

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



**PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ**

Recuperación de bisfenol-A a partir de policarbonato

Tesis para optar el Título de **Licenciado en Química**, que presenta el bachiller:

Bruno Alonso Ortiz Rodríguez

Asesor: Dr. Javier Nakamatsu Kuniyoshi

Lima, abril del 2012

Resumen

El uso de policarbonato como producto de consumo masivo a nivel mundial se ha incrementado considerablemente durante la última década. Esto lleva consigo una preocupante generación de desechos de dicho polímero. Por ello, se tiene un fuerte interés en desarrollar formas de reciclaje que permitan, no sólo reducir el problema de sus desechos, sino también recuperar el monómero que lo compone para que este pueda ser reutilizado.

Para esto, se estudió la despolimerización de policarbonato de bisfenol-A con calentamiento convencional por metanólisis usando tolueno como co-solvente en un medio básico, en presencia de un agente reductor y bajo atmósfera de nitrógeno. Se evaluaron los efectos del tiempo de reacción, temperatura, uso del agente reductor y atmósfera de nitrógeno, el proceso de recuperación del monómero, la proporción de solventes frente al policarbonato, el uso de dos fuentes de policarbonato (bidones y discos compactos) y el cambio de co-solventes (acetona y acetonitrilo). Se alcanzó un rendimiento de recuperación del monómero bisfenol-A de hasta 90% luego de 3 horas de reacción usando tolueno como co-solvente. También se demostró la posibilidad de reemplazar el tolueno por acetona o acetonitrilo.

Además, se demostró que se podía realizar la reacción mencionada usando calentamiento por microondas. En este caso, se demostró que no es necesario el uso de un co-solvente y se alcanzó rendimientos de recuperación de BPA de hasta 92% en menos de 10 minutos de reacción.

También se evaluó el poder de hinchamiento de diversos solventes sobre el policarbonato. Los solventes evaluados se indican a continuación en orden descendente según su poder de hinchamiento: tolueno, acetato de etilo, acetona, acetonitrilo y metanol.

La reacción de despolimerización de policarbonato por metanólisis en microondas demostró ser mucho más eficiente que por calentamiento convencional, ya que se obtiene un mayor o igual rendimiento en un menor tiempo y sin utilizar co-solventes.

Tema de tesis

FACULTAD DE
CIENCIAS E
INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUIMICA

TÍTULO : "Recuperación de bisfenol-A a partir de policarbonato"
ÁREA : Materiales
ASESOR : Dr. Javier Nakamatsu Kuniyoshi
ALUMNO : Bruno Alonso Ortiz Rodríguez
CÓDIGO : 20075220.6 **FECHA** : 3 de diciembre de 2012
NUMERO : 186

DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:



El consumo mundial de plásticos continúa incrementándose cada año, lo cual acarrea dos retos importantes, por un lado su producción, que en la mayoría de los casos se basa en derivados del petróleo (una fuente no renovable) y, por el otro, su disposición final luego de su utilización (la mayoría de plásticos no son biodegradables). Sin embargo, estos dos problemas pueden ser resueltos simultáneamente si se desarrollan tecnologías para recuperar químicamente sustancias útiles de los desechos plásticos y reutilizarlas en la producción de nuevos materiales.

Un ejemplo de este problema lo constituye el policarbonato, que es un termoplástico de gran transparencia y cuya producción alcanza millones de toneladas en el mundo. Este plástico se utiliza principalmente para la fabricación de discos compactos, envases como botellas, bidones y biberones, techos ligeros translúcidos, partes de automóviles, lentes ópticos, entre otros. El policarbonato se obtiene de la polimerización del bisfenol-A, el cual es producido por la industria petroquímica.

En este trabajo se estudiarán reacciones que permitan la obtención eficiente del bisfenol-A por despolimerización de desechos de policarbonato. Para ello, se evaluará el efecto de las condiciones de reacción como la temperatura, solvente o sistema de solventes y tiempo de reacción, en el rendimiento. Se utilizarán sistemas de calentamiento convencional y por microondas.

Máximo: 100 páginas

FIRMA DEL ASESOR:

FIRMA DEL COORDINADOR:

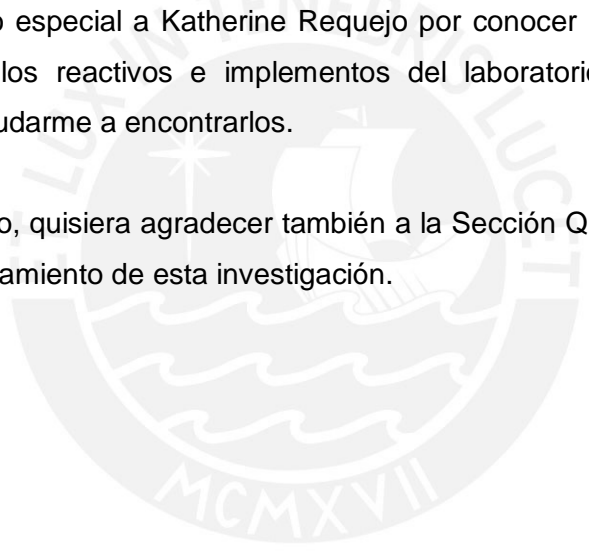
Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia y a mi enamorada por apoyarme durante el tiempo que tardó el desarrollo de esta investigación.

Agradezco también al Dr. Javier Nakamatsu por haberme dado la oportunidad de ser parte de su grupo de investigación, por haber confiado en mí y por haberme guiado a través del desarrollo de este trabajo. A la Dra. Helena Maruenda por haberme facilitado el uso del equipo de microondas para reacciones químicas sin el cual no hubiera podido concluir la investigación.

A Giulliana Tiravanti, Mariela Elgegren, Manuel Otero, Victor Zapata, Bruno Roldan y Christian Cañari por su amistad y apoyo con la investigación. Un agradecimiento especial a Katherine Requejo por conocer la ubicación de todos y cada uno de los reactivos e implementos del laboratorio y por estar siempre dispuesta a ayudarme a encontrarlos.

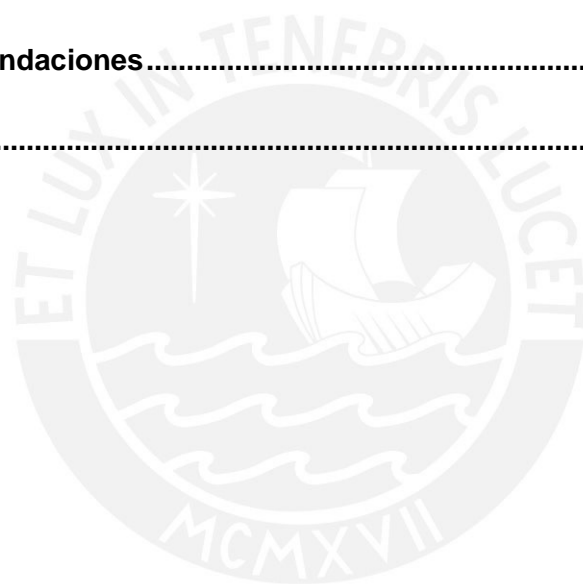
Por último, quisiera agradecer también a la Sección Química y a la DGI por el apoyo y financiamiento de esta investigación.



Índice

1.	Introducción	1
2.	Marco teórico	2
2.1.	El policarbonato de bisfenol-A	2
2.1.1.	Propiedades fisicoquímicas	2
2.1.2.	Historia del policarbonato	2
2.1.3.	Síntesis, consumo y usos actuales	3
2.2.	Bisfenol-A (BPA, 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano)	5
2.2.1.	Propiedades fisicoquímicas	5
2.2.2.	Síntesis, consumo y usos actuales	6
2.2.3.	Toxicidad	6
2.3.	Despolimerización del policarbonato	7
2.3.1.	Tolueno supercrítico	7
2.3.2.	Etilenglicol y propilenglicol con catalizador de carbonato de sodio	8
2.3.3.	Amoníaco	8
2.3.4.	Etanol supercrítico	8
2.3.5.	Metanol en solvente iónico	9
2.3.6.	Metanol con catalizador de hidróxido de sodio	9
2.3.7.	Mezcla de metanol y tolueno con catalizador de hidróxido de sodio ..	11
2.4.	Uso de microondas en reacciones químicas	11
3.	Parte experimental	14
3.1.	Reactivos y equipos	14
3.1.1.	Reactivos	14
3.1.2.	Equipos	14
3.2.	Metodología	15
3.2.1.	Pruebas de hinchamiento de policarbonato	16
3.2.2.	Despolimerización en solventes orgánicos	16
3.2.3.	Pruebas preliminares de ajuste de presión en el microondas	17
3.2.4.	Despolimerización asistida por microondas	17
4.	Resultados y discusiones	19
4.1.	Hinchamiento del policarbonato	19
4.2.	Despolimerización en solventes orgánicos	23
4.2.1.	Evaluación del método propuesto	23
4.2.2.	Proceso de precipitación	33

4.2.3.	Uso de agente reductor y atmósfera de nitrógeno.....	35
4.2.4.	Variación de tiempos de reacción.....	36
4.2.5.	Proporción solvente:PC	37
4.2.6.	Uso de una fuente distinta de policarbonato: CDs.....	38
4.2.7.	Uso de otros co-solventes	38
4.3.	Despolimerización asistida por microondas	41
4.3.1.	Pruebas preliminares de ajuste de presión	42
4.3.2.	Aplicación del método inicial con calentamiento por microondas.....	43
4.3.3.	Uso de otros co-solventes	44
4.3.4.	Uso de una fuente distinta de policarbonato: CDs.....	46
4.3.5.	Verificación de las lecturas de temperatura	48
5.	Conclusiones	50
6.	Recomendaciones.....	51
	Referencias.....	52



Índice de figuras

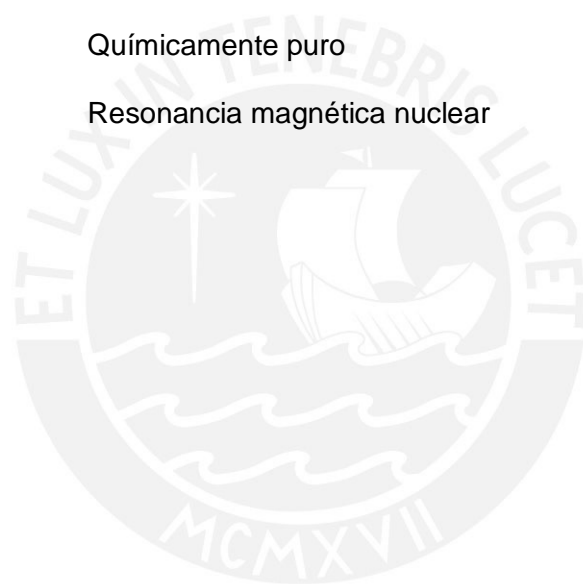
Figura 1: Estructura del policarbonato de bisfenol-A.	2
Figura 2: Reacción de síntesis de policarbonato por el método interfacial.	4
Figura 3: Reacción de síntesis de policarbonato por el método sin solventes.....	4
Figura 4: Estructura del bisfenol-A.	5
Figura 5: Reacción de condensación de acetona y fenol para dar lugar a bisfenol-A.	6
Figura 6: Estructura del [Bmim][Cl].	9
Figura 7: Reacción de despolimerización de policarbonato por acción de metanol con hidróxido de sodio.....	10
Figura 8: Gráfico de absorción de solventes vs tiempo de inmersión.	21
Figura 9: Espectro IR del producto obtenido.....	24
Figura 10: Espectro IR de BPA obtenido de la base de datos SDBS.	24
Figura 11: Espectro de ¹ H-RMN del producto obtenido (300 MHz, DMSO-d ₆).	25
Figura 12: Espectro de ¹ H-RMN en DMSO-d ₆ de BPA proveniente de la base de datos SDBS.	26
Figura 13: Espectro de ¹³ C-RMN del producto obtenido (300 MHz, DMSO-d ₆).	27
Figura 14: Espectro de ¹³ C-RMN en DMSO-d ₆ de BPA proveniente de la base de datos SDBS.	28
Figura 15: Espectro de masas en modo negativo del producto obtenido.	29
Figura 16: Espectro de masas en modo negativo del pico con m/z de 227,1 mostrado en la Figura 15.	30
Figura 17: Espectro de ¹ H-RMN de la mezcla de reacción (300 MHz, DMSO-d ₆)...	31
Figura 18: Espectro de ¹³ C-RMN de la mezcla de reacción (300 MHz, DMSO-d ₆).	32
Figura 19: Espectro de ¹ H-RMN del BPA obtenido por despolimerización de policarbonato expuesto al aire y en presencia de metabisulfito de sodio (300 MHz, DMSO-d ₆).	36
Figura 20: Espectro ¹ H-RMN del BPA obtenido por despolimerización de policarbonato asistida por microondas en atmósfera de N ₂ y en presencia de metabisulfito de sodio con mala agitación (300 MHz, DMSO-d ₆).	44
Figura 21: Gráfico de temperatura, presión y potencia de microondas durante la reacción de despolimerización asistida por microondas.	49

Índice de tablas

Tabla 1: Masa de los pedazos de PC antes y después de la inmersión en diversos solventes.....	20
Tabla 2: Grosor de los pedazos de PC tras la inmersión en diversos solventes.	22
Tabla 3: Asignación de los protones del BPA al espectro mostrado en la Figura 11.	25
Tabla 4: Asignación de los carbonos del BPA al espectro mostrado en la Figura 13.	27
Tabla 5: Rendimiento de reacción para distintos modos de precipitación.	34
Tabla 6: Rendimiento de reacción para distintos tiempos de reacción con dos co- solventes distintos (fuente de PC: CDs).	40
Tabla 7: Presiones alcanzadas por solventes (o mezclas) a 120 y 150 °C.	42
Tabla 8: Rendimiento de la reacción de despolimerización de PC en microondas para distintas masas iniciales de PC (bidón).	45
Tabla 9: Rendimiento de la reacción de despolimerización de PC de bidón (5 g) en microondas para distintos tiempos de reacción (120 °C).....	46
Tabla 10: Rendimiento de la reacción de despolimerización de PC (de CD) en microondas para distintos tiempos de reacción (120 °C).....	47
Tabla 11: Rendimiento de la reacción de despolimerización de PC de CD (5 g) en microondas para distintas temperaturas de reacción (5 min).	47

Abreviaturas

[Bmim][Cl]	Cloruro de 1-n-butil-3-metilimidazol
BPA	Bisfenol-A
CD	Disco compacto
DMC	Carbonato de dimetilo
DMSO	Dimetil sulfóxido
IR	Infrarrojo
p.a.	Para análisis
PC	Policarbonato de bisfenol-A
q.p.	Químicamente puro
RMN	Resonancia magnética nuclear



1. Introducción

El policarbonato de bisfenol-A (PC) es un polímero de muy alto consumo a nivel mundial. Debido a que no es un material biodegradable, se tiene un fuerte interés en el reciclaje de este material. Existen tres maneras en las que se puede reciclar un polímero: el reciclaje energético, que se refiere a la quema del material para obtener energía térmica; el reciclaje mecánico, que se refiere a la fusión y remoldeado del policarbonato; y el reciclaje químico, que corresponde al proceso de despolimerización para recuperar los monómeros. El reciclaje mecánico es el método más conocido y es muy útil en caso de que el material de inicio sea policarbonato puro, ya que la separación de componentes adicionales (como láminas metálicas en discos compactos) resulta sumamente complicada. Además, durante el reciclaje mecánico se lleva a cabo la fusión y remoldeado del policarbonato, lo que reduce algunas de las propiedades mecánicas y ópticas de dicho material. Por esto no se puede utilizar este método de reciclaje para aplicaciones que requieren altos estándares de calidad como discos compactos (CDs) o lentes. En cambio, el reciclaje químico permite recuperar el bisfenol-A (BPA) que puede ser utilizado para fabricar nuevo policarbonato con buenas propiedades mecánicas y ópticas. También se puede utilizar el monómero para otras aplicaciones como la fabricación de resinas epóxicas o como aditivo en otros polímeros. El interés por utilizar el reciclaje químico no es exclusivo para el policarbonato, sino que también se ha estudiado para otros tipos de plásticos^[1].

2. Marco teórico

2.1. El policarbonato de bisfenol-A

2.1.1. Propiedades fisicoquímicas

El policarbonato de bisfenol-A, conocido comúnmente como policarbonato (PC), es un polímero termoplástico muy liviano y dúctil. Además, tiene una alta dureza y resistencia al impacto, aunque se raya con gran facilidad. La estructura química de este polímero se muestra en la Figura 1. El policarbonato tiene una alta resistencia térmica con una temperatura de transición vítrea que oscila entre los 142 °C y los 146 °C y una temperatura de fusión de 224 °C a 252 °C. Los valores de temperatura dados no son valores exactos, sino rangos que dependen de la masa molar media del polímero y de su distribución de masas molares. Estos valores corresponden a promedios de distintos policarbonatos comerciales^[2]. El policarbonato tiene una densidad de 1,19 a 1,22 g/cm³ y presenta una estructura no cristalina por lo que tiene gran transparencia. Estas características son responsables de algunas de sus aplicaciones como envases para alimentos y blindaje para lunas de vehículos.

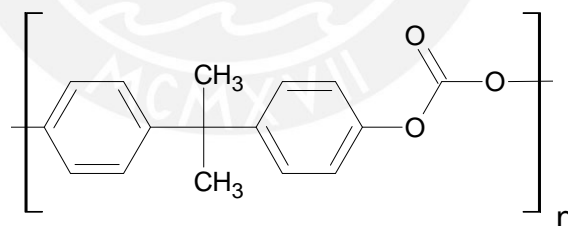


Figura 1: Estructura del policarbonato de bisfenol-A.

2.1.2. Historia del policarbonato

A. Einhorn sintetizó por primera vez un policarbonato aromático a través de la reacción de hidroquinona o resorcinol con fosgeno en piridina. Debido a la dificultad para el procesamiento y caracterización de los productos, no se investigó más este tipo de polímeros por más de 50 años.

En el año 1953, los químicos Daniel Fox de la compañía General Electric de los Estados Unidos y Herman Schnell de Bayer en Alemania retomaron el interés

por el policarbonato. Ambos trabajaban de manera independiente pero llegaron a sintetizar el policarbonato de bisfenol-A al mismo tiempo, por transesterificación (Fox) y por síntesis en solución (Schnell).^[3] Durante los siguientes 10 años se construyeron las primeras plantas de producción a gran escala y se inició la venta de policarbonato, centrando las investigaciones en mejorar la eficiencia de los métodos de producción y en estudiar la posibilidad de utilizar otros monómeros. Sin embargo, sólo el policarbonato de BPA tuvo éxito comercial. En la década de los 70, se profundizaron los estudios sobre las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y químicas (resistencia a solventes, medios ácidos y básicos, etc.) para ampliar las áreas de aplicación del polímero. Además, se mejoraron sus propiedades agregando diversos aditivos y se desarrollaron mezclas con otros polímeros como el ABS (poli-acrilonitrilo-butadieno-estireno). A partir de los años 80, teniendo ya una amplia gama de conocimientos y aplicaciones sobre el policarbonato de BPA, los estudios se centraron en la optimización del proceso industrial de producción para suplir la creciente demanda.

2.1.3. Síntesis, consumo y usos actuales

Actualmente, el policarbonato de BPA se sintetiza principalmente por dos métodos: un proceso interfacial catalizado por aminas y un proceso de transesterificación.

En el proceso interfacial catalizado por aminas, se obtiene policarbonato por la reacción directa de BPA y fosgeno (COCl_2) en un sistema de 4 fases: dos líquidas, una sólida y una gaseosa. Las fases líquidas están compuestas por el catalizador de amina disuelto en diclorometano y por una solución acuosa de hidróxido de sodio. La fase sólida corresponde al BPA mientras que la gaseosa es el fosgeno. La reacción se lleva a cabo bajo agitación continua de la mezcla heterogénea de las fases líquidas y la sólida, y con bombeo de fosgeno. La amina tiene la función de aumentar el carácter electrófilo del fosgeno. Se agrega hidróxido de sodio de manera continua para evitar la reducción del pH, ya que durante la reacción se forma ácido clorhídrico (ver Figura 2). Si el pH alcanza valores muy bajos, la velocidad de reacción disminuye drásticamente. Por otro lado, si el pH es muy alto, se favorece la hidrólisis del fosgeno y del policarbonato formado.^[3]

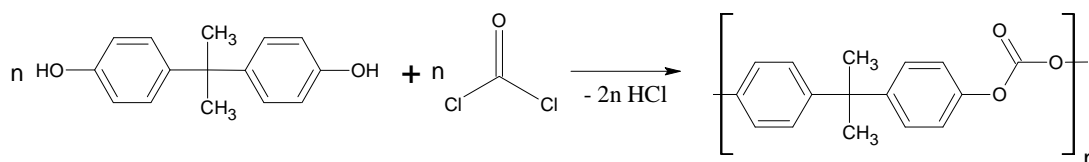


Figura 2: Reacción de síntesis de policarbonato por el método interfacial.

Mediante la aplicación de este proceso se obtienen polímeros de alto peso molecular con una polidispersidad (M_w/M_n) de 2,2 a 2,8. Para evitar obtener un polímero de demasiada viscosidad (muy alto peso molecular) se agregan fenoles monofuncionales que actúan como terminadores de cadena^[3].

Posteriormente, y como alternativa al proceso interfacial, se desarrolló un proceso en el cual no se emplea solvente, se trabaja en una sola fase y además no se utiliza fosgeno, compuesto tóxico para la salud y contaminante para el medio ambiente. En este proceso se hace reaccionar el BPA con carbonato de difenilo en presencia de un catalizador básico. La reacción corresponde a una transesterificación en la cual se eliminan los grupos fenilos del carbonato de difenilo (ver Figura 3)^[3]. Para desplazar el equilibrio hacia los productos, el fenol producido se destila de manera continua. Debido a la ausencia de solvente, la viscosidad del medio aumenta rápidamente y llega a frenar la reacción. Por eso, este método es útil sólo para obtener policarbonato de bajo y mediano peso molecular^[3].

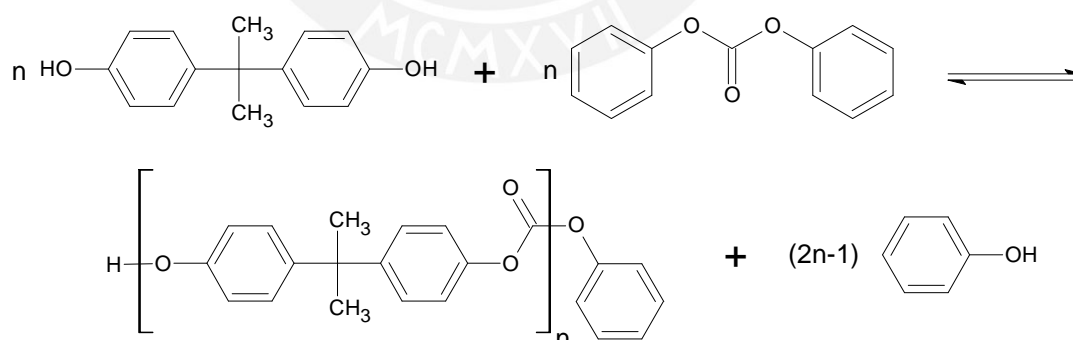


Figura 3: Reacción de síntesis de policarbonato por el método sin solventes.

Sin importar el método de síntesis utilizado, el policarbonato es un polímero de muy alto consumo que alcanzó una producción mundial de 3,2 millones de toneladas en el año 2005^[4]. Entre sus usos más comunes se encuentra la aplicación en partes de automóviles como faros y el panel de instrumentos, computadoras, celulares y en la construcción de barreras acústicas^[4]. También se

utiliza como blindaje para lunas de automóviles, para la producción de discos compactos y lentes de protección. Un uso más controversial es el de botellas y contenedores de alimentos, ya que varios estudios proponen que, bajo determinadas condiciones de temperatura, el policarbonato libera BPA el cual es dañino para el ser humano^[5,6].

El policarbonato también tiene otras aplicaciones menos conocidas como son las ventanas de invernaderos, artículos de cocina como tazones para procesadores de alimentos, licuadoras y vasos, bandejas para alimentos, tableros para básquet, techos transparente para terrazas y balcones, puertas de establecimientos comerciales como persianas enrollables transparentes, la fabricación de mangueras y tubos usados para iluminación y decoración (llenos con diodos emisores de luz o LEDs) y muchas más.^[7]

2.2. Bisfenol-A (BPA, 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano)

2.2.1. Propiedades fisicoquímicas

El BPA es un compuesto que se presenta como cristales blancos en forma de aguja y tiene un olor similar al fenol. Es levemente ácido (su valor de pH es 6,4) y tiene una densidad de 1,19 g/cm³.^[8] Tiene una masa molar de 228,29 g/mol y su estructura se muestra en la Figura 4.

El BPA funde a 155 °C y su temperatura de ebullición es 220 °C. A temperaturas mayores a 260 °C, este compuesto se descompone. En agua el BPA tiene una solubilidad prácticamente nula (0,12 g/L a 25 °C), pero se disuelve muy bien en solventes orgánicos como acetona, metanol o DMSO^[8].

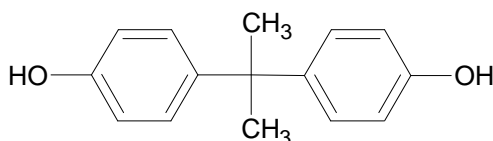


Figura 4: Estructura del bisfenol-A.

2.2.2. Síntesis, consumo y usos actuales

El bisfenol-A se sintetiza por la condensación de acetona y fenol en presencia de un catalizador ácido fuerte (como ácido clorhídrico). Esta reacción tiene un total de 28 subproductos aromáticos conocidos, entre los cuales se tiene un gran número de isómeros del BPA^[9]. La Figura 5 muestra la reacción en cuestión.

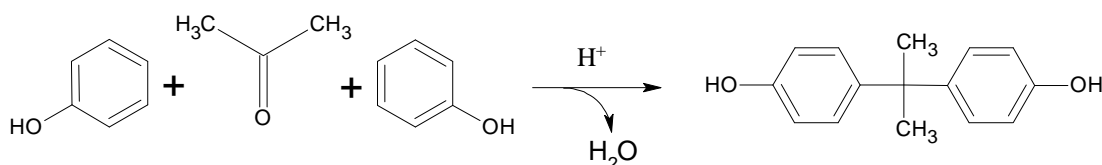


Figura 5: Reacción de condensación de acetona y fenol para dar lugar a bisfenol-A.

El BPA es un compuesto orgánico de muy alto consumo a nivel mundial. En el año 2003 se consumió más de 2 millones de toneladas de dicho reactivo y la demanda crece a un ritmo de 6% a 10% anual^[5,6]. De todo el BPA producido a nivel mundial, 72% es destinado a la síntesis de policarbonato, 21% a resinas epóxicas y el 7% restante comprende otras aplicaciones entre las que se encuentra el uso como aditivo en películas de PVC^[5,6].

2.2.3. Toxicidad

El BPA es un compuesto dañino para el ser humano y resulta de gran importancia ya que el 90% de los habitantes de Estados Unidos presentan niveles detectables de este compuesto en la orina^[5,6]. La principal fuente de exposición de los humanos al BPA son los empaques de alimentos de policarbonato^[10], los cuales liberan el BPA remanente del proceso de polimerización bajo determinadas condiciones de temperatura. Actualmente, los procesos de polimerización garantizan la ausencia de BPA en el producto final, sin embargo, la preocupación se mantiene.

Estudios *in vitro* han demostrado que el BPA tiene actividad estrogénica. Además, aún en bajas concentraciones, afecta al sistema endocrino al imitar al estradiol. También se han realizado estudios *in vivo* sobre mamíferos menores (ratones y ratas). En estos estudios se demostró que el BPA aumenta la incidencia de cánceres hormono-dependientes como el cáncer de próstata y de mamas, genera anomalías en órganos reproductores, disminución en la calidad del

semen y maduración sexual temprana en las hembras. También se han observado desordenes metabólicos como obesidad y resistencia a la insulina, los cuales pueden desencadenar en diabetes tipo 2^[5,6]. Estudios sobre los efectos de BPA en humanos adultos evidenciaron una asociación entre altas concentraciones de BPA en orina y enfermedades cardiovasculares, diabetes y anomalías en las enzimas del hígado^[11].

2.3. Despolimerización del policarbonato

El reciclaje químico del policarbonato comprende su despolimerización y la recuperación del BPA obtenido. De acuerdo al método de despolimerización utilizado y a las condiciones de cada proceso, se obtiene una gran variedad de subproductos entre los cuales se encuentra el carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), hidroxialquil éteres de BPA, entre otros. A continuación se describirán brevemente algunos de los métodos reportados en la literatura, indicando su eficiencia respecto a la obtención de BPA.

2.3.1. Tolueno supercrítico

Pan *et al.* estudiaron la despolimerización del policarbonato en tolueno subcrítico y supercrítico^[12]. Cabe recordar que la temperatura crítica del tolueno es 593 ± 2 K y su presión crítica es $4,1 \pm 0,1$ MPa^[13]. A través de este estudio, se demostró que la despolimerización es posible por encima y por debajo del punto crítico, siendo mucho más efectiva en tolueno supercrítico. Por debajo de la temperatura crítica, a 583 K y a una presión promedio de 5,1 MPa, la despolimerización del PC fue de tan sólo 5% con un rendimiento de BPA en solución de aproximadamente 7%. Por otro lado, a la misma presión, pero a 613 K, la despolimerización fue casi total y se obtuvo un rendimiento de 55% de BPA. Sin embargo, este método no es tan eficiente ya que se obtiene un rendimiento no muy alto de BPA y un gran número de subproductos (más de 35 compuestos distintos). De acuerdo a este estudio, el BPA no fue extraído de la solución pues sólo se determinó el contenido de BPA en solución usando un cromatógrafo de gases.^[12]

2.3.2. Etilenglicol y propilenglicol con catalizador de carbonato de sodio

Lin *et al.* estudiaron la despolimerización del policarbonato por acción de etilenglicol o propilenglicol en presencia de una cantidad catalítica de carbonato de sodio. Este proceso no da como resultado BPA, sino monohidroxietil éter de BPA y dihidroxietil éter de BPA. Dichos hidroxialquil éteres de BPA pueden ser utilizados junto con diisocianato de difenilmetano para producir poliuretanos. De acuerdo a los resultados de este estudio se puede obtener un rendimiento del 90% de hidroxialquil éteres de BPA a partir de policarbonato puro o de desechos de policarbonato.^[14]

2.3.3. Amoníaco

Mormann *et al.* estudiaron la aminólisis del policarbonato a temperatura ambiente en un autoclave. Las condiciones exactas de trabajo en uno de los experimentos realizados fueron 20 °C a 0,86 MPa por 15 minutos utilizando amoníaco puro. A estas condiciones se obtuvo BPA y urea como productos. Pese a que este estudio no indica el rendimiento exacto de BPA, se menciona que la reacción ocurre a una velocidad “razonable”. El estudio permitió establecer que el paso determinante de la velocidad de despolimerización del policarbonato es el hinchamiento del polímero. El ataque por parte del amoníaco al grupo éster del polímero ocurre al momento que el amoníaco entra en contacto con estos grupos.^[15]

2.3.4. Etanol supercrítico

Jie *et al.* trabajaron sobre la despolimerización del policarbonato utilizando etanol supercrítico. La presión crítica del etanol es 6,38 MPa y su temperatura crítica es 243,15 °C (516,3 K). Como resultado de la reacción se obtiene un rendimiento de 90% de BPA y 89% de carbonato de dietilo, un análogo del DMC (carbonato de dimetilo), al llevar a cabo la reacción a 563K por 50 minutos. Se propuso que el mecanismo de la despolimerización del policarbonato corresponde principalmente a cortes aleatorios dentro de la cadena.^[16]

2.3.5. Metanol en solvente iónico

Liu *et al.* estudiaron un método verde para despolimerizar el policarbonato utilizando metanol en el solvente iónico cloruro de 1-N-butil-3-metilimidazol ([Bmim][Cl]), cuya estructura se muestra en la Figura 6. Las condiciones óptimas de trabajo determinadas por Liu *et al.* fueron 105 °C y una relación PC:Metanol:[Bmim][Cl] de 2:3:2. La reacción fue llevada a cabo en un autoclave a presión autógena por 150 minutos alcanzando un 100% de despolimerización del policarbonato y rendimientos de BPA y DMC mayores a 95%.^[4]

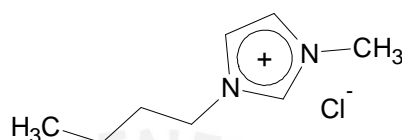


Figura 6: Estructura del [Bmim][Cl].

Como parte del estudio se evaluó la reutilización del líquido iónico y se comprobó que, para 8 ciclos de reúso, los rendimientos de BPA y DMC no disminuyen. Esto indica que el [Bmim][Cl] puede ser reutilizado hasta 8 veces, lo cual es acorde con la intención de practicar química verde. La posibilidad de reutilizar este líquido iónico se atribuye a la neutralidad del medio y a la buena estabilidad térmica de la sal, lo cual le permiten soportar la temperatura de reacción sin degradación alguna.^[4]

2.3.6. Metanol con catalizador de hidróxido de sodio

Piñero *et al.* estudiaron la despolimerización del policarbonato en metanol puro y en mezclas de metanol y agua en presencia de cantidades catalíticas de NaOH ($3,7 \times 10^{-2}$ – $5,0 \times 10^{-2}$ M) dando como productos BPA y carbonato de dimetilo (DMC). Se determinó que las condiciones óptimas de este proceso son temperaturas entre 120 y 140 °C, a 10 MPa y usando metanol puro. Bajo estas condiciones, se logra la despolimerización completa del policarbonato en poco más de dos horas obteniendo un rendimiento cercano al 100% de BPA y DMC. En la Figura 7 se muestra un esquema de la reacción de despolimerización.^[17]

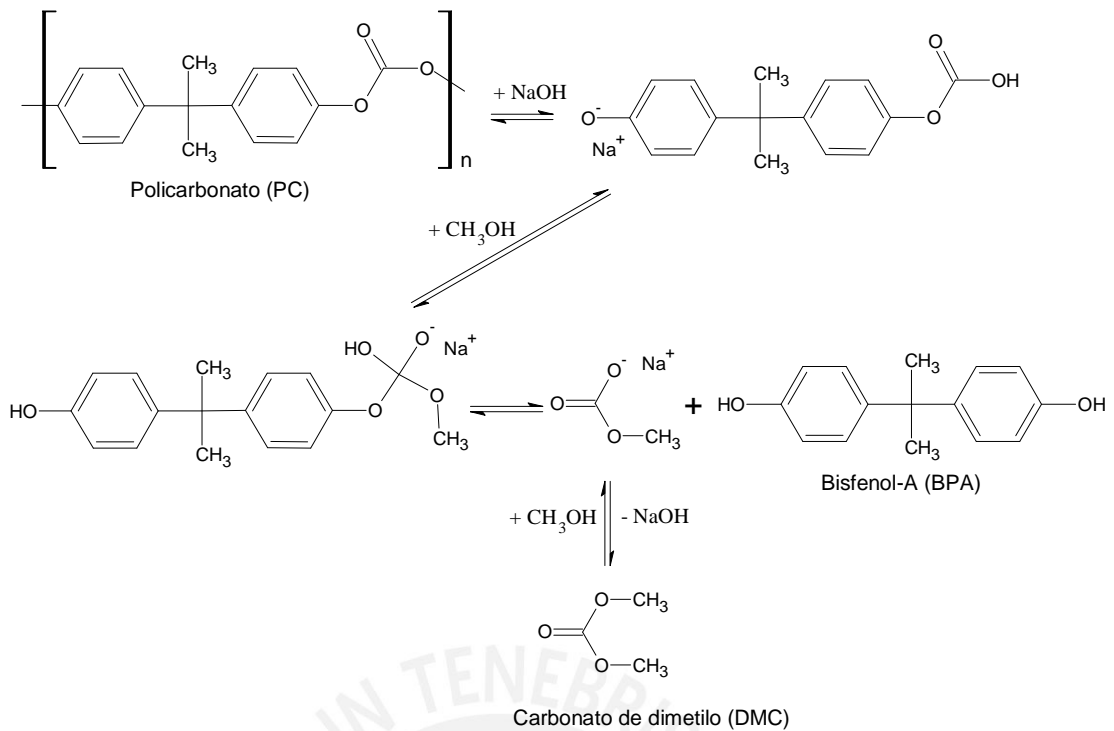


Figura 7: Reacción de despolimerización de policarbonato por acción de metanol con hidróxido de sodio^[17].

El uso de hidróxido de sodio en concentraciones mayores a la indicada evita la formación de DMC al impedir el ataque del metanol al policarbonato formando Na₂CO₃. Por otro lado, al trabajar a temperaturas mayores a 140 °C se acelera la reacción pero se reduce el rendimiento de DMC, ya que este se descompone. Además, si se trabaja a presiones bajas, no varía el tiempo de despolimerización ni el rendimiento de BPA, pero se inhibe por completo la formación de DMC. Por último, se demostró que el uso de agua como co-solvente afecta negativamente la velocidad de despolimerización y también el rendimiento de BPA y DMC. El rendimiento de DMC se reduce a casi cero mientras que el de BPA disminuye a menos de 90%.^[17] La drástica disminución en el rendimiento de DMC se debe a que la menor concentración de metanol presente en el medio permite que los grupos hidroxilo ataquen al policarbonato no sólo en el primer paso de la reacción, sino en todo momento. Así se generan iones carbonato y se reduce la concentración de iones hidroxilo. Esto, a su vez, frena la reacción reduciendo también el rendimiento de BPA.

2.3.7. Mezcla de metanol y tolueno con catalizador de hidróxido de sodio

Similarmente a Piñero *et al.*, Hu *et al.* también estudiaron la despolimerización de policarbonato en metanol en presencia de cantidades catalíticas de hidróxido de sodio (8,5% mol de NaOH por unidad éster del policarbonato). La diferencia entre ambos estudios es que Hu *et al.* trabajaron a presión atmosférica, a 60 °C y utilizando tolueno como co-solvente y metabisulfito de sodio como agente reductor para evitar la oxidación del BPA. La relación óptima entre metanol y tolueno fue de 1 a 1 y se utilizó 2 mL de la mezcla de solventes por cada 1,27 gramos de policarbonato. Bajo estas condiciones, también se pudo obtener casi un 100% de rendimiento de DMC en solución y 96% de BPA en forma sólida con un tiempo de reacción de 40 minutos.^[18]

2.4. Uso de microondas en reacciones químicas

El uso de la radiación de microondas permite acelerar casi cualquier reacción química a niveles impensables bajo calentamiento convencional y utilizando una menor cantidad de energía. Esta forma de calentamiento es relativamente nueva para las reacciones químicas. Las primeras publicaciones reportando el uso de microondas en reacciones orgánicas datan de 1986^[19,20], hace menos de 30 años.

Las microondas comprenden las ondas electromagnéticas cuyas frecuencias se encuentran entre los 300 y 300 000 MHz, con longitudes de onda de 1 metro a 1 milímetro. La energía del fotón de una microonda se encuentra en el rango de $2,8 \times 10^{-5} - 2,8 \times 10^{-2}$ kcal/mol. Este valor es mucho menor al requerido para generar la ruptura de un enlace en moléculas orgánicas (30-140 kcal/mol)^[21].

A diferencia de las ondas en el rango de la luz UV y visible, las microondas no afectan a los electrones de cada átomo ni a las vibraciones moleculares, sino que generan rotación molecular. Este efecto se da gracias al componente eléctrico de la onda por uno de dos mecanismos: rotación de dipolos o conducción iónica. En la rotación de dipolos se requiere una molécula con un momento dipolar definido. Esta molécula busca alinearse con el campo eléctrico de la microonda. Debido a que este campo es variable, la molécula rota constantemente para mantener su alineación. Así se transmite la energía de la microonda a la molécula. En el caso de la conducción iónica se requiere la presencia de compuestos iónicos. Similarmente

al caso de la molécula dipolar, los iones también se alinean con el campo eléctrico de la microonda. El campo eléctrico variable genera un rápido movimiento de los iones. Este efecto es responsable del aumento de energía. Debido a la naturaleza de estos dos mecanismos de transferencia energética, las microondas son aplicables únicamente para el calentamiento de moléculas con dipolo y de compuestos iónicos.^[22]

Mediante los mecanismos descritos anteriormente, el uso de microondas permite entregar energía directamente a las moléculas involucradas en una determinada reacción. Esto representa una importante ventaja frente al calentamiento convencional, en el cual se debe calentar el envase que contiene a la mezcla de reacción para que luego este caliente a la mezcla de reacción contenida en su interior. Este tipo de mecanismo de calentamiento tiene muchas deficiencias, ya que el sistema tarda mucho tiempo en estabilizarse y es muy dependiente de los materiales utilizados para el contenedor de la mezcla de reacción y la manta de calentamiento (o el baño) que se utilice. En contraste, utilizando un material adecuado (apolar) para el envase, la radiación de microondas permite calentar y enfriar de manera inmediata y exclusiva a la mezcla de reacción. Este factor permite ahorrar mucho tiempo al momento de realizar una reacción.

Por otro lado, la radiación microondas permite aumentar la temperatura a velocidades mucho mayores que el calentamiento convencional. Esta ventaja se debe a que la transferencia de energía de las microondas a una molécula tarda un tiempo en el orden de 10^{-9} segundos, mientras que la relajación cinética (rotación) de la molécula tarda 10^{-5} segundos,^[22] por lo que la molécula absorbe energía a una velocidad diez mil veces mayor de la que puede liberarla por rotación. El exceso de energía se libera como calor y esto genera un efecto llamado super-calentamiento. El entorno de la molécula que recibe las microondas presenta un rápido y brusco aumento de temperatura, por lo que en ese punto se tiene la energía de activación requerida para que ocurra de manera inmediata una reacción. Este efecto es la principal razón del gran efecto acelerador que tienen las microondas.

Se debe recordar que la velocidad de una reacción depende de tres variables de acuerdo a la ecuación de Arrhenius ($k = A \cdot e^{-(E_a/RT)}$). El uso de microondas no afectará la correcta geometría y orientación molecular requerida para que ocurra la reacción, por lo que el parámetro A no se ve afectado. La energía de activación (E_a) tampoco se ve afectada, por lo que la única variable que es responsable del

aumento de la velocidad de reacción es la temperatura. Por esto, el efecto de super-calentamiento es el que establece la mayor diferencia entre el uso de microondas y el calentamiento convencional.

Sin embargo, el mismo efecto responsable del gran aumento de la velocidad de reacción, el super-calentamiento, puede ser también un peligro ya que si no se aplican los controles adecuados, la temperatura de la reacción podría escaparse de control. Sin embargo, una solución para esto es enfriar el envase de reacción de modo que se pueda disipar el exceso de energía hacia el medio. Esto no es posible con el calentamiento convencional ya que el envase es el responsable de transferir calor a la mezcla de reacción. Si además se utiliza un solvente apolar, que no se ve afectado por las microondas, este actúa como un receptor del exceso de energía permitiendo que las reacciones ocurran de manera efectiva, pero amortiguando los aumentos de temperatura. Así se puede aumentar la potencia del emisor de microondas sin alcanzar temperaturas extremas, pero maximizando la energía recibida por los reactantes.^[22]

En vista de que la entrega de energía a los reactantes es tan eficiente, se pueden alcanzar altas energías de activación. Así, las reacciones asistidas por microondas tienden a favorecer la generación de productos termodinámicos mientras que el calentamiento convencional favorece la formación de productos cinéticos.

En virtud de la gran mejora que representa el uso de la radiación de microondas para reacciones químicas, resulta interesante aplicar esta forma de calentamiento para la despolimerización de policarbonato de BPA. La radiación por microondas ya ha sido utilizada para la despolimerización de otros tipos de plásticos como el PET^[23], más no para la metanólisis del PC. Por ello, parte de esta investigación se centra en el uso de las microondas para la despolimerización del PC.

3. Parte experimental

3.1. Reactivos y equipos

3.1.1. Reactivos

MERCK

- Cloroformo, p.a.
- Diclorometano, p.a.
- Metanol, LCMS

J. T. BAKER

- Metanol, p.a.
- Tolueno, p.a.
- Acetona, p.a.
- Acetato de etilo, p.a.
- Isopropanol, p.a.
- Hidróxido de sodio, pastillas, q.p.

RIEDEL

- Metabisulfito de sodio, polvo, p.a.

Otros

- Desechos de policarbonato provenientes de discos compactos (CDs) cortados en pedazos de 7 mm x 7 mm x 1 mm (en promedio)
- Desechos de policarbonato provenientes de un bidón de agua cortados en pedazos de 7 mm x 7 mm x 1,38 mm (en promedio)

3.1.2. Equipos

- Equipo de medición de punto de fusión, Fisher-Johns, temperatura máxima: 300 °C.
- Espectrómetro de resonancia magnética nuclear de 300 MHz, Bruker Avance^{III}:
 - o Magneto superconductor Ultrashield de 7,05 T

- Sonda de banda ancha de 5 mm capaz de observar núcleos de protón (^1H) y carbono (^{13}C).
- Unidad de temperatura variable Eurotherm B-VT200 (rango de temperatura: 20 – 200 °C)
- Consola de control: Avance^{III} 300
- Microondas para reacciones químicas Monowave 300 de Anton Paar:
 - Frecuencia de microondas: 2455 MHz
 - Control de temperatura y presión
- Espectrómetro FT-IR Sprettrum 100 de Perkin Elmer
- Espectrómetro de masas Esquire 6000 de Bruker Daltonics
 - Fuente de ionización: Ionización por electrospray
 - Analizador de masas: Trampa de iones
 - Software: esquireControl v2.6
 - Condiciones de operación:
 - Voltaje de capilar: 4300 V
 - Presión de nebulizador: 10 psi
 - Temperatura de nebulizador: 300 °C
 - Flujo de gas nebulizador (N_2): 5 L/min

3.2. Metodología

Este trabajo de investigación tiene como intención recuperar BPA a partir de muestras de policarbonato obtenidas de desechos, como discos compactos o bidones. Como base para el trabajo se tomó el método presentado en la sección 2.3.7, es decir, la despolimerización del policarbonato con metanol en una mezcla de solventes orgánicos usando hidróxido de sodio como catalizador. Para evaluar la posibilidad de reemplazar el tolueno por otro co-solvente, se realizaron pruebas de hinchamiento de policarbonato con determinados solventes seleccionados. Luego, se aplicó el método descrito por Hu *et al.* modificándolo para maximizar el rendimiento. Por último, se llevaron a cabo reacciones de despolimerización asistidas por microondas para reducir los tiempos de reacción.

Al llevar a cabo la despolimerización del policarbonato con metanol con co-solventes orgánicos, el metanol es el compuesto responsable de la despolimerización en sí, mientras que el co-solvente orgánico cumple la función de hinchar el policarbonato para aumentar la superficie de contacto entre este y el metanol. La intención de este trabajo es encontrar las condiciones óptimas de

reacción y probar otros solventes distintos al tolueno para evaluar su poder de hinchamiento y verificar su efecto sobre la despolimerización del policarbonato.

3.2.1. Pruebas de hinchamiento de policarbonato

Se llevaron a cabo pruebas de hinchamiento de policarbonato en diversos solventes para evaluar la posibilidad de usarlos como reemplazo para el tolueno. Los solventes evaluados en las pruebas fueron tolueno, metanol, diclorometano, cloroformo, acetato de etilo, acetona y acetonitrilo.

Se dejó reposar 10 pedazos de policarbonato (de aproximadamente 7 mm x 7 mm x 1,4 mm) en 3 mL de tolueno. Luego de 0,5h, se retiraron los pedazos del solvente, se secó brevemente su superficie con papel tisú y se pesaron. Luego, se midió el grosor de los pedazos hinchados usando un vernier. Esto se realizó también con otros grupos de 10 pedazos pero por un tiempo de exposición al solvente de 1, 2, 3 y 5 h. La operación se repitió para los demás solventes.

En caso de observar la disolución del policarbonato, se registró el tiempo que tardó la disolución. Estas pruebas se realizaron una única vez ya que sólo debían servir como referencia para conocer el poder de hinchamiento de los solventes.

3.2.2. Despolimerización en solventes orgánicos

El procedimiento de despolimerización que se llevó a cabo es similar al utilizado por Hu *et al.*^[18] y es descrito a continuación. Se preparó una mezcla de 5 mL de metanol con 5 mL del co-solvente orgánico seleccionado (tolueno, acetona, etc.) y se agregó una cantidad catalítica de hidróxido de sodio ($\approx 0,18$ g) y 25 mg de metabisulfito de sodio (agente reductor). Esta mezcla fue calentada a 60 °C bajo agitación en un balón con condensador de reflujo para disolver el hidróxido de sodio y el metabisulfito de sodio. Luego se agregó 6,35 g de policarbonato para iniciar la despolimerización y se trabajó tanto bajo atmósfera de nitrógeno como expuesto al aire por un tiempo determinado. Al menos que se indique lo contrario, esta fue la mezcla de reacción utilizada en todos los experimentos realizados.

Al finalizar la reacción, la mezcla de reacción se filtró utilizando una bomba de vacío sobre 200 mL de agua destilada fría (< 15 °C) bajo agitación constante. Tanto el balón como el papel filtro fueron lavados usando 2 alícuotas de metanol de

manera consecutiva. Se mantuvo la agitación por 30 minutos y luego se dejó reposar bajo refrigeración ($\approx 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 30 minutos adicionales. A continuación, el precipitado obtenido se filtró al vacío para recuperarlo. Para purificar el BPA obtenido, se recristalizó el producto en tolueno caliente. La pureza del BPA, antes y después de la recristalización, fue verificada utilizando espectroscopía de RMN. Se realizaron blancos de método (omitiendo el PC).

3.2.3. Pruebas preliminares de ajuste de presión en el microondas

Para poder llevar a cabo de forma segura la despolimerización de policarbonato con calentamiento por microondas se realizaron pruebas preliminares con la finalidad de evaluar la presión máxima que alcanzan los solventes al calentarlos en el equipo de microondas. Para esto, se calentaron 10 mL de metanol, tolueno, acetona y mezclas de metanol:tolueno y metanol:acetona, ambas en proporción 1:1. Estos solventes o mezclas se calentaron a 120 y/o 150 $^{\circ}\text{C}$ con el fin de evaluar la máxima presión alcanzada dentro del equipo de microondas y así poder trabajar de forma segura con estos solventes.

3.2.4. Despolimerización asistida por microondas

Para la despolimerización del policarbonato asistida por microondas, se preparó inicialmente una solución de 7,18 g de hidróxido de sodio en 200 mL de metanol. En casa ensayo se utilizó un vial especial para reacciones de microondas (borosilicato) con una capacidad de 30 mL. En este vial se agregó 25 mg de metabisulfito de sodio, luego se adicionó 5 mL de la solución metanólica de hidróxido de sodio y 5 mL de co-solvente (tolueno o metanol puro). Se colocó un magneto para agitación y se adicionó 3, 4, 5, 6 o 7 g de desechos de policarbonato de BPA provenientes de CDs o bidones. El aire contenido en el vial fue desplazado usando una corriente de nitrógeno antes de cerrar el vial con una tapa provista de un septum.

El vial con la mezcla de reacción fue colocado dentro del equipo de reacciones por microondas y se llevó a cabo el siguiente procedimiento: calentamiento en 2 minutos a la temperatura seleccionada (se experimentó a 60, 90, 120, 150 y 180 $^{\circ}\text{C}$). Luego, se mantuvo el vial a la temperatura seleccionada por 3, 5 ó 10 minutos. Se enfrió el vial a 45 $^{\circ}\text{C}$ antes de retirarlo del equipo.

Similarmente al procedimiento con calentamiento tradicional, el BPA obtenido se recuperó forzando su precipitación al filtrar al vacío la mezcla de reacción sobre 200 mL de agua destilada fría bajo agitación. Se mantuvo la agitación por 30 minutos y se dejó reposar bajo refrigeración ($\approx 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 30 minutos adicionales. Por último, se filtró al vacío el precipitado obtenido para recuperarlo.



4. Resultados y discusiones

4.1. Hinchamiento del policarbonato

Al llevar a cabo la reacción de despolimerización, resulta importante tener una idea del poder de hinchamiento de policarbonato que tienen diversos solventes seleccionados. Se debe recordar que la solución metanólica de hidróxido de sodio es la responsable de la ruptura del policarbonato, mientras que el co-solvente presente en el medio sirve únicamente para favorecer el ingreso de dicha solución metanólica al interior de los pedazos del polímero. Esto ocurre gracias a que el policarbonato se hincha al absorber al co-solvente, el cual arrastra a la solución metanólica.

Se realizaron pruebas de hinchamiento sobre 10 pedazos de policarbonato por prueba (con una masa inicial aproximada de 0,5 g) utilizando tolueno, metanol, diclorometano, cloroformo, acetato de etilo, acetona y acetonitrilo; y con inmersiones de 0,5, 1, 2, 3 y 5 h. Tras la inmersión, se evaluó el aumento en la masa de los pedazos respecto al inicio y se midió el grosor de los pedazos de policarbonato. El metanol fue estudiado para evaluar si realmente es necesario el uso de un co-solvente para producir el hinchamiento del policarbonato. El resto de solventes orgánicos fueron estudiados con el fin de reemplazar al tolueno y evaluar el cambio en rendimiento y tiempo de reacción.

En el caso del diclorometano y el cloroformo, se observó la disolución progresiva de los pedazos de policarbonato alcanzando la disolución completa tras las 5 horas de inmersión. Durante la disolución, los solventes tomaron una coloración levemente azulada debido al colorante presente en los pedazos de policarbonato, los cuales provenían de un bidón de agua. Como era de esperarse, se observó un gran aumento en la viscosidad de los solventes.

Los demás solventes estudiados no produjeron la disolución de los pedazos de policarbonato, sino que generaron su hinchamiento en mayor o menor grado. Los resultados de las pruebas de hinchamiento se muestran en la Tabla 1 y en la Figura 8.

Tabla 1: Masa de los pedazos de PC antes y después de la inmersión en diversos solventes.

Solvente	Tiempo de inmersión (h)	Masa de pedazos de PC secos (g)	Masa de pedazos de PC tras inmersión (g)
Metanol	0,5	0,5339	0,5350
	1	0,5727	0,5750
	2	0,4938	0,4958
	3	0,5121	0,5153
	5	0,4931	0,4964
Tolueno	0,5	0,5240	0,6885
	1	0,5266	0,7159
	2	0,5380	0,7446
	3	0,4974	0,7305
	5	0,5245	0,7762
Acetato de etilo	0,5	0,5003	0,6085
	1	0,4981	0,6160
	2	0,5012	0,6330
	3	0,5029	0,6254
	5	0,4929	0,6605
Acetona	0,5	0,5024	0,6028
	1	0,5001	0,6120
	2	0,4943	0,6191
	3	0,5020	0,6351
	5	0,5023	0,6456
Acetonitrilo	0,5	0,4911	0,5444
	1	0,5005	0,5689
	2	0,4982	0,5832
	3	0,5075	0,5956
	5	0,4919	0,5908

Nota: Resultados de una medición.

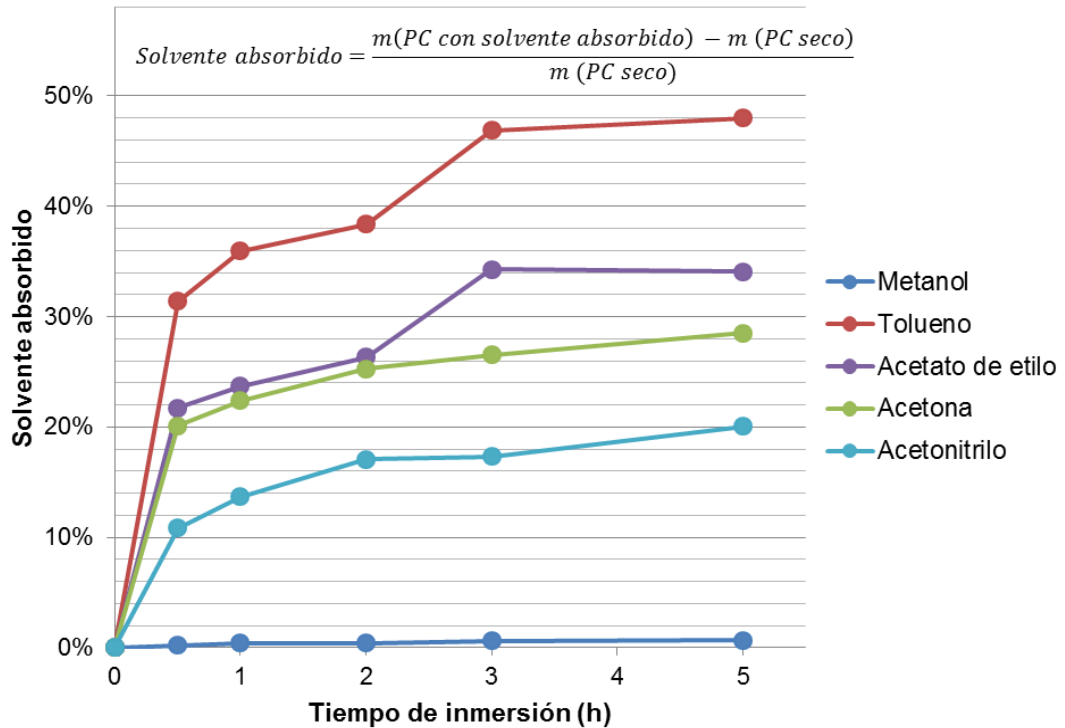


Figura 8: Gráfico de absorción de solventes vs tiempo de inmersión.

Aún tras 5 horas de inmersión, el metanol produjo un aumento de masa de los pedazos de policarbonato menor al 1% y un aumento de grosor de los pedazos prácticamente nulo. Al no producirse hinchamiento alguno, el ataque del metanol hacia el policarbonato se daría únicamente sobre la superficie externa de cada pedazo. En cambio, al contar con un co-solvente que genere hinchamiento, este ataque se da también desde el interior de cada pedazo. Así se acelera considerablemente la reacción.

Por otro lado, el tolueno produjo un aumento de masa del policarbonato de 31% en tan sólo media hora, mostrando que este solvente penetra en la estructura del polímero. Este valor aumentó progresivamente hasta alcanzar un aumento de 48% al concluir las 5 horas de inmersión (ver Figura 8). Este aumento en masa se vio acompañado de un aumento del grosor de los pedazos que va desde 30 % en 0,5 h hasta un 43% en 5 h (ver Tabla 2). Así, se espera que la presencia del tolueno en la reacción permita al metanol entrar en contacto con una mayor cantidad de policarbonato ya que el hinchamiento producido facilita el ingreso del metanol, el cual es miscible con el tolueno.

Tabla 2: Grosor de los pedazos de PC tras la inmersión en diversos solventes.

Tiempo de inmersión (h)	Grosor promedio de los pedazos de PC tras inmersión (mm)				
	Metanol	Tolueno	Acetato de etilo	Acetona	Acetonitrilo
0,5	1,38	1,80	1,49	1,65	1,46
1	1,34	1,90	1,51	1,67	1,59
2	1,34	1,91	1,68	1,88	1,67
3	1,32	2,13	1,80	1,85	1,86
5	1,30	1,98	1,70	1,94	1,67

Notas:

- Antes de la inmersión, el grosor de los pedazos de PC era en promedio 1,38 mm.
- Resultados de una medición.

Como se aprecia en la Figura 8, el acetato de etilo mostró un efecto sobre el policarbonato similar al tolueno pero en menor grado. Tras media hora de inmersión, se observó un aumento de masa de los pedazos de policarbonato de 21%. Este valor ascendió a 34% tras 3 horas de inmersión y se mantuvo constante durante la siguiente hora. Este aumento en masa se vio acompañado de un aumento de 8% de grosor de los pedazos en media hora y de 30% tras 3 horas. Por esto, el acetato de etilo es un potencial candidato para reemplazar al tolueno dentro de la reacción de despolimerización. Sin embargo, por generar un hinchamiento 30% menor, se espera que la reacción de despolimerización sea más lenta.

La acetona y el acetonitrilo mostraron un efecto más débil que el tolueno, alcanzando un aumento de masa de los pedazos de policarbonato de 28% y 20% respectivamente, tras 5 horas de inmersión. En la Figura 8 se puede observar de manera más clara la variación porcentual en la masa de los pedazos de policarbonato. Cabe recordar que este aumento se debe a la absorción de cada solvente y trae consigo un hinchamiento de los pedazos de policarbonato aumentando el área que queda expuesta ante el metanol. Por lo tanto, un mayor hinchamiento de los pedazos de policarbonato reflejado en un aumento de la masa de éstos contribuiría a una mayor velocidad de reacción.

A pesar de contar con sólo una repetición de cada prueba, se puede concluir que el metanol no produce hinchamiento significativo en el policarbonato. En contraste, el tolueno es el solvente que produce el mayor hinchamiento entre los

solventes estudiados. El acetato de etilo, la acetona y el acetonitrilo producen un hinchamiento considerable en el PC, más no tan importante como en el caso del tolueno. Además, el diclorometano y el cloroformo disuelven completamente el policarbonato en poco más de 4 horas sin agitación.

4.2. Despolimerización en solventes orgánicos

La despolimerización del policarbonato se llevó a cabo, inicialmente, siguiendo el método descrito por Hu *et al.* Se utilizó metanol como reactivo despolimerizador y tolueno como co-solvente responsable del hinchamiento del policarbonato, en proporción 1:1. La reacción se realizó a 60 °C con 6,35 g de policarbonato, 10 mL de la mezcla de solventes, hidróxido de sodio como catalizador y metabisulfito de sodio como agente reductor.

Para evaluar la variación del rendimiento en el método propuesto por Hu *et al.*^[18] para el reciclaje de policarbonato, se variaron las condiciones de reacción para determinar su influencia.

4.2.1. Evaluación del método propuesto

Hu *et al.*^[18] llevaron a cabo la despolimerización de policarbonato virgen (puro). En esta investigación se utilizaron desechos de policarbonato provenientes de CDs y bidones. Para evaluar el método seleccionado, se llevó a cabo la reacción de despolimerización siguiendo los pasos expuestos en la sección 3.2.2. Se preparó 10 mL de una mezcla de metanol:tolueno (1:1) con metabisulfito de sodio e hidróxido de sodio. Se agregaron los pedazos de policarbonato y se generó una atmósfera de nitrógeno. Luego, se dejó reaccionar la mezcla por 4 horas bajo agitación y reflujo a 60 °C. El tiempo de reacción fue elegido como el doble del tiempo que tardó en todo el policarbonato en reaccionar a compuestos solubles (2 horas aprox) para garantizar la fragmentación de todo el polímero. Tras la reacción, se filtró la mezcla sobre agua fría bajo agitación, y se mantuvo la agitación por 30 minutos. Luego, se mantuvo la suspensión formada por 30 minutos bajo refrigeración (5 °C) antes de proceder a recuperar el producto por filtración. El sólido recuperado era un polvo de color blanco el cual fue recristalizado en tolueno caliente (≈ 100 °C) obteniendo cristales blancos. Para la recristalización se probó el uso de distintas proporciones de tolueno:BPA (de 6 a 16 mL/g) y se determinó que la proporción óptima es de 8 mL/g.

El producto fue analizado inicialmente por espectroscopía IR. El espectro obtenido (ver Figura 9) fue comparado con un espectro de una base de datos (ver Figura 10)^[24] notando, cualitativamente, la presencia de los mismo picos.

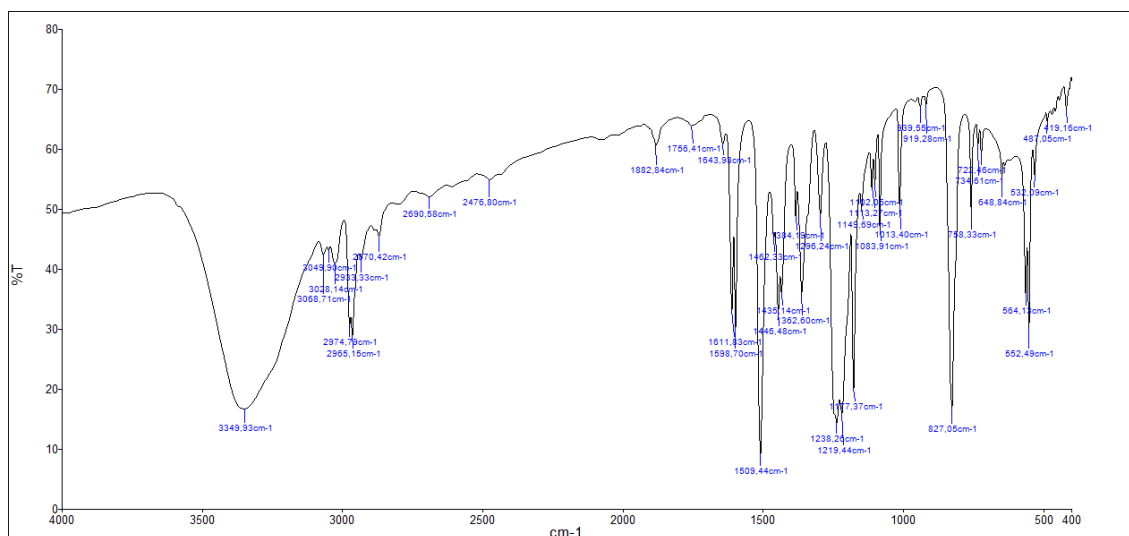


Figura 9: Espectro IR del producto obtenido.

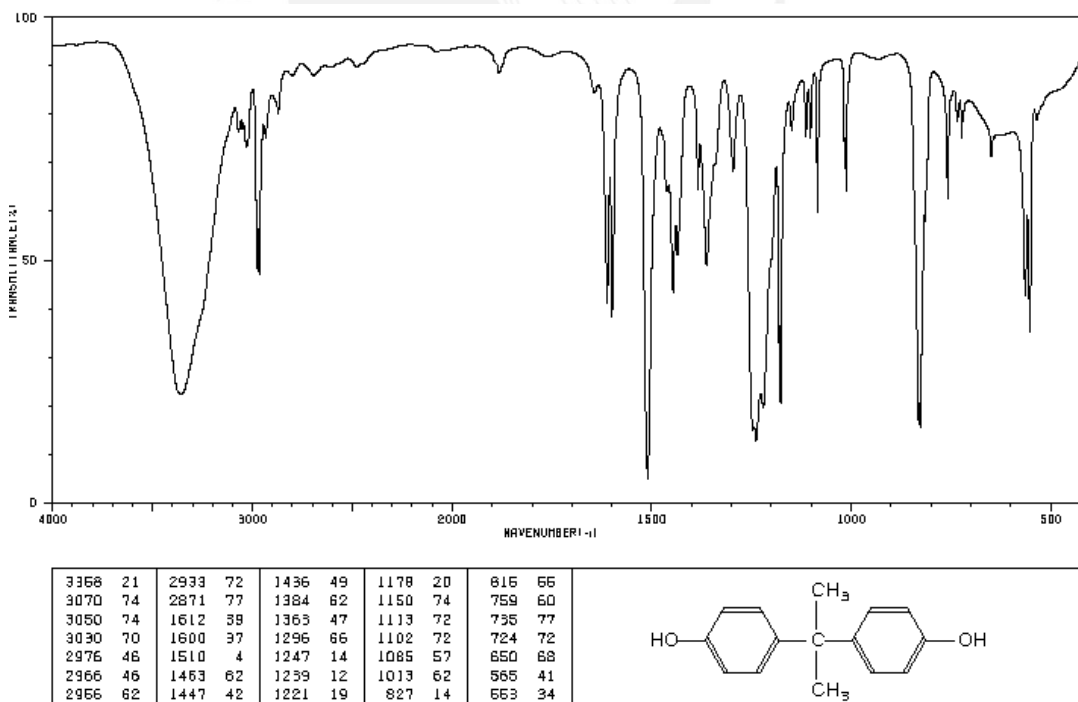


Figura 10: Espectro IR de BPA obtenido de la base de datos SDDBS.^[24]

Luego, el sólido fue también analizado por ^1H -RMN. En la Figura 11 se muestra el espectro mencionado acompañado por la Tabla 3 que resume la asignación de los picos observados.

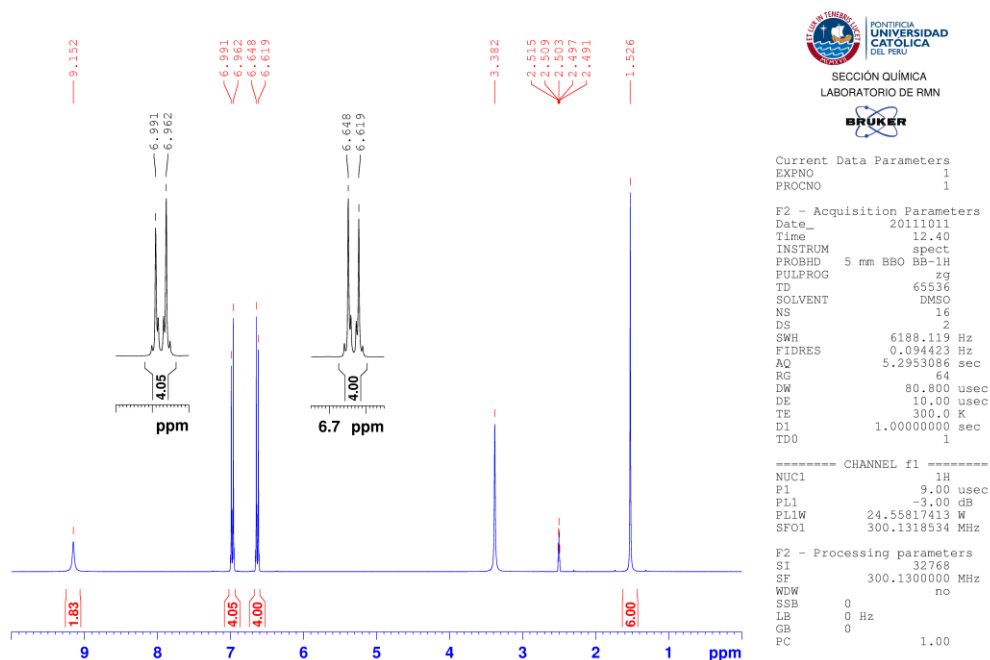


Figura 11: Espectro de ^1H -RMN del producto obtenido (300 MHz, DMSO-d_6).

Tabla 3: Asignación de los protones del BPA al espectro mostrado en la **Figura 11**.

Hidrógeno	Desplazamiento	Multiplicidad	Acoplamiento, J (Hz)
a	9,15	s	-
b	6,98	d	8,7
c	6,63	d	8,7
d	1,53	s	-

Nota: En la Figura 12 se muestra la estructura del BPA con las asignaciones aquí mencionadas.

En el espectro de RMN mostrado en la Figura 11 se observan todas las señales esperadas para el BPA. La asignación de las señales (ver Tabla 3) se corroboró con el espectro de BPA procedente de una base de datos^[24] (ver Figura 12). El quintuplete observado a 2.50 ppm corresponde a la señal de solvente residual y la señal a 3,38 ppm corresponde a restos de agua.



Figura 12: Espectro de ¹H-RMN en DMSO-d₆ de BPA proveniente de la base de datos SDBS.^[24]

Además, se hizo también un análisis de ¹³C-RMN. El espectro obtenido se muestra en la Figura 13. En este espectro se observan todas las señales esperadas para el BPA junto con un multiplete a 39,92 ppm que corresponde a la señal del solvente residual. Nuevamente, las asignaciones mostradas en la Tabla 4 se corroboraron con el espectro de BPA proveniente de una base de datos^[24] (ver Figura 14).

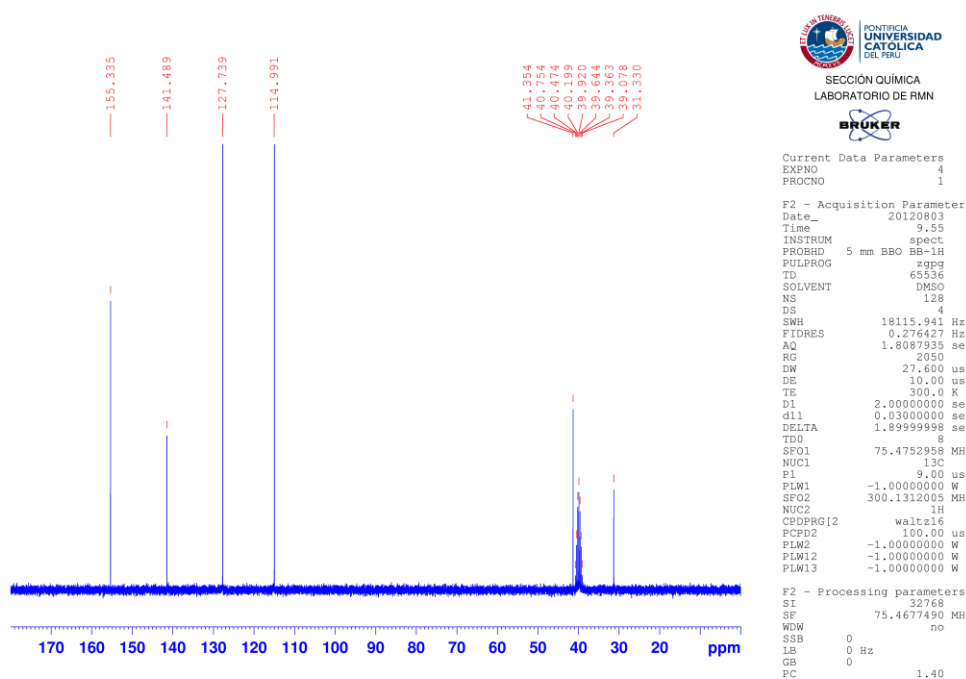


Figura 13: Espectro de ^{13}C -RMN del producto obtenido (300 MHz, DMSO-d_6).

Tabla 4: Asignación de los carbonos del BPA al espectro mostrado en la Figura 13.

Carbono	Desplazamiento
1	155,34
2	141,49
3	127,74
4	114,99
5	41,35
6	31,33

Nota: En la Figura 14 se muestra la estructura del BPA con las asignaciones aquí mencionadas.

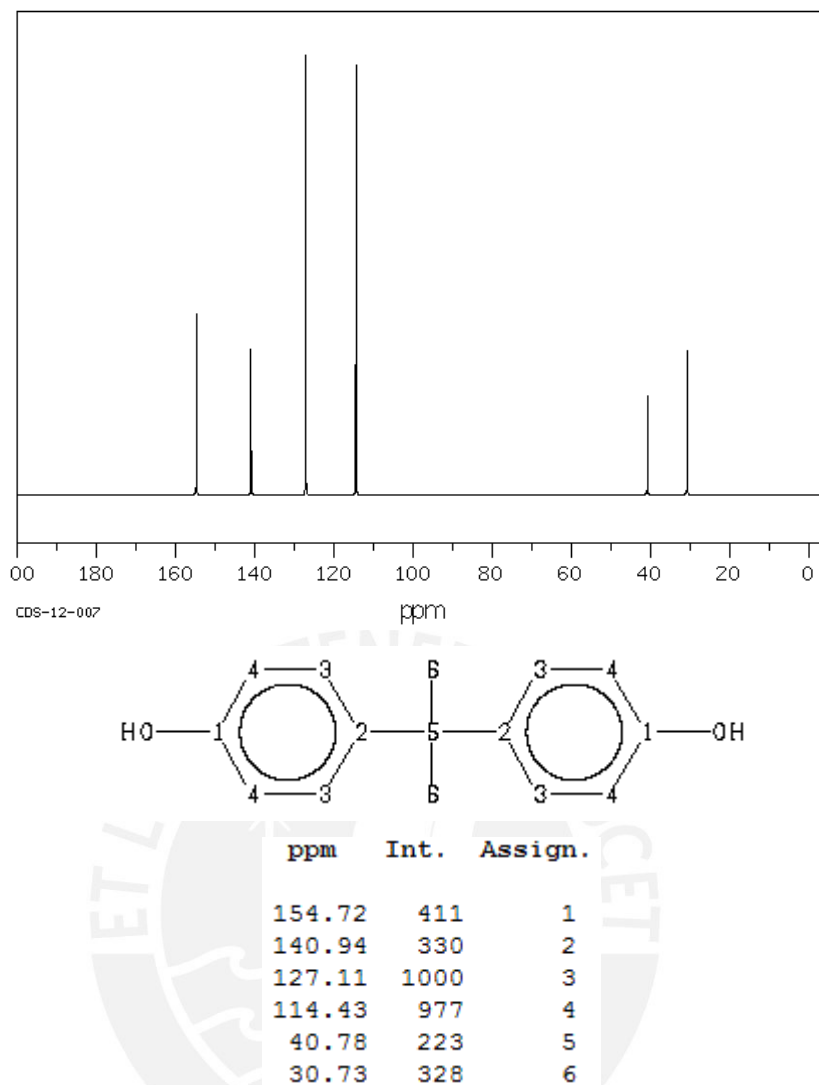


Figura 14: Espectro de ^{13}C -RMN en DMSO-d_6 de BPA proveniente de la base de datos SDBS.^[24]

Por último, se hizo también un análisis de espectroscopia de masas (ESI) utilizando metanol como solvente para confirmar que sólo se tenía BPA y no un dímero u oligómero. A continuación, en la Figura 15 se muestra el espectro obtenido.

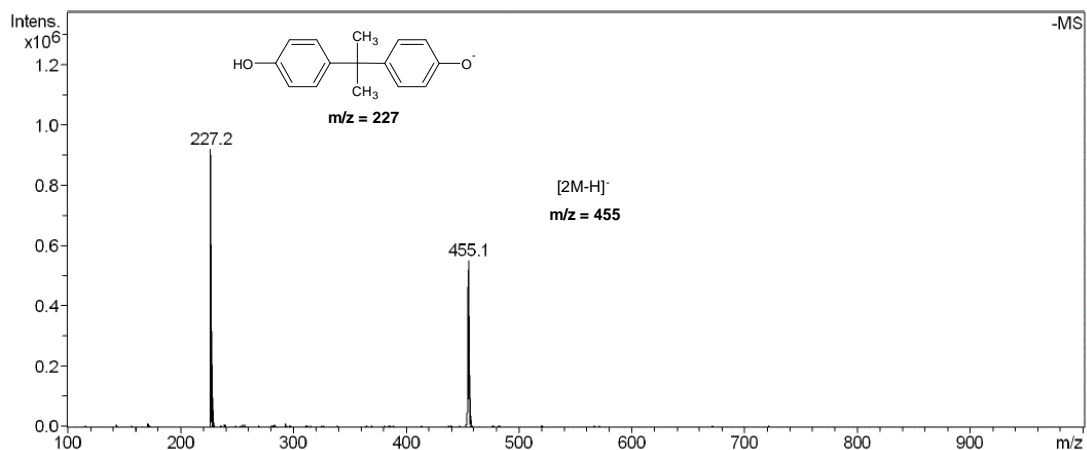


Figura 15: Espectro de masas en modo negativo del producto obtenido.

El análisis por espectroscopía de masas se obtuvo en modo negativo debido a que se esperaba que el BPA se deprotonara en uno de los grupos hidroxilo y se observara la señal de $(M-H)^-$, la cual tendría un valor de m/z de 227,29. En el espectro mostrado (ver Figura 15), se observa la señal esperada para el BPA-H a 227,2. También se observa una señal a 455,1 correspondiente a $[2M-H]^-$, lo que equivale a la asociación de dos moléculas de BPA con pérdida de un protón. En el espectro no se observan señales correspondientes a oligómeros. Dichas señales tendrían un valor esperado de m/z de 482, 737 ó 992 para la mono-deprotonación del dímero, trímero o tetrámero, respectivamente. Estos oligómeros provendrían de la despolimerización incompleta del policarbonato. Por esto, se puede afirmar que no se cuenta con oligómeros y que, por lo tanto, la despolimerización del policarbonato fue completa. Además, se realizó una fragmentación del ión a 227,2. En la Figura 16 se muestra el resultado de dicha fragmentación junto con las estructuras propuestas para los fragmentos. Se observan fragmentos con un valor de m/z de 212,1 y 133,4. El fragmento a 212,1 corresponde a la pérdida de un grupo metilo, mientras que aquel a 133,4 de m/z corresponde a la pérdida de fenol. Estos fragmentos corresponden a los reportados por Shao *et al.*^[25] dentro del rango de m/z escaneado en este estudio.

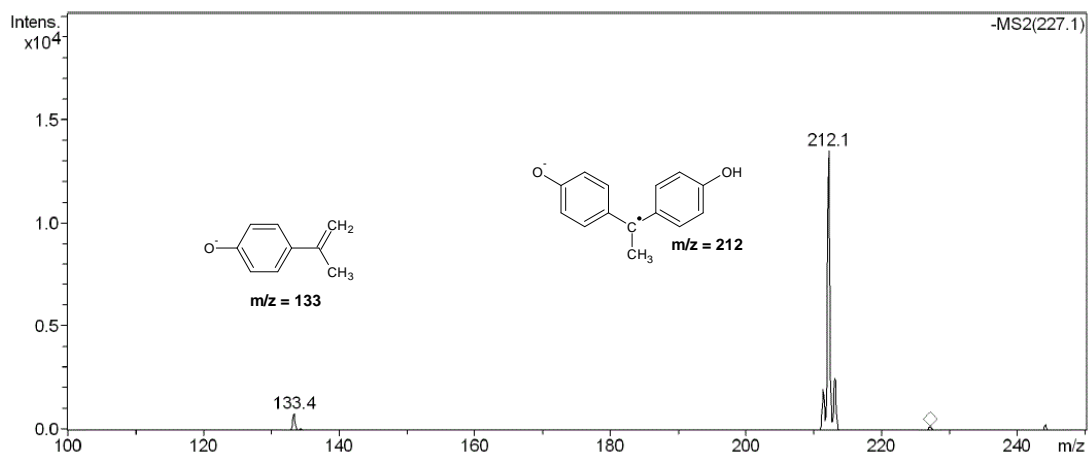


Figura 16: Espectro de masas en modo negativo del pico con m/z de 227,1 mostrado en la Figura 15.

Con el resultado del análisis por IR, RMN y MS, se pudo determinar que el método trabajado permitía obtener BPA. El rendimiento de dicha reacción, antes de la recristalización, fue cercano 80%. Pese a que este valor es bastante menor al reportado por Hu *et al.* (96%)^[18], se continuó trabajando con este método procurando optimizar las condiciones de reacción.

En vista de que se obtuvo el producto deseado y según el mecanismo mostrado en la Figura 7, se debería tener DMC (carbonato de dimetilo) como subproducto. Este producto se elimina durante la filtración pues queda disuelto en la fase acuosa. Para verificar su formación durante la reacción, se analizó por RMN la mezcla al finalizar la reacción y antes de la precipitación de agua. Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se muestran en la Figura 17 y en la Figura 18, respectivamente.

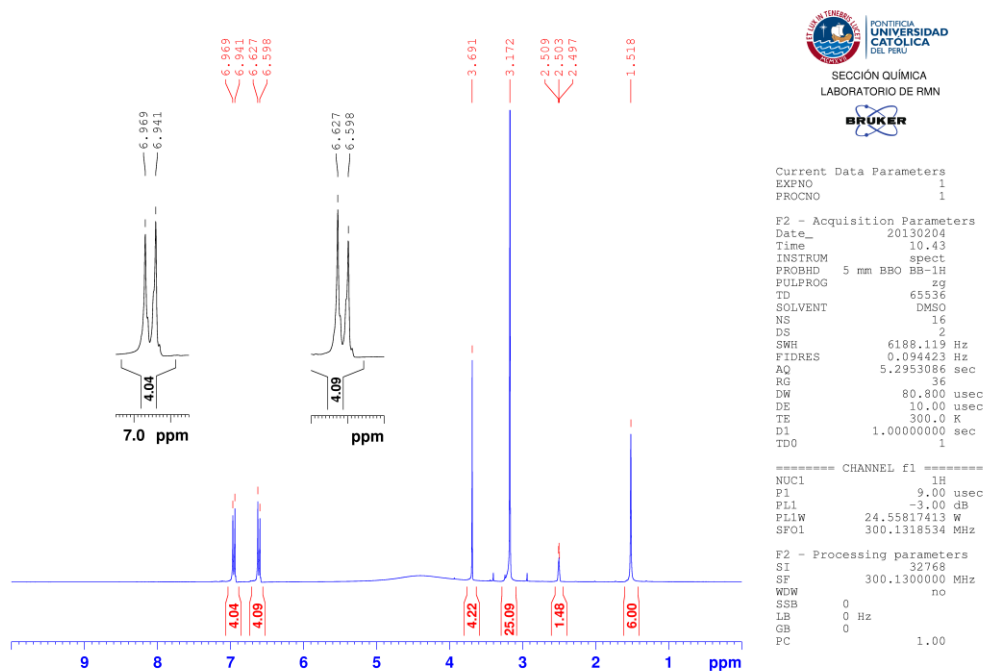


Figura 17: Espectro de ^1H -RMN de la mezcla de reacción (300 MHz, DMSO-d_6).

En el espectro de ^1H -RMN se observan las señales esperadas para el BPA, excepto la de los OH, debido a que la concentración del BPA es relativamente baja frente a la del metanol. Dejando de lado las señales del BPA y las del solvente residual en el espectro de ^1H -RMN (ver Tabla 3), se tiene dos señales adicionales de importancia. La primera, a 3,172 ppm que integra a 25,09 y corresponde al grupo metilo del metanol que es usado como solvente para la reacción. El gran valor de la integración se debe a que es el componente mayoritario de la mezcla de reacción. La segunda señal, a 3,691 ppm coincide con la posición esperada para los grupos metilo del DMC^[24] e integra a 4,22. Al comparar esta señal (correspondiente a 6 protones) con aquella observada a 1,518 ppm (correspondiente a los 6 protones de los grupos metilos del BPA) se puede determinar la relación entre la concentración del BPA y el DMC en la mezcla de reacción. Se debe recordar que la integración de una determinada (A) señal es proporcional al producto de la cantidad de protones que generan dicha señal ($n(H)$) y la concentración del compuesto que tiene dichos protones (C), por lo que la fórmula $A \propto n(H) \cdot C$ aplica para cada compuesto visto por el RMN. Entonces, se puede establecer la relación de concentración de DMC frente a BPA como:

$$\frac{C_{DMC}}{C_{BPA}} = \frac{A_{DMC}}{A_{BPA}} \cdot \frac{n_{BPA}(H)}{n_{DMC}(H)} = \frac{4,22}{6,00} \cdot \frac{6}{6} \sim 0,7$$

Esto quiere decir que por cada mol de BPA producido, se tiene también 0,7 moles de DMC. Sin embargo, de acuerdo al mecanismo de reacción mostrado en la Figura 7, la relación debería ser de 1:1. La menor producción de DMC puede deberse a que parte de los grupos carbonato del PC sean convertidos a iones carbonato en lugar de a DMC. En vista de que la intención de la investigación es recuperar el BPA, más no el DMC, esto no resulta problemático.

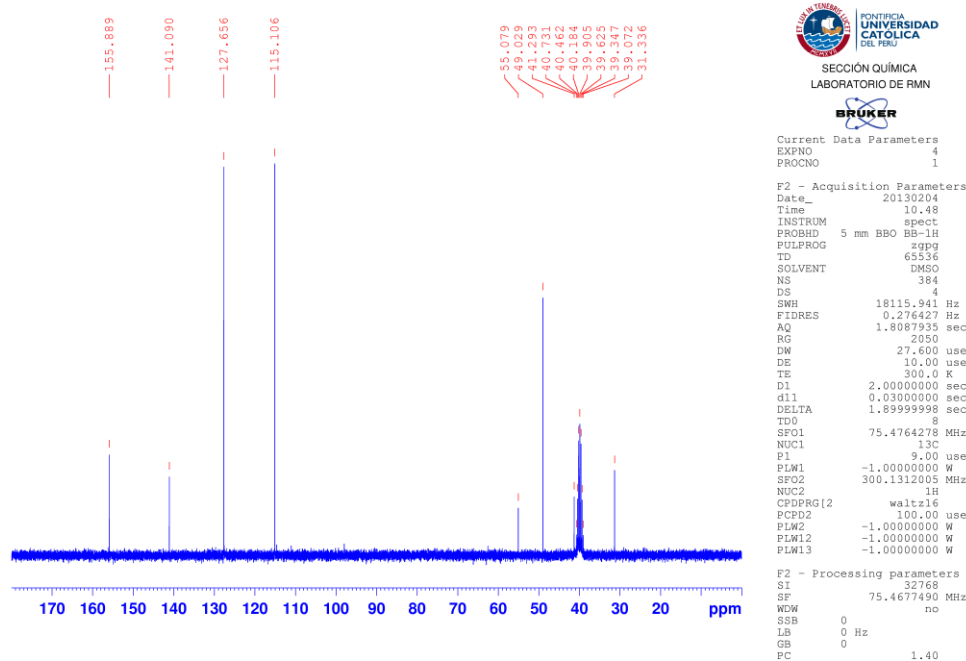


Figura 18: Espectro de ^{13}C -RMN de la mezcla de reacción (300 MHz, DMSO-d_6).

Nuevamente, en el espectro de ^{13}C -RMN se tiene dos señales adicionales a las esperadas para el BPA (ver Tabla 4). La primera, a 49,029 ppm corresponde al grupo metilo del metanol. La segunda señal, a 55,079 ppm coincide con la posición esperada para los grupos metilo del DMC^[24]. En el espectro no se observa la señal del grupo carbonato del DMC. De acuerdo a la literatura^[24], la señal del grupo carbonato del DMC tiene una intensidad muy inferior a la de los grupos metilos debido a su mayor tiempo de relajación. Si se toma en cuenta la baja intensidad de la señal de los grupos metilo del DMC en el espectro, resulta comprensible que no

se pueda observar la señal del carbonato. Esta señal podría observarse si se aumentara el tiempo de adquisición del espectro.

Con los análisis de RMN realizados, se confirmó la presencia de DMC en la mezcla de reacción.

4.2.2. Proceso de precipitación

El método propuesto por Hu *et al.* para la precipitación del BPA consta de verter la mezcla de reacción en un volumen de agua (a temperatura ambiente) 20 veces mayor al de la mezcla de reacción y dejar reposar la suspensión formada por una hora a temperatura ambiente.^[18] Se aplicó este método en esta investigación haciendo un ligero cambio inicial: se llevó a cabo la precipitación utilizando agua fría (<15 °C), con la finalidad de reducir la solubilidad del BPA. Este cambio se realizó pese a la baja solubilidad del BPA en agua a temperatura ambiente (0,12 g/mL^[8]) pues en este caso, la solución acuosa formada contiene un 5% de metanol, el cual es un muy buen disolvente para el BPA.

El método de precipitación propuesto por Hu *et al.* no generó los resultados esperados para el trabajo con desechos de PC. En primer lugar, se observó que, en algunos casos, se tenían restos sólidos de policarbonato u otras impurezas provenientes de los pedazos de bidón o discos compactos. Estos debían ser separados de la mezcla de reacción antes de poder recuperar el BPA. Para esto, se realizó el vertido de la mezcla de reacción al agua luego de una filtración al vacío con papel filtro rápido, previamente humedecido con 1 mL de metanol. Tras filtrar la mezcla de reacción, el balón de reacción se lavó dos veces con 2 mL de metanol, los cuales fueron aprovechados para lavar el papel filtro.

Otro problema encontrado fue que, al verter la mezcla de reacción en el agua, se observó la separación de dos fases. La fase orgánica de color anaranjado intenso tomó una forma esférica y se ubicó en el fondo del matraz. Era de esperarse que se tuvieran dos fases ya que el tolueno y el agua no son miscibles. Sin embargo, la fase orgánica no se ubicó sobre la acuosa debido a la gran cantidad de BPA disuelto en ella. El problema con la formación de esta "macroburbuja" orgánica radica en que la precipitación del BPA se da únicamente en la superficie de la burbuja formando una corteza que inhibe la precipitación del producto en su interior y reduce considerablemente el rendimiento de la reacción.

Para eliminar este problema, se decidió mantener el agua bajo fuerte agitación al momento de verter la mezcla de reacción.

Al verter la mezcla de reacción sobre agua bajo agitación, se observa la formación de una suspensión. La agitación es responsable de romper la macroburbuja formando burbujas más pequeñas. Para fomentar la ruptura de la mayoría de las burbujas formadas y alcanzar una máxima precipitación se mantuvo la agitación de la suspensión por un total de 30 minutos, dejándola luego por 30 minutos adicionales en reposo bajo refrigeración ($\approx 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) para reducir aún más la solubilidad del BPA, antes de filtrar el producto y dejarlo secar.

Con el fin de maximizar el rendimiento de la precipitación se variaron los tiempos de agitación y reposo. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 5. En todos los casos se tuvo un tiempo total de precipitación de 1 hora. En el primer caso no se utilizó agitación y se obtuvo un rendimiento mucho menor a los otros tres casos, sólo 80%. En cualquiera de las tres combinaciones de tiempo evaluadas posteriormente, el rendimiento es cercano a 88% lo cual ya representa un considerable aumento respecto al sistema de precipitación inicial. Sin embargo no se aprecian diferencias considerables al cambiar el tiempo de precipitación si se tiene al menos 30 minutos de agitación, por lo que no se hicieron pruebas adicionales. En futuros ensayos se trabajó con 30 minutos de agitación, así como de refrigeración.

Tabla 5: Rendimiento de reacción para distintos modos de precipitación.

Tiempo de agitación (min)	Tiempo de reposo a T_{amb} (min)	Tiempo de reposo en refrigeración (min)	Rendimiento de BPA (%)
0	0	60	80
60	0	0	88
30	30	0	88
30	0	30	88

Nota: Resultados de una medición.

4.2.3. Uso de agente reductor y atmósfera de nitrógeno

La necesidad de utilizar metabisulfito de sodio y atmósfera de nitrógeno también fue evaluada. Al llevar a cabo la despolimerización del BPA en presencia de metabisulfito de sodio y bajo atmósfera de nitrógeno se obtiene, como producto final, un polvo de color blanco. Una vez recristalizado, se obtiene cristales blancos de BPA con forma de aguja, lo cual coincide con la apariencia del BPA reportada en la literatura. De no cumplirse con ambas condiciones a la vez (atmósfera de nitrógeno y presencia de metabisulfito de sodio), el producto obtenido presenta una coloración anaranjada. Esta coloración es más intensa en el caso de no utilizar la atmósfera de nitrógeno y se observa, en menor grado, si es que se conserva dicha atmósfera pero se omite el metabisulfito de sodio.

La coloración podría deberse a la oxidación de una pequeña parte del BPA, dando lugar a un producto de este color. Sin embargo, en todos los productos (con y sin coloración) el punto de fusión coincidió exactamente con 156 °C (valor no corregido), prácticamente igual al valor teórico del BPA (155 °C^[8]). La fusión del producto a una temperatura exacta, y no en un intervalo de temperaturas, demuestra su pureza. Además, los espectros de ¹H-RMN del producto obtenido en atmósfera de N₂ (similar a Figura 11) y del obtenido con exposición al aire (ver Figura 19) coinciden entre sí.

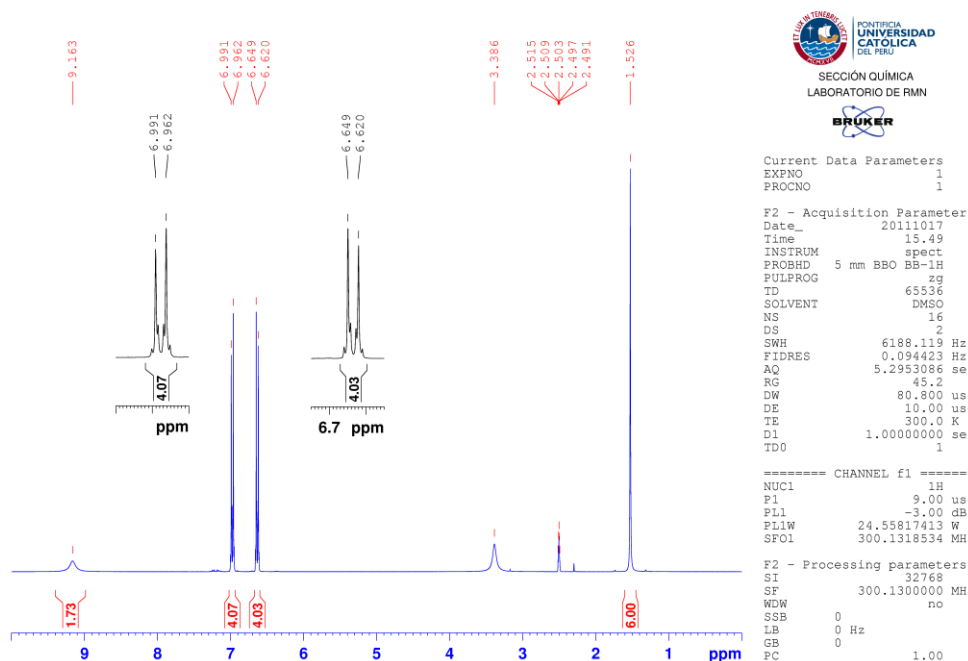


Figura 19: Espectro de ^1H -RMN del BPA obtenido por despolimerización de policarbonato expuesto al aire y en presencia de metabisulfito de sodio (300 MHz, DMSO- d_6).

Así, los espectros de ^1H -RMN evidencian que el BPA no sufre mayormente una oxidación, aunque es posible que sólo una muy pequeña fracción del BPA sufra un proceso oxidativo, o que alguna impureza presente en trazas proveniente de los pedazos de policarbonato utilizados sufra una reacción secundaria que le dé la coloración descrita al producto final. El grado de reacción de dicho contaminante dependería de cuán oxidante sea la atmósfera de reacción y, por ello, se observa una coloración mucho más intensa al trabajar en contacto con oxígeno que al remover únicamente el reductor de la mezcla de reacción. En cualquier caso, la causa de la coloración del producto no es detectable por RMN. No se hicieron análisis adicionales del producto con coloración ya que este problema se eliminó utilizando atmósfera de nitrógeno y metabisulfito de sodio.

4.2.4. Variación de tiempos de reacción

En la evaluación del método (ver sección 4.2.1) se llevó a cabo la reacción de despolimerización por 4 horas. Este tiempo de reacción puede parecer excesivo si se considera que todo el policarbonato sólido había desaparecido a las 2 horas. Por

esto, se repitió la reacción con tiempos de 2, 3, 4 y 5 horas para evaluar la variación del rendimiento de reacción.

En los cuatro casos mencionados, se obtuvo un rendimiento de reacción entre 88 y 90%, sin observarse ninguna tendencia clara de aumento del rendimiento con el aumento del tiempo de reacción. Es cierto que con 4 horas de reacción se tiene un máximo de 90% de BPA recuperado. Sin embargo, el rendimiento no varía mucho a menores o mayores tiempos. Además, es de suma importancia recalcar que la desaparición del policarbonato en todas las reacciones mencionadas tardó aproximadamente 2 horas. Aun así, el rendimiento de la reacción de sólo 2 horas es casi igual a las reacciones de mayor tiempo. Por esto, se puede inferir que el paso determinante de la reacción es el hinchamiento del policarbonato y que una vez expuesto este al metanol, la despolimerización ocurre a gran velocidad en comparación al hinchamiento. Esto es similar a lo observado por Mormann *et al*, quienes llevaron a cabo la aminólisis de policarbonato y determinaron que el hinchamiento es la etapa determinante de la velocidad de reacción ya que una vez que el amoníaco entra en contacto con el policarbonato, la reacción de aminólisis es casi inmediata^[15].

4.2.5. Proporción solvente:PC

Tomando en cuenta la importancia del proceso de hinchamiento que se hizo evidente en la sección 4.2.4, se decidió evaluar la posibilidad de aumentar la proporción de solvente:PC con el fin de acelerar el hinchamiento del policarbonato y, por lo tanto, acelerar la reacción. Para esto, se repitió la reacción por 3 horas utilizando 6,35 g de policarbonato (de bidones) y 20 mL de metanol:tolueno (1:1) en lugar de los 10 mL usados previamente. Se observó una reducción en el tiempo de desaparición de los pedazos de policarbonato, de 120 minutos a poco menos de 100 minutos. Esto demostró que el aumento de la proporción solvente:PC propicia el hinchamiento y consiguiente reacción del policarbonato a compuestos solubles. Sin embargo, el rendimiento de esta reacción es menor que el de la reacción con menor proporción (89%) de solvente alcanzando sólo un 85% de recuperación de BPA. Esto podría deberse a que la precipitación del BPA en agua se ve reducida por la mayor cantidad de tolueno y metanol presente en el proceso. Cabe recalcar que el BPA tiene una solubilidad muy alta en el metanol. Por esto, no se recomienda utilizar una cantidad mayor a 10 mL de la mezcla de solventes. Al

trabajar con una proporción solvente:PC menor, los pedazos de policarbonato no quedan completamente sumergidos en el solvente.

4.2.6. Uso de una fuente distinta de policarbonato: CDs

Todas las pruebas mencionadas hasta el momento fueron realizadas usando bidones de agua como fuente de policarbonato. Con el fin de evaluar otras fuentes y sus posibles diferencias y problemas, se utilizaron pedazos de discos compactos (CDs) en lugar de pedazos de bidones. En primer lugar, se notó que tras la reacción, los pedazos de CDs dejaban residuos sólidos en forma de láminas, algunos de apariencia metálica, y otros de apariencia plástica. Esto se observó al realizar la filtración previa a la precipitación del producto. Las láminas de apariencia metálica corresponden a la delgada lámina reflectiva de aluminio presente en los CDs. Esta no siempre puede ser despegada de los pedazos de CDs al momento de cortarlos por lo que en muchos casos se observó durante la filtración. Por otro lado, las láminas plásticas corresponden a la capa de resina acrílica que se usa sobre la cara de lectura de los CDs para protegerlos contra ralladuras. Esta resina es resistente al medio de reacción por lo que está presente junto con las láminas de aluminio tras la reacción.

Al mantener todas las condiciones de reacción iguales, se puede señalar que al utilizar CDs se obtuvieron rendimientos de 5 a 10% menores que al utilizar pedazos de bidón. Esto se debe a que, en el caso de los CDs, los desechos contienen impurezas como láminas de aluminio y resina acrílica adheridas al policarbonato. Dichas capas podrían reducir la superficie de contacto entre el metanol y el policarbonato, lo cual a su vez reduce la velocidad de la reacción.

El mayor problema que estas láminas podrían generar sería la contaminación del producto final. Por esto, al utilizar pedazos de CDs, resulta de suma importancia realizar el filtrado de la mezcla de reacción antes de la precipitación sobre agua fría. Este proceso garantiza la remoción de estas láminas y otras impurezas sólidas.

4.2.7. Uso de otros co-solventes

Una de las principales motivaciones para el desarrollo de esta investigación fue evaluar métodos para la eliminación de desechos de policarbonato para reducir la acumulación de estos y reducir su efecto en el medio ambiente. Sin embargo, la

necesidad de usar tolueno va en contra de la idea de protección y preservación del medio ambiente. Se debe recordar que el tolueno es un solvente tóxico para los humanos y la vida acuática, y además es cancerígeno. Por esto, en un inicio se consideró la posibilidad de eliminar el tolueno de la reacción y trabajar únicamente con metanol. Al realizar las pruebas correspondientes en ausencia de un co-solvente, no se observó la desaparición del policarbonato, ni ningún cambio aparente en su superficie, aún tras 6,5 h de reacción. Tampoco se obtuvo ningún sólido durante el proceso de precipitación. Con esto se demostró que el metanol sólo no es suficiente para que la reacción pueda ocurrir en un tiempo prudente. Es necesaria la presencia de un co-solvente que genere el hinchamiento del policarbonato y aumente la superficie de contacto entre el metanol y el policarbonato

En vista de que el uso de un co-solvente demostró ser necesario, se intentó reemplazar el tolueno por otro solvente. Para la selección de los co-solventes se llevaron a cabo las pruebas de hinchamiento de policarbonato descritas en la sección 3.2.1. De acuerdo a los resultados de estas pruebas (ver sección 4.1), el tolueno tenía el mayor poder de hinchamiento de los solventes estudiados, seguido por el acetato de etilo, la acetona y el acetonitrilo. Además, el diclorometano y el cloroformo produjeron la disolución completa del policarbonato en menos de 5 horas. Por esto, se propuso que el diclorometano o el cloroformo podrían ser utilizados como co-solvente y que su propiedad de disolver el policarbonato permitiría tener una reacción más rápida. Pese a la toxicidad del diclorometano y el cloroformo, se decidió evaluar la propuesta para determinar si es o no favorable la disolución del policarbonato para el rendimiento de la reacción.

Al llevar a cabo la reacción por 4 h usando cloroformo como co-solvente, en una proporción de 1:1 con el metanol, se tuvo un primer problema debido a que el hidróxido de sodio no se disolvía tan fácilmente. Además, aun tras 4 h de reacción, el policarbonato no se disolvió y tras el proceso de filtrado, no se obtuvo ningún producto sólido. La no disolución del policarbonato se atribuyó a la presencia del metanol el cual reduce la solubilidad del policarbonato en el medio. Al no producirse la disolución ni el hinchamiento del policarbonato, sumado al hecho de que el hidróxido de sodio no se disolvió de manera efectiva, no se produjo la despolimerización del polímero. Esto, junto con las preocupaciones ambientales, propició el descarte del uso del cloroformo y el diclorometano como co-solventes para la reacción.

Con el fracaso en el uso de solventes que disuelven al policarbonato, se retomó el plan inicial de reemplazar el tolueno por otro solvente que genere hinchamiento. Las primeras pruebas se realizaron utilizando acetato de etilo, ya que este era el solvente que causaba el segundo mayor hinchamiento (después del tolueno). Se agregó hidróxido de sodio y metabisulfito de sodio al metanol y se dejó alcanzar 60 °C bajo agitación. Luego, con la mayoría de los sólidos disueltos se agregó 5 mL del acetato de etilo. Momentos después y sin haber agregado los pedazos de policarbonato a la mezcla, se observó la gelificación de la mezcla de reacción. Debido al problema presentado se descartó el uso del acetato de etilo y se procedió a realizar pruebas con el siguiente solvente, la acetona.

En el caso del uso de la acetona, no se tuvo problemas como con el acetato de etilo. La reacción, llevada a cabo usando CDs como fuente de policarbonato, ocurrió de la manera esperada y se observó una mejora durante el proceso de filtración. A diferencia del tolueno y del acetato de etilo, la acetona si es miscible con agua por lo que no se obtienen dos fases durante el proceso de filtración. Sin embargo, se obtuvo un menor rendimiento de BPA y se observó que la disolución total del policarbonato tardó en promedio 2,5 h en lugar de las dos horas que tardaba con el tolueno. Esto era de esperarse debido al menor poder de hinchamiento de la acetona frente al tolueno. Sin embargo, al dejar la reacción por 4 horas, el rendimiento con acetona se aproximó al del tolueno, como se observa en la Tabla 6. Esto permite inferir que la reacción con acetona es más lenta, pero logra alcanzar el mismo rendimiento máximo que con el tolueno.

Tabla 6: Rendimiento de reacción para distintos tiempos de reacción con dos co-solventes distintos (fuente de PC: CDs).

Tiempo de reacción (horas)	Rendimiento de BPA (%)	
	Tolueno	Acetona
2	80	76
3	83	77
4	86	86

Nota: Resultados de una medición.

Por último, las pruebas con acetonitrilo se realizaron usando policarbonato proveniente de bidones. Estas pruebas dieron el resultado esperado ya que tanto en 3 como 4 h de reacción, el rendimiento (82% y 88%) fue menor que usando tolueno (ver Tabla 6).

En resumen, la reacción de despolimerización de desechos de policarbonato con calentamiento convencional es posible utilizando desechos de bidones o de CDs. En ambos casos, la desaparición total de los pedazos de policarbonato tarda aproximadamente 2 horas al usar tolueno como co-solvente. En el caso del uso de CDs, el rendimiento de BPA calculado es menor que para bidones debido a que la masa inicial del PC considera las láminas de aluminio y resina acrílica contenidas en los desechos de CDs. Las mejores condiciones de reacción estudiadas fueron 10 mL de una mezcla de metanol:tolueno (1:1) por cada 6,35 g de policarbonato. Además, se agregó aproximadamente 0,18 g de NaOH y 0,025 g de metabisulfito de sodio. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno bajo reflujo a 60 °C. No se puede eliminar por completo el uso del co-solvente, pero sí se puede reemplazar el tolueno por acetona o acetonitrilo. En estos casos, la reacción ocurre a una menor velocidad, pero tras 4 horas de reacción el rendimiento es muy cercano al obtenido con tolueno. Se debe utilizar metabisulfito de sodio y atmósfera de nitrógeno para obtener el producto de color blanco. En caso contrario, el producto presenta una coloración anaranjada.

4.3. Despolimerización asistida por microondas

El uso del calentamiento por microondas presenta grandes ventajas frente al calentamiento convencional, tanto por la mayor velocidad de calentamiento, como por la eficiencia y consiguiente ahorro energético que representa. Por esto, se utilizó un horno de microondas para reacciones químicas con el fin de evaluar su potencial como sistema de calentamiento en la despolimerización del policarbonato. Se debe recordar que no hay información reportada sobre el uso de radiación microondas en la despolimerización por metanólisis de policarbonato, así como existe para la despolimerización de otros plásticos como el PET (politereftalato de etileno)^[23].

4.3.1. Pruebas preliminares de ajuste de presión

Una de las ventajas del equipo de microondas utilizado es que permite alcanzar temperaturas superiores a las de ebullición de los solventes ya que los viales de reacción se cierran herméticamente y resisten presiones de hasta 32 bar (3,2 MPa).

Sin embargo, antes de llevar a cabo la reacción de despolimerización, se verificó que la temperatura a la cual se deseaba llevar a cabo la reacción no generara presiones excesivas. Para esto, se calentó 10 mL de los solventes o mezcla de éstos a las posibles temperaturas a las que se trabajaría y se registraron las presiones alcanzadas. En la Tabla 7 se muestran las presiones alcanzadas.

Tabla 7: Presiones alcanzadas por solventes (o mezclas) a 120 y 150 °C.

Temperatura (°C)	Presión (bar)				
	Tolueno	Mezcla Tolueno:metanol (1:1)	Metanol	Mezcla Metanol:acetona 1:1	Acetona
120	1,0	5,8	5,5	6,6	5,1
150	2,0	10,6	12,0	12,3	9,8

Nota: Resultados de una medición.

Al realizar las mismas pruebas en presencia de hidróxido de sodio y metabisulfito de sodio, no se observaron cambios apreciables en la presión del sistema. Sin embargo, al trabajar con la mezcla de metanol:acetona, se observó un cambio de coloración de incoloro a amarillo oscuro. Esto demuestra que la acetona sufre alguna reacción en el medio debido a la alta energía de la radiación de microondas. Por esto se descartó el uso de la acetona al trabajar con el equipo de microondas.

No se realizaron pruebas de presión con acetonitrilo ya que podría producirse su descomposición y formar, por ejemplo cianuro de hidrógeno^[26]. La descomposición del acetonitrilo ocurre a temperaturas mayores a los 200 °C, lo cual excede los valores planteados para las reacciones de despolimerización. Dado que las microondas generan puntos de super-calentamiento en los cuales se podría alcanzar dichas temperaturas de descomposición por un tiempo, se descartó el uso del acetonitrilo al trabajar con el equipo de microondas.

4.3.2. Aplicación del método inicial con calentamiento por microondas

Al iniciar las reacciones asistidas por microondas se decidió hacer pruebas con una mezcla de reacción similar a la utilizada por el método de calentamiento convencional. Sin embargo, se tomó la precaución de utilizar una menor cantidad de policarbonato (solo 3g por cada 10 mL de mezcla de MeOH:Tol 1:1) para garantizar que todo el policarbonato se encontrara en contacto con el medio de reacción. La proporción de solvente : hidróxido de sodio : metabisulfito de sodio se mantuvo igual que en las reacciones previas y se trabajó bajo atmósfera de nitrógeno. En la primera repetición de la reacción, se trabajó a 120 °C, el doble de la temperatura usada con el calentamiento convencional, debido a la posibilidad de alcanzar mayores presiones en el vial de reacción sin tener pérdida de solvente y al hecho de que se buscaba aumentar la probabilidad de obtener el producto al proporcionar más energía. En la literatura se recomienda que, al utilizar un equipo de microondas y un vial presurizado, se utilicen temperaturas al menos 50 °C mayores a las utilizadas al trabajar con calentamiento convencional.^[27] El programa utilizado en el equipo de microondas fue el siguiente: calentamiento hasta 120 °C en 2 minutos, luego se mantuvo esta temperatura por 10 minutos y por último se enfrió el vial a 45 °C usando aire comprimido antes de retirarlo del equipo. Durante todo el tiempo de reacción, se mantuvo agitación a 1200 rpm. Al retirar el vial del equipo de microondas no se observaron restos sólidos de policarbonato y tras la precipitación y recuperación del producto, se obtuvo BPA de color blanco con un rendimiento poco menor a 81%. La identidad del producto se confirmó por ¹H-RMN. En caso de utilizar velocidades de agitación menores a 360 rpm, la reacción no llega a su punto final y se observan restos sólidos de policarbonato. Además, un análisis de ¹H-RMN del producto final evidencia que sí se tiene BPA pero también algunas productos de la reacción incompleta (ver Figura 20). Para evitar este problema, se recomienda utilizar una velocidad de agitación mayor a 600 rpm.

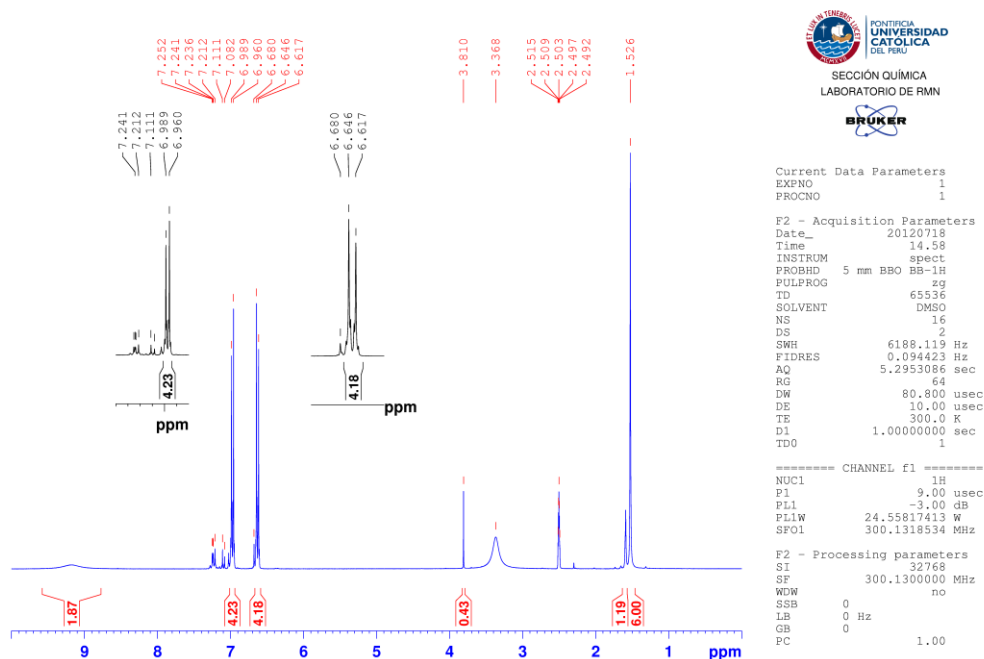


Figura 20: Espectro ^1H -RMN del BPA obtenido por despolimerización de policarbonato asistida por microondas en atmósfera de N_2 y en presencia de metabisulfito de sodio con mala agitación (300 MHz, DMSO-d_6).

4.3.3. Uso de otros co-solventes

De manera similar a cuando se trabajó con calentamiento convencional, se buscó reemplazar el tolueno por otro solvente. Como se mencionó en la sección 4.3.1, el acetonitrilo no fue considerado en las reacciones de microondas por razones de seguridad. Además, la acetona demostró tener reacciones secundarias no deseadas (ver sección 4.3.1), al igual que el acetato de etilo (ver sección 4.2.7) por lo que estos solventes también fueron descartados. Por lo tanto, ninguno de los co-solventes evaluados en la sección 4.1 podía utilizarse como reemplazo para el tolueno en las reacciones de microondas. Entonces, quedó la posibilidad de eliminar el uso del co-solvente y usar solo metanol aun cuando la ausencia de un co-solvente no permitió que la despolimerización ocurriera al trabajar con el calentamiento convencional.

Para la primera prueba se utilizó 10 mL de solución metanólica de hidróxido de sodio así como la cantidad usual de metabisulfito de sodio, y bajo atmósfera de nitrógeno. El equipo de microondas se programó con calentamiento hasta 120 °C

en 2 minutos, temperatura estable (a 120 °C) por 10 minutos y enfriamiento a 45 °C. Esta prueba tuvo muy buenos resultados ya que tras la reacción no se observaron restos de policarbonato. Además, durante la precipitación del producto se obtuvo un polvo blanco fino en lugar de gránulos (generados por la formación de esferas de tolueno en la fase acuosa). Esto evitó la captura de impurezas. El producto seco fue pesado y analizado por ¹H-RMN para confirmar la presencia de BPA. El rendimiento de BPA fue de 84,40%, lo cual es un valor cercano a los rendimientos obtenidos por calentamiento convencional pero, en este caso, en una pequeña fracción del tiempo.

Tras este resultado alentador, se evaluó la posibilidad de aumentar la cantidad de policarbonato utilizado en la reacción. Para esto, se llevaron a cabo ensayos de la reacción aumentando progresivamente la masa de policarbonato de 3 gramos hasta 7 gramos en incrementos de 1 gramo. Con estas pruebas se pretendía evaluar cuál era la máxima carga de policarbonato que se podía utilizar antes de saturar el sistema y que la reacción no se pudiera completar en los 10 minutos programados. Esto se evidenciaría por la presencia de residuos de policarbonato en la mezcla de reacción. La cantidad máxima utilizada fue de 7 gramos ya que una mayor cantidad no quedaba completamente sumergida en el solvente, por lo que no se encontraría en las mismas condiciones que las demás pruebas. Sorprendentemente, en ninguno de los casos mencionados se observó residuo alguno de policarbonato. Por lo contrario, se observó un aumento claro en el rendimiento de la reacción desde 84% con 3 gramos hasta 92% con 7 gramos (ver Tabla 8).

Tabla 8: Rendimiento de la reacción de despolimerización de PC en microondas para distintas masas iniciales de PC (bidón).

Masa de PC (g)	BPA obtenido (g)	BPA teórico (g)	Rendimiento de BPA (%)
3,00	2,27	2,69	84
4,00	3,03	3,59	84
5,02	4,00	4,51	89
6,01	4,81	5,39	89
7,01	5,83	6,29	93

Nota: Resultados de una medición.

Al observar detenidamente los resultados resalta el hecho que el BPA obtenido se encuentra entre 0,4 y 0,6 gramos por debajo del máximo teórico en todos los casos. Esto puede deberse a pérdidas del producto de manera constante durante el proceso de recuperación. Estas pérdidas podrían darse ya sea durante el filtrado inicial para eliminar sólidos o durante el segundo filtrado para la recuperación del BPA. También se podrían tener pérdidas por la leve solubilidad del BPA en el agua, la cual se ve levemente incrementada por el medio básico y la presencia de metanol.

Por otro lado, también se hicieron pruebas para determinar el tiempo mínimo que requiere la reacción. Para esto se trabajó con 5 gramos de policarbonato, y se llevaron a cabo repeticiones de la reacción por 3, 5 y 10 minutos. Como se esperaba, a menor tiempo de reacción, se observó un menor rendimiento (ver Tabla 9). En el caso de la reacción por 3 minutos, se observaron residuos de policarbonato al concluir el tiempo asignado, lo que indica que la reacción no llegó a su punto final y por eso el rendimiento es considerablemente menor. Entre 5 y 10 minutos de reacción no se observa gran diferencia en el rendimiento el cual permite inferir que la reacción concluye tras los primeros 5 minutos.

Tabla 9: Rendimiento de la reacción de despolimerización de PC de bidón (5 g) en microondas para distintos tiempos de reacción (120 °C)

Tiempo de reacción (min)	Rendimiento de BPA (%)
3	85
5	88
10	89

Nota: Resultados de una medición.

4.3.4. Uso de una fuente distinta de policarbonato: CDs

Una vez más, y de manera similar al método convencional, se probó el uso de policarbonato proveniente de CDs. En primer lugar se repitieron las pruebas de reducción de tiempo de reacción utilizando 5 gramos de PC proveniente de CDs. Los resultados, mostrados en la Tabla 10, fueron muy similares entre sí. Además, no se observaron residuos sólidos de PC tras la reacción de 3 minutos. Esto sí ocurrió al trabajar con residuos de bidón. La principal razón de esta observación se

debe a que los pedazos de CD tienen un grosor menor a los de PC. Por esto, cada pedazo de CD puede ser despolimerizado en un tiempo menor. Por lo tanto, al utilizar CDs, se puede inferir que la reacción concluye tras los primeros 3 minutos.

Tabla 10: Rendimiento de la reacción de despolimerización de PC (de CD) en microondas para distintos tiempos de reacción (120 °C)

Tiempo de reacción (min)	Rendimiento de BPA (%)
3	89
5	90
10	90

Nota: Resultados de una medición.

Otra prueba realizada utilizando policarbonato proveniente de CDs fue la variación de la temperatura de la reacción. En este caso, se probaron temperaturas desde 60 °C hasta 150 °C en intervalos de 30 °C. En la Tabla 11 se pueden observar los resultados de dichas pruebas.

Tabla 11: Rendimiento de la reacción de despolimerización de PC de CD (5 g) en microondas para distintas temperaturas de reacción (5 min).

Temperatura de reacción (°C)	Rendimiento de BPA (%)
60	0
90	69
120	90
150	90

Nota: Resultados de una medición.

Como era de esperarse, la reacción a 60 °C no produce resultado alguno. Se debe recordar que esta temperatura es la misma utilizada durante las reacciones con calentamiento convencional, las cuales tardaban un mínimo de dos horas. Por esto, no resulta una sorpresa que no se genera producto alguno bajo esta condición. Por otro lado, al aumentar la temperatura a 90 °C, se obtiene un 69%. Al aumentar la temperatura 30 °C más, el rendimiento asciende a 90%, lo cual representa un aumento significativo. Al aumentar la temperatura a 150 °C, el rendimiento se mantiene igual al caso anterior. En vista de que el rendimiento a 120

°C y a 150 °C es igual, se toma la temperatura de 120 °C como la más adecuada para la reacción, ya que se obtiene un alto rendimiento y se consume aproximadamente 30% menos energía que alcanzando los 150 °C.

Al llevar a cabo una prueba de despolimerización a 180 °C, se observó un aumento brusco de la presión la cual alcanzó el máximo permitido por el equipo (32 bar). El calentamiento se detuvo de manera abrupta. Por lo tanto, se recomienda utilizar temperaturas no mayores de 150 °C.

4.3.5. Verificación de las lecturas de temperatura

La medición de la temperatura de reacción durante el trabajo con el equipo de microondas se realizó utilizando un sensor IR. Este sensor tiene una precisión de ± 5 °C y actúa sobre el exterior del vial. El equipo de microondas permite utilizar, adicionalmente, un sensor de rubí que tiene una precisión de ± 2 °C y actúa sumergido en la mezcla de reacción, por lo que tiene una mayor velocidad de respuesta. El sensor de rubí consta de una sonda de fibra óptica con un cristal de rubí en el extremo final. El sensor de rubí es continuamente excitado y un fotodiodo mide el tiempo de decaimiento de la luminiscencia del rubí, el cual es dependiente de la temperatura.

En la Figura 21 se muestra la diferencia en la lectura del sensor IR y el de rubí. Como se puede apreciar, el sensor de rubí presenta una lectura mayor durante el proceso de calentamiento. Esto se debe a su mayor velocidad de respuesta. Durante el tiempo a temperatura estable, la lectura de ambos sensores difiere en promedio en 6 °C, este valor se encuentra dentro de la suma de los errores de ambos sensores.

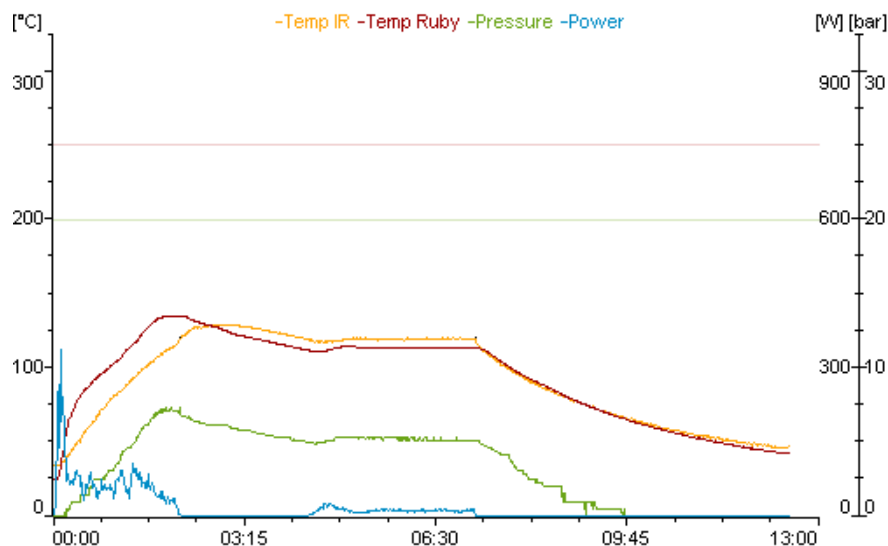


Figura 21: Gráfico de temperatura, presión y potencia de microondas durante la reacción de despolimerización asistida por microondas.

En resumen, en la sección 4.3 se ha reportado que al calentar tolueno y/o metanol hasta 150 °C utilizando energía de microondas en un vial hermético, no se alcanzaron presiones mayores a 13 bar. Además, se demostró que la despolimerización de desechos de policarbonato con calentamiento por microondas se puede llevar a cabo sin el uso de co-solventes y utilizando desechos de bidones o de CDs. En ambos casos, se logran mejores rendimientos cuando el calentamiento a 120 °C se realiza en 2 minutos, manteniendo esta temperatura por 5 minutos y luego enfriando el sistema a 45 °C antes de la recuperación del producto por precipitación. Se puede trabajar con una proporción PC:solvente de hasta 0,7g/mL, si se desea que todo el policarbonato quede sumergido en el solvente desde el inicio de la reacción. Si se elimina el metabisulfito de sodio o la atmósfera de nitrógeno, el BPA obtenido presenta una leve coloración anaranjada. Este efecto es menor que en el caso del calentamiento convencional.

5. Conclusiones

- Se evaluó el poder de hinchamiento de policarbonato de diversos solventes. Dichos solventes, en orden descendente de poder de hinchamiento son: tolueno, acetato de etilo, acetona, acetonitrilo y metanol.
- Se alcanzó un rendimiento de recuperación de BPA cercano a 90% a partir de desechos de policarbonato llevando a cabo la reacción de despolimerización con calentamiento convencional por 3 horas utilizando tolueno como co-solvente. Estos resultados son comparables a los estudios reportados que se realizaron sobre policarbonato virgen.
- Se demostró que se puede reemplazar el tolueno por acetona o acetonitrilo para las reacciones por calentamiento convencional.
- Se demostró que se podía llevar a cabo la reacción de despolimerización de policarbonato utilizando un equipo de microondas. Esto permitió la eliminación del uso de co-solventes.
- Se alcanzó un rendimiento de recuperación de BPA de desechos de policarbonato de hasta 92%, llevando a cabo la reacción de despolimerización con calentamiento por microondas en menos de 10 minutos, sin utilizar co-solventes. Así, la reacción de despolimerización de policarbonato asistida por microondas es mucho más eficiente que por calentamiento convencional, ya que se obtiene un rendimiento similar o mayor pero en una pequeña fracción del tiempo y permite eliminar por completo el uso de co-solventes.

6. Recomendaciones

- En la reacción de despolimerización, se recomienda estudiar la posibilidad de separar y recuperar el DMC, ya que este compuesto también podría ser reutilizado.
- Al llevar a cabo la despolimerización en presencia de oxígeno y sin metabisulfito de sodio, se obtuvo una coloración anaranjada en el producto. Se recomienda realizar análisis adicionales al producto obtenido para determinar la fuente de esta coloración.
- Se recomienda también estudiar el uso de otros alcoholes que puedan reemplazar al metanol en la reacción de despolimerización. Pruebas preliminares demostraron que era posible obtener BPA utilizando etilenglicol, aunque los rendimientos obtenidos fueron muy bajos.
- Se recomienda que no utilizar temperaturas mayores a 150 °C ya que esto genera aumentos abruptos de presión.
- Para el proceso de precipitación, se recomienda evaluar el tiempo mínimo requerido para garantizar la precipitación completa del BPA y así reducir el tiempo que tarda la recuperación del producto tras la reacción.
- Se recomienda también que, en futuras reacciones asistidas por microondas, se utilice el sensor de rubí únicamente si se desea obtener una mayor velocidad de respuesta en las lecturas de temperatura, sobretodo en reacciones que tarden muy poco tiempo.

Referencias

- [1] Elgegren, M.; Tiravanti, G. J.; Ortiz, B.; Otero, M. E.; Wagner, F.; Cerrón, D.; Nakamatsu, J. Reciclaje químico de desechos plásticos, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, **2012**, 78, 105-119
- [2] UL IDES | Plastic Materials Data Sheets & UL Yellow Cards
<http://www.ides.com/info/generics/25/C/T/Polycarbonate-PC-Properties-Processing>
Mayo 2011
- [3] Brunelle, D. J.; Smigelski Jr., P. M., Boden, E. P. *Evolution of Polycarbonate Process Technologies*, D. J. Brunelle, M. R. Korn, eds. American Chemical Society, ACS Symposium Series No. 898: Washington DC, **2005**, pp 8-21
- [4] Liu, F.; Li, Z.; Yu, S.; Cui, X.; Ge, X. Environmentally benign methanolysis of polycarbonate to recover bisphenol A and dimethyl carbonate in ionic liquids. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 174, 872-875
- [5] Maia, J.; Cruz, J. M.; Sendón, R.; Bustos, J.; Sanchez, J. J. Paseiro, P. Effect of detergents in the release of bisphenol A from polycarbonate baby bottles. *Food Research International*, **2009**, 42, 1410-1414
- [6] Maia, J.; Cruz, J. M.; Sendón, R.; Bustos, J.; Cirugeda, M. E.; Sanchez, J. J. Paseiro, P. Effect of amines in the release of bisphenol A from polycarbonate baby bottles. *Food Research International*, **2010**, 43, 1283-1288
- [7] UL IDES | Plastic Materials Data Sheets & UL Yellow Cards
<http://www.ides.com/info/generics/25/Polycarbonate-PC>
Mayo 2011
- [8] Merck Chemicals: MSDS: Bisphenol-A
http://www.merck-chemicals.pe/2-2-bis4-hidroxifenil-propano/MDA_CHEM-803546/p_uuid?attachments=MSDS
Mayo 2011

- [9] Yadav, G. D.; Salgaonkar, S. S. Loss Prevention and Waste Minimization with Cascade-Engineered Green Synthesis of Bisphenol-A from Cumene Hydroperoxide and Phenol using Heteropoly Acid-Supported Clay Catalysts. *Organic Process Research & Development*, **2009**, 13, 501-509
- [10] U.S. Environmental Protection Agency. Bisphenol A Action Plan, Marzo, 2010
http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/bpa_action_plan.pdf
Junio 2011
- [11] Lang, I. A.; Galloway, T. S.; Scarlett, A.; Henley, W. E.; Depledge, M.; Wallace, R. B.; Melzer, D. Association of Urinary Bisphenol A Concentration With Medical Disorders and Laboratory Abnormalities in Adults. *Journal of the American Medical Association*, **2008**, 300, 1303-1310
- [12] Pan, Z. Y.; Bao, Z.; Chen, Y. X. Depolymerization of Poly(bisphenol A carbonate) in Subcritical and Supercritical Toluene. *Chinese Chemical Letters*, **2006**, 17, 545-548
- [13] National Institute of Standards and Technology.
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108883&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>
o-Phase
Mayo 2011
- [14] Lin, C. H.; Lin, H. Y.; L, W. Z.; Dai, S. A. Novel chemical recycling of polycarbonate (PC) waste into bis-hydroxyalkyl ethers of bisphenol A for use as PU raw materials. *Green Chemistry*, **2007**, 9, 38-43
- [15] Mormann, W.; Spitzer, D. *Ammonolysis of polycarbonates with (supercritical) ammonia: An alternative for chemical recycling en Advances in Polycarbonates*, D. J. Brunelle, M. R. Korn, eds. American Chemical Society, ACS Symposium Series No. 898: Washington DC, **2005**, pp 244-261
- [16] Jie, H.; Ke, H.; Qing, Z.; Lei, C.; Yongqiang, W.; Zibin, Z. Study on depolymerization of polycarbonate in supercritical ethanol. *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 2307-2314

- [17] Piñero, R.; García, J.; Cocero, M. J. Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous lab-plant. A green route with metanol and metanol-water mixtures. *Green Chemistry*, **2005**, 7, 380-387
- [18] Hu, L. C.; Oku, A.; Yamada, E. Alkali-catalyzed methanolysis of polycarbonate. A study on recycling of bisphenol A and dimethyl carbonate. *Polymer*, **1998**, 39, 3841-3845
- [19] Giguere, R.J.; Bray, T.L.; Duncan, S.M.; Majetich, G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, **1986**, 27, 4945-4948
- [20] Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, **1986**, 27, 279-282
- [21] Blanksby, S.J.; Barney E., G. Bond Dissociation Energies of Organic Molecules. *Accounts of Chemical Research*, **2003**, 36, 255-263
- [22] HAYES, Brittany L. *Microwave Synthesis – Chemistry at the Speed of Light*. **2002**, Matthews NC: CEM Publishing, p. 11-36.
- [23] Brustman, J.; Hajek, M.; Sobek, J. 2010. Method for the chemical depolymerization of waste polyethylene terephthalate. EP 2176327 B1. Registro Europeo de Patentes. Presentada: Julio 9, 2008. Publicada: Noviembre 10, 2010.
- [24] Spectral Database for Organic Compounds SDBS.
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
Junio 2011
- [25] Shao, B.; Han, H.; Hu, J.; Zhao, J.; Wu, G.; Xue, Y.; Ma, Y.; Zhang, S. Determination of alkylphenol and bisphenol A in beverages using liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **2005**, 530, 245-252

[26] HAYES, Brittany L. *Microwave Synthesis – Chemistry at the Speed of Light*.
2002, Matthews NC: CEM Publishing, p. 29-74

[27] HAYES, Brittany L. *Microwave Synthesis – Chemistry at the Speed of Light*.
2002, Matthews NC: CEM Publishing, p. 157-172.

