



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE POLIURETANO Y TEREFTALATO DE
POLIETILENO POR REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. RAYMUNDO ESQUER RODRÍGUEZ

DR. JUVENTINO GARCÍA ALEJANDRE
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, CDMX. AGOSTO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DEGRADACIÓN CATALÍTICA DE POLIURETANO Y TEREFTALATO DE
POLIETILENO POR REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. RAYMUNDO ESQUER RODRÍGUEZ



Ciudad de México, Agosto 2018

Jurado Asignado:

Presidente: Dra. Verónica García Montalvo	(Instituto de Química, UNAM)
Vocal: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet	(Facultad de Química, UNAM)
Vocal: Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides	(UAE-Hidalgo)
Vocal: Dr. Ernesto Rivera García	(IIM, UNAM)
Secretario: Dr. José Iván Castillo Pérez	(Instituto de Química, UNAM)

El presente trabajo fue desarrollado en el Laboratorio 304 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Edificio B de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Juventino J. García.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, y al Programa de Maestría en Ciencias Químicas, por permitirme continuar y ampliar mi formación académica y profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca nacional otorgada para estudios de maestría, con número de becario (607672).

Al CONACyT y a DGAPA-UNAM por el financiamiento otorgado a través de los proyectos CONACyT (178265) y DGAPA-UNAM (202516).

A los miembros del jurado asignado para la revisión de tesis, por sus importantes contribuciones, comentarios y observaciones.

Al Dr. Juventino García Alejandro, por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por su apoyo, por sus enseñanzas e invaluable asesoría, que hicieron posible la elaboración del presente trabajo. A la Dra. Alma Arévalo Salas por su apoyo y asesoría técnica.

Al M. en C. Salvador López Morales, por su apoyo técnico en la obtención de los resultados de Cromatografía de Permeación en Gel.

A mis compañeros del Laboratorio 304 (M. en C. Elia Islas, M. en C. Tamara Jurado, M. en C. Alonso García, M. en C. Jorge Garduño, Q. Javier Pérez, M. en C. Rubén Gutiérrez, Q. Diego Roa, Q. Alfredo Rodríguez, Q. César Gómez, Jacobo Vázquez) por las experiencias compartidas y su asesoría técnica durante mi estancia en el grupo de trabajo.

ABREVIATURAS

anh: anhidro

ABDB: Ácido-Base Duro-Blando

BEt₃: Trietilborano

BHET: Tereftalato de Bis(2-hidroxietilo)

(BHET)₂: Dímero del Tereftalato de Bis(2-hidroxietilo)

Bmin: 1-Butil-3-Metil Imidazolio

COD: Bis(1,5-ciclooctadieno)

dcype: 1,2-Bis(Diciclohexilfosfino)etano

DEA: Dietanolamina

DEG: Dietilenglicol

DI: Di-isocianato

DMT: Tereftalato de Dimetilo

dppe: 1,2-Bis(Difenilfosfino)etano

dppf: 1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno

DMSO: Dimetilsulfóxido

DSC: Differential Scanning Calorimetry

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

E: Entrada, Experimento

EG: Etilenglicol

GPC: Cromatografía de Permeación en Gel (Gel Permeation Chromatography)

h: hora

HDPE: Polietileno de alta densidad (High Density PolyEthylene)

I_p: Índice de Polidispersidad

iPr: Isopropilo

LDPE: Polietileno de baja densidad (Low Density PolyEthylene)

LI: Líquido Iónico

MeOH: Metanol

MHET: Mono (HidroxiEtil) Tereftalato

M_n : Peso molecular promedio numérico

MOFs: Metal Organic Framework

NPs: Nanopartículas

OAc: Acetato

OCDE: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos

Pa: Pascal

PET: Tereftalato de PoliEtileno (PolyEthylene Terephtalate)

Ph: Fenilo

PO: Poliol

PU: Poliuretano (PolyUrethane)

RMN- ^1H : Resonancia Magnética Nuclear de Protón

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: Resonancia Magnética Nuclear de Carbono desacoplada a Protón

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo desacoplada a Protón

RSU: Residuos Sólidos Urbanos

SNIARN: Sistema Nacional de Información Ambiental y de Recursos Naturales

THF: Tetrahidrofurano

TOF: TurnOver Frequency

TON: TurnOver Number

TPA: Ácido Tereftálico (TerePhtalic Ácid)

ÍNDICE

1. Introducción	10
2. Antecedentes	15
2.1. Reciclaje de Polímeros	15
2.1.1. Tipos de reciclaje	16
2.1.2. Reciclaje Químico	18
2.2. Reciclado de PET	20
2.2.1. Reciclado Químico del PET	21
2.2.2. Glicólisis de PET	22
2.2.3. Degradación enzimática de PET	30
2.3. Poliuretanos	31
2.3.1. Estructura de Poliuretanos	32
2.3.2. Degradación de Poliuretanos	34
2.3.3. Glicólisis de Poliuretanos	36
3. Objetivos	42
4. Hipótesis	43
5. Resultados y discusión	44
5.1. Degradación de PET	44
5.1.1. Sales metálicas	45
5.1.2. Uso de Trietilborano	63
5.1.3. Uso de ligantes auxiliares de tipo fosfina/fosfito con sales metálicas...66	
5.1.4. Degradación catalítica con $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$	76
5.2. Degradación de Poliuretanos	83
5.2.1. Poliuretano Flexible	84
5.2.2. Poliuretano Rígido.....	91
5.2.3. Propuesta mecanística para la degradación de Poliuretanos.....	99
6. Conclusiones	101
7. Sección Experimental	103
7.1. Consideraciones generales	103

7.2. Tratamiento y preparación de PET y PU.	103
7.3. Procedimiento para la degradación de PET.	104
7.4. Procedimiento para la degradación de PET con $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$	106
7.5. Procedimiento para la degradación de PU flexible con sales metálicas.	106
7.6. Procedimiento para la degradación de PU rígido con sales metálicas.	107
7.7. Síntesis de los complejos $[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	107
7.8. Síntesis del complejo $[(\text{COD})\text{Ni}(\text{dppe})]$	108
7.9. Procedimiento para la preparación de muestras para GPC.	108
7.10. Procedimiento para la prueba de homogeneidad: gota de Hg.	108
8. Anexos.	109
8.1. Caracterización de PET proveniente de botellas de plástico.	109
8.2. Caracterización de BHET: Sales metálicas.	110
8.3. Comparación de espectros de IR(FTIR) entre PET y BHET.	112
8.4. Caracterización del dímero de BHET.	113
8.5. Caracterización de $[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	114
8.6. Caracterización de BHET y residuos: Uso de ligantes auxiliares.	116
8.7. Caracterización de BHET: Pruebas con $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$	120
8.8. Preparación de $[(\text{COD})\text{Ni}(\text{dppe})]$	122
8.9. Cromatogramas de GPC selectos.	123
9. Referencias Bibliográficas.	126

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros, entre los que se incluyen los plásticos, son uno de los materiales más utilizados y versátiles en la actualidad. Típicamente se sintetizan a partir de derivados químicos (monómeros) obtenidos durante la refinación del petróleo.^[1] Sus propiedades mecánicas y térmicas, así como su bajo costo de producción al provenir de fuentes petroquímicas no renovables, los han hecho útiles e indispensables en todos los sectores industriales, como en el automotriz, de equipos médicos, alimentaria y electrónica.^[2]

Debido a su gran uso y alta demanda, la generación mundial de diferentes tipos de residuos es inevitable; aumenta diariamente como resultado del crecimiento urbano, poblacional, el desarrollo industrial y cambios en los patrones de consumo de la población, superando los 150 millones de toneladas por año. Tan sólo en el 2012, los plásticos representaron un 10% de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) a nivel mundial. Debido a ello, el tema de tratamiento de residuos plásticos ha adquirido gran notoriedad; su importancia involucra tanto efectos ambientales y de salud pública derivados de su generación, cuyos impactos negativos podrían mitigarse con un manejo adecuado de los mismos.^[3]

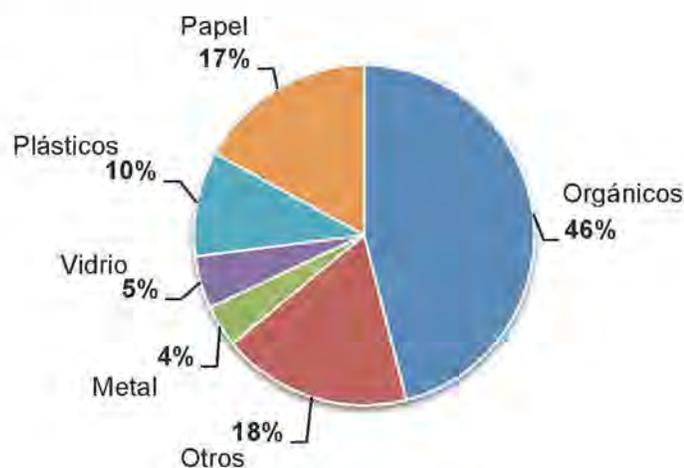


Figura 1. Composición de los residuos sólidos a nivel mundial en el 2012.^[3]

Las principales medidas que se han considerado para disminuir la generación de residuos de carácter polimérico promueven la reducción del consumo de desechables, el reuso y el reciclado de plásticos. No obstante, la mayoría de los esfuerzos gubernamentales y empresariales a nivel mundial implican tecnologías de incineración o combustión y disposición en rellenos sanitarios (vertederos).^[4] Las problemáticas asociadas a este tipo de soluciones parciales son:^[3]

- La generación de gases contaminantes como CO₂, óxidos de nitrógeno (NO_x) y azufre (SO_x), entre otros, que contribuyen al calentamiento global y a fenómenos como la lluvia ácida.
- La propensión a las condiciones de propagación de enfermedades transmitidas por vector e incendios provocados por fuentes de ignición, a consecuencias del elevado tiempo de descomposición y alta energía calorífica de los plásticos.

Por otro lado, el reciclaje pretende transformar los residuos en materiales reutilizables a través de distintos procesos que permiten restituir su valor económico. Tiene la ventaja de reducir el volumen de materiales que requieren ser recolectados, transportados y dispuestos en rellenos sanitarios, evitando su disposición permanente. Según estimaciones de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE), el monto destinado al manejo y disposición de residuos en los países miembro asciende a cerca de un tercio de los recursos financieros que destina el sector público para el abatimiento y control de la contaminación. Por lo que un menor volumen de residuos que requieren de disposición final reduciría costos de operación, así como la necesidad de espacio para disponer finalmente de ellos.^[3]

El reciclaje también disminuye el consumo de insumos y energía que serían necesarios para el procesamiento de nuevos materiales a partir de materias primas puras. Sin embargo, un bajo porcentaje de residuos se destina para éste propósito.

De acuerdo al Informe de la Situación del Medio Ambiente en México desarrollado por el Sistema Nacional de Información Ambiental y de Recursos Naturales (SNIARN) en 2015, en México la mayoría de los Residuos Sólidos Urbanos (entre los que se incluyen los plásticos) se disponen finalmente en rellenos sanitarios, seguido de sitios no controlados. Sólo una pequeña proporción de residuos es reciclada antes de ser desechada.^[3]

En el 2012, el porcentaje de materiales reciclados en México apenas alcanzó alrededor del 9.6%, muy por debajo de los países que forman parte de la OCDE, que en promedio reciclaron cerca del 24%. Considerando el volumen reciclado con respecto al volumen producido, sólo se recicló alrededor del 0.5% de los residuos plásticos (Figura 2).^[3]

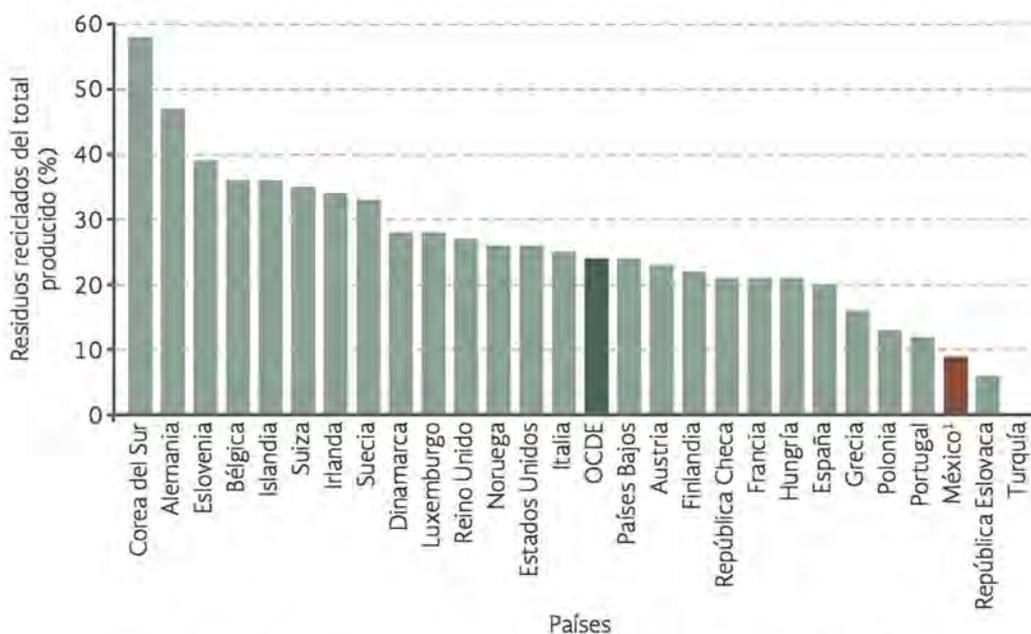


Figura 2. Reciclaje de RSU en países de la OCDE, 2012.^[3]

A pesar del gran número de campañas publicitarias y programas gubernamentales/empresariales que promueven el reciclaje, no sólo el incumplimiento de los consumidores con las mejores prácticas contribuye a las bajas cifras, las limitaciones tecnológicas son la restricción más importante en el reciclaje de plásticos convencional.^[2]

El desarrollo de polímeros biodegradables, así como polímeros a base de recursos renovables como la biomasa y nuevas tecnologías de reciclado, como el reciclado químico, son alternativas novedosas para abordar este problema hacia una producción y tratamiento sostenible de plásticos (Figura 3).

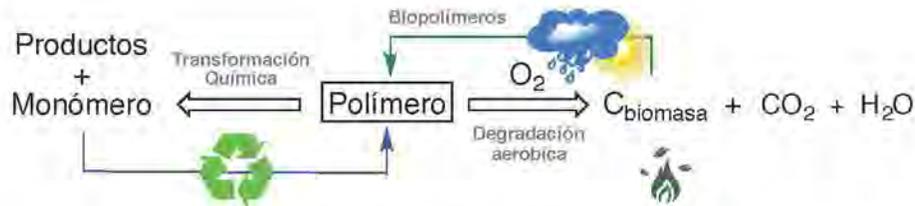


Figura 3. Alternativas en desarrollo para el tratamiento sostenible de plásticos

El principal inconveniente relacionado con el desarrollo y uso de polímeros potencialmente degradables en el medio ambiente es que no es posible controlar y garantizar su degradación completa en todos los entornos naturales. Los entornos naturales tienen una diversidad mucho más amplia en variables, por lo que los polímeros que se degradan rápidamente en condiciones controladas podrían no hacerlo fácilmente en el agua de mar o incluso en el suelo, o bien hacerlo durante su vida útil. Por consiguiente, esta alternativa es aún bastante difícil de operar. Los plásticos biodegradables son una respuesta modesta al problema de la basura plástica.^[4]

El tratamiento adecuado de residuos de carácter polimérico puede dar como resultado la reducción de la extracción de recursos naturales, y de energía para producirlos a partir de derivados petroquímicos, generando un ahorro incluso mayor que su producción a partir de fuentes renovables como derivados de la biomasa.^[5] La mayoría de los polímeros con aplicaciones tecnológicas importantes se producen de fuentes no renovables (Figura 4), y a pesar de que existen esfuerzos para producir monómeros a partir de plantas, los de origen petroquímico sólo representan el 4% del petróleo crudo, mientras que la porción predominante se usa como fuente de energía. Por lo tanto, sería más razonable ahorrar recursos naturales al reducir el consumo de energía, lo cual se logra con el reciclaje.^[1]



Figura 4. Desarrollo de monómeros basados en plantas para el reemplazo de polímeros de origen petroquímico.^[1]

En promedio, cada tonelada de plástico reciclado ahorra 130×10^6 kJ, un valor equivalente a 22 barriles de petróleo comercial. Por ello, actualmente se apuesta al avance de tecnologías de reciclaje hacia procesos más eficientes y efectivos, como el reciclaje químico, lo cual podría ahorrar 3.5 mil millones de barriles de petróleo. Por ejemplo, según estimaciones de los precios del petróleo crudo, en enero del 2017, el reciclaje podría agregar 38 mil millones de dolares a la economía de Estados Unidos anualmente.^[2]

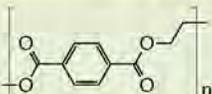
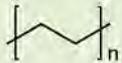
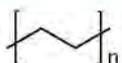
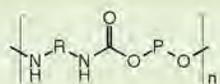
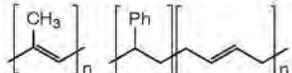
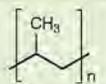
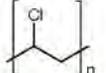
La información anterior indica que hay todavía un gran margen de mejora para solucionar el problema de los desechos, y destacan el potencial de la industria del reciclaje no sólo para la solución del mismo, sino también para contribuir significativamente a la economía mundial.^[2,6]

2. ANTECEDENTES

2.1. Reciclaje de Polímeros

La necesidad del reciclado de polímeros es el resultado de la cantidad cada vez mayor de residuos, y su aprovechamiento como materias primas valiosas vendría acompañado de beneficios económicos, energéticos y ambientales. La mayoría de los polímeros que se encuentran en materiales de desecho (Tabla 1) no se pueden reciclar actualmente, tan solo algunos, como el PET y el HDPE, se recolectan y reciclan con cierta regularidad, pero aún con obstáculos importantes.^[2]

Tabla 1. Principales polímeros en materiales de desecho

Polímero	Estructura Química	Usos y aplicaciones
Tereftalato de PoliEtileno (PolyEthylene Terephthalate, PET)		Botellas desechables para bebidas, y medicamentos, fibras textiles, materiales de empaquetamiento
Poliestireno (Polystyrene, PS)		Utensilios desechables, espuma de PS
PoliEtileno de baja densidad (Low Density PolyEthylene, LDPE)		Bolsas de plástico, contenedores herméticos, envasado de productos industriales
PoliEtileno de alta densidad (High Density PolyEthylene, HDPE)		Contenedores duraderos como envases de detergentes, aceites de motor, pintura; juguetes, piezas mecánicas
Poliuretano (PolyUrethane, PU) R=Di-Isocianato ; P = Polioli		Materiales aislantes, espumas y esponjas para relleno o protección, productos de calzado
Caucho (Isoprene Rubber, IR) (Styrene-Butadiene Rubber, SBR)		Neumáticos, artículos impermeables y aislantes
Polipropileno (PolyPropylene, PP)		Tapas de botellas, contenedores de alimentos y piezas de automóviles, jeringas, baterías de automóviles, alfombras, popotes
Policloruro de vinilo (PolyVinyl Chloride, PVC)		Materia para construcción y tuberías, aislantes eléctricos, recubrimientos, impermeables, cubiertas de asientos

2.1.1. Tipos de reciclaje

Después del primer ciclo de vida, varios procesos de reciclaje están disponibles para una mayor utilización de los polímeros. Los diferentes métodos de reciclado de polímeros se clasifican en 4 categorías:

1. *Primario*. Es el reciclaje de mayor simplicidad y bajo costo. Se refiere al procesamiento de un polímero para dar un producto utilizado con el mismo propósito que el original o con características similares. El residuo se mezcla con material virgen para garantizar cierto grado de calidad del producto o se utiliza como un material de segunda calidad.^[2,7]

2. *Secundario (reciclaje mecánico)*. También conocido como reciclaje mecánico, proporciona materiales para usos diferentes de aquellos para los que se fabricó originalmente. Implica la separación del polímero de sus contaminantes y su procesamiento por extrusión. La principal desventaja de este tipo de reciclaje es el deterioro de las propiedades del producto en cada ciclo. Los productos obtenidos son típicamente de menor valor, lo cual podría representar problemas que pueden hacer que sea inapropiado para la producción de artículos grado alimenticio.^[2,7]

3. *Terciario (reciclaje químico)*. El reciclaje químico es la recuperación de componentes del plástico, por medio de una transformación química que implica la degradación del polímero para obtener nuevos materiales. Comúnmente, no se implementan a escala industrial porque requieren del uso considerable de energía.^[2,7]

4. *Cuaternario (recuperación de energía)*. Representa la recuperación del contenido energético de los desechos de plástico por incineración. Es actualmente la forma más efectiva de reducir el volumen de desechos; el calor producido al quemar plásticos puede utilizarse para generar electricidad.^[2,7]

Las opciones para el tratamiento de los neumáticos son un claro ejemplo de la aplicación de los tipos de reciclaje en el manejo de un material polimérico en desuso, como se ilustra en la Tabla 2.

Tabla 2. Reciclaje de Neumáticos en Desuso.^[8]

Residuo	Reciclaje			
	Primario	Secundario	Terciario	Cuaternario
Neumático de llantas 	Reparación de neumático para reuso	Producción de Asfalto, concreto y productos de calzado	Obtención de caucho devulcanizado con potenciales aplicaciones	Combustible alternativo en hornos cementeros

Desde el punto de vista ecológico, es difícil encontrar una solución óptima convincente de reciclaje, ya que todos los procesos consumen energía y materias primas. La elección del proceso más adecuado debe hacerse considerando distintos criterios.^[10] El reciclaje primario y secundario conforman lo que se denomina como "reciclaje físico"; ambos implican procesos mecánicos en los que los polímeros se clasifican, se muelen, se lavan y se extruyen. Tal reprocesamiento causa grados variables de degradación del polímero, estando limitadas las aplicaciones de reciclado físico por el número de ciclos de reprocesamiento que puede soportar un polímero dado. De manera que, los plásticos rara vez se reciclan utilizando los métodos mecánicos disponibles.^[11]

Por otro lado, la recuperación de energía por incineración ha sido ampliamente acusado como ecológicamente inaceptable debido al riesgo para la salud de los contaminantes y sustancias tóxicas generadas. Por más limpia que sea una incineración, no es posible controlar al 100% la emisión de gases contaminantes. Además, la energía generada por la quema masiva de plásticos es sustancialmente menor que la energía conservada mediante el reciclaje físico. En consecuencia, el reciclaje de polímeros en última instancia, conserva más energía que la que puede generar el proceso de incineración. De hecho, mientras no haya forma de recuperar productos de incineración para su reutilización, este método resulta inadecuado.^[12]

Entre los tipos de reciclaje anteriores, la única opción sustentable, es decir, que satisface las necesidades de la generación actual sin comprometer las de generaciones futuras, es el reciclaje químico, porque conduce a la formación de materias primas de los que está hecho el polímero. De esta forma, el entorno no está sobrecargado y no hay necesidad de recursos adicionales para la producción de los mismos.^[7]

2.1.2. Reciclaje Químico

Aunque los materiales reciclados pueden tener propiedades físicas similares a las de los plásticos vírgenes, los ahorros monetarios resultantes son limitados y las propiedades de la mayoría de los polímeros se ven comprometidas significativamente después de una serie de ciclos de procesamiento. Un enfoque alternativo para procesar estos desechos es el reciclaje químico, cuyo éxito depende de la asequibilidad de los procesos y la eficacia de los catalizadores.^[12]

En la Tabla 3 se resumen las principales diferencias (ventajas y desventajas) entre el reciclaje físico y el químico.

Tabla 3. Diferencias entre reciclaje físico y químico.^[12]

Reciclaje	Método	Ventajas	Desventajas
Físico	Tratamiento mecánico	-Operación sencilla -Baja generación de contaminantes -Alta eficiencia -Menor inversión en tecnología	-Poco beneficio económico -Material de menor calidad
Químico	Reacciones químicas (degradación)	-Recuperación de monómeros u oligómeros para fabricación de productos de alta calidad -Obtención de nuevos materiales -Mayor beneficio económico	-Condiciones de reacción -Procesos de purificación -Control de subproductos complicado -Procesos más costosos

En el reciclaje químico, los polímeros se transforman en productos de bajo peso molecular que pueden reutilizarse como materia prima para la producción de productos químicos de alta calidad, con la ventaja de poder utilizar materiales de desecho mezclados y/o sucios. No se implementa comúnmente a escala industrial porque los métodos actuales (mayormente solvólisis y pirólisis) requieren de gran cantidad de energía. Sin embargo, si el monómero puro pudiera recuperarse mediante el reciclaje químico, los precios de los nuevos polímeros se separarían de los precios del petróleo y lo volvería más redituable económicamente. Esto ha motivado la búsqueda de procesos suaves para la conversión catalítica de polímeros directamente a monómeros o a nuevos polímeros.^[2]

Un ejemplo interesante es la depolimerización de polietilenos mediante una secuencia de reacciones de deshidrogenación/hidrogenación y metátesis cruzada de olefinas (Figura 4). Con un exceso de alcanos ligeros de bajo costo, varios tipos de polietileno, incluyendo HDPE y LDPE, pueden degradarse completamente a aceites y ceras de bajo peso molecular en 1 día a 175°C. De esta manera, los desechos plásticos de polietileno podrían convertirse en valiosas materias primas, con claras ventajas sobre los procesos de pirólisis convencionales.^[13] Tales estudios representan pruebas de concepto útiles, pero los procesos para la degradación no solo deben ser eficientes sino también económicamente viables si el reciclaje de materiales de desecho postconsumo a sus monómeros correspondientes debe hacerse atractivo.

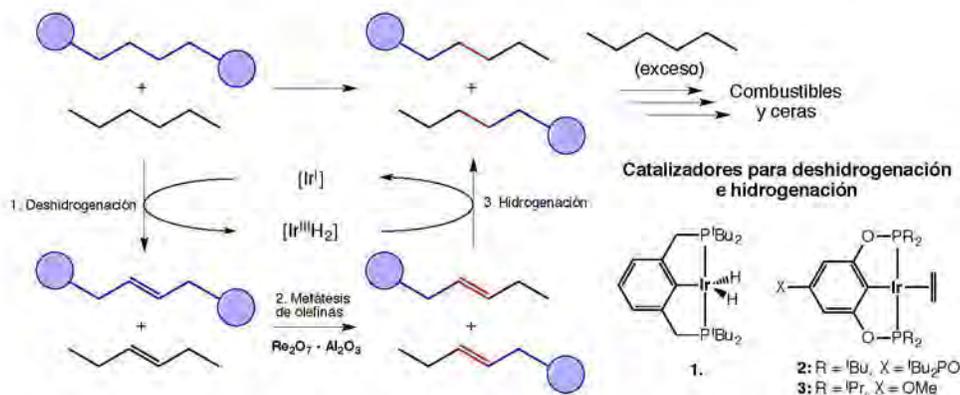


Figura 4. Depolimerización de PE por metátesis cruzada de alcanos.^[13]

2.2. Reciclado de PET

El Tereftalato de PoliEtileno, conocido como PET, es uno de los plásticos más utilizados en la producción de fibras textiles y de una gran diversidad de envases, especialmente de botellas.^[14] Se obtiene industrialmente vía una polimerización por condensación entre el Ácido Tereftálico (TPA) y Etilenglicol (EG) (Figura 5).^[4]

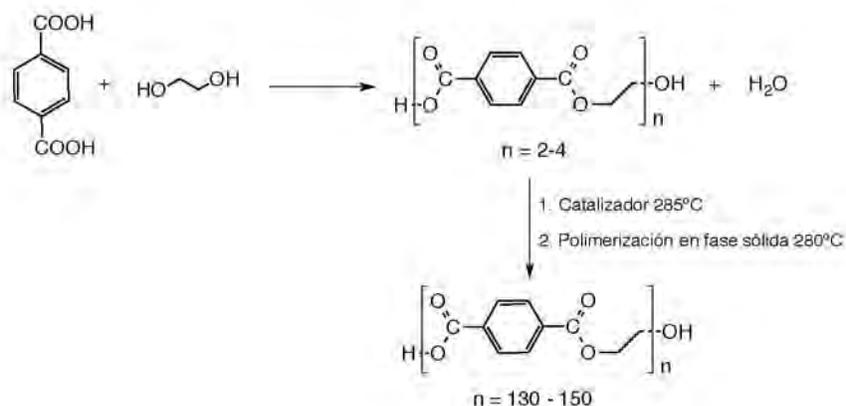


Figura 5. Obtención industrial del Tereftalato de PoliEtileno^[4]

En 2016, se produjeron alrededor de 485 mil millones de botellas de PET a nivel mundial, y se pronostica que en 2021 se producirán alrededor de 583.3 mil millones de estas botellas de plástico.^[15] Con un consumo tan grande, el reciclaje efectivo de los residuos de PET se ha convertido en un problema importante en la industria del poliéster.

En la actualidad, el reciclaje de desechos de PET se realiza principalmente por métodos físicos donde la calidad del producto se ve comprometida, razón por la cual la mayoría del PET postconsumo se utiliza para la producción de fibras, y en productos grado alimenticio es muy limitado. Si los monómeros correspondientes pudieran recuperarse con éxito, mediante reciclaje químico, podrían reutilizarse para la producción de más botellas de plástico u otros materiales avanzados de buena calidad.^[7]

2.2.1. Reciclado Químico del PET

El PET es un material particularmente resistente a la biodegradación, sin embargo, puede ser degradado hasta tener diferentes unidades de monómero mediante procesos químicos (Figura 6), los cuales se describen a continuación:^[16]

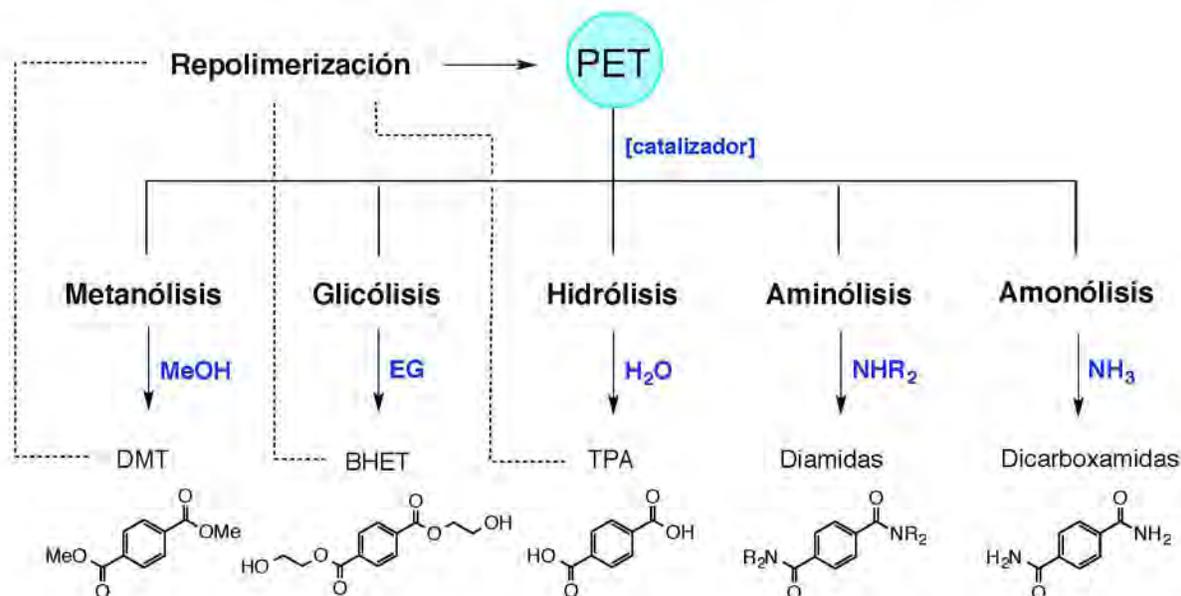


Figura 6. Métodos de Reciclado Químico de PET.^[16]

1. *Metanólisis*. Es la degradación de PET hasta Tereftalato de Dimetilo (DMT, por sus siglas en inglés) y etilenglicol (EG), utilizando metanol como agente de transesterificación. La principal desventaja de este método, además del alto costo asociado a la separación de la mezcla de los productos de reacción, es la baja recuperación de DMT, por lo que actualmente no se utiliza en la producción de PET.^[4,14,16]

2. *Glicólisis*. Se lleva a cabo utilizando Etilenglicol como agente de transesterificación, para producir Tereftalato de Bis(2-hidroxietilo) (BHET, por sus siglas en inglés). El BHET producido por glicólisis puede añadirse al BHET puro como mezcla en la producción de PET. También se puede utilizar dietilenglicol, trietilenglicol y propilenglicol como agentes de transesterificación.^[4,14,16]

3.- *Hidrólisis*. La hidrólisis del PET involucra la depolimerización hasta la formación del Ácido Tereftálico en medio ácido, básico o neutro. La hidrólisis es lenta comparada con la metanólisis y la glicólisis, además de requerir condiciones más severas de temperatura y presión. Otra desventaja importante es, al igual que en la metanólisis, la difícil recuperación del monómero, la cual requiere de numerosos pasos con la finalidad de recuperar el producto con alta pureza.^[4,14,16]

Otros procesos como la amonólisis y aminólisis también generan compuestos de interés como dicarboxamidas y diamidas con potenciales aplicaciones en la síntesis de drogas antibacteriales.^[14]

Debido a su flexibilidad, la glicólisis es el método más simple y al que se ha prestado mayor atención para su desarrollo. Tiene las ventajas de llevarse a cabo en condiciones de reacción más suaves, con disolventes menos volátiles y cuyo monómero es muy reactivo, por lo que puede añadirse como materia prima junto a DMT o TPA en la producción de resina de poliéster.^[17]

2.2.2. Glicólisis de PET

La glicólisis del PET es una reacción en equilibrio, donde la reacción inversa es la polimerización. La expresión de la rapidez de reacción se muestra en la Figura 7, donde $[EG]$ y $[PET]$ son las concentraciones molares de EG y de unidades de PET (grupos diéster) y k_G es la constante de rapidez de la glicólisis.^[18]

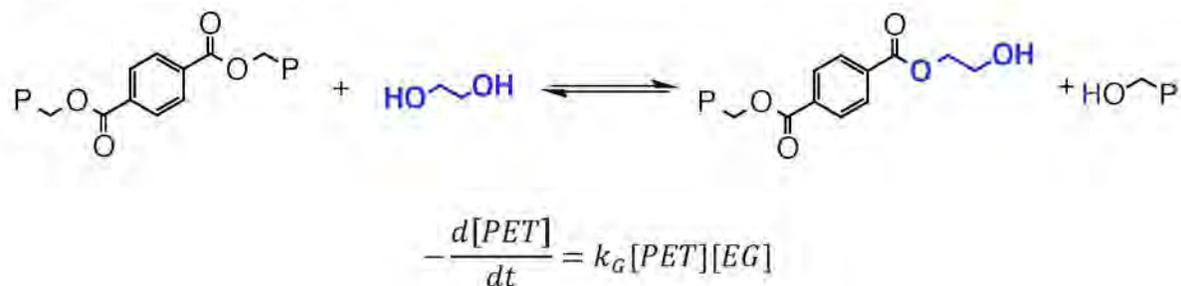


Figura 7. Glicólisis del PET^[18]

Los estudios cinéticos de la glicólisis del PET muestran que, en ausencia de catalizador, es un proceso muy lento y donde la completa depolimerización del PET a BHET no puede llevarse a cabo.^[18] Para desarrollar un proceso óptimo y sustentable de glicólisis con catalizadores altamente eficientes, se han dirigido los esfuerzos a los siguientes puntos:

- Aumentar la rapidez de reacción
- Aumentar el rendimiento de BHET
- Optimizar condiciones de reacción
- Reciclabilidad del catalizador
- Proceso Sustentable

En los últimos años, se han desarrollado muchos catalizadores como sales y óxidos metálicos, fosfato de titanio, líquidos iónicos, MOFs, entre otros (Tabla 4), con la finalidad de encontrar un método que cumpla con todos los requerimientos anteriormente mencionados.

2.2.2.1. Sales metálicas.

Los catalizadores más antiguos informados para la glicólisis del PET son los acetatos metálicos. El $Zn(OAc)_2$ fue utilizado por primera vez en 1988 por Vaidya en un trabajo relacionado con la síntesis de poliéster a partir de residuos de PET^[19]. Estudios posteriores con acetatos metálicos reportaron que el orden de reactividad en términos del grado de depolimerización del PET era el siguiente: $Zn^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+}$.^[20] Las sales metálicas funcionan como ácidos de Lewis, volviendo más electrofílicos los grupos carbonilo de los diésteres para facilitar el ataque nucleofílico de EG, degradando así el PET por reacciones de transesterificación (Figura 8).^[21] Los mejores resultados con acetato de zinc varían entre 62-85% con condiciones de reacción entre 196-200°C y 2.5-8 horas.^[20,25,75]

Tabla 4. Catalizadores reportados para la degradación de PET.

Catalizador	Condiciones de Reacción			Conversión (%)	Rendimiento (%)	Ref.
	T(°C)	P(atm)	t (h)			
[Bmim][OAc]	190	1	3	100	58.2	67
Cu(OAc) ₂ [Bmim][OAc]	190	1	3	100	53.2	68
Zn(OAc) ₂ [Bmim][OAc]	190	1	3	100	42.7	68
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	190	1	3	---	63.5	69
[Bminm][Cl]	190	1	8	100	69	32
Mn ₃ O ₄	260	5	1	---	50	70
ZnO	260	5	1	---	42	70
Co ₃ O ₄	260	5	1	---	30	70
ZnCo ₂ O ₄	260	5	1	---	52	70
Al ₂ O ₃	196	1	1	9.3	5.07	71
Al ₂ O ₃ /ZnO	196	1	1	56.32	43.21	71
[3a-C ₃ P(C ₄) ₃ [Gly]	180	1	8	100	---	32
[3a-C ₃ P(C ₄) ₃ [Ala]	180	1	8	100	---	32
SO ₄ ²⁻ /ZnO-TiO ₂	180	1	3	100	72	72
Na ₂ CO ₃	196	1	1	---	60.4	23
Na ₂ SO ₄	196	1	1	---	19.6	23
NaHCO ₃	196	1	1	---	60.2	23
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	196	N ₂	8	---	75	20
ZIF-8	197	1	1.5	100	76.75	30
Co(OAc) ₂	190	1	1.5	100	---	74
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	196	1	3	---	85.6	75
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	200	1	2.5	---	62.8	25
Pb(OAc) ₂	190	1	8	---	61.65	76
Na ₂ CO ₃	190	1	8	---	61.5	76
NaHCO ₃	190	1	8	---	61.94	76
Ácido acético	190	1	8	---	62.42	22
LiOH	190	1	8	---	63.50	22
Na ₂ SO ₄	190	1	8	---	65.72	22
K ₂ SO ₄	190	1	8	---	64.42	22
β, γ-zeolita	196	1	8	---	66-65	26
ZnCl ₂	197	1	8	---	73.24	21
LiCl	197	1	8	---	59.46	21
MgCl ₂	197	1	8	---	55.67	21
FeCl ₃	197	1	8	---	56.28	21
ZnONPs	300	1	1.3	---	85	28
MgO/Si NPs	300	1	1.3	---	90	28
[Bmin][OH]	190	1	2	---	71.2	77
[Bmim] ₂ [CoCl ₄]	170	1	4	100	77.8	17

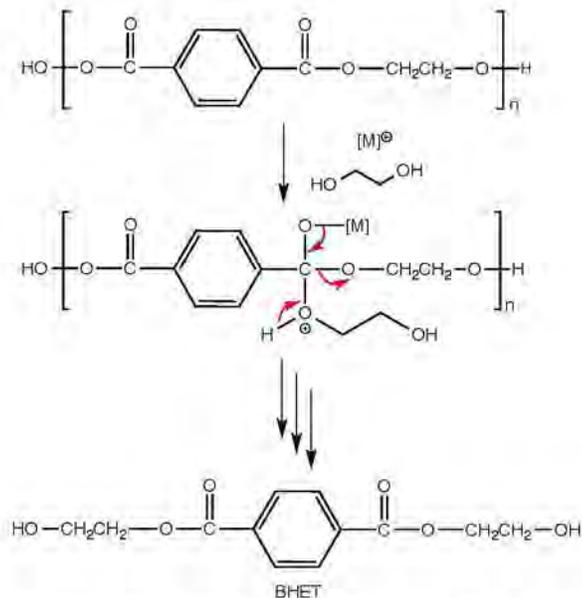


Figura 8. Mecanismo de la glicólisis de PET mediada por sales metálicas^[21]

Estudios mecanísticos con $Zn(OAc)_2$ entre 235-275°C y presiones elevadas (mayores a 1 atm) muestran que tiene un efecto catalítico sobre la glicólisis de PET, con una energía de activación E_a de 85 kJ/mol, menor comparada con la ausencia de catalizador ($E_a=108$ kJ/mol), cuya influencia en la rapidez de reacción se muestra a continuación; k_G , y k_{G0} son las constantes de rapidez de la glicólisis con y en ausencia de catalizador.^[19]

$$-\frac{d[PET]}{dt} = (k_G[Catalizador] + k_{G0})[PET][EG]$$

En los últimos años se ha redirigido la atención hacia metales más económicos y con menores efectos negativos sobre el medio ambiente. Los grupos de Shukla y López-Fonseca comenzaron utilizando catalizadores ecológicos como bases suaves, carbonato y bicarbonato de sodio, y sulfatos de sodio y potasio, ácido acético e hidróxido de litio, e informaron que los rendimientos de monómero fueron comparables con los de los catalizadores de acetato convencionales, con rendimientos de 60-65% entre 190-196°C y tiempos de reacción de 1-8 horas.^[22,23,24] Recientemente, utilizaron el monómero BHET recuperado para producir productos útiles como suavizantes y colorantes hidrofóbicos para la industria textil.

Para obtener más información mecanística sobre la reacción de depolimerización, el grupo de López-Fonseca obtuvo los perfiles de DSC (Differential Scanning Calorimetry) de residuos remanentes solubles después de la separación de BHET de la mezcla de reacción, empleando diferentes cantidades de Na_2CO_3 como catalizador (Figura 9).^[24] Una comparación entre los diversos experimentos (cantidad de catalizador y tiempo) llevó a la conclusión de que la reacción se lleva a cabo en una única fase homogénea por encima de 50-60% de rendimiento, pasando por la formación de oligómeros solubles como intermediarios. Además, son consistentes con que la reacción procede hasta alcanzar un equilibrio entre el producto BHET y una cantidad remanente de dímero.^[24]

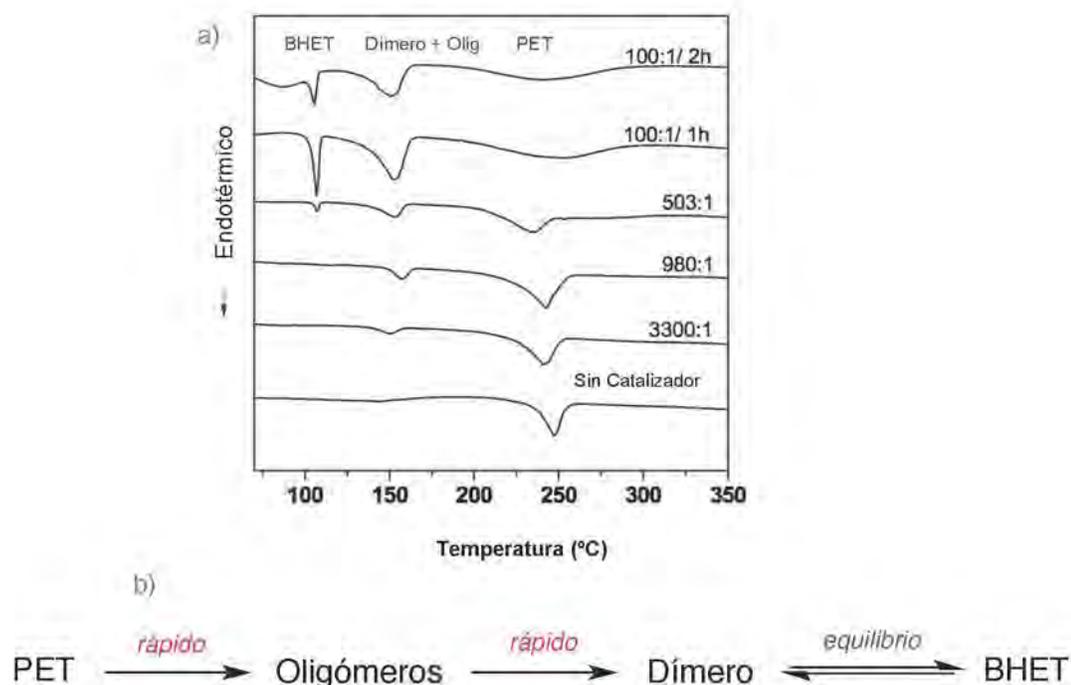


Figura 9. a) Perfiles de DSC de residuos remanentes solubles en la reacción a diferentes cantidades de catalizador y tiempo; b) esquema completo de la glicólisis de PET con Na_2CO_3

Otros catalizadores desarrollados por el grupo de Shukla son cloruros metálicos de zinc, litio, magnesio y hierro, económicos y de fácil acceso, entre los que el ZnCl_2 dio el rendimiento más alto de BHET del 73% a 197°C y 8 h.^[21]

Aunque las sales metálicas son efectivas para aumentar la rapidez de la glicólisis, tienen un efecto catalítico sólo por debajo de 245°C debido a limitaciones de transferencia de masa. En 2003 se introdujo el uso de fosfato de titanio (IV) para superar ésta limitación. Troev informó que la glicólisis en presencia de trietilfosfato de titanio (IV) fue más rápida en comparación con la del acetato de zinc.^[25]

2.2.2.2. *Catalizadores heterogéneos: zeolitas, nanopartículas, MOFs*

En 2008, Shukla reportó el uso de zeolitas como catalizadores ecológicos los cuales tienen una gran área superficial en microporos que proporcionan numerosos sitios activos. Se encontró que algunos aluminosilicatos (β -zeolita y γ -zeolita) también pueden sustituir a las sales de metales pesados; la actividad se relacionó con la relación de radios Si/Al, siendo la γ -zeolita más activa.^[26] Bartolome utilizó nanopartículas de γ -Fe₂O₃, las cuales son fáciles de recuperar después de la reacción por decantación magnética.^[27] Sus resultados, sin embargo, mostraron que el rendimiento de BHET no obtuvo una mejora significativa de los otros catalizadores anteriormente informados.

También se han desarrollado catalizadores de nanopartículas de silicio dopadas de óxidos metálicos, como óxidos de zinc, manganeso y cerio, que son altamente selectivos y pueden trabajar a temperaturas más elevadas, obteniendo un resultado de 90% en 80 min a 300°C.^[28,29]

El grupo de Zilong Bai fue el primero en utilizar MOFs (Metal Organic Framework, por sus siglas en inglés) para la degradación de PET (Figura 10). Dicho grupo demostró que al tener una gran área superficial con numerosos sitios activos, promueven la glicólisis con una alta conversión de PET y un alto rendimiento de BHET. Además, uno de los MOFs utilizados, el ZIF-8, se separa fácilmente de la mezcla de reacción, por lo que puede reciclarse y reutilizarse hasta 3 veces manteniendo una conversión alrededor del 70% en 90 min a 197°C.^[30]

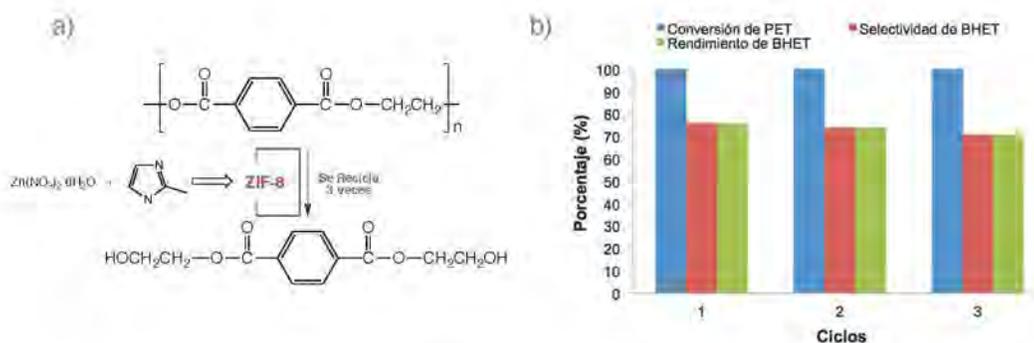


Figura 10. a) Glicólisis promovida por MOFs; b) reciclado de ZIF-8 a 197°C y 2 h^[30]

2.2.2.3. Catalizadores reciclables: Líquidos Iónicos

Pocos estudios han intentado recuperar y reutilizar catalizadores para el reciclado químico del PET. Recientemente, los líquidos iónicos (LI) se han utilizado como catalizadores respetuosos con el medio ambiente; sus principales ventajas sobre los catalizadores convencionales es que facilitan la separación de los productos, pueden usarse repetidamente y reemplazar potencialmente a los disolventes orgánicos tradicionales.^[17]

Entre estos, metales que contienen LIs tienen un potencial de aplicación y han sido uno de los focos de investigación actuales porque combinan las propiedades de LIs con propiedades catalíticas de las sales metálicas incorporadas.^[17] Wang informó por primera vez sobre su uso en 2009 e informó que tienen buena estabilidad térmica y pueden catalizar la degradación de PET en EG^[31]. Posteriormente, en el 2015, Wang sintetizó LIs que contenían metales de transición de la primera fila del bloque d, donde los que mostraron mayor actividad en condiciones de reacción suaves fueron [Bmim]₂[CoCl₄] y [Bmim]₂[ZnCl₄]^[17]. Los experimentos con [Bmim]₂[CoCl₄] mostraron que funcionó eficientemente a 175°C y 1.5 h, logrando un porcentaje de rendimiento mayor al 90% y pudo ser reciclado hasta 6 veces, lo que superó el inconveniente de que los catalizadores convencionales son difíciles de reciclar (Figura 11).^[17]

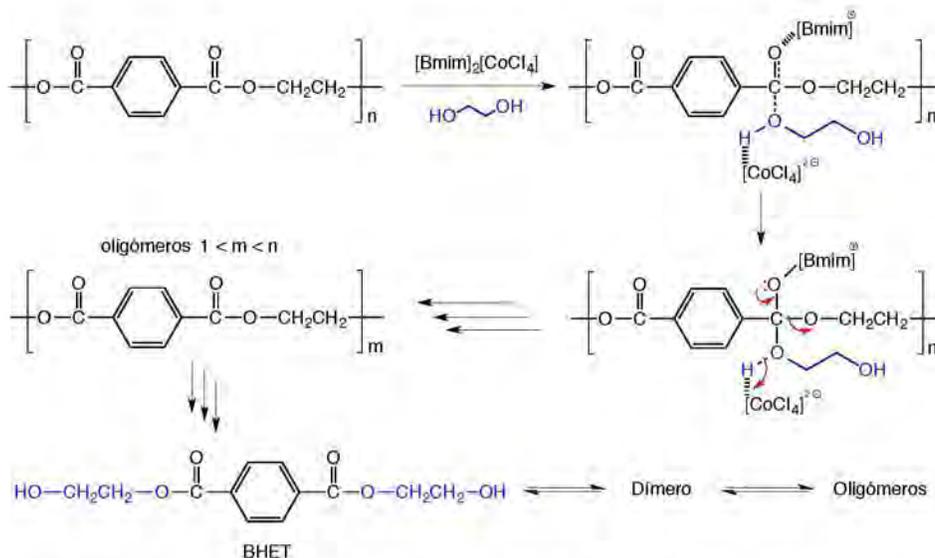


Figura 11. Mecanismo de la degradación de PET con $[\text{Bmim}]_2[\text{CoCl}_4]$ ^[17]

2.2.2.4. Otros procesos: Glicólisis asistida por disolvente/supercrítica/microondas

Se ha informado que la adición de Xileno en la reacción de glicólisis de PET con acetato de zinc aumenta el rendimiento de BHET, debido a que los productos de glicólisis son solubles en xileno y no tanto en el sistema PET-glicol. Por lo tanto, a medida que la reacción avanza, los productos de glicólisis se trasladan de la fase de PET-glicol al xileno, desplazando la reacción a la depolimerización.^[33]

Se ha investigado también el uso de EG supercrítico ($T_c = 446.7^\circ\text{C}$, $P_c = 7.7 \text{ MPa}$) a 450°C y 15.3 MPa . La ventaja del uso de fluidos supercríticos es la eliminación del uso de catalizadores, que ocasionalmente son difíciles de separar de los productos de reacción. En comparación con proceso en condiciones subcríticas, el equilibrio BHET-dímero se logró en menor tiempo y alcanzó un rendimiento máximo de BHET del 93.5% en sólo 30 minutos. Debido a las altas condiciones de temperatura y presión, la glicólisis supercrítica produjo un rendimiento muy alto de BHET mientras que suprime el rendimiento de los productos secundarios con casi nula formación de oligómeros y dímero de BHET. La glicólisis supercrítica podría reemplazar a la glicólisis catalizada, sin embargo, debido a las severas condiciones de presión y temperatura de la reacción, no es económicamente factible.^[34]

Por otro lado, en busca de metodologías más ecológicas, se ha extendido el uso de fuentes no convencionales de calentamiento, como el empleo de radiaciones de microondas, el cual ha reducido drásticamente los tiempos de reacción, de 8 h a 35 min utilizando 0.5% masa de $Zn(OAc)_2$, pero sin aumentar el rendimiento de BHET.^[35]

Los estudios ya han abordado la mayoría de los problemas relacionados con la glicólisis de PET, incluida la inviabilidad de la operación debido a los largos tiempos de reacción, los bajos rendimientos, las condiciones severas; se han desarrollado catalizadores que no dañan al medioambiente, catalizadores que pueden recuperarse y reutilizarse; métodos que no requieren catalizadores y muchos otros, y los problemas de contaminación. No obstante, la glicólisis de PET todavía está lejos de ser una solución real.^[7]

En la actualidad, el principal desafío es explorar nuevas posibilidades de tecnologías y/o metodologías que aún no se han aplicado y que puedan realizar grandes avances en la búsqueda de una manera eficiente, sostenible y menos exigente con la energía para reciclar químicamente el PET.^[7]

2.2.3. Degradación enzimática de PET

El descubrimiento de bacterias que usan PET como fuente de energía y carbono despertó un gran interés en el uso de enzimas para su degradación. Las enzimas informadas para este propósito pertenecen a las hidrolasas de ácidos carboxílicos, tales como cutinasas, lipasas y esterases, provenientes de microorganismos como *Pseudomonas mendocina*, *Thermobifida cellulosilytica*, *Thielavia terrestris*, entre otros, las cuales han demostrado ser capaces de catalizar la degradación de poliésteres alifáticos y aromáticos por hidrólisis.^[36,37,38]

Por ejemplo, Yoshida demostró que una enzima de *I. sakaiensis* denominada PETasa convierte el PET en Mono (HidroxiEtil) Tereftalato (MHET), y una segunda enzima MHETasa, la cual actúa sinérgicamente para depolimerizar el PET, convierte el MHET en los dos monómeros, TPA y EG (Figura 12).^[39]

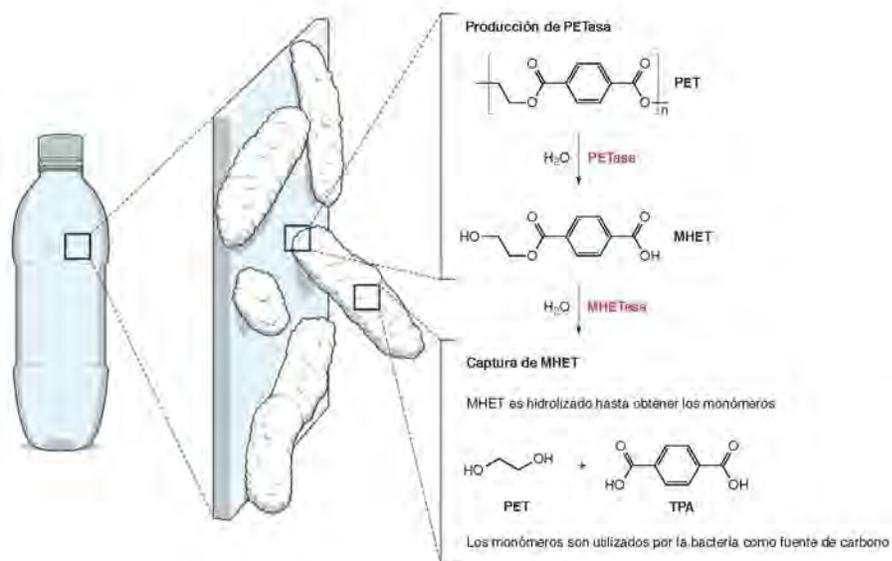


Figura 12. Degradación de fibras de PET por enzimas hidrolíticas.^[39]

Este tipo de metodologías requieren de temperaturas muy bajas y son prometedoras desde el punto de vista sustentable, sin embargo, aún existen limitaciones importantes de tiempo y rendimiento que las posicionan como un área aún en desarrollo.^[36,37,38]

2.3. Poliuretanos

Los Poliuretanos (PUs) cubren prácticamente todos los campos de aplicaciones de los polímeros. Alrededor del 30% del total de PUs producidos en todo el mundo se utiliza para la producción de colchones a partir de bloques de espuma flexible. En la fabricación de automóviles, se utilizan poliuretanos flexibles en los asientos, parachoques y aislamientos acústicos.^[40]

Las espumas rígidas de PU se utilizan como aislantes térmicos de edificios y refrigeradores, cámaras frigoríficas, aislamiento de tuberías, aislantes térmicos en industrias químicas y alimentarias. Los elastómeros de PU se utilizan en suelas de calzado, calzado deportivo, revestimientos de bombas y tuberías, neumáticos industriales, entre otros. Los adhesivos, selladores, revestimientos y fibras representan otro grupo de PU con aplicaciones específicas.^[40]

A pesar de que los PUs representan sólo el 5% de la producción mundial de polímeros, desde hace poco más de 75 años de su existencia, su crecimiento ha sido constante, aumentando anualmente alrededor del 4-6% (Figura 13).^[41]

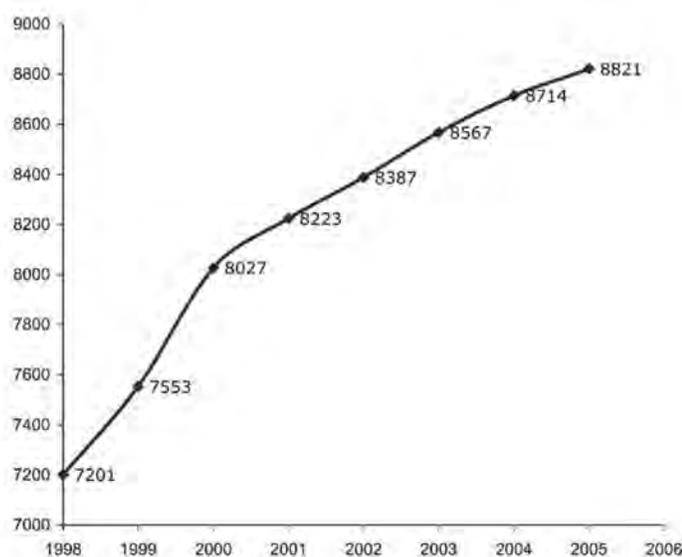


Figura 13. Producción mundial de PUs (toneladas) entre 1998-2005.^[41]

2.3.1. Estructura de Poliuretanos

Los Poliuretanos (PUs) son polímeros que contienen mayoritariamente el grupo uretano **-O-CO-NH-** (Fig.14,a). A nivel industrial, se obtienen por la reacción de polimerización entre polioles (**PO**) y di-isocianatos (**OCN-R-NCO**). Estructuralmente, los poliuretanos se componen de dos segmentos principales: el flexible, constituido por las estructuras hidrocarbonadas de los POs; y el rígido, constituido por los diisocianatos que fungen como puntos de unión (Fig. 14,b).^[42]

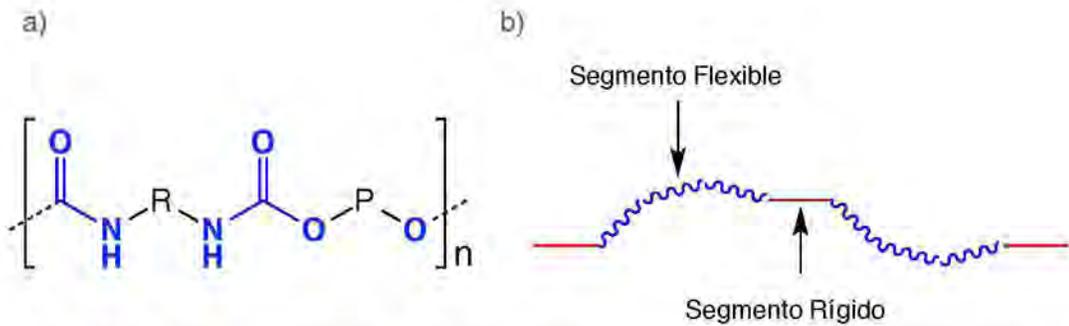


Figura 14. a) Estructura general de poliuretano, donde **P** y **R** son las estructuras hidrocarbonadas del polioli y el isocianato; b) Segmentos principales en PUs.

Los diisocianatos más utilizados para la fabricación de PUs son el diisocianato de tolueno, diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI) y el Diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Los polioli son una mezcla de oligómeros con pesos moleculares entre 300 - 10,000 daltons con grupos hidroxilo terminales (Figura 15).^[43]

Teniendo en cuenta las aplicaciones prácticas, los poliuretanos se pueden dividir en dos categorías: *poliuretanos elásticos*, por ejemplo, espumas flexibles, revestimientos, adhesivos, fibras; y *poliuretanos rígidos*, por ejemplo, espumas rígidas y estructurales de poliuretano. Esta clasificación común de PUs se basa principalmente en la estructura del PO.^[40]

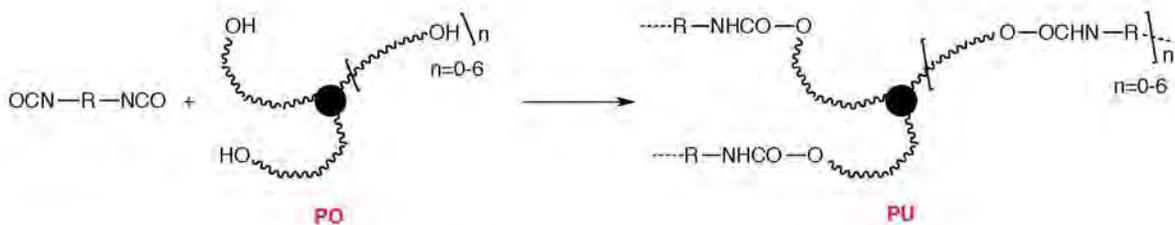


Figura 15. Obtención de Poliuretanos^[40]

Los polioli generalmente consisten en una mezcla de diferentes tipos de dioles con un peso molecular menor a 1,000 g/mol para PU rígido, y entre 2,000-10,000 g/mol para el PU elástico y flexible. Un PO con un menor peso molecular y alto grado de funcionalidad, favorece un alto grado de reticulación, generando PU rígidos, mientras que lo contrario favorece PU lineales con una alta flexibilidad.^[40]

Tabla 5. Características de los polioles en los principales tipos de PUs.^[40]

Tipo de Poliuretano	Peso Molecular de PO (Dalton)	grupos OH / mol	Grado de Funcionalidad
Rígido	150 - 1,000	3 - 8	Alto
Flexible	2,000 - 1,0000	2 - 3	Bajo

2.3.2 Degradación de Poliuretanos

La degradación de poliuretanos es un área de interés debido a que parte de la materia prima utilizada para la fabricación de espumas aislantes proviene de la recuperación de polioles de residuos de PUs, principalmente por medio de una degradación química.^[44]

Típicamente, la degradación de PUs por pirólisis requiere temperaturas mayores a 475°C y se obtienen mayoritariamente sustancias volátiles que no pueden ser recicladas.^[45] La degradación también se puede llevar a cabo por proteasas y esterases, sin embargo, esto ocurre parcialmente debido a que las enzimas actúan sobre la superficie de los PUs.^[46] Por estas razones, se prefiere la degradación química por encima de la pirólisis y el uso de enzimas.

Tabla 6. Métodos de degradación química de PUs.^[12]

Método	Agente de Degradación	Productos	Aplicaciones
Alcoholólisis	Alcohol de bajo peso molecular	Poliol, compuestos aromáticos	Materia prima para la preparación de PUs
Glicólisis	Glicol	Poliol, compuestos aromáticos	Materia prima para la preparación de PUs
Hidrólisis	Vapor de agua	Diamina, Polioli, CO ₂	Diaminas se puede transformar en isocianatos y Polioli para PUs
Aminólisis	Amina primaria o secundaria	Múltiples aminas, Polioli, compuestos aromáticos	Materia prima para la preparación de PUs
Éster de fosfato	Éster de fosfato	Oligómeros fosforilados	Retardante de llamas Materiales de PVC

La degradación química se puede llevar a cabo mezclando los PUs con hidróxidos alcalinos en medio acuoso (hidrólisis), dioles (glicólisis), alcoholes de bajo peso molecular (alcohólisis), aminas (aminólisis) y ésteres de fosfato, generalmente a temperaturas entre 180-340°C.^[44]

El método de *hidrólisis* implica el uso de hidróxidos alcalinos bajo la acción de vapor de agua entre 250-340°C; produce diaminas, polioliol y CO₂. Los productos de diamina no pueden usarse directamente en la producción de isocianato, y el polioliol tampoco se purifica fácilmente, lo que hace que el costo de la hidrólisis aumente mucho, lo que aunado a las condiciones de reacción severas, limita la utilización de este método en aplicaciones reales.^[47,48]

En la *aminólisis*, la reacción principal incluye la ruptura del enlace carbamato y la formación de enlaces urea, así como la generación de polioliol, múltiple aminas y compuestos aromáticos en el proceso de degradación. Por ejemplo, Xue degradó espumas rígidas de PU con aminas grasas, tales como dietilentriamina y trietilentetramina.^[49]

Troev estudió el uso de fosfonato de dimetilo como un nuevo método en la degradación de PUs. La degradación ocurrió a 142°C mediante reacciones sucesivas de transesterificación con el fosfato, generando productos líquidos que contienen fósforo.^[50] Otros catalizadores se han utilizado dentro de éste método, como el fosfonato de etilo y trietilfosfato, los cuales degradan el PU a 180°C. A pesar de que el método del éster de fosfato se puede utilizar en condiciones relativamente suaves, la utilidad de los productos es muy limitada.^[50]

Tanto la glicólisis como la alcohólisis, consisten en reacciones de transesterificación mediadas por un catalizador (aminas y compuestos metálicos), con la finalidad de romper las uniones de tipo uretano e incorporar alcoholes y/o glicoles de bajo peso molecular, de tal forma que se pueda reemplazar los polioles presentes en el PU.^[52,53]

2.3.3 Glicólisis de Poliuretanos

La glicólisis es el método de reciclaje químico más utilizado para los residuos de PU. En este proceso, la escisión de los enlaces de tipo uretano conduce a un intercambio de cadenas de poliol con glicoles de bajo peso molecular, generalmente en un intervalo de temperatura de 180 - 220°C. Debido a su mayor dificultad técnica, es difícil de lograr a gran escala en la producción industrializada en el corto plazo, pero a largo plazo, será el método de reciclaje más eficaz.^[12]

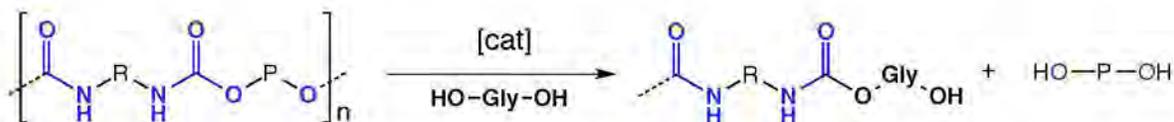


Figura 16. Degradación de poliuretano por reacciones de transesterificación^[45]

Un ejemplo de la aplicación industrial del proceso de glicólisis es la planta piloto desarrollada por Getzner Werkstoffe en Austria (Figura 17). BASF también ha invertido recursos y tecnología en el reciclaje químico de PU. El Laboratorio de BASF Corporation en Wyandotte, EUA, produce polioles reciclados con un contenido residual de aminas menor al 0.1% en un proceso a presión atmosférica y temperaturas moderadas.^[41]

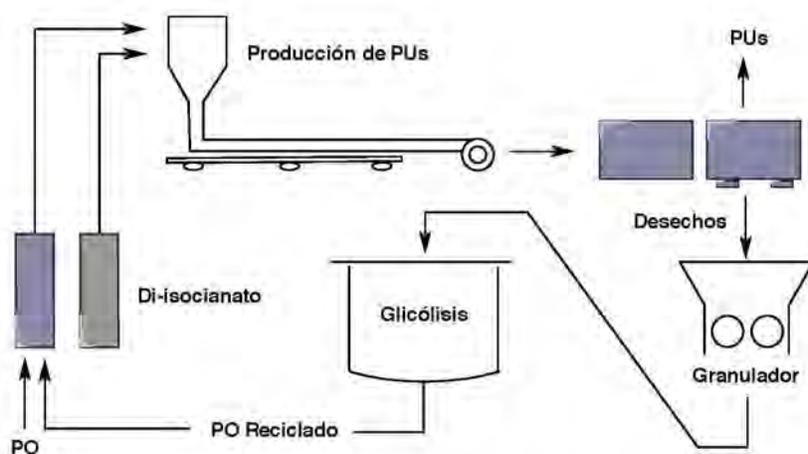


Figura 17. Proceso industrial de glicólisis desarrollado por Getzner Werkstoffe.^[41]

Ford Motor Company también ha desarrollado un proceso de hidroglicólisis, que consiste en agregar vapor de agua al proceso de glicólisis, utilizando LiOH como catalizador. Aunque es más costoso que la glicólisis convencional ya que la purificación del polioliol es más complicada, tiene la ventaja de que también se pueden procesar mezclas complejas de desechos de PUs contaminados. El polioliol recuperado puede reemplazar hasta 50% de material de polioliol virgen para espumas de PU.^[54,55]

2.3.1.1. Catalizadores y proceso de glicólisis

Generalmente, una temperatura inferior a 180°C da una actividad del catalizador demasiado baja, mientras que una temperatura superior a 220°C favorece la descomposición térmica que da lugar a reacciones secundarias no deseadas hacia la formación de aminas terminales, que causan problemas al momento de reutilizar el material recuperado.^[56] Los reactivos utilizados en la glicólisis de PUs incluyen aminas, como la Dietanolamina (DEA), y alcanolaminas en proporciones catalíticas.^[63,64]

Recientemente el uso de catalizadores metálicos ha surgido como una alternativa económica y una mejor opción para alcanzar la conversión total a PO en tiempos más cortos. Entre otras bases utilizadas se encuentran algunas típicas para la hidrólisis, como los hidróxidos alcalinos. El uso de hidróxidos alcalinos, así como de aminas, tienen la desventaja de causar reacciones secundarias de hidrólisis (Figura 18) o aminólisis que generan un gran contenido de aminas terminales.^[57]

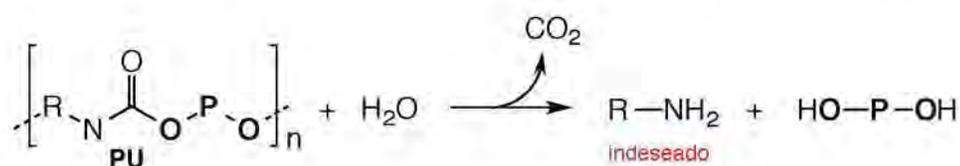


Figura 18. Generación indeseada de aminas por hidrólisis como reacción secundaria.^[59]

En el caso de transesterificación de enlaces de tipo uretano, se han utilizado acetatos metálicos simples, como el acetato de potasio y sodio para la recuperación de polioliol de PU flexible con peso molecular de 3,325 g/mol a 190°C y 1 h, mientras que para espuma elástica de PU se recupera 615-914 g/mol entre 190-250°C y 33-80 min.^[59-61] También se ha reportado el uso de otros catalizadores, como el n-butóxido y terbutóxido de titanio.^[64,65]

Einloft y colaboradores utilizaron diversos acetatos metálicos como catalizadores para la degradación por transesterificación de poliuretano flexible con dietilenglicol, obteniendo los mejores resultados con $Zn(OAc)_2$ a 200°C y 3 h de reacción en atmósfera de nitrógeno con la recuperación de polioles con peso molecular entre 440-902 g/mol. El mecanismo propuesto indica que el centro metálico funge como ácido de Lewis para la activación del enlace C-O del grupo uretano, facilitando la transesterificación.^[66]

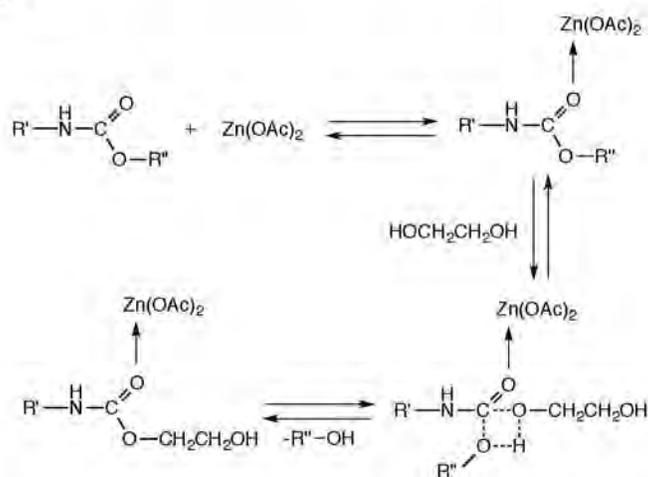


Figura 19. Mecanismo propuesto para la degradación de PU con $Zn(OAc)_2$.^[66]

Se ha evaluado el uso de catalizadores basados en sales de octoato de metales alcalinos, alcalinotérreos y de metales de transición, y han demostrado ser una alternativa mejorada y de bajo costo, debido a que conducen a la degradación completa de PU flexible a un tiempo de reacción de 1 hora y 190°C, con una recuperación del polioliol en altas concentraciones y un contenido de amina más bajo, por encima de los previamente informados.^[58]

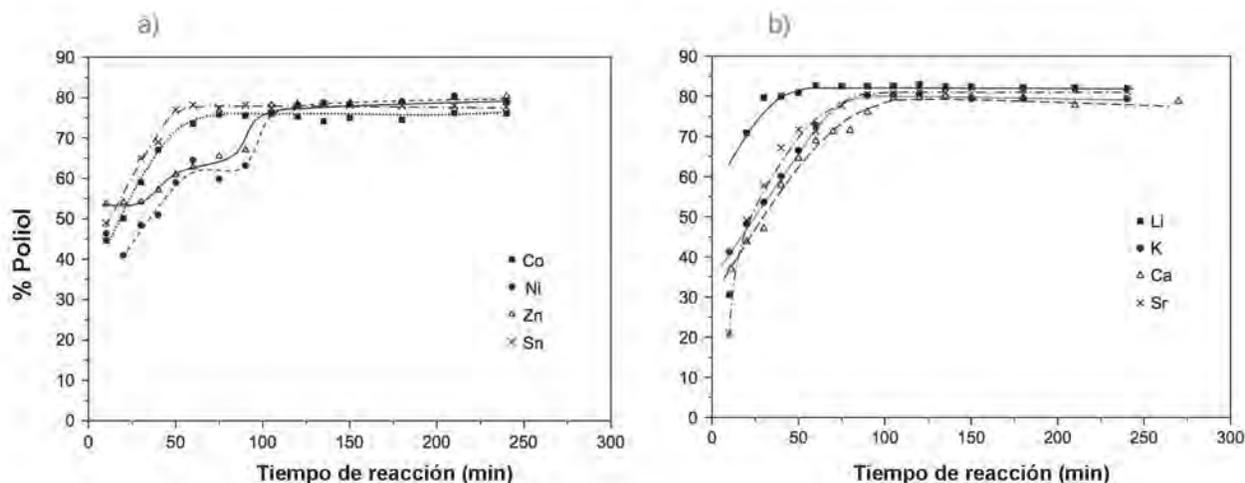


Figura 20. Evolución del contenido de PO en la glicólisis de PU con DEG a 190°C, en presencia de sales de octoatos de metales: a) transición; b) alcalino y alcalino-térreos.^[58]

Entre los octoatos estudiados, los de litio y estaño mostraron una notable actividad catalítica. La actividad de los octoatos de metales alcalinos y alcalino-térreos está básicamente relacionada con la dureza del catión, que determina su potencial para la formación de un alcoxilato metálico (Figura 20). En el caso de los metales de transición, el mecanismo implica varios pasos, que incluyen la formación de un alcoxilato metálico, la inserción de coordinación del alcóxido en el grupo uretano y la transferencia del poliol recuperado al glicol (Figura 21).^[58]

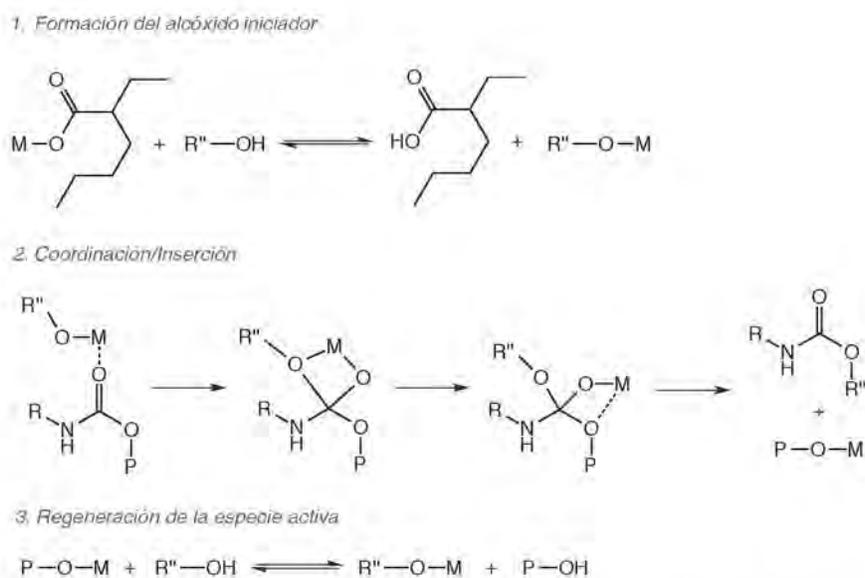


Figura 21. Mecanismo propuesto para la degradación de PU con octoatos metálicos.^[58]

2.3.3.2. Recuperación de polioles

El proceso para la recuperación de polioles después de la glicólisis se denomina "split-phase", o fase dividida, porque la mezcla de reacción final contiene dos fases; una capa ligera superior que contiene el polirol y la fase inferior que contiene los productos de transesterificación, glicol y los di-isocianatos (Figura 22).^[59] De esta forma, se facilita la separación del PO recuperado, el cual es comparable en peso molecular, polidispersidad y viscosidad con muestras comerciales.^[45] Modificaciones a este proceso implican la adición de óxido de propileno a la fase inferior para convertir el di-isocianato, específicamente el MDI, en un PU rígido.^[45]

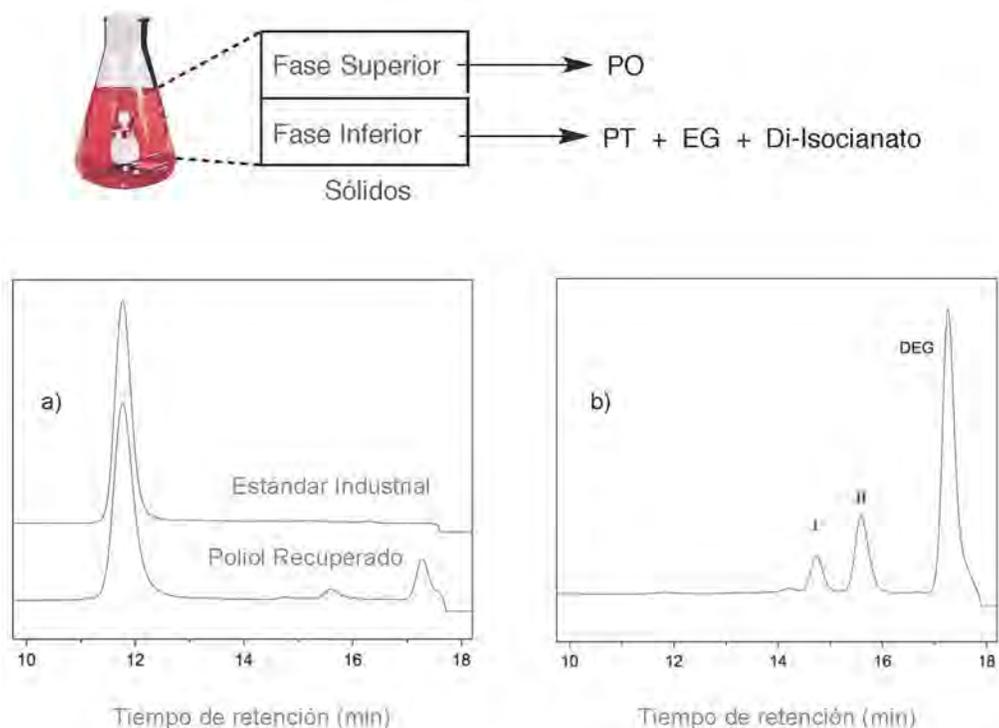


Figura 22. Cromatogramas de GPC de ambas fases obtenidas utilizando octoato de potasio y DEG. a) Fase superior: comparación entre un estándar industrial y el PO recuperado; b) Fase inferior: subproductos principales I y II.^[59]

La glicólisis de poliuretanos puede ser económicamente adecuada, pero aún requiere más desarrollo para tolerar una mayor contaminación en el material postconsumo que aumenta el desperdicio de energía y otras actividades de procesamiento térmico. Se debe enfatizar en que los productos que resultan de estas metodologías deben poder dar lugar a PU con las mismas características originales.

Son necesarios más esfuerzos para mejorar la tecnología y buscar obtener mejores condiciones de reacción que puedan hacer más redituable el reciclado químico de los PUs. Particularmente, los informes sobre el uso de sales inorgánicas y compuestos de metales de transición en procesos de degradación química de PU son escasos, y la mayoría enfocados exclusivamente en PU flexible. En este trabajo se abordan ambos tipos principales de poliuretano, con una variedad de sales metálicas, algunas no exploradas previamente para éste propósito.

3. Objetivos

3.1. Generales

Efectuar la degradación química de Poliuretanos y Tereftalato de PoliEtileno provenientes de materiales de desecho mediante reacciones de transesterificación para la obtención de materias primas que puedan ser reutilizadas para la fabricación de los polímeros con sus características originales.

3.2. Particulares

- Utilizar diferentes sales metálicas y ácidos de Lewis para evaluar su viabilidad como catalizadores en la degradación de PET y PU rígido y flexible por glicólisis, así como optimizar las condiciones de reacción con sales metálicas no exploradas previamente para cada caso.
- Estudiar la influencia de ligantes de tipo fosfina y fosfito en el uso de sales metálicas como catalizadores en la glicólisis del PET.
- Estudiar la reactividad de $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, una especie de $\text{Ni}(0)$, en la degradación de PET, así como la influencia de ligantes auxiliares de tipo fosfina y fosfito.

4. Hipótesis

Mediante el uso de sales metálicas, mezclas con ácidos de Lewis, el uso de ligantes auxiliares y sistemas de níquel bajo valentes, será posible efectuar la degradación de PET y PUs con etilenglicol como agente de transesterificación económico y derivado de la biomasa.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Degradación de PET

La degradación por glicólisis de PET se llevó a cabo empleando PET postconsumo, Etilenglicol como agente de transesterificación y carga optimizada de catalizador, la cual se detalla más adelante. Al final de la reacción, se le añade un exceso de agua destilada a la mezcla de reacción y se filtra en caliente con vacío para separar el PET sin reaccionar, y una posible fracción insoluble de dímero y oligómeros. El PET sin reaccionar se seca en una línea de vacío durante 4 horas. El porcentaje de conversión de PET se calcula con la ecuación (1), donde $W_{\text{PET},0}$ es la masa inicial de PET y $W_{\text{PET},f}$ es la masa de PET sin reaccionar al final de la reacción.

$$(1) \quad \text{Conversión de PET} = \frac{W_{\text{PET},0} - W_{\text{PET},f}}{W_{\text{PET},0}} \times 100\%$$

El filtrado se concentra y se deja enfriar entre 0-20°C durante al menos 12 h; el BHET comienza a cristalizar en forma de agujas blancas. El producto BHET se filtra y seca a vacío. El BHET remanente sin cristalizar puede recuperarse mediante una extracción líquido-líquido con 2 partes de CHCl_3 o CH_2Cl_2 . El porcentaje de rendimiento de BHET se calcula con la ecuación (2), donde W_{BHET} es la masa obtenida de BHET, MW_{BHET} es la masa molecular de BHET (254 g/mol), $W_{\text{PET},0}$ es la masa inicial de PET y MW_{PET} es la masa molecular de una unidad de monómero de PET (192 g/mol). El rendimiento de BHET obtenido y reportado para cada experimento es un rendimiento aislado.

$$(2) \quad \text{Rendimiento de BHET} = \frac{W_{\text{BHET}}/MW_{\text{BHET}}}{W_{\text{PET},0}/MW_{\text{PET}}} \times 100\%$$

5.1.1. Sales metálicas

Se utilizaron diversas sales metálicas en la reacción de glicólisis de PET con objeto de realizar un estudio más amplio de la influencia de los cationes metálicos como catalizadores. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Tipo Parr a 190°C y 3 h de reacción, en atmósfera no controlada y empleando etilenglicol (derivado de la biomasa) como agente de transesterificación económico. El producto obtenido en todos los casos fue el bis(2-hidroxietil) Tereftalato, un sólido blanco que cristaliza en forma de agujas. Los resultados se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7. Degradación de PET por glicólisis utilizando sales metálicas como catalizadores



E	Sal Metálica	Conversion (%)	Rendimiento (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	--- (blanco)	0	0	---	---
2	FeCl ₃ ·6H ₂ O	57	42	31	10
3	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	55	23	22	7
4	CuSO ₄ ·2H ₂ O	49	17	15	5
5	CuCl ₂ ·2H ₂ O	53	19	12	4
6	MnCl ₂ ·4H ₂ O	62	48	31	10
7	NiSO ₄ ·7H ₂ O	100	55	42	14
8	FeSO ₄ ·7H ₂ O	44	12	9	3
9	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	13	4	3	1
10	AlCl ₃	59	44	29	10
11	ZnCl ₂	60	45	29	10
12	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	100	57	48	16
13	CoCl ₂ ·6H ₂ O	100	67	48	16
14	NiCl ₂ ·6H ₂ O	100	55	38	13
15	ZrCl ₄	100	69	80	27

^aRelación PET/EG igual a 1g/10 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 1 g. ^cPorcentaje de sal no considera las moléculas de agua de hidratación. ^dTON (TurnOver Number) o Número de Intercambio es la relación entre la cantidad de reactivo transformado en producto (en mol) y la cantidad de catalizador (en mol). ^e TOF (TurnOver Frequency) o Frecuencia de Intercambio es el Número de Intercambio por unidad de tiempo. $TON = \frac{n_{R \rightarrow P}}{n_{cat}}$; $TOF = \frac{TON}{t}$

En un experimento control a 190°C y 3 horas de calentamiento (Tabla 7, entrada 1), no fue posible recuperar cantidad alguna de BHET, debido a que la glicólisis en ausencia de un catalizador es muy lenta. Además, durante el tiempo de calentamiento, el PET no logró disolverse parcialmente. La adición de un catalizador no sólo aumentó la conversión de PET, sino también es importante para que se solubilice. A la temperatura de reacción, el PET es muy poco soluble; al ir reaccionando, el equilibrio se desplaza hacia la solubilización total del PET, aumentando así la conversión del mismo.

Se observó que a partir de un rendimiento entre 50-55% (Figura 23), la reacción se lleva a cabo en una sola fase homogénea hasta el final de la reacción. Cuando ha reaccionado y disuelto todo el PET, el rendimiento sigue aumentando, lo que corrobora la formación de intermediarios solubles, como oligómeros, que continúan reaccionando hasta la formación de BHET (Figura 24).

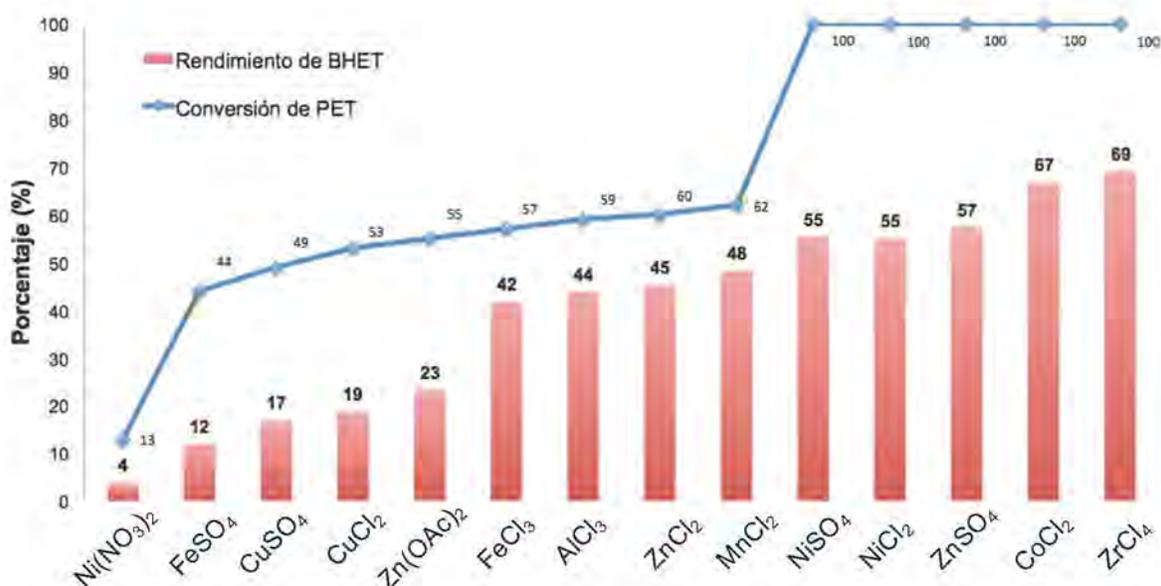


Figura 23. Degradación de PET utilizando sales metálicas como catalizadores

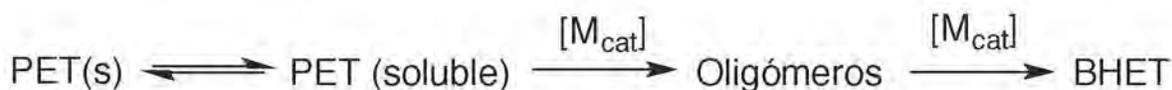


Figura 24. Esquema general de la degradación de PET por glicólisis

5.1.1.1. Análisis de los factores que influyen en la actividad del catalizador

Comparando los resultados obtenidos con los diferentes cloruros metálicos, no se observó tendencia alguna entre los metales de la primera serie de transición, incluyendo al Zr(IV), sólo una relación directa entre el rendimiento y el TON del catalizador (Figura 25). Debido a que se utilizó 1% en masa de catalizador en cada caso, el TON resulta ser un mejor parámetro de la actividad del catalizador. Las sales metálicas de Zr(IV), Co(II) y Ni(II) resultaron ser las más activas en el proceso de degradación por reacciones de transesterificación.

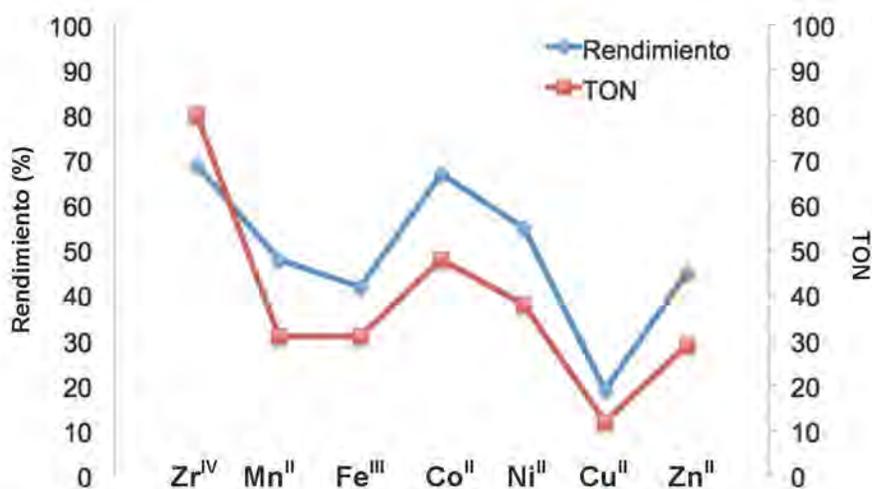


Figura 25. Resultados utilizando sales metálicas transicionales.

Una medida del poder polarizante de un catión es su densidad de carga; entre más polarizante sea un catión, mayor posibilidad de covalencia, interacción que debilitaría el enlace C-O y favorecería las reacciones de transesterificación.

Comparando los resultados obtenidos con los diferentes cloruros de metales de transición (Tabla 8), no se observó una tendencia clara entre éste parámetro y el rendimiento obtenido, así como con el carácter ácido-base de Pearson (duro-blando). Únicamente al comparar casos extremos, como Zr(IV), Fe(III), Mn(II) con Zn(II) y/o Cu(II), existen diferencias claras en estas propiedades, donde la degradación por glicólisis se favorece entre mayor densidad de carga y carácter duro.

El orden de actividad observado de los cloruros metálicos ($\text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$) difiere significativamente del obtenido con acetatos metálicos por Ghaemy y Mossaddegh ($\text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$) usando etilenglicol.^[20]

Tabla 8. Reactividad con cloruros metálicos transicionales.

Entrada	Catión	Rendimiento (%)	TON	Densidad de carga (C mm^{-3}) ^[84]	ABDB
1	Cu (II)	19	12	116	intermedio
2	Zn (II)	45	30	112	intermedio
3	Fe (III)	42	31	232	duro
4	Mn (II)	48	31	144	intermedio
5	Ni (II)	55	38	134	intermedio
6	Co (II)	67	48	108	intermedio
7	Zr (IV)	69	80	240	duro

Se obtuvieron diversos resultados con los sulfatos metálicos, donde tampoco se encontró una tendencia con las propiedades antes mencionadas (Tabla 9). En este caso el Zn(II) fue el de mayor actividad con el siguiente orden de actividad: $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$.

Tabla 9. Reactividad con sulfatos metálicos transicionales.

Entrada	Catión	Rendimiento (%)	TON	Densidad de carga (C mm^{-3}) ^[84]	ABDB
1	Fe (II)	12	8	181	intermedio
2	Cu (II)	19	15	116	intermedio
3	Ni (II)	55	42	134	intermedio
4	Zn (II)	57	48	112	intermedio

Si se comparan los resultados obtenidos con Fe^{2+} y Fe^{3+} (Tabla 10), el Fe^{3+} tuvo un rendimiento considerablemente mayor. El catión Fe^{3+} es un ácido más duro, y tiene una mayor densidad de carga, por lo que era de esperar que tuviera una mayor actividad frente a la glicólisis de PET.

Tabla 10. Comparación entre la actividad de Fe(III) y Fe(II) en la glicólisis del PET.

Entrada	Catión	Rendimiento (%)	TON	r (pm) ^[84]	Densidad de carga (C mm ⁻³) ^[84]	ABDB
1	Fe (II)	12	8	92	181	intermedio
2	Fe (III)	42	31	78	232	duro

En el caso de las diferentes sales de zinc empleadas (Tabla 11) en la glicólisis de PET, se observó una variación de la actividad del catión Zn(II) según el anión. Una relación directa observable es con el tamaño y carga del anión. En términos del carácter ácido-base de Lewis, el Zn²⁺ es intermedio, aunque por su tamaño y densidad de carga, se encuentra muy cerca de la línea divisora entre duros e intermedios, lo que le permite interactuar fuertemente con aniones base oxígeno. El ion acetato (entrada 1), es mas duro que el cloruro (entrada 2), e interactúa más fuertemente con el Zn²⁺. Por tanto, el ZnCl₂ tiene mayor actividad porque el catión metálico tendrá mayor posibilidad de interactuar con los grupos éster del PET. En las entradas 1 y 3, ambos aniones son duros. Tomando el valor de pK_a del ácido conjugado como una medida de estabilidad del anión, el sulfato, al tener un menor pK_a que el acetato, es mas estable en su forma libre, por lo que en el ZnSO₄, el Zn(II) al disociarse tendrá mayor disponibilidad de interactuar con el PET.

Tabla 11. Comparación de propiedades entre sales de zinc.

E	Anión	TON	Radio (ppm)	ABDB	pK _a
1	CH ₃ COO ⁻	22.1	148 ^a	duro	4.8
2	Cl ⁻	29.3	167 ^b	duro intermedio	< 1 (fuerte)
3	SO ₄ ²⁻	48.4	244 ^a	duro	2.0

^aRadio Termoquímico, Ref. 85. ^bRef.84.

En resumen, no es fácil encontrar una relación clara entre la actividad del catalizador con alguna propiedad en específico, debido a que resulta del conjunto de diversos factores, entre los cuales se destacan la carga, tamaño y densidad de carga del catión, acidez de Lewis, solubilidad de la sal y del PET, entre otros.

5.1.1.2. Glicólisis con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

5.1.1.2.1. Efecto de la Temperatura y tiempo de reacción

Con la finalidad de estudiar la reactividad de metales abundantes y con menor impacto sobre el medio ambiente, se utilizaron el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como catalizadores de la glicólisis de PET con etilenglicol, variando condiciones de temperatura y tiempo en atmósfera no controlada.

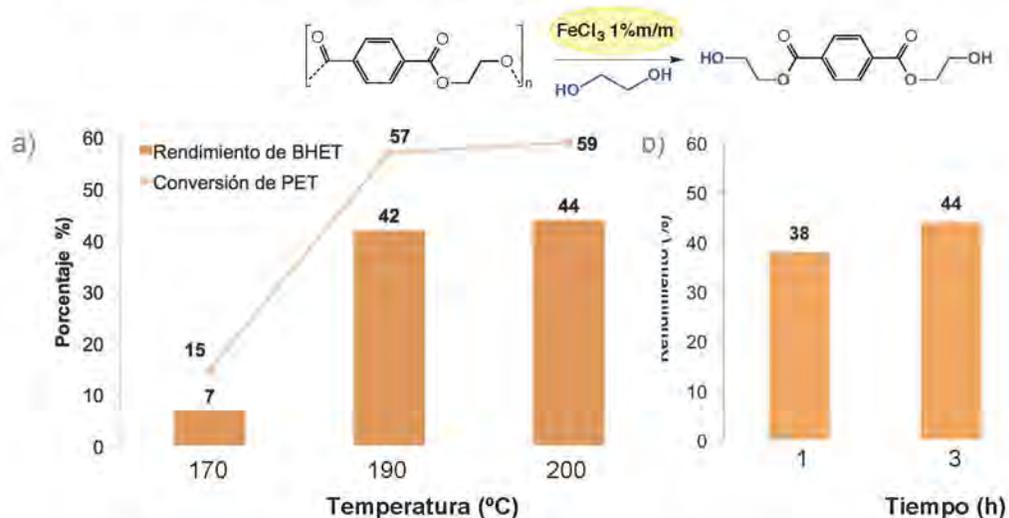


Figura 26. Uso de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como catalizador en la glicólisis de PET. a) Efecto de la temperatura de reacción a 3 h; b) Efecto del tiempo de reacción a 200°C

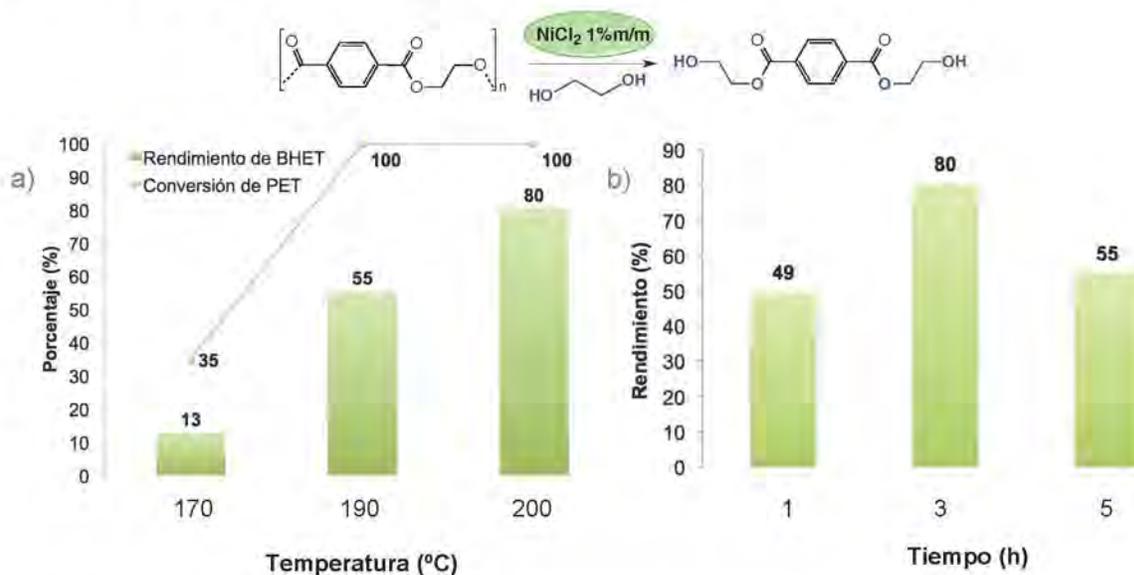


Figura 27. Uso de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como catalizador en la glicólisis de PET. a) Efecto de la temperatura de reacción a 3 h; b) Efecto del tiempo de reacción a 200°C

Las Figuras 26a y 27a muestran que, para ambos catalizadores existió una disminución considerable de rendimiento de 190°C a 170°C, presumiblemente porque la solubilidad del PET en etilenglicol también disminuyó. Al incrementar la temperatura de 190°C a 200°C, la variación en el rendimiento se atribuye no sólo a la solubilidad del PET, sino también a la reactividad del catalizador.

En el caso del $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hubo un aumento importante en el rendimiento (de 55 a 80%, Figura 27a) respecto al uso de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (de 42 a 44%, Figura 26a). A 190°C y 3 h de reacción, hay una conversión del 100% de PET en el caso del Ni(II), mientras que con Fe(III) sólo del 42% (Figura 26). Por tanto, a 200°C en presencia de Ni(II), el aumento en el rendimiento es reflejo del incremento de la actividad del catión metálico con la temperatura al haber reaccionado todo el PET y encontrarse disuelto, mientras que el cambio con Fe(III) no es tan notorio porque el PET no se ha disuelto completamente, impidiendo ver el efecto real de la temperatura en la actividad del catión en disolución.

Después de 5 horas de reacción, el rendimiento cayó para ambos casos (Figuras 26b y 27b). Una explicación para ello podría ser la posible descomposición térmica del monómero BHET y se favorecería después de una exposición prolongada a temperaturas elevadas en atmósfera no controlada (presencia de oxígeno gas).

5.1.1.2.2. Reciclabilidad del sistema NiCl_2 /Etilenglicol

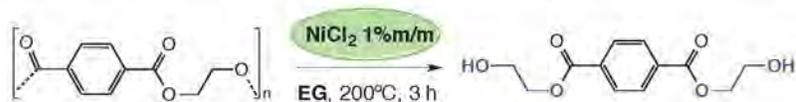
Por último, se evaluó la reutilización del sistema $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /Etilenglicol, a 200°C y 3 h de reacción. El etilenglicol y la sal metálica se recuperaron de acuerdo a la metodología mostrada en la Figura 28. Después de la separación del monómero BHET, las aguas madre se introdujeron dentro de un matraz Schlenk y se separó el agua remanente por evaporación en una línea doble vacío/gas. La mezcla remanente (etilenglicol/sal) se intrdujo de nueva cuenta dentro del reactor junto con una nueva carga de PET para llevar a cabo la reacción y así sucesivamente.



Figura 28. Recuperación de etilenglicol y catalizador para pruebas de reciclabilidad

Los resultados de 3 ciclos de reacción con $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 200°C y 3 horas de calentamiento, se muestran en la Figura 29 y Tabla 12.

Tabla 12. Resultados de las pruebas de reutilización de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 200°C y 3 h.



E	Ciclo	Conversión (%)	Rendimiento (%)	TON	TOF (h^{-1})
1	1	100	80	51	17
2	2	100	79	50	17
3	3	91	60	38	13

^aRelación PET/EG igual a 1g/10 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 1 g.

^cPorcentaje de sal metálica no considera las moléculas de agua de hidratación.

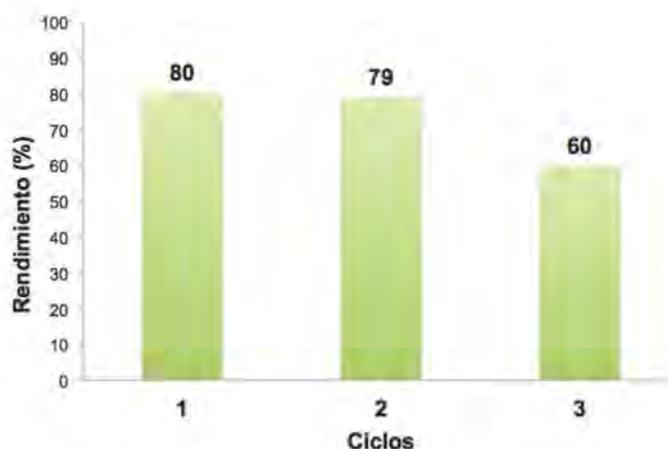


Figura 29. Pruebas de reciclabilidad de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1% masa) a 200°C y 3 h.

El rendimiento y la actividad de la sal metálica no cambió después de dos ciclos de re-utilización. Después del tercer ciclo, el rendimiento cayó, presumiblemente por pérdidas de masa durante la manipulación, transferencia y reacción del etilenglicol durante el procedimiento para la recuperación de los reactivos. De esta forma, se prueba que tanto el etilenglicol como la sal metálica, pueden reutilizarse para la degradación de PET por glicólisis de manera eficiente.

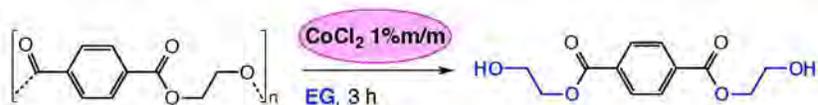
5.1.1.2. Glicólisis con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Como se mostró en la Tabla 7, el cloruro de cobalto $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presentó la mayor actividad para la degradación de PET entre los metales de transición, junto con el ZrCl_4 , por lo que se eligió para estudiar su reactividad en este sistema con mayor detalle. Se estudió la influencia de la temperatura, tiempo y carga de catalizador con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5.1.1.2.1. Influencia de la Temperatura de reacción

En primera instancia, se estudió la influencia de la temperatura de glicólisis en la degradación de PET usando 1% en masa de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 3 h de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 13 y Figura 30.

Tabla 13. Influencia de la temperatura en la glicólisis de PET con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 3 h.



E	Temperatura	Conversion (%)	Rendimiento (%)	TON	TOF (h^{-1})
1	170	40	17	12	4
2	190	100	65	46	15
3	200	100	75	53	18

^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.5 g.

^cPorcentaje de sal metálica no considera las moléculas de agua de hidratación.

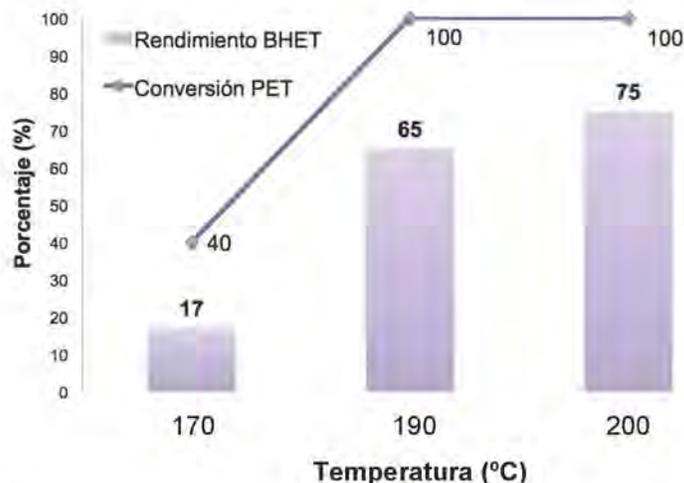


Figura 30. Glicólisis de PET con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1% masa) entre 170-200°C a 3 h

De manera similar a la tendencia obtenida con el uso de cloruros de Fe(III) y Ni(II), en el caso del Co(II) el rendimiento aumentó considerablemente de 170°C a 190°C, logrando el máximo de 75% a 200°C. A dicha temperatura, el EG se encuentra en ebullición ($T_b = 197^\circ\text{C}$), por lo que el uso de temperaturas mayores no garantizarían que todos los componentes se encuentren en contacto en la mezcla de reacción.

5.1.1.2.2. Adición de DMSO y prueba de homogeneidad

Se realizaron pruebas con mezclas EG 2:1 DMSO para tratar de favorecer la solubilización del PET a menor temperatura y así, la glicólisis para la obtención de BHET. Los resultados a 150-200°C y 1-3 h se muestran en la Figura 31.

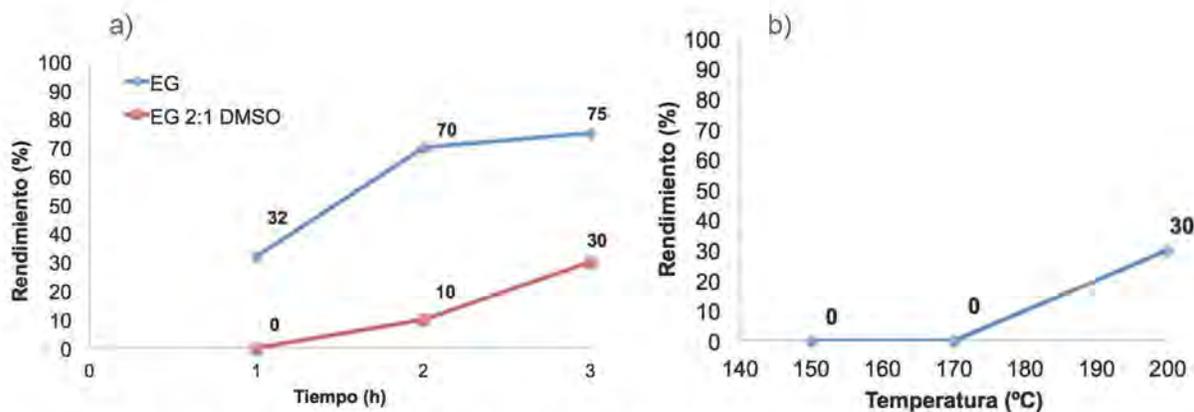


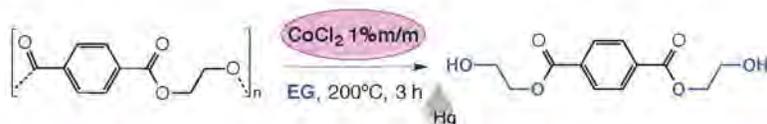
Figura 31. Pruebas con adición de DMSO con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1% masa): a) comparación a 200°C entre 1-3 h; b) a 3 h de reacción entre 150-200°C.

En el intervalo de tiempo estudiado a 200°C (Figura 31a), los rendimientos son bajos posiblemente debido a que el DMSO es un disolvente muy coordinante, por lo que la función del catión metálico como ácido de Lewis pudo ser inhibida al solvatar fuertemente al catión y así disminuir la disponibilidad de sitios vacantes para interactuar con moléculas de sustrato. Por otro lado, con la adición de DMSO no fue posible aumentar el rendimiento a menor temperatura (Figura 31b), lo que muestra la importancia de la actividad del catalizador para la solubilización del PET.

Adicionalmente, con el objetivo de investigar la eventual participación de nanopartículas de cobalto en el medio de reacción usando etilenglicol, se realizó la prueba de gota de mercurio, adicionando una gota de Hg elemental líquido a la mezcla de reacción.

El Hg forma amalgamas sobre la superficie de nanopartículas, inhibiendo su actividad por el bloqueo de los sitios activos. Por otro lado, hay reportes de formación de Nanopartículas de Co (CoNPs) a partir de cloruro de cobalto (II) en un medio reductor, como en etilenglicol, por lo que existe la posibilidad de que la degradación sea metal mediada por CoNPs.^[85] Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 14. Resultado de la prueba de homogeneidad con Hg a 200°C y 3 h



E	Hg gota	Conversion (%)	Rendimiento (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	no	100	75	52	18
2	si	100	70	50	17

^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.5 g.

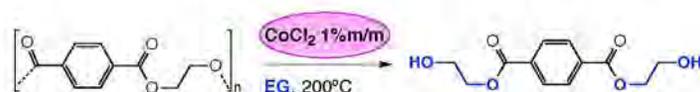
^cPorcentaje de sal metálica no considera las moléculas de agua de hidratación.

La actividad del catalizador no se vió disminuida con la adición de una gota de mercurio elemental (Tabla 14), por lo que la reacción podría no ser mediada por CoNPs, confirmando que, junto con las pruebas con DMSO, el catión metálico funge como ácido de Lewis.

5.1.1.2.3. Estudio cinético y mecanístico de la glicólisis

Se evaluó la actividad del $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 200°C en un intervalo de 30 min a 3 horas con la finalidad de optimizar el tiempo de reacción, obtener el orden cinético respecto al PET y estudiar el comportamiento de las especies involucradas durante el avance de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Influencia del tiempo en la glicólisis de PET con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 200°C .



E	Tiempo (h)	Conversion (%)	Rendimiento (%)	TON	TOF (h^{-1})
1	0.5	3.0	1	1	2
2	0.75	9.5	6	4	6
3	1.0	62.0	32	23	23
4	1.5	97.0	67	47	32
5	2.0	99.5	70	50	25
6	3.0	100	75	53	18

^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.5 g.

^cPorcentaje de sal metálica no considera las moléculas de agua de hidratación.

En la Figura 32a se muestra el diagrama de especiación en la glicólisis de PET durante el avance de reacción, en el intervalo de tiempo estudiado de 0.5-3 h. El porcentaje de PET se obtuvo a partir de la conversión, y el porcentaje de intermediarios (que involucra todos los oligómeros y dímero intermediarios) se obtuvo con la fracción restante entre la conversión de PET y el rendimiento de BHET.

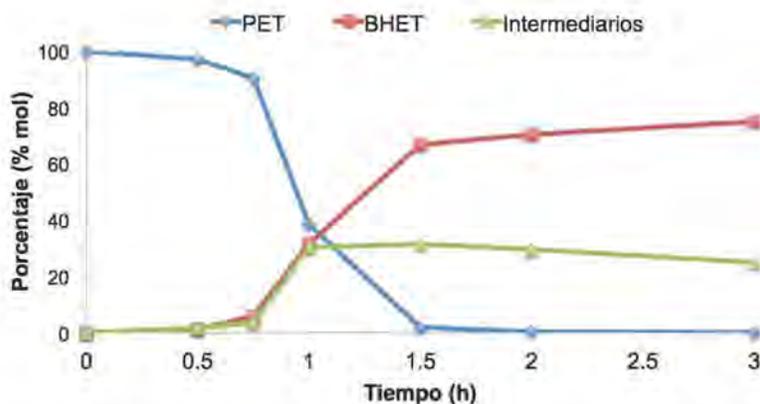


Figura 32a. Diagrama de especiación del sistema PET/BHET en función del tiempo

Por debajo de 45 min, existe un periodo de inducción donde no hay un cambio significativo en ninguna de las especies involucradas, el cual podría corresponder a la formación de una especie catalítica o a la solubilización del PET. Por encima de dicho tiempo, el porcentaje de PET comienza a reaccionar rápidamente, mientras que la cantidad de BHET aumenta, aunque no con la misma rapidez. Además, existe un máximo de intermediarios oligoméricos aproximadamente a 1.5 h, y posteriormente comienza a disminuir lentamente. Los resultados antes descritos son típicos del comportamiento en reacciones consecutivas de tipo $A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} P$ donde $k_1 > k_2$, lo cual en este caso sería:



Figura 32b. Esquema general de la degradación consecutiva de PET

En este caso, los intermediarios fueron los oligómeros formados, lo que significa que las reacciones de transesterificación entre estas especies es más rápida que la formación de BHET. Esto puede interpretarse en términos de que a medida que disminuye el tamaño de cadena, la transesterificación es menos rápida. En los experimentos fue posible detectar la presencia de trazas del dímero (BHET)₂ en los subproductos insolubles de la reacción, confirmando de nueva cuenta que la degradación ocurre vía un mecanismo de transesterificación, pasando por la formación del dímero previo a la obtención final de BHET. Por lo tanto se podría describir el último paso de la reacción como un equilibrio entre el dímero y el BHET (Figura 32c).



Figura 32c. Esquema final de la degradaci\u00f3n consecutiva de PET.

En este esquema de reacci\u00f3n global, la reacci\u00f3n es de primer orden respecto al PET, por lo tanto, la expresi\u00f3n de la rapidez en funci\u00f3n de la concentraci\u00f3n de PET (1) y su concentraci\u00f3n en funci\u00f3n del tiempo (2) se expresan como sigue:

$$(1) \quad -\frac{d(C_{PET})}{dt} = k'(C_{PET,0})$$

$$(2) \quad C_{PET} = C_{PET,0}e^{-k't}$$

Donde C_{PET0} y C_{PET} son las concentraciones de PET inicial y a cierto intervalo de tiempo, k' es la constante de pseudoprimer orden (a concentraci\u00f3n fija de catalizador y etilenglicol). Una aproximaci\u00f3n v\u00e1lida para el tratamiento matem\u00e1tico de este esquema de reacci\u00f3n es el uso del porcentaje de conversi\u00f3n de PET como sigue (3).^[30]

$$(1) \quad -\frac{dX}{dt} = k'(1 - X) \quad ; \quad \ln \frac{1}{1 - X} = k't$$

Donde X es la conversi\u00f3n de PET expresada en fracci\u00f3n.

En la Figura 33 se muestra el tratamiento matem\u00e1tico correspondiente utilizando los resultados obtenidos entre 0.75 - 2 h con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1% masa) a 200\u00b0C. No se consideraron los puntos extremos del estudio cin\u00e9tico debido que a 30 minutos el sistema se encuentra dentro de un periodo de inducci\u00f3n antes referido, y a 3 horas de reacci\u00f3n la cantidad remanente de PET sin reaccionar no era cuantificable. El gr\u00e1fico que se obtuvo de $\ln \frac{1}{1 - X} = f(t)$ es una recta con un valor de $r^2 = 0.99482$, confirmando que la degradaci\u00f3n es de primer orden respecto al PET total.

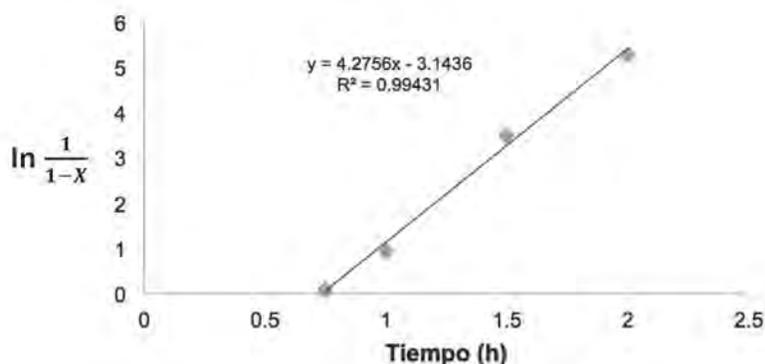


Figura 33. Gráfico de $\ln \frac{1}{1-x} = f(t)$ en el sistema $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 200°C .

Durante el tiempo de inducción, la disolución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en etilenglicol pasa de color púrpura a azul intenso. Para obtener más información sobre la especie catalíticamente activa se estudió la posible interacción entre la sal de cobalto y el EG. Para ello se añadieron cantidades estequiométricas de EG a cloruro de cobalto anhidro e hidratado a temperatura ambiente y se obtuvieron los espectros de IR (FTIR) de la mezcla formada. La comparación de ambos espectros se muestra en la Figura 34a.

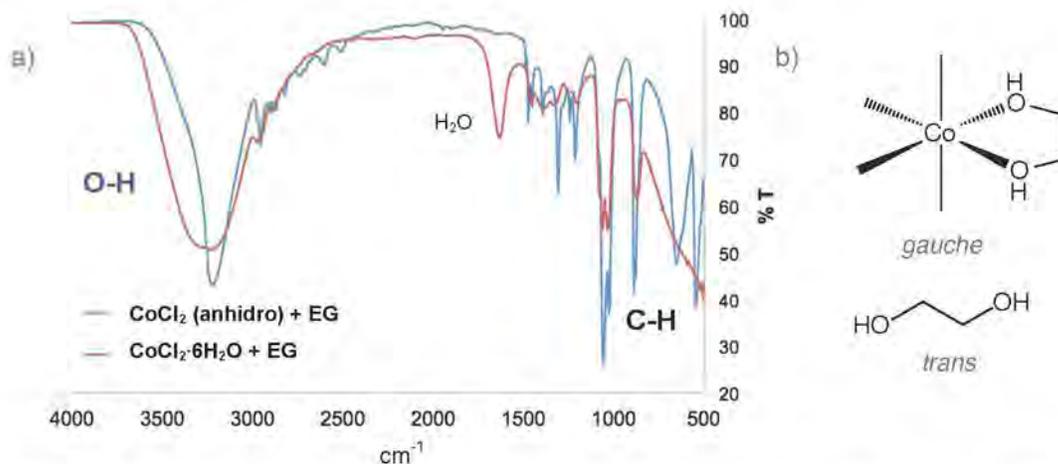


Figura 34. a) Comparación entre los espectros IR obtenidos con la adición de EG a cloruro de cobalto anhidro e hidratado a 25°C . b) Formas gauche y trans del EG.

La adición de EG a CoCl_2 (anhidro), forma un complejo azul intenso con bandas a 889 y 886 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones C-H de los metilenos en el etilenglicol en forma gauche (coordinada).^[81]

La forma gauche (coordinada) del etilenglicol tiene bandas C-H a 892 y 887 cm^{-1} , mientras que la Trans (libre) a 881 y 856 cm^{-1} .^[81] Además, la banda correspondiente a la vibración O-H se encuentra desplazada a 3328 cm^{-1} , posiblemente debido a la coordinación del etilenglicol al centro metálico que disminuye las interacciones de puente de hidrógeno que ensanchan la banda. Por otro lado, la mezcla de etilenglicol y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no formó un complejo azul, y el espectro de IR sugiere que no hay interacción entre el centro metálico y el EG. De manera que, a la temperatura de reacción, si existen condiciones suficientes de deshidratación parcial del catión metálico podrían coordinarse moléculas de EG.

Con la finalidad de obtener más información respecto a la posible formación de una especie catalítica en el tiempo de inducción, se hicieron experimentos adicionando los reactivos en diferente tiempo, como se muestra en la Figura 35.

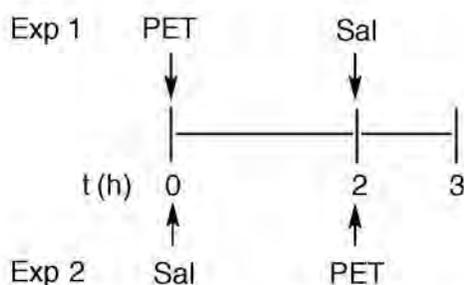


Figura 35. Diseño de experimentos con la adición de reactivos a diferente tiempo

Tabla 16. Resultados de los experimentos de adición de reactivos a diferentes tiempos.

E	Adición a t=0	Adición a t = 2 h	Tiempo total (h)	Conversión (%)	Rendimiento (%)
1	PET	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3	58	30
2	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	PET	3	47	22
3	PET	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4	100	70

En el experimento 1 (Tabla 16, entrada 1), la adición previa del PET supondría que para el momento de la adición del cloruro de cobalto, una fracción mayor de PET estaría disuelta a 190°C y la degradación sería más rápida. Sin embargo, el

rendimiento obtenido fue prácticamente el mismo que con la mezcla inicial a 1 hora de reacción, lo que confirma que la reactividad con el catalizador propicia la solubilización del PET.

En el experimento 2 (Tabla 16, Entrada 2), la adición previa del cloruro de cobalto supondría que para el momento de la adición de PET, si se forma una especie diferente catalíticamente activa de cobalto con cierto tiempo de inducción, para el momento de la adición de PET la degradación ocurriría más rápido. No obstante, el rendimiento fue ligeramente menor. En el experimento 3 (Tabla 16, Entrada 3) se adicionó la sal de cobalto a las 2 h de calentamiento de PET en EG y se detuvo la reacción a las 4 h de calentamiento, recuperando la misma cantidad de producto que un tiempo de reacción de 2 h.

Los experimentos anteriores permiten concluir que para que el proceso de glicólisis inicie, incluyendo la solubilización del PET, es necesario que tanto el PET como la sal de cobalto se encuentren en contacto en la mezcla de reacción, y la formación de una especie activa durante el tiempo de inducción. Si la reacción de glicólisis procede vía ataques nucleofílicos del etilenglicol sobre los grupos carbonilos de éster, el grupo carbonilo es activado por el catión metálico por una interacción de tipo ácido-base de Lewis. Esta interacción podría considerarse como la formación de un complejo por la coordinación del grupo carbonilo del éster a la especie metálica, y la formación de dicha interacción podría ocurrir en el tiempo de inducción observado. En consecuencia, para ser eficaz como catalizador, el ion metálico debe formar un complejo intermedio con la molécula que reacciona (Figura 35).

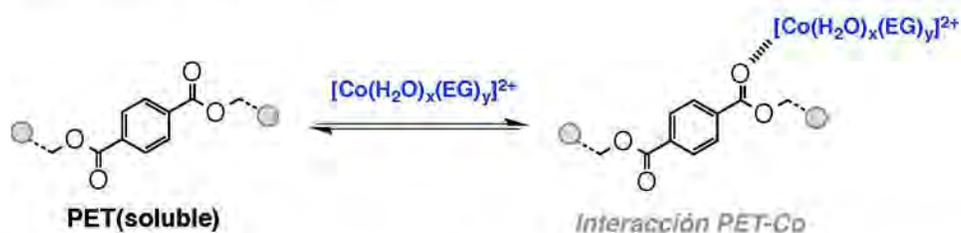


Figura 35. Activación del enlace C-O por interacción del grupo éster con cobalto

5.1.1.2.4. Efecto de la carga de catalizador

Con la finalidad de buscar mejores rendimientos, así como estudiar la influencia de la carga de catalizador, se utilizaron diferentes cantidades de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la glicólisis de PET a 200°C y 3 h de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Influencia de la carga de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la glicólisis de PET a 200°C y 3 h.

E	Carga (% masa)	Conversion (%)	Rendimiento (%)	TON	TOF (h^{-1})
1	0.5	100	74	91	30
2	1.0	100	75	53	18
3	3.0	100	69	15	5
4	5.0	100	70	10	3

^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.5 g.

^cPorcentaje de sal metálica no considera las moléculas de agua de hidratación.

Al reducir la carga de catalizador de 1.0 a 0.5% en masa (entrada 1), se recuperó prácticamente la misma cantidad de BHET, por lo que la actividad reflejada en los valores de TON y TOF aumentó significativamente y la misma puede incrementar si se reduce aún más la carga. Si comparamos las Entradas 1-4, la cantidad de sal metálica alcanzó un máximo de rendimiento desde 0.5%, debido a que no fue posible aumentar el rendimiento con mayores porcentajes de sal metálica hasta 5%, lo que indica que la rapidez máxima de la glicólisis con cobalto fue alcanzada.

5.1.1.2.4. Mecanismo propuesto para la glicólisis con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

La información global obtenida con cobalto sugieren que la sal metálica funge como ácido de Lewis durante la glicólisis de PET. A la temperatura de reacción, el PET es muy poco soluble, pero durante un tiempo de inducción, se debe formar una especie de tipo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{eg})(\text{éster})]$ donde el grupo éster del poco PET disuelto se activa para el ataque nucleofílico del EG, lo cual ayuda a solubilizar el PET y al avance de reacción.

Las reacciones de transesterificación durante la degradación de PET son equilibrios rápidos, pero la formación del monómero BHET a partir del dímero tiene una rapidez relativa menor, lo que provoca la acumulación de oligómeros de menor tamaño. Sin necesidad de modificaciones, el $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presentó una actividad muy similar y superior en muchos casos, a sus homólogos de cobalto y sales metálicas reportadas previamente, que junto con el cloruro de níquel, representan dos nuevas alternativas viables para la recuperación de PET de desecho.

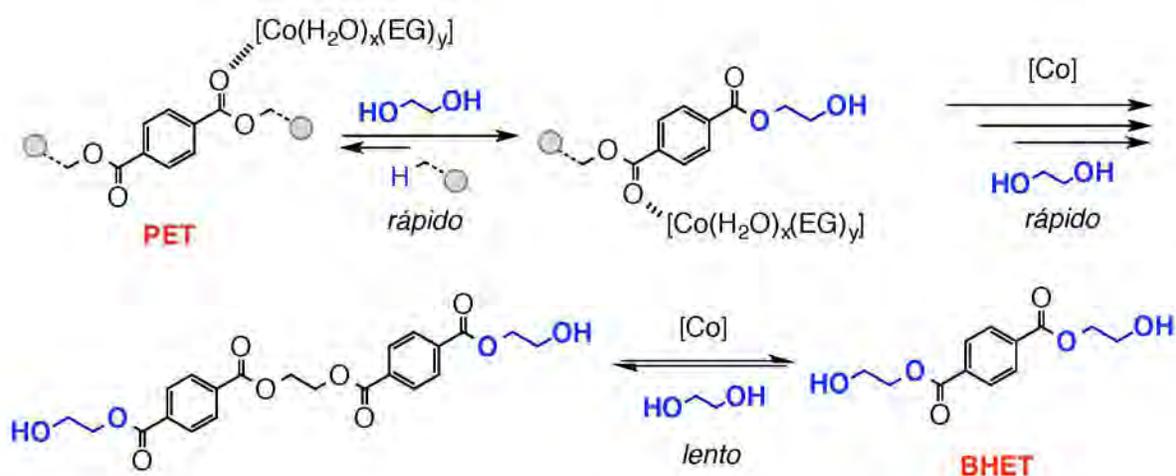
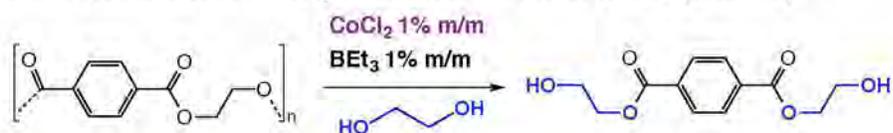


Figura 36. Mecanismo propuesto para la degradación de PET con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5.1.2. Uso de Trietilborano

El Trietilborano es muy reactivo como ácido de Lewis, por lo que se utilizó en la degradación de PET con cloruro de cobalto para favorecer las reacciones de transesterificación. Las reacciones con adición de Trietilborano se llevaron a cabo en atmósfera inerte, a reflujo en una línea doble vacío/argón, con CoCl_2 anhidro (1% masa) y Trietilborano (1% masa). Los resultados obtenidos con trietilborano y su uso junto a cloruro de cobalto anhidro se resumen en la Tabla 18.

Tabla 18. Uso de Trietilborano en la glicólisis de PET con CoCl_2 (anhidro).



E	Sistema	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	BEt_3	190	3	56	37	12
2	$\text{CoCl}_2 + \text{BEt}_3$	170	3	20	13	4
3	$\text{CoCl}_2 + \text{BEt}_3$	190	3	80	53	18
4	$\text{CoCl}_2 + \text{BEt}_3$	200	1	54	35	35
5	$\text{CoCl}_2 + \text{BEt}_3$	200	2	77	49	25
6	$\text{CoCl}_2 + \text{BEt}_3$	200	3	84	56	19

^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.5 g.

El Trietilborano en ausencia de CoCl_2 fue capaz de degradar el PET con un rendimiento del 56% (Tabla 18, entrada 1), por encima de la mayoría de las sales metálicas evaluadas en la Sección 5.1.1, confirmando su reactividad como un fuerte ácido de Lewis.

Con la adición de BEt_3 a 3 horas de reacción, un incremento de rendimiento significativo de 20 a 80% ocurrió entre 170°C y 190°C (entradas 2 y 3), y se consiguió el rendimiento más alto al momento de 84% a 200°C. A diferencia de los sistemas estudiados anteriormente, a partir de 1 hora de reacción a 200°C se superó el 50% de rendimiento (entrada 4).

Los resultados obtenidos con la adición de BEt_3 a cloruro de cobalto anhidro superaron los rendimientos de BHET obtenidos con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entre 190-200°C, así como la rapidez de la glicólisis entre 1-3 h, incluso a tiempos cortos, con una diferencia de hasta 23% a 1 h de reacción (Figura 37b). Con cloruro de cobalto se obtuvo un máximo de rendimiento de 75% a partir de una carga de 0.5% en masa, por tanto, el responsable del incremento en la cantidad de BHET recuperado, así como la rapidez de glicólisis, es el trietilborano, al actuar sinérgicamente con la sal de cobalto.

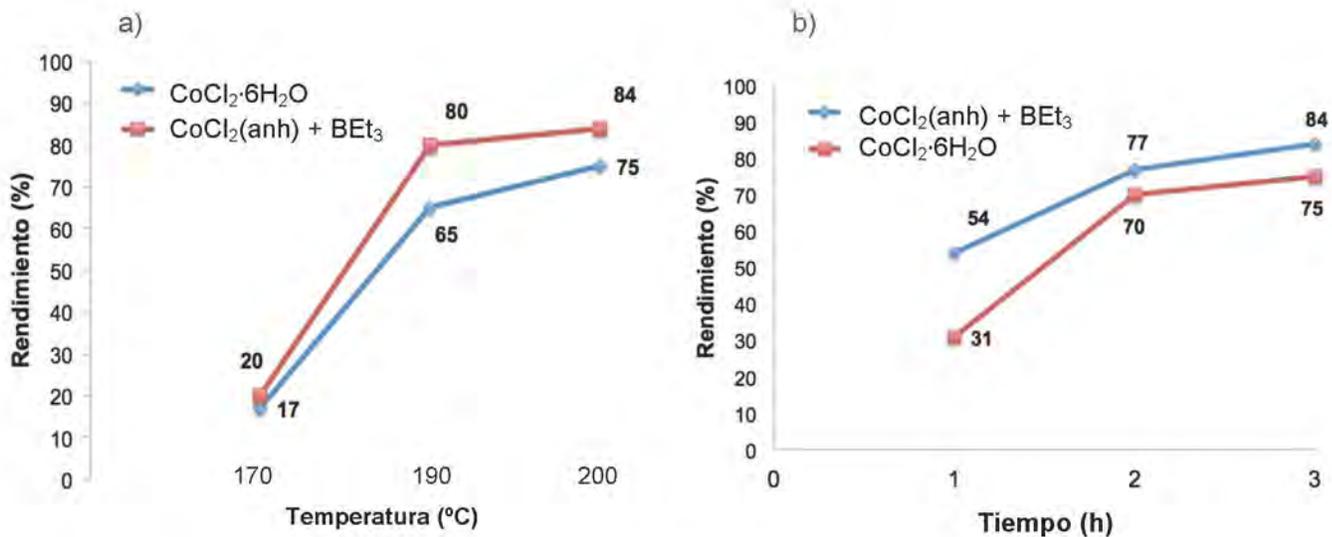


Figura 37. Comparación de la glicólisis de PET utilizando CoCl₂ (anhidro) con y sin adición de BEt₃. a) Influencia de la temperatura entre 170-190°C; b) Dependencia del tiempo de reacción entre 1-3 h.

5.1.3. Uso de ligantes auxiliares de tipo fosfina/fosfito con sales metálicas.

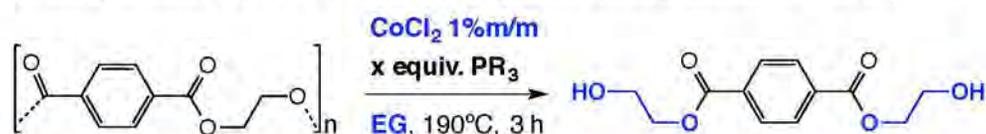
Con la finalidad de optimizar las condiciones de reacción y lograr una mayor degradación de PET se evaluó el uso de ligantes donadores σ y diversas capacidades como π aceptores para modificar las características electrónicas del centro metálico. En este rubro, no hay antecedentes del uso de este tipo de ligantes para la degradación de PET por glicólisis. Para el estudio de la influencia de ligantes, las reacciones de degradación se llevaron a cabo en matraz Schlenk, usando etilenglicol como agente de transesterificación y en atmósfera inerte de argón.

5.1.3.1. Uso de ligantes con CoCl_2 anhidro.

5.1.3.1.1. Influencia de la naturaleza de ligantes auxiliares.

En la Tabla 19 se muestra la comparación entre el uso de diferentes ligantes π aceptores con CoCl_2 a 190°C y 3 h de reacción. Se utilizó un exceso de ligante respecto a la sal metálica (Metal 1: 6 Ligante) en cada caso.

Tabla 19. Degradación de PET con CoCl_2 y ligantes fosfina/fosfito a 190°C y 3 h.



Entrada	Ligante	Rendimiento	TON	TOF (h^{-1})
1	---	65	46	15
2 ^c	PPh_3	0	0	0
3 ^c	$\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3$	0	0	0
4 ^d	dcype	71	74	25
5 ^d	dppe	53	67	22
6 ^e	dppf	31	36	12

^aRelación PET/EG igual a 0.2g/2 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.2 g. ^c6 equivalentes de ligante. ^d3 equivalentes de ligante. ^e1 equivalente de ligante

El uso de ligantes auxiliares monodentados en exceso (entrada 2-3) inhibió la actividad del Co(II) en la degradación de PET. Experimentalmente se observó la descomposición del complejo formado en ambos casos con la adición de etilenglicol. Adicionalmente se sintetizó el complejo $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ para comparar su actividad con el sistema $\text{CoCl}_2 : \text{PPh}_3$, obteniendo los mismos resultados (nula actividad).

En contraste, el uso de ligantes bidentados con Co(II) permitió la glicólisis de PET (Tabla 19, entrada 4-6). En el caso particular del 1,2-bis(diciclohexilfosfino) etano (dcype) (entrada 4), la actividad y el rendimiento fueron mayores que en ausencia de ligante (Tabla 19, entrada 1).

5.1.3.1.2. Efecto del carácter aceptor π en fosfinas bidentadas.

Al comparar los resultados obtenidos con fosfinas bidentadas, se observó que al aumentar la acidez π del ligante bidentado, disminuyó la actividad de la especie catalíticamente activa, contrario a lo esperado, puesto que ligantes con fuerte retrodonación generan centros metálicos deficientes en densidad electrónica, es decir, más ácidos (Figura 38).

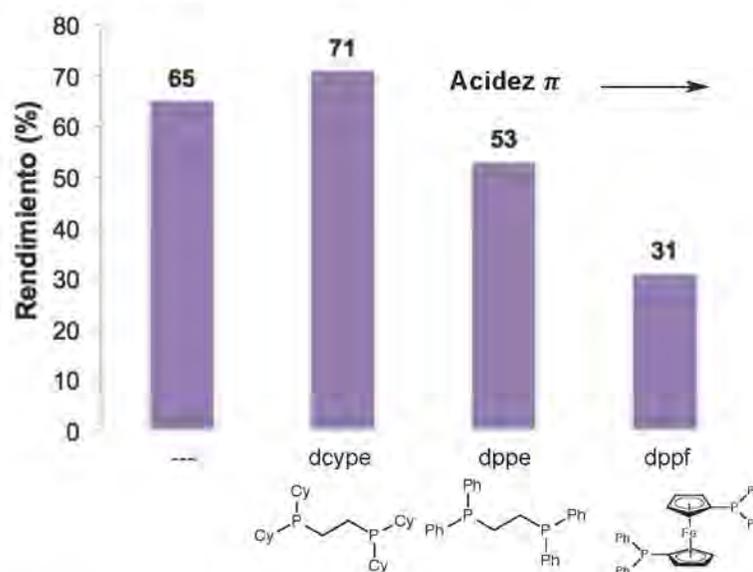


Figura 38. Influencia de la acidez π en ligantes bidentados con CoCl_2 (anh) a 190°C

Para estudiar la influencia de la proporción de ligante, así como la naturaleza del precursor catalítico, se realizaron dos experimentos adicionales. Se repitió la reacción con sólo un equivalente, y se sintetizó el complejo $[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$ (**1**) para evaluar su actividad en la glicólisis de PET. Los resultados se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20. Estudios adicionales de reactividad en el sistema CoCl_2 : dcype a 190°C y 3 h.

Entrada	Sistema	Rendimiento (%)	TON	TOF (h^{-1})
1	CoCl_2 1:3 dcype	71	41	13
2	CoCl_2 1:1 dcype	75	49	16
3	$[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$	75	50	17

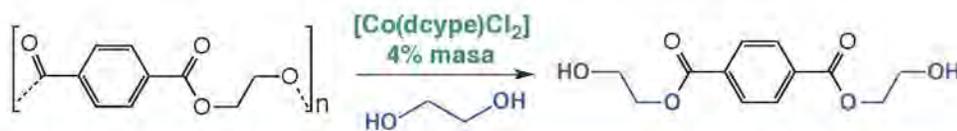
^aRelación PET/EG igual a 0.2g/2 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.2 g.

La actividad del sistema fue ligeramente mayor con 1 equivalente de dcype (Entrada 2) que con un exceso (Entrada 1). Además, la actividad y rendimiento de la reacción del complejo $[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$ (**1**) (Entrada 3) fue prácticamente el mismo que con el sistema CoCl_2 1:1 dcype, lo que indica que **1** fue muy probablemente el precursor catalítico formado en ambos casos.

5.1.3.1.3. Estudio de la reactividad el precursor $[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$

Se evaluó la actividad del precursor **1** a temperaturas entre 170 - 200°C a 1-5 h. La glicólisis con el precursor **1** a 190°C tuvo mayor rapidez (Figura 39) que el sistema de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 200°C , al alcanzar el máximo de rendimiento a menor tiempo. Sin embargo, ambos convergen en 75% de obtención de BHET. A 190°C , el máximo de actividad se alcanzó a partir de 2 h de reacción (Tabla 21, entrada 3). Después de 5 horas de reacción, la cantidad de BHET recuperado es menor (Tabla 21, entrada 5) por la posible descomposición térmica del producto a tiempos de calentamiento prolongados. Contrario a los sistemas estudiados anteriormente, la actividad de **1** disminuyó al aumentar la temperatura de 190°C a 200°C (Tabla 21, entrada 4 y 6) a 3 h de reacción.

Tabla 21. Actividad del precursor $[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$ entre 170-200°C y 1-3 h.



E	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)	TON	TOF (h^{-1})
1	170	3	10	11	4
2	190	1	58	38	38
3	190	2	75	48	24
4	190	3	75	49	16
5	190	5	60	40	8
6	200	3	63	74	25

^aRelación PET/EG igual a 0.2g/2 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.2 g

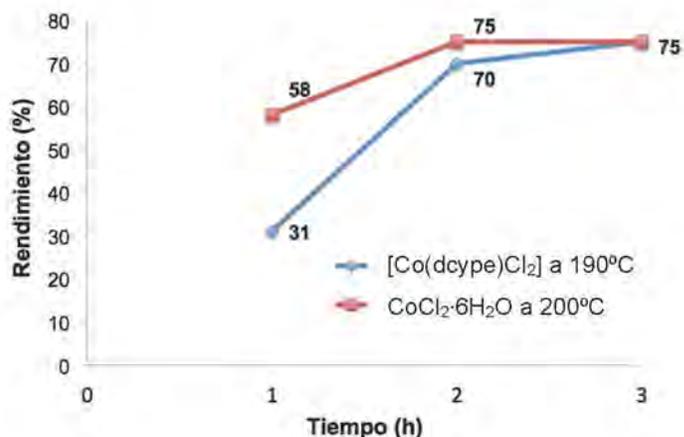


Figura 39. Actividad del precursor $[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$. a) Comparación entre 1 a 190°C y el $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 200°C entre 1-3 h.

5.1.3.1.4. Adición de DMSO y Prueba de homogeneidad

A 190°C, después de un tiempo de reacción de 1.5 h, la disolución adquiere un color oscuro al final de la reacción, junto con la formación de un sólido color azul oscuro, presumiblemente producto de un proceso de descomposición del precursor catalítico y/o de la interacción con el monómero que explicaría el máximo de rendimiento a partir de la formación de dicha especie. Por tanto, se consideró la posibilidad de la formación *in situ* de CoNPs que medien la glicólisis de PET.

Se realizó la prueba de gota de mercurio con el complejo **1** a 190°C y 2 h de reacción (Tabla 22). Sin embargo, la adición de una gota de Hg no abatió significativamente la actividad del precursor, aludiendo que la reacción ocurre probablemente vía homogénea.

Tabla 22. Prueba de homogeneidad (gota de mercurio) con [Co(dcype)Cl₂] a 190°C y 2 h.

Entrada	Hg	Rendimiento	TON	TOF (h ⁻¹)
1	no	75	48	24
2^c	si	70	45	15

^aRelación PET/EG igual a 0.2g/2 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.2 g.

^cAdición de una gota de mercurio elemental.

En un experimento complementario, la adición inicial de DMSO al sistema CoCl₂ 1:1 dcype a 190°C y 3 h de reacción (Tabla 23) disminuyó considerablemente el rendimiento de 75 al 5%, la conversión de PET hasta un 27% y la actividad hasta un valor de 3.8 de TON. Por tanto, un disolvente altamente coordinante modifica la especie catalíticamente activa y/o disminuye la generación de sitios vacantes por una fuerte solvatación.

Tabla 23. Adición de DMSO al sistema CoCl₂ 1:1 dcype a 190°C y 3 h.

Entrada	DMSO	Conversión (%)	Rendimiento (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	no	100	75	49	16
2^c	si	27	5	4	1

^aRelación PET/EG igual a 0.2g/2 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.2 g.

^cAdición de 0.5 mL de DMSO.

5.1.3.1.5. Influencia del monómero BHET.

La adición de un equivalente de monómero BHET y un equivalente de EG a una disolución de **1** en THF genera una disolución violeta oscura, que con enfriamiento genera un sólido color azul oscuro. La filtración, secado y lavado del sólido permite la recuperación de **1**, lo que podría indicar que la forma final del precursor catalítico fuese un producto de la interacción con el monómero BHET en disolución.

Con el objetivo de evaluar el efecto de una posible interacción con el producto, y su repercusión en la actividad de **1**, se llevó a cabo la glicólisis a 190°C y 3 h de reacción añadiendo diferentes equivalentes de monómero BHET desde el inicio de la reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24. Efecto del monómero en la actividad del precursor **1** a 190°C y 3 h.

Entrada	Equiv. BHET	Rendimiento (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	0	75	49	16
2	2.5	63	40	13
3	5	54	35	12

^aRelación PET/EG igual a 0.2g/2 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.2 g.

La presencia de monómero desde el inicio de la glicólisis disminuyó la actividad del precursor **1**, de un TON de 48.9 sin adición inicial de BHET (entrada 1), hasta disminuir a 40.3 con 2.5 equivalentes (entrada 2) y 35.1 con 5.0 equivalentes (Entrada 3), lo que comprueba que la inhibición fue mayor conforme se añadió mayor número de equivalentes de BHET. Dada la inhibición por producto se explica porque a pesar de una mayor rapidez de la degradación con **1**, alcanza un máximo de rendimiento a menor tiempo de glicólisis.

5.1.3.1.5. Influencia de la carga de [Co(dcy)Cl₂].

Por último, si existe una inhibición por producto y no una saturación del rendimiento debida a la máxima eficiencia del precursor, un aumento de la carga de precursor aumentaría el rendimiento del producto, por lo que se repitió el proceso de glicólisis con **1** a 190°C y 3 h de reacción con el doble de carga de precursor.

Tabla 25. Carga de precursor **1** a 190°C y 3 h.

Entrada	carga (% masa)	Conversión (%)	Rendimiento (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	4	100	75	51	17
2	8	100	82	27	9

^aRelación PET/EG igual a 0.2g/2 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.2 g.

Comparando las Entradas 1 y 2 (Tabla 25), al incrementar la carga de precursor catalítico **1** de 4 a 8% en masa, el rendimiento aumentó de 75 a 82%, lo que confirma la existencia de cierto grado de inhibición por el monómero BHET.

5.1.1.2.4. Mecanismo propuesto para la glicólisis con el precursor [Co(dcy₂p)₂Cl₂].

Si el complejo **1** actúa como ácido de Lewis en el sistema de estudio, debe generar sitios vacantes a la temperatura de reacción que permitan interacciones con los grupos éster del PET y oligómeros. Existen dos posibilidades para ello: 1) disociación de ligantes; 2) equilibrio con una geometría octaédrica. La primera opción se descarta debido a que, si la formación de vacantes dependiera de la disociación de ligante fosfina o cloruro (favorecida por el mayor efecto trans de la fosfina), la actividad respecto al CoCl₂·6H₂O sería menor. Por otro lado, a la temperatura de reacción podrían existir equilibrios de coordinación y de-coordinación con etilenglicol, como se ilustra en la Figura 40.

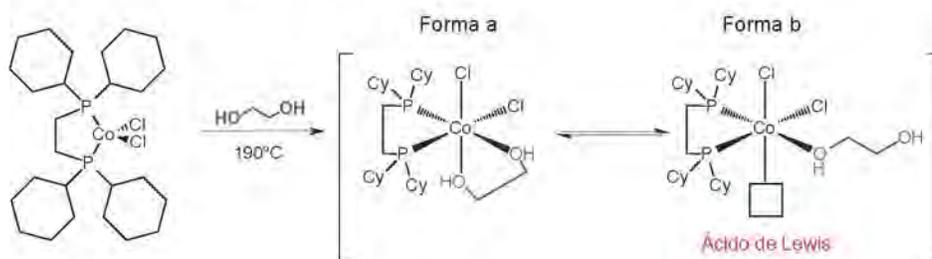


Figura 40. Propuesta para la formación de sitios vacantes en el complejo **1**

La geometría del complejo [Co(dcy₂p)₂Cl₂] es tetraédrica debido a que el ligante es muy voluminoso y de campo fuerte.^[86] Ligantes donadores σ y fuertes aceptores π son de campo más fuerte, y favorecen el estado bajo spín de Co²⁺ d⁷ con una

fuerte distorsión tetraédrica, por lo que las geometrías octaédricas de Co(II) con dppe y dppf tendrían un efecto de Jahn Teller fuerte que no propiciaría la generación de vacantes mediante este mecanismo. Un ligante como la dcype, que no es aceptor π genera centros metálicos con mayor densidad electrónica, ligeramentes más blandos, por tanto, no sólo tendría más posibilidades de adoptar una geometría octaédrica, sino también predominaría la Forma b (Figura 39), generando sitios vacantes disponibles para la activación de los grupos éster.

5.1.3.2. Uso de ligantes con $NiCl_2 \cdot 6H_2O$

En la Figura 41 se muestra la comparación entre el uso de diferentes fosfinas y fosfito con $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ a $190^\circ C$ y 3 h de reacción. Se utilizó un exceso de ligante respecto a la sal metálica (Metal 1: 6 Fósforo) en cada caso.

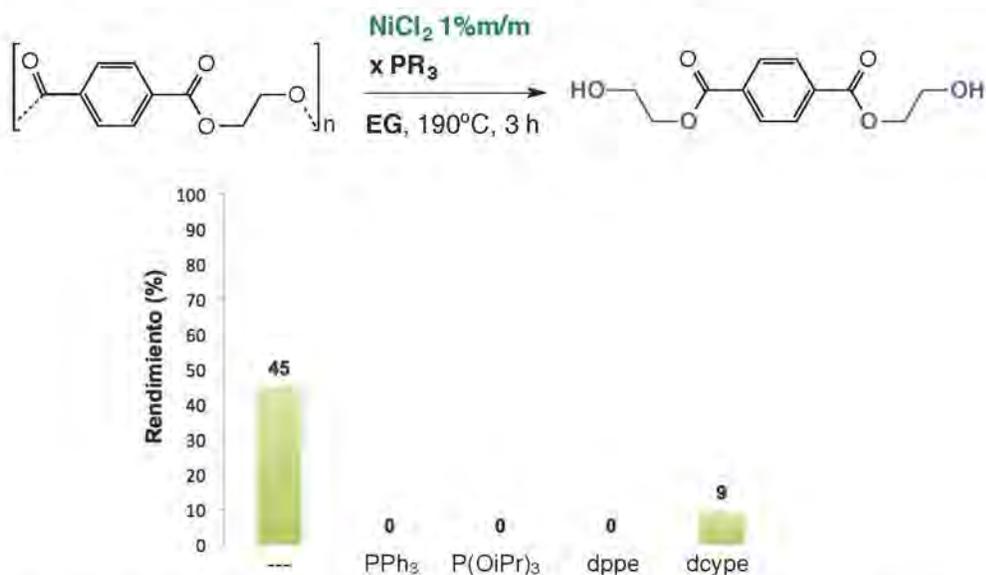


Figura 41. Uso de ligantes fosfina/fosfito con $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (1% masa)

Como se puede observar en dicha gráfica, en este caso el uso de ligantes auxiliares en exceso inhibió la actividad del Ni(II) para la degradación de PET en todos los casos, con excepción del uso de dcype, donde la inhibición no fue total y se recuperó sólo el 9% de producto.

La formación de especies de níquel inestables en etilenglicol y a las condiciones de reacción con ligantes monodentados inhibiría la actividad, debido a que el ligante libre saturaría los sitios vacantes formados en el centro metálico de Ni(II), de manera similar a lo ocurrido con el sistema de Co(II).

Para corroborar lo anteriormente mencionado, se hicieron experimentos con diversos equivalentes de la fosfina monodentada PPh₃ con el sistema de NiCl₂·6H₂O (Figura 42). Se encontró que la presencia de Trifenilfosfina inhibe la reacción inclusive desde la adición de 1 equivalente de fosfina.

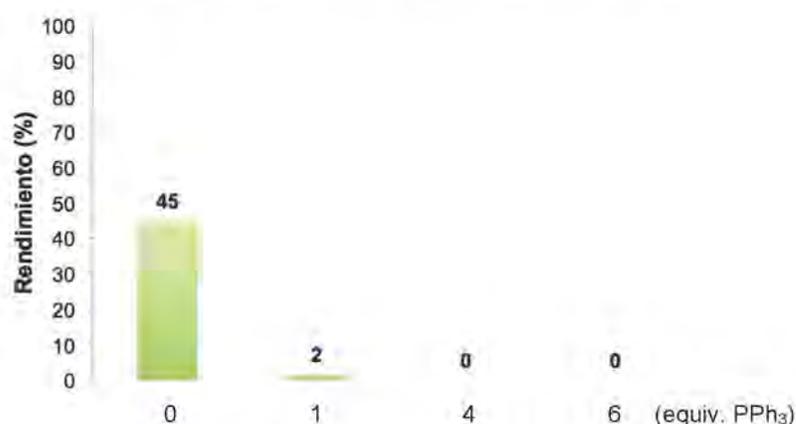


Figura 42. Uso de ligantes fosfina/fosfito con NiCl₂·6H₂O

Por último se evaluó el efecto de la cantidad de equivalentes añadidos de dcype en el sistema de NiCl₂·6H₂O a 190°C y 3 h de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 26.

Tabla 26. Adición de diferentes equivalentes de dcype al NiCl₂·6H₂O.

Entrada	Ligante	Equiv.	Rendimiento	TON	TOF (h ⁻¹)
1	---	0	45	30	10
2	dcype	1	32	22	7
3	dcype	3	9	6	2

^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.5 g.

El Ni(II) tiene una configuración d^8 , y las fosfinas al ser ligantes de campo fuerte, favorecen una geometría cuadrada plana. La adición de 1 equivalente de ligante dcype a una disolución de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mezcla EG/THF) forma el complejo naranja $[\text{Ni}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$ activo en la degradación de PET, con un rendimiento de BHET del 32% (Tabla 26, entrada 2). La adición de 3 equivalentes de ligante (entrada 3), inhibió parcialmente la actividad del precursor.

5.1.3.2. Mecanismo propuesto para la glicólisis con $\text{NiCl}_2 \cdot \text{dcype}$.

Para el Ni(II) de bajo espín, la geometría cuadrada plana es el caso extremo de la distorsión tetragonal de un octaédro, por lo que el precursor formado de níquel $[\text{Ni}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$ (análogo a **1**) no puede interactuar con grupos éster de las moléculas de PET vía posiciones axiales. Por tanto, bajo el argumento de un ácido de Lewis, llevar a cabo reacciones de transesterificación implicaría equilibrios de disociación de ligante para la formación de vacantes que permitan interacciones de tipo ácido-base de Lewis, como se ilustra en la Figura 43, teniendo como consecuencia una menor actividad que la sal metálica original. La disociación de cloruros se favorecería por el mayor efecto trans de la fosfina bidentada (Figura 43, 2) y por efecto quelato. Una reactividad diferente, bajo un argumento distinto al de ácidos de Lewis, se discute en la sección 5.1.4.5.

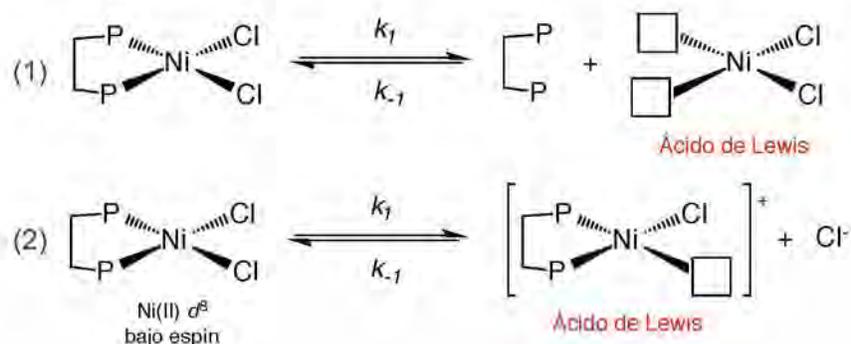


Figura 43. Equilibrios de disociación de ligantes en el complejo $[\text{Ni}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$

5.1.4. Degradación catalítica con $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$.

Existen compuestos organometálicos de metales de transición bajo valentes que pueden activar los enlaces C-O presentes en ésteres mediante una adición oxidativa. En particular, se conoce que algunos ésteres de arilo se adicionan a complejos organometálicos de metales del grupo 10, como el $\text{Ni}(0)$,^[88,89,91] lo cual se favorece con ligantes fosfina con sustituyentes electrodonadores.^[91]

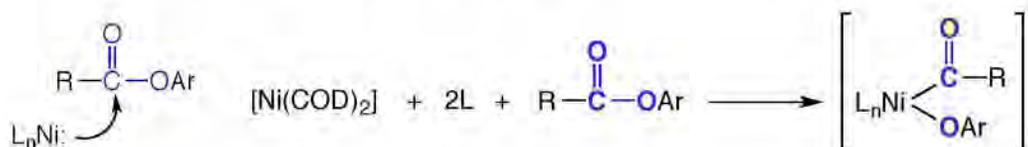


Figura 44. Adición Oxidativa de ésteres de arilo a $\text{Ni}(0)$.^[68,89]

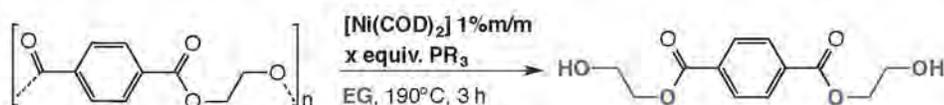
El $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (**2**) [COD = Bis(1,5-ciclooctadieno)] es una fuente comercial de $\text{Ni}(0)$ en aplicaciones organometálicas. No tiene antecedentes en reacciones de transesterificación para la degradación de PET con glicólisis, por lo que explorar su reactividad (diferente a la de un ácido de Lewis) es un antecedente importante para el desarrollo de futuros sistemas optimizados de reciclado químico.

5.1.4.1. Influencia de ligantes auxiliares

Se efectuaron experimentos utilizando **2** con y en ausencia de ligantes de tipo fosfina/fosfito en un matraz Schlenk a 190°C y 3 h de reacción, en atmósfera de argón. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 27.

El $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ en ausencia de otros ligantes auxiliares (entrada 1) fue altamente activo frente a la degradación de PET con un TON de 80, superando a los sistemas de $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Ni}(\text{II})$ pero con rendimientos menores. La tendencia es muy similar a los sistemas con ligantes previamente estudiados con cobalto; ligantes monodentados con muy bajos o nulos rendimientos (Tabla 27, entradas 2-3) y ligantes bidentados más activos (Tabla 27, entradas 4-6).

Tabla 27. Degradación de PET con $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ y ligantes fosfina/fosfito a 190°C y 3 h.



Entrada	Ligante	Rendimiento	TON	TOF (h^{-1})
1	---	55	80	27
2 ^c	PPh_3	13	18	6
3 ^c	$\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3$	0	0	0
4 ^d	dcype	59	86	29
5 ^d	dppe	67	96	32
6 ^d	dppf	15	21	7

^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.5 g. ^c4 equivalentes de ligante. ^d2 equivalentes de ligante.

Comparando los rendimientos obtenidos con las diferentes fosfinas bidentadas, no hay una relación directa con el carácter aceptor π del ligante (Figura 45). Entre el 1,2-Bis(difenilfosfino)etano (dppe) y la dcype, no hay un cambio significativo en el factor estérico o ángulo de mordida, por lo que la diferencia de reactividad estará directamente correlacionada con sus propiedades electrónicas.

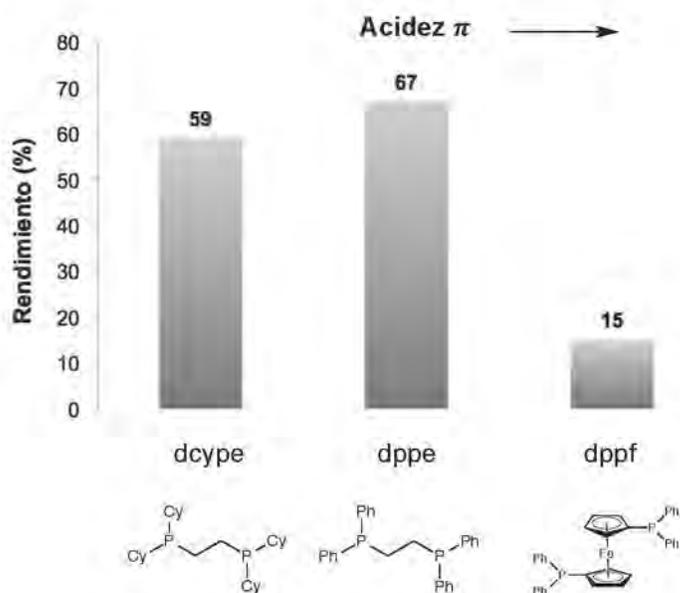


Figura 45. Influencia de la acidez π en el rendimiento del proceso de glicólisis.

Empleando el ligante dcype, el ligante más donador de densidad electrónica que favorecería en mayor medida la adición oxidativa, se recuperó el 59% de BHET (Tabla 27, entrada 4), mientras que con dppe, un ligante que puede tener mayor retrodonación, se recuperó un mayor porcentaje de BHET (Tabla 27, entrada 5). Sin embargo, con el 1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno (dppf), un ligante muy robusto y con la mayor acidez, el rendimiento cae abruptamente (Tabla 27, entrada 6). Por tanto, el requerimiento electrónico podría ser intermedio entre los extremos de mayor y menor retronodación con el centro metálico.

Se repitieron los experimentos con dcype y dppe, ahora con sólo un equivalente de fosfina a 190°C y 3 h de reacción para favorecer la predominancia de especies de níquel con la incorporación de sólo un ligante. Los resultados se muestran en la Tabla 28. En ambos casos la actividad decayó, aunque en el caso del dcype (entrada 1 y 2) el rendimiento y el TON disminuyeron más del 50% de sus valores, mientras que con dppe (entradas 3 y 4) los cambios no fueron de la misma magnitud. Si hubo reactividad adicionando 1 y 2 equivalentes de fosfina, en todos los experimentos se formó cierta cantidad de la especie catalíticamente activa, la cual predomina con la adición de 2 equivalentes.

Tabla 28. Adición de diferentes equivalentes de ligante bidentado a 190°C y 3 h.

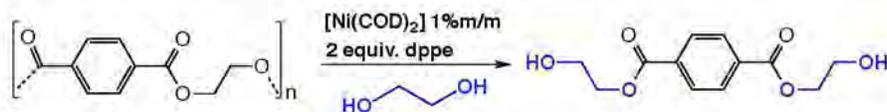
Entrada	Ligante	Equiv.	Rendimiento (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	dcype	1	30	41	14
2	dcype	2	59	86	29
3	dppe	1	45	63	21
4	dppe	2	67	84	28

^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.5 g.

5.1.4.2. Influencia de la temperatura y tiempo

Se evaluó la actividad del sistema [Ni(COD)₂] 1:2 dppe en el intervalo de temperatura entre 190-200°C y 2-4 h de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 29.

Tabla 29. Reactividad del sistema $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ 1:2 dppe entre 190-200°C y 2-4 h.



E	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	190	2	57	79	39
2	190	3	67	84	26
3	190	5	59	86	17
4	200	3	71	102	34

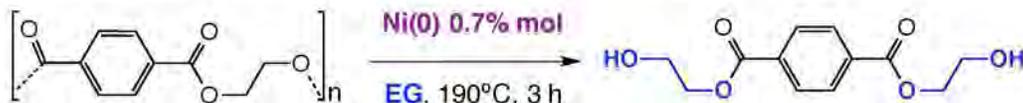
^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.5 g.

En el intervalo de tiempo estudiado, a 2 h se obtuvo el menor rendimiento (entrada 1), pasando por un máximo a 3 h de reacción (entrada 2) y disminuyendo de nueva cuenta a 5 h de reacción (entrada 3). La actividad del sistema aumentó de 190°C a 200°C, después de 3 h de reacción (entrada 4) y se obtuvo el más alto valor de TON (102) hasta el momento.

5.1.4.3. Reactividad del $[(\text{COD})\text{Ni}(\text{dppe})]$

El complejo de Ni(0), $[(\text{COD})\text{Ni}(\text{dppe})]$ (**3**) se preparó siguiendo la metodología propuesta por Freund *et al* para el análogo con dcype.^[63] Posteriormente, se evaluó su actividad en la degradación de PET en las mismas condiciones (190°C y 3 h), y se comparó con los sistemas de $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$: dppe. El resultado se muestra en la Tabla 30.

Tabla 30. Comparación entre sistemas de Ni(0) a 190°C y 3 h.



Entrada	Sistema	Rendimiento	TON	TOF (h ⁻¹)
1 ^c	$[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ 1:1 dppe	45	63	21
2 ^c	$[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ 1:2 dppe	67	84	28
3 ^c	$[(\text{COD})\text{Ni}(\text{dppe})]$	44	61	20

^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET igual a 0.5 g. ^c1% en masa de **1** (~0.7 % mol). ^dSe utilizó la masa de 2 equivalente a 1% masa de **1** (~0.7 % mol).

El complejo [(COD)Ni(dppe)] (entrada 3) mostró una menor actividad que el sistema [Ni(COD)₂] 1:2 dppe (entrada 2), pero muy similar al [Ni(COD)₂] 1:1 dppe (entrada 1), lo que indica de nueva cuenta que la especie catalíticamente activa presumiblemente se forma en mayor proporción con la adición de 2 equivalentes de ligantes.

5.1.4.4. Pruebas de homogeneidad

Se realizaron las pruebas de homogeneidad para los sistemas empleando **2**, con y sin la adición de fosfina bidentada para considerar o descartar la posible participación de nanopartículas de níquel en la catálisis. Los casos con y sin ligante dppe se consideran sistemas diferentes, por lo que se analizan por separado sus resultados.

Tabla 31. Prueba de homogeneidad (gota de mercurio) con [Ni(COD)₂] a 190°C y 3 h.

Entrada	Hg	Rendimiento	TON	TOF (h ⁻¹)
1	no	55	80	27
2 ^c	si	60	88	29

^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.5 g. ^cAdición de una gota de mercurio elemental. ^dCarga de catalizador igual a 1% masa.

La adición de una gota de Hg no abatió el rendimiento obtenido con [Ni(COD)₂] (Tabla 31, entrada 2), al contrario, incrementó ligeramente, a pesar de la notoria descomposición del precursor en ausencia de ligantes a Ni(0) nativo en un medio estabilizador de nanopartículas (como el etilenglicol)^[85] durante el transcurso de la reacción. En este caso la prueba no es totalmente concluyente sobre la naturaleza homogénea o heterogénea del sistema. No obstante, si tomamos en cuenta que la degradación ocurre mediante reacciones reversibles de transesterificación, la glicólisis podría ser metal mediada por NiNPs, pero también el proceso inverso, la polimerización del monómero, lo que se refleja en el rendimiento de BHET apenas superior al 50% y la actividad aparente del precursor es más grande con la adición de mercurio elemental.

La adición de una gota de mercurio al sistema con sólo un equivalente de fosfina (Tabla 32, entrada 1 y 2) tuvo un efecto muy similar al observado en ausencia de ligantes. Cabe resaltar que con la adición de sólo un equivalente del dppe al sistema con **1**, también hay descomposición del precursor a Ni(0) nativo. Por otro lado, al adicionar 2 equivalentes de dppe (Tabla 32, entradas 3 y 4) la adición de Hg no tuvo efecto sobre la actividad del sistema, aludiendo que la reacción posiblemente procede vía un mecanismo homogéneo.

Tabla 32. Prueba de homogeneidad con [Ni(COD)₂] : dppe a 190°C y 3 h.

Entrada	Equiv. dppe	Hg	Rendimiento	TON	TOF (h ⁻¹)
1	1	no	45	63	21
2 ^c	1	si	49	71	24
3	2	no	67	84	28
4 ^c	2	si	64	79	26

^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET aproximadamente 0.5 g. ^cAdición de una gota de mercurio elemental. ^dCarga de catalizador igual a 1% masa.

5.1.4.5. Propuesta mecanística para la glicólisis mediada por Ni(0).

Los resultados de la reactividad de níquel con fosfinas no se explican bajo argumentos de ácido de Lewis y podrían ser consistentes con un mecanismo que involucre un proceso de adición oxidativa. La actividad de los sistemas de **2** con ligantes bidentados se atribuye a la estabilidad de la especie predominante de Ni(0) formada, de tipo [Ni(P-P)₂]. Especies formadas con ligantes monodentados podrían ser inestables en EG a las condiciones de reacción y no conducir a la formación de NiNPs de tamaño adecuado para la catálisis. La Figura 46 presenta una propuesta mecanística para la glicólisis en fase homogénea de PET mediada por el sistema [Ni(COD)₂] y ligantes auxiliares.

Resultados experimentales demuestran que fragmentos de tipo $d^{10} ML_2$, como el [Ni(P-P)], pueden coordinarse con un modo η^2-C,O a un grupo carbonilo, la cual ocurre principalmente por retrodonación a través de los orbitales π_{CO}^* , contrario a la coordinación κ^1 , donde el fragmento actúa como un ácido de Lewis.^[90]

Se han reportado intermediarios de tipo *side-on* con fragmentos de Ni(0) y carbonilos de cetonas,^[91,92] por lo que la propuesta de un mecanismo vía coordinación *side-on* al carbonilo de éster podría resultar factible y facilitar también las reacciones de transesterificación.

El primer paso involucra la activación de los grupos éster en el PET por la coordinación η^2 -C,O *side-on* del carbonilo al fragmento [Ni(P-P)] con previa disociación de ligante (1). Posteriormente ocurre la adición oxidativa del C-O del éster al centro de níquel (2). El ataque nucleofílico de una molécula de EG genera un hidruro intermediario (3) que, por eliminación reductiva de una fracción del polímero hidrogenada y coordinación del grupo carbonilo en otra fracción de polímero (4), genera la especie de polímero activada. Este ciclo se repite hasta la formación de oligómeros de bajo peso molecular y el monómero BHET.

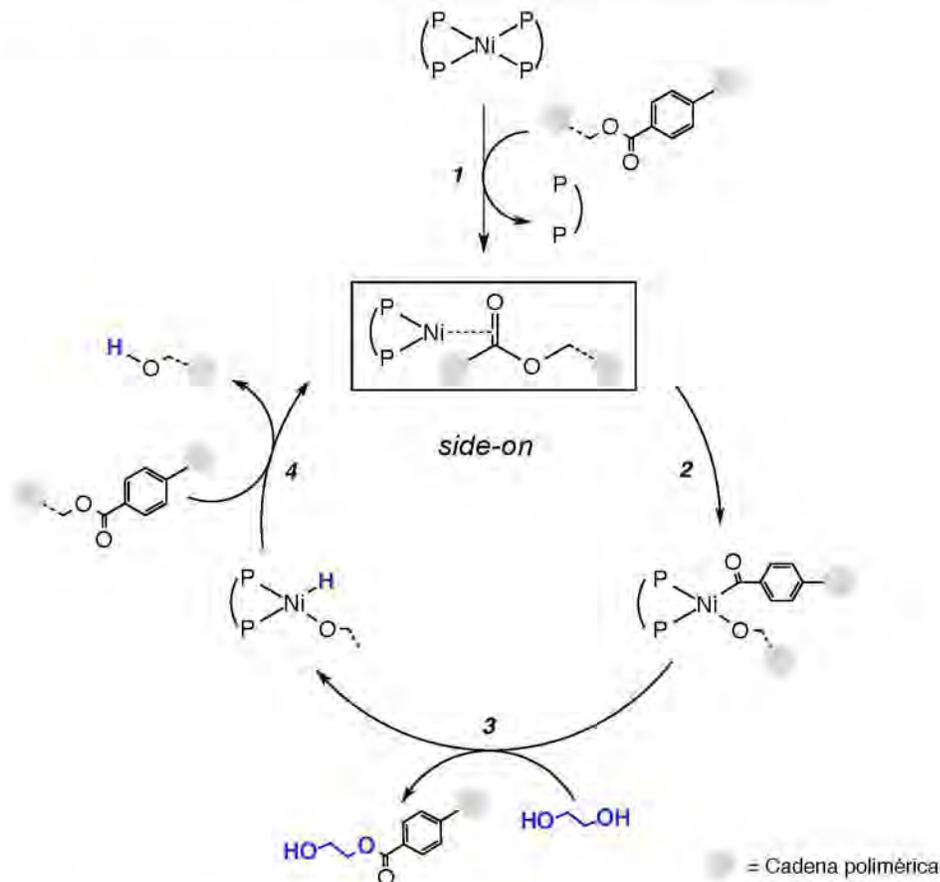


Figura 46. Propuesta mecanística para el proceso de degradación de PET mediante reacciones de transesterificación sucesivas mediadas por el sistema [Ni(COD)₂] 1:2 dppe.

Por lo tanto, la activación C-O de los grupos éster del PET para la glicólisis mediante una coordinación de tipo η^2 -C,O *side-on*, así como frente a la adición oxidativa, se favorece con centros ricos en densidad electrónica, es decir, ligantes con poca acidez π . En consecuencia, la activación del poliéster requiere ligantes con poca acidez π que favorezcan equilibrios de disociación de ligante, la coordinación η^2 -C,O *side-on* del éster y la adición oxidativa del C-O (Paso 1 y 2), comprometiendo la estabilidad de la especie catalítica. Por esta razón, ligantes con grado intermedio de retrodonación π con el centro metálico suficiente para no comprometer la estabilidad del complejo metálico y tampoco la activación del poliéster, como el dppe, generan especies más activas para la glicólisis de PET.

Estudios con complejos de tipo $[R_2Ni(P-P)]$ (R=Cl, alquil) mostraron que con ligantes alquilo generan productos de adición oxidativa de ésteres, mientras que con ligantes cloruro se generan centros más deficientes en electrones y por tanto, no favorecen la activación C-O.^[89] En este trabajo, al comparar los sistemas de Ni(0) y Ni(II) con dppe a 190°C y 3 h de reacción, si consideramos la propuesta mecanística, en el caso del Ni(0) se tiene un centro más rico en densidad electrónica y favoreció la activación C-O de los grupos éster del PET para llevar a cabo la glicólisis, obteniendo un rendimiento del 67% (Tabla 33, entrada 1), mientras que con Ni(II) no se recuperó BHET (Tabla 33, entrada 2). No obstante, al utilizar una fosfina más electrodonadora como la dcype, se favoreció más la activación C-O y el rendimiento mejoró hasta un 39% (Tabla 26, entrada 2), resultado esperado en términos de un mecanismo que involucre una adición oxidativa. Otra alternativa es la posible desproporción de los complejos de Ni(II) para generar *in situ* especies de Ni(0) que medien la reacción de glicólisis.

Tabla 33. Comparación entre sistemas de níquel a 190°C y 3 h de reacción.

Entrada	Sistema	Rendimiento	TON	TOF (h ⁻¹)
1 ^c	[Ni(COD) ₂] 1:2 dppe	67	84	28
2 ^d	NiCl ₂ 1:1 dcype	32	22	7
3 ^d	NiCl ₂ 1:3 dppe	0	0	0

^aRelación PET/EG igual a 0.5g/5 mL. ^bMasa inicial de PET igual a 0.5 g. ^c1% en masa de 1 (~0.7 % mol). ^dSe utilizó 1% en masa de NiCl₂ sin considerar hidratación.

5.2. Degradación de Poliuretanos

La degradación por glicólisis de poliuretanos se llevó a cabo empleando muestras comerciales postconsumo, etilenglicol como agente de transesterificación y cantidades variables de carga de catalizador. Se utilizó poliuretano de dos tipos: rígido y flexible.

5.2.1. Poliuretano Flexible

El PU flexible se obtuvo de productos comerciales con espuma flexible. Se obtuvo el espectro IR (FTIR) del PU flexible donde se identificaron señales correspondientes al grupo uretano y los polioles. El espectro de IR se muestra en la Figura 47 y el resumen de asignación de señales en la Tabla 34.

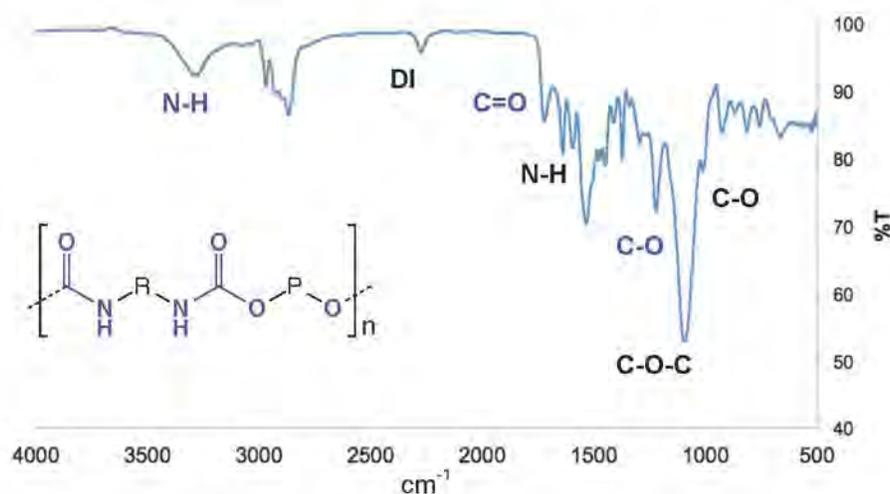


Figura 47. Espectro IR (FTIR) de una muestra comercial de PU flexible

Tabla 34. Resumen de asignación de señales de IR (FTIR) de PU flexible.

IR (cm ⁻¹)	Asignación	Estructura
3312	ν N-H	Uretano, PBA
2280	<i>Di-Isocianato</i>	PU
1729	ν C=O	Uretano
1643	N-H bend	Amina terminal
1540	C - H	PO
1373	C - H (CH ₂)	PO
1226	ν C-O	Uretano
1100	ν C-O-C	PO
1002	ν C-O	PO hidroxil

Asignaciones de acuerdo a las referencias 78-80.

Los resultados obtenidos por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) o Extrusión por Tamaño de los productos de glicólisis del PU flexible mostraron que se obtiene una mezcla de Productos de Transesterificación con pesos moleculares entre $(13 - 19) \times 10^3$ g/mol; el polioliol (PO), con pesos moleculares entre $(4-6) \times 10^3$ g/mol, esperados para polioliol flexibles y la estructura final de Di-isocianato (DI) con peso molecular inferior a 300 g/mol. El índice

Tabla 35. Resumen de resultados obtenidos por GPC para PU flexible.

Material recuperado	PU flexible	
	M_n (g/mol)	I_p
Productos de Transesterificación (PT)	$(13-19) \times 10^3$	1.0 - 1.2
Polioliol (PO)	$(4 - 5) \times 10^3$	1.0 - 1.4

* M_n : peso molecular promedio numérico = $M_n = \frac{\sum n_i \cdot PM_i}{n_i}$

** M_p : peso molecular promedio en peso = $M_p = \frac{\sum n_i \cdot PM_i^2}{n_i \cdot PM_i}$

*** I_p : índice de polidispersidad = $\frac{M_p}{M_n}$

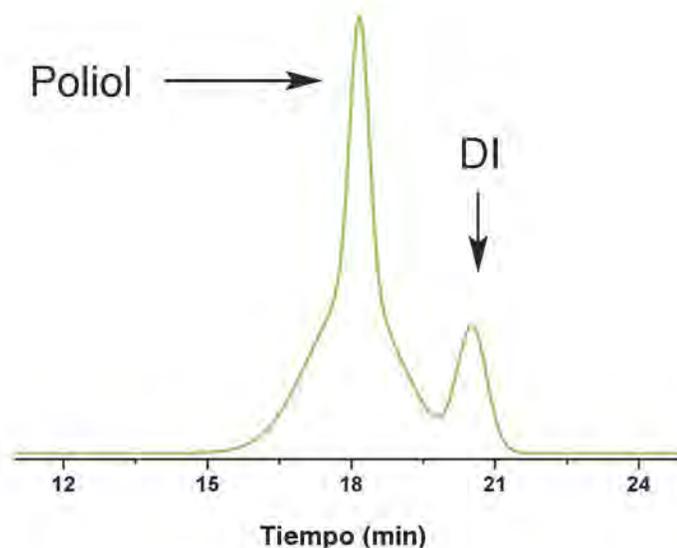
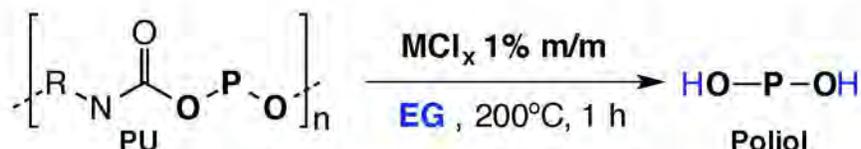


Figura 48. Cromatograma general de GPC del producto obtenido por glicólisis de PU flexible utilizando sales metálicas como catalizadores.

5.2.1.1. Uso de Sales metálicas

Se utilizaron diferentes sales metálicas como catalizadores para las reacciones de transesterificación de poliuretano comercial con etilenglicol. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Tipo Parr a 200°C y 3 h de reacción, en atmósfera no controlada.

Tabla 36. Resultados obtenidos con sales metálicas en la degradación de PU flexible.



Entrada	Sal Metálica	M _n (g/mol)	I _p	Composición (%)
1	ZrCl ₄	18172	1.217	16
		5901	1.115	23
		272	2.161	61
2	MnCl ₂ 4H ₂ O	5278	1.690	91
		235	1.149	9
3	FeCl ₃ 6H ₂ O	13508	1.009	2
		5438	1.067	96
		454	1.080	2
4	CoCl ₂ 6H ₂ O	6336	1.324	92
		246	1.086	8
5	NiCl ₂ 6H ₂ O	5337	1.384	92
		240	1.106	8
6	AlCl ₃	5298	1.394	92
		235	1.107	8

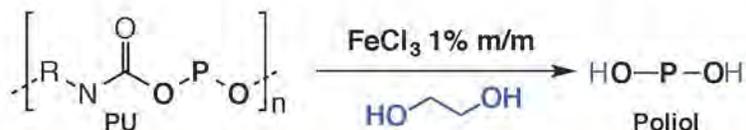
^aRelación PU/EG igual a 0.1g/2 mL. ^bMasa inicial de PU aproximadamente 0.5 g. ^cComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC. ^dPorcentaje de sal no considera las moléculas de agua de hidratación.

En todos los casos se obtuvo un producto con un porcentaje de Poliol alto mayor al 90% (entradas 2-6), con excepción al utilizar ZrCl₄ como precursor catalítico (entrada 1). Al comparar las entradas 2-6, la composición de los productos no difiere mucho; todas las sales resultaron ser bastante activas y diferencias significativas podrían observarse a menores tiempos de reacción.

5.2.1.2. Optimización de las condiciones de reacción con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Se eligió el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para optimizar las condiciones de glicólisis con PU flexible debido a que produjo el mayor porcentaje de Polioliol recuperado. Se evaluó la actividad en un intervalo de temperatura entre 140-200°C y 1-3 h. Los resultados se muestran en la Tabla 37.

Tabla 37. Optimización de las condiciones de degradación de PU flexible con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



E	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	M_n (g/mol)	I_p	Contenido de Polioliol (%)
1	140	1	---	---	---
2	160	1	6047	1.043	50
3	180	1	4062	1.319	59
4	200	1	5438	1.067	96
5	200	2	---	---	---
6	200	3	---	---	---

^aRelación PU/EG igual a 0.1g/2 mL. ^bMasa inicial de PU aproximadamente 0.5 g. ^cComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC. ^dPorcentaje de sal no considera las moléculas de agua de hidratación.

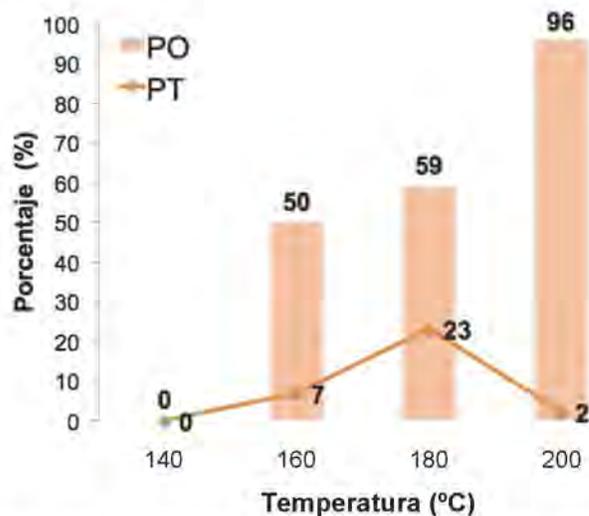


Figura 49. Glicólisis de PU flexible entre 140-200°C a 1h con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Se observó que conforme aumentó la temperatura, se obtuvo mayor recuperación de producto. Con un tiempo de calentamiento de 1 h, la glicólisis de PU flexible ocurre a partir de 160°C, puesto que a 140°C no se recuperó Polioliol (entrada 1). Experimentalmente se observó que el PU flexible era soluble a la temperatura de reacción a partir de 160°C. Por tanto, la glicólisis de PU ocurre una vez solubilizada la materia prima. En el intervalo de 160-200°C (entradas 2-4) el porcentaje de polioliol recuperado es mayor conforme la temperatura aumenta, obteniendo un máximo de Polioliol del 96% a 200°C (entrada 4) con un peso molecular M_n igual a 5438 g/mol con muy baja polidispersidad de 1.067, lo que comprueba que la degradación es metal mediada en vez de una degradación térmica.

A tiempos de reacción mayores a 1 hora (entradas 5 y 6) no se recuperó polioliol, lo cual puede deberse a que el polioliol descompone térmicamente a temperaturas elevadas y suficiente tiempo de exposición en presencia de humedad. Las condiciones óptimas de la glicólisis con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ son 200°C y 1 h de reacción.

En la comparación de los espectros de FTIR de los productos obtenidos entre 160-200°C (Fig. 50), se observó que la banda a 1730 cm^{-1} , correspondiente a la señal de vibración $\nu \text{C}=\text{O}$ del grupo uretano disminuye al aumentar la temperatura hasta prácticamente desaparecer a 200°C, confirmando un mayor grado de glicólisis.

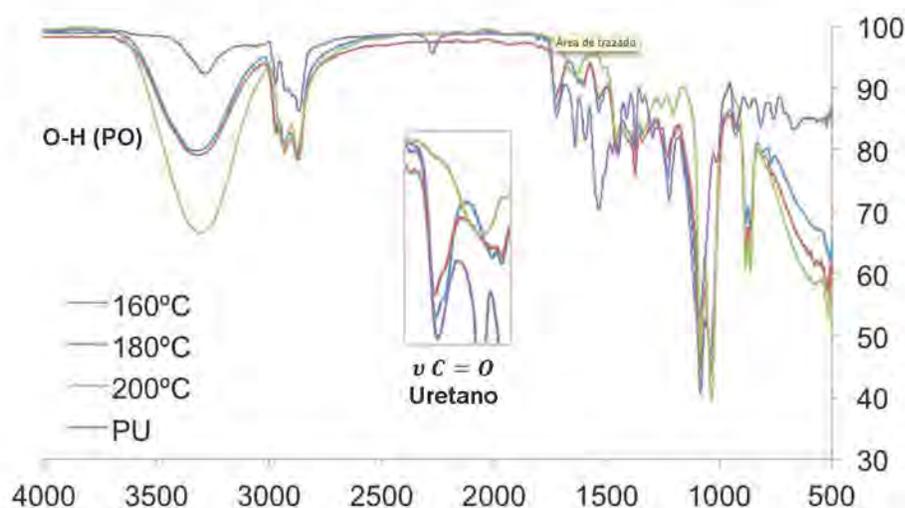


Figura 50. Comparación de los espectros de FTIR del producto obtenido de la glicólisis de PU flexible con FeCl_3 entre 160-200°C.

Además, la señal a 2280 cm^{-1} correspondiente al Di-Isocianato en posiciones terminales de la estructura del PU no se observó en ninguno de los productos obtenidos, confirmando la reactividad e incorporación de etilenglicol durante la glicólisis de PU.

5.2.1.3. Estudios adicionales de reactividad con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Se realizaron dos experimentos adicionales de glicólisis con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a las condiciones óptimas, reduciendo la cantidad de etilenglicol empleada en previas reacciones a la mitad, y empleando el 1,4-butanodiol como agente de transesterificación. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Tabla 38. Efecto de la cantidad de EG y el glicol en la glicólisis con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



E	Glicol	PU : EG	M_n (g/mol)	I_p	Contenido de Poliol (%)
1	1,2-etanodiol	0.5 g : 10 mL	5438	1.067	96
2	1,2-etanodiol	0.5 g : 5 mL	4814	1.166	84
3	1,4-butanodiol	0.5 g : 10 mL	4990	1.124	60

^aMasa inicial de PU aproximadamente 0.5 g. ^bComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC. ^dPorcentaje de sal no considera las moléculas de agua de hidratación.

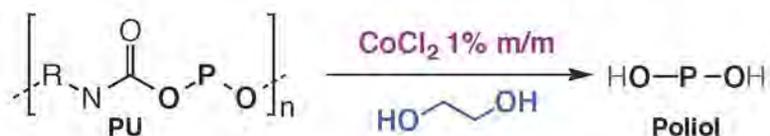
Al comparar las entradas 1 y 2 se observó que un mayor exceso de EG, favorece la recuperación de Poliol y pesos moleculares ligeramente mayores (entrada 1), presumiblemente por mayor incorporación de etilenglicol en la estructura de los oligómeros durante el transcurso de la degradación.

Comparando ambos glicoles (entradas 1 y 3), el uso de 1,2-etanodiol (entrada 1) generó un producto más rico en Poliol que el 1,4-butanodiol, a pesar de que éste último es mejor nucleófilo. Una posible explicación es que el 1,4-butanodiol incorporado a los oligómeros, tiene mayor probabilidad de fungir como nucleófilo nuevamente y volver a unir estructuras por transesterificaciones.

5.2.1.4. Estudio del sistema de glicólisis con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Adicionalmente, se probó el uso de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a menor temperatura y tiempo, una de las sales metálicas que también tuvo una buena actividad en la degradación de PU flexible, y la degradación de PET como ácido de Lewis. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 39. Estudio de la glicólisis de PU flexible con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



E	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	M_n (g/mol)	I_p	Composición (%)
1	180	1	18821	1.241	37
			6120	1.113	46
			258	1.167	17
2	200	1	6336	1.324	92
			246	1.086	8
3	200	0.5	14518	1.020	8
			6161	1.056	85
			259	1.087	7

^aMasa inicial de PU aproximadamente 0.5 g. ^bComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC. ^dPorcentaje de sal no considera las moléculas de agua de hidratación.

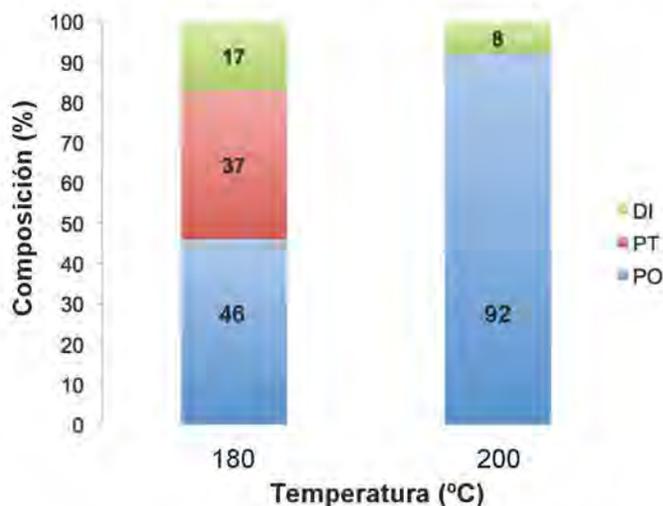


Figura 51. Composición de los productos obtenidos de la glicólisis de PU flexible con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entre 180-200°C a 1 h de reacción

En las entradas 2 y 3, se obtuvieron prácticamente el mismo producto a 0.5 y 1 hora de reacción, con valores muy similares de peso molecular, polidispersidad y composición, por lo que es posible reducir el tiempo de reacción a 30 min.

Las composiciones del producto a 180 y 200°C (Figura 51) muestran que el contenido de PO incrementa considerablemente a 200°C, mientras que el contenido de productos de transesterificación disminuye, corroborando la consiguiente degradación de PT a polioliol, favorecida a mayores temperaturas.

5.2.2. Poliuretano Rígido

El PU rígido se obtuvo de una muestra comercial de Poliuretano *Selectophore*TM, adquirido de Sigma Aldrich. El espectro IR (FTIR) del PU rígido se muestra en la Figura 52. El resumen de asignación donde se identificaron señales correspondientes al grupo uretano y los polioliol se muestra en la Tabla 40.

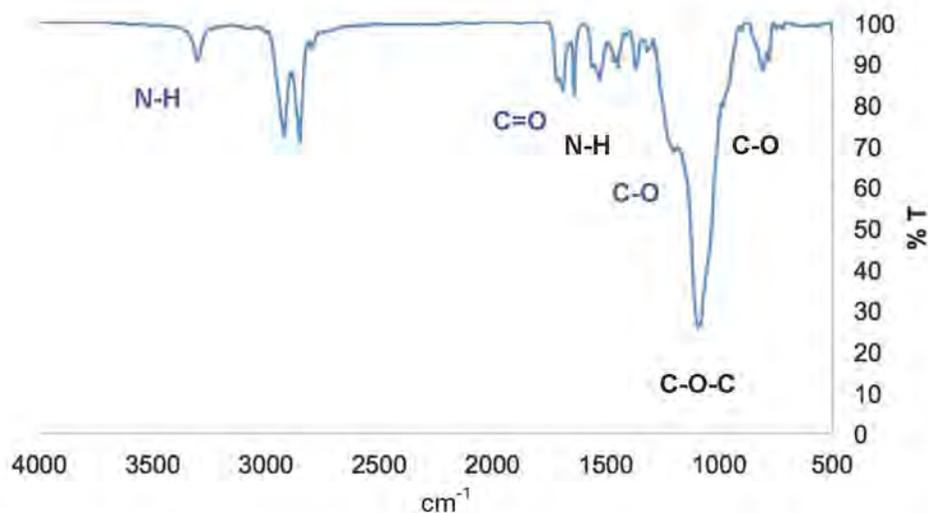


Figura 52. Espectro IR (FTIR) de una muestra comercial de PU rígido

Tabla 40. Asignaciones en IR (FTIR) de PU rígido.

IR (cm ⁻¹)	Asignación	Estructura
3310	ν N-H	Uretano
1720,1694	ν C=O	Uretano
1640	N-H bend	Amina terminal
1210	ν C-O	Uretano
1100	ν C-O-C	PO
1002	ν C-O	PO

*Asignaciones de acuerdo a las referencias 78-80.

Los resultados obtenidos por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) mostraron que se obtiene una mezcla de Productos de Transesterificación con pesos moleculares entre $(4-23) \times 10^3$ g/mol, y el polioli (PO), con pesos moleculares entre $(3-11) \times 10^2$ g/mol, esperados para polioles rígidos y la estructura final de Di-isocianato (DI) con peso molecular inferior a 300 g/mol.

Tabla 41. Resumen de resultados obtenidos por GPC para PU rígido.

Material recuperado	PU rígido	
	M _n (g/mol)	I _p
Productos de Transesterificación (PT)	$(4-23) \times 10^3$	1.0 - 1.8
Polioli (PO)	$(3 - 15) \times 10^2$	1.0 - 2.3

*M_n: peso molecular promedio numérico = $M_n = \frac{\sum n_i \cdot PM_i}{n_i}$

**M_p: peso molecular promedio en peso = $M_p = \frac{\sum n_i \cdot PM_i^2}{n_i \cdot PM_i}$

***I_p: índice de polidispersidad = $\frac{M_p}{M_n}$

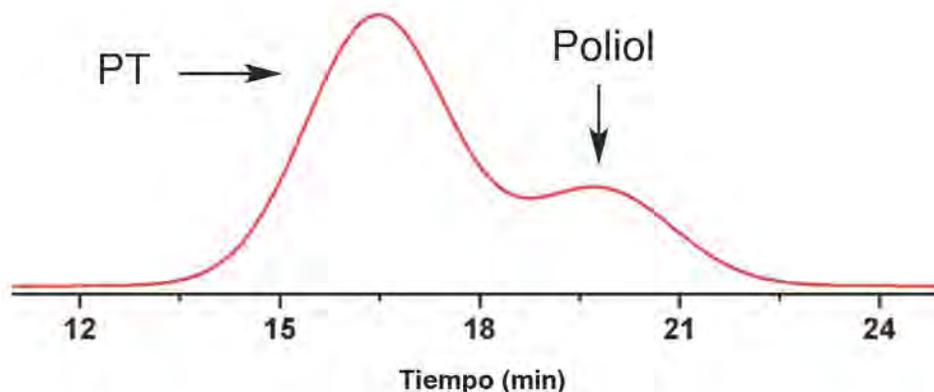


Figura 53. Cromatograma general de GPC de los productos principales de la glicólisis de PU rígido utilizando sales metálicas como catalizadores.

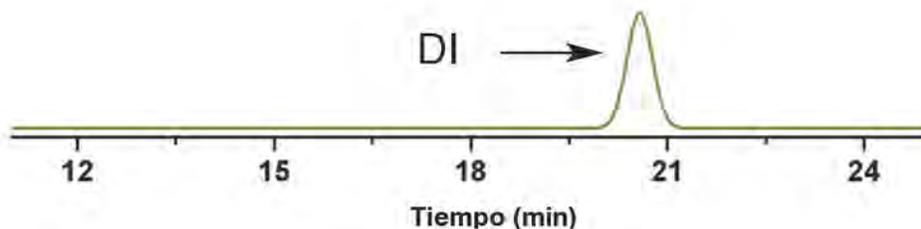


Figura 54. Cromatograma de GPC del Di-Isocianato recuperado del producto obtenido por glicólisis de PU rígido utilizando sales metálicas como catalizadores.

En el material recuperado con gran porcentaje de productos de transesterificación (PT) con altos pesos moleculares ($M_n > 10,000$ g/mol), el espectro de IR (FTIR) muestra la incorporación parcial de etilenglicol en posiciones terminales a los oligómeros obtenidos por una banda ancha entre $3,300 - 3400$ cm^{-1} (Figura 55b), mientras que en un material rico en polioliol, se observa la disminución prácticamente total de la señal de uretano a 1720 cm^{-1} (Figura 55c).

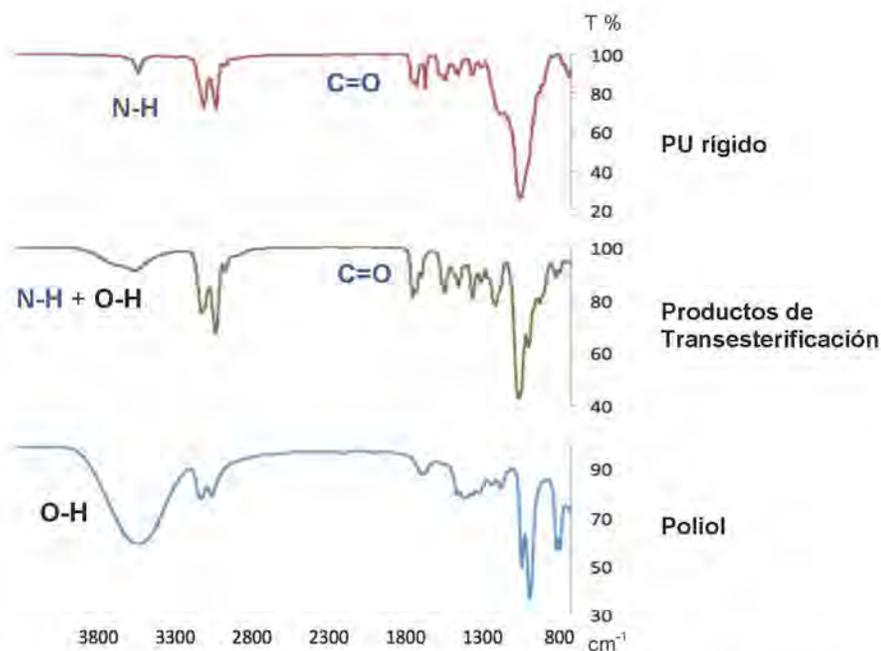
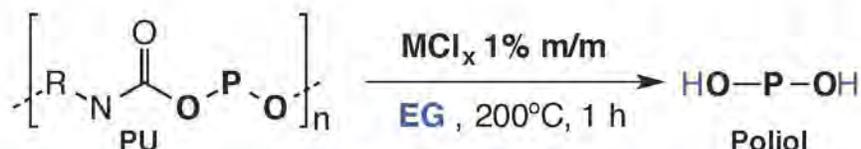


Figura 55. Comparación entre los espectros IR (FTIR) entre la muestra de PU rígido y los productos de glicólisis mayoritarios.

5.2.2.1. Uso de Sales metálicas

Se utilizaron diferentes sales metálicas como catalizadores para las reacciones de transesterificación de poliuretano rígido con etilenglicol. Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz Schlenk a 200°C y 3 h de reacción, en atmósfera inerte. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 42. Resultados obtenidos con sales metálicas en la degradación de PU rígido.



Entrada	Sal Metálica	M _n (g/mol)	I _p	Composición (%)
1	FeCl ₃	13685	1.41	56
		1113	2.299	44
2	Zn(OAc) ₂	25217	1.777	98
		480	1.27	2
3	CoCl ₂	8753	1.732	99
		474	1.082	1
4	NiCl ₂	19031	1.927	99
		275	1.084	1
5	ZnCl ₂	7984	1.726	77
		582	1.808	23

^aRelación PU/EG igual a 0.3g/2 mL. ^bMasa inicial de PU aproximadamente 0.3 g. ^cComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC.

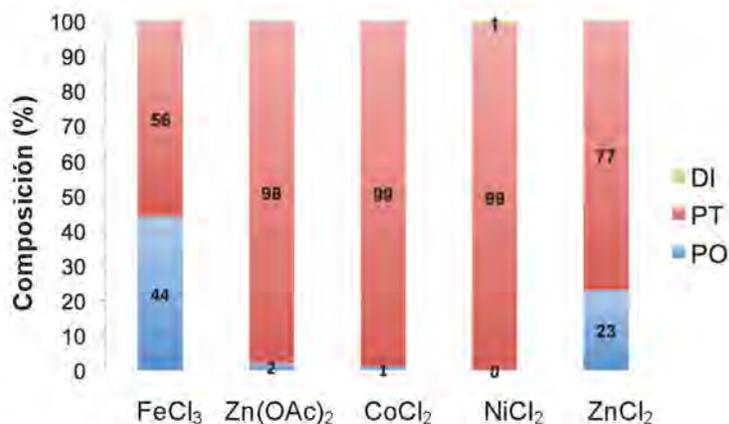


Figura 56. Composición de los productos obtenidos de la glicólisis de PU rígido con sales metálicas a 200°C y 1 h de reacción

Los únicos casos donde se recuperó Polioli fueron con el uso de FeCl_3 , con un 44% (entrada 1), con CoCl_2 un 1% (entrada 3) y con ZnCl_2 un 23% (entrada 5). Comparando los resultados entre los 3 cloruros anteriores, el orden de reactividad se relaciona con la densidad de carga y la dureza del catión de acuerdo al siguiente orden: Fe^{3+} duro ($232 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$)^[84] > Zn^{2+} intermedio ($112 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$)^[84] > Co^{2+} intermedio ($108 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$)^[84]. Por tanto, la degradación de PU rígido con cloruros metálicos se favoreció a mayor dureza y densidad de carga.

La dependencia con la dureza y carga es evidente al comparar los resultados obtenidos FeCl_3 y FeCl_2 a 200°C y 1 h de reacción (Tabla 43, Figura 57). El porcentaje de polioli recuperado aumentó de FeCl_2 con 17% (entrada 1) a FeCl_3 con 44% (entrada 2, Tabla 43). Mientras que el Fe^{3+} es un catión duro con mayor densidad de carga, el Fe^{2+} es un ácido intermedio con menor carga.

Tabla 43. Resultados obtenidos con FeCl_x en la degradación de PU rígido.

E	Sal	M_n (g/mol)	I_p	Composición (%)
1 ^d	FeCl_2	13113	1.314	83
		1543	1.016	5
		500	1.176	12
2	FeCl_3	13685	1.41	56
		1113	2.299	44

^aRelación PU/EG igual a 0.2g/2 mL. ^bMasa inicial de PU aproximadamente 0.2 g. ^cComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC. ^dEl porcentaje de PO es la suma de ambos productos con $M_n < 2000$ g/mol.

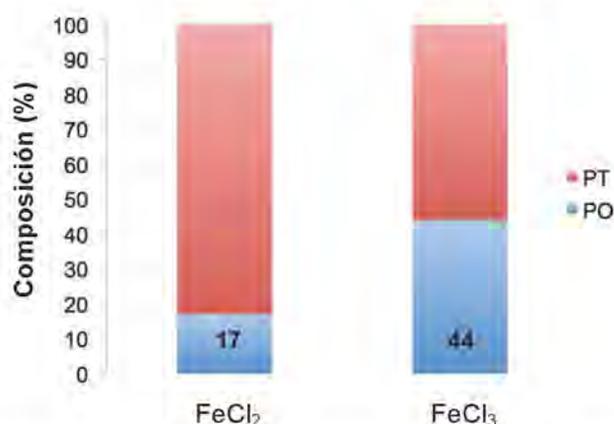
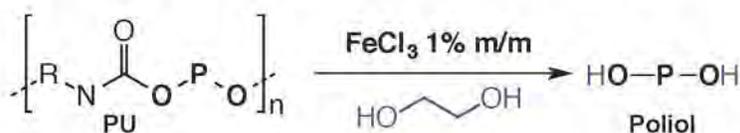


Figura 57. Composición de los productos obtenidos de la glicólisis de PU rígido con cloruros de hierro a 200°C y 1 h de reacción.

5.2.2.2. Optimización de las condiciones de reacción con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Se evaluó la actividad del FeCl_3 en un intervalo de temperatura entre 160-200°C a 1 h. Los resultados se muestran en la Tabla 44 y Figura 58.

Tabla 44. Optimización de la glicólisis de PU rígido con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



E	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	M_n (g/mol)	I_p	Contenido de Polioli (%)
1	1	160	22426	1.857	98
			440	1.221	2
2	1	180	4269	2.133	73
			361	1.509	27
3	1	200	13685	1.410	56
			1113	2.299	44
4	5	200	4996	2.46	95
			237	1.069	5

^aRelación PU/EG igual a 0.3g/2 mL. ^bMasa inicial de PU aproximadamente 0.3 g.

^cComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC.

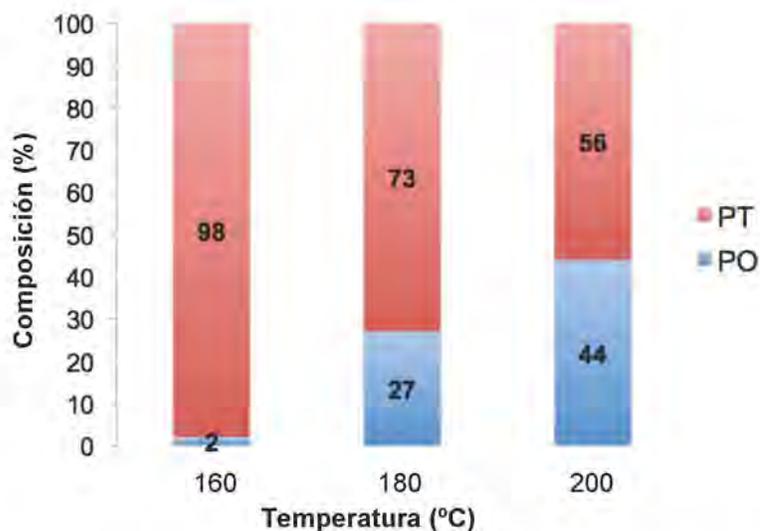


Figura 58. Composición de los productos obtenidos de la glicólisis de PU rígido con FeCl_3 entre 160-200°C a 1 h.

Se observó que conforme aumentó la temperatura en el intervalo de 160-200°C, el contenido de Polioliol incrementó de 2% (entrada 1) hasta 44% (entrada 3), indicando que la glicólisis se favorece a mayor temperatura (Figura 58).

Contrario a lo esperado, al aumentar el tiempo de calentamiento a 200°C (entradas 3 y 4), no se recuperó Polioliol a 5 horas de reacción. En cambio se obtiene un 95% de un producto de transesterificación con peso molecular promedio numérico M_n igual a 4996 g/mol, un valor intermedio entre los pesos moleculares del PT ($M_n = 13685$ g/mol) y el PO recuperado ($M_n = 1113$ g/mol) a 1 hora de reacción (entrada 4). Por tanto, a 5 h de calentamiento los productos de transesterificación pudieron haberse degradado hasta el polioliol, no obstante, tiempos de exposición largos en calentamiento con un ácido de Lewis pudiera favorecer en menor medida el equilibrio inverso hacia la formación de PT de menor tamaño.

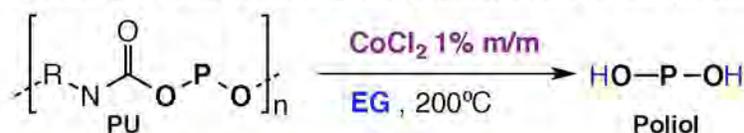
Entre los experimentos realizados, el mejor resultado se obtuvo a 200°C y 1 h de reacción, generando un producto con 42% de contenido de Polioliol recuperado.

5.2.2.3. Influencia del tiempo de reacción en la degradación de PU

Para estudiar la dependencia del peso molecular del producto con el avance de reacción, se llevaron a cabo experimentos a 200°C y entre 1-10 h con un precursor catalítico menos activo, el CoCl_2 anhidro, para observar con mayor facilidad los cambios en el producto de transesterificación. Los resultados se muestran en la Tabla 45.

En el intervalo estudiado de 1-10 h, el peso molecular de los productos de transesterificación disminuyó con el avance del tiempo, al disminuir de 8753 g/mol (entrada 1) hasta 4,700 g/mol (entrada 4). Lo anterior muestra que el peso molecular del PT es un buen parámetro para medir el avance de reacción.

Tabla 45. Dependencia del peso molecular del producto con el tiempo utilizando CoCl_2 .



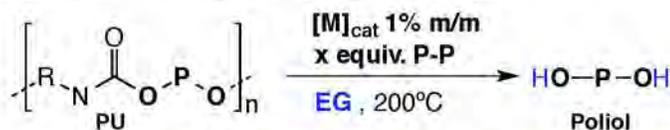
E	Tiempo (h)	M_n (g/mol)	I_p	Contenido de Polioliol (%)
1	1	8753	1.732	99
		474	1.082	1
2	3	7099	2.235	96
		261	1.042	4
3	5	5608	2.464	93
		237	1.069	7
4	10	4700	2.03	92
		237	1.071	8

Relación PU/EG igual a 0.3g/2mL. ^bMasa inicial de PU aproximadamente 0.3g. ^cComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC.

5.2.2.4. Estudios adicionales de reactividad

Por último se probó el uso de diversos precursores catalíticos eficientes en la degradación de PET para evaluar su actividad en un proceso de glicólisis similar, como es el caso de los poliuretanos. Los resultados se muestran en la Tabla 46.

Tabla 46. Estudios adicionales de reactividad a 200°C .



E	Sistema	Tiempo (h)	M_n (g/mol)	I_p	Contenido de Polioliol (%)
1	[Ni(COD) ₂ 1:2 dppe	3	10674	2.672	95
			245	1.094	5
2	CoCl ₂ 1:1 dcype	3	10693	2.298	97
			242	1.061	3
3	CoCl ₂ 1:1 dcype	5	7840	2.943	96
			232	1.074	4

^aRelación PU/EG igual a 0.3g/2mL. ^bMasa inicial de PU aproximadamente 0.3 g. ^cComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC.

Al comparar las entradas 2 y 3 de la Tabla 45 y la Tabla 46 , los sistemas de CoCl_2 con 1,2-Bis(diciclohexilfosfino)etano fueron menos activos frente a la glicólisis que la sal metálica sin ligantes auxiliares. Por ejemplo, al comparar los pesos moleculares del producto a 200°C y 3 horas de reacción, con el sistema CoCl_2 1:1 dcype (entrada 2, Tabla 46) se obtiene 97% de un PT de peso molecular numérico igual a 10,692 g/mol, mientras que en ausencia de ligantes (entrada 2, Tabla 45) se recupera 96% de un producto de transesterificación de peso molecular numérico mayor, igual a 7,099 g/mol, lo que indica un mayor grado de degradación en ausencia de ligante auxiliar.

La reactividad de los sistemas adicionales estudiados a 3 horas de reacción fue muy similar entre ellas (entradas 1 y 2). Además, en ningún caso logró recuperarse polioli, únicamente oligómeros, mostrando que dichos sistemas son menos efectivos. No obstante, son promotores respecto al uso de sales metálicas en la glicólisis de PU; un estudio más amplio podría encontrar mejores condiciones de degradabilidad. El uso de $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, al igual que en el caso de PET, es un tipo de reactividad no explorada hasta el momento, y el hecho de que fuera activo frente a la glicólisis tanto de PET, como de PU rígido, resulta atractivo para futuros trabajos en el área.

5.2.3. Propuesta mecanística para la degradación de Poliuretanos

La degradación por glicólisis de Poliuretanos, al ser una sucesión de equilibrios de transesterificación, sigue un esquema muy similar a la degradación de PET estudiada previamente. Se identificaron los oligómeros intermediarios o productos de transesterificación por GPC, cuyo peso molecular disminuye con el avance de la reacción hasta la recuperación de los Polioles.



Figura 59. Esquema general de la degradación de PU

La degradación de PU flexible fue relativamente mas sencilla que el rígido por razones estructurales. No obstante, se observó una tendencia en la reactividad del sistema con el carácter duro del catión metálico y la densidad de carga, indicando que la activación del grupo carbonilo es importante para las reacciones de transesterificación, donde el catión metálico funge como ácido de Lewis.

El uso de tiempos muy prolongados de reacción con la sal metálica más activa, mostraron un retroceso en la degradación, indicando que el proceso puede ser reversible con exposiciones prologandas. En conclusión, se propone el siguiente mecanismo general de la degradación de poliuretanos por equilibrios de transesterificación con etilenglicol, como se muestra en la Figura 60.

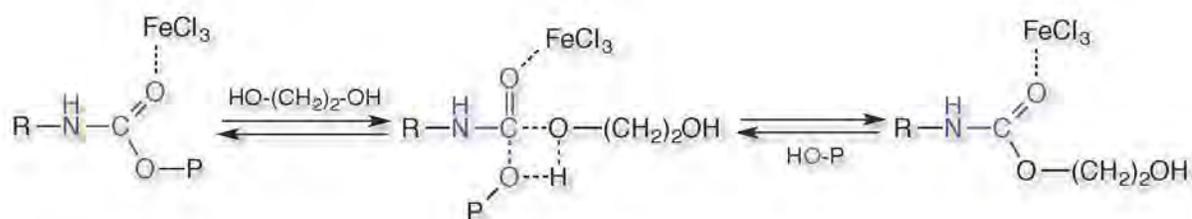


Figura 60. Propuesta mecanística para la degradación de Poliuretanos con sales metálicas

Los resultados obtenidos son interesantes debido a que se amplió el uso de sales metálicas para la glicólisis de PU flexible, particularmente el caso del FeCl_3 no empleado previamente para éste propósito. Además, pocos estudios emplean PU rígido al tratarse de un sistema más complicado en términos de degradabilidad, y con FeCl_3 se tuvieron resultados prometedores.

6. CONCLUSIONES

- Las sales metálicas con mayor actividad en la degradación de PET, además de las sales de zinc, fueron los cloruros de níquel y cobalto, los cuales no habían sido explorados en reportes previos. En el reciclado químico de PET es posible recuperar la mezcla EG/sal metálica para reincorporarla en el proceso de glicólisis. Experimentos con cloruro de cobalto corroboraron que el proceso de degradación ocurre vía homogénea con equilibrios de transesterificación rápidos, cuya rapidez es menor a medida que disminuye el tamaño de cadena, con un tiempo de inducción inicial debido a la formación de la interacción con el grupo ester del PET soluble.
- El $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presentó una actividad similar a sus homólogos reportados en la literatura, como líquidos iónicos de cobalto, catalizadores heterogéneos e incluso comparado con otras sales metálicas, representando otra alternativa de bajo costo para el reciclado químico de PET.
- La adición de Trietilborano (ácido de Lewis) mejoró el rendimiento de BHET y la rapidez de reacción en la degradación de PET con sales metálicas, logrando un 84% de rendimiento del monómero a 200°C y 3 h.
- De acuerdo a la naturaleza de los ligantes auxiliares de tipo fosfina/fosfito, su adición a sistemas que involucren sales metálicas, o $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, podría favorecer o inhibir su actividad en la glicólisis de PET. La adición de ligantes monodentados inhiben la actividad, mientras que ligantes bidentados forman especies estables en el glicol a las condiciones de reacción que, de acuerdo a sus propiedades electrónicas, modulan la actividad del precursor catalítico. En el caso del cloruro de cobalto, la actividad mejoró con ligantes bidentados de carácter aceptor π débil, sin embargo, a pesar de una mayor

rapidez en la glicólisis de PET, la inhibición de la especie activa con el monómero no permitió una mayor recuperación de producto. En el caso del $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ la actividad mejoró con ligantes bidentados de carácter aceptor π intermedio.

- El precursor de $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ con y en ausencia de ligantes resultaron ser sistemas activos para la degradación de PET por glicólisis, siendo la primera ocasión que se prueba la reactividad de compuestos bajo valentes de níquel. Estos resultados son de interés porque representan un antecedente importante para su potencial aplicación en el desarrollo de sistemas heterogéneos de níquel bajo valente en la degradación de PET y/o Poliuretanos, y así proporcionar reciclabilidad del catalizador al proceso.
- La degradación de Poliuretanos mediada por sales metálicas permite la recuperación de oligómeros de peso molecular elevado con potencial aplicación para la obtención de resinas de poliéster; el poliol y el diisocianato, que pueden reutilizarse para la fabricación de PUs. El proceso de glicólisis se favorece con la dureza y densidad de carga del catión metálico. Tanto para el PU rígido y flexible, el cloruro de hierro (III) anhidro y hexahidratado, respectivamente, fue la sal metálica más activa en la glicólisis. En el caso del PU flexible se logró la recuperación casi total de poliol con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 200°C y 1 h de reacción, mientras que para el PU rígido, bajo las mismas condiciones de glicólisis, se recuperó un 44% de poliol.

7. SECCIÓN EXPERIMENTAL

7.1. Consideraciones generales

A menos que se indique lo contrario, todas las manipulaciones se realizaron bajo una atmósfera de argón dentro de una caja de guantes MBraun, con condiciones de H₂O y O₂ menores a 1 ppm. Se usaron técnicas convencionales de manejo de matraz Schlenk en una línea doble de vacío/gas para la evaporación de disolventes y secado de productos. Todos los líquidos fueron adquiridos comercialmente con una pureza grado analítico y se desgasificaron con argón, almacenándose bajo tamices moleculares durante al menos 24 horas antes de su uso. El [Ni(COD)₂] fue comprado en Aldrich y purificado en una columna de celita 545, utilizando THF o hexano como eluyente. Los disolventes se secaron usando técnicas estándar y se almacenaron en la caja de guantes. Las sales anhidras se obtuvieron calentando a 140°C y secando durante al menos 6 horas en una línea doble de vacío/gas a presiones menores de 0.005 mmHg y se almacenaron dentro de una caja de guantes. Los espectros de RMN se obtuvieron a temperatura ambiente en un equipo Varian Unity Spectrometer de 300 MHz. Los espectros de IR (FTIR) se adquirieron en un equipo Spectrum Two FT-IR Spectrometer Bruker. La caracterización de los compuestos oligoméricos y polímeros se realizó por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

7.2. Tratamiento y preparación de PET y PU.

El PET proviene de botellas de plástico incoloras postconsumo. El PET se cortó manualmente hasta obtener trozos de un tamaño aproximado de 1x1 mm². Posteriormente los trozos obtenidos se lavaron con disolventes orgánicos y secaron en una estufa a 100°C durante 2 horas. El PET utilizado fue proveniente de una sola fuente de botellas de plástico de 1 L de la marca CIEL.

El PU flexible proviene de productos comerciales de espuma flexible, el cual se cortó manualmente hasta tener pequeños trozos de tamaño aproximado de 0.5 cm x 0.5 cm x 0.5 cm. De igual manera, los trozos se lavaron con disolventes orgánicos y secaron durante al menos 24 horas. El Poliuretano rígido se adquirió de Sigma Aldrich bajo el nombre de *Polyurethane SelectophoreTM*.

7.3. Procedimiento para la degradación de PET.

7.3.1. Glicólisis con sales metálicas en reactor Tipo Parr.

Se introdujo dentro de un reactor tipo Parr 4843 de 25 mL, una cantidad de 1 g de trozos de PET (5.2 mmol de unidades de PET), aproximadamente 10 mg de sal metálica (sin considerar las moléculas de agua de hidratación), y 10 mL de etilenglicol. Se programó una rampa, en la cual alcance la temperatura de reacción a una velocidad de 10°C/min y se mantenga durante el tiempo de reacción deseado, con agitación vigorosa y constante. Concluida la reacción, el reactor se abrió en una campana de extracción bien ventilada.

7.3.2. Glicólisis con sales metálicas en matraz Schlenk.

Se introdujo dentro de un matraz Schlenk de 50 mL, una cantidad de 0.5 g de trozos de PET (2.6 mmol de unidades de PET), aproximadamente 5 mg de sal metálica (sin considerar las moléculas de agua de hidratación), y 5 mL de etilenglicol. El matraz de reacción se introdujo en un baño de aceite a la temperatura de reacción deseada, con agitación vigorosa.

7.3.3. Glicólisis con sales metálicas y trietilborano.

Se introdujo dentro de un matraz Schlenk bola de 50 mL, una cantidad de 0.5 g de trozos de PET (2.6 mmol de unidades de PET), aproximadamente 5 mg de cloruro de cobalto anhidro, 5 mg de trietilborano líquido y 5 mL de etilenglicol. El matraz de reacción se purga en una línea doble de vacío/gas y se le adapta un sistema de reflujo con circulación constante de argón. El matraz se introdujo dentro de una

canastilla con arena y fibra de vidrio, conectada a un reóstato, para alcanzar la temperatura de reacción deseada. Concluida la reacción, bajo flujo constante de argón, se desmonta el sistema de reflujo y se añade rápidamente agua destilada.

En los casos 7.3.1. al 7.3.3, a la mezcla de reacción se le añadió un exceso de agua destilada y se filtró en caliente y a vacío para separar el PET y pequeñas fracciones insolubles de dímero y oligómeros. El filtrado se concentró en una línea de vacío y se dejó enfriar a una temperatura entre 0 y 20°C durante al menos 12 horas. El producto BHET, cristalizado en forma de agujas blancas, se filtró y secó a vacío durante al menos 5 horas. El BHET remanente sin cristalizar se pudo recuperar mediante una extracción líquido-líquido con 2 partes de cloroformo o diclorometano.

7.3.4. Glicólisis con sales metálicas y ligantes auxiliares.

Se introdujo dentro de un matraz Schlenk de 50 mL, una cantidad de 0.2 g de trozos de PET (1.0 mmol de unidades de PET), aproximadamente 2 mg de sal metálica anhidra, 2 mL de etilenglicol y la cantidad equivalente de ligante auxiliar disuelto en 0.5 mL de THF. En caso de utilizar el $[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$, se añadieron aproximadamente 8 mg del complejo disuelto en 0.5 mL de THF. El matraz de reacción se introdujo en un baño de aceite a la temperatura de reacción deseada, con agitación vigorosa. Concluida la reacción, se le añadió un exceso de agua destilada a la mezcla de reacción y se filtró en caliente y a vacío para separar el PET, los residuos de fosfina y pequeñas fracciones insolubles de dímero y oligómeros. El filtrado se concentró en una línea de vacío y dejó enfriar a una temperatura entre 0 y 20°C durante al menos 12 horas. El producto BHET, cristalizado en forma de agujas blancas, se filtró, se lavó con hexano y cloroformo frío y secó a vacío durante al menos 5 horas.

7.4. Procedimiento para la degradación de PET con $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$.

En una caja de guantes MBraun, se introdujo dentro de un matraz Schlenk de 50 mL, una cantidad de 0.5 g de PET (2.6 mmol de unidades de PET), aproximadamente 5 mg de precursor $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ disueltos en 0.5 mL de THF seco, y 5 mL de etilenglicol. En caso de utilizar ligantes auxiliares, se añadió la cantidad equivalente indicada respecto al $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, disolviendo la fosfina o fosfito en la mínima cantidad de THF y añadiendo el ligante disuelto al precursor, respetando este orden de adición en cada caso. El matraz de reacción se introdujo en un baño de aceite a la temperatura de reacción deseada, con agitación vigorosa. Concluida la reacción, se le añadió un exceso de agua destilada a la mezcla de reacción y se filtró en caliente y a vacío para separar el PET, los residuos de fosfina y pequeñas fracciones insolubles de dímero y oligómeros. El filtrado se concentró en una línea de vacío y dejó enfriar a una temperatura entre 0 y 20°C durante al menos 12 horas. El producto BHET, cristalizado en forma de agujas blancas, se filtró y secó a vacío durante al menos 5 horas.

7.5. Procedimiento para la degradación de PU flexible con sales metálicas.

Se introdujo dentro de un reactor tipo Parr 4843 de 25 mL, una cantidad de 0.5 g de poliuretano flexible, la cantidad de sal metálica equivalente al 1% en masa (sin considerar las moléculas de agua de hidratación) y 10 mL de Etilenglicol. Se programó una rampa en la cual alcance la temperatura de reacción a una velocidad de 10°C/min y se mantenga durante el tiempo de reacción deseado, con agitación vigorosa y constante. Concluido el tiempo de reacción, el reactor se abrió en una campana bien ventilada para despresurizar. Se le añadió una parte en volumen de agua destilada al crudo de reacción, se transfirió a 4 tubos de ensaye y se centrifugó por 4 horas. El producto se recuperó de la fase líquida por medio de extracciones líquido-líquido con dos partes de CH_2Cl_2 o CHCl_3 . El disolvente se evaporó dentro de un matraz Schlenk en una línea doble de vacío/gas y se secó el producto, correspondiente al polioliol recuperado, por al menos 4 horas.

7.6. Procedimiento para la degradación de PU rígido con sales metálicas.

En una caja de guantes MBraun, se introdujo dentro de un matraz Schlenk de 50 mL una cantidad de 0.3 g de poliuretano comercial Selectophore™, aproximadamente 3 mg de sal metálica anhidra y 2 mL de etilenglicol. . El matraz de reacción se introdujo en un baño de aceite a la temperatura de reacción deseada, con agitación vigorosa y constante. Concluido el tiempo de reacción, se le añadió una parte en volumen de agua destilada al crudo de reacción, se transfirió a 4 tubos de ensaye y se centrifugó por 4 horas. Después de la centrifugación, se obtienen 3 fases, donde la fase líquida superior corresponde a una pequeña película formada de polioli; la fase líquida inferior es el etilenglicol con PU parcialmente degradado y la fase sólida inferior son aditivos presentes en el PU comercial, además de PU sin degradar. El producto se recuperó de la fase líquida obtenida por medio de extracciones líquido-líquido con dos partes de CH₂Cl₂ o CHCl₃. El disolvente se evaporó dentro de un matraz Schlenk en una línea doble de vacío/gas y se secó el producto, correspondiente al polioli recuperado, por al menos 4 horas.

7.7. Síntesis de los complejos [Co(dcyph)Cl₂] y [Co(PPh₃)₂Cl₂].

Los precursores fueron sintetizados de acuerdo a la metodología descrita por *Schober et al*^[92] y adaptada a los ligantes empleados. Para la síntesis del complejo [Co(dcyph)Cl₂], en una caja de guantes MBraun, se introdujo dentro un matraz Schlenk aproximadamente 21 mg de CoCl₂ anhidro (0.16 mmol) y 70 mg de fosfina dcype [bis 1,2(diciclohexilfosfino)etano] (0.17 mmol) disuelta en 5 mL de THF. Se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 20 h. Posteriormente, se evaporó el disolvente en una línea doble de vacío/gas. El sólido remanente se filtró en una línea de vacío y se lavó con 10 mL de hexanos. Finalmente, el sólido se secó en una línea doble de vacío/gas durante 4 horas. Se obtuvo un sólido de color azul turquesa, correspondiente al [Co(dcyph)Cl₂]. Se siguió el procedimiento para la síntesis de [Co(PPh₃)₂Cl₂], utilizando la cantidad equivalente de trifenilfosfina respecto al cloruro de cobalto anhidro.

7.8. Síntesis del complejo [(COD)Ni(dppe)].

En una caja de guantes MBraun, se disolvieron aproximadamente 30 mg de $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (0.109 mmol) en THF (3 mL), formando una disolución amarilla, y se añadió a 44 mg de dppe [Bis 1,2-(difenilfosfino)etano] (0.109 mmol). Después de una completa solubilización de los reactivos, la disolución se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente. El disolvente fue evaporado en una línea doble de vacío/gas y el producto se secó durante 6 horas para obtener un sólido amarillo.

7.9. Procedimiento para la preparación de muestras para GPC.

Se prepara una disolución del producto con una concentración de 3-5 mg/mL en THF grado HPLC. La disolución se hace pasar por un filtro poroso y se deposita sobre viales certificados para HPLC. El análisis se realiza en un equipo Waters 2695 ALLIANCE Separación Module, el cual cuenta con un detector de índice de refracción integrado modelo Waters 2414, des-gasificador en línea, horno para columnas y un banco de dos columnas Waters HPLC: Styragel HR 4E con rango M_w de 50 a 1×10^5 y Styragel HR 5E con M_w de 2×10^3 a 4×10^6 . Tetrahidrofurano (THF) es usado como eluyente a una velocidad de flujo de 1.0 mL/min y una temperatura de 35°C. Se realiza una curva de calibración de 18 estándares de poliestireno, con rango de Masa Molecular Pico promedio (M_p) de 3.7×10^2 a 4.3×10^6 . El análisis por GPC se llevó a cabo en el Laboratorio de Cromatografía del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México, a cargo del M. en C. Salvador López Morales.

7.10. Procedimiento para la prueba de homogeneidad: gota de Hg.

Manteniendo el procedimiento mencionado en las Secciones 7.2-7.3 después de la adición de los reactivos correspondientes, se añade 1 gota de Hg elemental.

8. ANEXOS

8.1. Caracterización de PET proveniente de botellas de plástico

La caracterización de PET postconsumo se realizó por Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés). La Tabla 47 resume las bandas vibracionales más importantes en el espectro FTIR (Figura 61) del PET utilizado como materia prima.

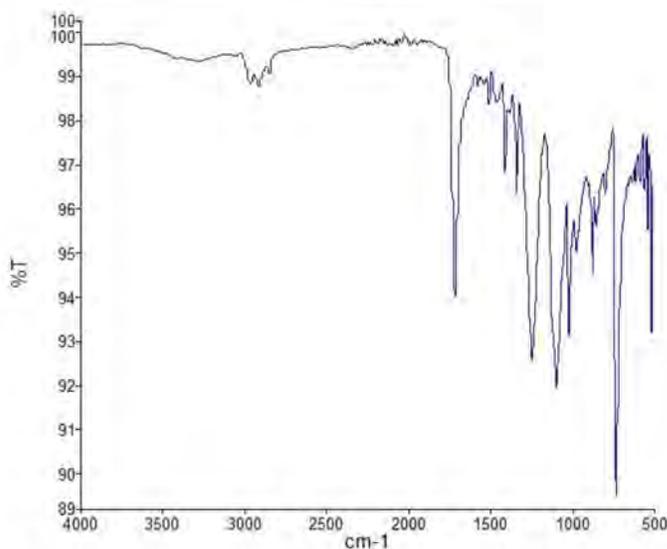


Figura 61. Espectro FTIR de PET proveniente de botellas postconsumo

Tabla 47. Resumen de la asignación de bandas en el espectro FTIR de PET^[82]

Banda de absorción (cm ⁻¹)	Banda
3340	O - H
2969, 2925, 2856	ν_s C - H
1715	ν C = O
1465, 1411, 1341	Segmento EG ν C - O, C - H
1250, 1100	Grupo Tereftalato ν_{as} C - C - O, ν_{as} O - C - C
1019	δ_s C - H
873	Ar C - H
724	Ar C - H

8.2. Caracterización de BHET: Sales metálicas.

El Bis(2-hidroxiethyl) tereftalato (BHET), producto de la glicólisis de PET con sales metálicas, fue caracterizado mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN-¹H), Resonancia Magnética Nuclear de Carbono, desacoplado a protón (RMN-¹³C[¹H]), Difracción de Rayos X de Monocristal, Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y punto de fusión. Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 48. Parámetros de celda obtenidos por Difracción de Rayos X de Monocristal

Parámetros de celda obtenidos		Parámetros de celda reportados	
Tipo de celda	Monoclínica	Tipo de celda	Monoclínica
a	25.56(3)	a	25.72(2)
b	5.424(7)	b	5.47(1)
c	8.444(17)	c	8.58(2)

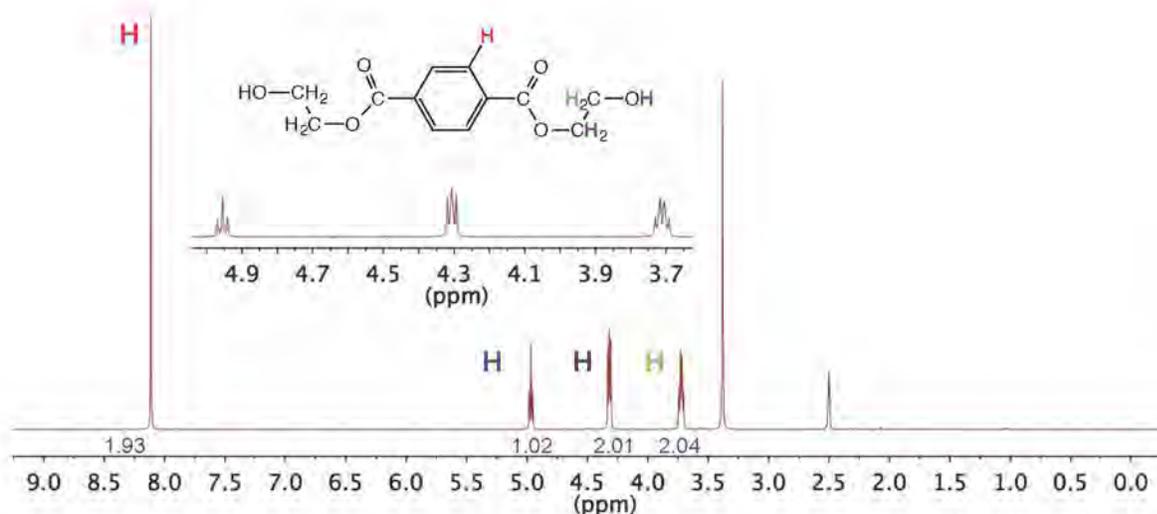


Figura 62. Espectro RMN-¹H en DMSO-*d*₆ de Bis(2-hidroxiethyl) tereftalato.

RMN-¹H (DMSO-*d*₆) / ppm: δ 8.11 (Ar H), δ 4.97 (t, OH, $J = 6$ Hz), δ 4.32 (t, O-CH₂), 3.73 (c, CH₂).

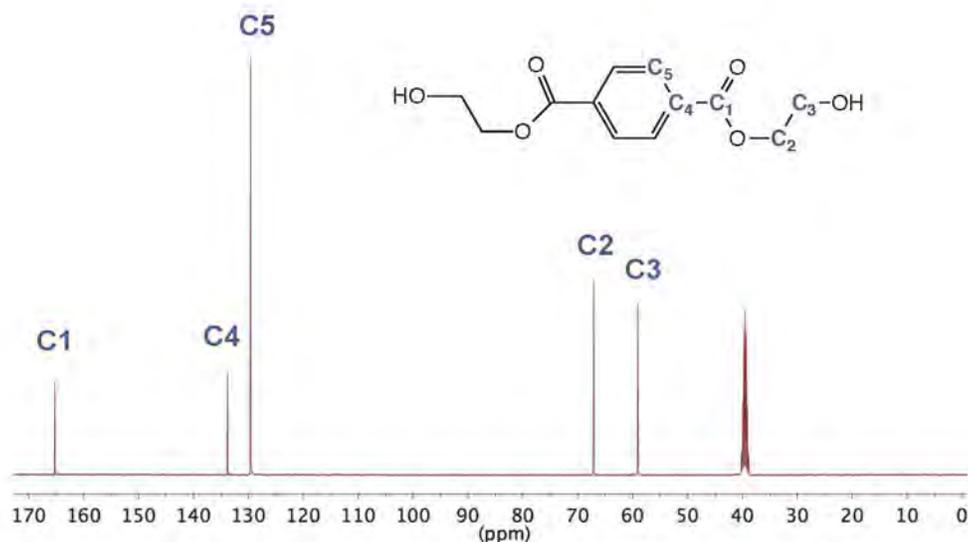


Figura 63. Espectro RMN-¹³C {¹H} en DMSO-*d*₆ de Bis(2-hidroxietil) tereftalato.

RMN-¹³C{¹H} (DMSO-*d*₆) / ppm: δ 165.25 (-C₁OO-), δ 133.80 (C₄), δ 129.59 (C₅), 67.11 (C₂), 59.06 (C₃).

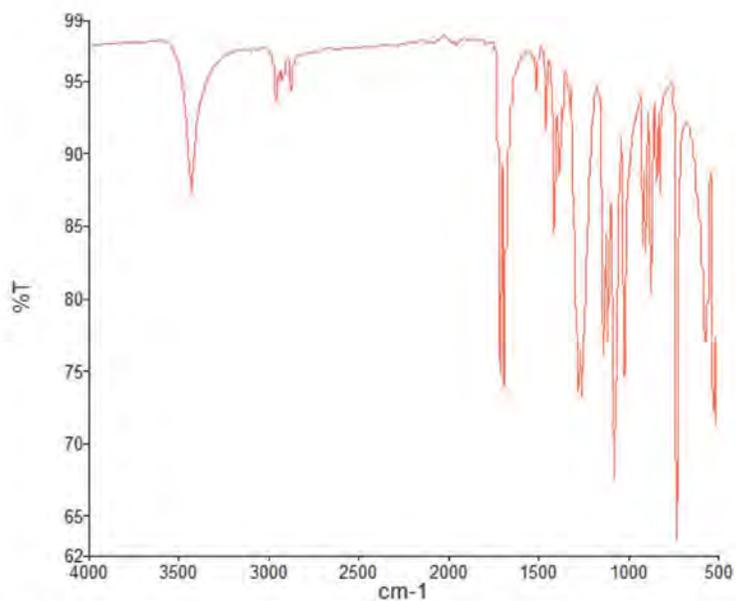


Figura 64. Espectro FTIR de Bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET)

IR (FTIR) / cm^{-1} : 3348 (ν O-H), 2968 2884 (ν_s C - H) 1714 1688 (ν C=O), 1507 (Ar C-C), 1458 1411 1381 (Segmento EG, ν C - O , C - H), 1278 1252 1134 (Tereftalato ν_{as} C - C - O , ν_{as} O - C - C), 1072 (CH₂), 1017 (δ_s C - H), 875 724 (Ar C-H).

8.3. Comparación de espectros de IR(FTIR) entre PET y BHET

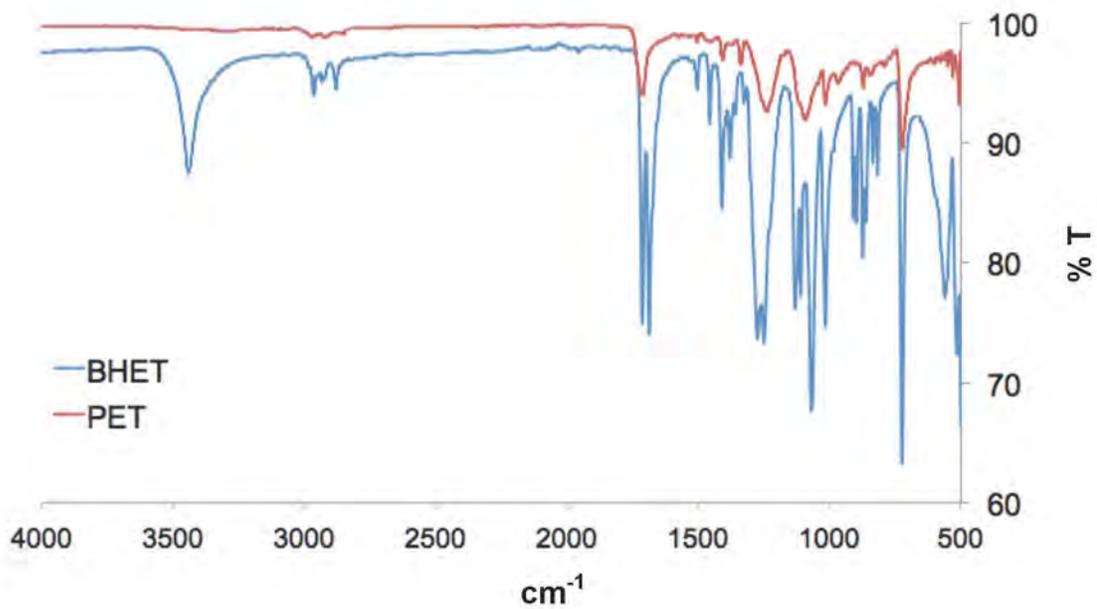


Figura 65. Comparación entre los espectros de IR (FTIR) del producto BHET y la materia prima PET

8.4. Caracterización del dímero de BHET

El dímero de BHET, producto de la glicólisis de PET con sales metálicas, fue detectado en trazas durante la separación de PET, mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN-¹H). La caracterización se muestra a continuación:

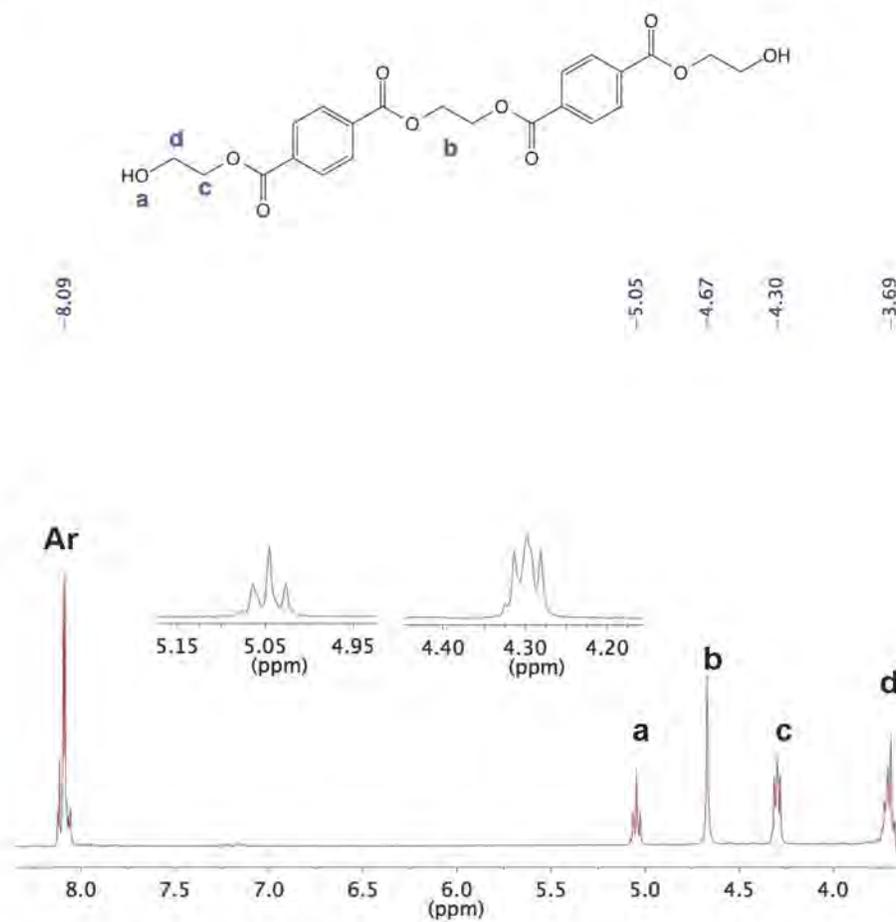


Figura 66. Espectro RMN-¹H en DMSO-d₆ del dímero de BHET

RMN-¹H (DMSO-d₆) / ppm: δ 8.109 (Ar H), δ 5.05 (t, OH, $J = 6$ Hz), δ 4.67 (s, CH₂), 4.30 (t, O-CH₂), 3.69 (t, HO-CH₂)

8.5. Caracterización de [Co(dcybe)Cl₂] y [Co(PPh₃)₂Cl₂]

La síntesis del complejo [Co(dcybe)Cl₂] se detalla en la sección 7.7. El esquema de reacción para la preparación del complejo y la caracterización por IR (FTIR) se muestran a continuación:

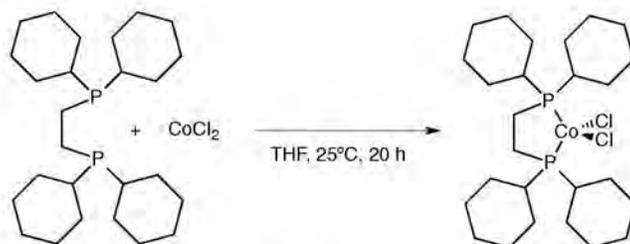


Figura 67. Preparación del complejo [Co(dcybe)Cl₂]

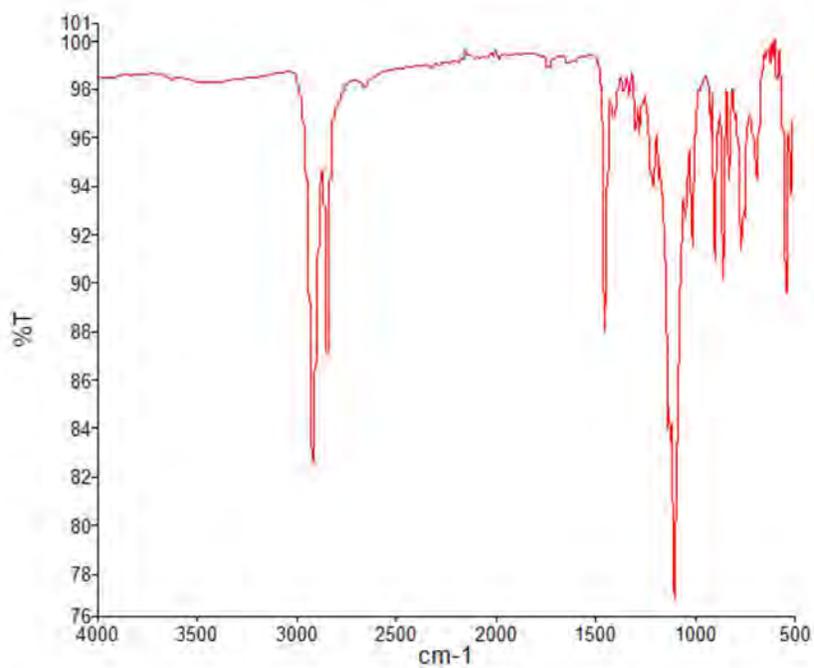


Figura 68. Espectro FTIR del complejo [Co(dcybe)Cl₂]

IR (FTIR) / cm⁻¹ : 2930 (ν_{as} C-H), 2850 (ν_s C-H), 1449 (tijera -CH₂- ciclohexano).

La síntesis del complejo $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ se detalla en la sección 7.7. El esquema de reacción para la preparación del complejo y la caracterización por IR (FTIR) se muestran a continuación:



Figura 69. Preparación del complejo $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$

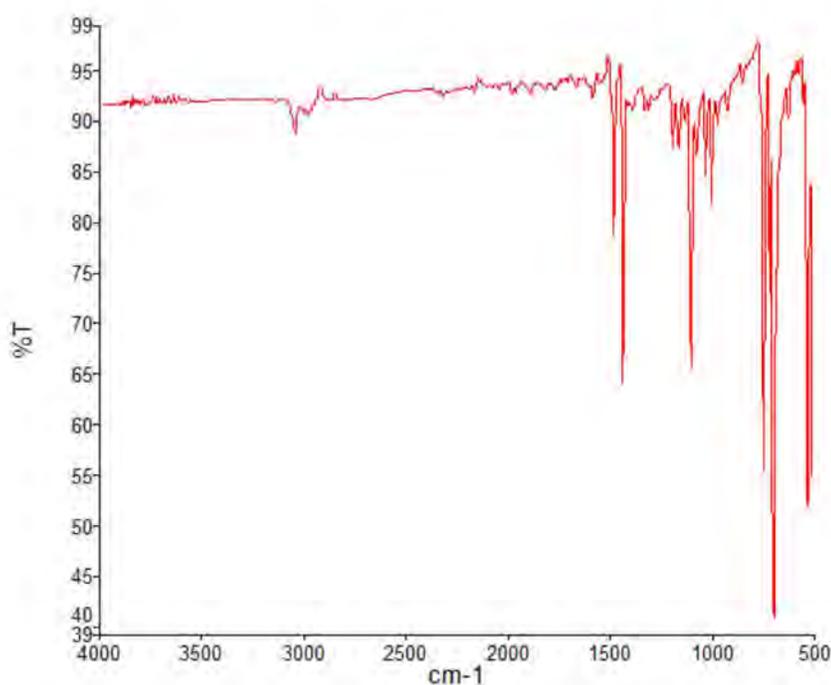


Figura 70. Espectro FTIR del complejo $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$

IR (FTIR) / cm^{-1} : 3050 ($\nu =\text{C-H}$), 4 bandas 1988 1912 1830 1785 (Sobretonos, flexiones fuera del plano C-H) 1588 ($\nu \text{C}=\text{C}$), 744 691 (Flexiones fuera del plano C-H).

8.6. Caracterización de BHET y residuos: Uso de ligantes auxiliares.

Para la separación y purificación de BHET de la mezcla de la reacción empleando sales metálicas con ligantes auxiliares, es necesario separar los residuos de fosfina. Para ello se utiliza la metodología planteada en la Figura 71.



Figura 71. Separación de los residuos de fosfina del producto

Los siguientes resultados se obtuvieron de la obtención de BHET a partir de la glicólisis de PET a 190°C y 2 h de reacción con el precursor [Co(dcype)Cl₂]. En la operación (1) o filtración en caliente, se separa el dióxido de dcype.

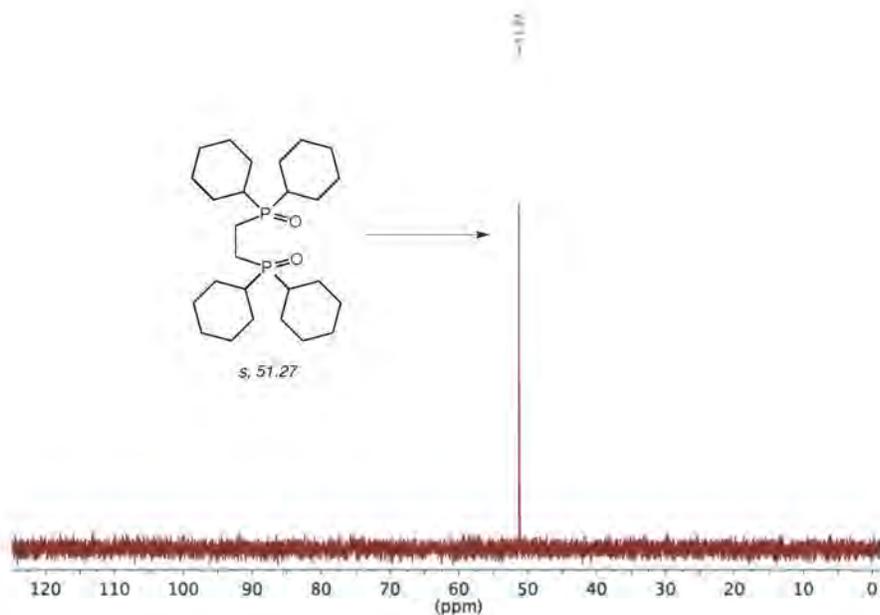


Figura 72. Espectro RMN-³¹P{¹H} en CDCl₃ del residuo de fosfina en la glicólisis de PET con el precursor [Co(dcype)Cl₂] separado por filtración en caliente con agua.

El producto obtenido después de la filtración en frío (2) puede llegar a tener residuos de fosfina remanentes, incluyendo el dióxido de fosfina, como se muestra en las Figura 73 y 74. Las demás impurezas de fosfina no fueron identificadas.

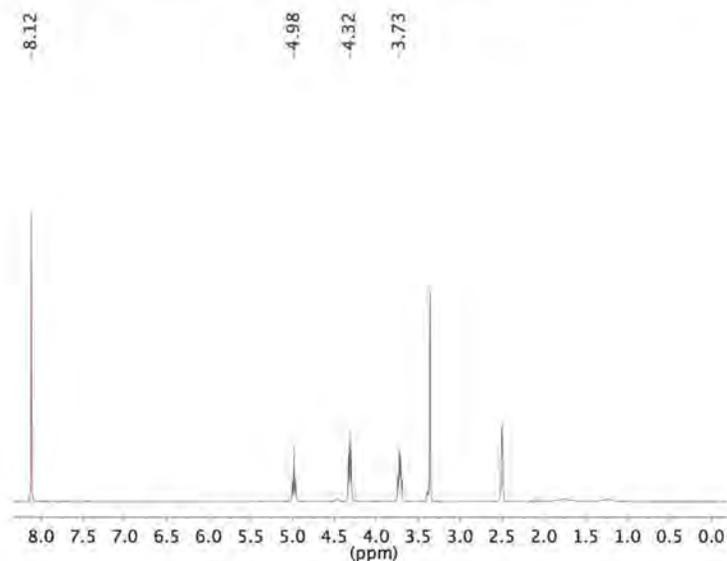


Figura 73. Espectro RMN- ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ del producto BHET separado por filtración en frío, con residuos remanentes de fosfina.

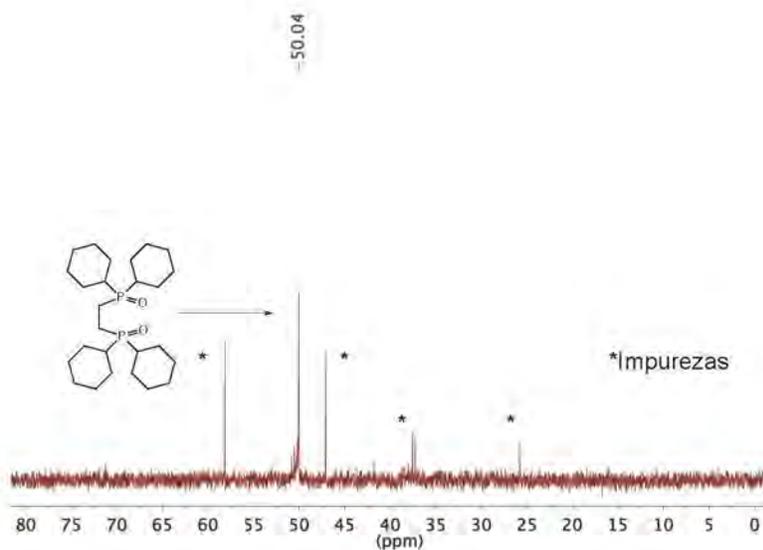


Figura 74. Espectro RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en $\text{DMSO-}d_6$ del producto BHET separado por filtración en frío, con residuos remanentes de fosfina.

El primer tratamiento del producto que se probó fue la adición de 3 equivalentes de ZnCl_2 en etanol para la remoción de los residuos remanentes de óxidos de dcype, de acuerdo a la metodología reportada por Weix *et al* (Figura 75).^[86] El tratamiento de óxidos de fosfina, como el dióxido de dcype representados como el $\text{dcype}(=\text{O})_2$, con ZnCl_2 en etanol, forma complejos de tipo $\text{ZnCl}_2(\text{O}_2\text{dcype})_2$ que precipitan y pueden ser removidos fácilmente por filtración.

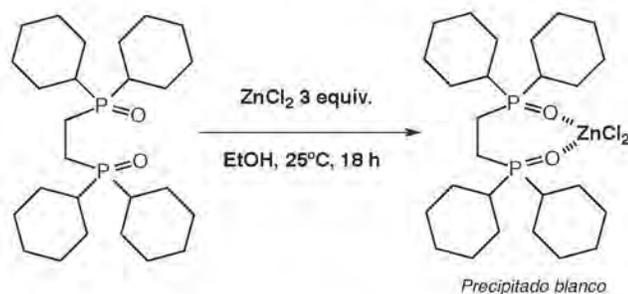


Figura 75. Remoción del dióxido de dcype presente como impureza en el producto por precipitación con ZnCl_2 en etanol

Se comparó el resultado del tratamiento del producto BHET con impurezas de fosfina con 3 equivalentes de ZnCl_2 en etanol y se observó que únicamente una de las impurezas de fosfina es de tipo óxido, correspondiente al dióxido de dcype, el cual desapareció después de la filtración del precipitado, confirmando la remoción de $\text{dcype}(=\text{O})_2$.

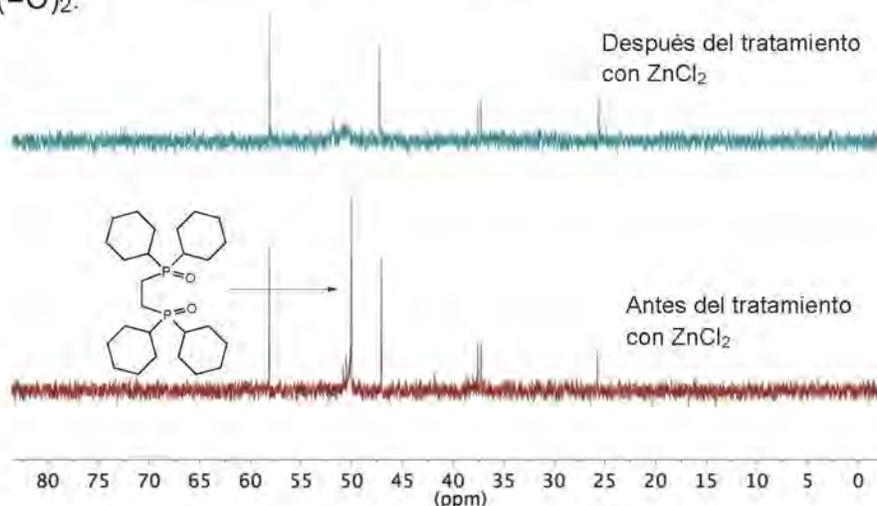


Figura 76. Comparación de los espectros de $\text{RMN}-^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en $\text{DMSO}-d_6$ del producto BHET antes y después del tratamiento con ZnCl_2 en etanol.

Por último, el lavado del producto con hexanos y cloroformo frío permitió la purificación del monómero, confirmando la remoción de las impurezas con la adquisición de los espectros de RMN- ^1H y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

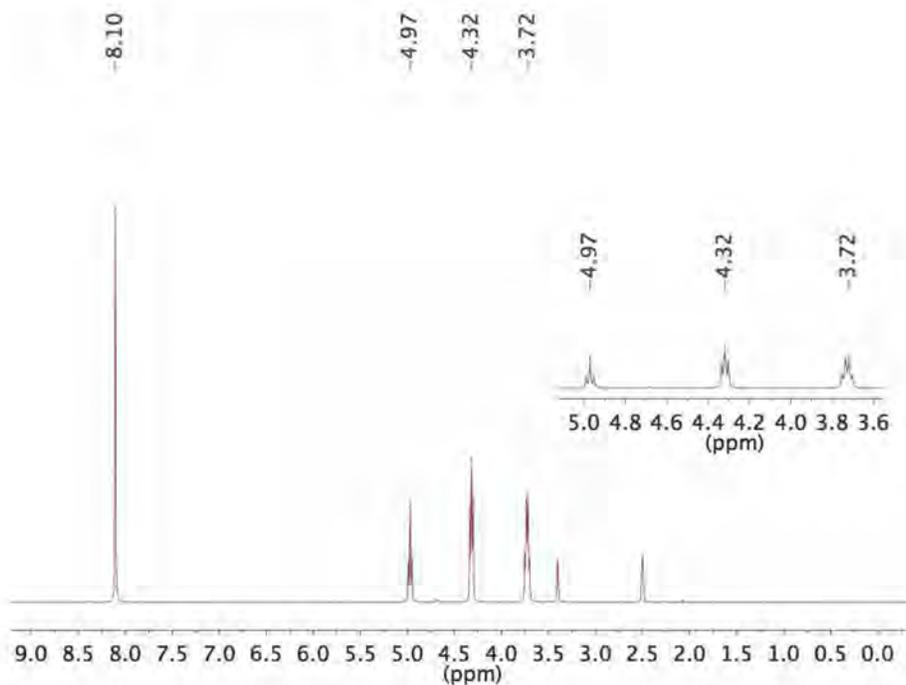


Figura 77. Espectro RMN- ^1H en DMSO- d_6 del producto BHET obtenido con el precursor $[\text{Co}(\text{dcype})\text{Cl}_2]$ y EG a 190°C y 2 h.

RMN- ^1H (DMSO- d_6) / ppm: δ 8.10 (Ar H), δ 4.97 (t, OH, $J = 6$ Hz), δ 4.32 (t, O-CH $_2$), 3.72 (c, CH $_2$).

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6) / ppm: No se observaron señales.

8.7. Caracterización de BHET: Pruebas con $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$.

La separación de los residuos de fosfina fue relativamente más sencilla que en el caso de complejos con sales metálicas, puesto que tanto el Ni(0) nativo y las fosfinas libres en forma de óxido (con la adición de agua y exposición al aire) pueden ser separados durante la primera filtración en caliente, de acuerdo a la metodología mostrada a continuación:



Figura 78. Separación de los residuos de fosfina y Ni(0) nativo del producto

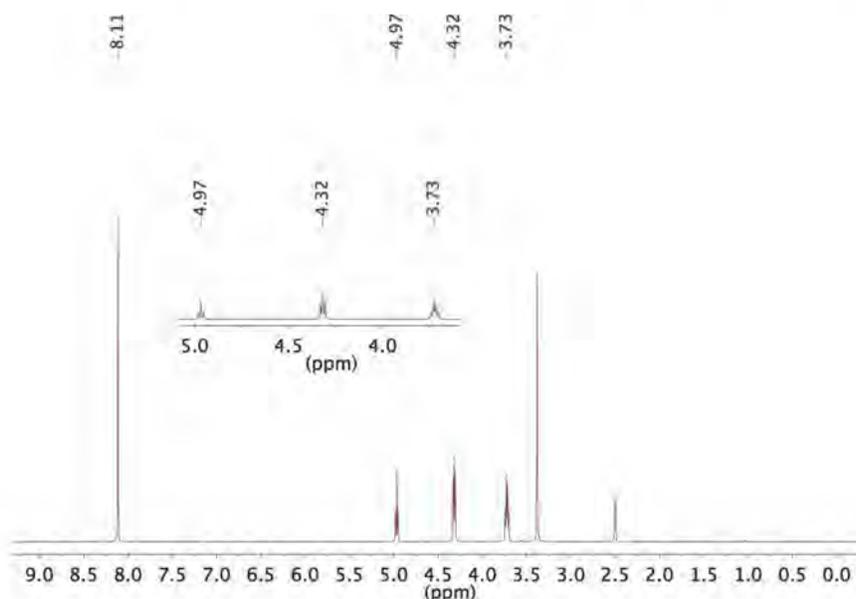


Figura 79. Espectro RMN-¹H en DMSO-*d*₆ del producto BHET obtenido con $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ y Bis(1,2-difenilfosfino)etano (2 equivalentes) a 190°C y 3 h.

RMN-¹H (DMSO-*d*₆) / ppm: δ 8.11 (Ar H), δ 4.97 (t, OH, $J = 6$ Hz), δ 4.32 (t, O-CH₂), 3.72 (c, CH₂)

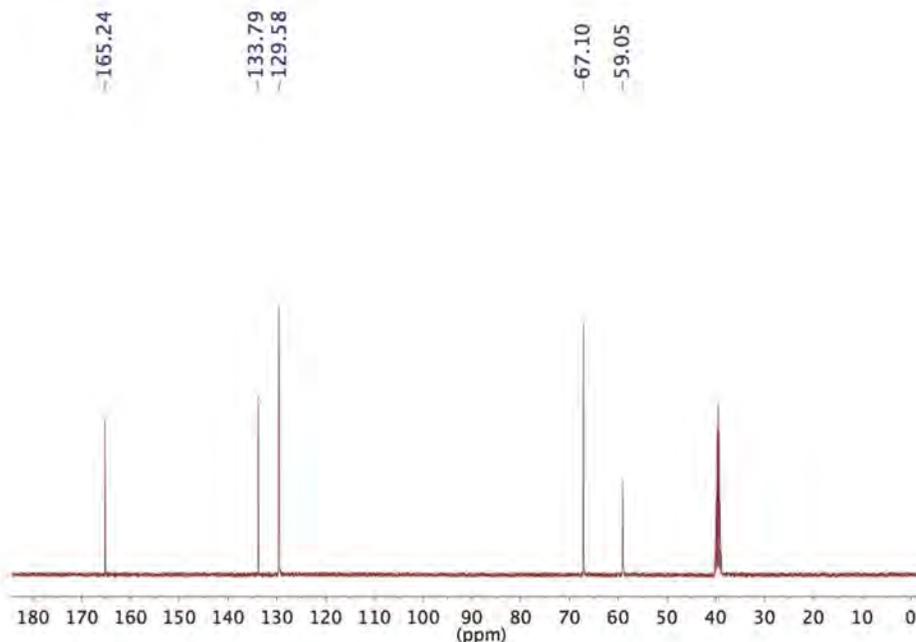


Figura 80. Espectro RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en $\text{DMSO-}d_6$ del producto BHET obtenido con $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ y Bis(1,2-difenilfosfino)etano (2 equivalentes) a 190°C y 3 h.

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO-}d_6$) / ppm: δ 165.24 (-COO-), δ 133.79 (C Ar), δ 129.58 (C Ar), 67.10 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 59.05 ($\text{CH}_2\text{-OH}$).

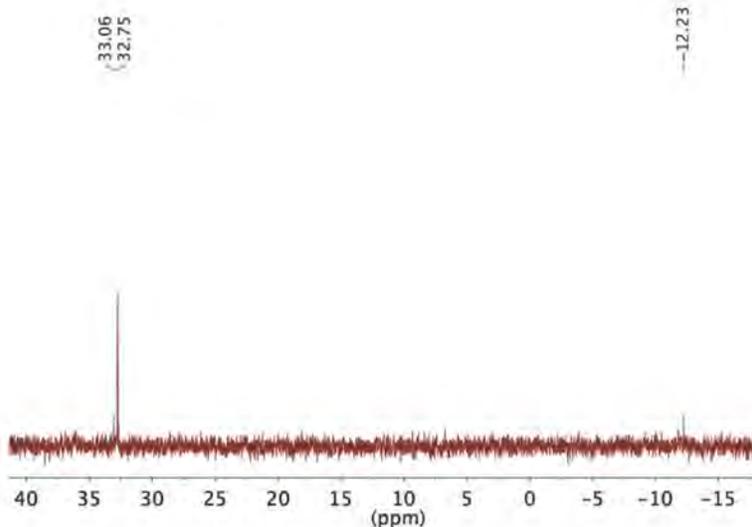


Figura 81. Espectro RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de los residuos de fosfina separados del producto BHET por filtración en caliente con agua

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) / ppm: δ 33.06, -12.23 (dppeO), δ 32.75 (dppeO₂)

8.8. Preparación de [(COD)Ni(dppe)]

La síntesis del complejo [(COD)Ni(dppe)] se detalla en la sección 7.8. El esquema de reacción para la preparación del complejo y la caracterización por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se muestran a continuación:

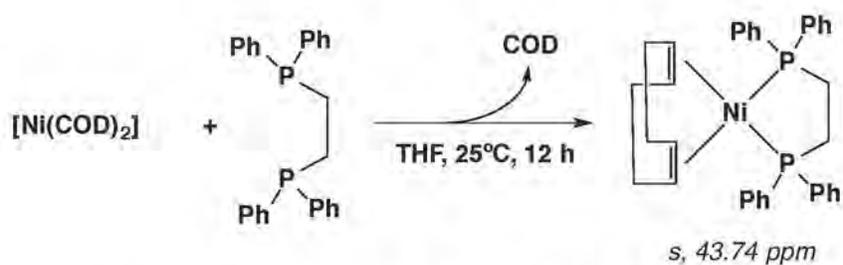


Figura 82. Preparación del complejo [(COD)Ni(dppe)]

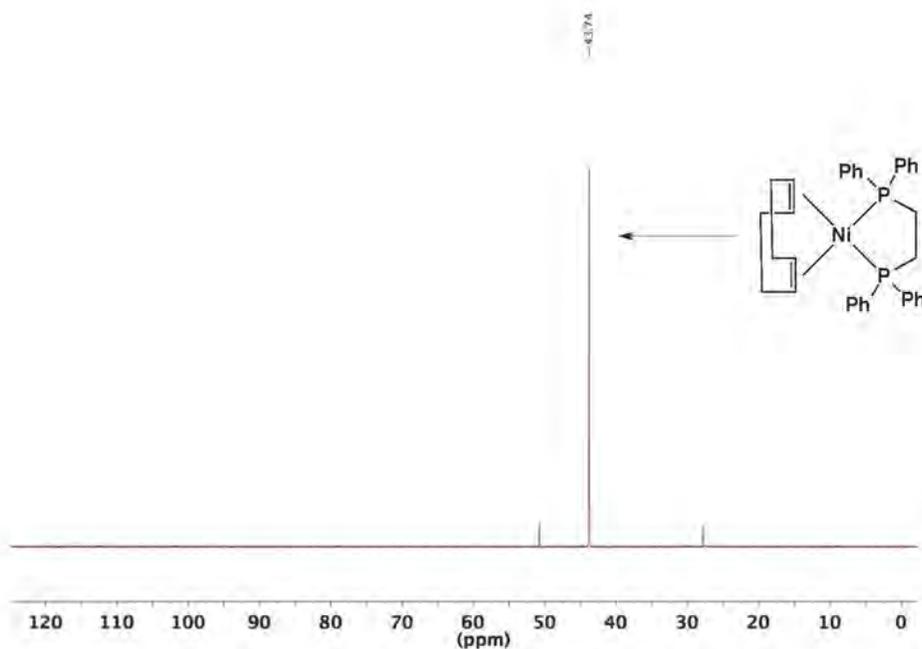
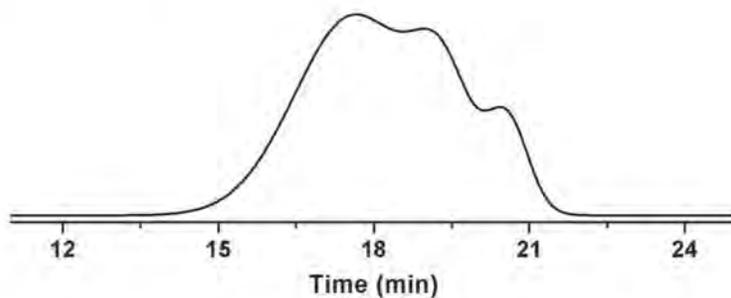


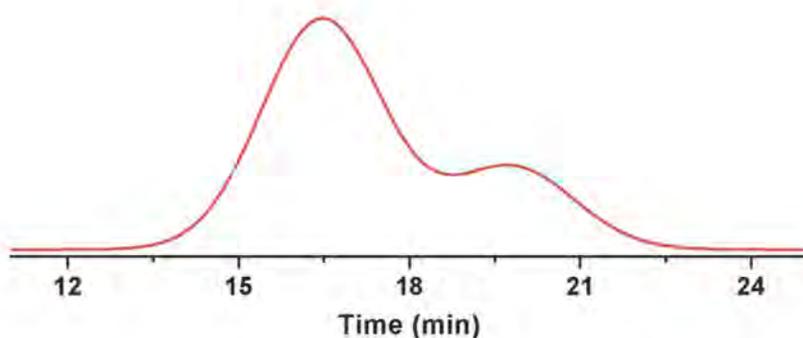
Figura 83. Espectro RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en THF- d_8 del [(COD)Ni(dppe)]

8.9. Cromatogramas de GPC selectos



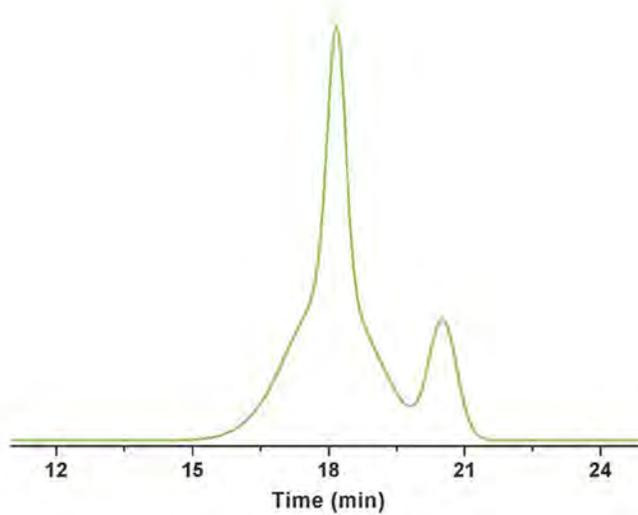
Time Ret. (min)	Mn	Mw	Mp	Mz	PDI	% Area
12.430						
17.485	13685	19291	15112	28401	1.410	55.89
18.967	1113	2558	3442	3652	2.299	44.11

Figura 84. Cromatograma (GPC) del producto obtenido por glicólisis de PU rígido con FeCl_3 anhidro a 200°C y 1 h de reacción.



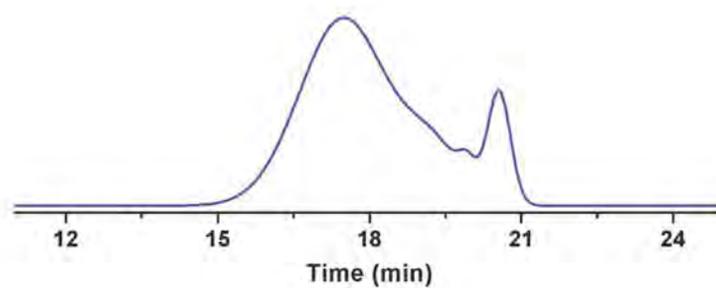
Time Ret. (min)	Mn	Mw	Mp	Mz	PDI	% Area
16.350	25217	44816	40974	69474	1.777	97.94
20.473	480	609	453	770	1.270	2.06

Figura 85. Cromatograma (GPC) del producto obtenido por glicólisis de PU rígido con $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ anhidro a 200°C y 1 h de reacción



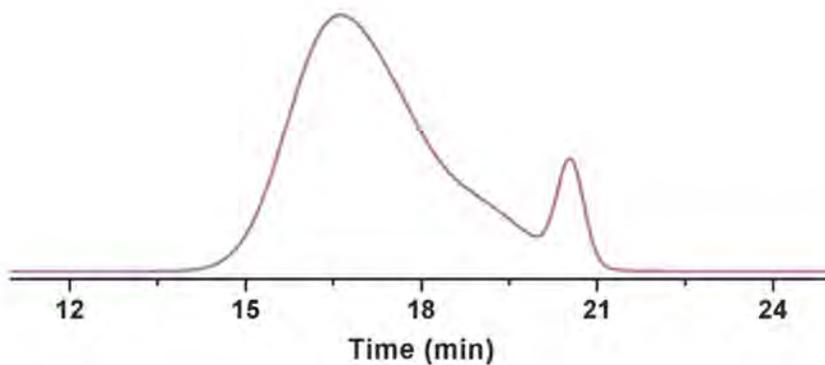
Time Ret. (min)	Mn	Mw	Mp	Mz	PDI	% Area
18.147	6336	8388	6617	11311	1.324	91.57
20.521	246	267	262	291	1.086	8.43

Figura 86. Cromatograma (GPC) del producto obtenido por glicólisis de PU flexible con $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 200°C y 1 h de reacción



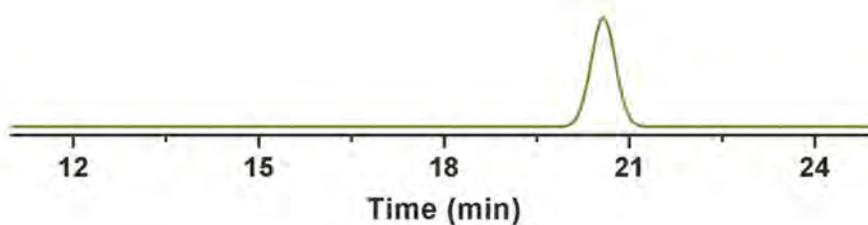
Time Ret. (min)	Mn	Mw	Mp	Mz	PDI	% Area
17.480	5608	13820	12801	22827	2.464	92.91
20.527	237	254	259	270	1.069	7.09

Figura 87. Cromatograma (GPC) del producto obtenido por glicólisis de PU rígido con CoCl_2 anhidro a 200°C y 5 h de reacción



Time Ret. (min)	Mn	Mw	Mp	Mz	PDI	% Area
16.623	10674	28522	27832	49604	2.672	94.51
20.511	245	268	267	292	1.094	5.49

Figura 88. Cromatograma (GPC) del producto obtenido por glicólisis de PU rígido con $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ 1:2 dppe a 200°C y 3 h de reacción



Time Ret. (min)	Mn	Mw	Mp	Mz	PDI	% Area
14.556						
15.181						
20.549	227	244	249	262	1.077	100.00

Figura 89. Cromatograma (GPC) del producto obtenido por glicólisis de PU rígido con $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ 1:2 dppe a 200°C y 3 h de reacción

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Hillmyer, M. A. *Science*. **2017**, 358 (6365), 868-870.
- [2] Ramini, A.; Garcia, J. M. *Nat Rev Chem*. **2017**, 1, 46.
- [3] Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores clave, de Desempeño Ambiental y de Crecimiento Verde. Edición 2015. Semarnat. México 2016.
- [4] Sinha, V.; Patel, M. R.; Patel, J. V. *J Polym Environ*. **2010**, 8, 8-25.
- [5] Sasse, F.; Emig, G. *Chem. Eng. Technol*. **1998**, 21, 10, 777-789.
- [6] Robertson, M. L.; Garcia, J. M. *Science*. **2017**, 358 (6365), 870-872.
- [7] Leian Bartolome, Muhammad Imran, Bong Gyoo Cho, Waheed A. Al-Masry and Do Hyun Kim (2012). *Recent Developments in the Chemical Recycling of PET, Material Recycling - Trends and Perspectives*. INTECH.
- [8] García, J.; Fregoso, S.; Díaz, G. (2012). Solicitud de Patente MX/E/2013/061697. Ciudad de México, México. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.
- [9] Scheirs, J. (1998). *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*. Wiley: Chichester, UK.
- [10] Yamaye, M.; Hashime, M.; Yamamoto, K.; Kosugi, K. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2002**, 41, 3993-3998.
- [11] J.W. Jensen, J.L. Holman, J.B. Stephenson. (1974). *Recycling and Disposal of Solid Wastes*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, USA.
- [12] Morris, J. *J. Hazard. Mater*. **1996**, 47, 277-293.
- [13] Jia, X.; Qin, C.; Friedberge, T.; Guan, Z.; Huang, Z. *Sci Adv*. **2016**, 2, 6, 150-159.
- [14] George, N.; Kurian, T. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2014**, 53, 14185-14198.
- [15] Statista: The Statistics Portal (2018). Plastic & Rubber. Global PET bottle Production 2004-2021. New York, EU. Recuperado de:
<https://www.statista.com/statistics/723191/production-of-polyethylene-terephthalate-bottles-worldwide/>
- [16] Karayannidis, G.P.; Achilias, D.S. *Water, Air, Soil Pollut*. **2004**, 4, 385-396.

- [17] Wang, Q.; Geng, Y.; Lu, X.; Zhang, S. *ACS Sustain Chem Eng.* **2015**, 3, 340-348.
- [18] Chen, J.; Chen, L.; Cheng, W. *Polym Int.* **1999**, 48, 885-888.
- [19] U. & Nadkarni, V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 3, 775-785.
- [20] Ghaemy, M.; Mossaddegh, K. *Polym Degrad Stab.* **2005**, 90, 3, 570-576.
- [21] Pingale, N. D.; Palekar, V.S.; Shukla, S.R. *J Appl Polym Sci.* **2010**, 115, 249-254.
- [22] Harad, Ajay M.; Shukla, S.R. *J Appl Polym Sci.* **2005**, 97, 513-517.
- [23] Gutierrez-Ortiz, J. I.; Flores-Giraldo, L.; de Rivas, B.; Duque-Ingunza, I.; Lopez-Fonseca, R. *Chem Eng J.* **2011**, 168, 312-320.
- [24] Gutierrez-Ortiz, J.I.; Arnaiz, S.; de Rivas, B.; Duque-Ingunza, I.; Lopez-Fonseca, R. *Polym Degrad Stab.* **2010**, 95, 1022-1028.
- [25] Gitsov, I.; Tsevi, R.; Grancharov, G.; Troev, K. *J Appl Polym Sci.* **2003**, 90, 1148-1152.
- [26] Pingale, N.; Palekar, V.; Shukla, S.R. *J Appl Polym Sci.* **2008**, 110, 501-506.
- [27] Bartolome, L.; Imran, M.; Lee, K. G.; Sangalang, A.; Ahn, J. K.; Kim, D. H. *Green Chem.* **2014**, 16, 279-286.
- [28] Imran, M.; Lee, K.; Imtiaz, Q.; Kim, B.; Han, M.; Cho, B.; Kim, D. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, 11, 824- 828.
- [29] Wi, R.; Imran, M.; Lee, G.; Yoon, S.; Cho, B.; Kim, D. *J Nanosci Nanotechnol.* **2011**, 11, 6544-6549.
- [30] Suo, Q.; Zi, J.; Qi, S.; Bai, Z. *Catal Lett.* **2017**, 147, 240-252.
- [31] H., Li, Z., Liu, Y. Zhang; X., & Zhang, S. *Green Chem.* **2009**, 11, 1568-1575.
- [32] Wang, H.; Liu, Y.; Li, Z.; Zhang, X.; Zhang, S.; & Zhang, Y. *Eur Polym J.* **2009**, 45, 5, 1535-1544.
- [33] Güçlü, G.; Kasgöz, A.; Özbudak, S.; Özgümüş, S.; Orbay M. *J Appl Polym Sci.* **1998**, 69, 12, 2311-2319.
- [34] Imran, M.; Kim, B.; Han, M.; Cho, B.; Kim, D. *Polym Degrad Stab.* **2010**, 95, 9, 1686-1693.
- [35] Pingale, N. & Shukla, S. *Eur Polym J.* **2008**, 44, 12, 4151-4156.

- [36] Tokiwa, Y.; Calabia, B.; Ugwu, Charles; Aiba, S. *Int. J. Sci.* **2009**, 10, 3722-3742.
- [37] Machado de Castro, A.; Carniel, A.; Nicomedes, J.; Gomes, A.; Valoni, E. *J Ind Microbiol Biotechnol.* **2017**, 44, 835-844.
- [38] Liu, Z.; Gosser, Y.; Baker, P.J.; Ravee, Y.; Lu, Z.; Alemu, G.; Li, Huiguang.; Butterfoss, G.; Kong, X.; Gross, R.; Montclare, J. *J Am Chem Soc.* **2009**, 131, 15711-15716.
- [39] Yoshida, S.; Hiraga, K.; Takehana, T.; Taniguchi, I.; Yamaji, H.; Maeda, Y.; Toyohara, K.; Miyamoto, K.; Kimura, Y.; Oda, K. *Science.* **2016**, 351(6278), 1196-1199.
- [40] Mihail Ionescu (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK. Rapra Technology.
- [41] Idris, A.; Garmarudi, A.; M. M. Alavi Nikje. *Des Monomers Polym.* **2011**, 14, 395-421.
- [42] G.W. Woods (1982). *Flexible Polyurethane Foams, Chemistry and Technology*. Applied Science Publishers, Englewood, NJ, USA.
- [43] Lee, D.; Tsai, H. *J Appl Polym Sci.* **2000**, 75, 167-174.
- [44] Lu, G.F.; Ding, Y.B.; Zhao, C.S. *Chem Eng.* **2004**, 109(10), 45-51.
- [45] K.M. Zia et al. *React Funct Polym.* **2007**, 67,675-692.
- [46] Howard, G.T. *Int Biodeter Biodegr.* **2002**, 49, 245-252.
- [47] Dai, Z.Y.; Bun Pei, Hatano; Jun-ichi, Kadokawa. *Polym Degrad Stab.* **2002**, 76(2),179-184.
- [48] Wang, J.R.; Chen, D. *J. Chin Elastom.* **2003**, 13(6), 61-65.
- [49] Xue, S.C.; Mitsuru, Omoto; Takao, Hidai. *J Appl Polym Sci.* **1995**, 56(2),127-134.
- [50] Troev, K.; Atanasov, V.I.; Tsevi, R. *Polym Degrad Stab.* **2000**, 67, 159-165.
- [51] Hu, C.H.; Wang, X.M.; Xu, Y.L. *Polyurethane Ind* **2008**, 23(4), 9-11.
- [52] Fu, X.J.; Xu, Y.J.; Liu, S.B. *China Plastics Industry.* **2011**, 39(8), 85-94.
- [53] Feng, S.H.; Zuo, J.D.; Liu, Z.J. *Modern Plastics Processing and Applications.* **2004**, 16(1), 15-17.
- [54] J. Gerlock; J. Braslaw; M. Zinbo. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1984**, 23, 545–552.

- [55] J. Braslaw; J. Gerlock. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1984**, 23, 552–557
- [56] Bauer G (1998). *Recycling of polyurethanes*. Weigand E. *Recycling and recovery of plastics*. Munchen, Hanser Publishers.
- [57] Kresta, J.E.; Xiao, H.X.; Suthar, B.; Li, X.H.; Sun, S.P.; Klempner, D. *Macromol Symp.* **1998**, 135, 25-33.
- [58] Rodriguez, J.F.; de Lucas, A.; Molero C. *Polym Degrad Stab.* **2009**, 94, 533–539
- [59] Wu, C.H.; Chang, C.Y.; Li, J.K. *Polym Degrad Stab.* **2002**, 75, 413-421.
- [60] Wu, C.H.; Chang, C.Y.; Cheng, C.M.; Huang, H.C. *Polym Degrad Stab.* **2003**, 80, 103-111.
- [61] Joo, Y.L.; Dukjoon, K. *J Appl Polym Sci.* **2000**, 77, 2646-2656.
- [62] Borda, J.; Pasztor, G.; Zsuga, M. *Polym Degrad Stab.* **2000**, 68,419-422.
- [63] Hayashi F.; Omoto, M.; Ozeki, M.; Imai, Y. (1999). *General purpose adhesives prepared from chemically recycled waste rigid polyurethane foams*. Recycling of polyurethanes. Lancaster: Technomic Publishing.
- [64] Simioni, F.; Modesti, M.; Rienzi, S.A. *Cell Polym.* **1987**, 6(6), 27-41.
- [65] Simioni F, Modesti M. *Mater Eng.* **1991**, 2, 127-144.
- [66] Santos L.M. et al. *Polímeros.* **2013**, 23, 5, 608-613.
- [67] Al-Sabagh, A.M.; Yehia, F.Z.; Eissa, A.M.M.F.; Moustafa, M.E.; Eshaq, G.; Rabie, A.R.M.; ElMetwally, A.E. *Ind Eng Chem Res.* **2014**, 53,18443-18451.
- [68] Al-Sabagh, A.M.; Yehia, F.Z.; Eissa, A.M.M.F.; Moustafa, M.E.; Eshaq, G.; Rabie, A.R.M. *Polym Degrad Stab.* **2014**, 110, 370
- [69] Wang, S.; Wang, C.S.; Wang, H.P.; Chen, X.L.; Wang, S. *Polym Degrad Stab.* **2015**, 114, 105.
- [70] Imran, M.; Kim, D.H.; Al-Masry, W.A.; Mahmood, A.; Hassan, A.; Haider, S.; Ramay, S.R. *Polym Degrad Stab.* **2013**, 98, 910
- [71] Chen, F.F.; Yang, F.; Wang, G.H.; Li, W. *J Appl Polym Sci.* **2014**,131, 41053.
- [72] Zhu, M.L.; Li, S.; Li, Z.; Lu, X.; Zhang, S. *Chem Eng J.* **2012**, 168, 185–186.
- [73] Ghaemy, M.; Mossaddegh, K. *Polym Degrad Stab.* **2015**, 90, 570.
- [74] Cheng-Ho, C.; Chuh-Yeahn, C.; Yu-Wen, Lo; Ching-Feng, M.; Wei-Tung, Liao. *J Appl Polym Sci.* **2001**, 80, 943–948.

- [75] Xi, G.; Lu, M.; & Sun, C. *Polym Degrad Stab.* **2005**, 87, 1, 117-120.
- [76] Shukla, S.; & Kulkarni, K. *J Appl Polym Sci.* **2002**, 85, 8, 1765-1770.
- [77] Yue, Q. F.; Wang, C. X.; Zhang, L. N.; Ni, Y.; Jin, Y. X. *Polym Degrad Stab.* **2011**, 96, 399-403.
- [78] M. Bravar *et al.* *Polym Photochem.* **1986**, 7, 273-283.
- [79] C. Molero *et al.* *Polym Degrad Stab.* **2006**, 91, 894-901.
- [80] J. Datta. *J. Therm Anal Calorim.* **2012**, 109, 517-520.
- [81] Groeneveld, W.L.; Knetsch, D. *Inorganic Chimia Acta.* **1973**, 7, 1, 81-87.
- [82] Vijayakumar, S.; Rajakumar, P.R. *Int Lett Chem Phys Astron.* **2012**, 4, 58-65.
- [83] R. R. A. Freund; H. Görls; J. Langer. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 13988-14000.
- [84] Rayner-Canham, Geoff (2000). *Descriptive Inorganic Chemistry. Second Edition.* W.H. Freeman and Company, New York, USA.
- [85] Matsumoto, T.; Takahashi, K.; Kitagishi, K.; Shinoda, K.; Piquemal, J.; Jeyadevan, B. *New J. Chem.* **2015**, 39, 5008-5018.
- [86] Goodgame, D. M. L.; Goodgame, M. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 139.
- [87] R. R. A. Freund, H. Görls and J. Langer. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 13988-14000.
- [88] Ishizu, J.; Yamamoto, T.; Yamamoto, A. *Chem Lett.* **1976**, 1091.
- [89] Yamamoto, T.; Ishizu, J.; Kohara, T.; Komiya, S.; Yamamoto, A. *J Am Chem Soc.* **1980**, 102, 3758.
- [90] Delbecq, F.; Sautet, P. *J Am Chem Soc.* **1992**, 114, 2446.
- [91] Muto, K.; Yamaguchi, J.; Lei, A.; Itami, K. *J Am Chem Soc.* **2013**, 135, 16384-16387.
- [92] Heinze, K. Huttner, G.; Zsolnai, L.; Schober, P. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5457-5469.