



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**OBTENCIÓN DE LAS CONDICIONES PARA LA
DEPOLIMERIZACIÓN DE NYLON 6, PURIFICACIÓN
Y CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

I N G E N I E R A Q U Í M I C A

P R E S E N T A:

P A M E L A B A R R I O S L Ó P E Z

MÉXICO, D. F.

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente Prof. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

Vocal Prof. RODOLFO TORRES BARRERA

Secretario Prof. MODESTO JAVIER CRUZ GOMEZ

1er. Suplente Prof. EDUARDO VIVALDO LIMA

2o. Suplente Prof. JOSE AGUSTIN GARCIA REYNOSO

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química, Conjunto E, Laboratorio 212, Ciudad Universitaria.

Dr. M. JAVIER CRUZ GOMEZ
Asesor

Dr. NESTOR N. LOPEZ CASTILLO
Supervisor Técnico

PAMELA BARRIOS LOPEZ
Sustentante

“El día que el hombre se diese cuenta de sus profundas equivocaciones, habría terminado el progreso de la ciencia.”

María Curie

Esta tesis está dedicada a mi mamá como símbolo de mi enorme gratitud, porque siempre me has apoyado maravillosamente para alcanzar mis sueños. Cada uno de los pasos que has dado para sacarme adelante han dejado en mí hermosas huellas. Tenerte como mi mamá ha sido mi mayor bendición en la vida.

*A Victor por todas y cada una de las cosas alegres que he vivido a tu lado.
Por ser mi mejor amigo y mi más grande amor.*

*A la Sra. Julia por toda esa candidez, generosidad y cariño que me ha brindado al
abrirme las puertas de su hogar.*

*A Brianda porque todo lo que aprendí de ti lo guardo como un tesoro.
Conmigo llevo una parte de ti.*

A Dulce. Me complace compartir parte de mi vida contigo.

A Leo por ser mi más preciado regalo de alegría.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a todos los mexicanos que pagan sus impuestos, quienes hacen posible que la Universidad Nacional Autónoma de México brinde una educación de excelencia.

Al Dr. Juan Ramón de la Fuente, a la Dra. Rosaura Ruiz y a la Mtra. Patricia Murillo por la creación del Programa de Fortalecimiento Académico para las Mujeres Universitarias, que me otorgó una beca para proseguir con mis estudios de licenciatura.

Al Dr. M. Javier Cruz Gómez y al Dr. Néstor N. López Castillo por su impetuoso e incansable asesoramiento y por sus sugerencias útiles durante la realización de ésta tesis.

Al Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado y al Prof. Rodolfo Torres Barrera por sus valiosas críticas a éste trabajo.

**POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU
¡MÉXICO, PUMAS, UNIVERSIDAD!**

**ÍNDICE GENERAL.**

	Pág.
ÍNDICE GENERAL.	i
ÍNDICE DE FIGURAS.	v
ÍNDICE DE TABLAS.	viii
LISTA DE ABREVIATURAS.	x
1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1. Objetivo.	2
1.2. Hipótesis.	2
2. ANTECEDENTES.	4
2.1. Reciclaje de polímeros.	4
2.1.1. El problema del reciclaje de polímeros.	4
2.1.2. Definición del reciclaje de polímeros y clasificación.	6
2.1.2.1. Reciclaje mecánico de polímeros.	7
2.1.2.2. Reciclaje químico de polímeros.	7
2.1.2.3. Incineración de polímeros.	9
2.1.3. Retos tecnológicos en el reciclaje de polímeros.	10
2.1.3.1. Compatibilidad.	11
2.1.3.2. Contaminación de los materiales.	11
2.1.3.3. Degradación.	12
2.1.3.4. Presencia de agentes de entrecruzamiento.	12
2.1.3.5. Bajo valor comercial.	13
2.1.3.6. Regulaciones gubernamentales.	13
2.1.4. Progresos en la tecnología de reciclaje de polímeros.	14



2.2. Nylon 6 o poliamida 6 (PA 6).	15
2.2.1. Tipo de polímero.	15
2.2.1.1. Clasificación de acuerdo al mecanismo de polimerización.	16
2.2.1.2. Clasificación de acuerdo al comportamiento térmico.	17
2.2.2. Monómeros del nylon 6.	17
2.2.2.1. ϵ-caprolactama.	17
2.2.2.2. Ácido 6-aminohexanóico.	20
2.2.3. Mecanismo de polimerización de nylon 6.	21
2.2.3.1. Polimerización hidrolítica de nylon 6.	22
2.2.4. Procesos industriales de polimerización de nylon 6.	24
2.2.5. Principales aplicaciones.	26
2.3. Procesos de depolimerización de nylon 6.	28
2.4. Procesos de purificación de ϵ-caprolactama obtenida a partir de la depolimerización de nylon 6.	33
2.5. Procesos de remoción de color de fibras textiles de nylon 6.	36
2.5.1. Tintes y pigmentos.	38
2.5.2. Clasificación de los colorantes.	39
2.5.3. Tintes para fibras sintéticas.	40
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	43
3.1. Experimentos exploratorios.	43
3.1.1. Material.	43
3.1.2. Obtención del monómero.	44
3.1.3. Purificación del monómero.	44
3.1.3.1. Cristalización.	45
3.1.3.2. Sublimación-Deposición.	46
3.1.4. Métodos de caracterización de los productos de reacción.	46



3.1.4.1.	Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (IR).	47
3.1.4.2.	Caracterización por cromatografía de gases (GC).	49
3.2.	Determinación de las condiciones óptimas de reacción.	49
3.2.1.	Temperatura óptima de reacción (Tr).	50
3.2.2.	Tiempo óptimo de reacción (tr).	51
3.3.	Depolimerización de desechos de nylon 6.	51
3.3.1.	Material.	52
3.3.2.	Decoloración de desechos de nylon 6.	53
3.3.3.	Obtención del monómero.	53
3.3.4.	Purificación del monómero.	54
3.3.5.	Caracterización del monómero.	54
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	55
4.1.	Experimentos exploratorios.	55
4.1.1.	Conversión.	56
4.1.2.	Rendimiento.	57
4.1.3.	Selectividad.	59
4.1.4.	Caracterización de los productos de reacción.	60
4.1.4.1.	Caracterización de la fase sólida por espectroscopia de infrarrojo (IR).	60
4.1.4.2.	Caracterización del sólido ceroso por espectroscopia de infrarrojo (IR).	62
4.1.4.3.	Caracterización del líquido viscoso por cromatografía de gases (GC).	63
4.1.4.4.	Caracterización de los cristales por espectroscopia de infrarrojo (IR).	64
4.1.4.5.	Caracterización de los cristales por cromatografía de gases (GC).	66
4.2.	Determinación de las condiciones óptimas de reacción.	68



4.2.1. Determinación de la temperatura óptima de reacción (Tr).	68
4.2.2. Determinación del tiempo óptimo de reacción (tr).	70
4.2.3. Reacción de depolimerización de nylon 6 a condiciones óptimas.	73
4.2.3.1. Conversión y parámetros de distribución de los productos de reacción a condiciones óptimas.	74
4.2.3.2. Caracterización de la ϵ -caprolactama obtenida a condiciones óptimas de reacción.	75
4.3. Depolimerización de desechos de nylon 6 (medias).	76
4.3.1. Decoloración de desechos de nylon 6 (medias).	76
4.3.2. Conversión y rendimientos de los productos de reacción obtenidos de la depolimerización de desechos de nylon 6 (medias).	77
4.3.3. Caracterización de la ϵ -caprolactama obtenida a partir de desechos de nylon 6 (medias).	78
5. CONCLUSIONES.	80
ANEXO 1.	82
ANEXO 2.	84
BIBLIOGRAFÍA.	85

**ÍNDICE DE FIGURAS.**

	Pág.
Fig. 1. Estructura del nylon 6.	15
Fig. 2. Estructura de la ϵ-caprolactama.	18
Fig. 3. Reacción de oxidación de tolueno a ácido benzóico.	18
Fig. 4. Reacción de hidrogenación de ácido benzóico.	19
Fig. 5. Reacción de síntesis de ϵ-caprolactama.	19
Fig. 6. Reacción de hidrogenación de fenol.	19
Fig. 7. Arreglo Beckmann.	20
Fig. 8. Estructura del ácido 6-aminocapróico.	20
Fig. 9. Reacción de hidrólisis de ϵ-caprolactama.	20
Fig. 10. Mecanismo de apertura del anillo.	23
Fig. 11. Mecanismo de policondensación.	23
Fig. 12. Mecanismo de la reacción intramolecular.	24
Fig. 13. Proceso de producción de nylon 6.	25
Fig. 14. Reacción de polimerización de ϵ-caprolactama.	26
Fig. 15. Mecanismo de depolimerización vía hidrolítica catalizada por un ácido.	30
Fig. 16. Mecanismo de depolimerización vía hidrolítica catalizada por una base.	31
Fig. 17. Similitud estructural entre fibras de poliamida y de proteínas.	41
Fig. 18. Estructuras químicas de diferentes colorantes.	42
Fig. 19. Espectro de IR teórico de ϵ-caprolactama.	48
Fig. 20. Reacción de depolimerización de nylon 6.	56
Fig. 21. Espectro de IR del nylon 6 sin depolimerizar.	61
Fig. 22. Espectro de IR teórico de nylon 6.	61



Fig. 23.	(a) Nylon 6 limpio en forma de pellets. (b) Polvo fino obtenido después de la reacción de depolimerización.	62
Fig. 24.	Sólido ceroso.	62
Fig. 25.	Oligómeros.	63
Fig. 26.	Cromatograma de oligómeros obtenidos experimentalmente.	63
Fig. 27.	Espectro de masas de oligómeros obtenidos experimentalmente.	64
Fig. 28.	Cristales de ϵ -caprolactama obtenidos experimentalmente.	65
Fig. 29.	Espectro de IR de ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente (Reacción 10%-90%).	65
Fig. 30.	Espectro de IR de ϵ -caprolactama pura (grado reactivo analítico).	65
Fig. 31.	Espectro de IR de ϵ -caprolactama pura (grado reactivo analítico) y diferentes muestras de ϵ -caprolactama obtenidas experimentalmente.	66
Fig. 32.	Cromatograma de ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente.	67
Fig. 33.	Espectro de masas de ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente.	67
Fig. 34.	Determinación de la temperatura óptima de reacción.	69
Fig. 35.	Determinación de la temperatura óptima de reacción en términos de conversión.	70
Fig. 36.	Determinación del tiempo óptimo de reacción.	71
Fig. 37.	Determinación del tiempo óptimo en términos de conversión.	72
Fig. 38.	Cromatograma de ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente a condiciones óptimas de reacción.	75
Fig. 39.	Espectro de masas de ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente a condiciones óptimas de reacción.	75
Fig. 40.	Fibras textiles de nylon 6 (medias).	76
Fig. 41.	Cromatograma de ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente a partir de desechos de nylon 6 (medias).	79
Fig. 42.	Espectro de masas ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente a partir de desechos de nylon 6 (medias).	79
Fig. 43.	Esquema de reacción de la depolimerización hidrolítica de nylon 6.	81



Fig. 44.	Diagrama de fases pTX para el sistema binario ϵ-caprolactama (c)-agua (w).	83
-----------------	---	-----------

**ÍNDICE DE TABLAS.**

		Pág.
Tabla 1	Equilibrio polímero-lactama en polimerización a 280 °C	21
Tabla 2	Porcentaje en peso de los reactivos para las reacciones de obtención del monómero	44
Tabla 3	Frecuencia de grupos funcionales presentes en la molécula de ϵ-caprolactama	48
Tabla 4	Reacciones para la determinación de la temperatura óptima de reacción	51
Tabla 5	Reacciones para la determinación del tiempo óptimo de reacción	51
Tabla 6	Cantidades de los reactivos en el proceso de decoloración	53
Tabla 7	Cantidades empleadas, recuperadas y presión de reacción para las reacciones a 300 °C	55
Tabla 8	Conversiones obtenidas de los experimentos exploratorios	57
Tabla 9	Rendimientos obtenidos de los experimentos exploratorios	58
Tabla 9.1	Comparación entre la conversión del reactivo limitante y rendimientos obtenidos de los experimentos exploratorios	59
Tabla 10	Selectividades obtenidas de los experimentos exploratorios	60
Tabla 11	Determinación de la temperatura óptima de reacción	68
Tabla 11.1	Conversiones obtenidas de las reacciones para la determinación de la temperatura óptima de reacción	70
Tabla 12	Determinación del tiempo óptimo de reacción	71



Tabla 12.1	Conversiones obtenidas de las reacciones para la determinación del tiempo óptimo de reacción	73
Tabla 13	Cantidades empleadas, recuperada y presión de reacción a condiciones óptimas	73
Tabla 14	Conversión y distribución de reactivos para la reacción a condiciones óptimas de reacción	74
Tabla 15	Resumen de las condiciones óptimas para la reacción de depolimerización de nylon 6	76
Tabla 16	Cantidades empleadas y recuperadas para la depolimerización de medias	77
Tabla 17	Conversión y distribución de reactivos para la reacción de depolimerización de desechos de nylon 6	78

**LISTA DE ABREVIATURAS.**

EUA	Estados Unidos de América.
LPDE	Polietileno de baja densidad.
HDPE	Polietileno de alta densidad.
PP	Polipropileno.
PS	Poliestireno.
PET	Poli-(tereftalato de etileno).
PVC	Poli-(cloruro de vinilo)
PE	Polietileno.
PMMA	Poli-(metaacrilato de metilo).
CO	Monóxido de carbono.
H₂	Hidrógeno gaseoso.
Mm³	Millones de metros cúbicos.
UV	Luz ultravioleta.
C	Carbono.
S	Azufre.
K	Grados Kelvin.
C₁-C₄	Hidrocarburos gaseosos.
°C	Grados centígrados.
NO_x	Óxidos de nitrógeno.
PA 6	Poliamida 6 o Nylon 6.
T_c	Temperatura crítica.
P_c	Presión crítica.
TCE	Tricloroetileno.
T₀	Tiempo inicial.
t_f	Tiempo final.
IR	Infrarrojo.
-R	Diferentes radicales orgánicos.
GC	Cromatografía de Gases.



Tr	Temperatura óptima de reacción.
tr	Tiempo óptimo de reacción.
µm	Micrómetros.
mL/min	Mililitros por minuto.
LSS	Laurel sulfato de sodio.



1. INTRODUCCIÓN.

Debido a los múltiples avances tecnológicos en el procesamiento y manufactura de productos plásticos y a la introducción de materiales novedosos, el costo de reemplazar lo viejo por algo nuevo es menor que el costo de reparar lo viejo. Como consecuencia, grandes cantidades de objetos plásticos usados pasan sus etapas finales en tiraderos de basura o en rellenos sanitarios. Sumado a esto, la rápida expansión del consumismo, tanto en naciones de primer mundo como en vías de desarrollo, ha causado un crecimiento en la cantidad de productos de empaque manufacturados, los cuales tienen como propósito ser desechados después de un único uso. Una consecuencia de lo anterior es el incremento de los daños ecológicos al planeta debido a la baja degradabilidad de este tipo de productos.

El comprender que este problema se resuelve combatiendo la acumulación de los desechos plásticos, fue entendido en primer lugar por países altamente industrializados como son Alemania, Japón, Rusia y Estados Unidos, los cuales han ido adoptando el reciclaje como una manera de aminorar el problema, basándose en la recuperación de recursos a partir de desechos.

El éxito del reciclaje químico, especialmente con el PET, ha permitido que los fabricantes de productos plásticos se responsabilicen del material, de su degradación y de sus subproductos; esto ha ejercido una gran presión en la industria del nylon 6 para encontrar métodos para tratar sus desechos. Sin embargo, frecuentemente, estos productos contienen gran cantidad de aditivos (principalmente colorantes), haciendo de la separación del nylon 6 sin depolimerizar, su monómero, oligómeros y aditivos, un reto tecnológico.



Con las apropiadas tecnologías de depolimerización del nylon 6, la extracción y la regeneración de su monómero (ϵ -caprolactama), a partir de desechos se ha convertido en una realidad, la cual provee procesos factiblemente económicos comparados con respecto a los procesos de síntesis tradicional de ésta, además del significativo impacto ambiental que representa.

Este trabajo propone una metodología para la obtención de ϵ -caprolactama a partir de nylon-6 mediante una reacción de depolimerización hidrolítica no catalizada. Las condiciones óptimas de reacción fueron determinadas examinando las variables del sistema (temperatura, tiempo y porcentaje en peso de los reactivos), hasta obtener un valor máximo en la conversión. La recuperación del monómero fue llevada a cabo mediante dos técnicas de purificación: cristalización y un proceso de sublimación-deposición. La cristalización involucró procesos de destilación y extracción utilizando disolventes orgánicos. La caracterización de los diferentes productos de reacción se llevó a cabo mediante espectroscopia de infrarrojo y cromatografía de gases.

1.1. Objetivo.

Determinación de las condiciones óptimas de reacción (temperatura, tiempo y porcentaje en peso de los reactivos) para la depolimerización de nylon 6 vía hidrolítica, así como, la purificación y caracterización de los productos de reacción.

1.2. Hipótesis.

Se sabe que bajo determinadas condiciones de reacción para la depolimerización del nylon 6 se obtiene ϵ -caprolactama como producto de reacción con una conversión muy baja.



Por lo tanto, en orden de aumentar la conversión, se supone que un incremento en la energía (mayor temperatura de reacción), variación en los porcentajes en peso de los reactivos y en los tiempos de reacción, se obtendrá una conversión cercana al 100% y mediante la utilización de técnicas adecuadas de purificación se obtendrán cristales de ϵ -caprolactama puros.



2. ANTECEDENTES.

2.1. Reciclaje de polímeros.

El manejo de los desechos sólidos es un grave problema, el cual se ha incrementado de manera progresiva debido al crecimiento económico y el desarrollo de las naciones [1]. Durante las últimas décadas, el incremento en la población mundial ha provocado un aumento en el consumo de polímeros per capita [2]. Los materiales poliméricos, principalmente los plásticos, comprenden una enorme proporción de la basura municipal e industrial, la cual termina en tiraderos o en rellenos sanitarios. El desarrollo de tecnología para reducir la basura de tipo polimérico, que sea aceptable desde un punto de vista ambiental y que también disminuya la relación costo-efecto, ha sido un reto difícil debido a las complejidades inherentes que representa el reutilizar los materiales. El establecimiento de procesos óptimos de reciclaje de polímeros representa actualmente un gran reto tecnológico [1].

2.1.1. El problema del reciclaje de polímeros.

El depósito de los desechos sólidos es un problema creciente a nivel mundial. Por ejemplo, los Estados Unidos (EUA) generan más de 200 millones de toneladas de desechos sólidos cada año; de eso, aproximadamente el 16% es incinerado, el 22% es reciclado o recuperado y el 62% es depositado en rellenos sanitarios. Aproximadamente 25 millones de toneladas de plástico conformaron los desechos municipales de EUA en 1996, los cuales fueron enterrados en rellenos. El porcentaje de polímeros presentes en la basura municipal de EUA ha crecido considerablemente a medida que se incrementa el consumo de productos per capita, que generalmente son desechados después de un único uso [1]; la vida útil promedio de los productos plásticos es muy corta (aproximadamente menor a un mes) [2]. En 1960, los plásticos



conformaban el 0.5% en peso de la basura sólida total; para 1980, conformaban el 5%, mientras que, para el año 1996 representaban el 12.3% [1].

La generación de la basura municipal de la Unión Europea es de 120 millones de toneladas por año, de las cuales alrededor de 10 millones de toneladas son de plásticos. Esto representa únicamente un quinto de la producción anual de plásticos en toda Europa [1].

La diferencia entre la cantidad de basura de plásticos generada por EUA y la Unión Europea, radica en las aplicaciones que tienen los productos manufacturados. Europa se enfoca en manufacturar productos con aplicaciones de “larga vida” como son los utilizados para la industria de autos (aproximadamente 15 años de uso) y para la construcción (aproximadamente 50 años de uso) [1].

Las cantidades relativas de los diferentes tipos de polímeros presentes en los desechos municipales de EUA son [1]:

1. Polietileno de baja densidad, (LDPE): En primer lugar, con una producción anual de 5 millones de toneladas.
2. Polietileno de alta densidad, (HDPE): En segundo lugar, con 4 millones de toneladas por año.
3. Polipropileno, (PP): Con 2.6 millones de toneladas por año.
4. Poliestireno, (PS): Con 2 millones de toneladas por año.
5. Poli-(tereftalato de etileno), (PET): Con 1.7 millones de toneladas por año.
6. PVC y poliamidas.



2.1.2. Definición del reciclaje de polímeros y clasificación.

Es importante considerar una definición conveniente para el término “reciclaje” y su implicación en los polímeros. Una posible definición para el reciclaje de polímeros sería cualquier proceso que desvíe a la basura de tipo polimérico a cualquier lugar o uso diferente del tiradero o del relleno sanitario [1].

Sin embargo, una opción segura de reciclaje puede encontrarse lejos de ser óptima o puede ser incluso indeseable. Por ejemplo, una manera segura para la eliminación de basura polimérica requiere un elevado consumo de energía para la incineración de éste tipo de desechos ya que poseen un alto contenido calórico, pero, esta vía sustituye un problema ambiental por otro, debido a la generación de gases contaminantes [1], como son hidrocarburos volátiles, óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre y dioxinas [3]. Aunque se cuide el aspecto ambiental, si la opción de reciclaje es económicamente costosa, no será la más deseable. La opción ideal deberá ser ambientalmente aceptable y deberá operar como una empresa lucrativa, como en el caso del reciclaje del aluminio y del hierro. Para que un material reciclado funcione efectivamente, que es lo que siempre se desea, éste, durante su fabricación debe consumir una mínima cantidad de energía y de recursos de procesado, para obtener como resultado un producto relativamente con buen valor comercial, cercano al valor del producto original. Esto es, sin embargo, el reto tecnológico más difícil de cumplir [1].

Un amplio campo de trabajos de investigación se han desarrollado para resolver el problema de reciclaje de polímeros (con un único tipo de monómero), copolímeros, mezclas de polímeros, y mezclas de polímeros en los cuales otros materiales se han adicionado (como agentes de entrecruzamiento, surfactantes, aditivos, colorantes, fibras inorgánicas de reforzamiento, etc.) [1].



2.1.2.1. Reciclaje mecánico de polímeros.

Reciclaje mecánico es un término que se usa para describir procesos en los cuales, la estructura macromolecular básicamente permanece intacta y el material es reformado en un nuevo producto. Alguna alteración en la estructura molecular y/o en la morfología del material puede hacerse únicamente con la finalidad de aumentar su desempeño [1].

Existen algunos procesos exitosos basados en la fragmentación de desechos de materiales termoplásticos, generalmente PET y PE; los cuales una vez granulados son fundidos junto con resina virgen en un extrusor para producir materiales de construcción y aglomerados, entre otros [1, 2].

2.1.2.2. Reciclaje químico de polímeros.

El reciclaje químico o reciclaje terciario se refiere a la descomposición de la estructura macromolecular para generar monómeros o compuestos de menor peso molecular. Generalmente estos procesos se llevan a cabo en condiciones de alta temperatura, en presencia de diferentes tipos de catalizadores, se caracterizan por consumir grandes cantidades de energía, y en muchos casos se obtienen productos de menor valor comercial comparado con el original [1, 2].

El reciclaje químico se subdivide en: depolimerización, pirólisis, oxidación o gasificación e hidrogenación a altas temperaturas, los cuales se explicarán a continuación [1, 3].

Probablemente de los diferentes tipos de reciclaje químico, el que posee la más alta viabilidad es la depolimerización. En este caso, el monómero resultante puede ser posteriormente utilizado para generar más material polimérico [1, 2].



Los polímeros se dividen en dos grupos: polímeros de condensación y polímeros de adición. Los polímeros de condensación que incluyen materiales como poliamidas (nylon) y poliésteres (PET), entre otros, pueden ser depolimerizados a sus diácidos, dioles y diaminas iniciales, vía una reacción de síntesis reversible. Las típicas reacciones de depolimerización como alcoholólisis, glicólisis e hidrólisis presentan altas conversiones y altos rendimientos a sus monómeros. En contraste, los polímeros de adición, que incluyen materiales como poliolefinas, que representan aproximadamente del 60 al 70% de la basura plástica municipal (HDPE, LDPE, PE, PP), no pueden ser fácilmente depolimerizados a sus monómeros originales; sin embargo, una excepción a esto se obtiene de la depolimerización térmica del poli-(metaacrilato de metilo), PMMA, la cual se lleva a 723 K y de la cual se obtiene un rendimiento del 98% [3].

Para el caso de materiales que se descomponen a productos que no son monómeros (generalmente polímeros de adición como son las poliolefinas), el proceso más viable de reciclaje es la pirólisis. Este proceso da como resultado una serie de productos petroquímicos refinados y particularmente una fracción líquida similar a la gasolina comercial, la cual generalmente se utiliza como combustible en algunas industrias [1, 2]. Por ejemplo, el “cracking” térmico del PE y PP se lleva a cabo a temperaturas mayores a 700 °C, para producir una mezcla de olefinas (C₁-C₄) y compuestos aromáticos (principalmente benceno, tolueno y xileno); en este proceso se maximiza la producción de olefinas, las cuales una vez separadas se utilizan para producir polímeros [1,2].

Otra vía de reciclaje químico es la oxidación o gasificación a altas temperaturas utilizando una cantidad no estequiométrica de oxígeno, para generar “gas de síntesis” (principalmente CO + H₂), el cual es usado en la industria química [1, 3]. La cantidad y la calidad del “gas de síntesis” dependen del tipo de polímero que fue usado [3].



El método de hidrogenación a alta temperatura usando H_2 gaseoso es similar al que se lleva a cabo para procesar residuos pesados de petróleo y carbón.

Una vía creativa más, propone la sustitución de petróleo por basura de tipo polimérica, ésta vía es utilizada principalmente en la reducción del fierro para producir acero; en el cual, los residuos poliméricos son introducidos a un horno a $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, produciendo H_2 y CO , los cuales actúan como agentes reductores [1].

Por último, un método recientemente estudiado consiste en la utilización de radiación ionizante para la eliminación de desechos plásticos [1].

El reciclaje químico está siendo fuertemente desarrollado en Alemania, ya que dicho país posee regulaciones gubernamentales muy estrictas en cuanto al reciclaje de la basura, aunado a la fuerte industria química. Un análisis de los diferentes aspectos económicos del reciclaje químico indica que el margen de ganancias de los productos obtenidos es mayor comparado con los costos de recolección y clasificación de desechos plásticos, sin embargo, el costo de la energía que se consume en este tipo de procesos es substancial [1].

2.1.2.3. Incineración de polímeros.

La incineración es la cuarta categoría en cuanto a la utilización de basura de tipo polimérica; en este proceso el producto es quemado y el calor generado es utilizado en la producción de electricidad [1]. La recuperación de energía es una manera efectiva para reducir el volumen de estos materiales por incineración [2]. Polímeros, mezclados con otro tipo de basura, son quemados en instalaciones especialmente diseñadas. En EUA existen



alrededor de 114 instalaciones de combustión de polímeros en operación. Este método es el más simple tecnológicamente hablando, y requiere baja selectividad en términos de la composición de la basura que es procesada. Sin embargo, la comercialización de la energía eléctrica deja pocas ganancias [1].

2.1.3. Retos tecnológicos en el reciclaje de polímeros.

La producción de polímeros en comparación con la explotación de metales de uso común da una proyección del presente y del futuro que puede llegar a alcanzar el reciclaje de los plásticos. La producción mundial de plásticos alcanzada hace 20 años fue de alrededor de 60 Mm³/año, sobrepasando la producción de acero (en volumen) y ha continuado creciendo desde entonces, alcanzando 150 Mm³/año (150 millones de toneladas/año) a principios del siglo XXI. Esto significa que en la actualidad utilizamos el doble en plástico que en acero (en volumen). En estos tiempos, el reciclaje de acero es relativamente común, la recuperación metalúrgica de desechos de hierro alcanza un 40%. En comparación, la reutilización y recuperación de polímeros sintéticos es del orden del 10% de su producción (sin contar la eliminación por incineración), y varía de acuerdo al país [1].

Otro metal comúnmente reciclado es el aluminio. En EUA, los desechos de aluminio provienen principalmente de latas, las cuales son ampliamente usadas para envasar gran variedad de bebidas. Contenedores de aluminio comúnmente se encuentran en los estacionamientos de las tiendas departamentales, por lo que muchos americanos rutinariamente reciclan sus propias latas de aluminio (debido principalmente a la conciencia ambiental y secundariamente a que las compañías recicladoras pagan en efectivo por las latas recolectadas). De acuerdo a la Aluminum Association, en los EUA en 1999, aproximadamente el 63% de todo el aluminio fue reciclado; lo que representa 64 billones de latas de aluminio, por lo que esta industria pagó a los consumidores más de 1 billón de dólares. Una lata de aluminio promedio



contiene alrededor de 51% de aluminio reciclado y las latas recicladas representan el 32% del suministro total de aluminio en la industria de EUA. Por lo que, la pregunta común es, ¿porqué los envases plásticos de bebidas no son también reciclados? La respuesta es porque la refundición de aluminio para reformar productos es mucho menos costosa, ya que consume únicamente 5% de la energía necesaria para la producción de aluminio a partir de menas de bauxita; además, el aluminio refundido actúa de la misma manera que el material original; la presencia de impurezas en este tipo de basura son principalmente residuos orgánicos en la superficie del aluminio, los cuales son volatilizados o descompuestos durante los procesos a altas temperaturas. En contraste, la reutilización de materiales poliméricos da un juego completo de problemas técnicos, aunado a las bajas ganancias económicas. Todos estos problemas se resumirán a continuación [1].

2.1.3.1. Compatibilidad.

En algunos casos, los polímeros no son compatibles entre sí, esto es que no se solubilizan uno en otro. Por ejemplo, cuando una prueba es realizada para hacer un molde de una mezcla de dos o más tipos de polímeros, los diferentes materiales forman fases separadas, y el material producido presenta propiedades mecánicas muy pobres. La presencia de cantidades mínimas de impurezas en el polímero afecta de manera negativa las propiedades. Debido a esto y a los diferentes tipos de polímeros que existen, la basura debe ser eficientemente separada en sus diferentes tipos de componentes plásticos o se debe encontrar la manera de compatibilizar los polímeros entre sí [1].

2.1.3.2. Contaminación de los materiales.

Por su naturaleza, los polímeros pueden absorber compuestos de bajo peso molecular, los cuales se disuelven y migran en el seno del material polimérico. Este tipo de impurezas causan decoloraciones, olor y toxicidad en



el polímero. De los procesos de remodelado no se espera como resultado la destrucción de los compuestos disueltos; en el caso de la decoloración por impurezas puede empeorar como resultado del tratamiento térmico. Además, el material remodelado puede no ser usado para su función original, pero puede ser utilizado en una aplicación menos demandada (típicamente de menor valor) [1].

El reuso de materiales en aplicaciones de alimentos y comida es extremadamente riesgoso. Por ejemplo, considerando una producción potencial de envases de plástico para leche a partir de desechos de envases reciclados de plástico, si un solo envase ha sido usado para almacenar alguna otra sustancia (como un insecticida) antes de ser reciclado, y este envase es utilizado para producir uno nuevo, el nuevo tendrá estas impurezas aunque sea en una mínima cantidad, lo que pone en riesgo la salud del consumidor final [1].

2.1.3.3. Degradación.

Los polímeros, a diferencia del aluminio y de los metales en general, están sujetos a sufrir cambios en sus propiedades moleculares, así como, cambios substanciales en su estructura molecular; los cuales, pueden ser resultado de diferentes factores ambientales: luz ultravioleta (UV), procesos térmico-oxidativos que pueden ocurrir durante el moldeado o incluso a temperatura ambiente, ataque por gases contaminantes en ambientes urbanos, interacciones químicas con líquidos que contienen, y otros [1].

2.1.3.4. Presencia de agentes de entrecruzamiento.

Los polímeros a los cuales se les adicionan agentes entrecruzantes como parte inicial de su procesamiento con la finalidad de aumentar sus propiedades, son particularmente problemáticos para reciclar; su remodelo y reformación es imposible. Afortunadamente, la mayor parte de plásticos no



contienen este tipo de agentes. Sin embargo, las llantas son un ejemplo de productos plásticos altamente entrecruzados y es un producto cuyos desechos existe en grandes cantidades (aproximadamente la mitad de la producción mundial de hule se emplea para llantas); de hecho, todos los productos que contienen hule son entrecruzados. Los polímeros termofijos (subproductos de hule, resinas entrecruzadas y fibras reforzadas) constituyen aproximadamente el 15% de la producción mundial de polímeros [1].

2.1.3.5. Bajo valor comercial.

En contraste con la extracción de metales, la producción en bruto de materiales plásticos a partir de petróleo crudo es relativamente barata. Dado el costo de recolección, clasificación y lavado de los polímeros reciclados, existe una pequeña iniciativa financiera para que los mismos productores de resinas poliméricas reciclen los desechos de estos materiales. Básicamente la combinación del bajo costo de las resinas vírgenes, el alto costo del reciclaje, el bajo costo de depositarlos en rellenos sanitarios y el bajo valor económico que se obtiene de la energía producida al quemarlos; se suman para hacer una economía marginal en la reutilización y reciclado de los polímeros [1].

2.1.3.6. Regulaciones gubernamentales.

Un factor potencial para dirigir de manera exitosa el reciclaje de polímeros es la regulación ambiental. Las leyes varían ampliamente de un país a otro, y están sujetas a cambio (convirtiéndose más o menos estrictas) de acuerdo a la presión ejercida por grupos ambientalistas, consumidores y corporaciones [1]. Por ejemplo, en la Unión Europea debido a las presiones legislativas, el depósito de desechos sólidos en tiraderos debe disminuir un 35% en un periodo de 1995 a 2020, lo que los obliga por ley a aumentar medidas de reciclaje y reutilización [2, 3]. Adicionalmente, la naturaleza y



calidad de los diferentes tipos de polímeros pueden cambiar dependiendo del consumo y del uso industrial [1].

2.1.4. Progresos en la tecnología de reciclaje de polímeros.

Con el aumento en la conciencia de reciclaje, los fabricantes de polímeros han prestado atención en manufacturar productos fácilmente reciclables. Por ejemplo, algunas botellas de bebidas eran hechas de PET, con centro de PE, una capa de aluminio o de PP, con diferentes capas de papel; y actualmente se ha simplificado su constitución utilizando únicamente PET para disminuir el proceso de separado [1].

Algunos progresos se han hecho en el difícil problema de reciclar hules. La fragmentación ó granulación de hules ha ayudado a fabricar diferentes aplicaciones de bajo desempeño, como es en el caso de los asfaltos. Diferentes reportes han sido publicados acerca de procesos exitosos de desvulcanización de hule utilizando tanto reactantes químicos como ultrasonido o microondas; en los cuales el enlace C-S es selectivamente roto, pero no los enlaces C-C. La recuperación del negro de humo a partir de llantas para emplearlo como filtro, ha sido también reportada [1].

Otro avance en el problema de la acumulación de desechos sólidos, se ha enfocado en el desarrollo de polímeros biodegradables. Este tipo de polímeros se basan en una gran variedad de productos naturales (generalmente modificados estructuralmente para optimizar sus propiedades), o polímeros hechos en laboratorios con estructuras específicamente diseñadas para ser susceptibles a ataques enzimáticos; estos polímeros incluyen derivados de celulosa (como acetatos de celulosa). Un método relacionado con el anterior, consiste en la fabricación de materiales que se descompongan a condiciones ambientales, es decir, que se puedan descomponer con la luz



solar, como por ejemplo copolímeros de etileno, monóxido de carbono y PET modificado [1].

2.2. Nylon 6 o poliamida 6 (PA 6).

De todos los tipos de nylon conocidos que se manufacturan a escala industrial, el más comúnmente usado y estudiado es el nylon 6; debido a esto, son innumerables los diferentes procesos de polimerización conocidos de éste, así como, sus diferentes aplicaciones [4].

El nylon 6 se conoce también como poliamida 6 debido a que contiene enlaces tipo amida sustituidos (R-CO-NH-R); su estructura molecular es la que se muestra en la figura 1 [5]:

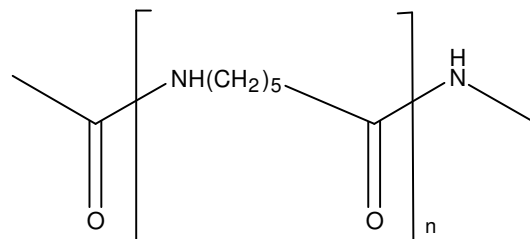


Fig. 1. Estructura del nylon 6.

2.2.1. Tipo de polímero.

El estudio de cualquier materia tan vasta y compleja como la de los polímeros, se simplifica clasificando en categorías los varios miles de ejemplos que se conocen, acerca de los cuales se pueden hacer generalizaciones, como por ejemplo las explicadas a continuación [6]:



2.2.1.1. Clasificación de acuerdo al mecanismo de polimerización.

Los procesos de polimerización fueron divididos por W. H. Carothers (1929) y Flory (1953) en dos grupos conocidos como polimerización por condensación y de adición o, en una terminología más precisa, polimerización por reacción en etapas y de reacción en cadena [7].

La polimerización por condensación o de reacción por etapas es por completo análoga a la condensación en los compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero, la condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continúa hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos ha sido utilizada; se establece un equilibrio que puede desplazarse a voluntad a altas temperaturas controlando las cantidades de los reactivos y productos. El nylon 6, como el resto de las poliamidas son ejemplos típicos de polímeros que reaccionan por etapas [7].

La polimerización de adición o de reacción en cadena implica reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ion o una sustancia con un electrón desapareado llamado radical libre. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador. El radical libre es capaz de reaccionar para abrir el doble enlace de un monómero de vinilo y adicionarse a él, quedando un electrón desapareado. En un tiempo muy breve (comúnmente algunos segundos o menos) muchos más monómeros se suman sucesivamente a la cadena que crece. Finalmente, dos radicales libres reaccionan aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento y formando una o más moléculas de polímero [7].



2.2.1.2. Clasificación de acuerdo al comportamiento térmico.

En la industria de los plásticos, el comportamiento a altas temperaturas constituye un factor importante en el uso económico y en la estabilidad del uso final de un producto. El término termoplástico se aplica a aquellos materiales que se ablandan y fluyen debido a las aplicaciones de calor y presión. Así, la mayoría de los materiales termoplásticos pueden remodelarse muchas veces, aunque la degradación química llegará a limitar el número de los ciclos de moldeo. La ventaja obvia consiste en que una pieza que se rechazó o se rompió después de moldearse, se puede moler y volver a moldear. La desventaja es que hay una temperatura límite (temperatura de deflexión) para el material, arriba de la cual estos materiales no pueden usarse para elementos estructurales [6].

El vocablo termofijo se aplica a los materiales que una vez calentados, reaccionan irreversiblemente, de manera que las aplicaciones subsecuentes de calor y presión, no originan que se ablanden y fluyan. En este caso una pieza que se haya rechazado o que se haya roto, no se puede moler y volver a moldear [6].

De acuerdo a esta clasificación, el nylon 6 es un polímero de tipo termoplástico, ya que funde a 216 °C y se descompone a 315 °C [6].

2.2.2. Monómeros del nylon 6.

2.2.2.1. ϵ -caprolactama.

Industrialmente el nylon 6 se prepara a partir de ϵ -caprolactama; la estructura molecular de la ϵ -caprolactama se muestra en la figura 2 [4]:

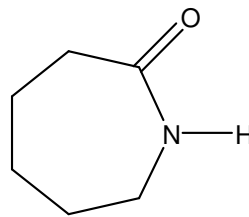


Fig. 2. Estructura de la ε-caprolactama.

A temperatura ambiente la ε-caprolactama es un sólido cristalino transparente, es soluble en agua y en solventes orgánicos como metanol, etanol, cloroformo y benceno; su temperatura de fusión es de 71 ± 1 °C y su punto de ebullición a condiciones normales de presión es de 270 °C. Su gravedad específica a temperatura ambiente es alrededor de 1.05 g/cm³. Su peso molecular es de 113.16 g/mol, idéntico al peso molecular de la unidad monomérica del nylon 6 [4].

La síntesis tradicional de ε-caprolactama se realiza mediante procesos multietapas. Debido a que existen numerosos procesos patentados para la síntesis de ε-caprolactama; la selección del proceso de producción de éste químico depende de factores económicos, de la disponibilidad de la materia prima, de la eficiencia del proceso y de factores ambientales [4].

El proceso preferentemente usado para la síntesis industrial de ε-caprolactama se muestra a continuación [4]. En el primer paso, que se muestra en la figura 3, el tolueno es oxidado a ácido benzóico mediante una corriente de oxígeno en presencia de una sal soluble de cobalto, la cual actúa como catalizador:

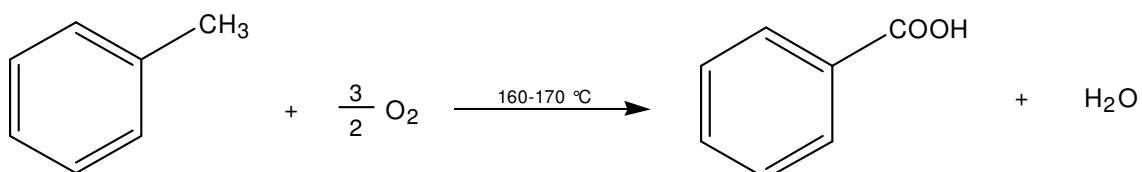


Fig. 3. Reacción de oxidación de tolueno a ácido benzóico.



El ácido benzóico es hidrogenado a 170 °C en presencia de paladio ó de carbón activado, como se muestra en la figura 4:

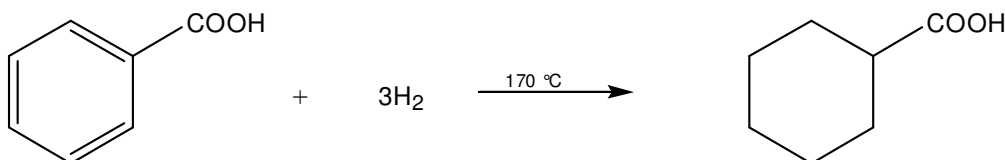


Fig. 4. Reacción de hidrogenación de ácido benzóico.

El ácido ciclohexanóico formado es tratado con sulfato de nitrosilo concentrado en ácido sulfúrico, para dar como producto de reacción la ϵ -caprolactama; como se muestra en la figura 5:

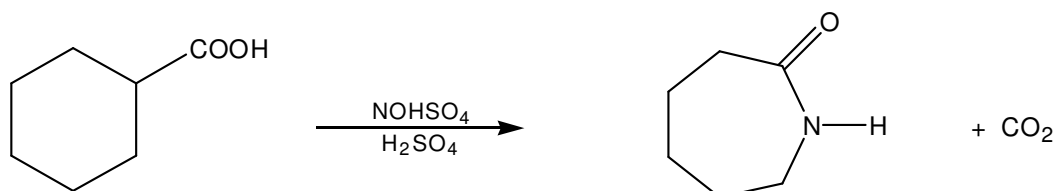


Fig. 5. Reacción de síntesis de ϵ -caprolactama.

Otro ruta común para la producción de ϵ -caprolactama se basa en la hidrogenación de fenol a ciclohexanona, la cual requiere de dos pasos: primero, la hidrogenación a ciclohexanol y después la dehidrogenación a ciclohexanona [4]:

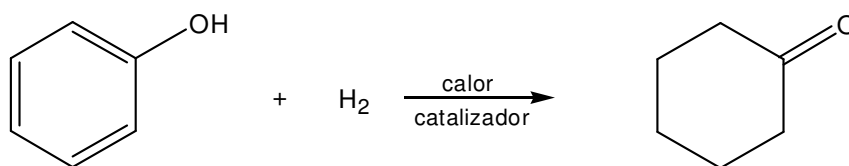


Fig. 6. Reacción de hidrogenación de fenol.

Posteriormente, la ciclohexanona es tratada con hidroxilamina para producir hexanona oxima. Por último la oxima es rearreglada mediante el arreglo Beckmann para obtener ϵ -caprolactama [8]. El arreglo Beckmann se lleva a cabo utilizando ácido sulfúrico concentrado, seguido de una neutralización con amoníaco [9]; es un mecanismo que consiste en la migración



intramolecular del grupo alquilo seguido de la salida del grupo hidroxilo, como se muestra en la figura 7 [10].

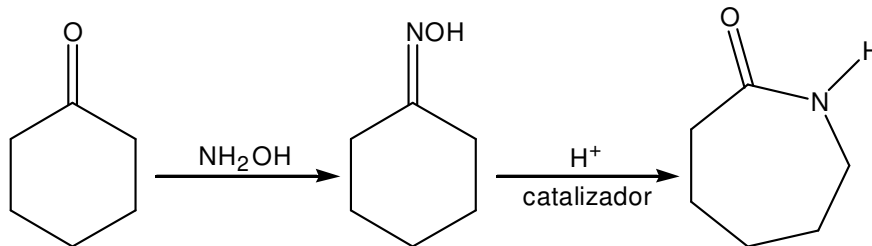


Fig. 7. Arreglo Beckmann.

2.2.2.2. Ácido 6-aminohexanóico.

El otro monómero potencialmente usado para la preparación de nylon 6 es el ácido 6-aminocapróico, cuya estructura molecular se observa en la figura 8 [4]:

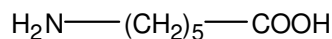


Fig. 8. Estructura del ácido 6-aminocapróico.

Este compuesto es también conocido como ácido 6-aminohexanóico; de apariencia cristalina blanca, su temperatura de fusión es de 205 ± 1 °C, con peso molecular de 131.18 g/mol [11].

El ácido 6-aminocapróico puede ser obtenido a partir del ácido 6-bromocapróico ó mediante la simple vía de hidrólisis de la ϵ -caprolactama, como se muestra en la figura 9 [4]:

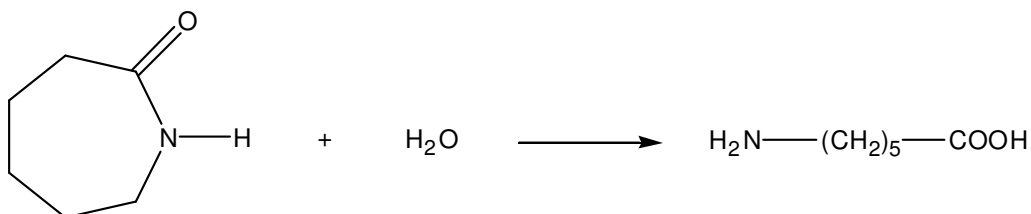


Fig. 9. Reacción de hidrólisis de ϵ -caprolactama.



2.2.3. Mecanismo de polimerización de Nylon 6.

Todas las lactamas (amidas cíclicas) sin sustituir son capaces de polimerizarse mediante una reacción de apertura de anillo hidrolítica a una temperatura de 250 °C o mayores. Por el contrario, en estado fundido, las poliamidas lineales sufren degradaciones térmicas produciendo lactamas, disminuyendo la producción de dímeros cíclicos, trímeros u oligómeros más grandes. Por lo tanto, un equilibrio se establece en estado fundido, en el cual la poliamida lineal coexiste con su monómero cíclico y oligómeros; y la proporción de monómero en dicho estado es característica del nylon con que se trabaje. De la misma manera, cuando se utilizan aminoácidos como monómeros para polimerizaciones a elevadas temperaturas, un equilibrio es usualmente establecido entre el aminoácido, su lactama cíclica análoga y el producto polimérico lineal; este equilibrio también es característico del aminoácido utilizado [4]. Para demostrar el equilibrio polímero-lactama, se muestra la tabla 1 para diferentes tipos de nylon polimerizados a 280 °C [4]:

Tabla 1 Equilibrio polímero-lactama en polimerización a 280 °C	
Nylon-n	% peso de lactama
-4	100
-5	15
-6	10
-7	3-7
-8	2.5-3.0
-9	1.5-1.7
-10	0.8
-11	1.2-0.4
-12	0.7-0.3



Existen tres tipos fundamentales de polimerización del nylon a partir de determinadas lactamas [4]:

- Polimerización aniónica: Se utilizan monómeros que posean grupos receptores de electrones (electrófilos), los cuales pueden polimerizarse en presencia de catalizadores aniónicos. La etapa clave de la cadena acarreadora es la adición nucleofílica de un anión al monómero insaturado.
- Polimerización catiónica: En éste tipo de polimerización generalmente se utilizan monómeros con grupos donadores de electrones (nucleófilos), los cuales pueden polimerizarse a bajas temperaturas en disolventes con constantes dieléctricas altas. Se emplean catalizadores próticos fuertes ó ácidos de Lewis como iniciadores, los cuales producen un intermediario reactivo (carbocatión), el cual reacciona con una segunda molécula del monómero y da otro intermediario, el cual reacciona con una tercera unidad del monómero, y así sucesivamente.
- Polimerización hidrolítica: Esta polimerización es un caso especial de polimerización catiónica, ya que en ésta se utiliza agua como iniciador.

2.2.3.1. Polimerización hidrolítica de nylon 6.

En polimerizaciones del nylon, se presenta un equilibrio entre las cadenas crecientes y las lactamas cíclicas, generalmente nombrado equilibrio “anillo-cadena”. Este equilibrio se establece gracias a la habilidad de las cadenas y de sus especies reactivas terminales en adoptar configuraciones favorables para cerrar el anillo (flexibilidad). Esta habilidad reduce sustancialmente la introducción de sustituyentes a lo largo de la cadena, incrementando la rigidez de la cadena principal y reduciendo así la probabilidad de productos cíclicos [4].



Bajo determinadas condiciones (230-280 °C), el ácido 6-aminocapróico y el agua presentan efectos catalíticos en la polimerización; esto se debe a la naturaleza anfotérica de las lactamas: el ácido carboxílico y el grupo amina pertenecientes a las especies reactivas terminales de las cadenas de polímero sirven para catalizar la reacción. La polimerización hidrolítica de los diferentes tipos de nylon, especialmente del nylon 6 a partir de ϵ -caprolactama, muestra que el mecanismo de reacción está gobernado por tres reacciones de equilibrio principalmente, como se observa en las figuras 10 y 11 [4]:

- Apertura del anillo:

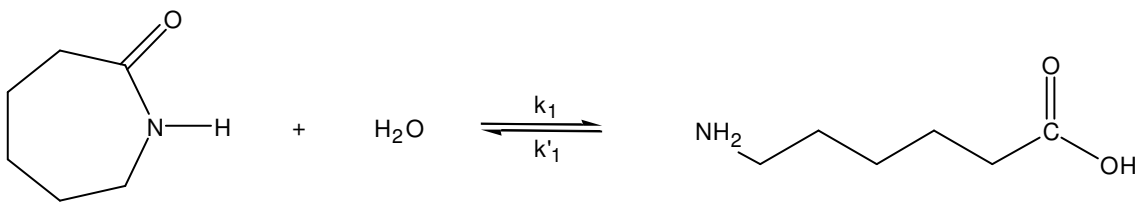


Fig. 10. Mecanismo de apertura del anillo.

- Policondensación:

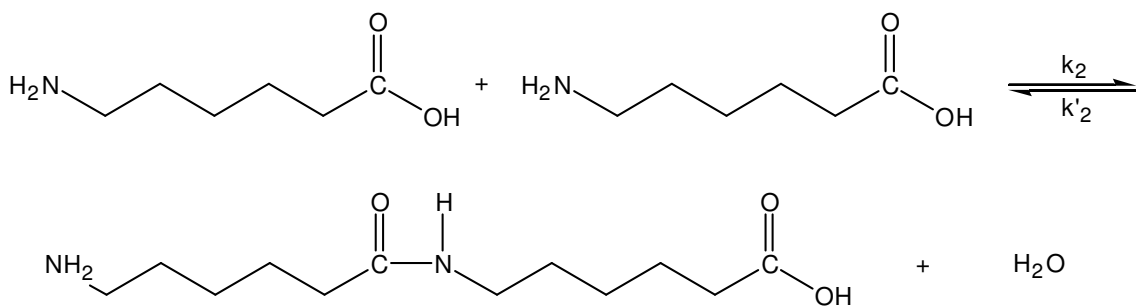


Fig. 11. Mecanismo de policondensación.

Esta reacción de equilibrio se puede llevar a cabo entre diferentes polímeros lineales con un número n de unidades repetitivas en sus cadenas provocando la eliminación de n moles de agua.



- Reacción intramolecular: Es una fusión entre las reacciones de equilibrio de apertura del anillo y la de policondensación, ya que una cadena de polímero lineal (con n unidades repetitivas) reacciona con el monómero cíclico, como se observa en la figura 12:

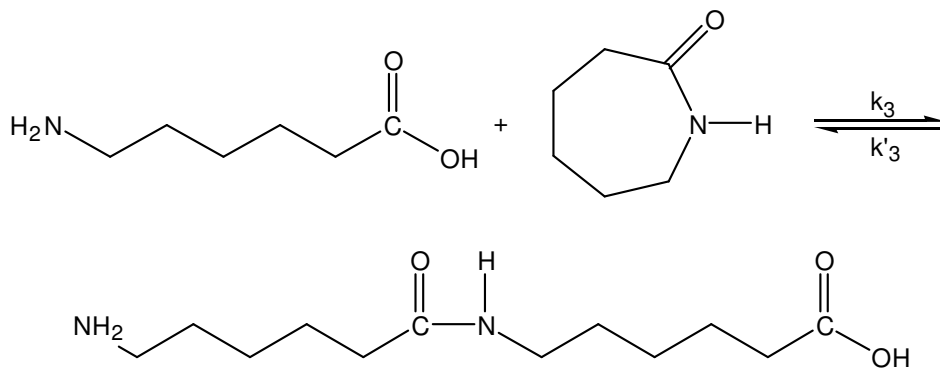


Fig. 12. Mecanismo de la reacción intramolecular.

2.2.4. Procesos industriales de polimerización de nylon 6.

Los polímeros de condensación, como las poliamidas, generalmente se fabrican por métodos en los cuales los reactantes son mezclados y fundidos a temperaturas de 200 a 280 °C, en ausencia de aire. Usualmente alguna de las etapas de la policondensación requiere alto vacío y la duración del proceso puede ser de 4 a 24 horas [12]. El nylon 6 se hace por una polimerización de apertura de anillo que da por resultado una mezcla en equilibrio de un polímero de alto peso molecular y lineal y un monómero cíclico. Las fibras de alta resistencia requieren que se elimine el monómero sin reaccionar. Esto se puede hacer en un proceso continuo como se observa en la figura 13, que empieza con la ϵ -caprolactama fundida. El dióxido de titanio se puede agregar al principio puesto que es inerte durante la reacción y sirve solamente como deslustrante en la fibra terminada. Después de un tiempo de residencia en el reactor de unas 18 horas a 260 °C, la viscosidad del fundido llega a unos 100 Pa*s. El monómero sin reaccionar (alrededor de 10% del lote) se elimina y recupera en un evaporador de película descendente a una temperatura de 260 a 280 °C y a una presión absoluta de 0.001 atm [7].

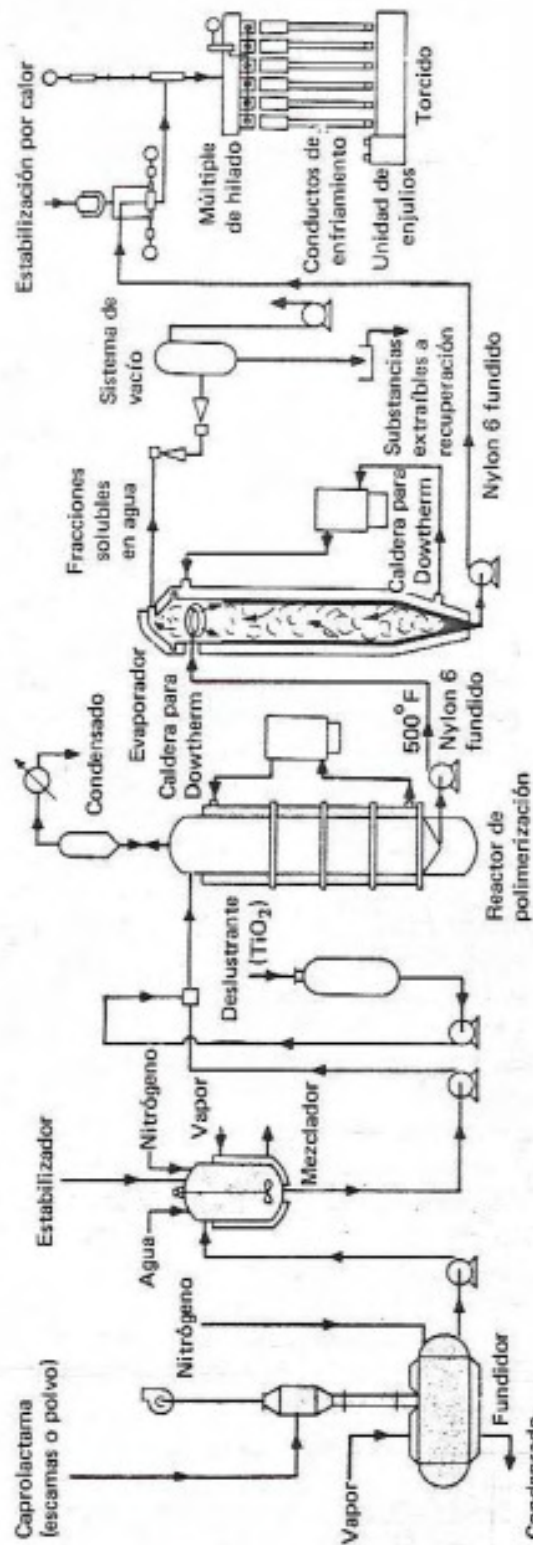


Fig. 13. Proceso de producción de nylon 6.



Se pueden producir piezas grandes coladas de nylon 6 directamente del monómero usando como catalizador sodio metálico o un reactivo de Grignard. Se tolera pesos moleculares mucho más altos y queda mucho menos monómero sin reaccionar en la pieza moldeada cuando la temperatura se limita a un rango entre el punto de fusión de la ϵ -caprolactama, 71 ± 1 °C, y el punto de fusión del polímero, 225 °C. En un ejemplo, se agrega N-acetilcaprolactama (0.005 mol) y bromuro de metilmagnesio (0.005 mol) a una mol de caprolactama a 130 °C. La mezcla es vaciada en un molde y se convierte en sólido in situ en 4 minutos [7].

La reacción de polimerización de ϵ -caprolactama para producir nylon 6 por este método se muestra a continuación en la figura 14 [7]:

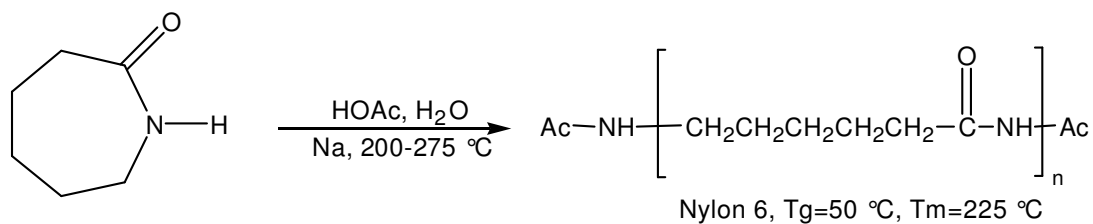


Fig. 14. Reacción de polimerización de ϵ -caprolactama.

2.2.5. Principales aplicaciones.

La razón más importante del éxito del nylon 6 se debe a la combinación de dos factores importantes: es un material relativamente barato comparado con otros tipos de nylon y además mantiene excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y químicas en un intervalo amplio de temperaturas [4].

El nylon 6 fue sintetizado por primera vez a partir de ϵ -caprolactama por un equipo de químicos de DuPont, dirigidos por W. H. Carothers en la década de los 30's. Las primeras aplicaciones del nylon 6 fueron en cepillos de dientes y cuerdas [13]. El nylon 6 domina el mercado de fibras desde 1979 [7].



Actualmente este polímero increíblemente versátil se utiliza en innumerables aplicaciones incluyendo [13]:

- Textiles: El nylon 6 ofrece un excelente desempeño en cuanto a fibras. Se utiliza en un amplio rango de aplicaciones textiles (ya que supera el desempeño de otros tejidos), como en ropa deportiva, trajes de baño, ropa casual y medias. Algunas propiedades de este tipo de telas es que pueden ser teñidas fácilmente a temperatura ambiente, son ligeras y resistentes. En la actualidad, el nylon 6 se combina con fibras de elastano o “spandex” (por su nombre comercial), lo que mejora sus propiedades elásticas.
- Fibras industriales: El nylon 6 es la fibra preferida para la industria de las alfombras. Se usa debido a su apariencia estética, alta resistencia al agua y a la abrasión.
- Plásticos de ingeniería: El uso del nylon 6 como plástico de ingeniería principalmente en la industria automotriz (en bolsas de aire y cubiertas de motores) y en productos eléctricos (en relojes, cajas de transmisión, conectores, bobinas y circuitos eléctricos) se debe a que muestra una combinación de rigidez y resistencia a elevadas y bajas temperaturas (buenas propiedades mecánicas), posee propiedades eléctricas aislantes, reducción del peso de las partes comparado con los metales y resistencia al ataque de químicos (aceites y grasas). Generalmente para aplicaciones automotrices es reforzado con fibra de vidrio.
- Llantas: El nylon 6 es el más competitivo de todas las fibras que se emplean en las tiras de llantas, ya que puede ser fácilmente adherido al hule sin presentar dificultades durante el procesado.



- Películas plásticas de empaque: El nylon 6 se utiliza en este tipo de aplicaciones debido a la gran cantidad de beneficios que puede brindar, como: alta elongación, bajo módulo de Young, alta transparencia, alta resistencia a la abrasión, buena barrera para oxígeno y agua, entre otros. Las principales películas que se producen de éste plástico se emplean en empaques de alimentos y en aplicaciones médicas (guantes de cirugía y en diferentes envolturas esterilizadas).

2.3. Procesos de depolimerización de nylon 6.

El reciclaje químico de desechos plásticos ha atraído la atención de científicos y grupos ambientalistas en años recientes; principalmente por la técnica de depolimerización [14]. La recuperación de ϵ -caprolactama a partir de desechos de nylon 6 tiene el potencial de ser económicamente competitiva con respecto al proceso de síntesis tradicional de ésta, además del significativo impacto ambiental que representa [8].

Aunque diferentes tecnologías han sido comercializadas para la depolimerización de desechos de nylon 6, éstas presentan problemas como son la corrosión de los aparatos causada por los ácidos fuertes empleados como catalizadores y a la lenta rapidez de reacción. Recientemente, se realizan reacciones de hidrólisis a condiciones sub- y supercríticas ($T_c = 647.3 \text{ K}$, $P_c = 22.1 \text{ MPa}$) para reciclar basura de origen plástico [14].

Cerca de las condiciones críticas, la densidad del agua puede cambiar continuamente de estado líquido a estado gaseoso mediante el control de la temperatura y presión. Además, la constante dieléctrica del agua a condiciones sub- y supercríticas es 2-30, mientras que, a temperatura ambiente es de alrededor de 80; por lo tanto, el agua es un buen solvente de compuestos orgánicos a temperaturas y presiones altas. Al mismo tiempo, la presencia de productos iónicos en una hidrólisis tiene su máximo valor a 473-573 K, lo que



provoca la aceleración de la reacción. Por lo tanto, la reacción iónica es dominante y la hidrólisis puede ser acelerada porque el agua tiene la dualidad de actuar como catalizador ácido y alcalino [14].

El agua está presente en el nylon 6, (del 4 al 8% del peso del polímero es agua), lo que hace que ésta juegue un importante papel durante la hidrolización de los enlaces amida para crear nuevos grupos amina y ácido. Cuando la hidrólisis está catalizada por ácido (generalmente fosfórico), el mecanismo que tiene lugar se muestra en la figura 15 [8].

Utilizando bases como catalizadores, como la mezcla eutéctica de NaOH/KOH, también se puede llevar a cabo la degradación de nylon 6; la reacción de depolimerización procede de acuerdo al mecanismo mostrado en la figura 16 [8].

De la hidrólisis del nylon 6 a condiciones sub- y supercríticas, se espera la producción de ácido 6-aminocapróico y ϵ -caprolactama, sin la formación de subproductos. La descomposición del nylon 6 usando un reactor por lotes, ha sido estudiada en un intervalo de temperaturas de 573 a 653 K, obteniéndose un rendimiento de ϵ -caprolactama del 86% y un rendimiento de ácido 6-aminocapróico del 5.5% a 653 K, 20 MPa y 10 minutos de reacción; utilizando un reactor de flujo continuo, el rendimiento de ϵ -caprolactama es del 90% a 658 K, 30 MPa y 6-7 minutos de reacción [14].

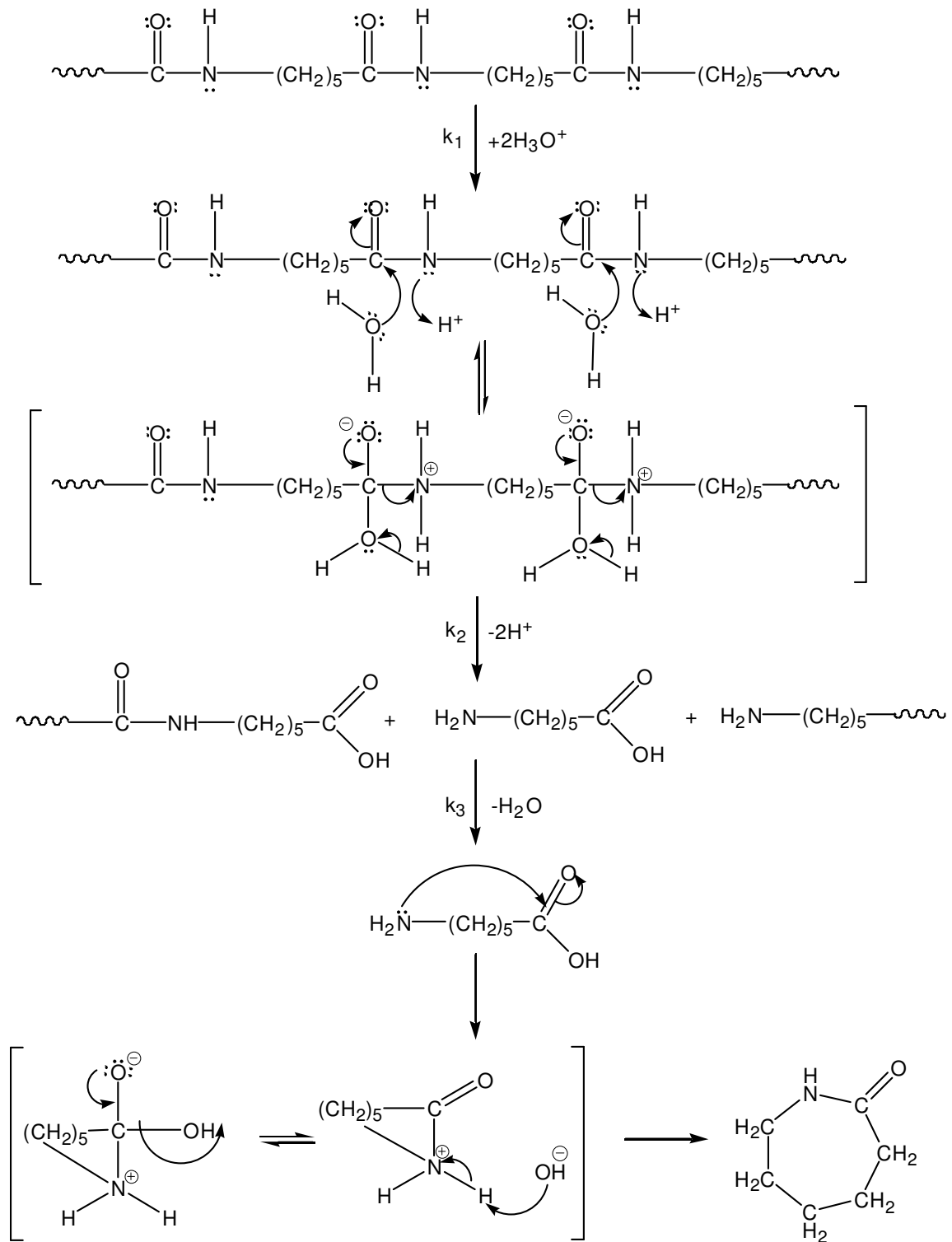


Fig. 15. Mecanismo de depolimerización vía hidrolítica catalizada por un ácido.

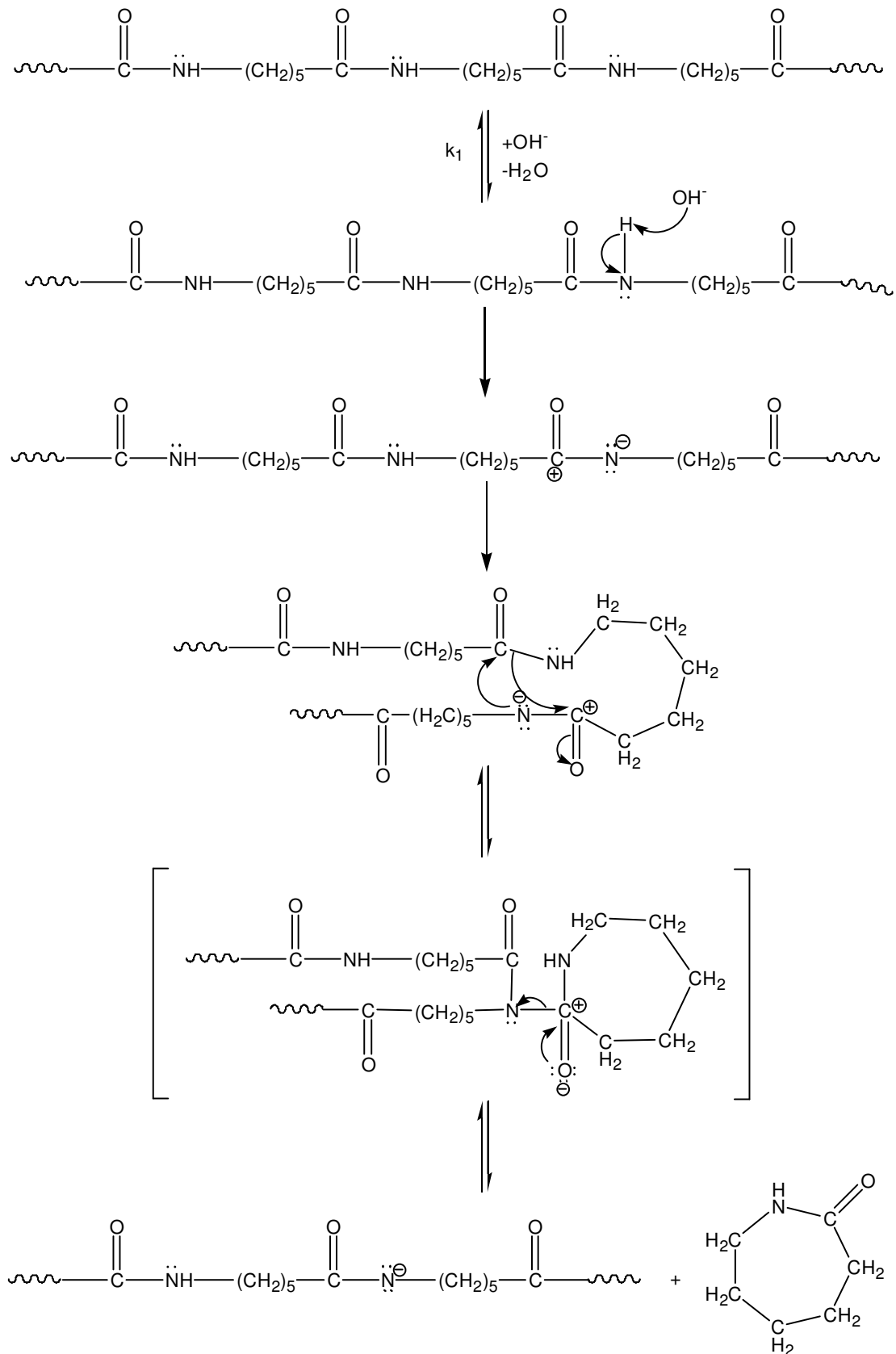


Fig. 16. Mecanismo de depolimerización vía hidrolítica catalizada por una base.



El proceso de reciclaje actualmente empleado es el “Proceso Zimmer AG”, en el cual se realiza la depolimerización de nylon 6 utilizando vapor de agua y ácido fosfórico como catalizador. Este proceso puede ser únicamente utilizado para materiales de nylon 6 no mezclados, es decir, con ningún tipo de aditivo. Sin embargo, presenta desventajas, como la presencia de trazas de ácido fosfórico en la ϵ -caprolactama recuperada [8, 15]. Este proceso puede llevarse también a cabo en presencia de ácido fosfórico y/o en presencia de la sal de un metal alcalino. En la patente perteneciente a Unitika (JP11035554, 1999), el nylon 6 procedente de desechos es fundido con ácido fosfórico a 260 °C (500 °F). Vapor sobrecalentado a 320 °C (608 °F) se carga en el fondo del reactor y la ϵ -caprolactama formada es removida. La ventaja del uso de sales alcalinas en lugar de ácido fosfórico, se debe a la eliminación de permanganato de potasio y tratamientos con peróxidos necesarios para la purificación de la ϵ -caprolactama producida de la depolimerización catalizada con el ácido [16].

Otros procesos patentados para la depolimerización de nylon 6 son citados a continuación. En la patente de Allied Corp. (US5656757, 1997), el nylon 6 es depolimerizado en presencia de vapor de agua, utilizando un reactor con cama catalítica consistente de α -alumina (la cual ha sido calcinada a 800 °C y que posee un tamaño de partícula de 0.2 a 0.8 mm de diámetro). La cama catalítica se encuentra a 320 °C (608 °F) mediante calentamiento eléctrico. La mezcla en fase gaseosa de ϵ -caprolactama y vapor de agua dejan el reactor para ser condensada en una columna. La fase acuosa resultante, que contiene ϵ -caprolactama, es combinada con ϵ -caprolactama cruda y posteriormente es purificada mediante destilación al vacío. Mediante este proceso aproximadamente el 87% del nylon 6 es convertido a ϵ -caprolactama [17]. Esta depolimerización puede llevarse a cabo de 240 °C a 270 °C en presencia de ácido fosfórico, el proceso se explica en las patentes de Allied Corp. (US4311642, 1986), y Toray Industries (JP9241416, 1997), los cuales reportan un rendimiento del 85 al 96% [18, 19].



En otro proceso, fosfato monosódico se usa junto con ácido fosfórico, en una relación molar sal-ácido de 4:1. La depolimerización se lleva a cabo a 250 °C (482 °F) y 200 mmHg durante 1 hora; mediante una corriente de vapor sobrecalentada a 300 °C, la ϵ -caprolactama es removida del reactor, con un rendimiento del 30 al 35% en peso. Sin embargo, la presencia de sal de sodio causa que la mezcla de reacción presente una alta viscosidad, lo que provoca la deposición de material sólido en las paredes del reactor; este inconveniente se resuelve modificando la relación molar sal-ácido a 1:9. El rendimiento en este caso es del 40-66% en peso [15].

La degradación térmica del nylon 6 ha sido estudiada por más de 60 años. Se ha reportado el producto de la pirólisis del nylon 6 es ϵ -caprolactama [14]. En este proceso el grupo funcional amida del nylon 6 actúa como catalizador favoreciendo la reacción de descomposición térmica. La degradación térmica de poliamida 6 se lleva a cabo en un reactor con cama catalítica de KOH soportada en α -alumina. Esta degradación se realiza en un intervalo de temperaturas de 330 °C a 360 °C; de este proceso se obtiene un rendimiento del 85% o superiores [8].

2.4. Procesos de purificación de ϵ -caprolactama obtenida a partir de la depolimerización de nylon 6.

La ϵ -caprolactama es uno de los químicos más comerciales. Aproximadamente el 98% de la ϵ -caprolactama producida se consume para manufacturar poliamida 6 (nylon 6) [20].

Las características del nylon 6 son sensitivas a la pureza inicial de la ϵ -caprolactama con la que se fabrica. La presencia de impurezas por muy mínimas que éstas sean, afecta negativamente la polimerización. Por lo tanto, la calidad de ϵ -caprolactama necesaria para la producción de fibras debe cumplir requerimientos muy estrictos [20].



La ϵ -caprolactama purificada a partir de la depolimerización de desechos de nylon 6, presenta grandes cantidades de impurezas, generalmente aditivos y colorantes. Estos aditivos y colorantes utilizados en la producción de nylon 6 son las impurezas mayoritarias. Por lo tanto, la recuperación de la ϵ -caprolactama requiere tratamientos químicos y/o físicos [15].

La purificación de la ϵ -caprolactama con la finalidad de remover impurezas envuelve procesos como son: extracción, tratamientos de intercambio iónico y destilación. En el proceso de extracción, la ϵ -caprolactama es recuperada con ayuda de un solvente orgánico. En un segundo paso, la ϵ -caprolactama es lavada con agua y la solución acuosa resultante es sometida a un tratamiento de intercambio iónico. La eficiencia en el proceso de extracción depende del solvente orgánico usado, así como, de sus características fisicoquímicas (solubilidad en la fase acuosa y selectividad respecto a la ϵ -caprolactama) [20].

Se sabe que los compuestos orgánicos pueden ser purificados a partir de soluciones acuosas que contengan solventes, los cuales pueden ser de diferentes tipos como son: alcoholes, éteres, ésteres, cetonas; óxidos orgánicos fosforados, nitrogenados y sulfurados; así como, hidrocarburos aromáticos nitro- y halo- sustituidos [20].

En la literatura se encuentran diferentes patentes que resumen el proceso de recuperación de ϵ -caprolactama obtenida a partir del reciclaje de nylon 6. En el proceso patentado por Allied Corp. (US4311642, 1986), se describe un método para la recuperación de ϵ -caprolactama a partir de oligómeros de nylon 6, basado en destilaciones múltiples seguidas de evaporaciones, para finalmente cristalizar la ϵ -caprolactama [18].



En un proceso típico, la recuperación de ϵ -caprolactama y oligómeros se lleva a cabo haciendo pasar un fundido de poliamida a través de un evaporador de capa fina a 270 °C (518 °F) y a 1 mm Hg. La mezcla es directamente condensada. La condensación directa elimina la posible obstrucción del equipo por la deposición de los oligómeros en éste, particularmente del dímero cíclico de la ϵ -caprolactama, el cual presenta baja solubilidad en ésta (datos reportados de solubilidad: 0.6% en peso a 80 °C y 1.1% en peso a 100 °C) y es fácilmente sublimable [15].

La ϵ -caprolactama y sus oligómeros también pueden ser removidos mediante una extracción con agua a temperatura de ebullición. El agua extraída es concentrada en ausencia de oxígeno (de una solución de 5-8% en peso de sólidos hasta obtener una con 50%), seguido de una concentración utilizando un evaporador de capa fina para obtener una solución con un porcentaje en peso del 98%. La mezcla resultante de ϵ -caprolactama y oligómeros es reutilizada para una futura polimerización hidrolítica [15].

Agua a temperatura de ebullición, es también empleada en el siguiente proceso. El agua extraída es mezclada con fosfato de sodio o con ácido fosfórico a 50-100 ppm, y es concentrada a 70-80% en peso. La concentración de agua extraída en la presencia de la sal de sodio provee un nylon 6 con mejores propiedades que los otros procesos [15].

Una solución acuosa de ϵ -caprolactama del 20 al 25% en peso obtenida del proceso de depolimerización, puede purificarse si se concentra hasta un 60% en peso; la solución pasa por una cama de intercambio iónico (con resinas catiónicas) y es oxidada a una temperatura de 30 °C hasta 50 °C, mediante la utilización de agentes oxidantes como son permanganato de potasio, ozono, peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio. Mediante el uso de los agentes oxidantes, con los dos primeros se obtiene ϵ -caprolactama con un mayor grado de calidad, que la obtenida con los otros dos agentes. Sin embargo, el



tratamiento de oxidación con permanganato de potasio genera óxido de magnesio como subproducto, el cual tiene que ser removido mediante filtración e intercambio iónico aniónico. El ozono y el peróxido de hidrógeno no generan subproductos después del tratamiento de oxidación, por lo que, la solución de ϵ -caprolactama puede ser directamente purificada mediante destilación [15].

Un tratamiento alternativo es la oxidación; en el cual, permanganato de potasio es usado junto con sulfato ferroso de amonio. El pH de la solución acuosa de ϵ -caprolactama es ajustado entre 11-12 antes de agregar los agentes de oxidación. Una vez añadidos los agentes de oxidación, la mezcla se deja para que floccule durante 5 horas y después es filtrada. El filtrado es tratado con carbón activado y destilado a presión reducida. También se puede emplear una mezcla de óxido de magnesio y óxido de calcio, los cuales son utilizados como floculantes para eliminar impurezas [15].

En la industria química moderna, la ϵ -caprolactama es purificada con tricloroetileno (TCE). Sin embargo, durante este proceso de purificación, el TCE se descompone en cloruro de hidrógeno; y los desechos de la polimerización que contienen TCE son incinerados a 700 °C, lo que es ambientalmente peligroso por la formación de dioxinas [20].

2.5. Procesos de remoción de color de fibras textiles de nylon 6.

Los procesos de remoción de color de fibras textiles de poliamida 6 teñida son parte importante durante el proceso de reciclaje de polímeros. Una limitación significativa de la utilidad de polímeros reciclados deriva de la diferencia del color entre el polímero virgen y el reciclado, ya que el color no es necesariamente removido durante los procesos convencionales de reciclaje [21].



Para saber el tipo de proceso útil para la remoción de color de este tipo de fibras es necesario conocer un poco sobre la química de los colorantes. Algunos de los procesos importantes sobre la química del color serán explicados en las siguientes secciones (2.5.1., 2.5.2. y 2.5.3.).

Muchos de los procesos de desteñido, como el empleado por Chemical Products Corporation (20060070188, 2004) implica el contacto entre fibras poliméricas y al menos un solvente de tipo éster y uno de tipo alcohol, bajo condiciones que hagan que el colorante sea removido de la superficie de la fibra. La cantidad de solvente tiene que ser estudiada para evitar la destrucción o degradación del material. Generalmente se emplea carbonato de etileno como solvente tipo éster y octanol como solvente de tipo alcohol, la reacción se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 130 a 150 °C durante al menos 20 minutos. La variación y optimización de la cantidad de fibra, de la composición de la mezcla de solventes, de la temperatura y del tiempo, maximizarán la decoloración [21].

Otro proceso patentado por Royce Chem. Corp. (US19780961728, 1978) se basa en eliminar tintes de fibras textiles, utilizando una fuente de cationes de amonio, procedentes de una sal de amonio (que puede ser de sulfato, carbonato o bicarbonato) o de una sal orgánica de amonio (de acetatos, formatos y citratos). Y otra fuente de aniones sulfito procedentes de sales, como son sulfito de sodio, bisulfito de sodio o sulfito de potasio. La concentración de las sales va de un rango de 0.5 a 3.5% de acuerdo al peso de la fibra a decolorar. Se debe agregar también, un agente de mojado que debe contener largas cadenas de carbono con grupos sulfonato en los extremos; la concentración del agente de mojado es de 0.05 a 2% respecto al peso de la fibra. La reacción se lleva a cabo a 140-190 °C, durante 30 a 60 minutos [22].



2.5.1. Tintes y pigmentos.

El color puede ser incorporado directamente a los artículos manufacturados, por ejemplo a tejidos y plásticos, por una variedad de razones; pero el propósito más común es realzar el aspecto y el atractivo de un producto. Generalmente, el color deseado se logra mediante la incorporación al producto de compuestos coloreados, denominados tintes y pigmentos [23].

El término colorante se utiliza con frecuencia para abarcar ambos tipos de materiales que colorean. Para una comprensión de la química de los colores, es de importancia fundamental establecer la distinción entre los tintes y los pigmentos como dos tipos muy diferentes de materiales colorantes, que pueden ser a menudo bastante similares químicamente. Sin embargo, son claramente diferentes en sus propiedades y, especialmente, en el modo en el que son utilizados. Los tintes y los pigmentos se diferencian por sus características de solubilidad: esencialmente los tintes son solubles, los pigmentos son insolubles [23].

El uso tradicional de los tintes se basa en la coloración de diferentes tejidos. Prácticamente siempre, los tintes son aplicados en medio acuoso a los materiales textiles de modo que, generalmente, se requerirá que sean solubles en agua; en otras ocasiones, los tintes son insolubles en agua pero mediante un proceso de reducción química son convertidos a una forma hidrosoluble que puede ser entonces aplicada a la fibra [23].

Por el contrario los pigmentos son materiales colorantes de los que se exige que sean completamente insolubles en el medio en el cual se hallen incorporados. Las principales aplicaciones tradicionales de los pigmentos son las pinturas, las tintas de imprenta y en la coloración de cerámicas y vidrios. Los pigmentos son incorporados a un medio a través de un proceso de



dispersión, que reduce las agrupaciones de las partículas sólidas a una forma más finamente dividida, pero no se disuelven en el medio [23].

Una distinción adicional entre los tintes y los pigmentos es que, mientras que las moléculas de tinte son diseñadas para ser atraídas fuertemente hacia las moléculas del polímero que constituyen la fibra textil, a las moléculas de pigmento no se les exige exhibir tal afinidad por su soporte. Las moléculas de pigmento son, sin embargo, atraídas fuertemente unas a otras en la estructura de su red cristalina sólida, para así impedir su disolución en los solventes [23].

2.5.2. Clasificación de los colorantes.

Según el método de clasificación química, los colorantes se agrupan de acuerdo con ciertas características estructurales químicas comunes. Los tintes y pigmentos orgánicos más importantes, en orden aproximadamente decreciente de importancia, pertenecen a las familias químicas azo (—N=N—), carbonilo (C=O) (incluyendo las antraquinonas), ftalocianina, ion arilcarbonio (incluyendo los trifenilmetanos), sulfuro, polimetilo y nitro [23].

Según el método de aplicación de los tintes, éstos se clasifican en: tintes ácidos, tintes mordentes, tintes premetalizados para las fibras de proteína, tintes directos, tintes reactivos, tintes de tina para fibras celulósicas, tintes dispersos para poliésteres y tintes básicos (catiónicos) para fibras acrílicas. En contraposición a los tintes textiles, la clasificación de los pigmentos según la aplicación es de relativamente poca importancia [23].



2.5.3. Tintes para fibras sintéticas.

Los tres tipos de fibras sintéticas más importantes utilizadas habitualmente en los tejidos son: el poliéster, las poliamidas (nylon) y las fibras acrílicas. El poliéster se tiñe por medio de los tintes dispersos. Las fibras de poliamida se pueden colorear utilizando tanto tintes ácidos como mediante tintes dispersos. Las fibras acrílicas se tiñen principalmente usando tintes básicos (catiónicos) [23].

En el caso de las poliamidas, la aplicación sobre ellas de tintes dispersos exige que éstos estén conformados por moléculas relativamente pequeñas y planas para que puedan penetrar entre las cadenas de polímero y dentro del grueso de la fibra. Habitualmente, estos tintes se aplican a la fibra como una fina dispersión acuosa a temperatura de alrededor de 130 °C, bajo presión. A estas temperaturas, la estructura física compacta del polímero se relaja por agitación térmica, lo que reduce el enlace intermolecular y facilita la entrada de las moléculas de tinte. En general, se considera que la afinidad tinte-fibra en las disoluciones sólidas formadas implica una combinación de fuerzas de van der Waals, fuerzas dipolares y enlaces de hidrógeno. Una característica común de las moléculas de los tintes dispersos es que poseen varios grupos polares. Los grupos polares habitualmente presentes incluyen los grupos nitro (NO₂), ciano (CN), hidroxilo, amino, éster, amida (NHCO) y sulfona (SO₂). Uno de los papeles que desempeñan estos grupos polares es el de proporcionar, a las altas temperaturas a las que se aplican estos tintes, un grado de solubilidad adecuado en agua [23].

Las fibras de poliamida presentan una importante similitud estructural con las fibras de proteínas naturales tales como la lana (cuyo componente principal es la queratina), ésta similitud se muestra en la figura 17. La similitud estructural se basa en la presencia de grupos funcionales amida y de grupos ácido carboxílico [23].

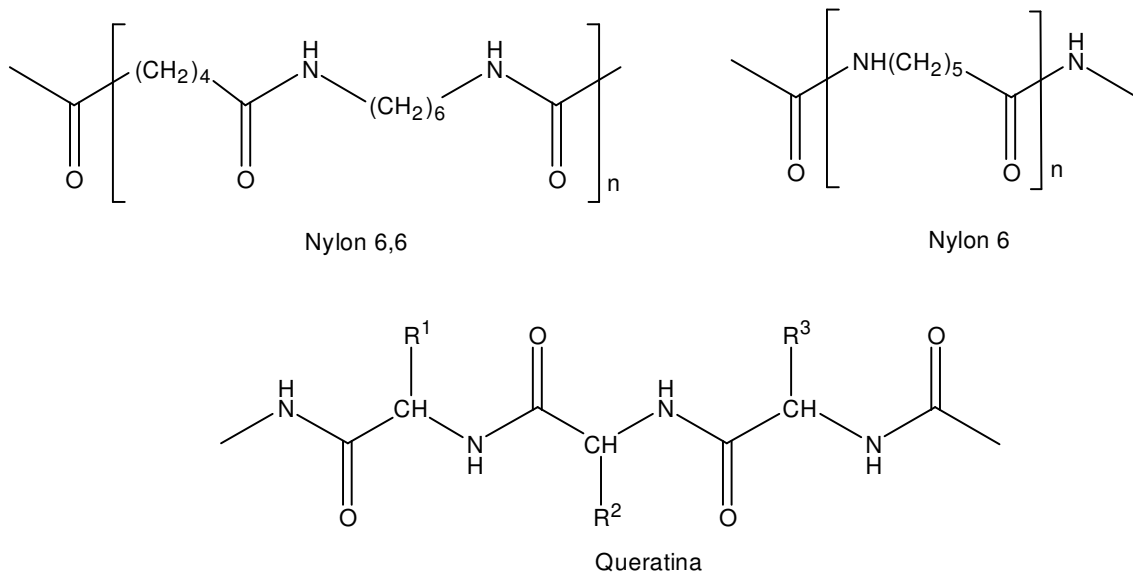


Fig. 17. Similitud estructural entre fibras de poliamida y de proteínas.

Las poliamidas se pueden teñir utilizando tintes ácidos. Éstos son atraídos por las fibras por un mecanismo que implica la atracción de los aniones del tinte por los grupos amino presentes, por ejemplo, en el extremo de las cadenas de poliamida, los cuales se protonan en condiciones ácidas. Los grupos aniónicos característicos de los tintes ácidos son los sulfonatos (SO_3^-), normalmente como sales de sodio (Na^+). Estos grupos desempeñan un doble papel. Primeramente, proporcionan solubilidad en el medio acuoso, medio a partir del cual se aplican los tintes a la fibra. En segundo lugar, aseguran que los tintes porten una carga negativa [23].

La mayoría de los tintes ácidos, especialmente los amarillos, los naranjas y los rojos, pertenecen a la familia química azo, mientras que los azules y los verdes son, con frecuencia, proporcionados por los tintes de tipo carbonilo, especialmente las antraquinonas. Los tintes que presentan metales de transición, especialmente cromo (en forma de Cr^{3+}), se puede observar en la figura 18 [23].

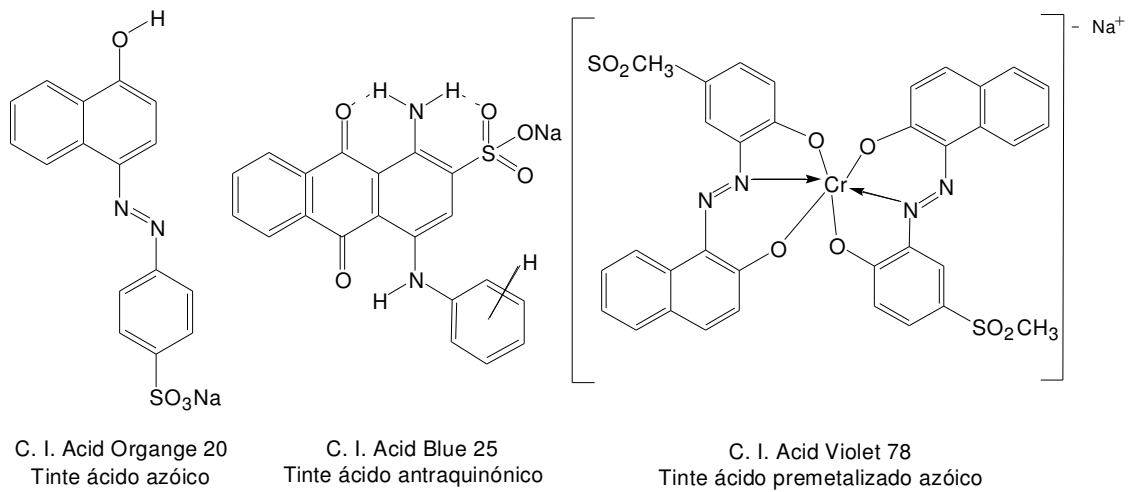


Fig. 18. Estructuras químicas de diferentes colorantes.



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se resumirá la metodología de los diferentes ensayos experimentales realizados para el desarrollo y la validación de este trabajo.

3.1. Experimentos exploratorios.

De todas las secciones que se incluyen en el desarrollo experimental, la realización de los experimentos exploratorios es la más importante, ya que gracias a ésta, se logró establecer una metodología que fue empleada a lo largo del desarrollo experimental, en cuanto a la reacción de depolimerización para obtener el monómero (ϵ -caprolactama), la purificación del mismo, así como, la caracterización de los diferentes productos de reacción. Además de que se logró la comprobación de la hipótesis.

Las condiciones fijadas en los diferentes ensayos realizados en esta sección se tomaron a partir de un trabajo de tesis previo a éste [24] y a las diferentes patentes recopiladas para la depolimerización del nylon 6 y para la purificación de los productos de reacción.

3.1.1. Material.

Para todos los experimentos realizados en la sección 3.1. y en la sección 3.2. se utilizó nylon 6 en forma de pellets (marca Ultramid B3) y agua destilada. Las reacciones se llevaron a cabo utilizando un reactor marca PARR PSTFS, que tiene una capacidad de 547 mL.

Para la purificación del producto de reacción se utilizó acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, PM = 58.08) marca Fermont con una pureza del 99.6%.



3.1.2. Obtención del monómero.

A partir de la capacidad media del reactor (273.5 mL) se calcularon los porcentajes en peso del nylon 6 y de agua destilada. Los cálculos de las cantidades se hicieron considerando al nylon 6 como el reactivo limitante. La tabla 2 muestra las cantidades utilizadas de cada reactivo para las diferentes reacciones:

Tabla 2 Porcentaje en peso de los reactivos para las reacciones de obtención del monómero			
	Reacción 10%-90%	Reacción 20%-80%	Reacción 30%-70%
Reactivo	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)
Nylon 6	23.75	47.50	71.25
Agua destilada	213.15	190.00	166.25

En cada experimento se varió el porcentaje en peso de los reactivos, se realizó por duplicado y mediante una reacción por lotes. Una vez colocados los reactivos dentro del reactor se procedió a elevar la temperatura. Todos los experimentos realizados en ésta sección se llevaron a cabo a una temperatura de 300 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura (t_0), la reacción se llevó a cabo durante 3 horas (t_f).

3.1.3. Purificación del monómero.

El producto de reacción obtenido fue una suspensión; la cual se filtró a vacío con la finalidad de obtener dos fases, una sólida y otra líquida.

La fase sólida fue caracterizada por espectroscopia de infrarrojo (IR).



Por su parte, la fase líquida se colocó en un matraz bola de 500 mL, para que, mediante el uso de un rotavapor se evaporara el agua y de esta manera, lograr la obtención del producto; una vez retirada toda la humedad se obtuvo un sólido de aspecto ceroso.

Mediante la caracterización por espectroscopia de infrarrojo (IR) realizada al sólido ceroso se determinó que contenía oligómeros y ϵ -caprolactama mezclados, por lo que, fue necesario probar diferentes técnicas de separación para obtener el monómero puro. Las técnicas empleadas fueron la cristalización y el proceso de sublimación-deposición.

3.1.3.1. Cristalización.

La cristalización es un proceso utilizado para purificar compuestos sólidos, la cual se basa en los principios de solubilidad: los compuestos (solutos) tienden a solubilizarse en solventes calientes, si esta solución se enfría, el soluto forma cristales del compuesto puro; las impurezas son excluidas de los cristales en crecimiento, los cuales pueden ser separados mediante filtración. Otros métodos de cristalización son: la adición de un segundo solvente con el fin de reducir la solubilidad del soluto; el cambio de pH de la solución, una reacción química y la evaporación del solvente [20].

La obtención de cristales de ϵ -caprolactama en el sólido ceroso se llevó a cabo a partir de acetona, la cual fue adicionada en caliente y después enfriada. Por cada 10 g de sólido ceroso que contiene ϵ -caprolactama y oligómeros se adicionaron 185 mL de acetona [25, 26]. De éste procedimiento se obtuvieron dos fases; la más densa y viscosa correspondía a los oligómeros, los cuales, no son solubles en acetona y fácilmente se removieron de la solución mediante filtración. Finalmente, la obtención de los cristales puros de ϵ -caprolactama se llevó a cabo por evaporación del solvente.



3.1.3.2. Sublimación-Deposición.

El proceso de sublimación-deposición es una técnica basada en el equilibrio sólido-vapor. El proceso en el cual las moléculas pasan directamente de sólido a vapor recibe el nombre de sublimación, y el proceso inverso (esto es, de vapor directamente a sólido) se llama deposición [27].

Para llevar a cabo el proceso de sublimación-deposición se empleó un matraz bola de 1000 mL con dos bocas, el cual se calentó mediante una chaqueta eléctrica. En una de las bocas se colocó un dedo frío conectado a una bomba de recirculación de agua a baja temperatura para asegurar la deposición de los cristales de ϵ -caprolactama en éste. Los oligómeros, por su parte, no presentan sublimación por lo que permanecieron en el fondo del matraz. La otra boca se conectó a una bomba de vacío para evitar la incineración del producto y para dar las condiciones necesarias para llevar a cabo la sublimación. Ésta técnica se puede ver en el Anexo 1.

3.1.4. Métodos de caracterización de los productos de reacción.

Existen diversas técnicas para la caracterización de sustancias químicas. El análisis químico proporciona información sobre la composición de una muestra de materia; en ciertos casos, es suficiente la información cualitativa referente a la presencia o ausencia de uno o más componentes de la muestra.

Para la identificación de los productos de reacción, se emplearon dos técnicas de identificación: la primera, mediante un espectrofotómetro de infrarrojo (con un equipo VARIAN 800 FT-IR) y la segunda, mediante un cromatógrafo de gases (Hewlett Packard 6890 GC System) que emplea un espectrómetro de masas como detector (Hewlett Packard 5973 Mass Selective Detector).



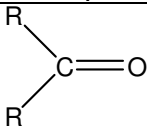
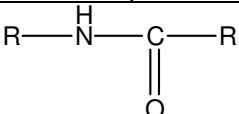
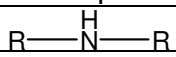
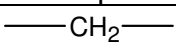
3.1.4.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (IR).

Los átomos que constituyen una molécula están en constante vibración debido a la energía; cada molécula tiene un punto de vibración resonante dependiendo de las uniones químicas que posea, denominado frecuencia de vibración. La espectroscopia infrarroja es la interacción de la radiación electromagnética de la región infrarroja (que abarca radiación de números de onda que varían aproximadamente de 13000 a 33 cm^{-1} , o longitudes de onda de 0.75 a 300 μm) con la materia [28].

La espectroscopia de infrarrojo es extremadamente útil y comúnmente usada como herramienta de identificación de sustancias químicas, presencia de impurezas o de grupos funcionales en los extremos de cadena. El método IR es rápido y sensible, sus técnicas de muestreo son fáciles y la operación del equipo es simple. Finalmente la interpretación de los espectros no presenta dificultad debido a que para cada sustancia se obtiene una “huella digital” con bandas individuales para cada región infrarroja. La espectroscopia de IR posee parámetros de bandas característicos como frecuencia (energía), intensidad (carácter polar) y forma de la banda [28].

Para caracterizar un compuesto a través de la interpretación de su espectro de infrarrojo es necesario contar con tablas que indiquen los números de onda de absorción de cada grupo funcional [28]. En la tabla 3 se muestra la frecuencia de los grupos funcionales presentes en la molécula de ϵ -caprolactama [28].



Tabla 3 Frecuencia de grupos funcionales presentes en la molécula de ϵ -caprolactama	
GRUPO CARBONILO	
Grupo 	Frecuencia (cm^{-1}) 1715-1680
AMIDAS	
Grupo 	Frecuencia (cm^{-1}) 3350-3310
AMINAS	
Grupo 	Frecuencia (cm^{-1}) 3350-3310
ALCANOS	
Grupo 	Frecuencia (cm^{-1}) 2925

Una vez purificada la ϵ -caprolactama debe presentar el espectro de IR que se observa en la figura 19 y que corresponde a un espectro teórico de dicha sustancia química [29].

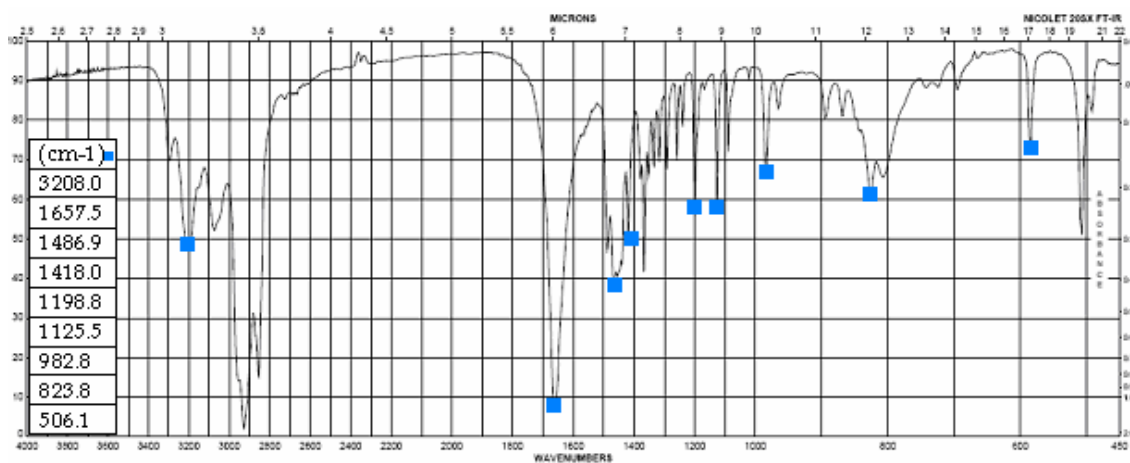


Fig. 19. Espectro de IR teórico de ϵ -caprolactama.



El procedimiento para la caracterización utilizando espectroscopia de infrarrojo consistió en la preparación de pastillas de muestras sólidas, las cuales fueron finamente divididas con una matriz de KBr para preparar una mezcla sólido-sólido, la cual fue sometida a presión para obtener pastillas de película delgada. Las pastillas se montaron sobre un soporte para proceder a tomar el IR.

3.1.4.2. Caracterización por cromatografía de gases (GC).

En la cromatografía de gases, un soluto gaseoso (o el vapor de un líquido volátil) es transportado por una fase móvil gaseosa. Los distintos compuestos se absorben en la fase estacionaria a diversos grados, migran a lo largo de la fase a velocidades diferentes y se separan al salir (cuando se eluyen) del extremo de la columna de cromatografía. La detección de un compuesto se puede realizar mediante espectroscopia de masas, la cual brinda información sobre el peso molecular y estructura de la molécula. Un compuesto puede identificarse por su tiempo de retención en la columna y cuantificarse con base en el área bajo su pico de elusión [30].

La caracterización mediante cromatografía de gases se realizó únicamente a los productos de reacción que presentaron solubilidad en acetona. Una vez disuelta, la muestra (aproximadamente 0.5 μL) se inyectó en el cromatógrafo utilizando el método glicol 2, el cual especifica el flujo del gas acarreador y la temperatura de la columna de separación en el cromatógrafo [Anexo 2].

3.2. Determinación de las condiciones óptimas de reacción.

Para llevar a cabo una serie de experimentos se debe cubrir un amplio rango de condiciones o variables que intervienen en el sistema. Las variables de éste sistema son: temperatura de reacción, tiempo de reacción y porcentaje



en peso de los reactivos. Una conversión alta (cercana al 100%) del nylon 6 permite la identificación de las condiciones óptimas de operación para la reacción de depolimerización.

Para la determinación de las condiciones óptimas de reacción se siguió la metodología de obtención y caracterización del monómero empleada en la sección de experimentos exploratorios (Sec. 3.1.). La purificación se realizó únicamente mediante cristalización con acetona. Las diferentes reacciones se llevaron a cabo mediante un proceso por lotes.

El porcentaje en peso óptimo de los reactivos para la depolimerización de nylon 6 se eligió de acuerdo a los resultados obtenidos en la sección de experimentos exploratorios (Sec. 3.1.) mostrados en el Cap. 4, el cual fue para un porcentaje 10% nylon 6 – 90% agua. Bajo este porcentaje, se determinaron las condiciones óptimas para las dos variables restantes del sistema (temperatura y tiempo de reacción). Los rangos de dichas variables se establecieron de acuerdo a las diferentes patentes recopiladas de los procesos industriales de depolimerización de nylon 6 y al trabajo de tesis previo.

3.2.1. Temperatura óptima de reacción (Tr).

Los experimentos se llevaron a cabo en un rango de temperaturas de 250 °C a 300 °C, con incrementos de 10 °C; con un tiempo de reacción de 3 horas y una carga de reactivos en peso de 10% nylon 6 – 90% agua. Para cada reacción se realizó un ensayo.

La tabla 4 muestra los ensayos realizados para la determinación de la temperatura óptima de reacción.



Reacción 1	250 °C
Reacción 2	260 °C
Reacción 3	270 °C
Reacción 4	280 °C
Reacción 5	290 °C
Reacción 6	300 °C

3.2.2. Tiempo óptimo de reacción (t_r).

Los experimentos se llevaron a cabo en un rango de tiempo de 1 hasta 3 horas, con incrementos de 30 minutos; a la temperatura óptima de reacción obtenida de los experimentos realizados en T_r y con una carga de reactivos en peso de 10% nylon 6 – 90% agua.

La tabla 5 muestra los ensayos realizados para la determinación del tiempo óptimo de reacción.

Reacción 1	1.0 h
Reacción 2	1.5 h
Reacción 3	2.0 h
Reacción 4	2.5 h
Reacción 5	3.0 h

3.3. Depolimerización de desechos de nylon 6.

Una vez fijadas las condiciones óptimas de reacción empleando nylon 6 limpio en forma de pellets se llevaron a cabo reacciones utilizando desechos de nylon 6.



En total se realizaron tres diferentes ensayos de la reacción de depolimerización utilizando fibras textiles de nylon 6 y las reacciones se llevaron a cabo en un proceso por lotes.

3.3.1. Material.

Para la reacción de depolimerización de desechos de nylon 6 se eligió trabajar con fibras textiles como son medias hechas de ésta poliamida; éstas fueron cortadas en cuadrados de 0.5 cm aproximadamente. Una media de uso comercial está fabricada (la parte de la pierna) de un 85 hasta 98% en peso de nylon 6 y de un 2 hasta 15% en peso de elastano. El elastano es un filamento comúnmente conocido como LYCRA®.

En específico se trabajó con medias con un contenido promedio de nylon 6 del 90% y 10% de LYCRA®. La carga inicial de medias en el reactor fue de 23.753 g, y de acuerdo al porcentaje en peso de la poliamida en las medias, 21.378 g son únicamente de nylon 6 y el resto, 2.375 g son de LYCRA®.

Para la decoloración de los desechos de nylon 6 se utilizó cloruro de amonio (NH_4Cl , PM = 53.49) marca Analit con una pureza del 99.6%, sulfito de sodio (Na_2SO_3 , PM = 126.04) marca J. T. Baker y lauril sulfato de sodio (LSS).

El agua utilizada para las diferentes reacciones fue destilada. Las reacciones se llevaron a cabo utilizando el reactor marca PARR PSTFS.

Para la purificación del producto de reacción se utilizó acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, PM = 58.08) marca Fermont con una pureza del 99.6%.



3.3.2. Decoloración de desechos de nylon 6.

Para la decoloración de desechos de nylon 6 se utilizaron las condiciones establecidas en el proceso patentado por Royce Chem. Corp. (US19780961728, 1978), en el cual se utilizó una fuente de cationes de amonio, procedentes de cloruro de amonio. La fuente de aniones sulfito procedió de sulfito de sodio. El agente de mojado empleado fue lauril sulfato de sodio [23]. Las cantidades empleadas de estos reactivos se muestran en la tabla 6.

Tabla 6 Cantidades de los reactivos para el proceso de decoloración	
Reactivo	Masa (g)
Cloruro de Amonio	0.350
Sulfito de Sodio	0.350
Lauril Sulfato de Sodio	0.200

Las cantidades mostradas están calculadas para decolorar 10 g de fibras textiles por cada 200 mL de agua destilada. La reacción se llevo a cabo a 140 °C, durante a 4 horas, utilizando el reactor marca PARR PSTFS [23].

Una vez llevada a cabo la reacción, las fibras textiles fueron lavadas para eliminar el LSS y posteriormente fueron secadas.

3.3.3. Obtención del monómero.

Las reacciones de depolimerización de los desechos previamente decolorados de nylon 6 se realizaron a condiciones óptimas obtenidas de los experimentos hechos en la Sección 3.2., las cuales serán discutidas en el Cap. 4.



3.3.4. Purificación del monómero.

En el caso de la purificación del producto de reacción, éste se filtró a vacío con la finalidad de obtener dos fases, una sólida y otra líquida. La fase sólida se desechó debido a que contenía nylon 6 sin depolimerizar.

La fase líquida se sometió a un tratamiento con carbón activado para eliminar las partículas de colorante aún disueltas; este procedimiento se realizó adicionando carbón activado a la fase líquida en su punto de ebullición y filtrando.

Al igual que en la metodología de la Sección 3.1., la fase líquida se colocó en un matraz bola de 500 mL, para evaporar el agua y concentrar el producto mediante el uso de un rotavapor; una vez retirada toda la humedad se obtiene un sólido de aspecto ceroso, el cual se purificó y cristalizó utilizando acetona (técnica antes mencionada).

3.3.5. Caracterización del monómero.

La caracterización de los diferentes productos de reacción se llevó a cabo por las técnicas de identificación ya mencionadas.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados que a continuación se presentan, se dividen en tres partes; la primera, muestra los resultados obtenidos a partir de los experimentos exploratorios; la segunda, donde se optimizan las condiciones de temperatura y tiempo de reacción; y la tercera, donde se muestran los resultados de la depolimerización de desechos de nylon 6.

4.1. Experimentos exploratorios.

La tabla 7 muestra las cantidades empleadas de monómero-agua, la masa del nylon 6 sin depolimerizar, las cantidades recuperadas de ϵ -caprolactama y oligómeros, así como, la presión para las diferentes reacciones llevadas a cabo a 300 °C durante 3 horas.

Tabla 7 Cantidades empleadas, recuperadas y presión de reacción para las reacciones a 300 °C				
	Reacción 10%-90%		Reacción 20%-80%	Reacción 30%-70%
Masa de inicial de nylon 6 (g)	23.750	23.750	47.513	67.261
Masa de agua destilada (g)	213	213	190	158
Presión de reacción (psi)	1200	1200	1180	1040
Nylon 6 sin depolimerizar (g)	1.346	0.284	2.177	21.158
E-caprolactama recuperada (g)	7.280	13.764	2.551	---
Masa de oligómeros recuperados(g)	8.575	4.761	30.463	---

Utilizando los datos de la tabla anterior y en base al equilibrio de la reacción de depolimerización de nylon 6 a ϵ -caprolactama mostrado en la figura 20:

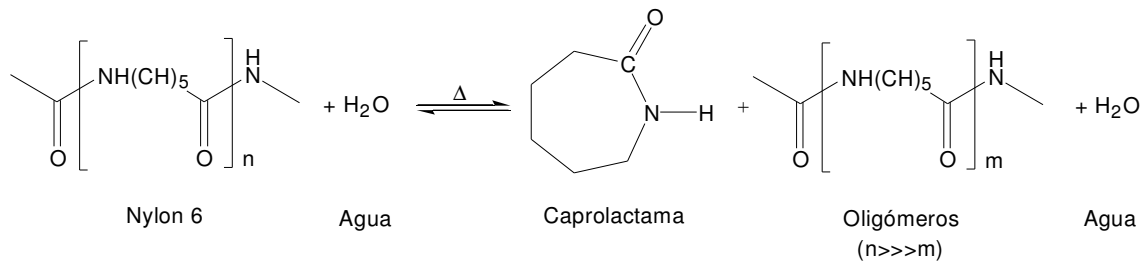


Fig. 20. Reacción de depolimerización de nylon 6.

se puede determinar la conversión del reactivo limitante ($x_{\text{nylon 6}}$), así como, la distribución de productos definida por dos parámetros: el rendimiento de los productos de reacción ($X_{\varepsilon\text{-caprolactama}}$, $X_{\text{oligómeros}}$) y la selectividad de los productos de reacción ($S_{\varepsilon\text{-caprolactama}}$, $S_{\text{oligómeros}}$).

4.1.1. Conversión.

La conversión del reactivo limitante se calculó de acuerdo a la siguiente relación:

$$x_{\text{nylon-6}} = \frac{m_i(g) - m_f(g)}{m_i(g)}$$

donde m_i es la masa inicial de nylon 6 y m_f es la masa de nylon 6 sin depolimerizar.

Los resultados de las conversiones se muestran en la tabla 8 y de acuerdo a éstos se observa que, la reacción se favorece cuando el porcentaje de agua presente en la carga es mayor, es decir del 90%, obteniéndose por tanto, una mayor conversión (del orden de 0.9).



Tabla 8 Conversiones obtenidas a partir de los experimentos exploratorios				
	Reacción 10%-90% Prueba No. 1	Reacción 10%-90% Prueba No. 2	Reacción 20%-80%	Reacción 30%-70%
Conversión	0.94	0.99	0.89	0.69

4.1.2. Rendimiento.

El rendimiento se refiere a la cantidad de producto que se obtiene después de que la reacción se lleva a cabo respecto a la cantidad de reactivo limitante presente al inicio de la reacción, es decir, la fracción de los productos formados:

$$x_{\text{caprolactama}} = \frac{\text{masa de caprolactama recuperada(g)}}{\text{masa inicial de nylon 6(g)}}$$

$$x_{\text{oligómeros}} = \frac{\text{masa de oligómeros recuperados(g)}}{\text{masa inicial de nylon 6(g)}}$$

En la tabla 9 se observan los rendimientos obtenidos para las reacciones realizadas; en el caso particular de la reacción con una carga 30% nylon 6 – 70% agua, no se logró determinar la masa de ϵ -caprolactama y oligómeros debido a que el sólido ceroso no se pudo purificar. Gracias a estos resultados se observa que la producción de ϵ -caprolactama es mayor cuando la reacción se lleva a cabo con una carga de 10% nylon 6 – 90% agua, además de que se presenta una disminución en la concentración de oligómeros.



Rendimiento	Reacción 10%-90% Prueba No. 1	Reacción 10%-90% Prueba No. 2	Reacción 20%-80%
X ϵ -caprolactama	0.31	0.58	0.05
X oligómeros	0.36	0.20	0.64

Los rendimientos mostrados en la tabla anterior dependen del procedimiento experimental de purificación, es decir, del manejo cuidadoso de los productos de reacción para evitar pérdidas; ya que teóricamente la suma de los rendimientos de los productos es igual a la conversión del reactivo limitante, es decir:

$$x_{nylon-6} = x_{caprolactama} + x_{oligómeros}$$

Por lo que en la tabla 9.1, se observa que la conversión calculada a partir de los rendimientos de los productos es menor que la conversión calculada a partir de las masas iniciales y finales de nylon 6, lo que nos indica que existe pérdida de una fracción de masa de alrededor del 20% que puede ser tanto de ϵ -caprolactama como de oligómeros, debido al manejo experimental.



Tabla 9.1
Comparación entre la conversión del reactivo limitante y rendimientos obtenidos a partir de los experimentos exploratorios

	Reacción 10%-90% Prueba No. 1	Reacción 10%-90% Prueba No. 2	Reacción 20%-80%
$X_{\text{caprolactama}}$	0.31	0.58	0.05
$X_{\text{oligómeros}}$	0.36	0.20	0.64
$X_{\text{nylon 6}}$ (por rendimientos)	0.67	0.78	0.69
$X_{\text{nylon 6}}$ (masa inicial y final)	0.94	0.99	0.89
Fracción de masa perdida	0.28	0.21	0.20

4.1.3. Selectividad.

En cuanto a la selectividad se refiere, está es una relación entre la cantidad formada de un producto respecto a la cantidad que reaccionó del reactivo limitante, la cual nos indica la fracción del reactivo limitante que se convirtió en producto.

$$S_{\text{caprolacta}} = \frac{\text{masa recuperada de caprolactma(g)}}{m_i - m_f}$$

$$S_{\text{oligómero}} = \frac{\text{masa recuperada de oligómero(g)}}{m_i - m_f}$$

La tabla 10 muestra la selectividad para los productos obtenidos de la reacción.



Selectividad	Reacción 10%-90% Prueba No. 1	Reacción 10%-90% Prueba No. 2	Reacción 20%-80%
S _{caprolactama}	0.32	0.59	0.06
S _{oligómeros}	0.38	0.20	0.72

Las selectividades mostradas en la tabla anterior nos permiten observar como la reacción de depolimerización de nylon 6 tiende a formar ϵ -caprolactama como producto mayoritario de reacción.

De acuerdo a todos los parámetros calculados anteriormente, el porcentaje en peso de reactivos con el que se obtuvo mejores resultados es 10% nylon 6 – 90% agua.

4.1.4. Caracterización de los productos de reacción.

La caracterización de los diferentes productos de reacción obtenidos a lo largo de la metodología de purificación se llevó a cabo mediante espectroscopia de infrarrojo (IR) y/o cromatografía de gases (GC).

4.1.4.1. Caracterización de la fase sólida por espectroscopia de infrarrojo (IR).

Debido a que el producto de reacción a la salida del reactor es una suspensión, ésta se filtró a vacío para obtener dos fases una sólida y otra líquida. Gracias al análisis con espectroscopia de infrarrojo (IR), se determinó que la fase sólida corresponde a nylon 6 que no depolimerizó.



La determinación de que ésta fase corresponde a nylon 6 sin depolimerizar se basa en que el producto de reacción presenta las mismas bandas de absorción que las de la poliamida pura, lo cual nos indica que no hubo un cambio en la estructura de la molécula, ya que la distribución de las bandas de absorción es la misma. Lo anterior se observa en las figuras 21 y 22.

El espectro obtenido del producto de reacción correspondiente a nylon 6 sin depolimerizar, se muestra en la figura 21. El espectro teórico mostrado en la figura 22 corresponde a nylon 6.

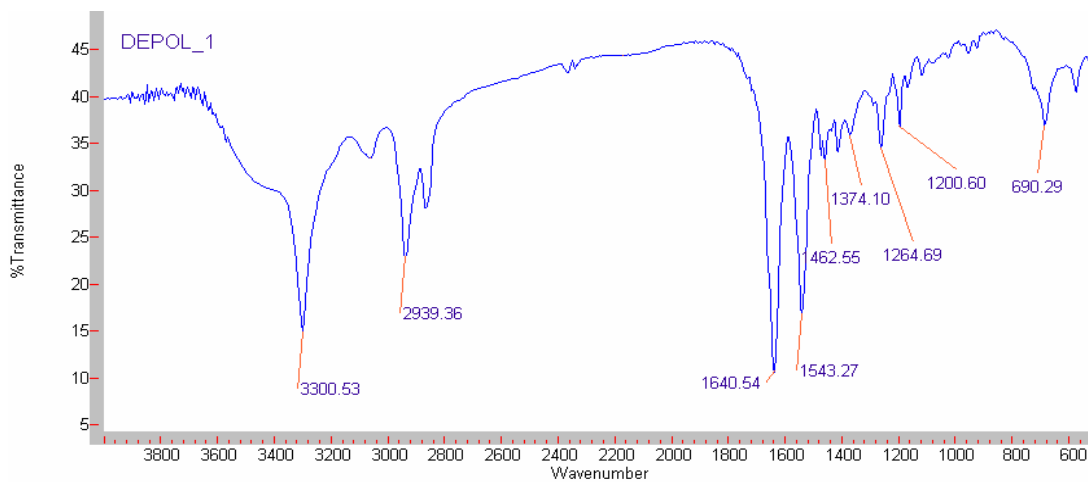


Fig. 21. Espectro de IR del nylon 6 sin depolimerizar.

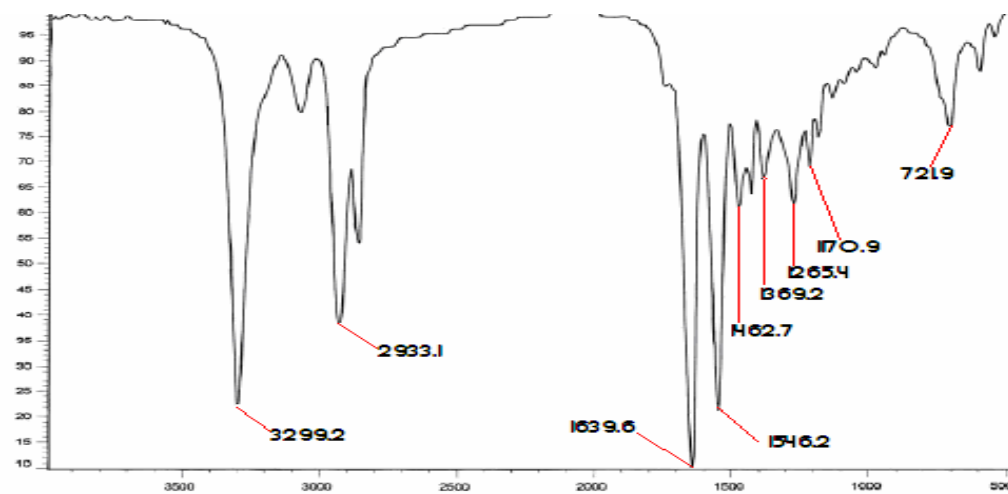


Fig. 22. Espectro de IR teórico de nylon 6.

Se puede inferir que el producto únicamente sufrió un cambio físico pero no químico, ya que el aspecto del nylon 6 después de la reacción se torna en forma de un polvo fino, como se observa en la figura 23.



Fig. 23.

- (a) Nylon 6 limpio en forma de pellets.
(b) Polvo fino obtenido después de la reacción de depolimerización.

4.1.4.2. Caracterización del sólido ceroso por espectroscopia de infrarrojo (IR).

Después de la reacción de depolimerización y de la evaporación del agua del producto de reacción se obtuvo un sólido ceroso, el cual se observa en la figura 24, del cual después del proceso de purificación se obtuvieron cristales transparentes y un líquido con alta viscosidad de color amarillo.

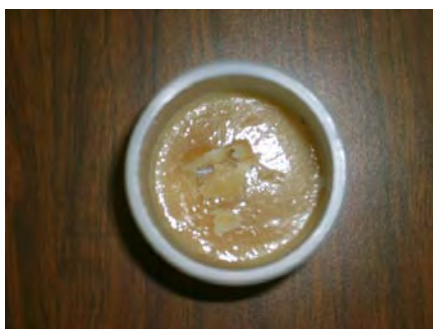


Fig. 24. Sólido ceroso.

4.1.4.3. Caracterización del líquido viscoso por cromatografía de gases (GC).

El líquido con alta viscosidad de color amarillo, el cual se observa en la figura 25, se caracterizó utilizando cromatografía de gases (GC) y mediante esta técnica se determinó que correspondía a los oligómeros. Tanto el cromatograma y el espectro de masas se muestran en la figura 26 y 27, sin embargo la información que brinda el espectro de masas no corresponde a la estructura de la molécula de los dímeros cíclicos de la caprolactama (el instrumento da esta información de acuerdo a la base de datos), pero el tiempo de retención mostrado en el cromatograma corresponde al tiempo reportado para los dímeros de ϵ -caprolactama en la literatura.



Fig. 25. Oligómeros.

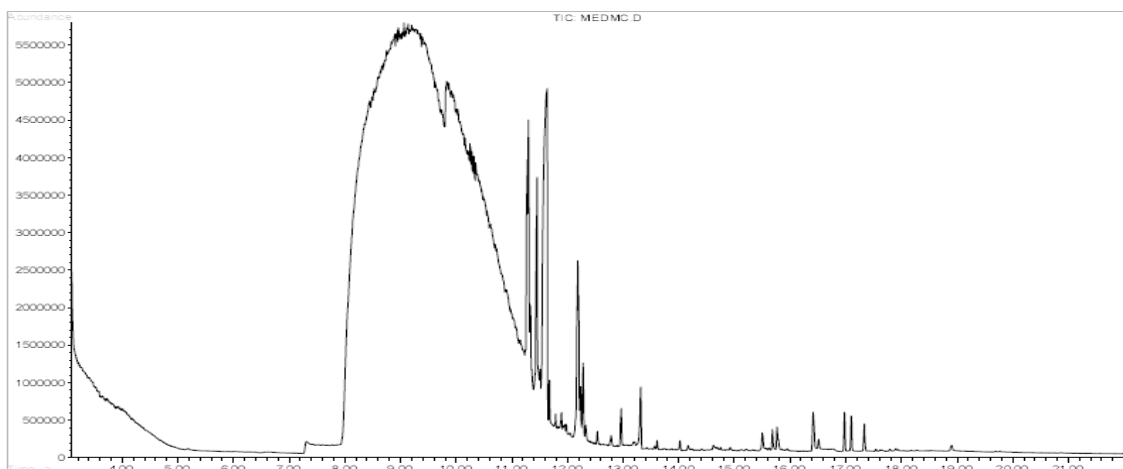


Fig. 26. Cromatograma de oligómeros obtenidos experimentalmente.

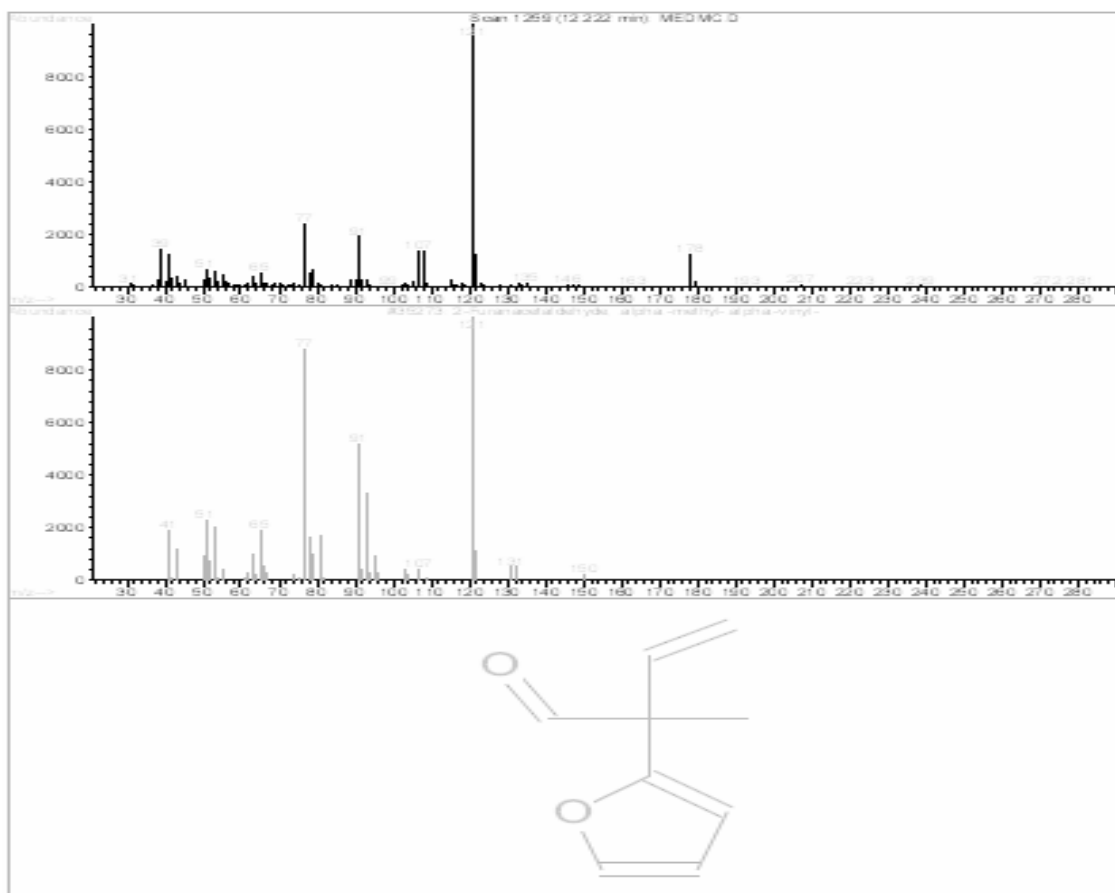


Fig. 27. Espectro de masas de oligómeros obtenidos experimentalmente

4.1.4.4. Caracterización de los cristales por espectroscopia de infrarrojo (IR).

El análisis con espectroscopia de infrarrojo realizado a los cristales mostrados en la figura 28 arroja el espectro que se observa en la figura 29, el cual corresponde a ϵ -caprolactama.

La figura 29 corresponde al espectro de infrarrojo para la reacción 10% nylon 6 - 90% agua, en el cual se observa la banda de 3214.88 cm^{-1} perteneciente a la frecuencia del grupo amida, que se confirma con la banda de 1488.11 cm^{-1} . Además, se observa la banda de 1655.50 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo, este espectro también presenta las bandas características correspondientes a la ϵ -caprolactama reportadas en la literatura.



Fig. 28. Cristales de ϵ -caprolactama obtenidos experimentalmente.

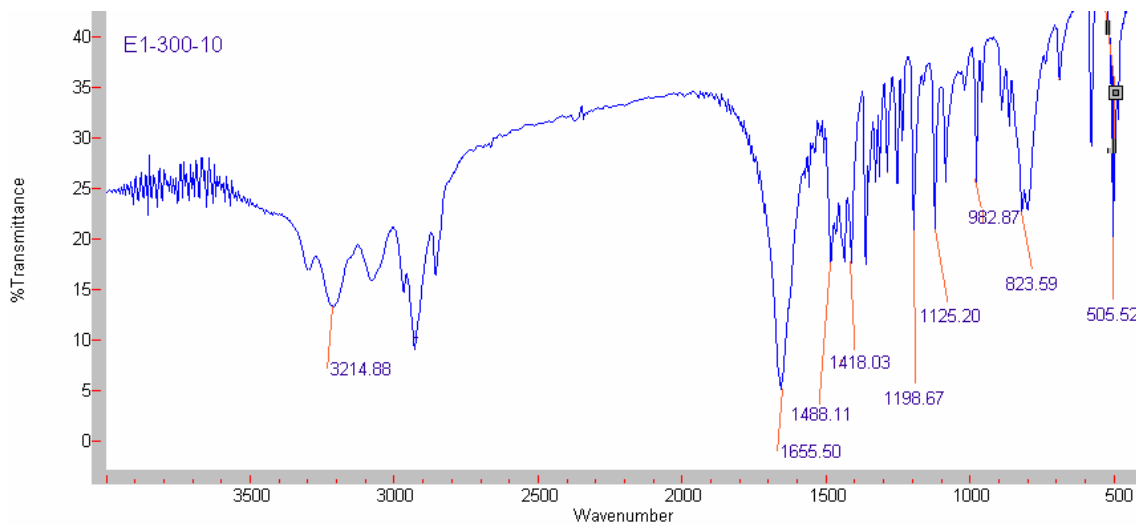


Fig. 29. Espectro de IR de ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente (Reacción 10%-90%).

El espectro de infrarrojo de la figura 30 pertenece a una muestra de ϵ -caprolactama pura grado reactivo analítico (Reactivo Aldrich, pureza 99.9%).

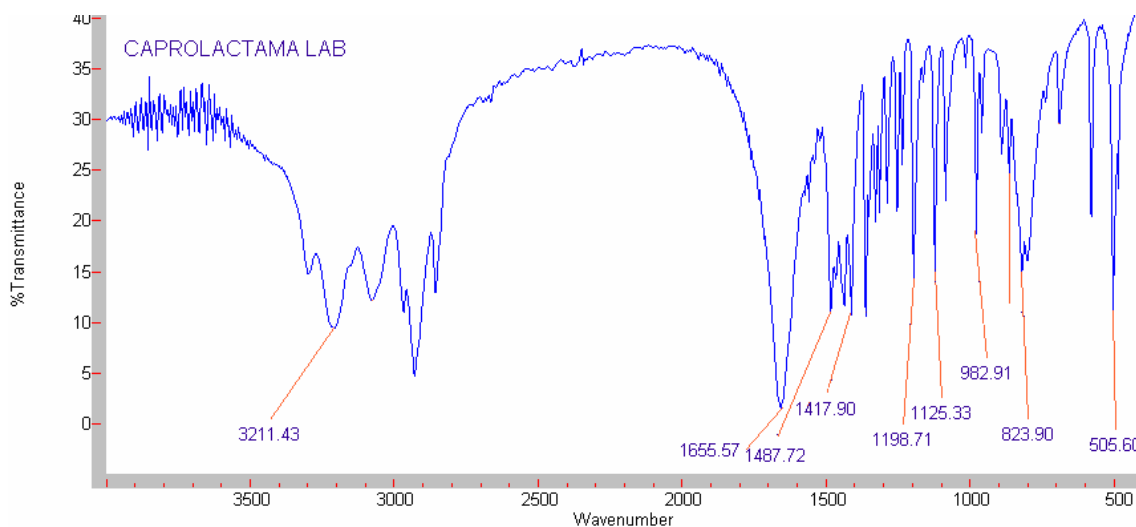


Fig. 30. Espectro de IR de ϵ -caprolactama pura (grado reactivo analítico).



La figura 31 es un comparativo entre muestras de ϵ -caprolactama obtenidas experimentalmente y ϵ -caprolactama grado analítico, por lo que se puede determinar que el método de purificación del monómero es aceptable para obtener monómero con alta pureza.

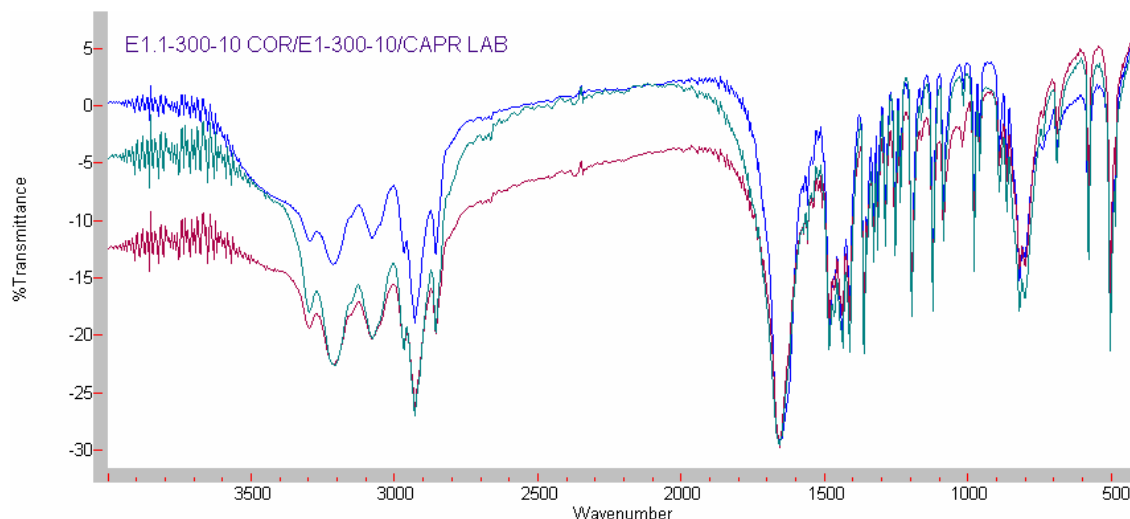


Fig. 31. Espectro de IR de ϵ -caprolactama pura (grado reactivo analítico) y diferentes muestras de ϵ -caprolactama obtenidas experimentalmente.

4.1.4.5. Caracterización de los cristales por cromatografía de gases (GC).

Gracias al análisis de cromatografía de gases, los cristales obtenidos de ϵ -caprolactama se identifican por su tiempo de retención, el cual fue de 8.667 minutos. El cromatograma de la figura 32 muestra el tiempo de retención para el compuesto de ϵ -caprolactama. Mediante el detector de espectroscopia de masas se obtuvo información sobre el peso molecular y fórmula de los cristales analizados dando como resultado ϵ -caprolactama. El espectro de masas se muestra en la figura 33 y mediante el cual se logró la identificación satisfactoria del monómero.

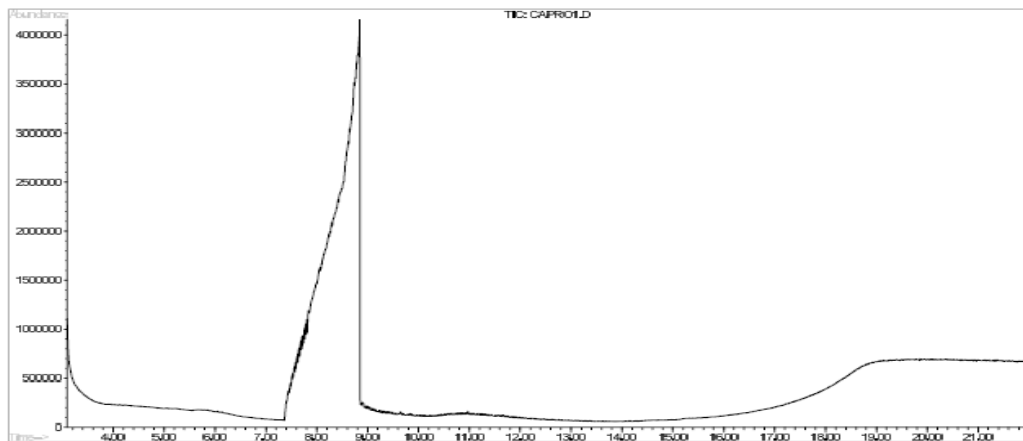


Fig. 32. Cromatograma de ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente.

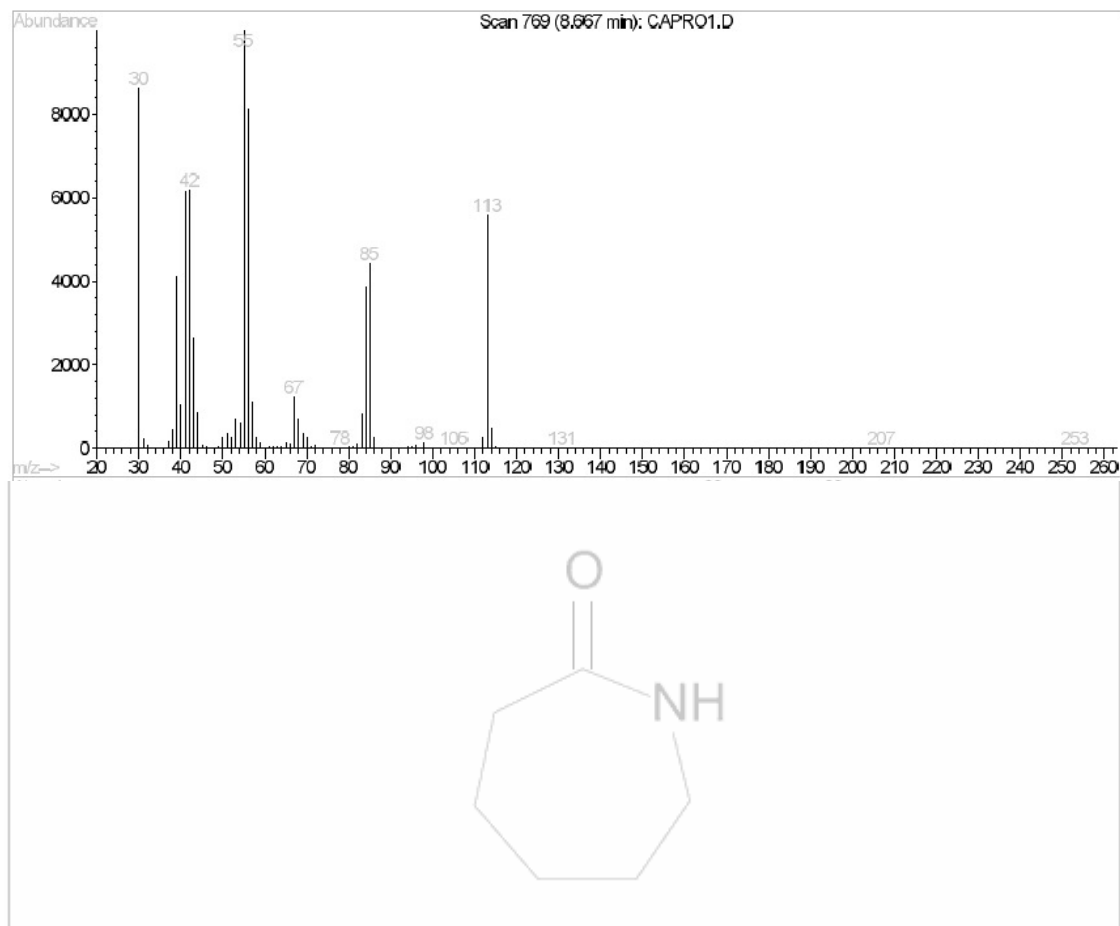


Fig. 33. Espectro de masas de ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente.



4.2. Determinación de las condiciones óptimas de reacción.

Una vez comprobada la hipótesis propuesta y de acuerdo a los resultados obtenidos en la sección 4.1., en los cuales la conversión mayor y los mejores parámetros de distribución de productos que favorecen la formación de ϵ -caprolactama, se obtienen con una carga de reactivos de 10% nylon 6 – 90% agua; únicamente se procedió a la determinación de las condiciones óptimas de reacción para las dos variables (condiciones) restantes del proceso, es decir, temperatura y tiempo de reacción.

4.2.1. Determinación de la temperatura óptima de reacción (T_r).

La determinación de la temperatura de reacción se llevó a cabo fijando el tiempo de reacción en 3 horas y el porcentaje de los reactivos en una proporción de 10% nylon 6 - 90% agua. La tabla 11 muestra las reacciones llevadas a cabo variando la temperatura de reacción.

Tabla 11 Determinación de la temperatura óptima de reacción					
	T_r ($^{\circ}\text{C}$)	Presión de reacción (Psi)	Masa inicial de nylon 6 (g)	Masa de agua (g)	Nylon 6 sin depolimerizar (g)
Reacción 1	250	560	23.756	214	4.649
Reacción 2	260	660	23.755	214	1.696
Reacción 3	270	780	23.754	214	0.411
Reacción 4	280	900	23.761	214	0.391
Reacción 5	290	1040	23.759	214	0.472
Reacción 6	300	1200	23.759	214	0.301

Gracias a la tabla 11 y a la gráfica de la figura 34, que la masa de nylon 6 sin depolimerizar es mínima (de menos de medio gramo), en un rango de temperatura de 270 a 300 $^{\circ}\text{C}$, por lo que se considera que la temperatura



óptima de reacción es de 270 °C. Trabajando a ésta temperatura se disminuye el consumo de energía eléctrica al no elevar la temperatura de reacción hasta 300 °C.

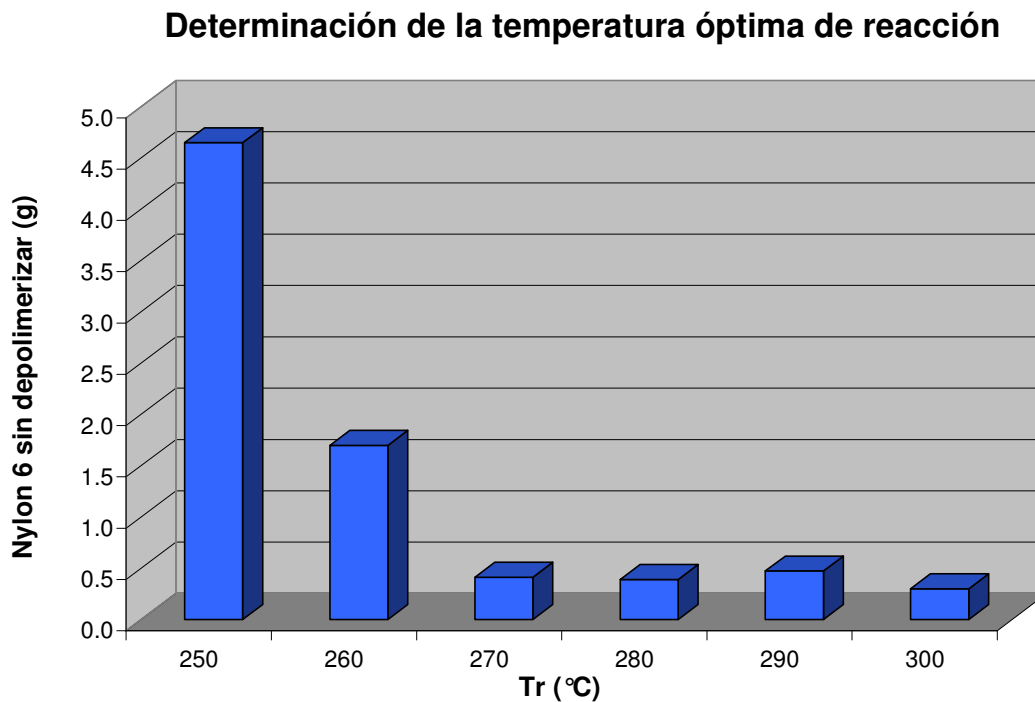


Fig. 34. Determinación de la temperatura óptima de reacción.

En la gráfica de la figura 35, se observa que la conversión permanece constante de 270 °C a 300 °C alcanzando un valor de 98%, por lo que se considera que la temperatura óptima de reacción es de 270 °C. La tabla 11.1 muestra las conversiones obtenidas a partir de las reacciones para la determinación de las condiciones óptimas de reacción.



Tabla 11.1
Conversiones obtenidas de las reacciones para la determinación de la temperatura óptima de reacción

	Tr (°C)	Conversión
Reacción 1	250	0.80
Reacción 2	260	0.93
Reacción 3	270	0.98
Reacción 4	280	0.98
Reacción 5	290	0.98
Reacción 6	300	0.98

Determinación de la temperatura óptima de reacción (Tr)

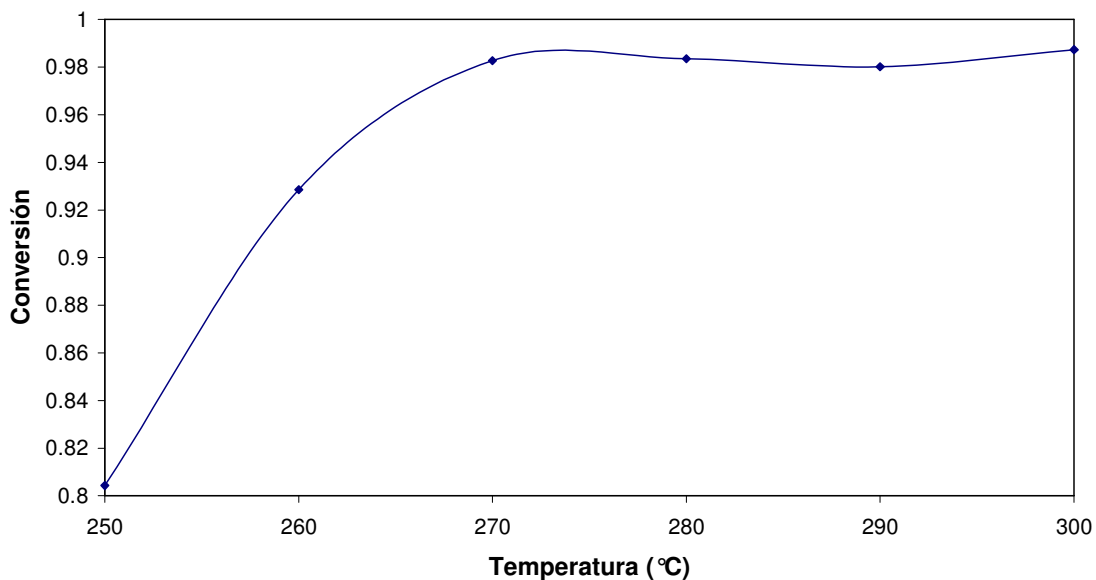


Fig. 35. Determinación de la temperatura óptima de reacción en términos de conversión.

4.2.2. Determinación del tiempo óptimo de reacción (tr).

La determinación del tiempo de reacción se llevó a cabo fijando la temperatura de reacción a la cual se obtuvieron los mejores resultados en el inciso anterior, que fue de 270 °C (presión de reacción de 780 psi) y con una carga de reactivos de 10% nylon 6 - 90% Agua. La tabla 12 muestra las reacciones llevadas a cabo variando el tiempo de reacción.



	tr (h)	Masa inicial de nylon 6 (g)	Nylon 6 sin depolimerizar (g)
Reacción 1	1.0	23.754	5.855
Reacción 2	1.5	23.753	1.881
Reacción 3	2.0	23.750	0.770
Reacción 4	2.5	23.759	0.387
Reacción 5	3.0	23.755	0.411

Utilizando los datos obtenidos de la tabla 12, se realizó la gráfica mostrada en la figura 36, en la cual se observa que la masa de Nylon 6 sin depolimerizar disminuye a medida que el tiempo de reacción es mayor, pero a un tiempo de 2.5 horas, la masa de nylon 6 sin depolimerizar es mínima con lo que se asegura una conversión cercana al 100%.

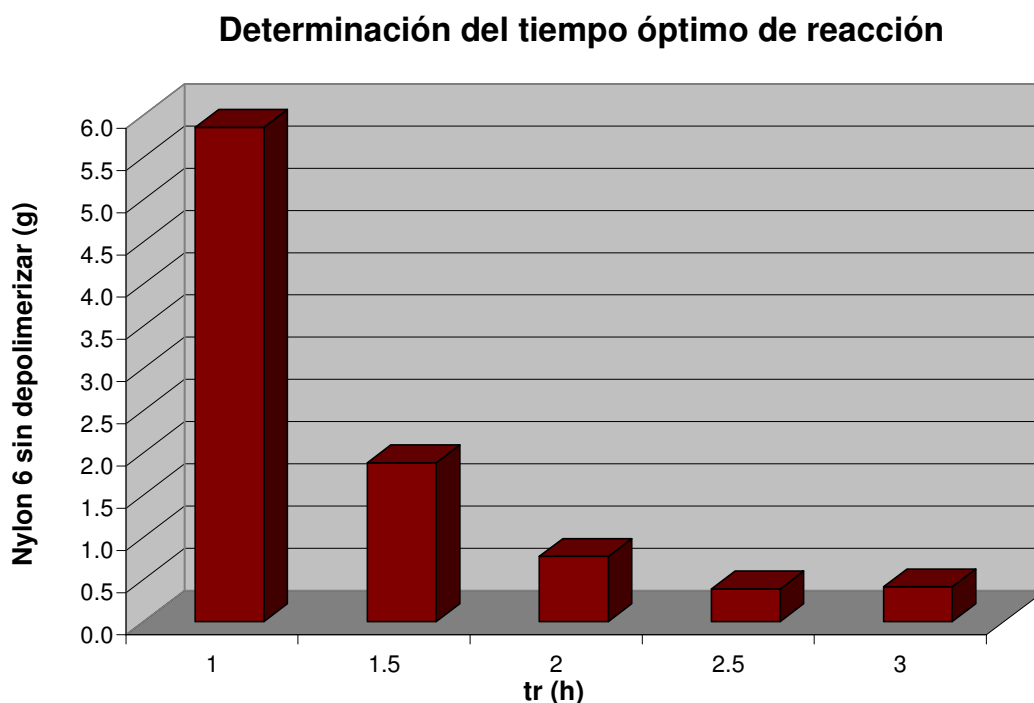


Fig. 36. Determinación del tiempo óptimo.



En la tabla 12.1 y en la gráfica de la figura 37 se observa que la conversión permanece constante cuando la reacción se lleva a cabo a un tiempo de 2.5 horas y 3 horas alcanzando un valor de 98%, por lo que se considera al primero como el tiempo óptimo de reacción.

	tr (h)	Conversión
Reacción 1	1.00	0.75
Reacción 2	1.50	0.92
Reacción 3	2.00	0.97
Reacción 4	2.50	0.98
Reacción 5	3.00	0.98

Determinación del tiempo óptimo de reacción (tr)

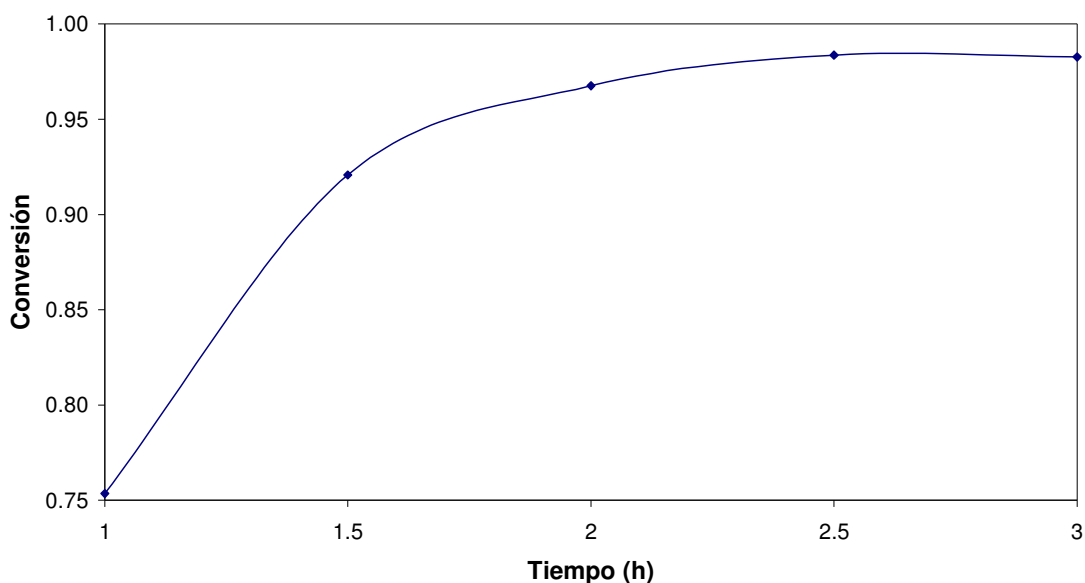


Fig. 37. Determinación del tiempo óptimo en términos de conversión.

Gracias a los experimentos anteriores se determinaron las condiciones óptimas de reacción las cuales fueron: una carga de reactivos de 10% nylon 6 – 90% agua, temperatura de 270 °C con un tiempo de reacción de 2.5 horas.



4.2.3. Reacción de depolimerización de nylon 6 a condiciones óptimas.

La tabla 13 muestra las cantidades empleadas de monómero-agua, la cantidad del nylon 6 sin depolimerizar, la cantidad recuperada de ϵ -caprolactama y oligómeros, así como, la presión de la reacción llevada a cabo a las condiciones óptimas de reacción.

Masa inicial de nylon 6 (g)	23.755
Masa de agua destilada (g)	214
Nylon 6 sin depolimerizar (g)	0.387
Masa de oligómeros recuperada(g)	5.712
Masa de ϵ -caprolactama recuperada (g)	13.194
Temperatura de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	270
Presión de reacción (psi)	780
Porcentaje en peso caprolactma-agua (%)	10-90
Tiempo de reacción (h)	2.5

4.2.3.1. Conversión y parámetros de distribución de los productos de reacción a condiciones óptimas.

Tomando en cuenta los datos de la tabla 13 se determinó la conversión del reactivo limitante y la distribución de los productos de reacción, resultados que se observan en la tabla 14; de acuerdo a éstos, el producto mayoritario de la reacción de depolimerización es ϵ -caprolactama. De nueva cuenta se tiene una pérdida de masa debido al manejo experimental de los productos de reacción al momento de su purificación.



Tabla 14
Conversión y distribución de reactivos para la reacción a condiciones óptimas de reacción

Conversión ($X_{\text{nylon 6}}$)	0.98
Rendimiento de caprolactama ($X_{\text{caprolactama}}$)	0.56
Rendimiento de oligómeros ($X_{\text{oligómeros}}$)	0.24
Suma de rendimientos ($X_{\text{caprolactama}} + X_{\text{oligómeros}} = X_{\text{nylon 6}}$)	0.80
Fracción de masa perdida por purificación	0.19
Selectividad de caprolactama ($S_{\text{caprolactama}}$)	0.56
Selectividad de oligómeros ($S_{\text{oligómeros}}$)	0.24

4.2.3.2. Caracterización de la ϵ -caprolactama obtenida a condiciones óptimas de reacción.

Mediante el análisis de cromatografía de gases (GC), el compuesto purificado se identifica por su tiempo de retención. El cromatograma de la figura 38 muestra el tiempo de retención para la molécula de ϵ -caprolactama, el cual fue, para la reacción a condiciones óptimas de 10.090 minutos; en éste cromatograma también se puede observar el pico generado por la acetona con un tiempo de retención de 3.800 minutos, que fue el solvente en el cual se disolvieron los cristales.

Empleando un detector de espectroscopia de masas se obtuvo información sobre el peso molecular y estructura de la muestra analizada dando como resultado ϵ -caprolactama, lo cual se puede observar en la figura 39.

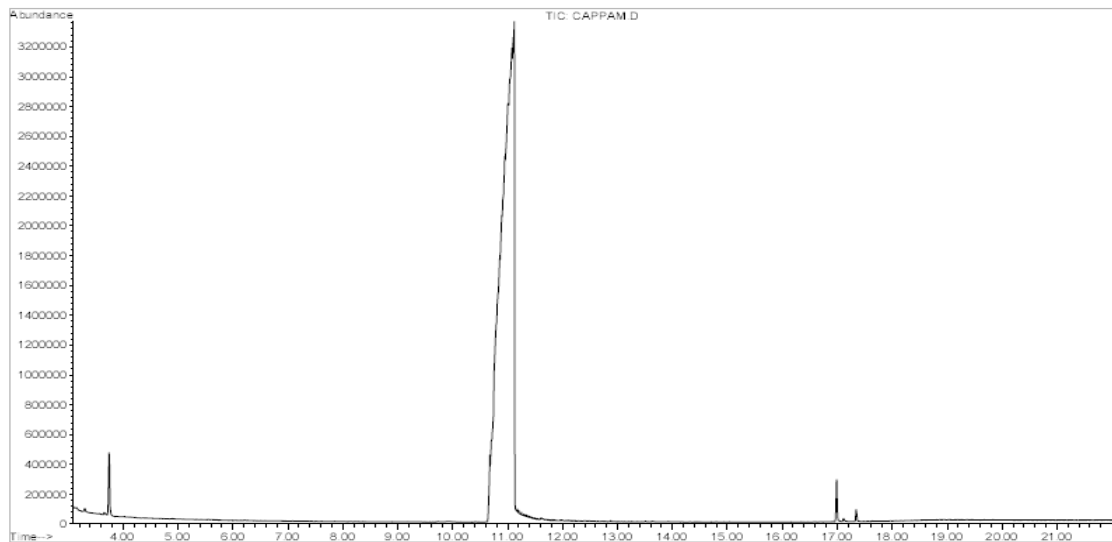


Fig. 38. Cromatograma de ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente a condiciones óptimas de reacción.

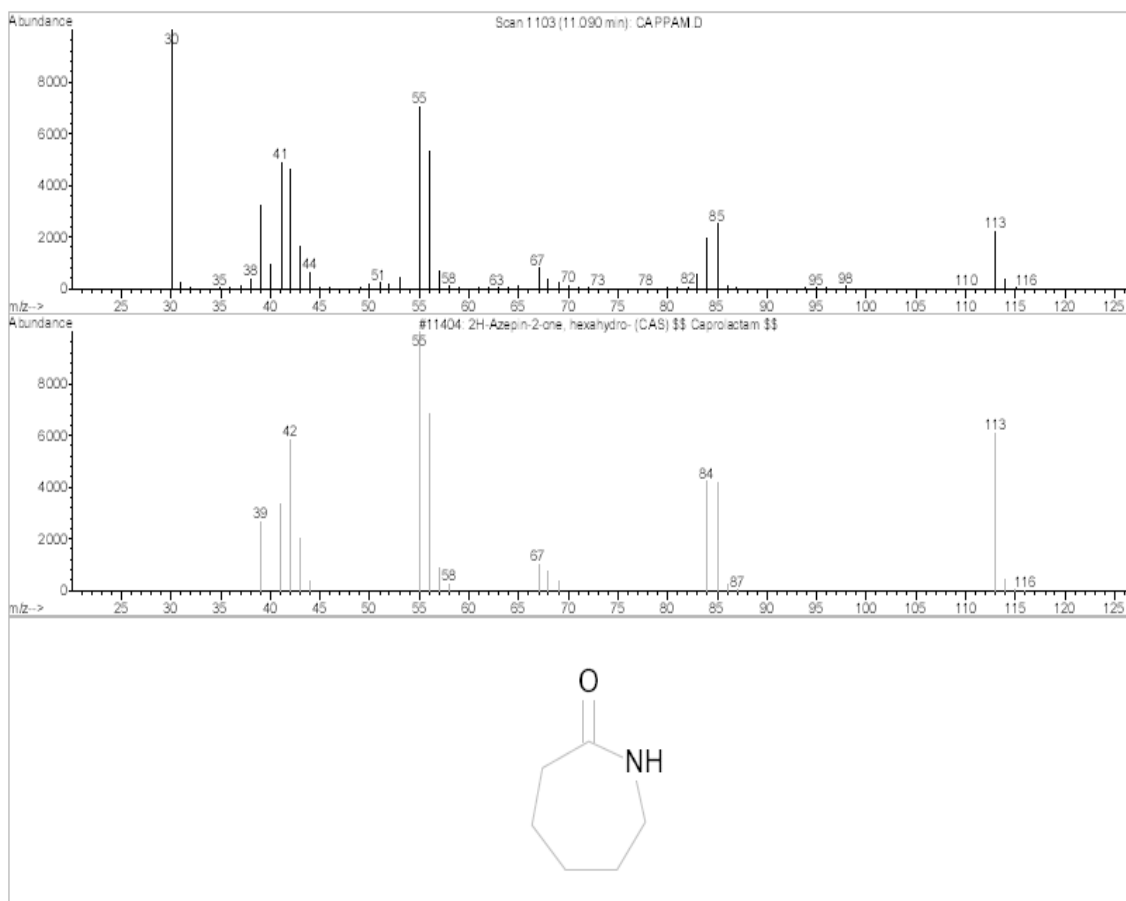


Fig. 39. Espectro de masas de ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente a condiciones óptimas de reacción.

4.3. Depolimerización de desechos de nylon 6 (medias).

Las reacciones para la depolimerización de desechos de nylon 6 empleando fibras textiles las cuales se observan en la figura 40, fueron llevadas a cabo a las condiciones óptimas de reacción obtenidas en la sección 3.2., las cuales son resumidas en la tabla 15.



Fig. 40. Fibras textiles de nylon 6 (medias).

Tabla 15 Resumen de las condiciones óptimas para la reacción de depolimerización de nylon 6	
Porcentaje en peso nylon 6-agua (%)	10-90
Temperatura de reacción (°C)	270
Tiempo de reacción (h)	2.5

4.3.1. Decoloración de desechos de Nylon 6 (medias).

Los procesos de remoción de colorantes que se llevaron a cabo antes y después de la reacción de depolimerización lograron la completa decoloración de las fibras textiles.



En el proceso anterior a la reacción de depolimerización, en el cual se utilizó una fuente de iones amonio/sulfito, se logró la disminución significativa del color de las fibras textiles. Después de la reacción de depolimerización, la suspensión obtenida como producto de reacción poseía un color café claro, lo que indicaba la presencia de colorante disuelto y mediante el tratamiento con carbón activado se logró una remoción completa.

4.3.2. Conversión y rendimientos de los productos de reacción obtenidos de la depolimerización de desechos de nylon 6 (medias).

La tabla 16 muestra las cantidades empleadas de fibras textiles (medias) y de agua, la cantidad del nylon 6 sin depolimerizar y la cantidad recuperada de ϵ -caprolactama para la reacción utilizando desechos de nylon 6 (medias), para los tres diferentes ensayos realizados.

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Masa de nylon 6 (g)	21.378	21.753	22.072
Masa de agua destilada (g)	214	214	214
Producto sin depolimerizar (g)	1.345	1.085	1.435
Masa de oligómeros (g)	5.067	5.392	5.163
Masa de ϵ -caprolactama (g)	8.763	9.562	9.688

Gracias a los datos de la tabla 16 se determinó la conversión del reactivo limitante y la distribución de los productos de reacción como se observa en la tabla 17 para los diferentes ensayos.



Tabla 17
Conversión y distribución de reactivos para la reacción de depolimerización de desechos de nylon 6

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Conversión ($X_{\text{nylon 6}}$)	0.94	0.95	0.94
Rendimiento de ϵ -caprolactama ($X_{\text{caprolactama}}$)	0.41	0.44	0.44
Rendimiento de oligómeros ($X_{\text{oligómeros}}$)	0.24	0.25	0.23

De acuerdo a estos resultados, la conversión de nylon 6 es del orden del 94%, un valor bajo respecto a los valores de conversión obtenidos en las secciones anteriores, el cual fue de alrededor del 98%. Se aprecia un cambio significativo, de igual manera, en el rendimiento de la ϵ -caprolactama, el cual para esta reacción fue de 44% mientras que en las secciones anteriores fue de aproximadamente 55%. Esta disminución en la conversión y en el rendimiento se debe a la presencia de otras sustancias como por ejemplo el elastano y los diferentes colorantes.

4.3.3. Caracterización de la ϵ -caprolactama obtenida a partir de desechos de Nylon 6 (medias).

Mediante el análisis de cromatografía de gases (GC) se identificó satisfactoriamente el compuesto purificado como ϵ -caprolactama con un tiempo de retención de 10.931 minutos. El cromatograma de la figura 41 muestra el tiempo de retención para la molécula de ϵ -caprolactama, en el cual también se puede observar el pico generado por el solvente (acetona).

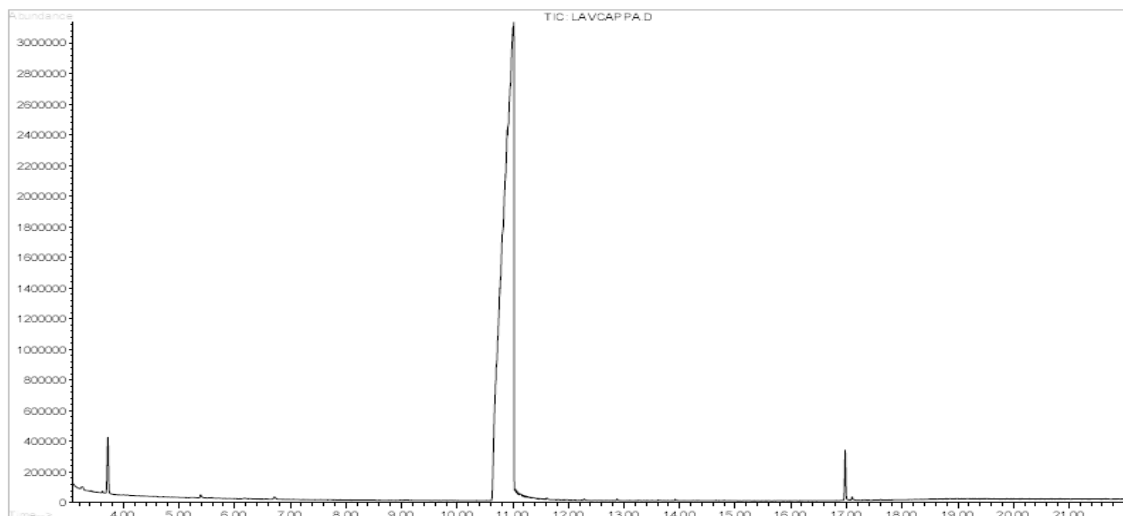


Fig. 41. Cromatograma de ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente a partir de desechos de nylon 6 (medias).

La información brindada por el detector de espectroscopia de masas sobre el peso molecular y estructura molecular de la muestra analizada, se observan en la figura 42, el cual da como resultado ϵ -caprolactama.

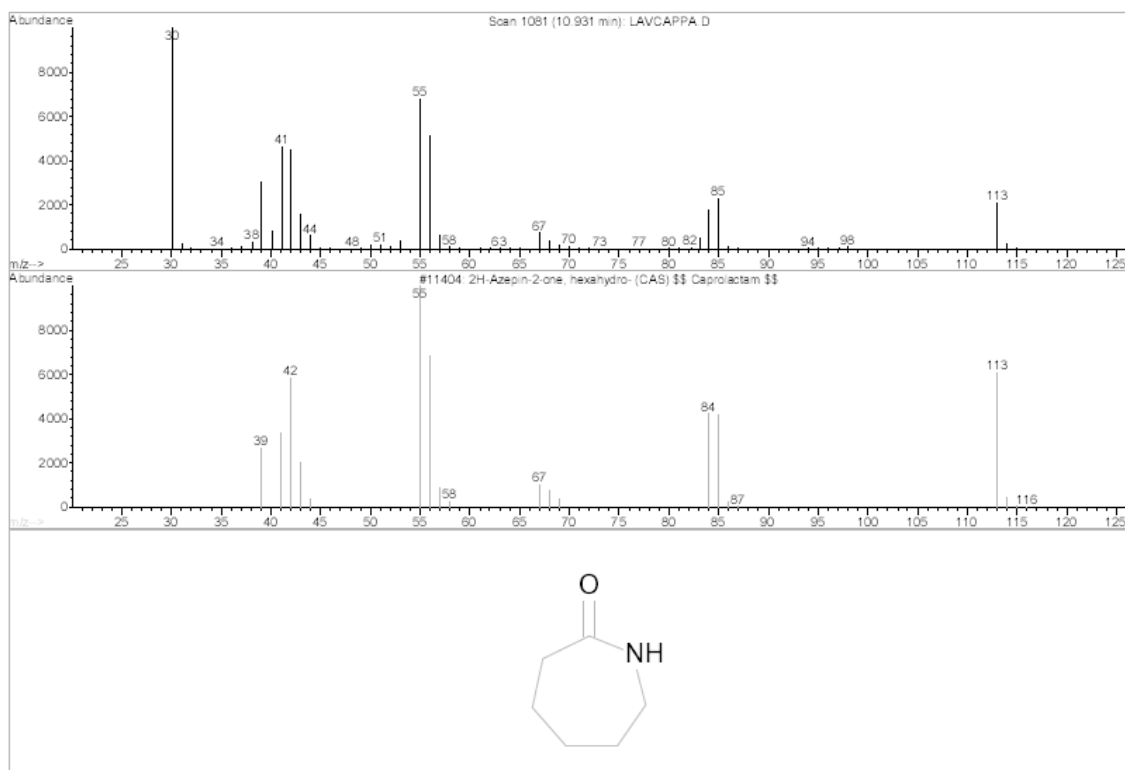


Fig. 42. Espectro de masas ϵ -caprolactama obtenida experimentalmente a partir de desechos de nylon 6 (medias).



5. CONCLUSIONES.

Las condiciones óptimas para la reacción por lotes de depolimerización de nylon 6 vía hidrolítica sin catalizador se obtuvieron con una carga de reactivos del 10% nylon 6 – 90% agua, a una temperatura de 270 °C y con un tiempo de reacción de 2.5 horas.

En estas condiciones se logró obtener una conversión del reactivo limitante (ϵ -caprolactama) del 90%.

Una vez fijadas las variables del proceso (porcentaje en peso de los reactivos o carga, temperatura de reacción y tiempo de reacción), se obtuvieron ϵ -caprolactama y oligómeros como productos de reacción, siendo la ϵ -caprolactama el producto mayoritario con un rendimiento aproximado del 40% y los oligómeros productos secundarios con un rendimiento del 23%.

El producto principal de la reacción de depolimerización de nylon 6 es la ϵ -caprolactama y no el ácido 6 aminocapróico, esto se debe a que la descomposición de ésta poliamida procede como una reacción consecutiva: el nylon 6 se descompone mediante hidrólisis a ácido 6 aminocapróico, que mediante una reacción de ciclohadratación (favorecida por la presión que ejerce el agua en exceso a condiciones supercríticas sobre ésta molécula) forma ϵ -caprolactama y moléculas de menor peso molecular (oligómeros).

La Fig. 43. muestra el esquema de reacción de la depolimerización hidrolítica del nylon 6:

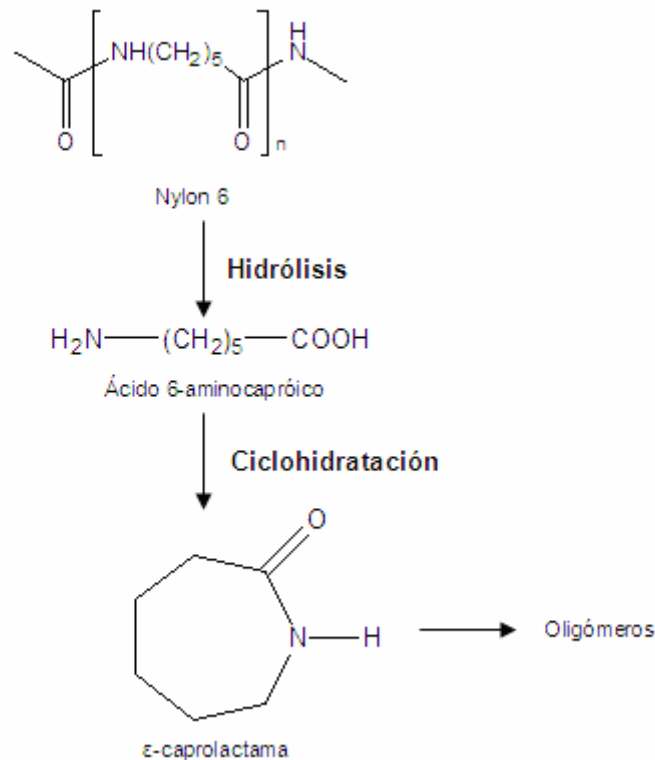


Fig. 43. Esquema de reacción de la depolimerización hidrolítica del nylon 6.

Se logró proponer una metodología para la separación y purificación de los productos de reacción utilizando cristalización y un proceso de sublimación-deposición. Además de la determinación de una metodología para la eliminación del color en las fibras textiles de nylon 6.

Se logró la identificación satisfactoria de los productos de reacción gracias a la utilización de métodos analíticos como son la espectroscopia de infrarrojo (IR) y la cromatografía de gases (GC) acoplada a un detector de masas.



ANEXO 1.

Mediante el diagrama de fases para el sistema binario ϵ -caprolactama-agua [31], se pueden determinar las condiciones para llevar a cabo el proceso de sublimación-deposición de mezclas de ϵ -caprolactama-agua, de acuerdo a como de muestra en la figura 44.

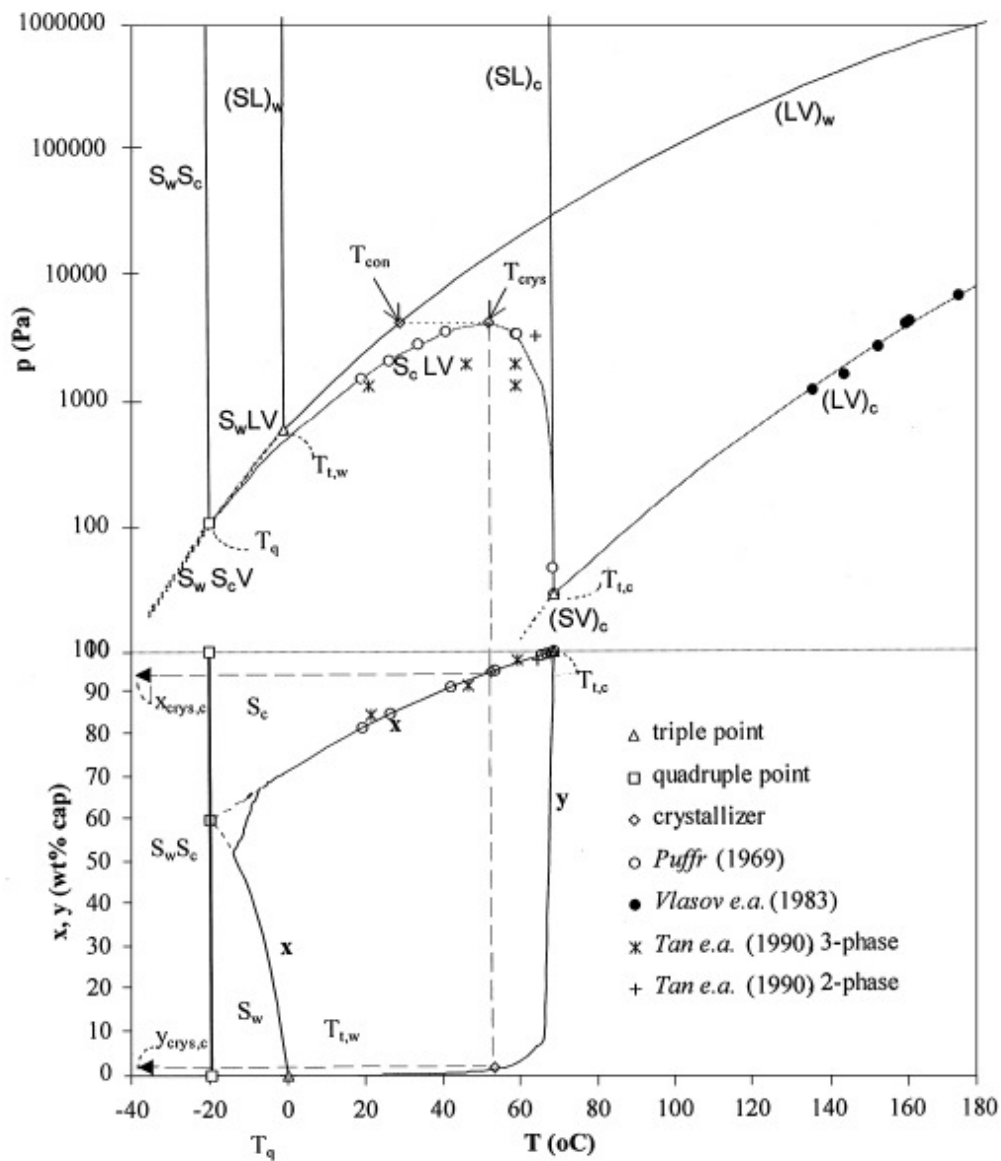


Fig. 44. Diagrama de fases pTX para el sistema binario ϵ -caprolactama (c)-agua (w).



donde

- $T_{t,i}$ =punto triple del componente i.
- T_q =punto cuádruple.
- T_{crys} = temperatura de cristalización.
- T_{con} =temperatura de condensación.
- S_i, L_v, V_i =sólido, líquido y fase vapor del componente i.
- $(LV)_i, (SL)_i, (SV)_i$ curvas de equilibrio líquido/vapor, sólido/líquido, sólido/vapor para el componente puro i.
- x,y =líquido, concentración de vapor (%peso) a las tres fases en equilibrio.
- S_iLV =línea de equilibrio de las tres fases con la fase sólida del componente i.

Estas condiciones se encuentran en los siguientes rangos:

- Temperatura: de -20 a 60 °C.
- Presión:-1000 Pa.
- Porcentaje en peso de ϵ -caprolactama: de 60 a 100 %.



ANEXO 2.

Las condiciones de operación para el método Glicol 2 de cromatografía de gases utilizado para el análisis de los productos de reacción son [32]:

1. Horno:

- Temperatura inicial del horno: 100 °C.
- Temperatura final del horno: 300 °C.
- Tiempo inicial de la rampa de calentamiento: 0.5 minutos.
- Cada minuto la temperatura del horno aumenta 20 °C hasta llegar a la temperatura final de 300 °C. La temperatura final del horno se mantiene a 300 °C durante 3 minutos.
- Tiempo de corrida: 13.5 minutos.

2. Inyector:

- Modo: Split.
- Temperatura inicial: 250 °C.
- Presión: 2.6 psi.
- Relación del split: 100:1.
- Gas de arrastre: Helio.

3. Columna:

- Tipo de columna: Capilar.
- Composición: metil-fenilsiloxano.
- Temperatura máxima: 325 °C.
- Longitud de la columna: 30 metros.
- Diámetro de la columna: 250 µm.
- Modo: Flujo constante.
- Flujo inicial: 0.5 mL/min.

**BIBLIOGRAFÍA.**

- [1]. Burillo, G., Clough, R.L., Czvikovszky, T., Guven, O., Le Moel, A., Liu, W., Singh, A., Yang, J., Zaharescu, T., 2002, *Polymer recycling: potencial application of radiation technology*, Radiation Physics and Chemistry, 64, 41-51.
- [2]. Achilias, D.S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A.A., Antonakou, E.V., 2007, *Chemical recycling of plastics wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP)*, Journal of Hazardous Materials, 149, 536-542.
- [3]. Garforth, A.A., Ali, S., Hernández-Martínez, J., Akah, A., 2004, *Feedstock recycling of polymer wastes*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8, 419-425.
- [4]. Aharoni, S. M., 1988, *n-Nylons: Their synthesis, structure and properties*, Jonh Wiley & Sons, New York, pp. 170-188, 201-202, 238-252, 277-284, 312-325.
- [5]. McMurry, J., 2000, *Química Orgánica*, Internacional Thomson Editores, México, pp. 260, 1265-1266.
- [6]. Rodríguez, F., 1984, *Principios de los Sistemas Poliméricos*, Ed. El Manual Moderno, España, pp. 17-18, 543,
- [7]. Billmeyer, F. W., 1978, *Ciencia de los Polímeros*, Reverté, Barcelona, pp. 5, 259-262.
- [8]. Bockhorn, H., Hornung, A., Hornung, U., Weichmann, J., 1999, *Kinetic study on the non-catalysed and catalysed degradation of poliamide 6 with isothermal and dynamics methods*, Thermochemica Acta, 337, 97-110.
- [9]. Zhang, L., Yu, P., Luo, Y., 2007, *Dehydration of caprolactam-water mixtures through cross-linked PVA composite pervaporation membranes*, Journal of Membrane Science, 306, 93-102.
- [10]. Zhang, Z., Xing, J., Li, J., Yang, X., 2007, *Investigation of "Rearrangement Step" in classical Beckmann Rearrangement Mechanism over solid acid by means of ¹⁸O isotopic labeling*, Journal of Molecular Catalysis, 275, 36-46.
- [11]. Sigma Aldrich, 2007, www.sigmaaldrich.com



- [12]. Morgan, P. W., Kwolek, S. L., 1959, *The nylon rope trick: demonstration of condensation polymerization*, Journal of Chemical Education, 36, 182-184.
- [13]. NPG, Nylon 6 Promotional Group, 2007, www.npg-6.com
- [14]. Iwaya, T., Sasaki, M., Goto, M., 2006, *Kinetic Analysis for hidrothermal depolymerization of Nylon 6*, Polymer Degradation and Stability, 91, 1989-1995.
- [15]. Process Economics Program, 1988, *Caprolactam and Nylon 6*, S. R. I. International, California, pp. 83-86, 258-259.
- [16]. Urakawa, H., Kawada, K., *Recovery of Epsilon-Caprolactama*, Unitika LTD, JP11035554, 1999-02-09.
- [17]. Jenczewski, T., Crescentini, L., Mayer, R. E., *Recovery of Caprolactam from Nylon 6 scrap*, Allied Signal Inc., US5656757, 1997-02-20.
- [18]. Crescentini, L., Fisher, W. B., Blackman, W. B., Lilley, R. J., Decaprio, J. D., Wagner, J. W., *Recovery of caprolactam from Nylon 6 oligomers*, Allied Corp., US4311642, 1986-07-02.
- [19]. Yamamoto, H., Matsuoka, T., Hori, H., *Recovery of polyepsilon-Caprolactam*, Toray Industries, JP9241416, 1997-09-16.
- [20]. Glazko, I. L., Druzhinina, Y. A., Levanova, S. V., 2007, *Performance and selectivity of organic solvents in the extraction of caprolactam from lactam oil*, Russian Journal of Applied Chemistry, 80, 941-944.
- [21]. Mauldin, L. B., Cook, J. A., *Colorant removal from polymeric fibers*, Chemical Products Corporation, 20060070188, 2004-06-06.
- [22]. Fono, A., *New Process of color stripping dyed textil fabric*, Royce Chem. Corp., US4227881, 1980-10-14.
- [23]. Christie, R. M., 2001, *La Química del Color*, Ed. Acribia, Zaragoza, pp. 23-26, 109-114, 119-134.
- [24]. Echeverría, J., 2006, *Estudio de la factibilidad técnica del reciclaje terciario del nylon*, Tesis de Licenciatura, UNAM.
- [25]. Perrin, P., Armarego, W., 1988, *Purification of Laboratory Chemicals*, Tercera Edición, Pergamon Press, Great Britain, pág. 115.



-
- [26]. Pellegata, R., Pinza, M., Piffery, G., 1978, *An improved synthesis of γ -, δ -, ϵ -lactams*, *Synthesis*, 614-616.
- [27]. Chang, R., 1992, *Química*, Cuarta Edición, Mc Graw-Hill, pág. 482.
- [28]. Cervera, E., Romo, A., 2003, *Colección de Espectros de Infrarrojo para Ejercicios de Interpretación*, UNAM, FQ, pp. 7-20.
- [29]. Pouchert, C., 1985, *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, Ed. 1, Vol. 1, USA, pp. 577-579, 792-793.
- [30]. Harris, D., 1992, *Análisis Químico Cuantitativo*, Grupo Editorial Iberoamericano, México, pág. 693.
- [31]. Diepen, P., Bruinsma, O., Van Rosmalen, G., 2000, *Melt crystallization by controlled evaporative cooling. The caprolactam-water system in batch operation*, *Chemical Engineering Science*, 55, 3575-3584.
- [32]. Cabrera, U., 2007, *Síntesis, caracterización y biodegradación a nivel laboratorio del poli-(tereftalato de dietilenglicol)*, Tesis de Licenciatura, UNAM.