*Ekaia, 2023, 44, 371-388*
*https://doi.org/10.1387/ekaia.23769*

ekaia
ZIENTZIA eta TEKNOLOGIA ALDIZKARIA

*ISSN 0214-9001 – eISSN 2444-3255*

# Polietilen Tereftalatoaren (PET) birziklapen kimikoa hidrolisiaren bidez

## (Chemical recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) via hydrolysis)

*Asier Barredo[1]*, Eva Epelde[1], Asier Asueta[2], Izotz Amundarain[2], Jon Leivar[2]*

[1] Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)
[2] GAIKER Zentro Teknologikoa, Basque Research and Technology Alliance (BRTA)

**LABURPENA:** Polietilen tereftalato birziklatuaren (rPET) eskaera handiak ingurumenaren gaineko sentsibilizazioak eta legediak bultzatuta, kontsumitu osteko PET plastiko-hondakinen sorkuntza handiarekin batera, birziklatze-prozesu eraginkorren premia ekarri du. Birziklapen-teknologia klasikoak, birziklapen mekanikoa adibidez, ez dira eraginkorrak birziklatzen zailak diren edo birziklatzen ez diren plastikoen kasuan; hau da, geruza anitzekoak diren eta oso kutsatuta dauden hondakinen kasuan. Teknologia hauek ziklo-kopuru mugatua dute, eta despolimerizazio kimikoa, berriz, gai da jatorrizko PETetik hasierako ekoizpeneko lehengaiak ekoizteko. Testuinguru honetan, polietilen tereftalatoaren (PET) hidrolisia PET-hondakinen despolimerizaziorako estrategia jasangarria da, rPET-a birpolimerizatzeko abiapuntu gisa erabil daitekeena eta, beste despolimerizazio teknologiak ez bezala, oso kutsatuta dauden kontsumo osteko PET-hondakinen elikadurak onartzen dituena. Lan honek PET-solbolisiaren egungo egoera aztertzen du, eta bereziki PET-hidrolisiarena, bai laborategi mailan bai industria eskalan, eta haren garapenaren alderdirik garrantzitsuenak zehazten ditu.

HITZ GAKOAK: Polietilen Tereftalatoa (PET), hidrolisia, birziklapen kimikoa, solbolisia.

***ABSTRACT:*** *The high demand for recycled polyethylene terephthalate (rPET) driven by environmental awareness and legislation, together with the large increase in post-consumer PET plastic waste generation, has resulted in an urgent need for efficient recycling processes. Classical recycling technologies, such as mechanical recycling, are ineffective for those materials which show difficulties to be recycled or non-recycled plastics such as multilayer and highly contaminated waste. These technologies are only applied for a limited number of cycles, whereas chemical depolymerization produces raw materials from original PET to those of its initial production. In this context, polyethylene terephthalate (PET) hydrolysis is a sustainable strategy for depolymerization of PET waste that can be used as a starting element for repolymerization to rPET and that, unlike the other depolymerization technologies, tolerates highly contaminated post-consumer PET waste feeds. This work analyzes the current situation of PET solvolysis, and especially PET hydrolysis, both at laboratory and industrial scale, in which the most relevant aspects of its development are detailed.*

*KEYWORDS: Polyethylene Terephthalate (PET), hydrolysis, chemical recycling, solvolysis.*

**** Harremanetan jartzeko / Corresponding author:*** Asier Barredo. Ingeniaritza Kimikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (Leioa). – abarredo010@ikasle.ehu.eus – https://orcid.org/0000-0003-4626-7299

***Nola aipatu / How to cite:*** Barredo, Asier; Epelde, Eva; Asueta, Asier; Amundarain, Izotz; Leivar, Jon (2023). «Polietilen Tereftalatoaren (PET) birziklapen kimikoa hidrolisiaren bidez». *Ekaia*, 44, 2023, 371-388. (https://doi.org/10.1387/ekaia.23769).

Jasotze-data: 2022, ekainak 30; Onartze-data: 2022, azaroak 23.

ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2023 UPV/EHU

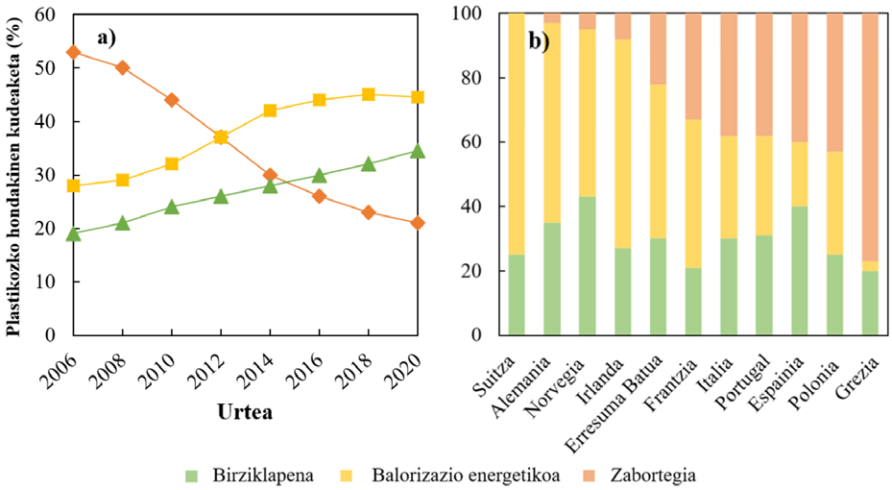
Lan hau *Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa* lizentzia baten mende dago

## 1. **SARRERA**

Plastiko-produktuen moldakortasuna, ezaugarriak eta produkzio-kostu baxuak direla eta, haien fabrikazioa 1950eko 1,8 milioi tonatik 2020ko 368 milioi tonara igo da [1]. Izan ere, halako produktuen ekoizpena 2050erako bikoiztu baino gehiago egingo dela aurreikusten da. Ekoizpen handia izan arren, gaur egun mundu osoan orain arte sortu diren plastiko-hondakin guztien % 10 baino ez da birziklatu; % 14 berriz, erraustu, eta gainerakoa zabortegietan edo kontrolik gabeko beste espazio batzuetan bota da [2]. Plastikoen ekoizpena batez ere iturri ez-berriztagarrietatik datorrenez, material horien erauzketa intentsiboak jasangarriak ez diren kontsumoa eta zabortegiak sortzen ditu [3].

Gaur egungo plastikozko hondakinen kudeaketa errausketan eta zabortegietan oinarritzen da. Polimero-ekonomia linealean aplikatzen diren betiko moduko teknologiak dira horiek, epe luzera Lurraren baliabideak xahutzea eragiten dutenak. Egoera hori ohikoa da plastikozko ontziratzeko materialen kasuan: iraunaldi laburra dute, produkzio-bolumen handia eta askotariko konposizioa, eta erronka bihurtzen dute sortzen dituzten hodakinen kudeaketa [4, 5]. Europan, plastikozko ontziak plastiko eskaeraren % 39,6 dira, eta zati handi bat erabili eta berehala bihurtzen da hondakin [6]. 1a irudian Europar Batasuneko plastikozko hondakinak kudeatzeko metodoen bilakaera erakusten da. 2006tik 2020ra, zabortegietara eramandako plastikoak % 32,1 murriztu ziren, eta areagotu egin ziren plastikoen errausketa eta birziklapena. 2020an, plastikozko hondakin guztien % 34,5eko birziklatze-tasa eta % 44,5eko balorizazio-energetikoko tasa lortu zen. Urte horretan bertan, Espainiak Europar Batasuneko (EB) herrialdeen artean bigarren birziklapen-tasarik altuena lortu zuen, % 40ko balioarekin (1b irudia). Hala ere, Espainiako balorizazio energetikoaren tasa txikia da konparatiboki, EBko 10 herrialdek aplikatzen baitituzte plastikoak zabortegietan uzteko murrizketak (Alemaniak eta Norvegiak adibidez) [7].

Errausketaren bidez energia berreskuratzeak plastikozko hondakinen bolumena % 90-99 murriztu dezakeen arren, plastikozko hondakin tona bakoitzeko 10 tona $CO_2$ askatzen dira eta, horrez gain, hidrokarburo aromatiko polizikliko, karbono monoxido, furano eta beste gas toxiko batzuk, errausketa estu kontrolatutako baldintzetan egiten ez bada [4, 8]. Bestalde, zabortegietan plastiko-hondakinak mikroplastiko bihurtzen dira denboraren poderioz, eta horrek areagotu egiten ditu lurzorura doazen plastiko-isurketak, lurpeko uren bidez edo lixibiatuen bidez. Beraz, kudeaketa mota honek mehatxatu eta kutsatu egiten du ingurumena, batez ere itsas ekosistema [9, 10]. Aurrekoa kontuan hartuta, plastikozko hondakinen birziklatzeak onura ekonomikoak eta ingurumenekoak sustatu ditzake eta, gainera, bultzada eman diezaioke polimeroen ekonomia zirkularrerako trantsizioari, lehen aipatutako arazoak saihestu ahal izateko.



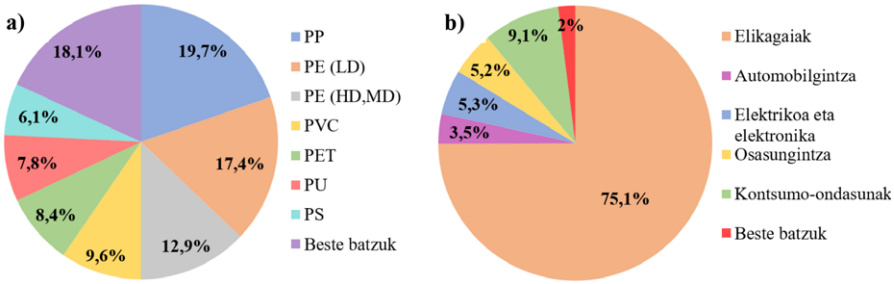

**1. irudia.** (a) Europar Batasuneko hondakin plastikoen kudeaketaren bilakaera denboran 2020ra arte. (b) Hondakin plastikoen kudeaketa herrialdeen arabera [6].

## 2. POLIETILEN TEREFTALATOA (PET)

Polietilen tereftalatoa polimero termoplastiko lineala da, kristalinitate maila handikoa, poliester izeneko material sintetikoen multzokoa. Ehungintzako produktuetan eta ontzietan erabiltzen da, propietate onak dituelako, hala nola higadurarekiko eta korrosioarekiko erresistentzia handia, inertzia kimikoa, erresistentzia termiko ona, mikroorganismoen erasoen aurreko erresistentzia, arintasuna eta $CO_2$-arekiko iragazkortasun txikia, eta $O_2$-arekikoa eta hezetasunarekikoa ere nahiko txikia. [11]. Duen ur-lurrunarekiko iragazkortasun baxuari dagokionez, gainera, ezaugarri hori duen material bakanetako bat dugu, eta beste horrenbeste esan daiteke gasekiko iragazkortasun txikiaz.

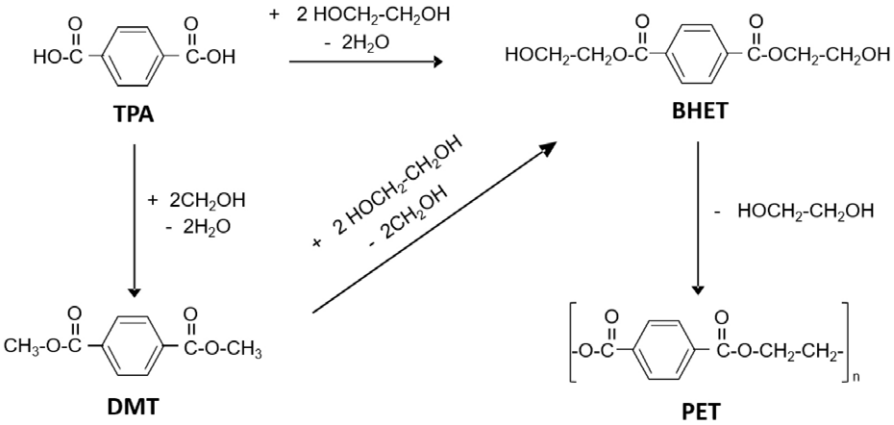
PETa Europar Batasunean gehien kontsumitzen den plastikoetatik bosgarrena da, % 8,4eko balioarekin (2a. irudia) [6], eta duen erabilera nagusia elikagaien ontzien industriara mugatzen da. Ekoizten den PET-bolumenaren % 80 baino gehiago ontzietarako erabiltzen da, batez ere ura eta edari karbonatatuak ontziratzeko. Beste plastiko batzuen aldean ontzietarako erabilera handiagoa du, birziklatzen erraza delako, pisu arina duelako eta elikagaiak interakziorik gabe gorde ditzakeelako [12]. Deskribatutako ezaugarrien ondorioz, PETa batez ere elikadura-sektorean erabiltzen da, ontzi gisa (2b. irudia) [13]. Duen bigarren erabilera kontsumo-ondasunen eremukoa da, batez ere ehungintza arlokoa. Behin PETa ontziratzeko birziklatu ezin denean, hainbat birziklapen-zikloren ostean galdu egiten direlako dituen propietateak, ehungintzara bideratzen da. Automobilgintzan ere

oso erabilia da, zenbait osagarri ekoitzeko; esaterako, karkasak eta gurpil-azalak; beste alde batetik, elektronika-industrian ere erabiltzen da, propietate isolatzaile onak baititu [6].




**2. irudia.** a) Plastiko mota bakoitzaren kontsumoa eta b) industria mota bakoitzerako zuzendutako PETaren ehunekoa Europar Batasunean. PP: polipropilenoa, PE (LD): dentsitate baxuko polietilenoa; PE (HD, MD): dentsitate ertaineko eta altuko polietilenoa; PVC: poli binil kloruroa; PET: polietilen tereftalatoa; PU: poliuretanoa; PS: poliestirenoa.

3. irudian ikusten den bezala, PET plastikoa dimetil tereftalatoaren (DMT) eta etilenglikolaren (EG) arteko erreakzioaren bidez edo azido tereftalikoaren (TPA) eta EGren arteko kondentsazio-erreakzio bidez ekoiztu daiteke. TPA kondentsazio-bidea industrialki garatuagoa dago DMT erreakzioaren abantailengatik, hala nola TPAren kostu txikiagoa, pisu molekular txikiagoa eta metanolaren ordez ura erabiltzea kondentsazio-agente gisa, besteak beste. Bi aukerek bis(2-hidroxietil) tereftalato monomeroa (BHET) sortzen dute eta, hura, hurrengo fase batean, PETera polimerizatzen da [10, 12].




**3. irudia.** PETaren sintesirako bideak.

## 3. **POLIETILEN TEREFTALATO BIRZIKLATUA (RPET)**

Plastikoek, oro har, birziklatze tasa baxua dute. Hala ere, PET-plastikoa birziklatuenetako bat da. Gaur egun, PET-botilen % 57 baino gehiago birziklatzen da Europan, batez ere PET gardenez egindakoak. PET-botila, -erretilu eta -film opakuen birziklatze tasak nabarmen baxuagoak dira kolore, gehigarri, geruza anitzeko egitura, etiketa eta beste konplexutasun batzuengatik. Horregatik, halakoak batez ere zabortegietara edo erraustegietara botatzen dira, ezin baita haietatik balio handiko bigarren mailako lehengairik lortu birziklapen mekanikoko ohiko prozesuen bidez [14, 15].

Europako Batzordeak PETa birziklatzeko estrategia onartu izanak —2018/852 ontzien eta ontzi-hondakinen (EB) Zuzentarau berrikusia— PET birziklatuaren (rPET) eskaria areagotzea ekarri du. Dokumentu horrek 2025erako derrigorrezko % 25eko PET birziklatu edukia eskatzen du PET edari-botiletan, eta % 30era igoko da 2030erako. Gainera, PET-botilak % 77an bildu behar dira selektiboki 2025erako, eta % 90ean 2029rako [16]. Europako zabortegien gaineko zergak ere indartzen du neurri hori, 0,80 €/kg-ko balioa baitu zabortegira doazen plastikoetarako. Estatu mailan, rPETaren eskaria areagotu egingo da 0,45 €/(kg plastikozko) ontzi ez-berrerabilien gaineko zergarekin, zeinak zerga-oinarria murriztu edo ezabatu baitezake material birziklatua erabiltzen bada. Enpresaren ikuspuntutik, joera hori areagotu egiten da enpresa handien borondatezko hitzarmenak ugaritu direlako, zeinak ontzietan birziklatutako material plastikoa erabiltzea proposatzen baitute. Esaterako, Nestlék® adierazi du 2025ean bere ur mineraleko botila guztiek % 35eko ehunekoan birziklatutako plastikoa izango dutela mundu osoan, eta % 50era iritsiko dela Espainian [16, 17].

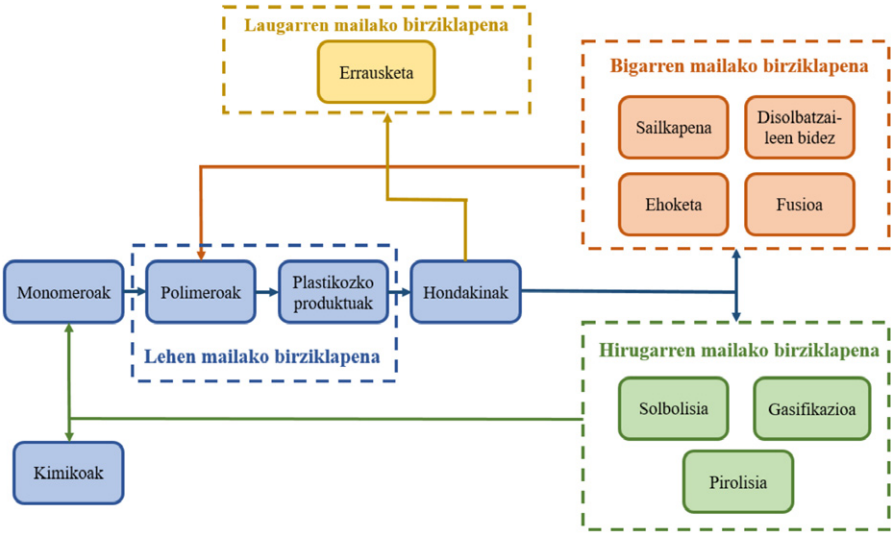
2019tik gaur egunera arte, Espainian rPETaren prezioak PETarena ganditu du, eskariak eraginda. Egoera hori areagotzea aurreikusten da arestian aipatutako zergen eraginagatik eta material-eskaera handiagoa espero delako. Arrazoi horiengatik, gaur egun errentagarriak ez diren prozesuen eraginagatik (sailkatzeko zein birziklatzeko) rPETa lortzeko aukera gehiago dago. Datu hauekin [19], ondorioztatzen da ezin dela ase rPETaren eskaeraren igoera gaur egungo bilketa-sistemarekin eta birziklapen mekanikoko prozesuekin.

## 4. **PET BIRZIKLAPENA**

PETa lau bidetatik birziklatu edo berreskura daiteke: lehen mailako birziklapena, bigarren mailako birziklapena, birziklapen kimikoa (hirugarren mailako birziklapena) eta errausketa (laugarren mailako birziklapena) [20]. 4. irudiak eskematikoki erakusten ditu ekonomia zirkular bateko (lehen, bigarren eta hirugarren mailako birziklapena) eta ekonomia linealeko (laugarren mailako birziklapena) ohikoak diren berreskuratze-bideak.

Birziklapen kimikoa birziklapen mekanikoaren prozesu osagarri gisa aurkezten da, bigarren metodoa eraginkorra ez denean birziklatzen zailak diren edo birziklatzen ez diren plastikoetarako (geruza anitzeko eta kutsatutako plastiko hondakinak, adibidez) [15]. Birziklapen kimikoen teknologiak azkar ari dira garatzen, eta Europak aurrera egin dezake plastikozko hondakinen kudeaketa jasangarrirako bidean [4, 19].

Birziklapen kimikoko zenbait teknologia daude [3]: (i) solbolisia dago, beste bi teknologietan ez bezala kondentsazio-polimeroen despolimerizaziorako, hala nola poliesterrak eta poliamidak, tenperatura baxuetan lotura degradagarriak dituzten polimeroz osatuta daudenak. Polimeroaren jatorrizko monomeroa lortzen da erreakzio-produktu nagusi gisa; (ii) gasifikazioa, sintesi gasa lortzeko; (iii) pirolisi termikoa edo katalitikoa, olefinak, petrolio-likidoak, produktu kimikoak edo $H_2$/kokea lortzeko. Jariakin superkritikoak edo entzimak bezalako beste teknologia batzuk ere badira, baina gaur egun garapen-fasean daude [3, 20]. Hurrengo ataletan, solbolisian oinarritutako teknologiak deskribatu dira.




**4. irudia.** PETa birziklatzeko bide nagusiak [20].

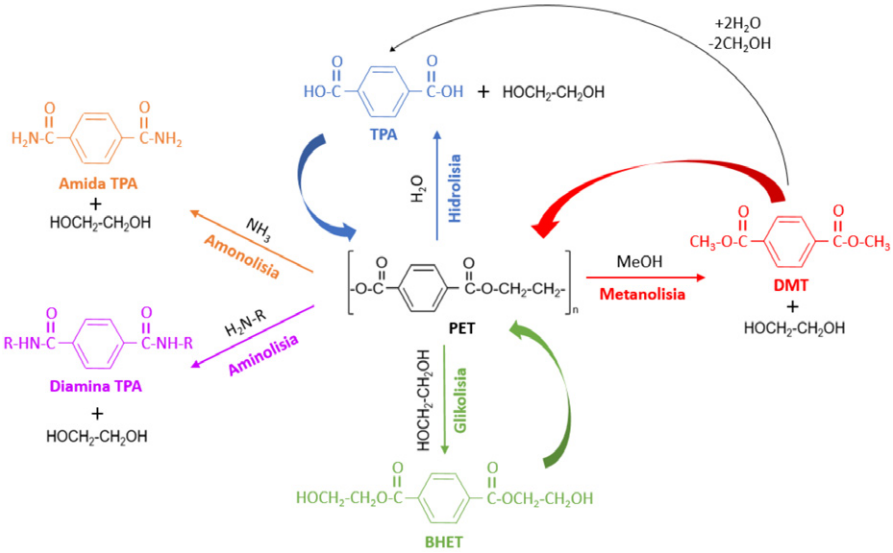
## 5. SOLBOLISIA

Despolimerizazio kimikoa produktu kimikoen bidez polimero-kate bat haustearen prozesua da [23]. Kondentsazio-polimeroetan soilik aplika daitekeen teknologia da (normalean PET, poliamida (PA), poliuretanoa (PU) eta azido polilaktikoa (PLA)) eta birziklapen mekanikoaren aldean duen

abantaila da produktu gisa lortutako monomeroak ez daudela plastikoaren polimerizazio-mailaren menpe. Beraz, lortutako monomeroak plastikoen polimerizaziorako lehengai gisa erabilitakoen berdinak izango dira [24].

Gaur egun, botiletan oinarritzen dira PETa biltzeko metodoak, haiek baitira birziklatze mekanikorako lehengai egokiak. Beste PET produktu mota batzuk, erretiluak adibidez, baztertu egiten dira, biskositate intrintseko txikia baitute (polimero-kate laburragoak). Hori dela eta, ezin dira mekanikoki birziklatu produktu baliagarri bihurtzeko, baina bai solbolisi bidez. Horri esker, abiapuntuko PETaren propietate mekanikoen mende ez dagoen produktu bat lortu daiteke.

Despolimerizazio-agentearen arabera (degradaziorako erabiltzen den disolbatzailea), solbolisi-metodoak honela sailka daitezke [23]: glikolisia, hidrolisia, amonolisia, aminolisia eta metanolisia (5. irudia).




**5. irudia.** PETaren birziklapen kimikorako alternatibak [23].

## 5.1. **Solbolisiaren heldutasuna**

1. taulan PET-solbolisi prozesua planta pilotu eta planta komertzial batera eskalatu duten enpresa garrantzitsuenetako batzuk zerrendatzen dira. Glikolisia despolimerizazio prozesu garatuena eta industrialki finkatuena da, komertzialki funtzionatzen duten instalazioen artean. PET-metanolisia eta -hidrolisia planta pilotu fasean daude gaur egun. Aminolisi eta amonolisi kasuetan, despolimerizazioaren garapena laborategi mailan dago, eta

oraingoz ez dago frogarik laborategi eskalatik haratago aurrera egin dutela esateko [22].

**1. taula.** Solbolisi-teknologia bakoitzerako planta pilotu eta komertzialen adibideak [21, 22, 24-36].

| Enpresa | Metodoa | PET Elikadura | Heldutasuna |
|---|---|---|---|
| Nan Ya Plastics (ECOGREEN) | Glikolisia | Botilak eta eskamak | Planta komertzial operatiboa (216.000 t/urte) . |
| CuRe Technology | Glikolisia | Koloretako ontziak eta elikagaienak | Planta pilotu operatiboa (175,2 t/urte). |
| Infinite Loop (Loop Industries) | Metanolisia | Botilak, ontziak, eta termoformatuak | Planta pilotu operatiboa (20.700 t/urte), 2023rako aurreikusitako planta komertziala (70.000 t/urte). |
| ReNEW (PerPETual) | Glikolisia | Botilak, ehunak, eta ontziak | Planta komertzial operatiboa (2.000.000 botila/eguneko). |
| Ioniqa Technologies | Glikolisia | Botilak | Planta pilotu operatiboa (22.000 t/urte). |
| Jeplan (BRING) | Glikolisia | Botila ez-opakuak | Planta komertzial operatiboa (400 t/urte). |
| Gr3n (DEMETO) | Hidrolisia | Botilak, janari ontziak eta ehunak | Erakusketa-planta martxan (edukiera ezezaguna). |
| Carbios | Hidrolisia | Botilak | 2020 amaieratik aurrera eskala-pilotuan funtzionatuko dute (edukiera estimatua 40.000 t/urte). |

## 5.2. **Glikolisia**

Glikolisia da PETaren birziklapen kimikoko metodorik erabiliena. Ester-lotura hausteko gai da glikol baten laguntzaz,, gehienetan EG, BHET ekoiztuz [23]. Beharrezkoak dira tenperatura altuak (180-240 °C) eta erreakzio-denbora luzeak (0,5-8 h) transesterifikazio-katalizatzaile baten presentzian —sarritan metal azetatoa— konbertsio nabarmena lortzeko. Literaturan gehien aipatzen dena zink azetatoa da [37]. Era berean, EG (EG/PET 5:1) sobera handi bat erabiltzen da kate altuagoko oligomeroen sorreraren bitartekaritza egiteko, eta horrela BHETaren ekoizpenaren alde egiten da [4, 19].

### 5.3. **Metanolisia**

Metanolisia PETaren degradazioa gauzatzeko metanola erabiltzen duen alkoholisia da, tenperatura (18-280 °C) eta presio altuak (2-4 MPa) erabiliz. Zink azetatoa da transesterifikazio-katalizatzailerik erabiliena. PET-metanolisiak DMT eta EG sortzen ditu, eta glikolisia baino garestiagoa da. Hala ere, metanolisiak kalitate baxuko lehengaiak eraldatu ditzake, eta horrek lehengaien kostuak murrizten ditu, metanolisiak kutsadurarekiko tolerantzia handiagoa baitu [4, 13, 22].

Gutxi dira metanolisi-prozesua laborategiko fasetik haratago egin duten teknologiak. Adibide nabarmen bat dago Loop Industries-en, non dagoeneko abian den planta pilotu mailan. Teknologiak disolbatzaile organiko mota zehatz bat erabiltzen du, baita katalizatzaile kimiko bat ere, PET-hondakinen despolimerizazioa PET-erretxina eta -zuntz bihurtzeko. Eastman ere bideragarritasun-probak egiten ari da metanolisi planta bat komerzializitzeko PET-hondakinak birziklatuz [15].

### 5.4. **Amonolisia eta aminolisia**

PETaren amonolisiak, oro har, amoniakoa erabiltzen du disolbatzaile gisa eta 70-180 °C-ko tenperatura tartean, eta 2 MPa-ko presiopean katalizatzaile baten presentzian edo ezean. Katalizatzaile ohikoena zink azetatoa da. Degradazio-produktu nagusiak 1,4-bentzeno dikarboxamida, tereftalamida (TPA) izenez ere ezaguna, eta EG dira. TPAk tereftalonitriloaren bitarteko gisa balio du, hidrogenazioaren bidez gehiago murriztu baitaiteke eta p-xylenodiamina edo 1,4-bis(aminometil)ziklohexanoa eman/bihurtu [2].

PETaren kate aminolitikoen mozketak TPA eta EG diaminak sortzen ditu eta termodinamikoki alkoholisia baino egokiagoa da nukleofilia hobetuagatik. Ondorioz, normalean aminolisia erreakzio-baldintza leunetan (20-100 °C) egiten da, katalizatzailearen presentzian edo ezean. Gehien erabiltzen diren ur-amina primarioen disoluzioak metilamina, etilamina, etanolamina eta n-butilamina anhidroa dira. Hala ere, aminolisi partziala baliatzen da PET-propietateak hobetzeko (adibidez, zuntzen kolorazioa) prozesatzeko propietate zehaztuak dituzten zuntzen fabrikazioan [21, 23].

## 6. **HIDROLISIA**

Hidrolisia despolimerizazio-metodo alternatiboa da, baldintza moderatuetan lan egiten duena. Hidrolisi neutroan, azidoan eta alkalinoan sailkatzen da. Glikolisian ez bezala, oso kutsatuta dauden elikadurak erabil daitezke, batez ere bere metodo alkalino eta azidoan, azidoen erabilerari esker

kolorea kentzea lortzen baita [21]. Elikaduran, PETak beste plastiko mota batzuen ezpurutasunak erakuts ditzake, hala nola PVC eta PUarenak. Bibliografian, oraindik ez dago argi ezpurutasun horiek hidrolisi-produktuaren garbitasunean izan dezaketen eragina.

Lortutako TPA-produktuaren etekinak eta garbitasuna handiak izan ohi dira. Teknologia hau batzuetan baztertu egiten da gatzak sortzen direlako ezinbestean. PET-hidrolisia neutro, azido eta alkalino gisa sailka daiteke [3, 4]. Orain, hiru hidrolisi teknologiak deskribatuko dira.

### 6.1. **Neutroa**

PETaren hidrolisi neutroa 220-300 °C-an gertatzen da, 1-4 MPa-ko presiopean eta ura delarik erreakzio-medioa [38]. PET-hondakinen eta uraren pisu-erlazioa 1:2 eta 1:12 artekoa da. Ur kantitate handiagoak erreakzio-abiadura areagotzen du, baina baita erreakzio-bolumena eta energia-eskakizunak ere [3]. Erreakzioan, TPAren monoglikol esterra sortzen da; beraz, pH-a jaisten da 3,5-4 bitarteko balioetara iritsi arte [4]. Gehien erabiltzen diren katalizatzaileak zink- edo sodio-gatzak dira. Posible da transesterifikazio-katalizatzaile arruntak aplikatzea; hala ere, gomendatzen direnak metal alkalino azetatoak dira [38].

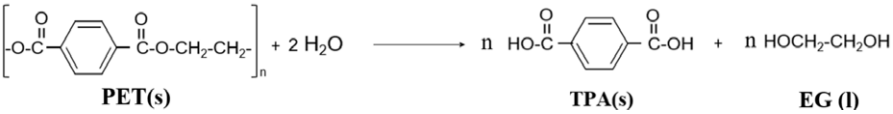
Metodo honen abantaila nagusiak gatz ez-organiko kopuru askoz txikiagoak sortzea da, prozesuan geroago kentzen zailak izaten baitira. Hori dela eta, kontuan har daiteke ingurumena errespetatzen duela. PETaren hidrolisia egoera solidoan baino nabarmen azkarrago egiten da urtuta; beraz, metodo honen bidez komenigarria da birziklapena 245 ºC-tik gorako tenperaturan egitea [39]. PETa solido ez-porotsua da; beraz, solido-likido faseko erreakzioa PET-partikulen kanpoko gainazalean bakarrik gertatzen da. PETa urtuta, eta erreakzioa likido-likido fasean burutuz, partikulen erreakzio-azaleren muga ezabatzen da eta, beraz, erreakzio-abiadura handitzea lortzen da. Hala ere, metodo honen desabantaila nagusia purutasun baxuko TPA eratzea da, PET-hondakinetan aurkitzen diren ezpurutasun solido guztiak baititu [1, 10]. 6. irudiak PETa despolimerizatzeko hidrolisi neutroaren erreakzioa erakusten du.

Kang eta laguntzaileek (2020), zeolita HZSM-5 azido katalizatzaile gisa erabili zuten PETaren hidrolisirako erraz berreskura daitekeen medio neutro batean [41]. Sei zikloren ondoren, zeolitak erraz birziklatzen ziren jarduera katalitiko galera nabarmenik gabe. Hala ere, katalizatzaile solido horiek hidrolisi-produktuetatik bereizten zailak ziren iragazpen soil baten bidez, uretan disolbagarritasun apala zutelako. Horretarako, TPA disolbatu behar zen sodio hidroxido disoluzio bat erabiliz; ondoren, katalizatzailea iragazi behar zen, eta, azkenik, azido indartsu batekin purifikatutako produktua birsortu. Ondorioz, prozesu orokorrak kostu gehigarriak eta hondakin-ur gazi kopuru handia sortzen du.

### 6.2. **Azidoa**

Hidrolisi azidoa, oro har, azido sulfuriko kontzentratuarekin (>14,5 M) gertatzen da 25-100 ºC-ko tenperatura tartean eta presio atmosferikoan. Hidrolisi neutroak ez bezala, hidrolisi azidoak erreakzio-tasa handiak ematen ditu 1 atm-n, erreakzioari $H^+$ ioi gehigarriak eransten dizkio eta gehiago murrizten du aktibazio-energia [42]. Azido nitrikoa eta azido sulfurikoa dira PETaren hidrolisia katalizatzeko gehien erabiltzen diren azidoak. Gainera, teknologia honek azido tereftalikoaren (TPA) monomeroaren etekin handiak lortzen ditu, baina azido kantitate handiak erabiltzeak prozesua oso garestia egiten du eta etilenglikolaren (EG) purutasuna gutxitzen du. Horretaz gain, azido horien berrerabilpena zaildu egiten da uretan duten disolbagarritasun handiagatik [4-6]. 6. irudiak hidrolisi azidoaren erreakzioa erakusten du.

Beste ikerketa batzuek [44] erreakzio-produktua bera (TPA) erabili zuten azido katalizatzaile gisa, eta horrela katalizatzaileen bereizketaren arazoa ezabatu, TPAk uretan duen disolbagarritasun txikia dela medio. Erreakzio bakoitzaren amaieran, produktuaren zati bat katalizatzaile gisa berrerabiliko litzateke. Konbertsio altuak eta % 95,5eko TPA-etekinak lortu ziren. % 99ko purutasunak ere lortu ziren. Hala ere, bibliografian dauden hidrolisi azido teknologiekin alderatuta, erreakzio-tenperatura handiagoa (220 °C) eta erreakzio-denbora luzeagoa behar du hidrolisi-eraginkortasun bera lortzeko.




**6. irudia.** PETaren hidrolisi azido eta neutrorako erreakzioa [23].

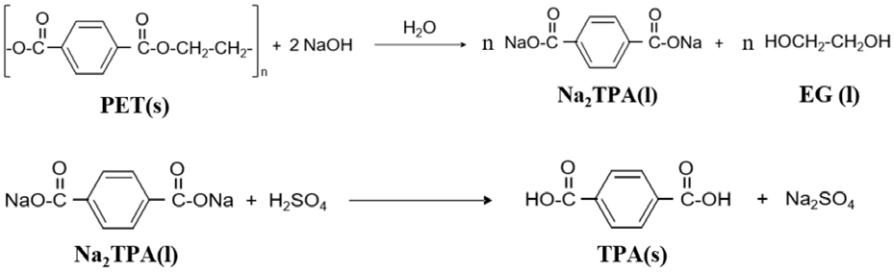
### 6.3. **Alkalinoa**

Hidrolisi alkalinoan, PET partikula solidoak presio atmosferikoan NaOH edo KOH (% 4-20 pisuan) disoluzio urtsu batekin hidrolizatzen dira, eta 100-300 ºC arteko tenperatura-tarte batean, katalizatzaile baten presentzian. PETak erreakzionatzen du gatz disodioa ($Na_2$-TPA) eta etilenglikola ekoizteko. EG destilazio bidez berreskura daiteke, eta TPA purua, berriz, erreakzio-nahasketa neutralizatuz azido ezorganiko indartsu batekin (adibidez, $H_2SO_4$ edo HCl), normalean 2-3 pH-ra gehiegi gehituta. PETetik TPA ekoizteko erreakzio-mekanismoa 7. irudian erakusten da.

Hidrolisi alkalinoaren abantaila nagusia hidrolisi neutro eta azidoaren aldean, kontsumo osteko plastikoetako ezpurutasunekiko tolerantzia handia da, hala nola PET-film metalizatua. Hala ere, prozesu honek TPAren garbitasunak mugatzen du. Hidrolisi alkalinoak hidrolisi neutroaren bertsio eko-

logikoan baino puruagoa den TPA ekoizten duen arren, haren purutasuna oraindik ez da optimoa; beraz, hidrolisia ez da oro har elikagaiak ontziratzeko industriarako PET birziklatua ekoizteko erabiltzen. Gainera, prozesu honek abiadura mugatua du, ura nukleofilo eskasa baita [23].

Hainbat ikerketak frogatu dute katalizatzaile gisa jarduten duten gatz kuaternario batzuek erreakzio-abiadura nabarmen bizkortu dezaketela baldintza alkalinoetan, eta, ondorioz, murriztu egiten da prozesuaren funtzionamendu-tenperatura (normalean 110 ºC-tik beherako tenperaturara murrizten da). Agente honen eginkizuna hidroxido anioia modu eraginkorrean garraiatzea da fase urtsutik fase organikora (PET partikula solidoen kanpoko gainazala), eta horrela bihurketa areagotu. Fase-transferentziako katalizatzailerik gabe, hidrolisia nahiko motela da, hidroxido-ioi hidrofilikoak fase urtsuan disolbatzen baitira eta PETa material solido hidrofoboa baita. Fase-transferentziako katalizatzailearen helburua, beraz, hidroxido-ioiak PET-gainazalera eramatea da, erreakzioa errazteko [45]. Ohiko katalizatzaileek erreakzio-mekanismoa aldatzen dute, erreakzioa aktibatzeko energia murriztuz; faseko katalizatzaileek, aldiz, difusioari bakarrik eragiten diote, eta ez dute erreakzio-mekanismoa aldatzen.




**7. irudia.** PETaren hidrolisi alkalinorako erreakzioak.

## 6.4. **Hidrolisiaren heldutasun teknikoa eta komertziala**

Gaur egun, ez da eskala komertzialeko PET hidrolisi-plantarik erregistratu. Enpresa batzuk, hala nola Gr3n, Carbios eta Tyton Biosciences, planta pilotu prozesuan dauden bitartean, beste batzuek oraindik ez dute beren garapen-etapari buruzko informaziorik zabaldu.

Gr3n-ek (DEMETO teknologia) mikrouhinen teknologia patentatu bat erabiltzen du energia katalizatzaile gisa, oinarrizko agente batekin eta disolbatzaile batekin batera. Botilak, janari-ontziak eta ehunak elikatzen dituzte prozesuan, eta 150-350 ºC-ko tenperaturan funtzionatzen du atmosfera baino presio altuagoetarako. Prozesu horretan, azido klorhidrikoa eta oinarrizko agentea (NaOH, KOH) birzirkulatzen dira sortutako gatzetik berreskuratzen diren heinean, eta elektrolisi-prozesu bat jasaten da, eta ho-

rrela murriztu egiten da gatz-ekoizpena. Sortzen den etilenglikola destilazio bidez berreskuratzen da [34].

Tyton Biosciences-ek poliester eta kotoi ehunen nahasteetatik TPA lortzeko prozesu bat patentatu du, 20,4 atm-rainoko presio altuetan funtzionatzen duena, eta, horrela, polimeroaren degradazio eraginkorra bermatzen duena. 105-190 ºC inguruko eta 0-90 minutuko erreakzio-baldintzetan funtzionatzen dute, eta gai dira fase-katalizatzaile batekin funtzionatzeko. TBPB eta BTBACen gatz kuaternarioen erabilera posiblea aipatzen da, nahiz eta TBPB gatzak egiaztatu [46] ez zuela PET elikaduraren bihurketa areagotu, ziurrenik gatzak uretan duen disolbagarritasun handiagatik. Prozesu horretan, kotoiaren zelulosa ere birziklatzen da [35].

Planta pilotuaren garapen fasean dauden beste proiektu batzuk ere badaude, Carbios konpainiarena adibidez, eta heldutasun ezezaguna duten beste batzuk, hala nola BP Infinia eta Far Eastern New Century-rena (ChemCycle teknologia).

2. taulan PETaren hidrolisiari buruz egindako ikerketa garrantzitsuenak agertzen dira, erabilitako tenperatura eta erreakzio-denbora erakutsiz; baita erreakzioaren hidrolisi-metodoa, katalizatzaile mota eta ikerketan lortutako etekin maximoa ere. Aipatzekoa da ikerketa gehienetan monomero produktu garbi bat ekoizteko beharrezkoak diren ondorengo purifikazio-prozesuei buruzko xehetasunak falta direla. Bestalde, purutasuna prozesuaren eragozpen orokor gisa adierazten da, monomerotik bereizten zailak diren katalizatzaile eta produktu kimiko osagarrien beharragatik. Oro har, artikulu gutxik zehazten dituzte berrerabiltzeko produktuak eta erreaktiboak berreskuratzeko metodoak.

**2. taula.** Zenbait ikerketaren hidrolisi alkalino, azido eta neutroaren bidez egindako PET degradazio-baldintzei eta -etekinei buruzko literaturaren berrikusketa.

| Metodoa | Katalizatzailea | T (ºC) | Denbora (min) | Etekina (%) | Erreferentzia |
|---|---|---|---|---|---|
| Alkalinoa | — | 50-80 | 5-120 | 95,0 | [14] |
| Alkalinoa | TBHDPB | 60-80 | 90-240 | 95,0 | [44] |
| Alkalinoa | TBHDPB, TEAB, TEPB | 60-100 | 90-240 | 96,0 | [45] |
| Alkalinoa | — | 150-200 | 30-110 | 98,0 | [46] |
| Alkalinoa | TOMAB, HDTMAB | 90-180 | 10-120 | 100,0 | [47] |
| Neutroa | Itsasoko ura | 190-215 | 120-210 | 96,0 | [39] |
| Neutroa | HZSM-5 | 50-230 | 10-40 | 98,5 | [40] |
| Neutroa | — | 135-205 | 60-360 | 99,0 | [48] |
| Neutroa | — | 225-270 | 3-50 | 100,0 | [49] |
| Azidoa | $H_2SO_4$ | 100-135 | 300 | 90,0 | [41] |
| Azidoa | TPA | 170-220 | 60-210 | 95,5 | [43] |
| Azidoa | $HNO_3$ | 88-120 | 30-200 | 87,2 | [50] |

## 7. **ONDORIOAK**

Artikulu honetan PETaren birziklapen kimikorako aukerak aurkeztu dira, hidrolisi alkalinoan sakonduz. Agerian utzi da rPETaren eskaera handitu dela, EBk ezarritako zenbait neurri eta estrategiaren ondorioz, non botila bakoitzean rPET-eduki minimoa eskatzen den eta zabortegietan utzitako plastikoei zerga handiagoak aplikatzen zaizkien. Hori horrela, beharrezkoa da birziklapen kimikoko teknologia jasangarrien ezagutzan aurrera egitea. Teknologia hauek birziklapen mekaniko finkatuagoen osagarriak dira, metodo horien birziklatze-ziklo bakoitzean plastikoak bere propietateak aldatzen dituelako. Azken finean, plastikoa baztertu egin behar izaten da edo balio txikiagoko produktuetara bideratzen da. Solbolisi-teknologien barruan, hidrolisia alternatiba jasangarri gisa aurkezten da, glikolisiak baino elikadura kutsatuagoak tratatzeko gai baita, sortutako TPA monomeroaren purutasun handia mantenduz. Hala ere, hidrolisiaren erreakzio-abiadura mugatua da, ura nukleofilo eskasa baita. Gainera, hidrolisiak gatz kopuru handia sortzen du, eta horregatik industrian gehiago garatu da glikolisia. Hidrolisi moten artean hidrolisi alkalinoa garatu da gehien teknikoki eta komertzialki, ezpurutasunak hobekien jasaten dituena baita. Teknologia honetan, ikerketa ugari egiten ari dira PETaren despolimerizazio-zinetika hobetu ahal izateko, fase-katalizatzaileen bidez, ura eta beste disolbatzaile batzuk konbinatuz eta baita mikrouhinak aplikatuz ere.

## ESKER ONAK

Lan honek NEOPLAST (ELKARTEK 2020, KK-2020/00107) proiektuaren finantzaketa jaso du GAIKER Zentro Teknologikoaren bitartez. UPV/EHUren laguntza ere jaso du.

## BIBLIOGRAFIA

[1] Systemiq. 2022. «ReShaping Plastics» Helbidean eskuragarri: https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/04/SYSTEMIQ-ReShapingPlastics-April2022.pdf.

[2] Geyer, R. 2022. *Plastic Waste and Recyling*. Academic Press, United States.

[3] Huang, J., Veksha, A., Chan, W. P., Giannis, A., Lisak, G. 2022. «Chemical recycling of plastic waste for sustainable material management: A prospective review on catalysts and processes». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **154**, 111866.

[4] Jiang, J., Shi, K., Zhang, X., Yu, K., Zhang, H., He, J., Ju, Y., Liu, J. 2022. «From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, 106867.

[5] Huysman, S., De Schaepmeester, J., Ragaert, K., Dewulf, J., De Meester, S. 2017. «Performance indicators for a circular economy: A case study on post-industrial plastic waste». *Resources, Conservation and Recycling*, **120**, 46-54.

[6] Plastics Europe. 2021. Helbidean eskuragarri: https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf (azken sarrera:12/06/2022).

[7] Anarpla y Cicloplast. 2018. «Cifras y datos clave de los plásticos y su reciclado en España». Helbidean eskuragarri: https://www.cicloplast.com/publicaciones-actualidad/folleto-estadisticas-plasticos-2018/ (azken sarrera: 13/02/22).

[8] Demetrious, A., Crossin, E. 2019. «Life cycle assessment of paper and plastic packaging waste in landfill, incineration, and gasification-pyrolysis». *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **21**, 850-860.

[9] Zhao, X., Korey, M., Li, K., Copenhaver, K., Tekinalp, H., Celik, S., Kalaitzidou, K., Ruan, R., Ragauskas, A. J., Ozcan, S. 2022. «Plastic waste upcycling toward a circular economy». *Chemical Engineering Journal*, **428**, 131928.

[10] Zhang, F., Wang, F., Wei, X., Yang, Y., Xu, S., Deng, D., Wang, Y.-Z. 2022. «From trash to treasure: Chemical recycling and upcycling of commodity plastic waste to fuels, high-valued chemicals and advanced materials». *Journal of Energy Chemistry*, **69**, 369-388.

[11] Alagirusamy, R., Das, A. 2011. «Yarns: Production, processability and properties». *Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications* 29-61.

[12] Grand View Research. Helbidean eskuragarri: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyethylene-terephthalate-market (azken sarrera:12/06/2022).

[13] Mordor Intelligence. Helbidean eskuragarri: https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/europe-polyethylene-teraphtalate-pet-market (azken sarrera:12/06/2022).

[14] Elamri, A., Zdiri, K., Harzallah, O., Lallam, A. 2017. «*Polyethylene Terephthalate: Uses, Properties and Degradation*», Nova Science Publishers.

[15] Ügdüler, S., Van Geem, K. M., Denolf, R., Roosen, M., Mys, N., Ragaert, K., De Meester, S. 2020. «Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis». *Green Chemistry*, **22**, 5376-5394.

[16] Soares, C. T. de M., Ek, M., Östmark, E., Gällstedt, M., Karlsson, S. 2022. «Recycling of multi-material multilayer plastic packaging: Current trends and future scenarios». *Resources, Conservation and Recycling*, **176**, 105905.

[17] European Parliament. 2019. «Directive (Eu) 2019/904 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 on the reduction of the impact of certain plastic products on the environment». *Www.Plasticseurope.De*.

[18] UNEP. 2020. «Single-use plastic bottles and their alternatives ». Helbidean eskuragarri: https://www.lifecycleinitiative.org/wp-content/uploads/2020/07/UNEP_PLASTIC-BOTTLES-REPORT_29-JUNE-2020_final-low-res.pdf.

[19] CIDEC. 2020. «RPET». Helbidean eskuragarri: http://somoscidec.com/la-letra-que-lo-cambia-todo/wp-content/uploads/2021/01/Informe.pdf.

[20] Siddiqui, M. N., Redhwi, H. H., Al-Arfaj, A. A., Achilias, D. S. 2021. «Chemical recycling of pet in the presence of the bio-based polymers, pla, phb and pef: A review». *Sustainability*, **13**, 10528.

[21] Dębowski, M., Iuliano, A., Plichta, A., Kowalczyk, S., Florjańczyk, Z. 2019. «Chemical recycling of polyesters». *Polimery/Polymers*, **64**, 764-776.

[22] Hann, S., Connock, T. 2020. «Chemical Recycling: State of Play Report for CHEM Trust». 74. Helbidean eskuragarri: https://chemtrust.org/wp-content/uploads/Chemical-Recycling-Eunomia.pdf.

[23] Payne, J., Jones, M. D. 2021. «The Chemical Recycling of Polyesters for a Circular Plastics Economy: Challenges and Emerging Opportunities». *ChemSusChem*, **14**, 4041-4070.

[24] Sabu Thomas, Ajay Vasudeo Rane, Krishnan Kanny, Abitha V,K, Martin George Thomas. 2018. *Recyling of Polyethylene Terephthalate Bottles*. Elsevier Inc.

[25] CuRe Technology. Helbidean eskuragarri: https://curetechnology.com/about-cure-technology/#:~:text=We%20call%20our%20new%20technology%20CuRe&text=The%20pilot%20plant%20has%20a,hr%20in%20a%20continuous%20process (azken sarrera: 08/06/22).

[26] Industries Loop. Helbidean eskuragarri: uxresearchinc.com/blog/loop-industries-is-no-nikola-but-new-report-does-raise-concerns-about-buzzy-chemical-recycling-player (azken sarrera:08/06/2022).

[27]. Infinite Loop. Helbidean eskuragarri: https://www.loopindustries.com/cms/wp-content/uploads/2021/08/Loop-Industries-Investor-Presentation_Final.pdf.

[28] PerPETual Chemical. Helbidean eskuragarri: https://www.perpetual-global.com/manufacturing/#polygenta (azken sarrera: 08/06/2022).

[29] ReNEW (PerPETual Global Technologies). Helbidean eskuragarri: https://www.kama.cz/data-kama/perpetual.pdf.

[30] Ioniqa. Helbidean eskuragarri: https://members.luxresearchinc.com/research/profile/Ioniqa (azken sarrera: 08/06/2022).

[31] Ioniqa. Helbidean eskuragarri: https://www.sojitz.com/en/news/2021/03/20210319-01.php (azken sarrera:08/06/2022).

[32] Jeplan. Helbidean eskuragarri: https://www.jeplan.co.jp/en/technology/ (azken sarrera: 08/06/2022).

[33] Jeplan. Helbidean eskuragarri: https://www.jeplan.co.jp/en/service/bring/ (azken sarrera: 08/06/2022).

[34] Parravicini. 2013. «WO2013014650A1.pdf». Helbidean eskuragarri: https://patents.google.com/patent/WO2013014650A1/en (azken sarrera: 04/23/2022).

[35] JONES, J. 2019. «METHODS FOR RECYCLING COTTON AND POLYESTER FIBERS FROM WASTE TEXTILES». Helbidean eskuragarri: https://patents.google.com/patent/US10501599B2/en (azken sarrera:04/06/2022).

[36] CARBIOS. Helbidean eskuragarri: https://www.carbios.com/en/carbios-annonce-le-demarrage-de-son-demonstrateur-industriel-exploitant-sa-technologie-unique-de-recyclage-enzymatique-c-zyme/ (azken sarrera: 08/06/2022).

[37] LÓPEZ-FONSECA, R., DUQUE-INGUNZA, I., DE RIVAS, B., FLORES-GIRALDO, L., GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I. 2008. «Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate». *Chemical Engineering Journal,* **168**, 312-320.

[38] SINHA, V., PATEL, M. R., PATEL, J. V. 2010. «Pet waste management by chemical recycling: A review». *Journal of Polymers and the Environment*, **18**, 8-25.

[39] AL-SABAGH, A. M., YEHIA, F. Z., ESHAQ, G., RABIE, A. M., ELMETWALLY, A. E. 2016. «Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate». *Egyptian Journal of Petroleum*, **25**, 53-64.

[40] STANICA-EZEANU, D., MATEI, D. 2021. «Natural depolymerization of waste poly(ethylene terephthalate) by neutral hydrolysis in marine water». *Scientific Reports*, **11**, 1-7.

[41] KANG, M. J., YU, H. J., JEGAL, J., KIM, H. S., CHA, H. G. 2020. «Depolymerization of PET into terephthalic acid in neutral media catalyzed by the ZSM-5 acidic catalyst». *Chemical Engineering Journal*, **398**, 125655.

[42] MANCINI, S. D., ZANIN, M. 2007. «Post consumer PET depolymerization by acid hydrolysis». *Polymer - Plastics Technology and Engineering,* **46**, 135-144.

[43] AL-TAMIMI, R. K., KHALAF, M. N., SABRI, M., SABRI, L. 2011. «Post consumer poly(ethylene terephthalate) depolymerization by waste of battery acid hydrolysis». *Journal of Materials and Environmental Science*, **2**, 88-93.

[44] YANG, W., LIU, R., LI, C., SONG, Y., HU, C. 2021. «Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate catalyzed by easily recyclable terephthalic acid». *Waste Management*, **135**, 267-274.

[45] LÓPEZ-FONSECA, R., GONZÁLEZ-VELASCO, J. R., GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I. 2009. «A shrinking core model for the alkaline hydrolysis of PET assisted by tributylhexadecylphosphonium bromide». *Chemical Engineering Journal*, **146**, 287-294.

[46] LÓPEZ-FONSECA, R., GONZÁLEZ-MARCOS, M. P., GONZÁLEZ-VELASCO, J. R., GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I. 2008. «Chemical recycling of PET by alkaline hydrolysis in the presence of quaternary phosphonium and ammonium salts as phase transfer catalysts». *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, **109**, 511-520.

[47] SUN, C. HAO, CHEN, X. PING, ZHUO, Q., ZHOU, T. 2018. «Recycling and depolymerization of waste polyethylene terephthalate bottles by alcohol alkali hydrolysis». *Journal of Central South University*, **25**, 543-549.

[48] SIDDIQUI, M. N., ACHILIAS, D. S., REDHWI, H. H., BIKIARIS, D. N., KATSOGIANNIS, K. A. G., KARAYANNIDIS, G. P. 2010. «Hydrolytic depolymerization

of PET in a microwave reactor». *Macromolecular Materials and Engineering*, **295**, 575-584.

[49] Mancini, S. D., Zanin, M. 2004. «Optimization of neutral hydrolysis reaction of post-consumer PET for chemical recycling». *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, **20**, 117-132.

[50] Goje, A. S., Thakur, S. A., Diware, V. R., Patil, S. A., Dalwale, P. S., Mishra, S. 2004. «Hydrolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste at high temperature under autogenous pressure». *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, **43**, 1093-1113.

[51] Mishra, S., Goje, A. S., Zope, V. S. 2003. «Chemical recycling, kinetics, and thermodynamics of poly (ethylene terephthalate) (PET) waste powder by nitric acid hydrolysis». *Polymer Reaction Engineering*, **11**, 79-99.