se lleve a cabo la despolimerización<sup>10</sup>.

Por otro lado, la recuperación de metales de pilas y baterías también ha sido planteada como una necesidad dada la problemática de la disposición final de estos residuos por la presencia de metales pesados como Zn, Ni, Cd, Mn, Fe, Al y trazas de Hg.

En función de los Principios de la Química Verde, se propone como objetivo de este trabajo estudio del uso de los óxidos de Cobalto provenientes de las baterías ion-Li como catalizadores en la glicólisis de PET.

## Materiales y métodos

### Plásticos

Se trabajó con pellets de PET comercial (Sigma Aldrich, contiene 30% partículas de vidrio como reforzante; denominado PETp) y con PET proveniente de una botella de agua mineral (denominado PETb). Para las reacciones, se los trituraron, lavaron con agua destilada y se los secaron a 50°C. La evaluación

de la viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) de las muestras de PET fue determinada siguiendo la norma ISO 1628/5. Para ello se disolvieron las muestra a una concentración (C) de  $5 \times 10^{-3}$  gr/ml empleando como solvente fenol:o-diclorobenceno (50:50). Las muestras se agitaron durante 4 hs a una temperatura entre 80-100 °C hasta total disolución y luego se dejaron agitando a temperatura ambiente otras 20 hs. La medida viscosimétrica se realizó empleando un viscosímetro tipo Ostwald a 25 °C.

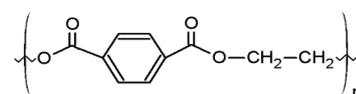


Figura 1. Estructura química de la unidad repetitiva de PET.

### Preparación y caracterización de los catalizadores

En este trabajo se utilizó una batería de notebook agotada compuesta por 6 celdas cilíndricas. Antes de abrir las celdas, las mismas fueron descargadas completamente. A continuación se abrió cada una de las celdas realizando un corte con una sierra y retirando la cubierta metálica con pinzas. Posteriormente se separó el material del interior conformado por láminas de plástico (separadores), láminas de cobre, grafito (material anódico), y láminas de aluminio con material catódico adherido. El material catódico fue separado del aluminio de forma manual y fue secado en estufa durante 24 hs. Para el lixiviado de los metales del material catódico se utilizó  $H_2SO_4$  de pH = 0,7 generado a partir de un proceso biohidrometalúrgico<sup>11</sup>, y  $H_2O_2$  (100 vol.) como agente reductor. Se utilizó una relación sólido/líquido de 30g/L y  $H_2O_2$  al 5%v/v, manteniendo agitación magnética, a temperatura ambiente, durante 2 horas. Luego de la lixiviación, se filtró en vacío y la solución se llevó a

pH=5, por agregado de solución concentrada de NaOH. Posteriormente se adicionó un exceso de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , en agitación durante 1 hs con el objetivo de precipitar oxalato de cobalto (denominado OxCo). El sólido rosa obtenido fue filtrado, lavado con agua destilada, secado y luego calcinado a  $500^\circ\text{C}$ , durante 2 hs en atmósfera de aire obteniendo así un sólido negro (denominado  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Los sólidos recuperados OxCo y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fueron evaluados como catalizadores y se los comparó en relación a un Acetato de Cobalto tetrahidratado comercial (Aldrich, 100%), llamado AcCo. Todos los sólidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

### Reacción de glicólisis

La reacción de glicólisis de PET con etilenglicol (Sigma Aldrich; denominado EG) se llevó a cabo en un reactor de vidrio de tres bocas operando a reflujo bajo presión atmosférica y temperatura controlada de  $196^\circ\text{C}$  y velocidad de agitación de 200-350 rpm. En todas las reacciones se utilizaron 2 gr de PET y relaciones PET/catalizador y PET/EG de 100:1 y 1:8, respectivamente.

La Conversión de PET ( $C_{\text{PET}}$ ) se calculó como se muestra en (1) donde  $P_{\text{OP}}$  y  $P_{\text{FP}}$  es el peso inicial y final de PET.

$$C_{\text{PET}}(\%) = \frac{P_{\text{op}} - P_{\text{fp}}}{P_{\text{op}}} \times 100 \quad (1)$$

### Extracción, purificación y caracterización del monómero.

Finalizado el tiempo de reacción se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente y se agregaron 60 ml de agua destilada hirviendo manteniendo la temperatura a  $90^\circ\text{C}$  y agitación durante 60 min para disolver el monómero en la fase acuosa. A continuación, se agregaron 40 ml de agua destilada hirviendo y para la extracción del monómero se realizaron 2 filtraciones sucesivas en caliente (Munkutell, filtro de microfibras de vidrio MG-C  $1.2\ \mu\text{m}$  y  $0,7\ \mu\text{m}$ )<sup>2</sup>. El filtrado final que contiene producto, EG y catalizador, fue almacenado a  $4^\circ\text{C}$  en la heladera durante 16 hs con el objetivo de cristalizar el monómero. Después de filtrarlo, el mismo fue lavado con agua destilada fría y secado a  $60^\circ\text{C}$  hasta alcanzar un peso constante. El monómero purificado fue caracterizado por FTIR y SEM-EDS.

## Resultados y discusión

Los sólidos obtenidos mediante el reciclado de la batería fueron caracterizados mediante difracción de rayos X. Los diagramas representados en la Figura 2, permitieron identificar la fase  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en el sólido recuperado mediante precipitación con ácido oxálico (OxCo), y la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en el sólido calcinado a  $500^\circ\text{C}$ . En la Figura 3 se muestran las micrografías SEM de los sólidos donde se observa para ambos casos partículas de geometría alargada. El análisis de Superficie Específica BET indica que el OxCo posee una mayor superficie que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $34,2\ \text{m}^2/\text{g}$  vs  $13,7\ \text{m}^2/\text{g}$ ).

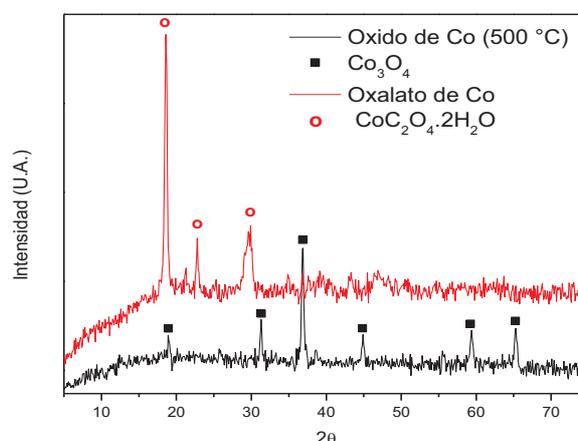


Figura 2. Diagrama DRX del oxalato de Co y el óxido de Co obtenido a  $500^\circ\text{C}$

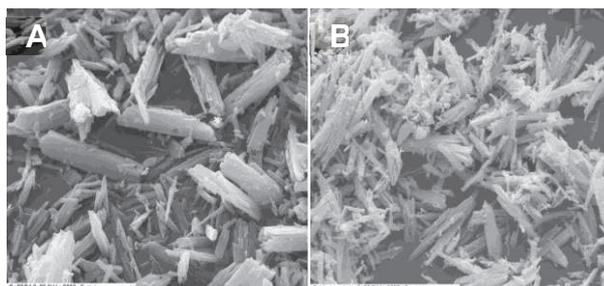


Figura 3. Imágenes SEM del OxCo (a) y el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtenido a 500°C (b). Aumento x2000

La vinculación entre la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  y el peso molecular promedio viscosimétrico ( $M_{\eta}$ ) queda determinada por la correspondiente ecuación de Mark–Houwink y los resultados se muestran en la Tabla 1. Los valores indican que el PETp corresponde a un PET de grado fibra, resultando en una viscosidad intrínseca menor que el PET de grado botella (10–40 vs. 70–85 ml/g). Cabe destacar que la mayoría de las propiedades físicas y mecánicas del PET mejoran si el peso molecular aumenta y, esto se realiza mediante polimerización en fase sólida.

Tabla 1. Determinación del  $M_{\eta}$

Muestra	$[\eta]$ (ml/g)	$M_{\eta}$ (g/mol)
PETp	42,35	22,23
PETb	84,04	60,91

Los resultados de la actividad catalítica correspondientes a las 2 hs se muestran en la Figura 4. Como primera conclusión los catalizadores reciclados poseen una menor conversión respecto al AcCo y además, las performances variaron según el tipo de PET. En esta condición, se logró la formación de producto con AcCo y CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sólo en el caso de PETb. Para el estudio del efecto del tiempo de reacción se seleccionó el OxCo y su mejoró notablemente con el aumento del tiempo de reacción (Tabla 2).

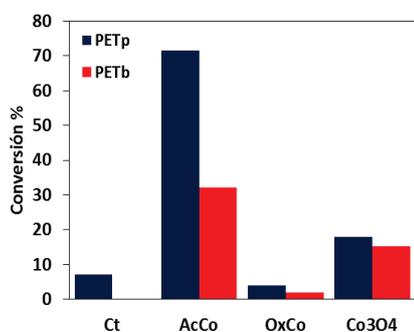
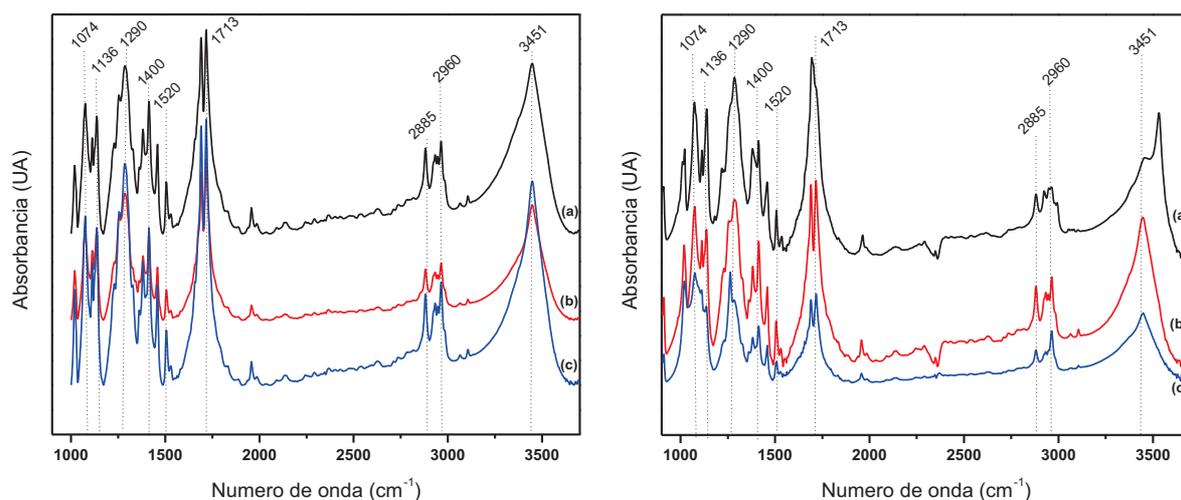


Figura 4. Efecto de los catalizadores en  $C_{PET}$

Tabla 2. Resultados de  $C_{PET}$  y Selectividad.

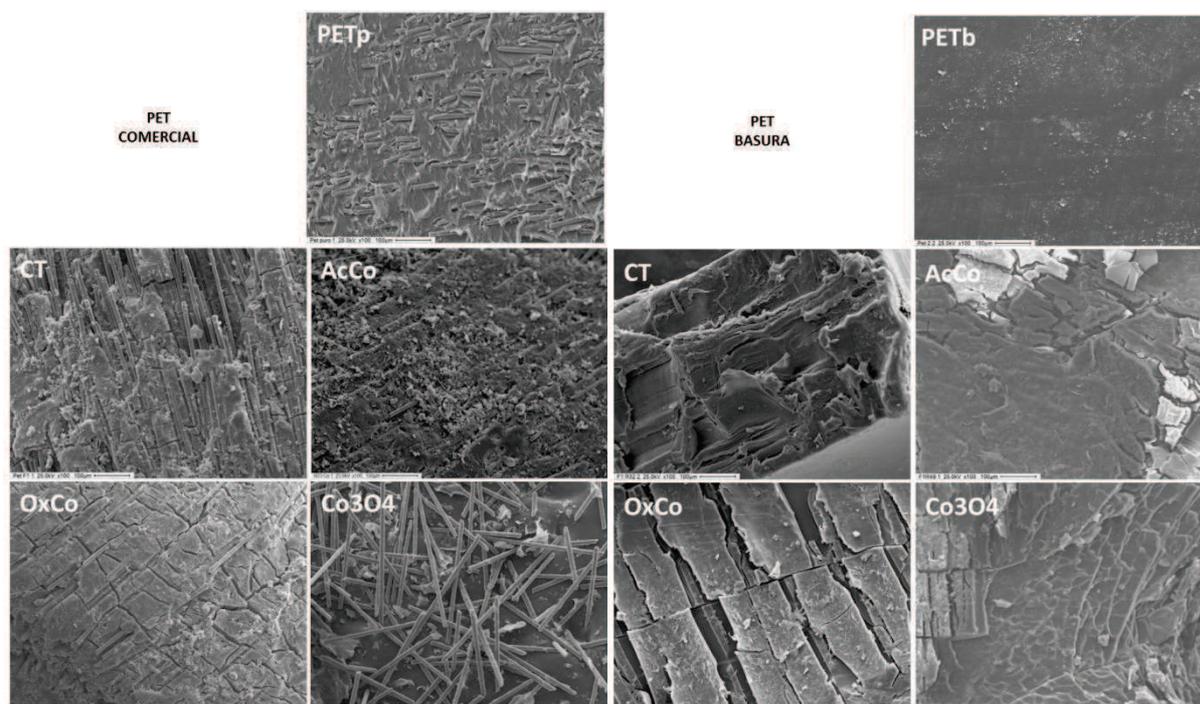
Plástico	Catalizador	$C_{PET}$	Selectividad
PETp	AcCo	72	50
	OxCo	4	0
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	18	0
PETb	AcCo	32	89
	OxCo	2	0
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	73

En la Figura 2 se observan los espectros de FTIR de los monómeros purificados para cada PET. En general, se detectan la presencia de bandas similares en ambos tipos de plásticos, correspondientes a la banda del grupo –OH a 3450 cm<sup>-1</sup> y 1135 cm<sup>-1</sup> C-O del éster, estiramiento C=O a 1715 cm<sup>-1</sup>, C-H alquílico a 2879 cm<sup>-1</sup> y 2954 cm<sup>-1</sup> y C-H aromáticos a 1411–1504 cm<sup>-1</sup>. Estos resultados indican la presencia del grupo éster y el anillo aromático en la estructura del producto.



**Figura 5.** A la izquierda glicólisis de PETp con: (a)AcCo-2hs, (b)OxCo-2hs y (c)AcCo-5hs; A la derecha: glicólisis de PETb con: (a)AcCo-2hs, (b)CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub> .5hs y (c)OxCo-5hs.

En la Figura 6 se muestran las micrografías correspondientes a los plásticos sin tratar, en comparación con la fracción de PET+oligómeros de alto peso molecular que no reaccionaron y se obtuvieron en el primer filtrado. En el caso de PETp (Figura 3 izquierda), fueron notorios los cambios de longitud de las fibras y las fragmentaciones superficiales siendo mayores cuando se utilizaron los catalizadores. En el PETb (Figura 3 derecha) sin tratar la superficie es lisa y se destacó un aumento en la ruptura superficial obteniéndose fracciones más pequeñas al emplear los sólidos recuperados. El análisis EDS detectó sólo la presencia de Si, Al, Mg y Ca en la muestra PETp. Asimismo, por esta técnica se analizó la presencia de Co el producto purificado con resultado negativo.



**Figura 6.** Análisis de los cambios morfológicos por SEM (X 100). Izquierda PETp donde: PETp es sin tratamiento; CT reacción sin catalizador; reacción con AcCo, OxaCo y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Derecha PETb donde: PETb sin tratamiento; CT reacción sin catalizador; reacción con AcCo, OxaCo y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

## Conclusiones

Para que se lleve a cabo la glicolisis de PET, tanto el metal del catalizador como los grupos carbonilos del polímero deben estar disponibles de forma tal que puedan interactuar e iniciar con la despolimerización. En las condiciones evaluadas en este trabajo, se pudo observar que el PETb es más reactivo que el PETp resultando en que la morfología y estructura (fibra o botella) son características que podrían llegar a influir en la disponibilidad el grupo carbonilo. Respecto a los sólidos recuperados, las diferencias en sus actividades catalíticas podrían ser debido a la distinta coordinación que existe del Co respecto de anión.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a Lic. Mariela Theiller, Sra. Graciela Valle, Lic. Pablo Fetsis, Dr. Gabriel Saticq, Dra. Tamara Oberti y Dra. Susana Cortizo.

## Referencias

1. Singh, N. et al. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Compos. Part B Eng.* (2016) 1–14.
2. Duque-Ingunza, I., López-Fonseca, R., de Rivas, B. & Gutiérrez-Ortiz, J. I. Process optimization for catalytic glycolysis of post-consumer PET wastes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (2014) 97–103.
3. Marcoccia, C. G., Peluso, M. A., Sambeth, J. E. & Thomas, H. Baterías de ion-Li como materias primas para la obtención de óxido de cobalto. *Congreso Iberoamericano de Catálisis*, 2016.
4. Khoonkari, M., Haghghi, A. H., Sefidbakht, Y., Shekoohi, K. & Ghaderian, A. Chemical Recycling of PET Wastes with Different Catalysts. *Int. J. Polym. Sci.* (2015).
5. Karayannidis, G. P., Nikolaidis, A. K., Sideridou, I. D., Bikiaris, D. N. & Achilias, D. S. Chemical recycling of PET by glycolysis: Polymerization and characterization of the dimethacrylated glycolysate. *Macromol. Mater. Eng.* 291 (2006) 1338–1347.
6. Ikladios, N. E. Recycling of Poly(ethylene terephthalate): Identification of Glycolysis Products. *J. Elastomers Plast.* 32 (2000) 140–151.
7. Vaidya, U. R. & Nadkarni, V. M. Polyester polyols from glycolyzed PET waste: Effect of glycol type on kinetics of polyesterification. *J. Appl. Polym. Sci.* 38 (1989) 1179–1190.
8. Abdelaal, M. Y., Sobahi, T. R. & Makki, M. S. I. Chemical transformation of pet waste through glycolysis. *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 3267–3271.
9. Imran, M. et al. Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) via glycolysis. *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 904–915.
10. Bartolome, L., Imran, M., Cho, B. G., Al-Masry, W. a. & Kim, D. H. Recent Developments in the Chemical Recycling of PET. *Mater. Recycl. - Trends Perspect.* (2012) 65–84.
11. Gallegos, M. V., Falco, L. R., Peluso, M. A., Sambeth, J. E. & Thomas, H. J. Recovery of manganese oxides from spent alkaline and zinc-carbon batteries. An application as catalysts for VOCs elimination. *Waste Manag.* 33 (2013) 1483–1490.