

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS PLÁSTICOS. RECICLAJE QUÍMICO DE REDES DE PESCA CATALIZADO POR DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS

P. Mercado, A. Cháfer

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Av. Universitat s/n, 46100 Burjassot, Valencia, España. paumer@alumni.uv.es

Resumen: La acumulación de redes de pesca de poliamida 6 (PA6) en entornos marinos constituye un problema ambiental crítico por su persistencia y difícil gestión. El reciclaje químico mediante solvólisis se plantea como alternativa sostenible para su valorización, permitiendo recuperar ϵ -caprolactama. Se empleó un disolvente eutéctico profundo (DES) de cloruro de colina y dietanolamina (ChCl:DEA) junto con 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) como catalizador, aprovechando su función como medio de reacción y agente nucleofílico. Se evaluaron configuraciones de reactor, se optimizaron variables mediante diseño estadístico de experimentos y se caracterizó la reacción mediante espectroscopía FTIR y análisis gravimétrico. Los resultados demostraron conversiones superiores al 99 % en condiciones óptimas (206,8 °C, relación ChCl:DEA 1:9,36), con ajuste cinético de primer orden y energía de activación de 107,9 kJ·mol⁻¹. Este enfoque valida un proceso eficiente, selectivo y escalable para transformar residuos marinos en materias primas de alto valor, alineado con los principios de economía circular.

Palabras clave: Reciclaje químico, DES, PA6, DMAP, Redes de pesca

1. INTRODUCCIÓN.

La contaminación plástica en entornos marinos se ha consolidado como una de las problemáticas ambientales más graves de las últimas décadas. Se estima que entre 4,8 y 12,7 millones de toneladas métricas de plásticos alcanzan anualmente los océanos desde fuentes terrestres [1], comprometiendo la biodiversidad marina, generando riesgos socioeconómicos para comunidades costeras y afectando la seguridad alimentaria. Una fracción significativa de estos residuos proviene de artes de pesca perdidas o desechadas, que representan hasta un 20 % del total de plásticos en los océanos [2].

La mayoría de estas redes se fabrican con poliamida 6 (PA6), un polímero semicristalino de alta resistencia mecánica y estabilidad química [3]. Estas mismas propiedades, que garantizan su durabilidad durante el uso, dificultan su degradación natural, prolongando su persistencia en el ambiente hasta más de 600 años. El reciclaje mecánico, si bien extendido a nivel industrial, conduce a una progresiva pérdida de propiedades debido a la degradación del polímero tras sucesivos ciclos de reprocesado [4]. Además, el elevado grado de contaminación y heterogeneidad de las redes marinas recuperadas limita todavía más su procesado mecánico.

En este contexto, el reciclaje químico se presenta como alternativa atractiva, pues permite la despolimerización de PA6 para recuperar su monómero constituyente, la ϵ -caprolactama (ϵ -CL), utilizado nuevamente en síntesis de polímeros de alto valor [5]. No obstante, los procesos tradicionales de reciclaje de la PA6 suelen emplear disolventes orgánicos volátiles, ácidos minerales o condiciones extremas que reducen su sostenibilidad y escalabilidad. Por ello, el interés se centra en desarrollar métodos más respetuosos con el medio ambiente.

En los últimos años, los disolventes eutécticos profundos (DES) han emergido como medios de reacción alternativos para diversas aplicaciones, destacando por su baja toxicidad, estabilidad térmica, biodegradabilidad y sencilla preparación [6]. Se caracterizan por la formación de redes de puentes de hidrógeno entre sus componentes, actuando uno como donador y el otro como aceptor de puentes de hidrógeno. Su naturaleza permite ajustar sus propiedades en función de la combinación de componentes que lo conforman, lo que abre la puerta a aplicaciones en catálisis, electroquímica y reciclaje de polímeros entre otras.

El presente trabajo estudia la solvólisis de residuos marinos de PA6 utilizando un DES basado en cloruro de colina y dietanolamina (ChCl:DEA), en combinación con 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) como catalizador. Se abordan: (i) la selección del medio de reacción, (ii) la evaluación de distintas configuraciones de reactor, (iii) la optimización de condiciones mediante un diseño experimental robusto, (iv) la caracterización de los productos obtenidos y (v) el análisis cinético del proceso.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. Materiales y síntesis del DES.

Las redes de pesca de PA6 utilizadas fueron recolectadas en Ghana y acondicionadas en AIMPLAS, eliminándose impropios y clasificándose por color y morfología. Su naturaleza polimérica se confirmó mediante espectroscopía NIR.

Se ensayaron diferentes DES para evaluar su tasa de conversión, tal y como aparece en la Tabla 1; aquellos sistemas con donadores de puentes de hidrógeno aminados mostraron mayor eficacia de solubilización de PA6. El DES ChCl:DEA se preparó por mezcla térmica

asistida a 80 °C durante 60 minutos, ensayándose distintas relaciones molares.

Tabla 1. Disolventes evaluados en la solvólisis de redes de pesca de PA6: relaciones molares y conversiones máximas obtenidas bajo condiciones óptimas de temperatura y tiempo de reacción.

Disolvente	Relación molar (mol:mol)	Conversión (%)
ChCl:DEA	[1:6]	98.21
ChCl:MEA	[1:6]	86.30
ChCl:Gly	[1:3]	56.94
ChCl:Urea	[1:2]	48.23

2.2. Configuraciones de reactor y procedimiento experimental.

Se probaron tres configuraciones, como se observa en la figura 1: (i) sistema abierto con extracción por vacío, (ii) sistema cerrado y (iii) sistema cerrado con condensador. El primero presentó pérdidas del producto objetivo; el segundo, problemas de presión interna; el tercero permitió gestionar volátiles con mayor reproducibilidad y conversión.

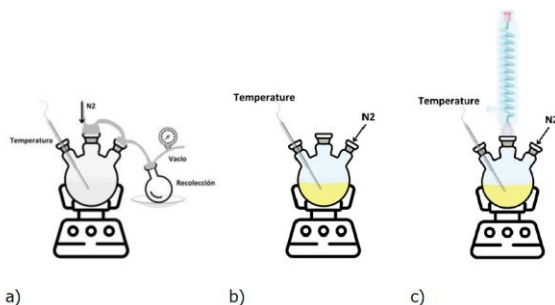


Figura 1. Configuraciones evaluadas del sistema de reacción para la solvólisis: (a) sistema abierto con extracción por vacío; (b) sistema cerrado; (c) sistema cerrado con condensador.

Para cada ensayo, se pesaron cantidades conocidas de red de PA6 y DES (según el diseño experimental). La mezcla se introdujo en un reactor de vidrio equipado con agitador magnético y condensador para evitar pérdidas por volatilización. La reacción se llevó a cabo a la temperatura fijada por el diseño (173–207 °C) durante 60 min. Tras finalizar la reacción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se separó el sólido no disuelto mediante filtración obteniendo la torta. Se realizaron dos ciclos de lavado y filtrado con etanol para retirar de la torta impurezas y restos de disolvente. La conversión de PA6 se calculó mediante la Ecuación 1.

$$X_{RED}(\%) = \left(\frac{m_{0 RED} - (m_f FILTRO - m_0 FILTRO)}{m_{0 RED}} \right) \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

2.3. Diseño experimental.

Se aplicó un diseño central compuesto (CCD), considerando como variables independientes la temperatura (173–207 °C), la proporción red/DES (6,6–13,3 % m:m) y la relación molar ChCl:DEA (1:2,64–1:9,36). El tiempo de reacción se mantuvo constante en 60 min, con un 10 % de DMAP respecto a la red.

2.4. Métodos analíticos.

El progreso de la reacción se monitorizó mediante FTIR-ATR, observándose la evolución de las bandas características de los enlaces amida. La conversión se calculó gravimétricamente a partir del sólido no degradado. Adicionalmente, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) para comprobar la estabilidad térmica del DES y cromatografía (HPLC) para confirmar la presencia de ϵ -CL en los extractos líquidos. Se consideró un modelo cinético de primer orden en el que la concentración de red, C_{RED} , se expresa a partir de la conversión de red, X_{RED} , obteniendo la ecuación 2.

$$\ln \left(\frac{1}{1 - \frac{X_{RED}}{100}} \right) = k \cdot t \quad \text{Ec. 2}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Selección del disolvente.

Tal y como se observa en la Tabla 1, la etapa de cribado inicial reveló que el sistema ChCl:DEA alcanzó conversiones superiores al 98 %, mientras que otras combinaciones como ChCl:MEA y ChCl:Urea apenas lograron 86,3 % y 48,2 %, respectivamente. Esto se atribuye a la capacidad de las aminas para establecer interacciones específicas con los grupos amida de la PA6, promoviendo la ruptura de enlaces y facilitando la despolimerización.

3.2. Evaluación de configuraciones de reactor.

El sistema abierto resultó ineficiente para retener ϵ -CL; el sistema cerrado mostró fluctuaciones de presión y riesgos operativos. El sistema cerrado con condensador permitió trabajar de manera estable y con elevadas conversiones, constituyendo la configuración óptima para posteriores experimentos.

3.3. Optimización de condiciones.

Los resultados del diseño experimental mostraron que la temperatura de reacción y la relación molar del DES fueron los parámetros con mayor impacto en la conversión; el modelo matemático utilizado para representar el comportamiento del sistema aparece descrito en la ecuación 3, y el efecto de ambas sobre la X_{RED} se puede observar en la figura 2. Los parámetros de mayor relevancia son la temperatura (tanto individual como de forma cuadrática), la proporción ChCl:DEA y la interacción entre ambas.

$$X_{RED} = 2610,26 - 26,79 T - 38,8 \text{ ChCl:DEA} + 0,06958 T \times T + 0,2156 T \times \text{ChCl:DEA} \quad \text{Ec. 3}$$

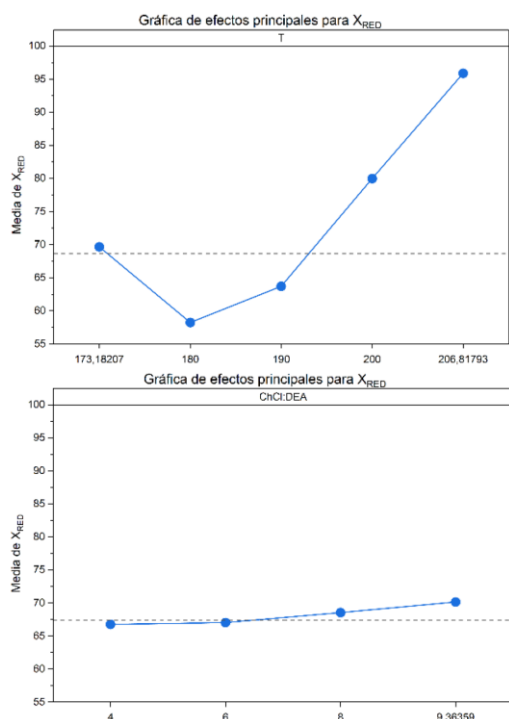


Figura 2. Gráfico de efectos principales de los factores temperatura y relación ChCl:DEA sobre la conversión de redes de pesca (X_{RED}).

En la figura 3, se muestra la superficie de respuesta obtenida a partir del modelo descrito en la ecuación 3, donde se observa la interacción entre la temperatura, la relación ChCl:DEA, y su influencia sobre la tasa de conversión.

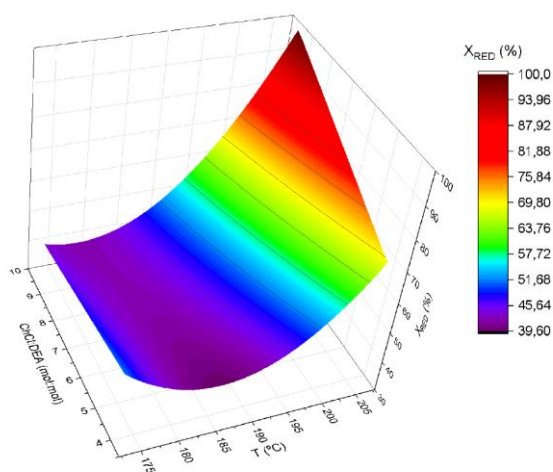


Figura 10. Superficie de respuesta obtenida a partir del modelo representado en la ecuación 3 junto a la región correspondiente al óptimo identificado.

3.4. Análisis cinético.

El ajuste a un modelo de primer orden permitió describir la cinética de la solvólisis, obteniéndose una energía de activación de $107,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este valor es coherente con los descritos en procesos de despolimerización de poliamidas con otros disolventes iónicos [7], confirmando la eficacia del sistema.

3.5. Caracterización de productos.

Los espectros FTIR, agrupados en la figura 5, confirmaron la formación de ϵ -CL y la ausencia de ácido 6-aminocaproico. La reducción de la intensidad de la banda N-H ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$) y el desdoblamiento de la banda C=O ($\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$) evidencian la ruptura de enlaces amida. Análisis cromatográficos complementarios confirmaron la presencia de ϵ -CL en fase líquida, lo que demuestra que el método no solo degrada la PA6, sino que la convierte eficazmente en monómeros reutilizables.

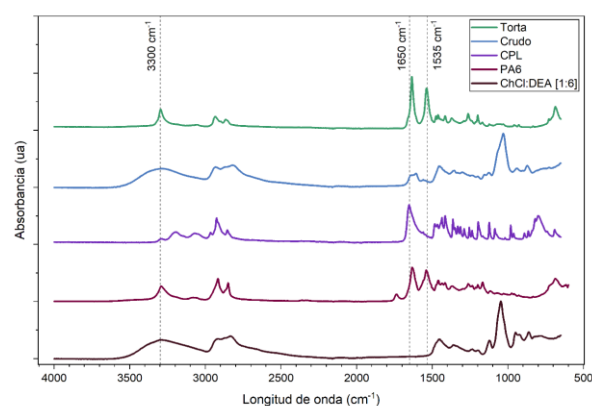


Figura 5. Espectros representativos que ilustran el desarrollo de la reacción de despolimerización. Se muestran las señales correspondientes al DES, el crudo de reacción obtenido tras el proceso, el filtrado con etanol y la torta lavada.

Estos resultados demuestran que el sistema ChCl:DEA/DMAP permite la despolimerización de PA6 y la formación de ϵ -CL bajo condiciones moderadas de temperatura y tiempo.

4. CONCLUSIONES.

En resumen, se ha demostrado con éxito la valorización de redes de pesca de poliamida 6 (PA6) mediante reciclaje químico utilizando el sistema DES ChCl:DEA combinado con DMAP. Este ensayo ha mostrado un rendimiento sobresaliente en la solvólisis de PA6, alcanzando conversiones superiores al 99 %. Las condiciones experimentales se optimizaron utilizando un sistema cerrado con condensador, el cual garantizó estabilidad y reproducibilidad en las reacciones. El análisis estadístico permitió determinar la influencia de la temperatura y la relación molar del DES sobre la eficiencia del proceso. La cinética de la reacción se ajusta a un modelo de primer orden, con una energía de activación de $107,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. El procedimiento posibilita la obtención selectiva de ϵ -caprolactama (ϵ -CL) y compuestos derivados, como el ácido 6-aminocaproico, confirmando la viabilidad de su aplicación a escala industrial. Adicionalmente, la caracterización de los productos finales evidencia la pureza y selectividad del proceso. Estos resultados resaltan la eficacia, selectividad y escalabilidad de esta estrategia, constituyendo una vía prometedora para transformar residuos plásticos marinos en materias primas de alto valor, en línea con los principios de economía circular y sostenibilidad industrial.

5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Jambeck, J. R. et al., “Plastic waste inputs from land into the ocean”, *Science*, 347, 6223 (2015), 768-771.
- [2] Macfadyen, G., Huntington, T., Cappell, R., “Abandoned, lost or otherwise discarded fishing gear”, UNEP/FAO, 2009.
- [3] Andrady, A. L., “Microplastics in the marine environment”, *Marine Pollution Bulletin*, 62 (2011), 1596-1605.
- [4] Al-Salem, S. M., Lettieri, P., Baeyens, J., “Recycling and recovery routes of plastic solid waste”, *Waste Management*, 29 (2009), 2625-2643.
- [5] Lopez, G. et al., “Thermochemical routes for the valorization of waste polyamides”, *Polymer Degradation and Stability*, 95 (2010), 1686-1693.
- [6] Smith, E. L., Abbott, A. P., Ryder, K. S., “Deep Eutectic Solvents (DESs) and their applications”, *Chemical Reviews*, 114 (2014), 11060-11082.
- [7] Liu, Y. et al., “Depolymerization of nylon-6 waste fishing nets in ionic liquids and deep eutectic solvents”, *Green Chemistry*, 24 (2022), 3793-3806.