



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**“ESTUDIO DE FACTIBILIDAD TÉCNICA DEL RECICLAJE  
TERCIARIO DEL NYLON”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A :**

**JESÚS ULISES ECHEVERRÍA LEÓN**



**MÉXICO, D. F.**

**2006**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



## ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
1. Hipótesis	3
2. Objetivos	3
<b>Capítulo 1. MARCO TEÓRICO</b>	4
1.1. Residuos sólidos	4
1.1.1. RESIDUOS SÓLIDOS ALREDEDOR DEL MUNDO	6
1.2. Clasificación por origen	7
1.2.1. RESIDUOS MÁS IMPOTANTES	7
1.3. Residuos plásticos	8
1.4. Plásticos	12
1.4.1. Polímeros	12
1.4.2. Termoplásticos y plásticos termofijos	15
1.4.3. Procesos de polimerización	16
1.4.4. Polimerización por etapas	16
1.4.5. Polimerización por reacciones en cadena	17
1.4.6. Reacciones por etapas como procesos de adición y reacciones en cadena como procesos de condensación	18
1.5. Procesos de polimerización del nylon 6	19
1.6. Reciclaje de plástico	28
1.6.1. Reciclaje Primario	29
1.6.2. Reciclaje Secundario	32
1.6.3. Reciclaje Terciario	36
1.6.3.1. Vía térmica	36
1.6.3.2. Vía química	41
1.6.4. Reciclaje Cuaternario	44
1.7. Reciclaje del nylon 6 (poliamida 6)	46



<b>Capítulo 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>48</b>
2.1. Material	48
2.2. Metodología para la reacción de depolimerización del nylon 6	49
2.2.1. Separación e identificación del producto de la reacción de depolimerización del nylon 6	50
2.2.2. Determinación del espectro de infrarrojo	51
2.2.3. Determinación del punto de fusión	52
2.2.4. Técnica de cromatografía de gases y espectrometría de masas, para la identificación de los compuestos presentes en el monómero	52
2.2.5. Determinación del número de ácido, para el monómero	53
2.2.6. Metodología de depolimerización del nylon 6	54
2.3. Determinación del tipo de catalizador y determinación de la temperatura óptima de reacción	55
2.4. Determinación del tiempo óptimo de reacción	58
2.5. Determinación de la cantidad de catalizador para la reacción	59
2.6. Purificación del monómero	60
2.6.1. Lavados con etanol, éter, cloroformo	61
2.6.2. Tratamiento con carbón activado	61
<b>Capítulo 3. RESULTADOS</b>	<b>63</b>
<b>Capítulo 4. CONCLUSIONES</b>	<b>71</b>
<b>LISTA DE REFERENCIAS</b>	<b>73</b>



**Anexo A**

i

**Anexo B**

vii



## INTRODUCCIÓN

Vivimos en una sociedad en la que los materiales plásticos son utilizados casi en todas las actividades que realiza el hombre, razón por la que la generación de residuos sólidos que generan estos materiales es muy grande, lo que ocasiona un serio problema en los tiraderos, ya que en primer lugar, el espacio con que se cuenta no es ilimitado, esto quiere decir que llegará un momento en el que no se tendrá disponible espacio para continuar almacenando más residuos, en segundo lugar, la naturaleza no puede eliminar estos materiales fácilmente, así mismo la escasez de materia prima es otro problema que enfrenta el hombre, esto porque el petróleo nos suministra la mayor cantidad de la misma.

Como se mencionó, la constante acumulación de los residuos sólidos, así como la escasez de materia prima, ha llevado a la necesidad de reutilizar los desechos tanto como sea posible. En el presente trabajo se propone una forma de reciclar un tipo de plástico en específico, el nylon 6, para reducir la cantidad acumulada en los tiraderos de dicho material y principalmente recuperar la materia prima con que fue hecho el nylon 6.

Para recuperar la materia prima del nylon 6, fue utilizada la hidrólisis, que consiste en adicionar agua al nylon, para que de este modo se rompan los enlaces que existen entre las moléculas que conforman al nylon 6, una forma más sencilla de comprender este procedimiento es, en primer lugar, imaginar la forma en la que se levantaría un muro con bloques pequeños, cuando se comienza a construir el muro se van acomodando los tabiques de tal forma que todos estos pequeños bloques formen un muro, de este modo se podría imaginar la forma en como está constituido un polímero, ya que un polímero es una molécula muy grande que esta formada por muchas pequeñas moléculas. Ahora bien, el procedimiento contrario es la depolimerización, que es descomponer esa molécula, regresando al ejemplo del muro, la forma para descomponer la esta gran molécula es quitando los pequeños bloques que forman el muro hasta descomponer por completo el muro,



lo que ocurre con el polímero cuando se lleva a cabo la reacción de depolimerización es algo similar, aunque en el caso del nylon no es posible quitar las moléculas una por una, con lo que se obtiene una mezcla de moléculas de diferentes tamaños (conocidas como oligómeros), por lo que hay que separarlas para de este modo dejar únicamente la molécula más pequeña la caprolactama.

Se probaron técnicas de separación como el lavado con diferentes solventes, para purificar la mezcla de moléculas de diferentes tamaños, aunque no fue posible separar por completo dicha mezcla, debido a que los oligómeros de bajo peso molecular se disuelven en los mismos solventes. La mezcla de oligómeros por lo tanto fue tratada con carbón activado, con el que si se pudo retirar un poco de impurezas.

Por último se agregan dos anexos, anexo A y anexo B. En el anexo A se pueden verificar las tablas de recopilación de datos de las reacciones 11 a la 17, por ser estas las de mayor relevancia en este trabajo, en estas tablas se pueden verificar las cantidades de reactivos con las que fue cargado el reactor y las condiciones a las que se operó durante la experimentación. En el anexo B se muestran los espectros de infrarrojo del nylon 6, así como, los de la caprolactama y del ácido 6-aminocapróico. También se muestran los espectros de los productos de las reacciones de depolimerización.

La siguiente hipótesis y los siguientes objetivos son los que se plantearon para el reciclaje del nylon 6:



## 1. Hipótesis:

Mediante el uso de la hidrólisis se puede depolimerizar el nylon 6, bajo esta técnica se obtiene como producto el ácido 6-aminohexanóico.

## 2. Objetivos:

- Depolimerizar el nylon 6 mediante una hidrólisis.
- Determinar las condiciones óptimas para la reacción: temperatura de reacción, tiempo de reacción y cantidad de catalizador.
- Recuperar, purificar é identificar los productos de la reacción de depolimerización.



---

---

## Capítulo 1. MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo, se muestran algunos datos de la generación de los residuos sólidos en el mundo y por supuesto en nuestro país, así como su composición en la que se encuentra en los tiraderos. También, se presentan algunos conceptos básicos de los procesos de polimerización

### 1.1. Residuos Sólidos.

Se entiende por residuo sólido cualquier material desechado que pueda o no tener utilidad alguna. También se define a un residuo como cualquier material generado en los procesos de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización, control o tratamiento cuya calidad no permita usarlo nuevamente en el proceso que lo generó<sup>1</sup>.

Entre los años de 1995 a 2002, las naciones del mundo industrializado han cuadruplicado su producción de desechos domésticos, incrementándose esta cifra entre 2 y 3 por ciento, durante un año.

Diariamente consumimos y tiramos a la basura gran cantidad de productos de corta duración, desde los pañales del bebé hasta el periódico.

Por otro lado, se estima que los envases de los productos representan el 40% de la basura doméstica, siendo nocivos para el medio ambiente y además encarecen el producto. Una vez puesta la tapa en el cesto de basura, se olvida el problema; a partir de ahí es asunto de los municipios. Estos tienen varias posibilidades: arrojar la basura en vertederos (solución económica pero peligrosa); incinerarla (costosa pero también contaminante); o separarla en plantas de tratamiento para reciclar una parte y convertir en abono los residuos orgánicos. Esta es una solución ecológica, pero también más costosa.

En la Ciudad de México se concentra casi la cuarta parte de los residuos sólidos que se generan en todo el país. Esta enorme cantidad de basura es causa de graves desequilibrios ambientales, que para la mayoría de los



habitantes de la ciudad son desconocidos. Así mismo el manejo de estos grandes volúmenes de desperdicios representa problemas de difícil solución y enormes costos económicos para el gobierno de la ciudad.

La generación de residuos en la Ciudad de México ha ido cambiando en las últimas décadas: mientras en 1950 generábamos diariamente 0.37 kilogramos por persona, en la actualidad se estima que cada uno de nosotros generamos un promedio de 1.4 kilogramos de residuos al día<sup>2</sup>.

De acuerdo al Instituto Nacional de Estadística Geográfica e Informática de México (INEGI), el Distrito Federal (D.F.) produce aproximadamente 12 mil toneladas de residuos sólidos, lo que aproximadamente equivale a llenar el Estadio Azteca en tres meses, de las cuales el 48% proviene de residuos domiciliarios, y el 52% es generado por el sector público y privado. Si consideramos a la zona conurbada del Estado de México, actualmente la ciudad genera 21,000 toneladas diarias de residuos<sup>3</sup>.

La figura 1.1, muestra la composición de los residuos sólidos según su tipo, también se muestran los principales generadores de desechos sólidos en el país, así como, el porcentaje que produjo cada uno durante el año 2005.

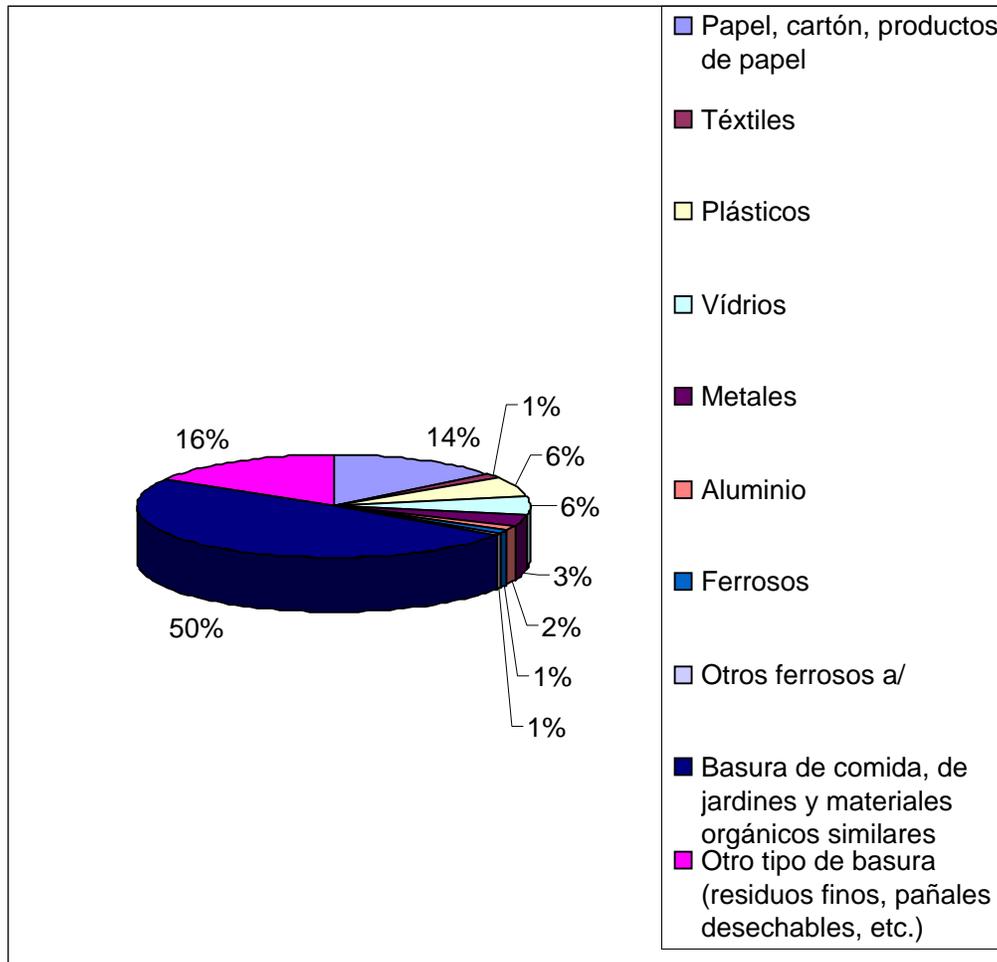


Figura 1.1. Composición de los residuos sólidos según su tipo, INEGI, 2005.

Aproximadamente sólo el 35% de los residuos sólidos recolectados en el D.F. son dispuestos en rellenos sanitarios controlados. Así mismo los tiraderos en los cuales se depositan los residuos a cielo abierto reciben el resto. A esto se debe sumar los sitios de disposición ilegal, que de acuerdo a la Comisión Ecológica de la Asamblea de Representantes, el número alcanza a 1,200 tiraderos ilegales.

### 1.1.1. RESIDUOS SÓLIDOS ALREDEDOR DEL MUNDO.

Del total de los residuos sólidos generados en los hogares de Estados Unidos, la porción incinerada ha permanecido alrededor del 10% la última década, pero los desechos colocados en tiraderos ha disminuido de un 85% en



1989 a solo un 60% en el 2001. Esta disminución en el empleo de tiraderos fue asociada primeramente, con el simultáneo incremento del reciclaje. En la Unión Europea, el reciclado de residuos municipales se ha incrementado de forma similar del 11% de 1985-1990 al 29% en el 2000<sup>4</sup>.

## 1.2. Clasificación por Origen.

El residuo se define por la actividad que lo origina, esencialmente es una clasificación sectorial.

Esta definición no tiene en la práctica límites en cuanto al nivel de detalle en que se puede llegar en ella.

### 1.2.1. RESIDUOS MÁS IMPORTANTES:

- Residuos municipales:

La generación de residuos municipales varía en función de factores culturales asociados a los niveles de ingreso, hábitos de consumo, desarrollo tecnológico y estándares de calidad de vida de la población.

Los sectores de más altos ingresos generan mayores volúmenes per cápita de los residuos, y estos residuos tienen un mayor valor incorporado que los provenientes de sectores más pobres de la población.

- Residuos industriales :

La cantidad de residuos que genera una industria esta en función de la tecnología del proceso productivo, calidad de las materias primas o productos intermedios, propiedades físicas y químicas de las materias auxiliares empleadas, combustibles utilizados y los envases y embalajes del proceso.



- Residuos mineros :

Incluyen los materiales que son removidos para tener acceso a los minerales y a todos los residuos provenientes de los procesos propios de la minería.

- Residuos hospitalarios :

La composición de los residuos hospitalarios varía desde el residuo tipo residencial y comercial a residuos de tipo médico conteniendo sustancias peligrosas.

Según el Integrated Waste Management Board de California USA, se entiende por residuo médico como aquel que esta compuesto por residuos que son generados como resultado de:

- Tratamiento, diagnóstico o inmunización de humanos o animales.
- Investigación conducente a la producción o prueba de preparaciones médicas hechas de organismos vivos y sus productos.

Actualmente el manejo de los residuos hospitalarios no es el más apropiado, al no existir un reglamento claro al respecto. El manejo de estos residuos es realizado a nivel de generador y no bajo un sistema descentralizado. A nivel de hospital los residuos son generalmente esterilizados<sup>5, 6</sup>.

### 1.3. Residuos Plásticos.

El espectacular aumento en el consumo de los plásticos en la sociedad moderna, se estima que aumenta 4% anualmente, se ha producido en paralelo con el desarrollo tecnológico de estos materiales. Su uso se ha extendido además del campo ya convencional de los envases en la fabricación de componentes para las industrias automovilística, vivienda, vestido y todo tipo de bienes de consumo. Así, el consumo mundial de materiales plásticos ha pasado de los 10 mil de Tm en 1978 hasta los 60 mil de Tm en el año 2000 de los cuales el 50% corresponde a Estados Unidos y el resto se reparte por igual



entre Europa y Japón. El consumo de plásticos en España en el 2000 fue de 2 mil de Tm.

Uno de los mayores problemas a los que se enfrenta el país en materia ambiental es el consumo del plástico; de acuerdo con el Instituto Nacional de Recicladores, AC ( Inare ), en 1997, el consumo aparente en México fue de 29 kg/habitante, y se espera que para el año 2005 sea de 49 kg/habitante, considerando que los residuos plásticos al año son alrededor de 1, 121,000 ton, recolectándose únicamente 12% del plástico desechado<sup>7</sup>.

Sin embargo, el éxito en el desarrollo tecnológico no ha llevado a la par la previsión de reciclado de los productos y política de reciente actualidad, y que condiciona ya la propia filosofía de fabricación<sup>8</sup>.

Se estima que se recupera o recicla menos del 15% de los materiales plásticos residuales. Los plásticos contenidos en los residuos sólidos urbanos (RSU) son mayoritariamente polietileno (PE) y polipropileno (PP) (alrededor del 60%) y en menor proporción están el poliestireno (PS), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(tereftalato de etileno) (PET), poliestireno-butadieno (PS-BD), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), etc. El depósito de los plásticos en los vertederos en lugar de ser una solución es un grave problema por su reducida degradabilidad, tanto desde el punto de vista de deterioro del paisaje (téngase en cuenta su reducida densidad, vivos colores, etc.), como su descomposición en vertederos origina una fuerte producción de metano, que aunque puede ser utilizado como fuente de energía, es más nocivo con el medio ambiente, razón por la cual se busca combatir el problema de la acumulación.

La combustión es una idea interesante desde la perspectiva de recuperación de energía de los materiales plásticos, los cuales poseen un elevado poder calorífico (PE, 43 MJ/kg; PP, 44 MJ/kg; PS, 40 MJ/kg; PVC, 20 MJ/kg, etc.). Sin embargo, la combustión debe estar sujeta a fuertes controles medioambientales, para neutralizar los residuos sólidos y los efluentes gaseosos (como cloruro de hidrógeno de la combustión del PVC).



Una rápida reflexión sobre la situación actual en el aprovechamiento de los plásticos nos lleva a las siguientes conclusiones: Los plásticos, por su composición y su origen derivado del petróleo y por tanto, de una materia prima agotable, son un residuo de alto valor, relativamente fácil de recuperar y abundante (tanto o más que el vidrio en los residuos domésticos y creciente entre los residuos industriales). Paradójicamente no ha sido objeto de una recolección selectiva y prácticamente la mayoría del plástico que se ha recuperado procede de las plantas de tratamiento de residuos domésticos. En conjunto, el porcentaje de recuperación del plástico utilizado en diferentes sectores industriales es muy bajo.

La explicación de esta situación se debe a varios motivos:

- Un problema actual, para el reciclaje del plástico es que, comparado con otros productos, no tiene un valor significativo en el mercado. Mientras el aluminio, el fierro, el papel y el vidrio se compran en las empresas recicladoras, el plástico usado tiene un bajo valor de compra. Una característica positiva, para el fabricante y el consumidor de bebidas, es que una botella de plástico pesa poco y ocupa mucho volumen; por ejemplo, una botella de refresco de 600 mL sólo pesa 30 g. Esto, reduce el costo de transporte de manera significativa; pero, para el recolector, implica tener que juntar 33 botellas para hacer un kilogramo<sup>9</sup>.
- Su baja densidad eleva el costo de transporte, haciendo imprescindible su rotura para el transporte a los centros de reciclaje.
- La diversidad de materiales plásticos, de diferente composición, exige una separación en familias antes de ser reciclado, complicando la recolección selectiva.

La reutilización directa de los materiales plásticos está limitada actualmente al 1-2%, debido a los cada vez más elevados requerimientos de calidad de los productos. Así, el plástico reciclado obtenido de los envases alimentarios y embalajes, con el que se obtiene un residuo de buena calidad,



no se puede volver a emplear en la fabricación de nuevos envases para alimentos por razones sanitarias, y debe usarse para otro tipo de aplicaciones. Además, gran parte del plástico presente en la basura doméstica es del tipo película, muy difícil de recuperar. El deterioro de la calidad y también del aspecto físico del producto ha ido acompañado en las dos últimas décadas de una reducción del coste de las materias primas, siempre derivadas del petróleo.

Sin embargo, la paradoja es evidente, las dificultades de reutilización directa de estos residuos acrecientan el interés por su recuperación, debido a su creciente uso, elevado precio y los problemas de eliminación que presentan. Estos aspectos son más pronunciados precisamente en los plásticos no reutilizables (como los envases y envoltorios alimentarios).

El valor de los materiales plásticos de desecho debe contemplarse también estratégicamente más allá de la situación actual del mercado de crudos petrolíferos, el cual, está sujeto a complejos avatares socioeconómicos. Para la fabricación de productos plásticos de base se parte del crudo de petróleo, que en último término produce plásticos (un 4%) y carburantes (el 96% restante). Contemplando ambos mercados en competencia, el aumento de la producción de plásticos implica producir menos combustibles o aumentar la importación y destilado del petróleo bruto. Por ejemplo, en el caso del polietileno, el plástico de uso doméstico más común, hace falta destilar 18,7 Tm de petróleo bruto para obtener 3,74 Tm de nafta, de las que finalmente se producirá una tonelada del polímero.

Desde esta perspectiva, la importancia de reciclar el plástico cobra así una dimensión inexistente en otros materiales y ayuda considerablemente a justificar su reciclado. En la década de los 90 la Unión Europea y Japón (Shelley y cols., 1992) han sido los líderes en el reciclado de plásticos<sup>10</sup>.



## 1.4. Plásticos.

Las resinas que dan origen a los plásticos son polímeros constituidos por moléculas de distintos monómeros obtenidos a partir de combustibles fósiles, que de acuerdo con el tipo, determinan su punto de fusión y densidad. Dependiendo de que formen cadenas lineales o cruzadas, la viscosidad es afectada.

Los plásticos son ligeros y fáciles de procesar, lo cual, resulta en ahorros de costos tanto de manufactura como de transporte, protegen a los productos que los contienen en contra de los efectos del ambiente sin modificar sus cualidades.

Las propiedades de los distintos tipos de plásticos les confieren ventajas o desventajas en sus diferentes usos y aplicaciones e influyen en su reciclabilidad y poder calorífico para ser empleados como combustible alternativo al desecharse. Cuando se queman generan pocas cenizas, pero para reducir la emisión potencial de dioxinas y furanos se requieren incinerar a muy altas temperaturas. Los plásticos termofijos no son reciclables<sup>11</sup>.

### 1.4.1. Polímeros.

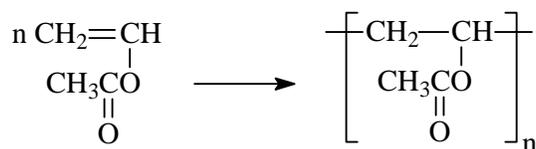
Los polímeros son grandes moléculas hechas de unidades simples repetitivas. El nombre se deriva del griego “poli” que significa muchos, y “mero” que significa unidad. Macromolécula es un término sinónimo de polímero. Los polímeros son sintetizados a partir de moléculas simples llamadas monómeros (una sola unidad).

Como ya se mencionó, el término polímero se refiere a una gran molécula (macromolécula) cuya estructura depende del monómero o monómeros de que está constituida la molécula. Si solo unas pocas unidades monoméricas están enlazadas entre sí, resulta un polímero de bajo peso molecular que es llamado oligomero (del griego “oligos” pocos).



Para las aminas preparadas por apertura de anillo de amidas cíclicas (lactamas) o por polimerización por etapas de aminoácidos el número que precede al nylon en la matriz polimérica indica el número de átomos de carbono presentes en la unidad repetitiva. Para los n-nylons preparados a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos, el número indica el número de carbonos en la diamina y en el diácido. Así el nylon 610 (o 6-10) es preparado del 1,6-hexanodiamina y el ácido 1,10-decanodíoico (ácido sebásico).

El grado de polimerización (GP) se refiere al número total de unidades estructurales, incluyendo grupos funcionales, y por lo tanto se relaciona con la longitud de la cadena y el peso molecular. Considerando, por ejemplo, la polimerización del acetato de vinilo:



Reacción 1.1.

El GP en este caso es equivalente a  $n$ , y el peso molecular de la macromolécula es el producto de GP y el peso molecular de la unidad estructural. Para un GP de 500, por ejemplo, peso molecular =  $500 \times 86 = 43,000$ .

Debido a que las cadenas poliméricas son casi siempre de longitudes variables (excepto por ciertas polímeros naturales como las proteínas) normalmente nos referimos al peso molecular promedio ( $\overline{GP}$ ).

Si el polímero es preparado a partir de un monómero simple, A, el producto es conocido como un homopolímero. Si más de un monómero es utilizado el producto es un copolímero. Si los monómeros A y B son utilizados juntos, cuatro arreglos son posibles en la estructura polimérica. Si las dos unidades estructurales alternan en una cadena lineal, el producto es llamado copolímero alternado, en donde si la distribución es aleatoria es llamado un copolímero aleatorio. Un tercer arreglo es donde los bloques de A y B aparecen



juntos. Tal arreglo es conocido como copolímero por bloques. Hay algunas posibles combinaciones de copolímeros por bloques. Donde los bloques de A y B alternan en la molécula, el polímero es designado un copolímero por bloque del tipo [AB]. Si la macromolécula consiste de un solo ramal por cada monómero, es un tipo AB. Otras posibilidades incluyen ABA (con un bloque central B y bloques terminales A de ambos lados) y ABC (tres bloques diferentes). Finalmente, un arreglo de bloques no lineal es posible, consiste principalmente en un polímero con otro polímero enlazado a él. Este es llamado un copolímero injertado.

Los polímeros pueden ser clasificados como lineales, ramificados y de redes. Un polímero lineal no tiene ramificaciones a parte de los grupos funcionales asociados con el monómero (por ejemplo el grupo fenilo del poliestireno). Los copolímeros por injerto, por otro lado, son ejemplos de polímeros ramificados. Debe hacerse énfasis en que un polímero ramificado no es necesariamente un polímero injertado. El polietileno de baja densidad es un ejemplo de un homopolímero ramificado.

Los polímeros en redes surgen cuando las cadenas poliméricas se enlazan entre sí o cuando monómeros polifuncionales son utilizados en vez de monómeros disfuncionales. Como ejemplo se puede citar la vulcanización del caucho en el cual las moléculas de caucho lineales se enlazan entre si a través de los átomos de azufre. Si el monómero polifuncional glicerol es utilizado en vez del etilenglicol, resulta una red de poliéster tridimensional.

Los polímeros en redes también son conocidos comúnmente como polímeros de enlaces entrecruzados. Debido a los entrecruzamientos de los enlaces, las cadenas poliméricas pierden su capacidad de fluir y el material presenta un grado considerable de estabilidad dimensional. El polímero no se fundirá o fluirá y no puede, por lo tanto, ser moldeado. Dichos polímeros se conocen como termofijos. Los polímeros termofijos también son insolubles en agua por que los enlaces entrecruzados causan un tremendo incremento en el peso molecular. Los polímeros termofijos solo se hinchan en presencia de solventes, como moléculas que penetran en la red.



Los polímeros que no tienen enlaces entrecruzados (lineales o ramificados) pueden ser disueltos en algunos solventes, y en más casos fundirán y fluirán. Dichos materiales se denominan termoplásticos<sup>13</sup>.

#### **1.4.2. Termoplásticos y plasticos termofijos.**

La reacción de entrecruzamiento es extremadamente importante desde el punto de vista comercial. Los plásticos entrecruzados son ampliamente usados como materiales de ingeniería a causa de su excelente estabilidad al aplicar una temperatura elevada y esfuerzo físico. Son dimensionalmente estables dentro de una amplia variedad de condiciones debido a su red estructural rígida. A los polímeros que no fluyen cuando son calentados se les denomina polímeros termofijos. Los plásticos que se ablandan y fluyen cuando son calentados son llamados termoplásticos.

Los termoplásticos son divididos en dos grupos, el primero es llamado plásticos comodities, los cuales incluyen los polietilenos, polipropileno, policloruro de vinilo, poliestireno y sus copolímeros, el PET. Estos materiales son de bajo precio. La combinación de bajo precio y sus propiedades físicas explican su uso extendido en paquetería, en cubiertas agrícolas o arquitectónicas y en algunas aplicaciones de ingeniería cuando sus propiedades físicas son aceptables.

El segundo grupo son llamados plásticos de ingeniería, caracterizándose por su alta resistencia mecánica, resistencia al calor y resistencia al impacto, llegan a ser ampliamente usados para reemplazar metales en muchos automóviles, aviones, naves espaciales y productos industriales. Las aplicaciones de estos materiales son mas durables y por consiguiente el volumen de producción es menor. Una excepción es el PET, el cual tiene una excelente claridad, propiedades mecánicas y resistencia al calor, considerándose un material entre los comodities y los de ingeniería; utilizado en los envases de refresco, como fibras y como película.



## 1.5. Procesos de polimerización.

Tradicionalmente, los polímeros han sido clasificados en dos grupos, polímeros por adición y por etapas. Esta clasificación, primero propuesta por Carothers, está basada en si la unidad repetitiva contiene los mismos átomos que el monómero. El polímero por adición tiene los mismos átomos que el monómero en su unidad repetitiva, mientras que los polímeros por condensación contienen menos átomos que el monómero, debido a la formación de subproductos durante el proceso de polimerización.

### 1.5.1. Polimerización por etapas.

Hay dos maneras de preparar polímeros por etapas lineales, el primero tiene dos grupos funcionales en una molécula:



Reacción 1.2.

En donde A y B son los grupos funcionales del monómero, los cuales reaccionan entre si para formar un polímero como se muestra en el esquema.

Y la segunda manera tiene dos monómeros difuncionales:



Reacción 1.3.

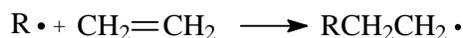
Los grupos A y B, siguen siendo los grupos funcionales, pero en este caso hay dos monómeros que tienen dos grupos funcionales iguales en cada extremo de la molécula que reaccionan entre si para formar el polímero.



### 1.5.2. Polimerización por reacción en cadena.

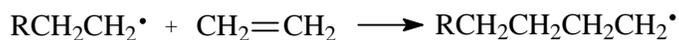
La polimerización por reacción en cadena involucra dos cinéticas distintas, iniciación y propagación. La primera requiere un iniciador para comenzar la reacción. El iniciador es un compuesto que produce un radical libre ( $R\cdot$ ) para comenzar la polimerización de un monómero tal como el etileno:

Iniciación



Reacción 1.4.

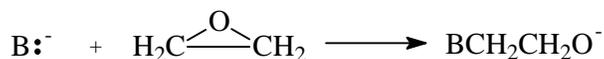
Propagación



Reacción 1.5.

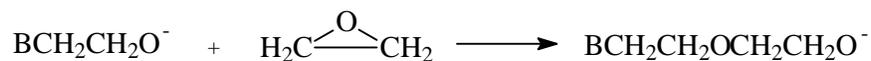
Alternativamente quizás sea un anión ( $B:^-$ ) para iniciar la apertura del anillo de un monómero cíclico tal como el óxido de etileno:

Iniciación



Reacción 1.6.

Propagación



Reacción 1.7.

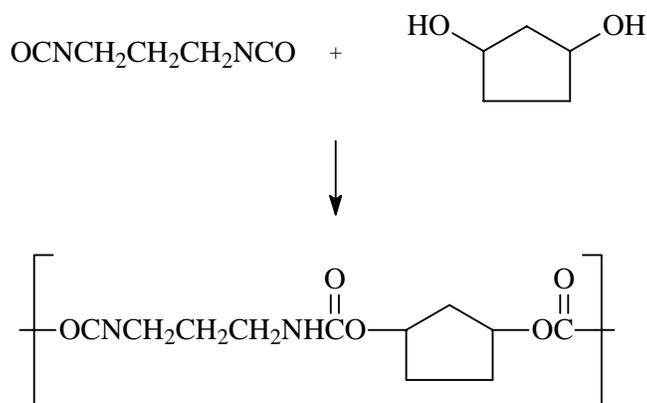


Otro tipo de iniciadores incluye cationes y compuestos de coordinación compleja. En ambos procesos de polimerización tanto de adición como de polimerización por apertura de anillo, la propagación de la reacción es en cadena y continúa hasta que llega a un punto inactivo en la cadena o hasta que el monómero es completamente consumido. La probabilidad de término de la reacción aumenta conforme la concentración del monómero disminuye.

Debido a que la polimerización ocurre en el extremo final de la cadena, el peso molecular se incrementa rápidamente, aunque cantidades relativamente grandes de monómero quedan sin reaccionar.

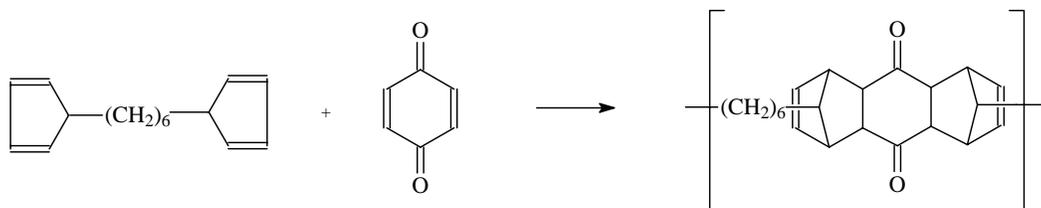
### 1.5.3. Reacciones por etapas como procesos de adición y reacciones en cadena como procesos de condensación.

Algunas reacciones por etapas son procesos por condensación y algunas reacciones en cadena son procesos por adición, aunque hay excepciones. La siguiente reacción ilustra un proceso por etapas que es también una reacción por adición.



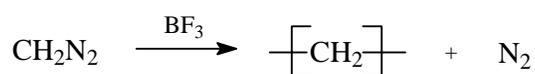
Reacción 1.7.

Otro ejemplo, es un polímero formado por la reacción de Diles – Alder entre el 1,6-bis(ciclopentadienil)hexano y la benzoquinona.



Reacción 1.8.

En el caso de la polimerización del diazometano catalizado por trifluoruro de boro se trata de una reacción de condensación.



Reacción 1.9.

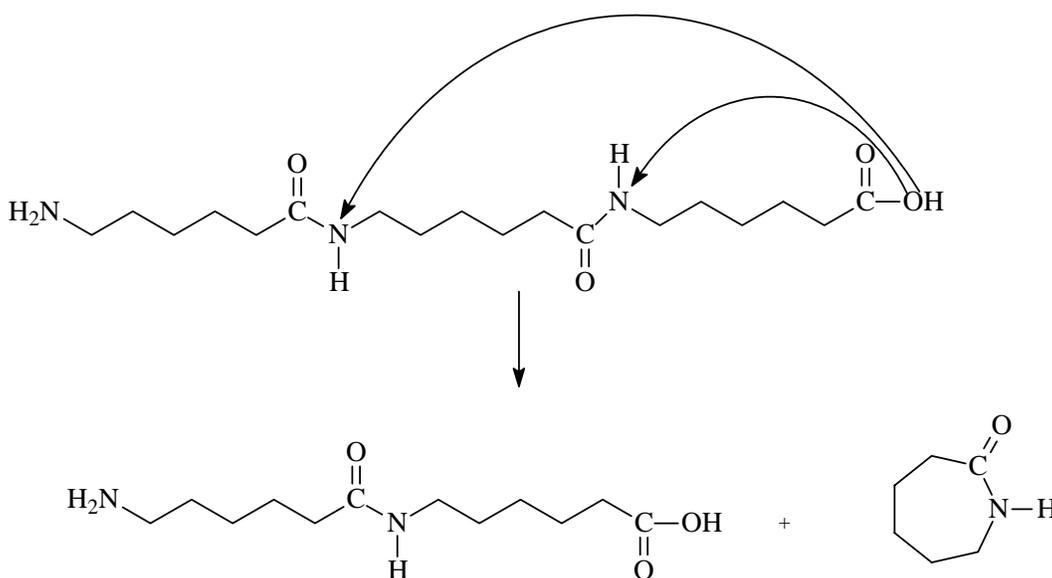
### 1.6. Procesos de polimerización del Nylon 6.

Todas las lactamas insustituídas son capaces de polimerizar debido a hidrólisis por la apertura del anillo o por catálisis alcalina, a temperaturas de alrededor de 250° C y un poco mayores. Por el contrario, al fundirse las poliamidas lineales tienden a la degradación térmica teniendo como consecuencia la producción de lactamas, y la disminución de dímeros cíclicos, trímeros y oligómeros de mayor peso molecular. Por lo tanto, un equilibrio está establecido en el punto de fusión, en el cual la poliamida lineal coexiste con sus monómeros y oligómeros cíclicos, y la proporción del monómero en el equilibrio es característica de cada nylon.

En la década de los 30's, fue demostrado por Carothers y Berchet que cuando el ácido 6-aminocaprónico es calentado por encima de su punto de fusión junto con agua es rápidamente consumido y dos productos son obtenidos: de 20 a 30% de caprolactama y de 70 a 80% de polímero.

En la polimerización del nylon, existe un equilibrio entre la cadena y la lactama cíclica, el cual es usualmente llamado "equilibrio cadena-anillo"<sup>12, 14, 15, 16</sup>. Este equilibrio se establece debido a habilidad de la cadena y sus grupos

reactivos terminales para formar anillos. Esta habilidad de formar anillos se debe a la flexibilidad de la cadena del nylon, dicha flexibilidad puede ser reducida por la adición de un sustituyente que incremente la rigidez de la cadena, y así disminuir la probabilidad de que se formen productos cíclicos. Estos productos cíclicos son formados por el ataque del grupo carbonilo que se encuentra al final de la cadena, sobre los grupos amida que conforman la cadena. Este equilibrio se muestra en la reacción 1.10.



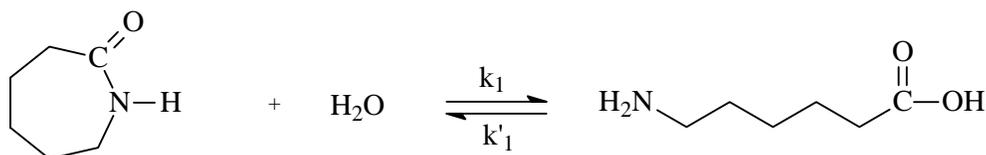
Reacción 1.10.

Pudiendo formar, ya sea el monómero (caprolactama) ú oligómeros como pueden ser dímeros, trímeros, etc.

Hay tres tipos fundamentales de polimerización<sup>12, 14</sup>, de los n-nylons: 1) la polimerización hidrolítica, 2) la polimerización aniónica y 3) la pomerización catiónica. Dichas reacciones pueden ser descritas esquemáticamente como sigue:

1. Reacción de polimerización hidrolítica. La polimerización hidrolítica está gobernada por tres mecanismos de reacción en equilibrio, los cuales son: (1) apertura del anillo, (2) policondensación y (3) poliadición.

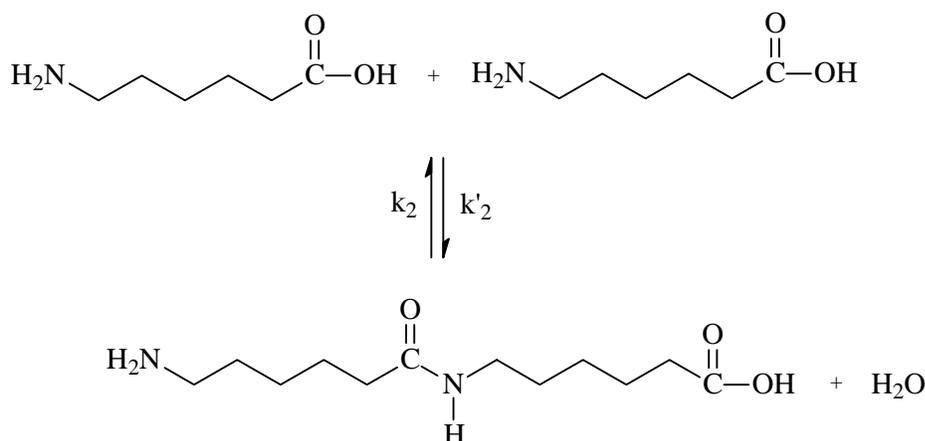
## (1). Apertura de anillo.



Reacción 1.11.

En esta primera etapa el oxígeno del agua, reacciona con el carbono que esta enlazado con el nitrógeno, lo cual hace que se forme un carbocatión, que provoca que se rompa el enlace entre el nitrógeno y el carbono, lo cual hace que el anillo se abra y se forme el ácido 6-aminocaprónico, como se muestra en la reacción 1.11.

## (2). Policondensación.



Reacción 1.12.

En la etapa de policondensación, el grupo carboxilo de una molécula del ácido 6-aminocaprónico reacciona con el grupo amina de otra molécula igual, durante la reacción, el grupo carboxilo suelta una pequeña molécula (hidroxilo), mientras que la amina suelta un hidrógeno, dando como resultado la formación de una cadena con dos unidades repetitivas y un grupo amida intermedio, y la formación de agua como subproducto, como se ve en la reacción 1.12.

## (3). Poliadiación.

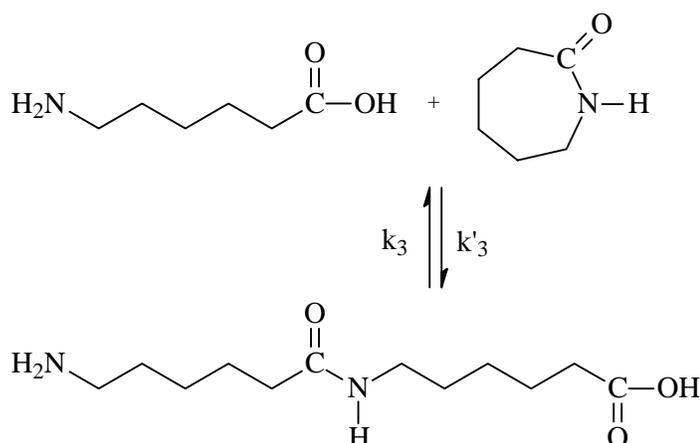


Figura a

Y

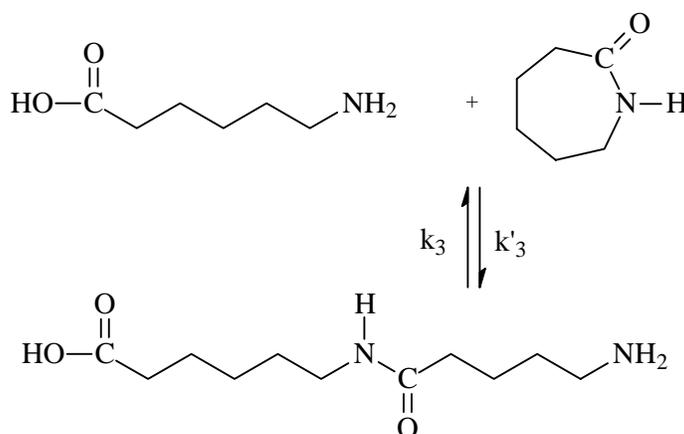


Figura b

## Reacción 1.13.

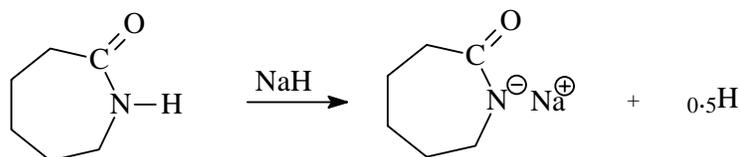
En la última etapa, una molécula del ácido 6-aminocaprónico reacciona con una molécula de caprolactama, pudiendo ser el grupo que reacciona cualquiera de los dos grupos funcionales del aminoácido (ver reacción 1.13), solo que en este caso no hay formación de subproductos, esto se debe a que al reaccionar el grupo ácido con el nitrógeno de la caprolactama, se produce el rompimiento de la cadena, lo cual, provoca que el grupo carboxilo suelte un radical hidroxilo, mismo que es atraído por el grupo carbonilo de la caprolactama, ya que al romperse la cadena quedó con un par de electrones menos, y de este modo es formada la cadena lineal, con un grupo amida

intermedia (ver figura 2.13 a). Cuando es el grupo amina del aminoácido el que reacciona con la caprolactama, este reacciona con el carbono del grupo amida, cuando sucede esto, hace que se forme un carbocatión, lo cual, hace que por resonancia el nitrógeno de la caprolactama se lleve su par de electrones y se rompa el enlace, lo que hace que el nitrógeno se quede con una carga negativa, por otro lado el nitrógeno del aminoácido tiene un enlace de más, por lo cual tiene que romper un enlace, de modo que suelta un hidrógeno, mismo que se enlaza con el nitrógeno de la caprolactama, y de este modo se forma la cadena con dos unidades repetitivas y un grupo amida intermediario (ver figura 2.13 b).

## 2. Reacción de polimerización aniónica:

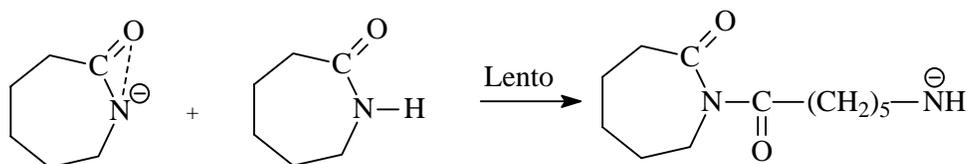
Las lactamas insustituidas pueden ser polimerizadas aniónicamente con la adición de catalizadores alcalinos. El proceso de polimerización aniónica es rápido bajo condiciones anhidras, y se pueden obtener altas conversiones a temperaturas mucho menores que en la polimerización hidrolítica.

El primer paso en la polimerización aniónica, se cree que es una reacción entre la caprolactama con un metal alcalino, para formar un anión lactama e hidrógeno, como se puede observar en la reacción 1.14.

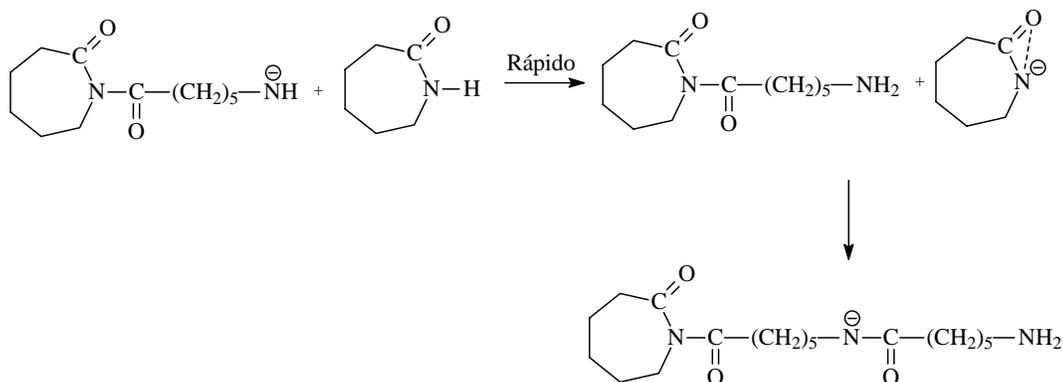


Reacción 1.14.

Después, el anión reacciona lentamente con la caprolactama a temperaturas altas para formar un anión imida (ver reacción 1.15), que reacciona rápidamente con otra molécula de caprolactama para formar un nuevo anión lactama y un N-acilactama neutro con un grupo amina al final de la cadena, (ver reacción 1.16).

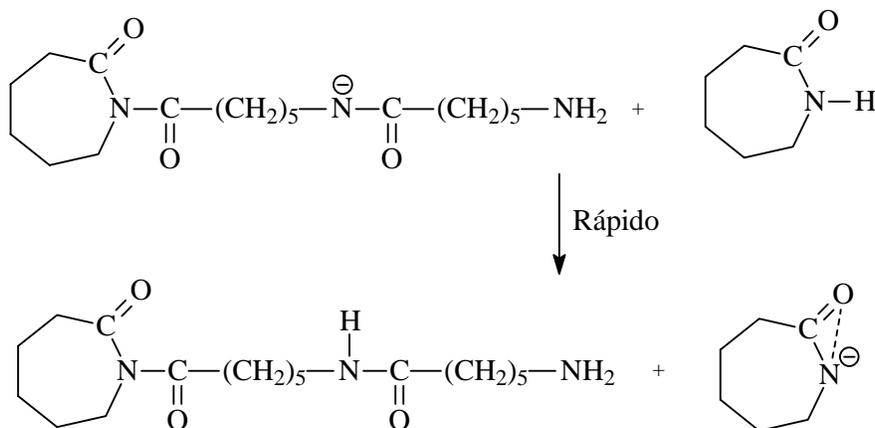


Reacción 1.15.



Reacción 1.16.

La polimerización continua por un ataque nucleofílico del anión lactama sobre el grupo carbonilo de la imida. El anión polimérico resultante absorbe un átomo de hidrógeno de otro monómero de la caprolactama para continuar el proceso como se muestra en la reacción 1.17.



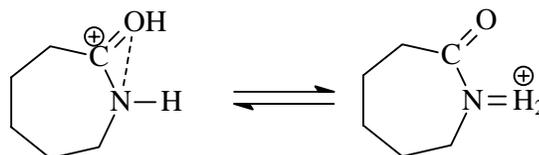
Reacción 1.17.

De acuerdo con este mecanismo la polimerización y depolimerización ocurren en gran medida por el grupo amida que es el grupo electrofílico más fuerte en el sistema.

### 3. Reacción de polimerización catiónica:

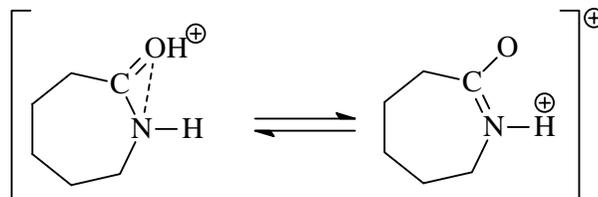
Bajo condiciones anhidras, las lactamas pueden ser protonadas y las reacciones de estas lactamas pueden servir como iniciador y propagador de la reacción de polimerización. Esta reacción está caracterizada por la ausencia de una inducción periódica, y es iniciada por la presencia de un catalizador catiónico. La polimerización catiónica está caracterizada, también, por una concentración constante de cadenas poliméricas, equivalente a la concentración del iniciador, y por el hecho de que cada cadena tiene un grupo amino en un extremo de la cadena y una unidad N-acilactama en el otro extremo de la cadena.

Existe un equilibrio tautomérico en las lactamas protonadas, en el que el protón reside en dos diferentes lugares, como se muestra en la reacción 1.18.



Reacción 1.18.

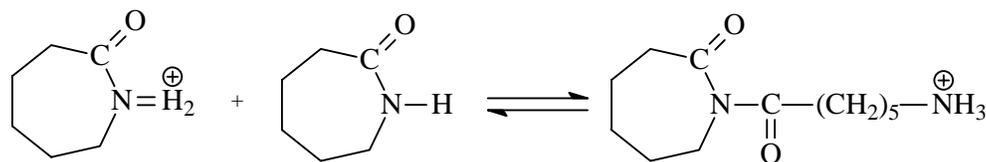
La especie O-protonada a la izquierda del esquema 2.18, puede ser estabilizada por resonancia como se muestra en la reacción 1.19.



Reacción 1.19.

De donde la lactama N-protonada, a la derecha del esquema 2.19, no es estable. La lactama N-protonada debe tener una alta energía de acilación hacia algún agente nucleofílico. Debido a esto, la especie N-protonada se considera como la especie reactiva en el equilibrio establecido en la reacción 1.19.

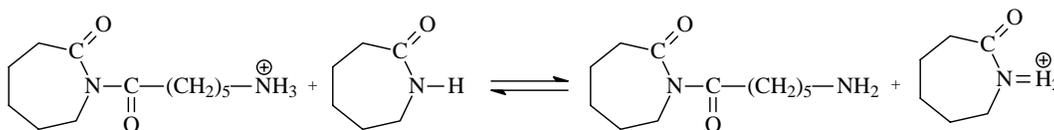
El monómero caprolactama es el más nucleofílico en la reacción inicial, es acilado para dar un dímero aminoacilactama, (ver reacción 1.20).



Reacción 1.20.

El dímero acilactama contiene dos lugares activos: el ión amonio y el grupo acilactama. Ambos participan en la reacción para el crecimiento de la cadena, pero la participación de cada uno tiene su propio mecanismo de propagación.

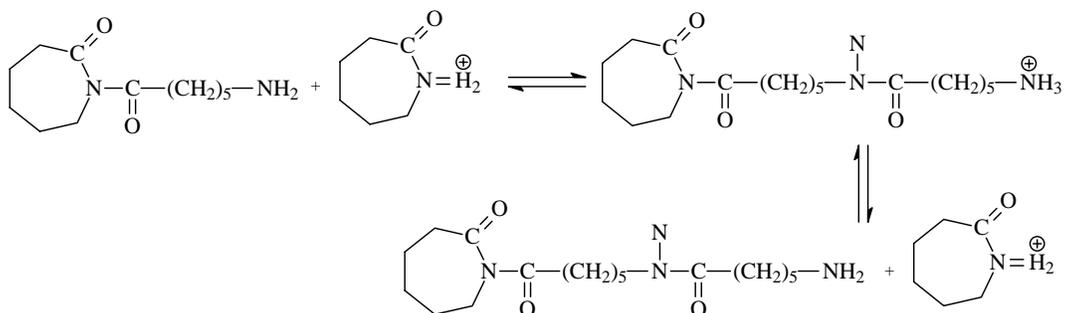
En el primer mecanismo, el ión amonio del dímero acilactama intercambia un protón con una molécula de la caprolactama, creando un grupo amino primario en el extremo del dímero y un catión de la caprolactama, como se muestra en la reacción 2.21.



Reacción 2.21.

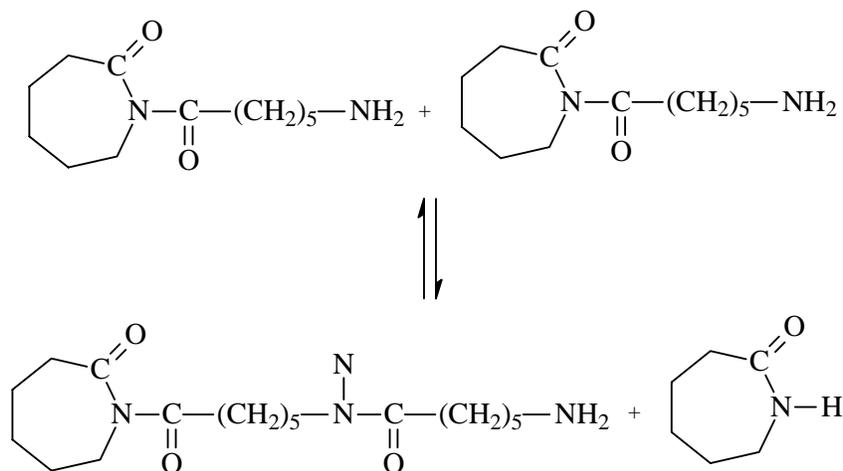
Debido al carácter nucleofílico fuerte, el grupo amino del dímero es inmediatamente acilado por el catión de la caprolactama, para introducir una unidad más al dímero acilactama. El protón extra es ahora intercambiado con

otra molécula de caprolactama para formar el catión lactama, la acilación de la cadena se repite, y la cadena continúa creciendo, ver reacción 1.22.



Reacción 1.22.

En el segundo mecanismo, el grupo amino libre de un dímero acilactama reacciona con otro dímero acilactama, permitiendo la acilación inmediata del grupo amino del N-acilactama. De los dos posibles lugares de ataque, el ataque se lleva sobre el carbonilo de la amida, en la cadena abierta, formando como subproducto una molécula de caprolactama, ver reacción 1.23.



Reacción 1.23.

Rothe y colaboradores han mencionado que ambos tipos de reacciones contribuyen de igual manera en el crecimiento de la cadena, pero un cambio en la temperatura o la concentración de los grupos N-acilactama producen un desbalance a favor de uno u otro.



## 1.7. Reciclaje de plásticos.

Después de analizar la problemática que se presenta debido a los residuos sólidos y revisar los conceptos básicos de los polímeros y la forma en la que son sintetizados, ahora podemos enfocarnos en el tema del reciclaje, el cual, como se ha visto es una forma de combatir el problema de la contaminación y más en específico combatir el problema de la acumulación de los plásticos.

El reciclaje se puede definir como un proceso diseñado para la recuperación de recursos, que se obtiene a partir de desechos, desperdicios, basura, etc, para generar nuevos materiales que sean útiles a la sociedad. El reciclaje no solo conduce a una mejora al material, en lo económico; sino que también ayuda a conservar las materias primas y la energía y también combate la acumulación de residuos sólidos que tendrían que ser dispuestos en tiraderos a la incineración, etc.<sup>17</sup>.

En virtud de que hay diferentes mecanismos de polimerización, se aplica un tratamiento diferente a los materiales, es por lo que se ha dividido al reciclaje de los polímeros en cuatro tipos, mismos que se presentan a continuación:

- Reciclaje primario.
- Reciclaje secundario.
- Reciclaje terciario.
- Reciclaje cuaternario.

A continuación se da una explicación de cada uno de ellos.



### 1.7.1. Reciclaje primario.

El reciclaje primario se define como el aprovechamiento de los residuos en la misma línea de producción y con la misma aplicación a la que estaba inicialmente destinado el material de partida. Se aplica generalmente a los residuos industriales (recortes, rebabas, etc), prácticamente sin sufrir degradación. Por ejemplo: discos de gramófono sin vender, cajas de botellas sin utilizar, etc.

Los residuos no contaminados se utilizan para su transformación en productos acabados. Generalmente, se mezclan con material virgen en diversas proporciones.

El reciclado primario se lleva a cabo algunas veces dentro de la propia industria productora del residuo, y otras veces se realiza fuera de ellas mediante su venta a terceros.

Los principales problemas que se presentan en el reciclaje primario son las siguientes:

- Degradación del material, esto debido al nuevo ciclo de procesado.
- Contaminación del plástico reprocesado.
- Limitado al manejo de residuos de baja densidad aparente (espumas, películas, etc.)

Los cambios observados en las propiedades físicas de los plásticos después de ser sometidos a altas temperaturas, se deben casi siempre a cambios en su estructura debidos a:

- Reducción del peso molecular por ruptura de cadenas poliméricas.
- Aumento en el peso molecular por entrecruzamiento.
- Formación de instauraciones o ciclos, producidos por reacción de cadenas laterales.



La degradación de los plásticos durante su procesado a altas temperaturas, se pone de manifiesto en varias formas:

- Cambios en la viscosidad del fluido.
- Cambios en las propiedades físicas.
- Variaciones de color.
- Disminución de su resistencia química.

La sensibilidad de los plásticos a la degradación varía de unos a otros. Los polietilenos manifiestan una disminución del índice de fluidez; el polipropileno aumenta su índice de fluidez y disminuye su resistencia al impacto, es sensible a la contaminación y cambia de color. Los estabilizadores utilizados en el PVC, pierden su capacidad, generando productos amarillentos y emitiendo olores.

Los acrílicos cambian de color, pero para un gran número de aplicaciones se pueden utilizar casi el 100% de los materiales recuperados. Los nylons son sensibles a la contaminación y tienden a adquirir un color parduzco, pero se reprocesan fácilmente, manteniendo sus propiedades. El poliestireno cambia de color, disminuye algunas de sus propiedades y es sensible a la contaminación. El ABS se puede mezclar con material virgen en cualquier proporción, pero oscurece y disminuyen sus propiedades físicas, especialmente la resistencia al impacto. Las resinas de acetales se vuelven muy sensibles a la contaminación y a la degradación. El PTE también disminuye algunas de sus propiedades y se pone un poco amarillo.

Los fenómenos anteriormente expuestos tienen lugar debido fundamentalmente al efecto combinado de la temperatura, el oxígeno y la humedad del aire, durante el proceso de transformación de los materiales plásticos.

El oxígeno generalmente no puede eliminarse del polímero fundido durante su procesado, produciendo como consecuencia una reacción de degradación termo-oxidativa. Esta reacción puede producir el



entrecruzamiento, originando un polímero más rígido, o bien, puede generar la ruptura de las cadenas produciéndose un polímero menos rígido que el original. La reacción más importante debido a la presencia de oxígeno, es la formación de radicales libres:



Reacción 1.24.

Los hidroperóxidos aquí formados son inestables a las temperaturas de procesado. La descomposición de los hidroperóxidos forman nuevos radicales libres:



Reacción 1.25.

Estos producen una autoaceleración de la reacción degradativa.

Los polímeros comerciales están formados con estabilizadores de tipo fenólicos o bien aminas aromáticas, los cuales son capaces de reaccionar con estos radicales libres formando productos inertes:



Reacción 1.26.

La presencia de antioxidantes alarga el periodo de inducción de la reacción de termo-oxidación.



### 1.7.2. Reciclaje secundario.

Se designa como reciclaje secundario a aquella actividad que al igual que el reciclaje primario reprocessa los materiales plásticos, pero en este caso, los materiales no se componen solo de un material, si no que de una mezcla de ellos y son provenientes de varias fuentes, principalmente de los basureros.

Precisamente a este procedimiento de reciclaje se le dedican grandes esfuerzos para desarrollar nuevas técnicas que permitan hacerlo más estable. Las dificultades que presenta el reciclaje secundario se deben a las propias características de los residuos plásticos que vienen determinadas por su procedencia.

La procedencia de los residuos para el reciclado secundario es de:

- Residuos de basureros urbanos.
- Embalajes retornables.
- Mezcla de residuos industriales.
- Plásticos contaminados.

Por lo anterior, los motivos que dificultan el desarrollo del reciclado secundario de los plásticos son patentes, y el origen de los mismos pueden catalogarse en los siguientes apartados:

- Estos residuos suelen estar muy contaminados con materiales no poliméricos tales como tierra, metales, papel, etc.
- Están constituidos normalmente por mezclas de plásticos, casi siempre incompatibles.
- La composición de estos residuos no es constante, lo que dificulta su tratamiento y procesado.
- Para evitar las etapas de separación y purificación de los plásticos procedentes de los residuos y la inversión necesaria para ello, es necesario utilizar técnicas especiales de procesado.



Solo el caso de los residuos industriales constituidos por un único material, como puede ser el caso de envases de plástico recogidos independientemente del resto de las basuras o separados manualmente o mecánicamente de los demás residuos, puede ser rentable su procesado. En este caso con pequeñas variaciones en el equipo o adiciones de aditivos o material virgen, se puede transformar fácilmente. Sin embargo, la fracción de plástico separada del resto de los residuos esta formada por mezclas poliméricas, generalmente incompatibles.

Desde el punto de vista de la utilización de los materiales poliméricos como materiales destinados a las distintas áreas de producción y consumo; la caracterización fisicoquímica de estos productos debe acompañarse del estudio de sus propiedades mecánicas, según las Normas de Ensayo existentes al efecto y las aplicaciones a que puedan destinarse dichos materiales.

Si bien las propiedades mecánicas de ensayos normalizados, bajo determinadas condiciones se correlacionan, en general, con características del material como la cristalinidad, índice de fluidez, pesos moleculares, comportamiento reológico, comportamiento dinámico, etc, son las propiedades mecánicas las que determinan fundamentalmente la aplicación o no de un material polimérico.

Los módulos de una mezcla son aproximadamente aditivos. Es decir, el valor del módulo es función de los valores de los módulos de los componentes de la mezcla y de la fracción volumétrica de los mismos. El resto de las propiedades (alargamiento, resistencia a la tracción, impacto, etc.) no son aditivas. Todas presentan un valor inferior al correspondiente obtenido a partir de la ley de mezclas.

En todos los casos, la curva representativa de cualquiera de esas propiedades frente a la composición de la mezcla suele presentar un mínimo y ninguna de las mezclas tiene mejores propiedades que los homopolímeros correspondientes. Esta disminución de propiedades se debe, no solo a la



incompatibilidad termodinámica de los polímeros, sino también a la distinta morfología o microestructura de las mezclas motivada por su composición y por las condiciones y técnicas de procesado. El tamaño de partícula de la fase discreta, su homogeneidad o heterogeneidad y grado de dispersión directamente dependientes del comportamiento reológico en fundido, son factores morfológicos determinantes de las propiedades finales, y por consiguiente, también lo será el sistema de mezclado o procesado para conseguir una u otra microestructura.

Existen muchos trabajos dedicados al estudio de mezclas poliméricas, ya que es un procedimiento para obtener materiales con interesantes propiedades, de formas más económicas que el de desarrollar otros nuevos.

El comportamiento reológico de los plásticos, es decir, el comportamiento de flujo de material fundido durante su procesado depende, además de sus propiedades fisicoquímicas, de su morfología. El conocimiento de las variaciones de viscosidad y elasticidad, que son los dos parámetros reológicos básicos, es fundamental para aplicar adecuadamente los parámetros variables de procesado con vista a un mayor rendimiento y consecuencia de las propiedades óptimas en los productos acabados.

Cuando dos polímeros fundidos incompatibles están sometidos a esfuerzos de corte dentro de un flujo, se producen gotas de una fase dentro de la otra. El problema, de cuál de los dos polímeros constituye la fase dispersa, dependerá del porcentaje de una y otra, de las relaciones entre la elasticidad o medida de la fracción de energía absorbida por el polímero durante el proceso de transformación y almacenada por dicho polímero como energía elástica recuperable a la salida de la máquina, de los componentes y de la tensión interfacial entre ambas fases.

El tamaño de distribución de las partículas depende, además de la temperatura, de la forma de mezclado; y a su vez, el comportamiento reológico depende de la microestructura.



Cuando el flujo pasa por una zona “restringida” de la máquina (boquilla) o del molde (bebedero, canales, entradas, etc.), la deformación de la fase dispersa es distinta a la de la fase continua y, por ello, la velocidad de corte en la interfase varía a lo largo del flujo. Sin embargo, el esfuerzo de corte permanece constante, siempre que no exista deslizamiento.

En el proceso de extrusión, la fase discreta apenas toma contacto con las paredes del cilindro y por lo tanto, las gotas se alargan y se deforman en las zonas de entrada. Posteriormente, pueden ocurrir uno de los siguientes casos:

- Que vuelva a “encogerse”.
- Que se rompan.

La ruptura ocurre solo cuando la relación de viscosidades entre la fase continua y la fase discreta esta por debajo de un valor crítico, o cuando los esfuerzos de corte son también mayores que un determinado valor.

Esta deformabilidad de las gotas demuestra su capacidad de almacenar energía elástica recuperable. En general, la fase discreta almacena más energía recuperable que la fase continua, por lo tanto, la energía elástica total recuperable a la salida de la boquilla de extrusión (presión de salida) será mayor en sistemas de una sola fase o de dos fases con partículas no deformables.

Como consecuencia de lo hasta aquí expuesto, las mezclas de plásticos tendrán una viscosidad aparente menor (menor resistencia al flujo y menor caída de presión) y mayor energía elástica recuperable (mayor elasticidad aparente) que los polímero puros.

La viscosidad de las mezclas disminuye cuando aumenta el tamaño de las partículas y aumenta cuando más uniforme es la distribución de este tamaño.



Las curvas de viscosidad frente al porcentaje de componentes presentan un máximo (y a veces un mínimo) en función de la morfología de la mezcla, que varía con la concentración de estos componentes.

Como podemos observar, el problema principal de esta forma de reciclaje aparte de la pérdida de propiedades al ser reprocesados los plásticos, también se tienen problemas al tratar de mezclarlos y obtener nuevos materiales, ya que se les tiene que analizar y determinar la función que pueden determinar en un producto final.

Otro de los problemas que existen es obtener materiales puros para ser reprocesados, ya que estos vienen revueltos con papel y pintura. A pesar de estos problemas, se han desarrollado tecnologías para realizar esta separación, tal es el caso de la utilización de energía ultrasonica, para separar las impurezas y las etiquetas de las botellas de PET.

### **1.7.3. Reciclaje terciario.**

El reciclaje terciario puede tomar una ruta química o una ruta térmica dependiendo el polímero a tratar, ya que con esta forma de reciclar plásticos se pretende recuperar lo que se utilizó para ellos: monómeros.

Una de las razones por las que el reciclaje terciario es conveniente, es por que la persona que va a aplicar el método puede decidir cualquier técnica, basándose en que materiales se quiere obtener.

Para los polímeros producidos por policondensación tales como los poliésteres, nylons y poliuretanos los caminos para depolimerizarlos son la metanólisis, hidrólisis y glicólisis. Por otro lado, para los polímeros producidos por adición, tales como los acrílicos, vinilos, fluoroplásticos y poliolefinas solo se romperán vía térmica o por craqueo catalítico.



### 1.7.3.1. Vía térmica.

Hacia 1972 la crisis energética viene a unirse al problema ecológico de la gestión de residuos y los aspectos técnicos apuntaron hacia la pirólisis como la vía de aprovechamiento idónea para los residuos plásticos. En principio, la pirólisis consiste en calentar las fracciones de plástico a altas temperaturas en ausencia de aire y obtener componentes de gran interés o al menos utilizables como combustibles incluso para el propio proceso de pirólisis.

Japón y E. U. se constituyeron en los países punteros de los trabajos emprendidos en este campo. Sin embargo, pronto surgieron una serie de inconvenientes de entre los cuales los más sobresalientes pueden ser:

- La necesidad de operar en grandes unidades para que los rendimientos sean aceptables.
- La necesidad de trabajar con composiciones muy uniformes en la alimentación a fin de poder controlar adecuadamente las variables del proceso.
- La dificultad en la separación de las mezclas gaseosas que son generalmente, más complejas que las que se obtienen en el craqueo del petróleo.

Si bien se han determinado las operaciones a escala industrial los defensores de esta vía de tratamiento siguen trabajando a escala de laboratorio y planta piloto en este campo.

La incineración que evitaría las dificultades de control más exhaustivo de una pirólisis, y que se lleva a cabo pasando los residuos plásticos mediante combustión a residuos gaseosos e inertes (escorias), presenta problemas adicionales, tales como:

- El elevado poder calorífico de los materiales plásticos que, aunque interesantes desde el punto de vista de la recuperación de energía, supone un gran inconveniente pues se corre el peligro de sobrepasar la



temperatura límite del horno (no deben olvidarse las fluctuaciones en la composición), perjudicando seriamente a los refractarios. Si en todo caso, se llega a este límite es necesario disminuir la alimentación con la consiguiente reducción de capacidad del horno.

- La escasa densidad de los materiales plásticos hace que estos ocupen un gran volumen tanto en la fosa del horno como en el sistema de alimentación del mismo.

Por otra parte, hay una serie de problemas comunes a ambos procesos de pirólisis e incineración. En efecto, debe tenerse en cuenta que en todos los procesos que llevan implícito un aumento de temperatura existe como consecuencia la fusión de los materiales plásticos. Esta fusión provoca goteos que van a las partes bajas de los hornos: quemadores, parrillas, etc, en zonas que por lo general no están preparadas para recibir esos materiales. La solución técnica de este problema también es compleja. Además, debe considerarse que los gases residuales generados en estos procesos son siempre peligrosos por contener gases tóxicos, corrosivos y en muchas ocasiones fuertemente reactivos con posibilidad de producirse mezclas explosivas.

Esta serie de inconvenientes hace parecer razonable el intento de reciclar los plásticos siempre que sus propiedades lo permitan. Sin embargo, la pirólisis presenta las siguientes ventajas:

- Es un tratamiento económicamente viable para la mayoría de los residuos sólidos urbanos.
- Permite reducir el volumen de residuos en un 90% o más.
- No contamina por ser un proceso controlado.
- Permite su instalación donde sea necesario por lo que los costos de transporte del material a las plantas es bajo.
- Producción de energía en una forma adecuada (gas, aceite, carbón, etc.).



- Posibilidad de recuperar compuestos químicos.
- Puesto que apenas produce oxidación, se pueden recuperar los componentes metálicos, después de la pirólisis de los productos orgánicos.

Los residuos sólidos obtenidos a partir del tratamiento de las basuras municipales constan fundamentalmente de materiales plásticos ya que los diversos tratamientos separan las fracciones de vidrio, metales, material orgánico y papel. Así, los residuos resultantes tienen mayor contenido calorífico después de su tratamiento por contener un elevado porcentaje de residuos plásticos. Se ha comprobado la facilidad de aglomerar el carbón resultante con cenizas para preparar briquetas de utilización como combustible sólido.

La fracción gaseosa está constituida fundamentalmente por  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  y etileno. El poder calorífico de esta fracción puede aumentarse eliminando el  $CO$ . Puesto que se necesitan aproximadamente 2 millones de BTU para pirolizar 1 ton. de residuos urbanos a  $900^\circ C$  y el proceso produce un gas con un poder calorífico de 8 millones de BTU, la rentabilidad del mismo es importante, en virtud de que se puede mantener el proceso sin ningún gasto energético adicional.

La fracción líquida consiste en alquitrán, aceites ligeros y pequeñas fracciones de compuestos orgánicos e inorgánicos.

El rendimiento del proceso de pirólisis depende fundamentalmente del tiempo de residencia, la temperatura, el tamaño de partícula alimentado al pirolizador y la atmósfera utilizada.

Un aumento en la temperatura de pirólisis permite disminuir el residuo sólido ya que aumenta la conversión del carbón en productos gaseosos. También disminuye la cantidad de agua formada durante el proceso debido a las reacciones que tiene lugar entre el agua y el metano y el monóxido de carbono para formar  $CO$  y  $CO_2$  respectivamente, más hidrógeno. La cantidad de aceites ligeros disminuye con la temperatura ya que se producen reacciones



de craking que conducen a productos con menor peso molecular, aumentando así el rendimiento de productos gaseosos y las capacidades caloríficas de los mismos.

Por otro lado, a igual temperatura y tiempo de residencia, mientras más pequeño es el tamaño de partícula, mayor es la velocidad del proceso y menor la cantidad de residuos sólidos la que se forma, aumentando la fracción de productos gaseosos.

En el caso de la pirólisis de los plásticos, la diferencia fundamental entre la pirólisis de estos y de los residuos urbanos está en los productos recuperados. Los plásticos proporcionan un gas que se puede utilizar como combustible o como materia prima para la industria química. De los residuos urbanos se obtiene un gas combustible con mayor o menor contenido calorífico.

Durante el proceso de pirólisis tienen lugar las siguientes acciones:

- Depolimerización a monómeros.
- Formación de compuestos insaturados, entrecruzamiento, etc.

Entre los polímeros que se depolimerizan a los monómeros de partida, se encuentran el polimetacrilato de metilo, el poli alfa-metil estireno, el poliestireno, el polietileno y el teflón.

Los dos primeros con rendimientos del 100% en monómeros, mientras que los tres últimos exigen unas condiciones muy controladas para obtener altos rendimientos.

Aunque los mecanismos de polimerización y depolimerización son similares, este último proceso requiere mayor energía.

En algunos casos, la degradación térmica tiene lugar con una gran producción inicial de productos gaseosos y una lenta disminución del peso



molecular del polímero, como por ejemplo, el metacrilato de metilo cuyo monómero se va formando a partir de los extremos de cadena del polímero.

Otras veces, apenas se producen gases y disminuyendo rápidamente el peso molecular del polímero, como por ejemplo, con el polietileno, debido a la rotura de la cadena polimérica en puntos al azar.

Si comparamos la descomposición térmica de polímeros tan usuales como el poliestireno (PS) y el PVC, observamos que la descomposición del PS tiene lugar inicialmente al azar, rompiéndose las cadenas por los enlaces más débiles presentes. La presencia de inhibidores es la responsable de la aparición de un periodo de inducción.

En el caso de polietileno, el mecanismo de descomposición sigue una tónica muy diferente a las del PS. Aquí, los productos de reacción están constituidos fundamentalmente por parafinas de bajos pesos moleculares (hasta 50) en lugar del monómero. Una vez iniciado el proceso, se produce una ruptura de grandes fragmentos moleculares en cadena.

La degradación térmica del PVC tiene lugar principalmente mediante reacciones de deshidrocloración. Una vez eliminado el HCl se produce una descomposición secundaria que origina una gran diversidad de productos orgánicos. Los productos más abundantes son el benceno y el HCl.

### **1.7.3.2. Vía química.**

Ahora bien, en el caso de los polímeros formados por policondensación,, generalmente, para estos polímeros la vía química es la más adecuada para reciclarlos y obtener los monómeros deseados.

Por años, ciertas compañías han estado reciclando químicamente sus productos de desechos o restos de su producción. Ahora, muchas están pretendiendo tratar esto con los desechos municipales.



Por ejemplo, en una variación de su esquema de recuperación, la empresa Zimmer AG (Frankfort) ha desarrollado un proceso que convierte nylon 6 de carpetas desgastadas a caprolactama. Las carpetas contienen de 40 a 80% de nylon y se considera que es de 1 a 2% de todos los desechos sólidos de Alemania.

El proceso Zimmer utiliza una reacción catalizada con ácido a 280 – 385 °C (536 - 752 °F) para producir la caprolactama que es filtrada y purificada por tratamiento químico y destilación. Considerando una etapa previa de desfibrado y pretratamiento en su proceso convencional, Zimmer ha demostrado que el proceso es factible en el laboratorio. Posteriormente, será una planta semi-comercial de 10,000 o 20,000 mt/año.

En los E.U., el proceso desarrollado de depolimerización se ha enfocado en el poli(tereftalato de etileno) (PET), ya que éste es uno de los principales componentes de sus desechos sólidos. Por más de una década, Eastman Kodak Co. (Rochester, N. Y.) ha estado usando la metanólisis para recuperar los materiales clave del poliéster, en este caso tereftalato de dimetilo (TDM) y etilenglicol (EG) de sus pedazos de poliéster película.

Ahora, Eastman Chemical Co. (Kingsport, Tenn.) que es una división de Eastman Kodak esta ampliando el campo de aplicación de la metanólisis usando su proceso patentado para reciclar desechos post-consumidos.

Eastman esta considerando la opción de implementar una unidad dedicada a depolimerizar plásticos post-consumidos. Por ejemplo, una unidad de \$25 millones de dólares podrá procesar PET de desecho para recuperar 50 millones de libras/año de tereftalato de dimetilo (TDM) para volver a utilizar el mismo TDM.

Du Pont Co. (Wilmington, Det.) también esta poniendo en marcha una unidad comercial de metanólisis en Hashville, Tenn. La planta con una capacidad de producción de 15 millones de libras también recobrará TDM y EG del PTE (y últimamente otros poliésteres). Los datos de diseño preliminar



indican que el proceso de metanólisis de Du Pont es capaz de recuperar TDM que compite con el actual rango de precios del mercado de 36-38 centavos de dólar por libra del material virgen<sup>17</sup>.

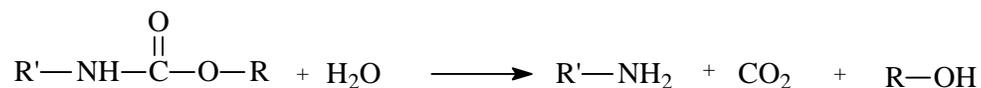
Hasta aquí, muchos de los trabajos actuales se han enfocado en optimizar el capital y los costos de proceso.

Para procesadores tales como Goodyear, el cual hace poliéster a partir de EG y ácido tereftálico (ATF) en lugar de TDM, la glicólisis es el mejor camino que seleccionaron. El método rompe largas cadenas de polímero (con una secuencia repetitiva de 150) a oligómeros de cadenas más cortas (con una secuencia repetitiva de 2 a 10 unidades), de esta manera es más fácil repolimerizar el material en poliéster virgen. Con el proceso patentado de glicólisis de Goodyear está ayudando la compañía Point Pleasant que tiene una planta de resina de poliéster a producir lo que llaman resina PTE “repetida”, el cual contiene 25% de producto repolimerizado o PTE de segunda generación.

A diferencia del reciclaje tradicional de moler o refundir, los procesos químicos usados para aislar monómeros y oligómeros de los plásticos de desecho, pueden eliminar impurezas tales como copolímeros, catalizadores, pigmentos y efectos de recalentamientos como el amarillamiento que tan frecuentemente ensucia a la resina cuando se recicla térmicamente.

Las anteriores compañías pueden usar materiales puros recobrados al repolimerizar resinas de recipientes de comida y bebidas.

Otra de las técnicas desarrolladas es la hidrólisis de los poliuretanos (PU), su reacción se puede representar de la siguiente manera:



Reacción 1.27.



Donde X puede ser un poliol o una unión  $-NH-$ . La hidrólisis se realiza con vapor sobrecalentado (15 minutos a 160-190° C), formándose un líquido más denso que el agua y que contiene un 65-68% sobre el rendimiento teórico de toluenaminas y un 90% de óxido de polipropileno. Las aminas se convierten luego en un material que se separa de la mezcla, mientras que los polioles se pueden usar directamente.

La General Motors, desarrolló una planta para la hidrólisis de PU. Los residuos de espumas de PU se hidrolizan en el reactor al entrar en contacto con vapor a 315° C. Los polioles se recuperan directamente en forma de líquido relativamente libres de agua y se pueden utilizar directamente una vez enfriados y filtrados.

El vapor de un reactor pasa a un condensador de tipo roseado (spray). Posteriormente se separa de la fase acuosa, los disolventes y los productos orgánicos. Finalmente, por destilación se recuperan diaminas (principalmente producto), glicoles y productos carbonosos.

Como se puede intuir, las técnicas utilizadas por vía química producirá un material diferente dependiendo del plástico a depolimerizar y del solvente utilizado, obteniéndose materias primas que pueden ser otra vez utilizadas para producir ó generar ya sea nuevamente resina virgen u otros compuestos útiles como plastificantes.

### 1.8. Reciclaje Cuaternario.

El reciclaje cuaternario se puede decir que es la incineración que se define como la reducción de residuos combustibles a residuos inertes, mediante combustión controlada a altas temperaturas. Ésta reduce el volumen y el peso de los residuos en un 80-90%. Sin embargo, el mayor interés del reciclaje cuaternario se centra en la recuperación de energía a partir de la combustión de los residuos. Normalmente, los residuos municipales típicos poseen una energía calorífica de alrededor de 11000 BTU/Kg que comparada con la del carbón (25000 BTU/Kg) no es muy elevada, pero ésta situación va



cambiando, ya que el poder calorífico de los residuos aumenta cada año, debido fundamentalmente al mayor contenido de residuos con alto valor energético, entre ellos los materiales plásticos.

Las formas de recuperar la energía son:

- Incineración de residuos y producción de vapor por acondicionamiento de aire.
- Combustión en intercambiadores de calor como suplemento del petróleo.
- Pirólisis para obtener combustible.
- Hidrogenación para obtener aceites pesados.
- Digestión anaerobia que permite obtener metano.

Japón es uno de los países con mayor experiencia en este campo. Precisamente el problema de la eliminación de residuos fue el detonante que aceleró el desarrollo de las técnicas de incineración dentro de los residuos, especialmente la incineración de los materiales plásticos con gran contenido energético, disminuyendo simultáneamente el problema ecológico que presentan.

En Japón se ha desarrollado una gran cantidad de incineradores para residuos industriales de plásticos. Se suministran en diferentes tamaños y no solo se han diseñado para quemar residuos de plásticos sino restos de aceites y otros residuos, todos ellos juntos. Los incineradores más populares son los de tipo rotatorio aunque algunos especialmente diseñados para quemar plásticos trabajan con incineradores de combustión con dos etapas e incineradores de tipo jet.

Para quemar los residuos plásticos municipales se ha extendido la utilización de incineradores con camisa de agua o tipo fogonero, mientras que recientemente esta aumentando considerablemente el uso de incineradores con lecho fluidizado.



Normalmente, un incinerador consta de una serie de sistema de pesado, depósito de almacenamiento, grúas, mecanismos de carga, horno y diversos sistemas de control de los productos resultantes para evitar la contaminación.

También, existen numerosos procedimientos para producir combustibles sólidos a partir de residuos plásticos. Uno de ellos utiliza exclusivamente residuos industriales de plásticos y otro emplea mezcla de plástico con aserrín. Generalmente, se mezclan los residuos de plásticos con aserrín en una relación 30-40/70-60, obteniéndose finalmente combustibles sólidos en forma de briquetas<sup>13</sup>.

### **1.9. Reciclaje del nylon 6 (POLIAMIDA 6).**

Una gran cantidad de residuos es generada durante la manufactura de fibras sintéticas y filamentos, y también cuando los productos hechos de éstos materiales son desechados después de su vida útil. Debido a que estos materiales son no biodegradables, su disposición final crea algunos problemas ambientales. Se ha comenzado a tener prohibiciones en los tiraderos con respecto a la disposición de los residuos sólidos debido a la presión generada por la legislación y la opinión pública. La creciente conciencia por el medio ambiente y la reducción del espacio disponible en los tiraderos ha propiciado los programas de reciclado en los países más desarrollados.

Además, los polímeros sintéticos son producidos de los limitados recursos no renovables del petróleo, el cual, va a comenzar a escasear en un futuro no muy lejano. La conservación, uso y rehúso eficiente de los materiales a comenzado ha ser un factor importante en los procesos industriales.

Probablemente mucha gente en el mundo hoy en día tiene contacto diariamente con el nylon de una modo u otro. En general, la ropa tal como las medias, los calcetines, camisas, blusas, suéteres, chaquetas, ropa deportiva y trajes de baño están hechos con nylon y otras fibras. Además, el nylon 6 ha captado una gran porción del mercado de plásticos de ingeniería, tales como



hilos de alta tenacidad para producir redes de pescar y para reforzar materiales en los neumáticos, paracaídas y cinturones de seguridad.

Durante la producción del nylon 6, una considerable cantidad de residuos es generada en varias etapas del proceso de polimerización, que va desde la síntesis, el hilado y el empaquetamiento<sup>19</sup>.

Los métodos empleados para la recuperación del nylon 6 puede ser clasificado en dos categorías: mecánicos y químicos<sup>20, 21</sup>. El proceso mecánico involucra la fundición del material y el hilado de filamentos.

El reciclaje químico de residuos poliméricos para la obtención de los monómeros, es generalmente llevada a cabo a altas temperaturas y a altas presiones en presencia de un catalizador; esto tiene la desventaja obvia de que necesita equipo sofisticado, un difícil control del proceso, y la separación del monómero y una purificación difícil. El empleo de vapor sobrecalentado en la presencia de ácidos o bases también puede ser útil para la depolimerización a bajas presiones. Dmitrieva y colaboradores<sup>20</sup>, estudiaron la depolimerización catalítica de los residuos del nylon 6 con vapor sobrecalentado.

La depolimerización del nylon 6 se ha probado en varias soluciones ácidas, tales como el ácido fórmico, el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico. Las fracciones de polímero degradado eran recuperadas por medio de precipitación fraccionada con la adición de agua destilada.



## Capítulo 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental y los resultados de los experimentos realizados para la obtención del monómero constituyente del nylon 6.

### 2.1. Material.

Material de vidrio.

Un matraz Kitazato marca PYREX de 250 mL.

Un embudo Buchner marca PYREX.

Un vidrio de reloj.

Varias cajas petri.

Dos vasos de precipitados de 250 mL marca PYREX.

Una probeta de 100 mL marca PYREX.

Una pipeta de 5 mL marca PYREX.

Una pipeta de 1 mL marca PYREX.

Un matraz bola de 250 mL marca PYREX.

Equipo.

Un reactor marca PARR de 450 mL con controlador de temperatura.

Un rotavapor marca BÜCHI.

Una centrífuga marca SOL-BAT C-600.

Un equipo Fisher marca OSYMA.

Un espectrofotómetro de infrarrojo marca VARIAN 800 FT-IR.

Un espectrómetro de masas marca HEWLETT PACKARD 5973 Mass Selective Detector.

Un cromatógrafo de gases marca HEWLETT PACKARD 6890 GC System.

Materias primas y reactivos



Nylon 6, agua destilada, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, acetato de zinc, hidróxido de sodio, biftalato de potasio, fenolftaleína, metanol, etanol, éter, cloroformo.

## 2.2. Metodología para la reacción de depolimerización del nylon 6

A continuación se presenta la metodología establecida para llevar a cabo la reacción de depolimerización del nylon 6:

En primer lugar, fue establecida una relación del 30 y 70 % en peso, para la carga de nylon 6 y agua, respectivamente. Fue propuesta esta relación para desplazar el equilibrio de la reacción y también para una mayor facilidad a la hora de retirar los productos del reactor. Se pesaron: 67.5 g de nylon 6 en una balanza analítica digital, y se midieron 157 mL de agua destilada (la carga representa el 50% de la capacidad del reactor), se colocaron los 67.5 g de nylon 6 dentro de un reactor marca PARR de 450 mL, después se adicionó el agua destilada. Se cerró el reactor. Una vez montado el reactor se elevó la temperatura hasta 240 °C y 2 horas como tiempo de reacción. Dicha temperatura fue elegida debido a que tanto en los procesos de polimerización como en los de depolimerización, que han sido reportados en trabajos anteriores<sup>22, 23</sup>, se trabaja a esa temperatura. De la misma forma fue elegido el tiempo de reacción, de 2 horas, ya que en la mayoría de los trabajos que se encuentran reportados<sup>14, 19, 20</sup>, manejan éste tiempo de residencia. La figura 2.1 muestra el reactor con toda su instrumentación una vez que ha sido cargado y se encuentra en funcionamiento.

Se dejaron éstas condiciones; ya que se reportan en la mayoría de los reportes consultados.

En la figura 2.1 se observa el reactor una vez montado, a su derecha se muestra el equipo que se encarga de controlar la temperatura y la velocidad de agitación del reactor. En frente se puede observar el manómetro, en donde se hacen las mediciones de la presión. Como se observa en la figura, el reactor se encuentra cubierto su chaqueta de calentamiento. El reactor puede soportar

una presión de 2000 psi, y por seguridad tiene unas válvulas que se abren por si la presión excede los 2000 psi. Las válvulas se encuentran al lado izquierdo del reactor en la figura.



Figura 2.1. Reactor marca PARR con su instrumentación completa.

### 2.2.1. Separación e identificación del producto de la reacción de depolimerización del nylon 6

Después de 2 horas de reacción a 240 °C, se desmontó el reactor, el producto obtenido fue una suspensión color crema claro que fue separada por medio de filtración al vacío. Después de separadas las fases; la fase sólida, fue pesada en una balanza analítica. La fase líquida, fue colocada en un matraz bola de 250 mL, el cual se colocó en el rotavapor obteniéndose como producto un sólido color crema claro y fue colocado dentro de un desecador, para secarlo. Ya que el producto quedaba con un poco de humedad. Por último este producto se pesa. La figura 2.2, muestra el diagrama de flujo de la metodología empleada.

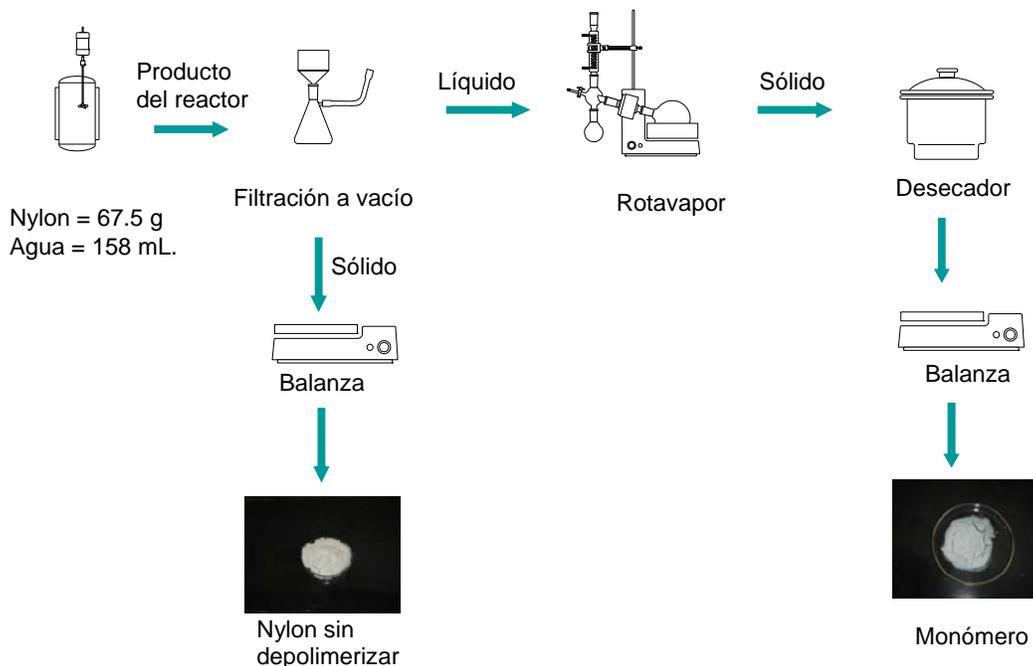


Figura 2.2. Diagrama de flujo del proceso de depolimerización del nylon 6.

### 2.2.2. Obtención del espectro de infrarrojo

Una vez separados los productos, fue necesario identificarlos, para lo cual primero, fueron triturados por separado. Se tomó una pequeña muestra, de cada uno, se mezclaron con bromuro de potasio (KBr), primero con el producto obtenido de la filtración a vacío y después con el producto rotavaporado. Se mezclan homogéneamente y se hace una pastilla; la cual se coloca en el espectro de infrarrojo, marca VARIAN 800 FT-IR (ver figura 2.3), para obtener el espectro de la muestra, y ser interpretado. Una vez interpretado el espectro de infrarrojo obtenido de la muestra, se compara con el espectro reportado en la literatura. El sólido que se encontraba disuelto en el agua, se le determinó su espectro de infrarrojo.



Figura 2.3. Espectrofotómetro de infrarrojo marca VARIAN 800 FT-IR.

### 2.2.3. Determinación del punto de fusión

Se le determinó el punto de fusión, a los dos productos sólidos, en un equipo marca OSYMA. Se tomó una pequeña muestra del producto sólido y se coloca en un porta objetos, éste a la vez es colocado sobre la placa de calentamiento del equipo y se determina su punto de fusión. Una vez obtenido el punto de fusión experimental se compara con el punto de fusión reportado en la literatura.

### 2.2.4. Técnica de cromatografía de gases y espectrometría de masa, para la identificación de los compuestos presentes en el monómero

Otra técnica empleada para la identificación de los productos, fue la cromatografía de gases. Para la obtención del cromatograma se tomó una muestra del monómero, aproximadamente 0.5 g, y se colocó dentro de un tubo de ensayo; se le agregaron 3 mL de metanol, y se agitó hasta la disolución completa. Esta disolución se colocó en un vial y con una jeringa se inyectó la muestra en un cromatógrafo de gases, marca HEWLETT PACKARD 6890 GC System con un espectrómetro de masas marca HEWLETT PACKARD 5973

Mass Selective Detector (ver figura 2.4), de donde se obtuvo el cromatograma y el espectro de masa, respectivamente.



Figura 2.4. Cromatógrafo de gases marca HEWLETT PACKARD 6890 GC System.

### 2.2.5. Determinación del número de ácido, para el monómero

Otra prueba que se efectuó, fue la determinación del número de ácido. Primero se preparó una solución 0.1N de hidróxido de sodio. En un matraz volumétrico de 500 mL, se colocaron 250 mL de agua destilada; a parte se pesaron 2 g de NaOH; la cual se agrega al matraz que contiene los 250 mL de H<sub>2</sub>O; después se aforó. Es necesario hacer una corrección a la normalidad; por lo cual se llevó a cabo el siguiente procedimiento con biftalato de potasio: en un vidrio de reloj se pesaron 0.5 g de biftalato de potasio previamente seco, se colocaron en un matraz erlenmeyer de 250 mL, después se le agregaron 50 mL de agua destilada y por último, se le agregaron de 2 a 3 gotas de fenolftaleína como indicador. Posteriormente se llenó una bureta de 50 mL con la solución de NaOH para la titulación de la misma con el biftalato, la titulación terminó hasta que la solución viró a un color rosa.

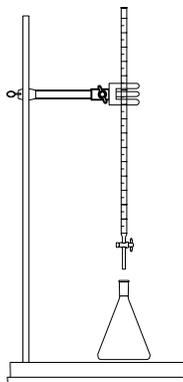


Figura 2.5. Titulación del monómero con NaOH.

Después de haber hecho la corrección de la normalidad, se llevó a cabo la titulación para la determinación del número de ácido, para lo cual, se midieron 50 mL de metanol en una probeta de 100 mL, después se midieron 50 mL de acetona, para preparar la mezcla de solventes, en un vidrio de reloj se pesaron 4 g del monómero, el monómero se colocó dentro de un matraz erlenmeyer de 250 mL y se le adicionaron 50 mL de solvente para acidez, y se disolvió, por último, se le adicionaron de 2 a 3 gotas de fenolftaleína. En un matraz erlenmeyer de 250 mL se preparó un blanco, se adicionaron 50 mL de solvente para acidez y se le adicionaron de 2 a 3 gotas de indicador fenolftaleína. Por último, se tituló el analito y se corrió el blanco con la solución de NaOH 0.1N. La titulación se ilustra en la figura 2.5.

### 2.2.6. Metodología de depolimerización del nylon 6

Una vez que fue hecha la primera reacción y fueron identificados los productos que se obtuvieron de la misma, fueron hechas otras reacciones para verificar la validación de la metodología empleada. La tabla 2.1, muestra las condiciones de temperatura, presión y tiempo a las cuales fueron hechas las reacciones, también se muestra la conversión obtenida en las mismas. En la primera fila se muestran las condiciones de operación de la primera reacción, en la cual, se puede observar que si hubo reacción con el agua a esta temperatura, ya que se obtuvo una conversión casi del 50%. En la fila 2, se muestran los datos de la segunda reacción, la cual, fue hecha con el producto



que se obtuvo de la primera reacción, en este caso se observa que se tuvo una mayor conversión, esto se debe a que, en primer lugar, el producto ya no era nylon, si no más bien, una mezcla de oligómeros de pesos moleculares más bajos que el del nylon, también, fue elevada la temperatura a 260 °C, lo cual hizo que se tuviera una mayor conversión, mayor del 60%, lo cual, era de esperarse, ya que era más fácil que se degradara un producto que había sido previamente degradado. La tercera fila corresponde a la tercera reacción, en la cual se movió el tiempo y la temperatura, con lo cual se ve que al aumentar estas dos variables se obtuvo una mayor conversión. La quinta columna muestra el peso del producto depolimerizado, en el que se puede observar que mientras aumenta la conversión, aumenta el peso del producto depolimerizado.

Tabla 2.1. Tabla de recopilación de datos de las reacciones de depolimerización del nylon 6.

N. de experimento	Tiempo (hr.)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Producto depolimerizado (g)	Conversión %
1	2	240	460	21.864	48.96
2	2	260	460	22.012	70.4
3	4	260	670	24.758	56.32
4	2	240	480	20.725	42.5

### 2.3. Determinación del tipo de catalizador y determinación de la temperatura óptima de reacción

Después de que fue establecida la metodología, se utilizaron tres diferentes catalizadores el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico y el acetato de zinc, todos se encuentran en % en peso con respecto a la carga de nylon 6. En la tabla 2.2, se muestran las reacciones hechas con los tres catalizadores.



Tabla 2.2. Tabla de datos de las reacciones de depolimerización del nylon 6, utilizando diferentes catalizadores, a diferentes temperaturas.

N. de experimento	Tiempo (hr.)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Catalizador %	Tipo de catalizador	Producto depolimerizado (g)	Conversión %
5	2	236	440	0.2	HCl	13.387	31.3
6	2	244	480	8.5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	42.244	63.6
7	2	300	1140	8.5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	45.406	70.67
8	2	300	1140	22.5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	71.302	80.7
9	2	243	505	2	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn	32.055	56.14
10	2	300	1180	2	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn	43.575	78.26

En la primera fila, se puede observar que al utilizar el ácido clorhídrico (HCl) como catalizador, aunque fue utilizado muy poco, contrario a lo que se recomienda en la literatura<sup>18</sup>, la conversión es demasiado baja, comparada con las conversiones obtenidas sin catalizador, ya que se obtiene una conversión del 31%, mientras que en las reacciones sin catalizador, son obtenidas conversiones mayores al 50%, este comportamiento puede deberse a que el cloro forma otros compuestos con el producto depolimerizado, los cuales no son solubles en agua, ya que se obtuvo un producto blanco que no es soluble en agua, y solo una pequeña parte estaba disuelta en agua. Con el ácido fosfórico, se obtuvo una conversión mayor que el 70% con el 8.5% de catalizador, y una conversión de arriba del 80% utilizando el 22% en peso de catalizador, como se puede ver en la tabla 2.2, en este caso fue utilizada una cantidad tan grande de catalizador, ya que fueron las cantidades recomendadas por algunos autores<sup>24, 25</sup>. Por último, se utilizó acetato de zinc como catalizador, ya que también ha sido utilizado como catalizador en trabajos previos<sup>19</sup>, y como se observa que se obtuvo una conversión del 78%. Una vez comparado el comportamiento de los catalizadores, fue seleccionado el acetato de zinc, ya que se observó que a mayores temperaturas se obtienen



mayores conversiones, que la obtenida con el ácido fosfórico a la misma temperatura (300 °C).

Así mismo, en la tabla 2.2, se puede observar el comportamiento de la reacción siendo que a mayores temperaturas se obtienen mayores conversiones en la reacción. Por lo tanto, la temperatura elegida como óptima fue de 300 °C, esto debido a que al generar presiones tan altas comienza a ser una actividad peligrosa, y por otro lado, la cantidad de energía que se utiliza también es mayor, si se considera que se pretende trabajar con desechos como materia prima.

En la quinta columna se puede observar que con el ácido fosfórico hay un gran aumento en el peso del producto depolimerizado, esto se debe a que el ácido fosfórico reacciona con el monómero y por dicha razón aumenta en gran medida el peso de dicho producto, sobre todo en la reacción 8 que en la que se utiliza el 22.5% del ácido fosfórico, lo que hace que haya una mayor reacción con el producto.

Después de haber utilizado los catalizadores, y haber visto el comportamiento de la reacción con respecto a la temperatura, fue modificada la metodología, ya que el producto de las reacciones, era una suspensión con partículas más finas que no podían ser atrapadas por el papel filtro, y por lo tanto, fue necesario utilizar la centrifugación para separar los productos.

Para la separación del producto del reactor, el producto fue colocado en celdas para centrifuga de 50 mL, las celdas a su vez, se colocaron en vasos de precipitados de 50 mL para ser pesadas en una balanza analítica digital, hasta que pesaran 48 g cada una de las celdas. Una vez pesadas, las celdas se colocaron en una centrifuga marca SOL-BAT C-600, a 3000 revoluciones por minuto (RPM), durante 20 minutos, después de que transcurrió ese tiempo, se sacaron las celdas de la centrifuga y la fase líquida se decantó en un vaso de precipitados de 250 mL, y la fase sólida se colocó en una caja petri, se continuó con el mismo procedimiento hasta que se separó el producto por completo. En

el diagrama de flujo que se observa en la figura 2.6, se muestra la metodología modificada.

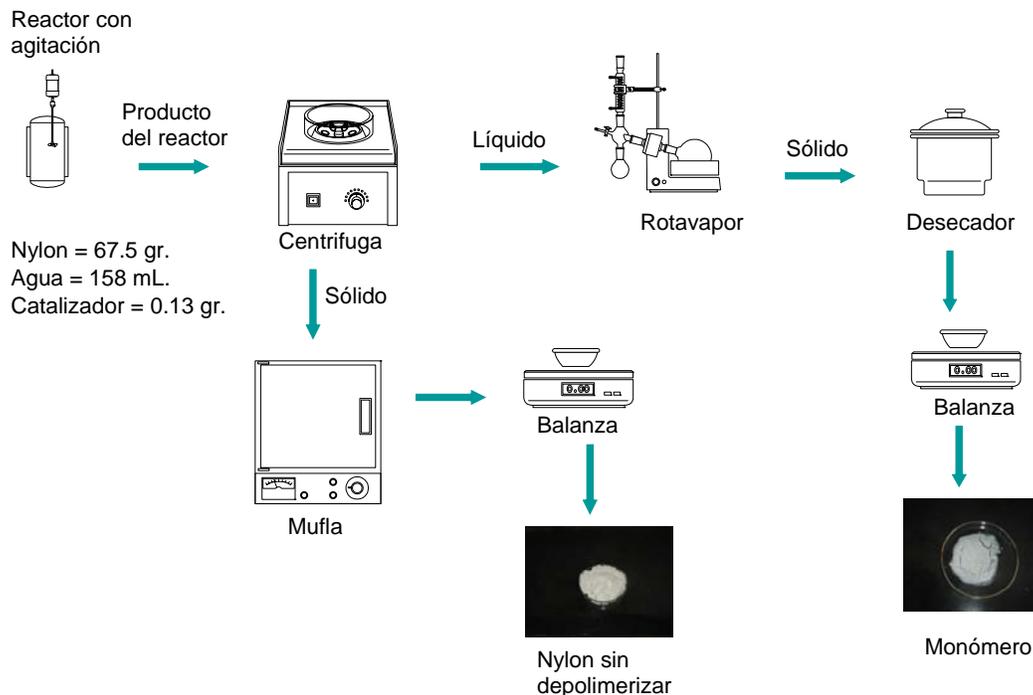


Figura 2.6. Diagrama de flujo del proceso de depolimerización del nylon 6, modificado.

## 2.4. Determinación del tiempo óptimo de reacción

Una vez que se determinó la temperatura óptima de operación, se inició la determinación del tiempo óptimo de reacción, manteniendo la carga y la cantidad de catalizador constantes. Para la determinación del tiempo se manejaron los valores de 2, 3 y 4 horas. En la tabla 2.3, se muestran los resultados de las reacciones a estos tiempos y las conversiones que se obtuvieron para estas condiciones.

Tabla 2.3. Reacciones a diferentes tiempos.

No. de reacción	Tiempo (hr.)	Tipo de catalizador	Producto depolimerizado (g)	Conversión %
11	2	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn	43.575	78.26
12	3	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn	47.829	76.4
13	4	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn	51.639	83.63
14	3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	35.618	63.86
15	4	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	45.005	76.35

Así mismo en la tabla 2.3, se puede observar que conforme se aumenta el tiempo primero hay un pequeño descenso en la conversión, esto puede deberse a que llega un momento en que la reacción favorece a otras reacciones que hacen que la conversión disminuya, y después a un mayor tiempo, las condiciones vuelven a favorecer a la producción del monómero, y es cuando la conversión comienza a subir nuevamente hasta que la conversión resulta asintótica bajo estas condiciones de operación, hasta casi el 84% de conversión. También fueron realizadas dos reacciones con el ácido fosfórico a 3 y 4 horas como se muestra en la tabla 2.3, donde se puede observar que al tiempo de 3 horas hay una disminución en la conversión, mismo comportamiento que se observa en la reacciones hechas con acetato de zinc. Así mismo se puede observar que con cuatro horas de reacción se obtiene mayores conversiones, por lo cual el tiempo de 4 horas fue el óptimo.

## 2.5. Determinación de la cantidad de catalizador para la reacción

Ahora con dos variables determinadas y ya fijas (temperatura y tiempo), se llevaron a cabo las reacciones para la determinación de la cantidad de catalizador. La tabla 2.4 muestra los experimentos realizados para la obtención



de la cantidad de catalizador óptima. En el anexo A se muestran las tablas de recopilación de datos de las reacciones 13 y 16.

Tabla 2.4. Reacciones con diferentes cantidades de catalizador.

No. de reacción	Catalizador %	Producto depolimerizado (g)	Conversión %
13	2	51.963	83.63
16	0.2	47.051	80.59

En la tabla 2.4, se puede observar que con una variación del orden de 10 en la cantidad de catalizador adicionado se obtienen conversiones no muy lejanas entre sí, teniendo una variación de alrededor de 3.04% de diferencia en la conversión entre las dos condiciones mencionadas, mientras que, como se mencionó anteriormente, en la cantidad de catalizador adicionado, si hay una gran diferencia entre la cantidad adicionada, ya que el 2% corresponde a 1.3 g mientras que el 0.2% corresponde a 0.13 g de acetato de zinc, que es una gran diferencia en la cantidad adicionada.

Por último, se llevó a cabo una reacción con las condiciones establecidas de operación con un tenis de desecho. Para la reacción de depolimerización, el tenis fue cortado de tal forma que solo fue ocupada la parte que tenía nylon, mientras que la parte que tenía otros materiales y algunos poliuretanos fueron desechadas, de la tela se cortaron cuadritos de aproximadamente 2 centímetros cuadrados, después se lavaron para retirarle todo la suciedad que ésta contenía. Una vez ya cortados y lavados los cuadritos, se cargó el reactor y se le agregaron el acetato de zinc y el agua. Se mantuvo la reacción a 300 °C, durante cuatro horas. El procedimiento de separación es el mostrado en la figura 2.6.

## 2.6. Purificación del monómero

Cuando se llevó a cabo la reacción de depolimerización con recortes de un tenis de desecho, el color del producto de la reacción fue de un color crema,

se necesitó buscar una forma para eliminar el color, y también por ser una mezcla de oligómeros, fue necesario buscar una manera de separar el monómero de los oligómeros, para lo cual, fue utilizada la siguiente metodología.

### 2.6.1. Lavados con etanol, éter y cloroformo

Para la purificación de la caprolactama, se hicieron lavados con cuatro diferentes solventes, y también se realizó un tratamiento con carbón activado. Para el lavado con los solventes, primero se pesó en una balanza analítica aproximadamente 1 g de producto, y se colocó en un vaso de precipitados de 100 mL, se le adicionó 20 mL de etanol, se mantuvo durante unos cuantos minutos, después se montó el equipo para filtración que consta de un matraz kitazato y un embudo Büchner, y se filtró a vacío. Después de haber hecho el lavado, se secó y se le determinó el punto de fusión, así como el espectro de infrarrojo. La figura 2.7, muestra el procedimiento de filtración a vacío.

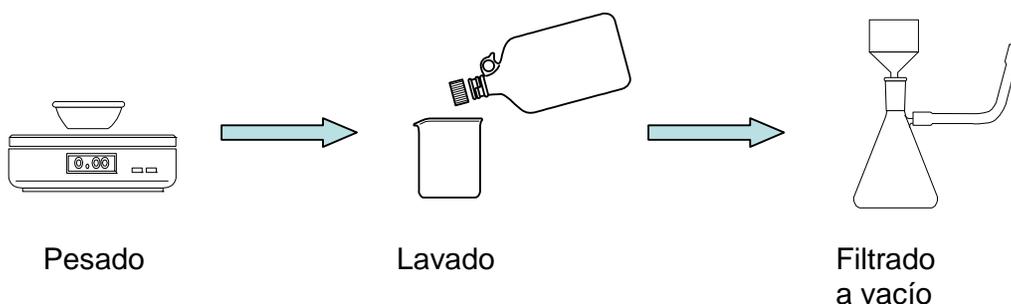


Figura 2.7. Procedimiento para el lavado y la filtración a vacío.

Para los lavados con éter y cloroformo, el tratamiento que se les dio fue el mismo.

### 2.6.2. Tratamiento con carbón activado

Para el tratamiento con carbón activado se llevó a cabo una reacción con las siguientes condiciones: temperatura de 300 °C, tiempo de 4 horas,

catalizador 0.13 g, que son las condiciones establecidas de operación, siguiéndose el mismo procedimiento de separación que se empleó en todas las reacciones. El producto obtenido de esta reacción se calentó hasta ebullición y se le adicionó 0.032 g de carbón activado, después se esperó a que bajara un poco la temperatura y se filtró a vacío, pero en este caso se utilizó una membrana, debido a que las partículas del carbón activado son muy finas y no pueden ser filtradas fácilmente con papel filtro normal. Ya filtrado el producto se rotavaporó. Una vez seco el producto se determinó el punto de fusión y su espectro de infrarrojo. En la figura 2.8, se muestra el procedimiento antes descrito para el lavado del producto.

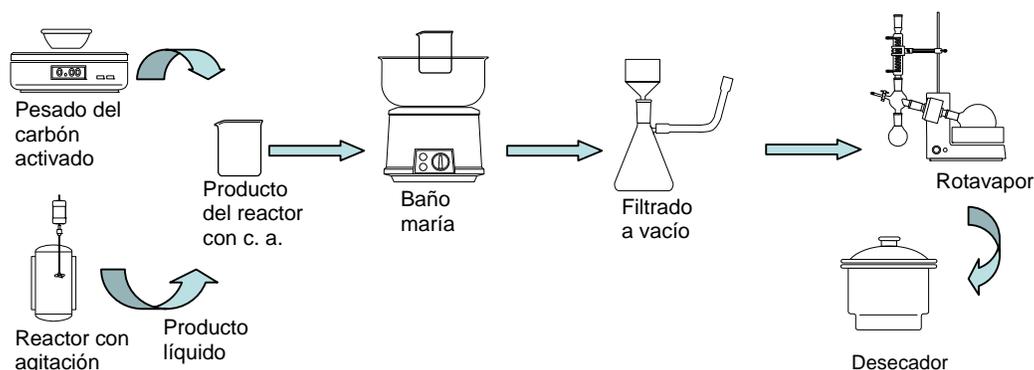


Figura 2.8. Procedimiento para el tratamiento del monómero con carbón activado.



### Capítulo 3. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados de los experimentos realizados y un análisis de los mismos, para el presente trabajo.

En primer lugar, fue establecida una metodología para la depolimerización del nylon 6, la cual, tubo que ser modificada, debido a que las reacciones con los catalizadores (ácido fosfórico y acetato de zinc), provocaron que el producto de la reacción de depolimerización fuera una suspensión, por lo cual, fue necesario cambiar la filtración a vacío, por la centrifugación del producto de la reacción, los mismos catalizadores provocaron que la mezcla de oligómeros tuviera una consistencia cerosa.

Para la obtención de las condiciones óptimas de operación fueron hechas 13 reacciones, sin contar la reacción que se hizo con el tenis de desecho. El producto obtenido, como fue mencionado, de las reacciones es un producto sólido de color crema claro, mientras que el color de la caprolactama debe ser blanco, mismo que al ser concentrado adquiere una consistencia cerosa, lo cual es atribuido a una mezcla de oligómeros<sup>25, 26, 27, 28</sup>. Para la eliminación del color y la purificación, la mezcla de oligómeros fue lavada con tres solventes, etanol, éter y cloroformo, en los tres solventes, la mezcla de oligómeros tan solo se disolvió un poco y no fue retirada ninguna impureza, también fue tratado con carbón activado, el cual, fue el único que le pudo retirar un poco el color, ya que el producto quedo un poco más claro, con los otros solventes no se le retiró nada de color.

Otro problema que se presentó fue el de la elección del catalizador, ya que los dos catalizadores más recomendados son el ácido clorhídrico<sup>22</sup> y el ácido fosfórico<sup>18</sup>, ya que con estos dos ácidos, según los trabajos reportados, se han obtenido las mayores conversiones en las reacciones de depolimerización, pero el problema es que estos dos catalizadores reaccionan con toda la mezcla de oligómeros, por ejemplo, el ácido clorhídrico libera un ión cloro, mismo que puede reaccionar con la amina, que aunque la cantidad utilizada del ácido clorhídrico es muy poca se generó otra reacción, por lo tanto



al reaccionar el catalizador se convierte en un reactivo, por otro lado, se obtiene una conversión demasiado baja, de un 30%, mientras que sin el empleo de algún catalizador se obtuvieron conversiones de aproximadamente un 50%, obteniéndose un polvo blanco, lo cual, no se había podido lograr anteriormente, con una conversión demasiado baja, lo que hace que el empleo del ácido clorhídrico no sea el adecuado.

El ácido fosfórico presenta el problema de que se utiliza demasiado producto como catalizador, utilizándose desde un 8 hasta un 22% en peso con relación a la carga de nylon, lo cual comienza a hacer este sistema no adecuado, además de que el ácido fosfórico es un ácido muy reactivo, y al tratarse de un ácido poliprótico puede formar complejos al reaccionar con la amina que se encuentra presente en los monómeros y oligómeros lineales. Con el ácido fosfórico se obtuvieron una de las mayores conversiones, que aunque no fue de las más altas si se encontró por encima del 80% de conversión (solo que para obtener esta conversión se utilizó el 22% en peso de ácido fosfórico y una temperatura de 300 °C), en este caso no se obtuvo un producto blanco, sino más bien, un producto de un color más oscuro y también un producto más ceroso, que los obtenidos anteriormente.

El último catalizador utilizado fue el acetato de zinc, el cual fue el mejor catalizador por varias razones, en primer lugar las cantidades empleadas de acetato de zinc son bastante pequeñas, ya que se utilizó de entre el 2 y 0.2% de catalizador con respecto a la carga de nylon. Esta cantidad de catalizador es relativamente baja al considerar la cantidad de ácido fosfórico utilizado como catalizador, otra razón es que el acetato de zinc no reacciona con la mezcla de oligómeros, ya que la función del acetato de zinc es inducir a los grupos carbonilos a la protonación, esto es a la formación del carbocatión, y de este modo tener una mayor cantidad de grupos carbonilo reaccionando para mayor conversión, aunque a la temperatura de reacción se tiene la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción ésta no es suficiente para obtener una conversión muy alta, por esta razón es necesario la utilización del catalizador.



Una vez que se hizo la primer reacción, fueron analizados los productos que se obtuvieron de ella, y una de las primeras pruebas que se realizó fue la de espectroscopia de infrarrojo, con la cual, se puede observar en los espectros de infrarrojo en el anexo B, que las bandas que aparecen son muy similares, esto indica, en primer lugar que el producto de la reacción de depolimerización fue siempre el mismo, y que los lavados que fueron hechos, no le quitó a la mezcla de oligómeros ninguna clase de impureza, ya que los espectros obtenidos previamente, al producto sin ningún lavado, tienen las mismas bandas.

En la figura 3.9, se muestra el espectro de infrarrojo obtenido de la reacción 2. Las señales que se encuentran entre los 3070 y 3300 corresponde a la vibración de N-H, en la señal de 2930 se encuentra la vibración de  $\text{-NH}_2$ , la señal que aparece por los 2800 identifica los  $\text{CH}_2$ , para la banda de 1630 corresponde el grupo carbonilo  $\text{C=O}$  y la banda de 1200 determina el grupo amida  $\text{C-N}$  (12). Las frecuencias que son mostradas corresponden a las frecuencias que son reportadas en el espectro de infrarrojo teórico, esto indica que el producto de la depolimerización es la caprolactama (ver espectro de la caprolactama en el anexo B), ya que las frecuencias que se mencionaron son muy similares, aunque se encuentran un poco recorridas las frecuencias, esto se debe a que el producto no esta puro, por lo cual, fue necesario buscar una técnica de purificación. El espectro muestra las frecuencias obtenidas en el equipo de espectroscopía de infrarrojo.

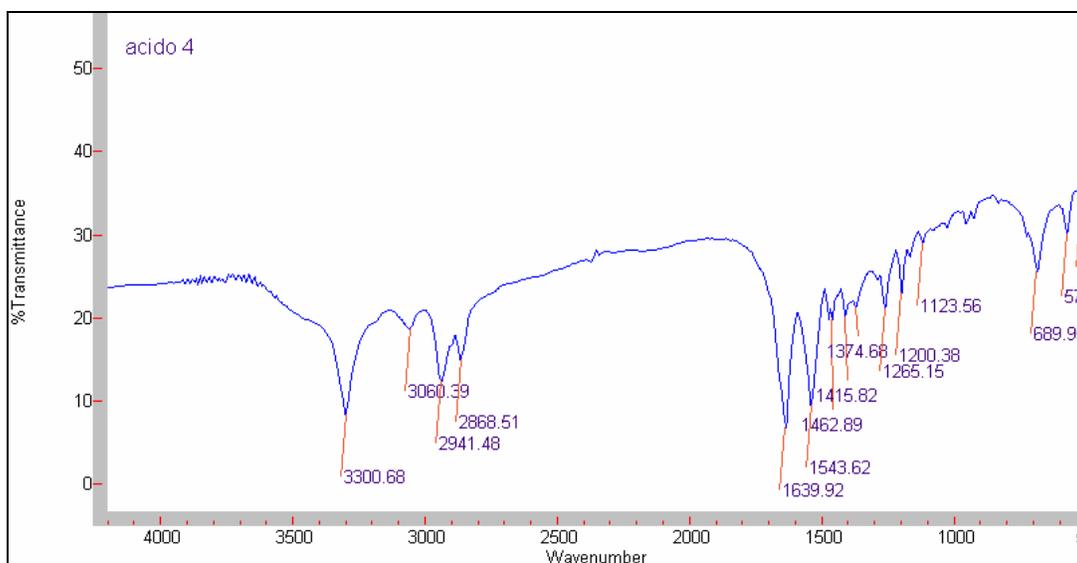


Figura 3.1. Espectro de infrarrojo de la reacción 2.

Después de haber hecho la prueba de identificación con la espectroscopia de infrarrojo, fue determinado el cromatograma del producto de la reacción, solo que ahora se presentan los cromatogramas de las reacciones, 10, 11, 12 y 13, ya que en estos se muestra, la manera en la que fue cambiando la concentración de caprolactama en la mezcla de oligómeros. Se aprecia en el cromatograma de la figura 3.13, que la caprolactama aparece aproximadamente a los 3.6 minutos, y que la mezcla de oligómeros, aparece a los 9.8 minutos. Se puede verificar con el cromatograma que se presenta en la figura 3.13, que las condiciones de operación de la reacción 13 son las óptimas, ya que con las condiciones de operación que se han mencionado arriba, se obtuvo este cromatograma, que muestra que la mayor concentración es la de la caprolactama, y esto se debe más que nada a la cantidad de catalizador empleada. Mientras que en las anteriores reacciones se obtenían cantidades pequeñas de caprolactama, disminuyendo la cantidad de catalizador de 2% a 0.2%, se obtuvo mayor cantidad de caprolactama, esto se puede deber a que el catalizador en mayores cantidades tiende a favorecer otras reacciones, como se puede observar en los otros cromatogramas de las figuras 3.10 a 3.12, los oligómeros o algunos otros compuestos desconocidos. Los cromatogramas muestran que utilizando acetato de zinc como catalizador, hay formación de caprolactama, ya que con los el ácido fosfórico y el ácido

clorhídrico hay formación de otros compuestos, esto se debe a la reacción de los ácidos con el monómero y los oligómeros.

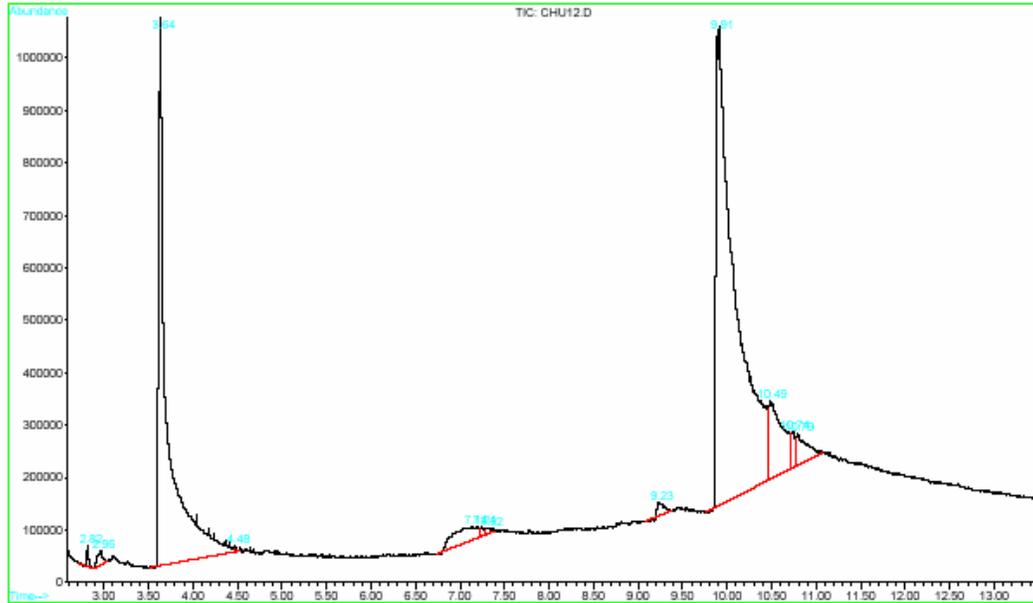


Figura 3.2. Cromatograma de la reacción 10.

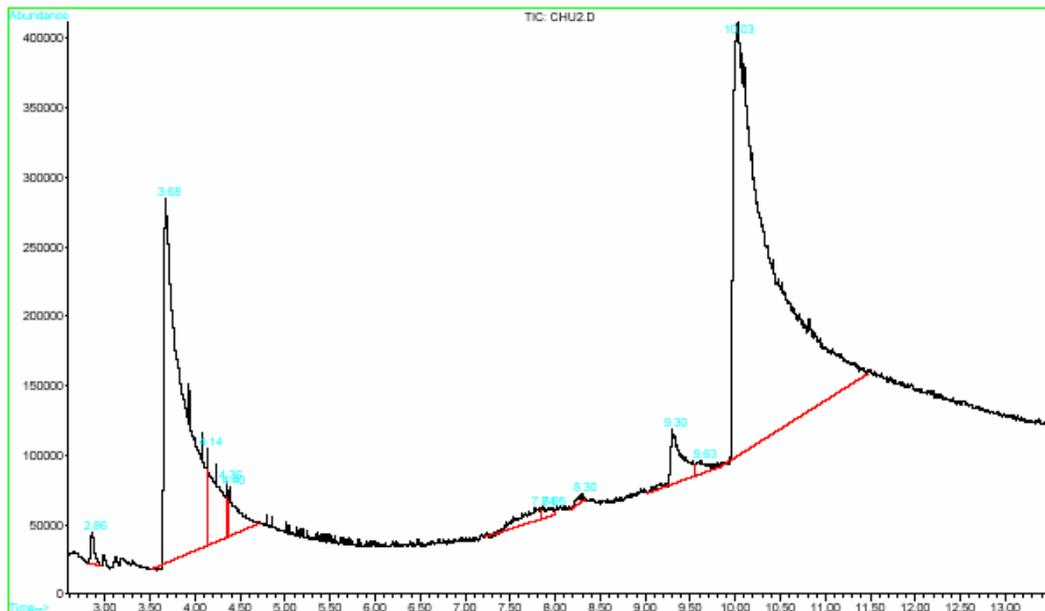


Figura 3.3. Cromatograma de la reacción 11.

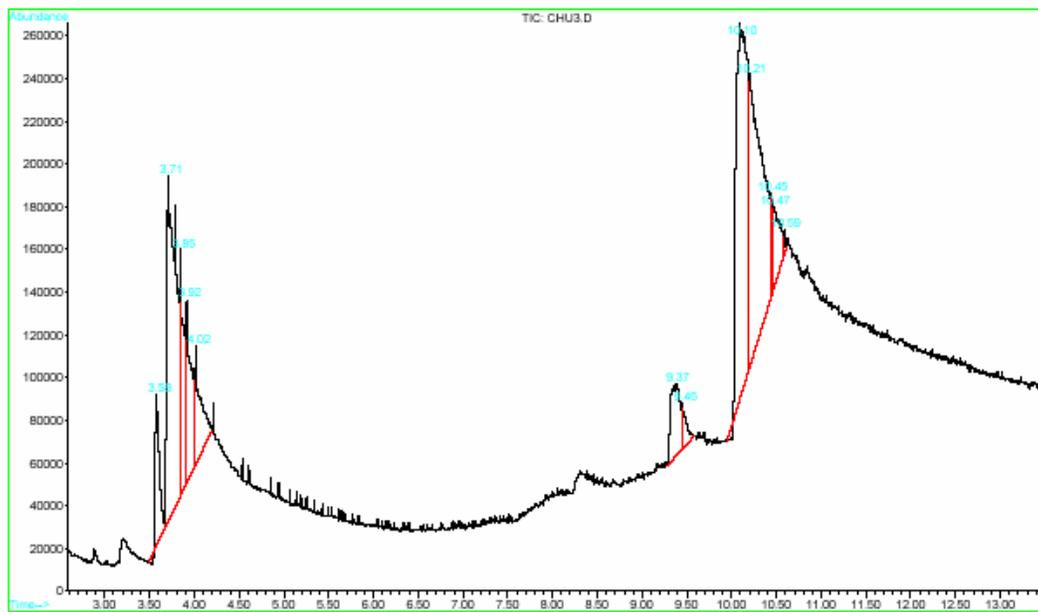


Figura 3.4. Cromatograma de la reacción 12.

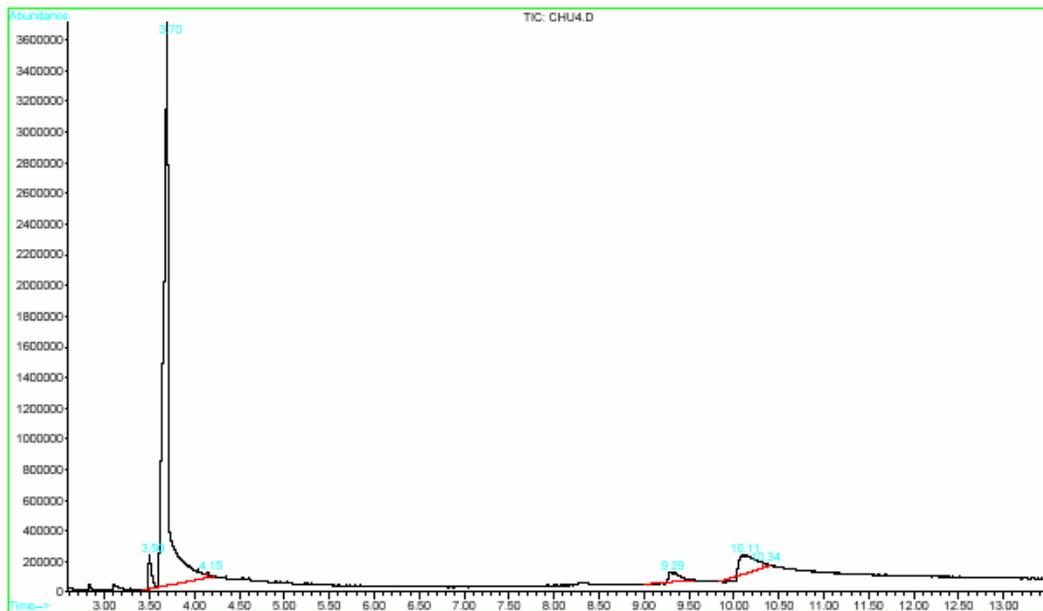


Figura 3.5. Cromatograma de la reacción 13.

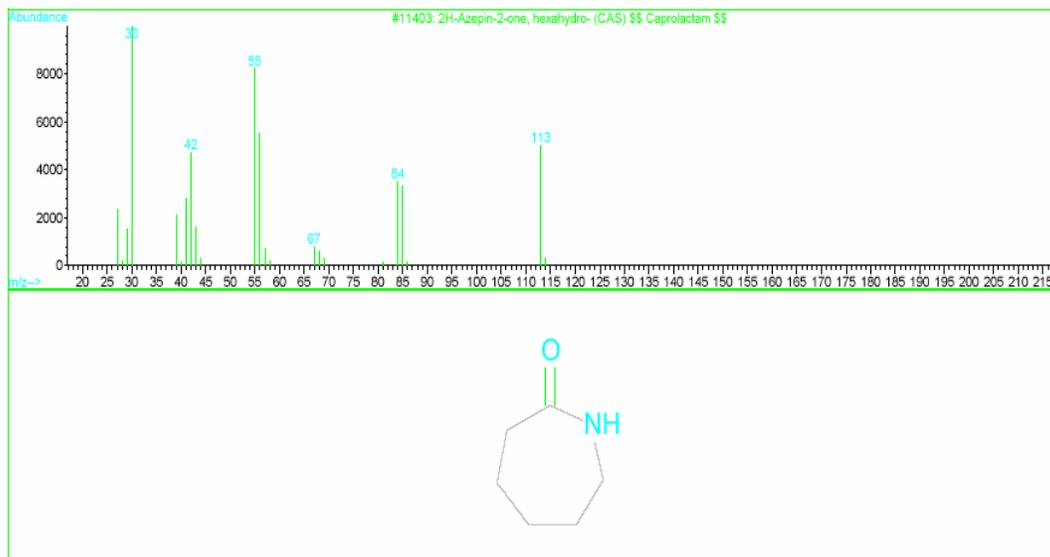


Figura 3.6. Espectro de masa de la caprolactama.

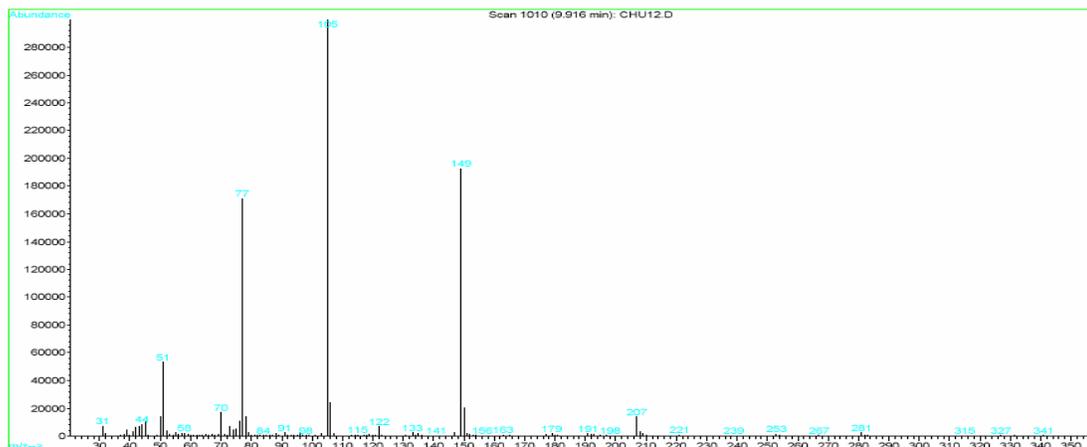


Figura 3.7. Espectro de masas de algún compuesto desconocido, que más o menos corresponde a trímeros, por el peso molecular.

Con los resultados que se muestran tanto en los espectros como en los cromatogramas, queda descartada la hipótesis planteada, ya que se esperaba obtener el ácido 6-aminocapróico, cuando todos los resultados obtenidos muestran que fue la caprolactama la que se obtuvo, esto puede deberse a que en la reacción de polimerización existe un equilibrio entre la cadena polimérica y los anillos de la caprolactama, ya que el grupo carbonilo que se encuentra en



el extremo de la cadena lineal, tiene cierta afinidad hacia las amidas que conforman a la cadena, lo cual, provoca la formación de los anillos, y por otro lado también los oligómeros cíclicos son formados durante el proceso de depolimerización y no durante el proceso de polimerización.

Por otro lado, con los resultados obtenidos de la titulación se puede corroborar la existencia de una mezcla de oligómeros ya que la cantidad de mililitros de hidróxido de sodio que debió consumir están muy alejados de los esperados, ya que el número de ácido es de un intervalo de 75 - 77, mientras que el teórico es de 426. También se hicieron cálculos suponiendo que se tratara de trímeros con lo cual se obtiene un número de ácido de 142, y un último cálculo suponiendo pentámeros que dan un número de ácido de 85. De este modo se puede observar que cuando se trata de oligómeros se ocupa menor cantidad de la solución de NaOH, esto se debe a que mientras más unidades repetitivas se tengan unidas entre si, la cantidad de ácidos que se tienen disponibles para reaccionar disminuye, esto por que los ácidos se encuentran enlazados con las aminas y estos forman las amidas, por dicha razón ya no reacciona con la solución de hidróxido de sodio, ya que mientras más moléculas se tengan unidas, la cadena es más grande, y se tiene una menor cantidad de ácidos disponibles.

Por último, todos los puntos de fusión que fueron determinados oscilaron entre 130 y 180 °C, de este modo se puede ver que el producto se encuentra muy impuro, ya que el punto de fusión de la caprolactama es de 70 °C.



## Capítulo 4. CONCLUSIONES

Se comprobó que el nylon 6 si puede ser reciclado químicamente por medio de la hidrólisis.

Fue establecida una técnica para la depolimerización del nylon 6.

La hipótesis que fue planteada se rechaza, ya que el producto obtenido fue la caprolactama y no el ácido 6-aminocapróico.

Se encontró que la temperatura óptima de reacción fue de 300° C.

El tiempo óptimo para la reacción fue de 4 horas.

De los tres catalizadores utilizados se encontró que el mejor fue el acetato de zinc, esto se debe a que, tanto el ácido clorhídrico como el ácido fosfórico pueden reaccionar con el monómero, formando otros compuestos, también, fue el mejor por que se ocupó menos que el ácido fosfórico, y con el acetato de zinc se obtuvieron mayores conversiones (80%) que con el ácido clorhídrico y que con el ácido fosfórico.

A 300 °C, 4 horas y 0.2% de acetato de zinc, la producción de caprolactama fue la más alta que la obtenida en todas las reacciones, por lo cual se puede decir que fueron las condiciones óptimas para la reacción.

La reacción llevada a cabo con recortes de un tenis de desecho mostró que el nylon que se encuentra presente en los componentes que conforman al tenis, puede ser reciclado por medio de esta técnica, ya que, el producto de la reacción fue la caprolactama.

El monómero no pudo ser purificado por las técnicas empleadas, ya que las pruebas de cromatografía y espectroscopia de masas mostraron que los oligómeros no fueron separados de la caprolactama, ya que tanto la caprolactama como los oligómeros son solubles en los mismos disolventes, por lo que no se pudo emplear una técnica de separación como la cristalización.



---

---

## RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO

Para la purificación de la caprolactama se recomienda buscar una técnica más adecuada para su purificación, como la destilación, así como para la separación de la caprolactama de los oligómeros.

También un tema de importancia para estudios posteriores, es el de un estudio económico, el cual debe ser hecho para ver la factibilidad del proceso aquí propuesto. Habría que verificar las condiciones a las que se trabajó, ya que las condiciones a las que se operó, aparentemente consumen un alto grado de energía, considerando que se está trabajando con desechos sólidos, y por lo tanto, se pretende que el proceso sea barato.

Otro tema importante sería verificar la posibilidad de utilizar el producto que sale del reactor de hidrólisis como materia prima de otro compuesto, como por ejemplo para hacer polioles para poliuretanos.



---

---

## LISTA DE REFERENCIAS

1. Berry, Rober. "Recycling Waste". John's Hill, (1976), pp 7.1 – 7.10.
2. <http://www.fortunecity.es/expertos/profesor/171/residuos.html>
3. Vega López, Eduardo. "NORMA AMBIENTAL PARA EL DISTRITO FEDERAL NADF-007-RNAT-2004, QUE ESTABLECE LA CLASIFICACIÓN Y ESPECIFICACIONES DE MANEJO PARA RESIDUOS DE LA CONSTRUCCIÓN EN EL DISTRITO FEDERAL". Secretaría del medio ambiente. Gaceta oficial del Distrito Federal, 2006, pp. 17.
4. De Tilly, Soizick. "Addressing the Economics of Waste. WASTE GENERATION AND RELATED POLICIES: BROAD TRENDS OVER THE LAST TEN YEARS". OECD. 2004, pp. 25 – 28.
5. [www.monografias.com/trabajos16/reciclaje-residuos/reciclaje-residuos.shtml](http://www.monografias.com/trabajos16/reciclaje-residuos/reciclaje-residuos.shtml).
6. Mustafa, Nabil. "Plastics Waste Management: Disposal, Recycling and Reuse". Marcel Dekker, Inc, New York, (1993), pp. 1 – 3 y 141 – 182.
7. Cristán Frías, Arturo; Ize Lema, Irina; Gavilán García, Arturo. "SITUACIÓN DE LOS ENVASES PLÁSTICOS EN MÉXICO". Instituto Nacional de Ecología. 2005.
8. Arandes, José M.; Bilbao, Javier.; López Valerio, Danilo. "Reciclado de residuos plásticos". Revista Iberoamericana de Polímeros. No.51. 2004, pp. 28 – 45.
9. [www.eumed.net/libros/2006a/aago/1d.htm](http://www.eumed.net/libros/2006a/aago/1d.htm)
10. Molgaard, C. "Resources Conserve Recycling". (1995), No.15. pp 51.



11. Instituto Nacional de Ecología. Dirección General de Investigación en Política y Economía Ambiental. "Precios de los Materiales Recuperados a través de la Pepena". México, D.F. SEMARNAT. Tesis Consultores, S. C. 2002, pp. 5.
12. Stevens, P Malcom. "Polymer Chemistry". Oxford University Press, (1990), A pp. 7 – 12; B pp. ; C pp. 12 – 14; D pp. 14 – 15; E pp. 16; F pp. 17 – 18; G pp. 424.
13. López Castillo, Néstor Noé. "Reciclaje terciario de POLI-(TEREFTALATO DE ETILENO). Técnicas químicas de depolimerización". México, D.F. Tesis de Maestría, UNAM, (1995), A pp. 23; B 26 – 29; C pp. 29 – 34; D pp. 34 – 43; E pp. 44 – 45; F pp. 74 – 75.
14. Shaul, M Aharoni. "n – Nylons. Their Synthesis, Structure and Properties". John Wiley and Sons, (1997), pp. 176 – 196.
15. Kricheldorf, Hans R. "Macromolecular. 21. Role of Ring-Ring Equilibria in Thermodynamically Controlled Polycondensations". Macromolecules. No.36. 2003. pp. 2302 – 2308.
16. Groggins, P. H. "Unit processes in organic synthesis". Vol. 5, ed. McGRAW-HILL, Johannesburg London, (1979), pp. 959 – 960.
17. Kricheldorf, Hans R. "Cyclic Polyamide-6 by Thermal Polycondensation of  $\epsilon$ -Caprolactam and  $\epsilon$ -Aminocaproic Acid". No.36. 2003. pp. 8648 – 8651.
18. Nelson. "Nylon Plastics Technology". Newnes – Butterworths, London, (1976), pp. 2 – 9.



19. Shukla, S. R.; Harad, Ajay M.; Mahato, D. "Depolymerization of Nylon 6 Waste Fibers". *Journal of Applied Polymer Science*. No.100. 2005. pp. 186 – 190.
20. Klun, Ursa; Krzan Andrej. "Degradation of polyamide-6 by Using Metal Salts as Catalyst". *Polymer for Advanced Technologies*. No.13. 2002. pp. 817 – 822.
21. J. Chambion. "In Man-Made Fibers". Vol. 2, ed. H. F. Marks, S. M. Atlas and E. Carnie; Wiley-Interscience, New York, (1968), pp. 435-466.
22. U. S. Patent. 4605762 Augh., 1986 Mandoki
23. U. S. Patent. 5495015 Feb., 1996 Bassler, Kopietz.
24. U. S. Patent. 5169870 Dec., 1992 Corbin, Davis, Dellinger.
25. U. S. Patent. 5457197 Oct. 1995 Sifniades, Levy, Alan.
26. Mengerink, Y., Peters, R., Kerkhoff, M., Hellenbrand, J., Omloo, H., Andrien, J., Vestjens, M., van der Wal, Sj. "Analysis of linear and cyclic oligómers in polyamide-6 without sample preparation by liquid chromatography using the sandwich injection method. I. Injection procedure and column stability". *Journal of Chromatography A*. No. 876. 2000. pp. 37 – 50.
27. Mengerink, Y., Peters, R., Kerkhoff, M., Hellenbrand, J., Omloo, H., Andrien, J., Vestjens, M., van der Wal, Sj. "Analysis of linear and cyclic oligómers in polyamide-6 without sample preparation by liquid chromatography using the sandwich injection method. II. Methods of detection and quantification and overall long-term performance". *Journal of Chromatography A*. No. 878. 2000. 45 – 55.



28. Mengerink, Y., Peters, R., van der Wal, Sj., Classens, H.A., Cramers, C.A. "Analysis of linear and cyclic oligomers in polyamide-6 without sample preparation by liquid chromatography using the sandwich injection method. III. Separation mechanism and gradient optimization". Journal of Chromatography A. No. 949. 2002. pp. 307 – 326.

29. Jenke, Dennis; Poss, Mitchell; Sadain, Salma; Story, James; Smith, Walter; Reiber, Duane. "Identification of Caprolactam Oligomers and Related Compounds in Aqueous Extracts of Nylon-6.". Journal of Applied Polymer Science. No.95. 2004. 1262 – 1274.



---

---

## ANEXO A

En este anexo se presentan las tablas de recopilación de datos de las reacciones de depolimerización del nylon 6, en donde las primeras cuatro tablas son de las reacciones hechas a 300 °C, 2, 3, y 4 horas y utilizando 2% 0.2% de catalizador, y por último se muestra la tabla de recopilación de datos de la reacción hecha con el tenis de desecho.

Las tablas presentan la siguiente información: la primera columna presenta el aumento de la temperatura en grados centígrados hasta alcanzar la temperatura deseada, la segunda columna presenta el aumento de la presión en psi, la tercera columna presenta el intervalo de tiempo en el que fueron hechas las mediciones de la temperatura y la presión y la cuarta columna presenta la hora a la que se iniciaron las mediciones hasta que fue alcanzada la temperatura deseada. También se muestra la carga que fue alimentada al reactor, de nylon, de agua y de catalizador, así como de las conversiones y rendimientos alcanzados en las reacciones.

En las siguientes hojas se muestran las tablas de recopilación de datos de las reacciones 11, 12, 13, 16 y 17. La reacción 17 es la reacción que se realizó con el tenis de desecho.



Reacción 11. Fue utilizado el 2% en peso con respecto a la carga de nylon, de acetato de zinc como catalizador.

Carga de nylon = 67.506 g.

Carga de agua = 158 mL.

Catalizador = 1.35 g.

Tiempo de reacción = 2 horas.

Temperatura de reacción = 300 °C.

Hora de inicio = 13:30

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Hora
0	19	0	13:30
10	129	40	13:40
25	194	200	13:55
35	269	770	14:10
45	281	920	14:25
55	293	1060	14:40
65	299	1140	14:55
75	300	1180	15:10



Reacción 12. Fue utilizado el 2% en peso con respecto a la carga de nylon, de acetato de zinc como catalizador.

Carga de nylon = 67.504 g.

Carga de agua = 158 mL.

Catalizador = 1.35 g.

Tiempo de reacción = 3 horas.

Temperatura de reacción = 300 °C.

Hora de inicio = 11:30

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Hora
0	20	0	11:30
10	91	30	11:40
20	163	100	11:50
30	216	220	12:00
40	265	720	12:10
50	285	970	12:20
60	294	1060	12:30
70	297	1110	12:40
80	300	1150	12:50



Reacción 13. Fue utilizado el 2% en peso con respecto a la carga de nylon, de acetato de zinc como catalizador.

Carga de nylon = 67.504 g.

Carga de agua = 158 mL.

Catalizador = 1.35 g.

Tiempo de reacción = 4 horas.

Temperatura de reacción = 300 °C.

Hora de inicio = 11:50

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Hora
0	21	0	11:50
10	115	40	12:00
20	165	105	12:10
30	210	300	12:20
40	271	800	12:30
50	284	960	12:40
60	290	1020	12:50
70	293	1090	13:00
80	295	1110	13:10
90	297	1130	13:20
100	298	1140	13:30
110	300	1160	13:40



Reacción 14. Fue utilizado el 0.2% en peso con respecto a la carga de nylon, de acetato de zinc como catalizador.

Carga de nylon = 67.504 g.

Carga de agua = 158 mL.

Catalizador = 0.135 g.

Tiempo de reacción = 4 horas.

Temperatura de reacción = 300 °C.

Hora de inicio = 11:45

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Hora
0	20	0	11:45
10	130	50	11:55
20	186	180	12:05
30	225	400	12:15
40	278	800	12:25
50	288	1000	12:35
60	294	1080	12:45
70	297	1100	12:55
80	297	1120	13:05
90	298	1160	13:15
100	298	1160	13:25
110	300	1180	13:35



Reacción 15. Reacción hecha con un tenis de desecho, utilizando el 0.2% de catalizador.

Carga de nylon = 67.504 g.

Carga de agua = 158 mL.

Catalizador = 0.135 g.

Tiempo de reacción = 4 horas.

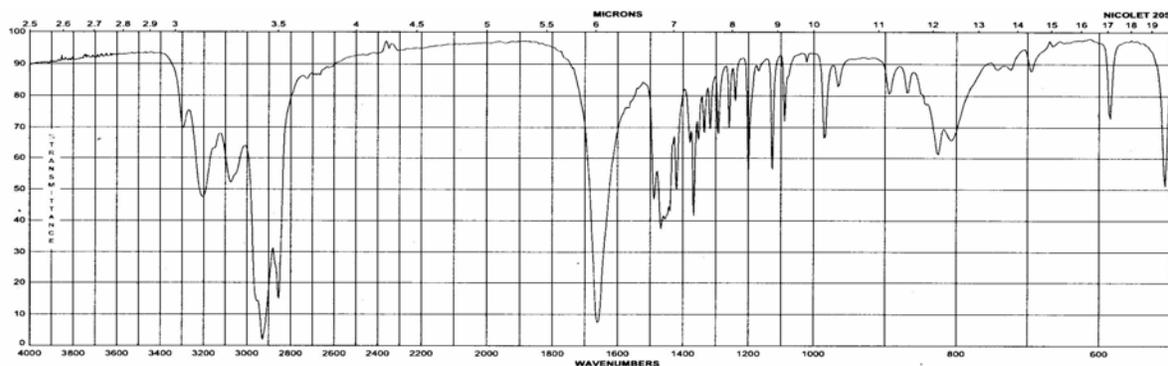
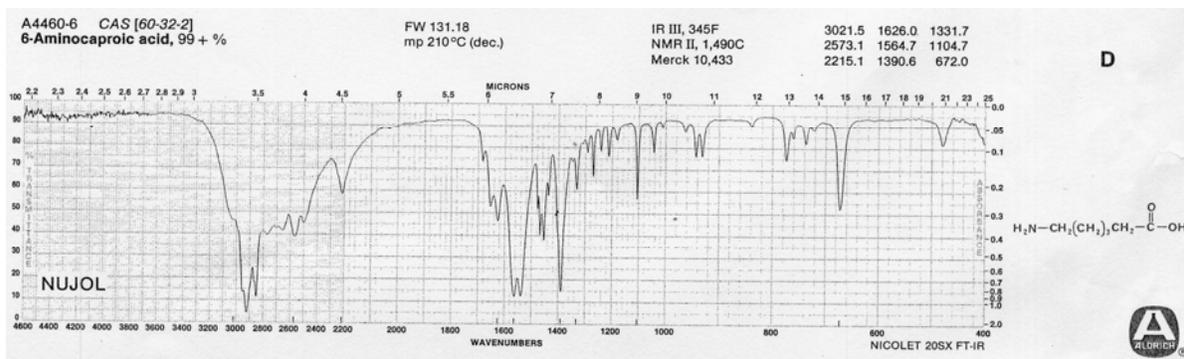
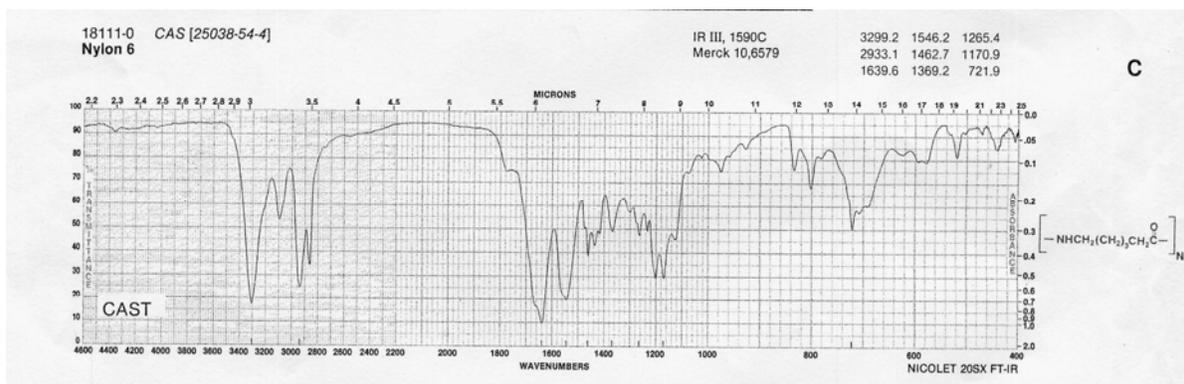
Temperatura de reacción = 300 °C.

Hora de inicio = 13:25

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Hora
0	21	0	13:25
10	126	60	13:35
20	189	200	13:45
30	259	660	13:55
40	292	1020	14:05
50	300	1160	14:15

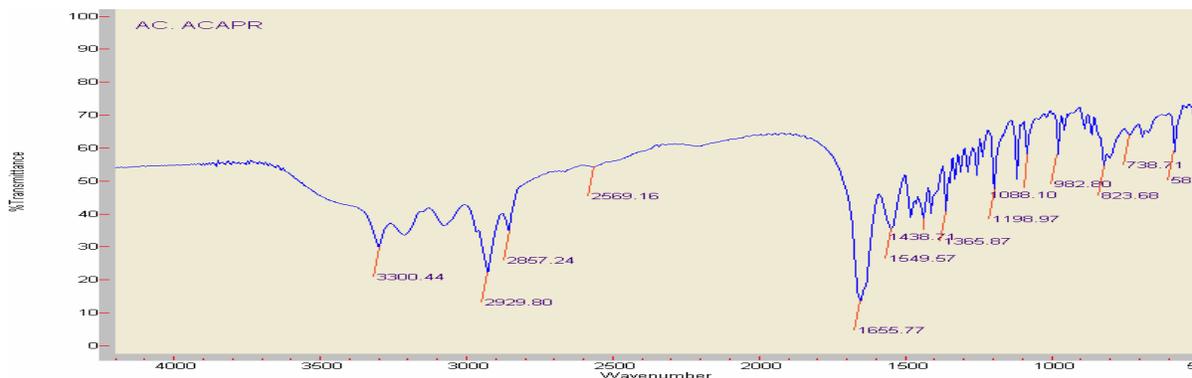
## ANEXO B

En este anexo se muestran los espectros de infrarrojo teóricos del nylon 6, el ácido 6-aminocaprílico y de la caprolactama, así como los espectros obtenidos de las reacciones hechas en el laboratorio. También, se muestran los cromatogramas de dichas reacciones y el espectro de masas de la caprolactama, el cual es del producto final obtenido.

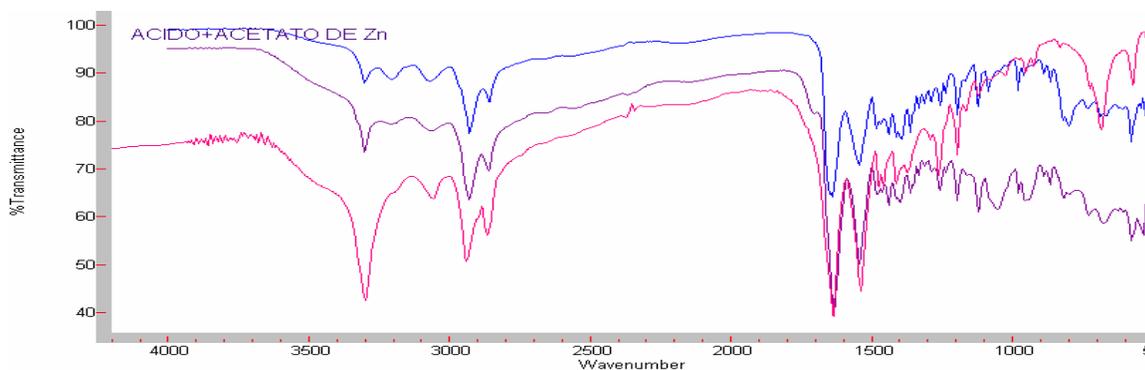


Espectros de infrarrojo obtenidos de The Sigma-Aldrich.

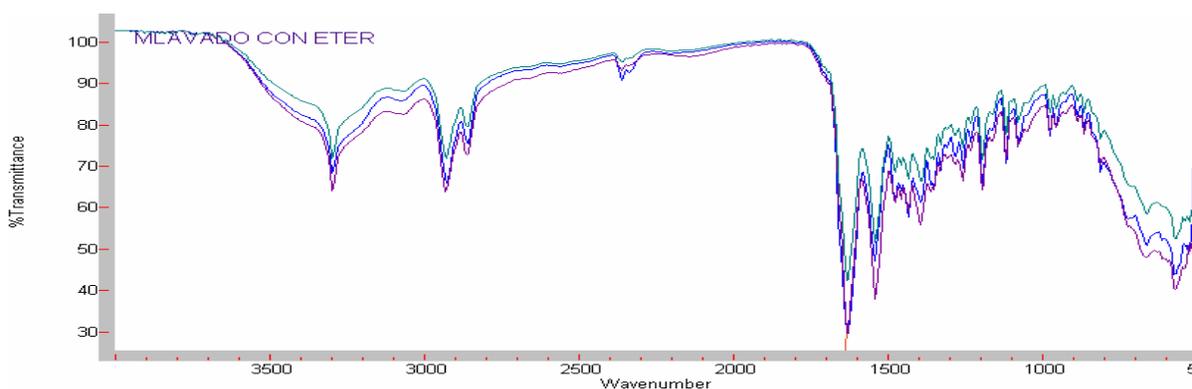
A continuación se muestra uno de los espectros de infrarrojo que fue obtenido de las reacciones de depolimerización del nylon 6.



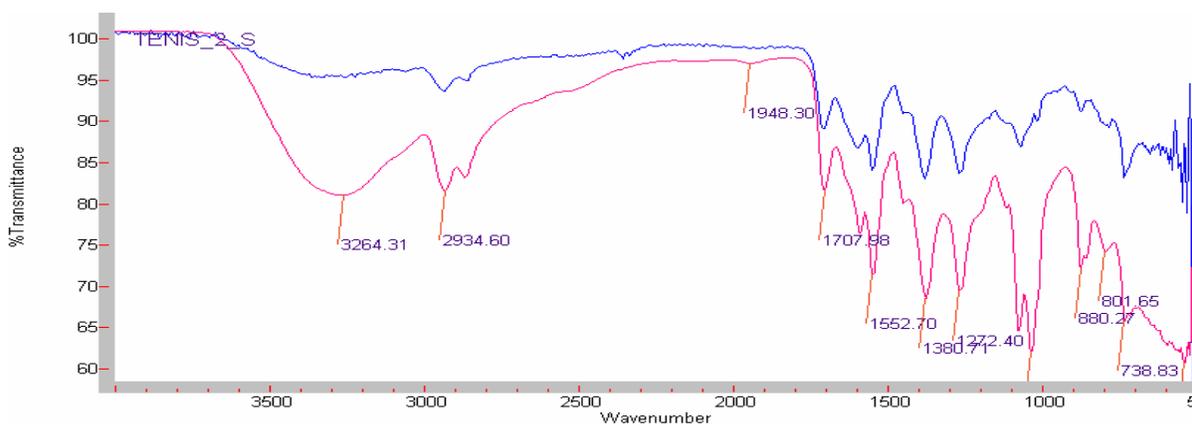
Los espectros de infrarrojo que muestran a continuación son de las reacciones hechas con ácido clorhídrico y ácido fosfórico, respectivamente.



Los siguientes espectros corresponden a los obtenidos después de haber sido lavados los productos con etanol, cloroformo y éter, respectivamente.



Los espectros de infrarrojo de la última reacción, utilizando unos tenis de desecho son mostrados a continuación, donde se presentan los espectros del producto depolimerizado seco y húmedo, respectivamente.



utilizando el 0.2% de catalizador, manteniendo temperatura y tiempo constantes.