



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**“ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE
REACCIÓN PARA LA DEPOLIMERIZACIÓN DE
POLIURETANO DE ESTRUCTURA CONOCIDA,
MEDIANTE TÉCNICAS QUÍMICAS”**

**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:
OLGA BERENICE BENÍTEZ LÓPEZ.**

Asesor: Dr. M. Javier Cruz Gómez.

Asesor Técnico: Dr. Néstor N. López Castillo.



México, 2009.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA
JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA
QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/023/09

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: BENÍTEZ LÓPEZ OLGA BERENICE
P R E S E N T E

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

| | |
|-------------------|---|
| PRESIDENTE | M. en I. Rafael Sánchez Dirzo |
| VOCAL | Dr. M. Javier Cruz Gómez |
| SECRETARIO | M. en C. Esteban Minor Pérez |
| SUPLENTE | I. Q. Fausto Calderas García |
| SUPLENTE | I. Q. Everardo Antonio Feria Hernández |

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”
México D. F., a 21 de Agosto de 2009
JEFA DE LA CARRERA


I. B. Q. HILDA OLVERA DEL VALLE



AGRADECIMIENTOS

Gracias a mis padres, *Estéfana y Santos*, porque me han apoyado en todo momento, y porque que han hecho todo cuanto han podido para que yo me supere.

A mis hermanos, *Yadira e Irving*, por lo que hicieron para que yo realizara la tesis, por su tolerancia y cariño.

A mi abuelito *Santos*, a través de sus enseñanzas y anécdotas me ha hecho ver la vida de una manera diferente.

A la **UNAM**, por la beca otorgada durante los últimos cuatro semestres de la carrera.

Al *Dr. M. Javier Cruz Gómez*, mi asesor, que me guió para la realización del presente trabajo.

Especialmente al *Dr. Néstor N. López Castillo*, porque fue paciente conmigo y por los consejos que me ha dado para ser mejor.

Al *M. Fausto Calderas García* por la ayuda proporcionada, la cual ayudo a la conclusión de este trabajo.

Un reconocimiento a los maestros *José Ponce Guerrero, Genaro Altamirano García, René de la Mora Medina, Gloria Peralta*, por el apoyo que han brindado desde que los conocí. Los que falten, una disculpa.

A todos aquellos que han sido mis profesores, por todos los conocimientos transmitidos.

A aquellas personas que me ayudaron durante mi formación profesional y me brindaron su amistad, gracias por los momentos de alegría que me brindaron.

A las personas que han confiado en mí, espero no defraudarlas. De mi parte gracias y que Dios los bendiga.

*Gracias a **DIOS**, quién puso los medios para que yo lograra terminar una carrera, mi tesis y conocer a las personas arriba mencionadas, y aún muchas que faltan; por todo lo que ha hecho en mi vida.*

*Dedicado a la memoria de dos personas queridas, mis tías **Sara** y **Lupita**, fallecieron durante la realización de este trabajo, ellas que hasta el último día de su vida me dieron ánimos para seguir adelante.*

ÍNDICE

Índice de figuras
Índice de tablas
Abreviaturas

Resumen

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO I. DESCRIPCIÓN DE LA PROBLEMÁTICA | 3 |
| 1.1 Contexto global | 3 |
| 1.2 Residuos plásticos | 5 |
| 1.3 ¿Porqué reciclar el poliuretano? | 6 |
| | |
| CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO | 8 |
| 2.1 Los Residuos | 8 |
| 2.1.1 Concepto y clasificación | 8 |
| 2.1.2 Generación de RSU en México | 9 |
| 2.2 Los Plásticos | 12 |
| 2.2.1 Concepto de plástico | 12 |
| 2.2.2 Participación de los plásticos en los RSU | 12 |
| 2.2.3 Tipos de polímeros | 13 |
| 2.3 El reciclaje | 15 |
| 2.3.1 ¿Qué es el reciclaje? | 15 |
| 2.3.2 Técnicas de reciclaje de plásticos | 15 |
| 2.3.3 Reciclaje de residuos sólidos en México | 19 |
| 2.4 El poliuretano | 19 |
| 2.4.1 Origen e historia | 19 |
| 2.4.2 Obtención del poliuretano | 20 |
| 2.4.3 Componentes del poliuretano | 22 |
| 2.4.4 Clasificación del poliuretano | 23 |
| 2.4.5 Espuma de poliuretano | 24 |
| 2.4.6 Características y usos de las espumas de poliuretano | 25 |
| 2.4.7 Componentes adicionales | 25 |
| 2.4.8 Métodos de fabricación del poliuretano | 28 |
| 2.5 Reciclaje de poliuretano | 28 |
| 2.5.1 Reciclado mecánico | 29 |
| 2.5.2 Reciclado químico | 30 |

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL. | |
| ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN | 33 |
| 3.1 Plan de trabajo para la realización del experimento | 33 |
| 3.1.1 Formulaciones de las espumas | 34 |
| 3.1.2 Elaboración de espuma de poliuretano en el laboratorio | 34 |
| 3.1.3 Metodología para depolimerizar poliuretano | 36 |
| 3.1.4 Elección del poliuretano de trabajo | 38 |
| 3.1.5 Determinación de las condiciones adecuadas para la depolimerización | 38 |
| 3.2 Establecimiento de las condiciones adecuadas de reacción. | 39 |
| 3.2.1 Glicólisis | 39 |
| 3.2.2 Metanólisis | 42 |
| 3.2.3 Hidrólisis | 45 |
| 3.3 Análisis de resultados | 48 |
| 3.3.1 Temperatura de reacción | 49 |
| 3.3.2 Relación en peso PU/agente de depolimerización | 49 |
| 3.3.3 Tiempo de reacción | 49 |
| | 50 |
| CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS | |
| 4.1 Caracterización de los productos | 50 |
| 4.1.1 Caracterización por espectroscopia infrarroja | 50 |
| 4.1.2 Cromatografía de gases con espectroscopia de masas | 50 |
| 4.2 Tratamiento de los productos | 51 |
| 4.3 Resultados de la caracterización de los productos | 51 |
| 4.3.1 Glicólisis | 51 |
| 4.3.2 Metanólisis | 53 |
| 4.3.3 Hidrólisis | 56 |
| 4.4 Análisis de resultados | 60 |
| CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 61 |
| BIBLIOGRAFÍA | 62 |
| ANEXOS | 65 |
| Anexo A | 65 |
| Anexo B | 69 |
| Anexo C | 70 |
| Anexo D | 72 |
| Anexo E | 76 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | Participación de los plásticos en los RSU | 13 |
| Figura 2 | Principales procesos de reciclaje químico por termólisis | 17 |
| Figura 3 | Reacción representativa de Hidrogenación | 17 |
| Figura 4 | Reacción representativa de la Pirólisis | 18 |
| Figura 5 | Reacción de Gasificación | 18 |
| Figura 6 | Grupo uretano | 21 |
| Figura 7 | Formación del grupo uretano | 21 |
| Figura 8 | Mecanismo de reacción para la formación del grupo uretano | 21 |
| Figura 9 | Reacción de obtención de poliuretano | 21 |
| Figura 10 | Obtención de ácido carbámico a partir de agua y del grupo isocianato | 22 |
| Figura 11 | Formación de urea en la obtención de poliuretano | 22 |
| Figura 12 | Elaboración del poliuretano | 27 |
| Figura 13 | Técnicas de reciclaje químico de PUR | 30 |
| Figura 14 | Formación de diaminas como MDA. Química de la hidrólisis de PU | 31 |
| Figura 15 | Glicólisis de poliuretano. | 32 |
| Figura 16 | Reacción de alcoholisis. Formación de productos de uretano. | 32 |
| Figura 17 | Estructura de la espuma de poliuretano PU1 | 35 |
| Figura 18 | Estructura de la espuma de poliuretano PU2 | 35 |
| Figura 19 | Proceso de fabricación de la espuma de poliuretano PU2, en el laboratorio | 36 |
| Figura 20 | Disminución del tamaño de partícula de PU2 | 36 |
| Figura 21 | Reactivos y equipo utilizados en la depolimerización de PU | 37 |
| Figura 22 | Variación de la conversión respecto a la temperatura de reacción para la glicólisis | 40 |
| Figura 23 | Productos de la glicólisis obtenidos a diferentes temperaturas de reacción | 40 |
| Figura 24 | Variación de la conversión respecto a la cantidad de etilenglicol | 41 |
| Figura 25 | Dependencia de la conversión del tiempo de reacción de glicólisis | 42 |
| Figura 26 | Productos líquidos de la metanólisis a distintas temperaturas | 44 |
| Figura 27 | Variación de la conversión respecto a la temperatura de reacción de la metanólisis | 43 |
| Figura 28 | Dependencia de la conversión de la cantidad de metanol | 44 |
| Figura 29 | Dependencia de la conversión del tiempo de reacción | 45 |
| Figura 30 | Variación de la conversión respecto a la temperatura de reacción de la hidrólisis | 47 |
| Figura 31 | Variación de la conversión respecto a la cantidad de agua | 47 |
| Figura 32 | Comportamiento de la conversión respecto al tiempo de reacción para la metanólisis | 48 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 33 | Espectro de IR del producto líquido de la glicólisis | 51 |
| Figura 34 | Cromatograma del producto líquido de la glicólisis | 52 |
| Figura 35 | Cromatograma del producto reciclado por glicólisis | 53 |
| Figura 36 | Producto sólido de la metanólisis | 53 |
| Figura 37 | Espectro de IR del producto sólido de la metanólisis | 54 |
| Figura 38 | Espectro de IR del producto líquido metanólisis | 54 |
| Figura 39 | Espectro de IR del producto de la metanólisis, después de evaporar a temperatura ambiente | 55 |
| Figura 40 | Producto obtenido después de evaporar | 55 |
| Figura 41 | Cromatograma del producto de la metanólisis después de evaporar a temperatura ambiente | 56 |
| Figura 42 | Producto sólido de la hidrólisis de PU | 56 |
| Figura 43 | Espectro infrarrojo del sólido obtenido mediante hidrólisis | 57 |
| Figura 44 | Cromatograma del producto líquido de la hidrólisis | 57 |
| Figura 45 | Cromatograma de la fracción obtenida a 40 °C | 58 |
| Figura 46 | Cromatograma de la fracción obtenida a 45 °C | 58 |
| Figura 47 | Cromatograma de la fracción obtenida a 50 °C | 59 |
| Figura 48 | Cromatograma del producto de fondos de destilación | 59 |
| Figura 49 | Producto líquido de la hidrólisis, variación del color con el tiempo | 59 |
| Figura 50 | Espectro de IR de PU2 | 72 |
| Figura 51 | Espectro de IR del polioliol original (RM-212*) | 72 |
| Figura 52 | Cromatograma del etilenglicol | 73 |
| Figura 53 | Cromatograma de RM-212* | 73 |
| Figura 54 | Espectro de IR del polioliol original y el producto obtenido en la glicólisis. | 74 |
| Figura 55 | Espectro de IR de RM-212 y el polioliol reciclado en la hidrólisis | 74 |
| Figura 56 | Espectros de IR del DMT y de los cristales formados en la metanólisis | 75 |
| Figura 57 | Espectro de masas etilenglicol | 76 |
| Figura 58 | Espectro de masas del trietilenglicol | 77 |
| Figura 59 | Espectro de masas del 2-pentanol | 77 |
| Figura 60 | Espectro de masas del 2-etoxietanol | 78 |
| Figura 61 | Espectro de Masas del 3-etoxi propanal | 78 |
| Figura 62 | Espectro de masas del 3-hexen-2,5-diol | 79 |
| Figura 63 | Espectro de masas del metil éster del ácido 9-12 octadecanóico | 79 |
| Figura 64 | Espectro de masas de la 2-metil piridina | 80 |
| Figura 65 | Espectro de masas 2-amino etanol | 80 |
| Figura 66 | Espectro de masas de la anilina | 81 |
| Figura 67 | Espectro de masas de la glicerina | 81 |
| Figura 68 | Espectro de masas del estireno | 82 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|----------|--|----|
| Tabla 1 | Generación de residuos sólidos urbanos por tipo de residuo | 10 |
| Tabla 2 | Generación de residuos urbanos por entidad federativa | 11 |
| Tabla 3 | Reciclaje de residuos sólidos urbanos | 20 |
| Tabla 4 | Formulación de las espumas de poliuretano usadas PU1 y PU2 | 34 |
| Tabla 5 | Condiciones de reacción para determinar que PU utilizar | 38 |
| Tabla 6 | Conversión de PU1 y PU2 | 38 |
| Tabla 7 | Condiciones y resultados para determinar la temperatura de reacción para la glicólisis | 39 |
| Tabla 8 | Condiciones para determinar la relación en peso PU/etilenglicol | 41 |
| Tabla 9 | Condiciones para determinar el tiempo de reacción para la glicólisis | 41 |
| Tabla 10 | Condiciones para determinar la temperatura de reacción para la metanólisis, conversiones bajas | 42 |
| Tabla 11 | Condiciones para determinar la temperatura de reacción para la metanólisis | 43 |
| Tabla 12 | Condiciones para determinar la relación en peso PU/metanol | 44 |
| Tabla 13 | Condiciones para determinar el tiempo de reacción para la metanólisis | 45 |
| Tabla 14 | Condiciones de reacción para determinar como influye el catalizador en la hidrólisis | 46 |
| Tabla 15 | Influencia del catalizador en la conversión de PU, mediante hidrólisis | 46 |
| Tabla 16 | Condiciones para determinar la temperatura de reacción para la hidrólisis | 46 |
| Tabla 17 | Condiciones para determinar la relación en peso PU/ agua | 47 |
| Tabla 18 | Condiciones para determinar el tiempo de reacción para la hidrólisis | 48 |
| Tabla 19 | Tabla comparativa entre el producto obtenido y el polirol original | 52 |
| Tabla 20 | Reacciones adicionales de metanólisis | 69 |
| Tabla 21 | Reacciones adicionales de hidrólisis | 69 |
| Tabla 22 | Reacciones adicionales de glicólisis | 69 |

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

| | |
|-----------------|--|
| ABR | Caucho natural |
| C | Cantidad de agente de depolimerización |
| CRETIB | Corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad, agentes biológicos infecciosos |
| DMT | Tereftalato de dimetilo |
| EPS | Poliesireno expandido |
| HDI | Diisocianato de hexametileno |
| INEGI | Instituto Nacional de Estadísticas y Geografía |
| IR | Infrarrojo |
| MDI | Diisocianato de difenilmetano |
| $m_{PUinicial}$ | Masa inicial de poliuretano |
| $m_{PUfinal}$ | Masa final de poliuretano |
| NCO | Grupo isocianato |
| PE | Polietileno |
| PEAD | Polietileno de alta densidad |
| PEBD | Polietileno de baja densidad |
| PET | Polietilentereftalato |
| PIR | Espumas de poliisocianurato |
| PP | Polipropileno |
| PS | Poliestireno |
| PU | Poliuretano |
| PUR | Espumas de poliuretano rígido |
| PVC | Cloruro de polivinilo |
| RIC | Residuos de la industria de la construcción |
| RIM | Rigid Injection Molding o poliuretanos rígidos |
| RME | Residuos de manejo especial |
| RP | Residuos peligrosos |
| RSU | Residuos sólidos urbanos |
| SBR | Caucho sintético |
| TDI | Diisocianato de tolueno |
| X_{PU} | Conversión (del poliuretano) |

RESUMEN

Este trabajo de tesis fue realizado con el fin de establecer las condiciones más adecuadas para llevar a cabo la degradación de poliuretano por vía química. Estas condiciones fueron la temperatura, el tiempo y la cantidad solvente/reactivo. Los solventes utilizados fueron agua, etilenglicol y metanol.

El objetivo secundario fue caracterizar los productos de estas reacciones a las mejores condiciones y ver si estos productos podían ser purificados y/o tratados para utilizarse en la formación de poliuretano u otros compuestos.

Para esto se hizo la síntesis del poliuretano a depolimerizar en el laboratorio, del cual se conocía su formulación.

Se llevaron a cabo las reacciones necesarias para encontrar estas condiciones. Se empleó como catalizador el acetato de zinc en una proporción del 2% en los casos en los que se utilizó metanol y etilenglicol; a diferencia de las reacciones en donde se utilizó agua, en las cuales no se utilizó catalizador alguno.

Con base a los resultados obtenidos, se concluyó que las técnicas aquí empleadas son efectivas para la degradación de PU; sin embargo, lo más viable es utilizar una cantidad de etilenglicol equivalente a cuatro veces la cantidad de PU, 195 °C por 30 min. Con esto se alcanza una conversión total del PU, y si se destila parte del etilenglicol, se obtiene como producto un poliol que es utilizable como materia prima para hacer de nuevo PU.

INTRODUCCIÓN

Uno de los retos ambientales que no se ha logrado superar es el problema de la basura, el cual se agudiza, principalmente, en las zonas urbanas; lo cual es consecuencia de una sociedad sin cultura del reciclaje y que ha crecido en número.

Para conseguir la gestión integral de los residuos es necesaria la participación de todos los actores involucrados, gobierno y ciudadanos; de esta será posible el éxito en materia de recolección, disposición, transporte y reciclaje de residuos, es decir, se entrará en el contexto del desarrollo sustentable.

La atención se centró en el poliuretano debido a que es un plástico muy resistente a la degradación, es un material de baja densidad y es dispuesto en vertederos, al término de su vida útil. Estas características hacen que tarde cientos de años en degradarse, ocupe volúmenes grandes de espacio lo cual aumenta el costo de su disposición, y ha provocado que se reduzca el espacio para colocarlo.

Una de las razones que motivó el desarrollo de esta tesis fue demostrar que el reciclaje químico puede ser otra opción para la disminución del volumen de los residuos de espumas de poliuretano y para aumentar su rapidez de degradación.

Las técnicas que aquí se tratan son la glicólisis, la hidrólisis y la metanólisis; aunque ya se ha estudiado sobre el tema, en Europa principalmente, aún esto están en una etapa de investigación; por otra parte, en el país solamente se efectúa el reciclaje mecánico. Siendo que el PET es uno de los plásticos que se ha reciclado mediante estas técnicas con éxito, se espera que ellas puedan ser empleadas en otros plásticos.

A continuación, se muestran los objetivos con base en los cuales se hizo el trabajo experimental, así como la hipótesis planteada.

OBJETIVOS

Objetivo general

Determinar las condiciones adecuadas de reacción (tiempo, temperatura y cantidad de solvente/reactivo) para llevar a cabo la depolimerización de un poliuretano de estructura conocida; además de analizar los productos obtenidos, con el fin de establecer si ellos pueden ser utilizados para formar nuevamente poliuretano u otro producto.

Objetivos particulares

- Sintetizar el poliuretano de estructura conocida.
- Depolimerizar el poliuretano mediante las técnicas de metanólisis, hidrólisis y glicólisis, para la reducción de su volumen.
- Caracterizar los productos obtenidos.
- Adecuar los productos obtenidos.
- Obtener un producto que pueda ser utilizado como materia prima en la formación del poliuretano y/u otro producto.

HIPÓTESIS

Dado que la espuma de poliuretano puede descomponerse mediante una reacción de depolimerización, es posible determinar las condiciones para las cuales esta reacción sea óptima.

CAPÍTULO I

DESCRIPCIÓN DE LA PROBLEMÁTICA

A continuación se presenta la descripción acerca de la situación sobre la generación y el reciclaje de los plásticos actualmente. En este sentido se hace énfasis, principalmente, en el reciclaje de poliuretano el cual es el objeto de estudio en esta tesis, dando así una justificación a su elaboración.

1.1 CONTEXTO GLOBAL

Dentro de las consecuencias de las actividades humanas está la generación de residuos, la cual está ligada al crecimiento demográfico y al consumo de bienes. En años pasados, los residuos carecían de valor monetario, éstos eran y siguen siendo desechados al ambiente, la calidad de este último fue afectada, asimismo la salud de las personas. Por lo que, actualmente, el manejo, la valorización y disposición de los residuos en general es uno de los principales problemas de un gran número de países.

En nuestros días, existe una problemática importante por la contaminación del agua, aire y suelo, ocasionada en gran medida, por los grandes volúmenes de residuos que se generan diariamente y que reciben escaso o nulo tratamiento adecuado. La generación de los residuos ha aumentado de manera proporcional a la industrialización de las naciones. A nivel mundial, se ha estimado que entre 2004 y 2008, la generación de residuos sólidos urbanos (RSU) se incrementó cerca de 31.1% (SEMARNAT, 2008).

Por otra parte, los RSU, dispuestos inadecuadamente causan y transmiten enfermedades tales como hepatitis, enfermedades intestinales y algunos padecimientos de la piel; aunado a esto, el manejo inapropiado de los mismos causa el deterioro del ambiente. Por ejemplo, la presencia de RSU en los cuerpos de agua provoca diversos impactos: en

aguas superficiales alteran la estructura física del hábitat y afectan negativamente la calidad del agua.

La visión mundial acerca de la gestión de los residuos ha cambiado y se ha visto influida por la adopción de convenios ambientales internacionales en la materia o aspectos relacionados con su manejo. Estos convenios promueven la prevención de la generación de residuos, su aprovechamiento a través de su reutilización, reciclado o recuperación de su poder calorífico de manera ambientalmente adecuada, para limitar al máximo el volumen de los que se destinan a confinamiento, así como la liberación de contaminantes orgánicos o de gases con efecto invernadero durante su manejo, a fin de prevenir riesgos al ambiente y a la salud y de no dejar pasivos ambientales a las generaciones futuras.

Estas circunstancias demandan una verdadera revolución en la enseñanza, el desarrollo de tecnologías, la administración, los servicios y los mercados de materiales secundarios, relacionados con la generación y manejo integral de los residuos, lo cual hace necesario el establecimiento y operación efectiva de redes de intercambio de información, experiencias y conocimientos, así como una gran flexibilidad de los sistemas de gestión de los residuos.

En México se generan en promedio 0.9 kg/hab/día de residuos, que va desde 0.4 kg en zonas rurales, hasta cerca de 1.5 kg en zonas metropolitanas. Anualmente se generan alrededor de 37 millones de toneladas de residuos sólidos urbanos, de los cuales 53 % son orgánicos, 28 % son biodegradables y el resto tiene un alto potencial de reciclaje. De este 19 % de materiales potencialmente reciclables se recupera menos del 50 %. En el capítulo II se presentan con más detalle las cifras de generación de residuos con más detalle.

Del total de los RSU y los residuos de manejo especial (RME), se estima que se recolecta el 87%, el restante es dispuesto por los mismos generadores. De los residuos recolectados, se estima que 64% se dispone en rellenos sanitarios y sitios controlados. Existen muy pocas plantas para el tratamiento o aprovechamiento de los RME en el país y planes de manejo en operación (PET, residuos de la industria de la construcción, cartón laminado, llantas). De los residuos peligrosos (RP) registrados; el 51% se tratan, 35% reciclan, 6% reusan, 5% se confinan y el 3% se incineran (Gasca, 2008).

En el transcurso de 2008 se generaron en el país 37.6 millones de toneladas de residuos sólidos urbanos, 0.8% más que durante 2007, en el que se produjeron 36.5 millones de toneladas. Del total generado, 3.8% se recupera con fines de reciclaje y 69.3% tiene una disposición final adecuada en relleno sanitario, mientras que 26.9% se dispone en sitios no controlados, es decir, que 10 millones de toneladas son dispuestas a cielo abierto provocando problemas ambientales, de salud y de imagen, particularmente en las zonas aledañas a esos sitios (INEGI, 2009).

De acuerdo a la tendencia del crecimiento de la población, se espera que para 2012 haya una generación de 40 millones de toneladas de residuos sólidos urbanos, de las que el 80% podrían tener una disposición final adecuada.

Ante esta situación, el tema de los residuos constituye un punto importante de la agenda nacional. La problemática del país incluye, principalmente, los crecientes volúmenes de residuos que se generan, la dificultad para su recolección, el rápido agotamiento de la vida útil de los rellenos sanitarios, el desperdicio de los materiales dotados de valor y la presencia de numerosos sitios contaminados por RP.

1.2 RESIDUOS PLÁSTICOS

Hasta mediados del siglo XIX, la basura generada por las actividades humanas consistía principalmente en desechos biodegradables o reciclables. Al incorporarse el plástico a la vida cotidiana, una parte considerable de los desechos producidos comenzó a acumularse en el ambiente, principalmente los plásticos por su resistencia a la corrosión, a las condiciones climáticas y a la degradación por microorganismos. Anualmente se producen y consumen varios millones de toneladas de plásticos a nivel mundial, de los cuales sólo se recicla el 5 por ciento y son las empresas de países desarrollados las que realizan esta actividad porque reciben subsidios de sus gobiernos.

En México, el consumo anual de plásticos por habitante se estimó en 49 Kg para 2005. Del total consumido más de 1,000,000 de toneladas por año se convierten en desecho. En el mismo año, (INEGI, 2009) se generaron 85,633 toneladas de basura por día en toda la república, de las cuales 31 millones 367 mil toneladas corresponden a residuos sólidos urbanos (RSU), los plásticos corresponden al 20% de estos.

Los residuos plásticos ascienden a 40 mil 330 metros cúbicos por día, (SEMARNAT, 2008) de los cuales se recicla únicamente el 10 por ciento y el 90 por ciento restante es depositado en predios baldíos, barrancas, ríos, y en el mejor de los casos, sepultados en rellenos sanitarios.

La degradación de los plásticos sintéticos es muy lenta, ésta puede tardar hasta 500 años. La *degradación* de estos plásticos, solamente genera partículas más pequeñas del plástico, a pesar de ya no ser visibles, se acumulan en el ambiente. Los plásticos tienen un ciclo de vida útil muy corto, comparado con su tiempo de vida total, esto provoca que una gran cantidad de energía, así como los materiales no renovables utilizados en su producción, se pierdan si estos componentes no son recuperados oportunamente.

Además, el uso de plásticos ha sufrido un gran incremento en las últimas décadas, y continúa su creciente expansión. En muchas aplicaciones, los plásticos han reemplazado a otros materiales tradicionales (metales, cerámicas, madera, etc.), además su desarrollo también se centra en aplicaciones nuevas (comunicaciones, biomedicina, microelectrónica, etc).

Por otra parte, la industria de la transformación de plásticos consume en sus procesos, materias primas que han sido previamente obtenidas a partir del petróleo. Se

estima que en la actualidad un 4 % del petróleo es transformado en plásticos (AseTUB, 2008).

Siendo que el petróleo es la fuente de energía más importante de la sociedad actual, así mismo, sus derivados son de gran importancia en nuestra vida, puesto que casi todo lo que compramos, vemos y tocamos está fabricado con polímeros u algún otro tipo de material subderivado de los polímeros; es de suma importancia desarrollar métodos que permitan disminuir el volumen de los residuos sólidos y su tiempo de degradación y/o de ser posible su reutilización.

1.3 ¿POR QUÉ RECICLAR EL POLIURETANO?

Ante el cambio climático global, el aumento en la generación de residuos y la acumulación de los mismos, se está centrando la atención en el reciclaje de poliuretano. Este es un material resistente, con gran cantidad de aplicaciones, el cual al terminar su tiempo de vida útil es desechado y tarda cientos de años en degradarse.

Uno de los tipos de PU son las espumas de poliuretano, que por ser materiales muy densos ocupan un gran volumen, este volumen se ha incrementado, considerando que desde 1960 comenzaron a generarse los primeros residuos de este material.

Por otra parte, el aumento de los costos de los vertederos, que es el lugar donde los residuos de PU son dispuestos, y la disminución del espacio para los mismos están forzando a tomar en cuenta otras opciones para la disposición y eliminación del poliuretano.

Hoy día se estima que el consumo mundial de poliuretano (PU) es de siete millones de toneladas anuales, que es uno de los plásticos con mayores perspectivas de crecimiento entre la gama de polímeros (Interempresas, 1999). Sin embargo, la quema de PU libera numerosos compuestos tóxicos, incluyendo cianuro de hidrógeno y dioxinas (si se encuentran presentes retardantes de flama halogenados o clorofluorocarbonados). Se ha observado que al enterrar las espumas de PU se degradan generando lixiviados tóxicos.

Es por esto que, se están analizando los recientes progresos en el reciclaje y la recuperación de compuestos de poliuretano, así como desarrollando nuevas técnicas para tal fin. Las distintas tecnologías de reciclado de materiales y el reciclado químico de materiales de poliuretano han contribuido en gran medida para mejorar la imagen general en relación con el reciclado de los poliuretanos en los últimos años (reciclado mecánico), con mucho, las más importantes son la molienda y la glicólisis.

Estas tecnologías emergentes abren una ruta eficaz y económica el reciclaje de espumas rígidas y compuestos de poliuretano. La espuma de poliuretano en asientos de automóviles se ha reciclado por medio de trituración y pulverización. La glicólisis de poliuretanos puede ser económicamente aceptable, pero todavía requiere más desarrollo, a

fin de tolerar más contaminación en el material de post-consumo (Mahmood et al., 2007). Las tecnologías actuales pueden recuperar el valor de la energía inherente poliuretanos y reducir el consumo de combustibles fósiles.

En general, este tipo de tecnologías se están desarrollando en Europa. En España se han realizado experimentos a nivel laboratorio. BASF ha desarrollado una metodología para la glicólisis, la cual está siendo utilizada en Europa de forma comercial; DOW ha establecido un proceso para la aminólisis de poliuretano, aunque éste aún está en etapa de investigación (Mahmood et al. 2007).

El aumento de actividades de conversión de residuos en energía y otros tratamientos térmicos como la gasificación, la pirólisis y la combustión ha contribuido a la eliminación de cantidades significativas de desechos de PU sin muchas dificultades. Se concluye que muchos de los procesos de reciclado de plástico como materia prima parecen ser técnicamente viables y sólidos como para justificar un mayor desarrollo en el futuro.

Tomando en cuenta la acelerada disminución de las reservas probadas de petróleo, del cual se derivan los petroquímicos básicos para la obtención de los isocianatos (uno de los componentes principales en la fabricación de poliuretano) y que el PU es el segundo plástico más nocivo en el mercado del cual se genera un gran volumen de residuos, es de suma importancia desarrollar técnicas de degradación para este material, o bien que permitan su reutilización.

Mediante el desarrollo estas técnicas existe la posibilidad de obtener nuevas materias primas, las cuales sirvan para crear nuevamente PU u otros productos y así disminuir el consumo de los derivados del petróleo y el volumen de los residuos de espumas de poliuretano. Además, en la actualidad no se cuenta con suficiente información sobre el tema, y los especialistas en el tema son muy restringidos en número.

En definitiva, es necesario promover comercialmente la viabilidad de las tecnologías de reciclado y/o recuperado de poliuretano y piezas post-consumo puesto que su generación va a ir en aumento. Sólo en el sector automotriz se prevé que el mercado de poliuretano aumente aproximadamente un 20% en cinco años.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se muestra la información con la cual se fundamenta el desarrollo de este trabajo, así como los conceptos básicos para la comprensión del mismo. Entre estos se citan los conceptos de residuo y plástico, así como los tipos que existen de ellos; además se dan a conocer algunos datos sobre la generación de estos materiales en el país. Posteriormente, se da una explicación sobre el reciclaje de plásticos y se da una reseña sobre lo más importante acerca del poliuretano (qué es, tipos de poliuretano, aplicaciones, etc.). Al final, se tratará el tema del reciclaje de poliuretano.

2.1 RESIDUOS

2.1.1 Concepto y clasificación

De acuerdo con la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos un **residuo** se define como:

Materia o producto cuyo propietario o poseedor desecha y que se encuentra en estado sólido, o semisólido, o es un líquido o gas contenido en recipientes o depósitos, y que puede ser susceptible de ser valorizado o requiere sujetarse a tratamiento o disposición final.

La clasificación de los residuos conforme a la misma ley es la siguiente:

- **Residuos peligrosos:** Son aquellos que poseen alguna de las características CRETIB (corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad o agentes biológico-infecciosos) que les confieran peligrosidad, así como envases, recipientes, embalajes y suelos que hayan sido contaminados al ser transferidos a otro sitio, de conformidad con lo que se establece en esta ley.
- **Residuos sólidos urbanos:** Son aquellos generados en las casas habitación, que resultan de la eliminación de los materiales que se utilizan en las actividades domésticas, de los productos de consumo y sus envases, embalajes o empaques; los residuos que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que genere residuos con características domiciliarias, y los resultantes de la limpieza de las vías y lugares públicos, siempre que no sean considerados por esta ley como residuos de otra índole.
- **Residuos de manejo especial:** Son aquellos generados en los procesos productivos que no reúnen las características para ser considerados como peligrosos o como residuos sólidos urbanos, o que son producidos por grandes generadores de residuos sólidos urbanos.

2.1.2 Generación de RSU en México

La generación de los residuos, en general, ha aumentado de manera paralela a las tendencias de urbanización, al crecimiento económico, a la industrialización y al crecimiento de las ciudades así como de la población.

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos fue publicada en mayo de 2003, y con ella lo que se conocía como residuos sólidos municipales, pasa a ser residuos sólidos urbanos. Estos se refieren a la basura producida en las ciudades, la que incluye desechos generados en las casas habitación y en otras fuentes como son comercios, instituciones, lugares de recreación y otros.

Los residuos sólidos se han convertido en el primer contaminante, particularmente de los mares, por encima de los derrames de petróleo, las aguas negras y los desechos de plantas químicas. En México, en los últimos 10 años, la generación total de RSU se incrementó 26%, al mismo tiempo que el producto interno bruto y el gasto de la población (SEMARNAT, 2008).

En la tabla 1, se puede observar que la generación de residuos, en general, ha ido en aumento. En ella se presenta la cantidad de RSU generados en el periodo de 2003 a 2007. La generación de residuos por entidad federativa se presenta en la tabla 2. En esta se observa que los estados que generan mayor cantidad de RSU son el Estado de México en primer lugar, seguido del Distrito Federal, y en tercer lugar Jalisco.

Tabla 1. Generación de residuos sólidos urbanos por tipo de residuo (miles de toneladas).

| Tipo de Basura | Año | Generación |
|--|------------|-------------------|
| Papel y catón | 2003 | 4,904.50 |
| | 2004 | 5,160.00 |
| | 2005 | 5,275.00 |
| | 2006 | 5,338.00 |
| | 2007 | 5,489.30 |
| Textiles | 2003 | 497.00 |
| | 2004 | 520.10 |
| | 2005 | 530.00 |
| | 2006 | 542.00 |
| | 2007 | 552.00 |
| Plásticos | 2003 | 2,014.40 |
| | 2004 | 2,115.80 |
| | 2005 | 2,161.80 |
| | 2006 | 2,208.00 |
| | 2007 | 2,223.00 |
| Vidrios | 2003 | 2,156.00 |
| | 2004 | 2,210.00 |
| | 2005 | 2,262.00 |
| | 2006 | 2,309.00 |
| | 2007 | 2,341.00 |
| Metales | 2003 | 1,046.70 |
| | 2004 | 1,160.00 |
| | 2005 | 1,186.10 |
| | 2006 | 1,210.00 |
| | 2007 | 1,298.00 |
| Basura de comida, de jardines y materiales orgánicos similares | 2003 | 16,592.80 |
| | 2004 | 17,440.80 |
| | 2005 | 17,968.00 |
| | 2006 | 18,335.00 |
| | 2007 | 18,576.00 |
| Otro tipo de basura (residuos finos, pañal desechable, etc.) | 2003 | 5,704.30 |
| | 2004 | 5,995.80 |
| | 2005 | 6,022.00 |
| | 2006 | 6,143.00 |
| | 2007 | 6,385.70 |

Fuente: SEMARNAT, Agosto 2008.

Tabla 2. Generación de residuos urbanos por entidad federativa (miles de toneladas).

| Entidad federativa | Año | | | | |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 |
| Aguascalientes | 299.30 | 313.90 | 327.00 | 334.00 | 358.00 |
| Baja California | 1,073.10 | 1,131.50 | 1,175.00 | 1,219.00 | 1,241.00 |
| Baja California Sur | 149.60 | 164.25 | 168.00 | 177.00 | 188.00 |
| Campeche | 197.10 | 219.00 | 226.00 | 232.00 | 237.00 |
| Coahuila | 733.60 | 784.75 | 803.00 | 819.00 | 849.00 |
| Colima | 167.90 | 171.55 | 177.00 | 181.00 | 186.00 |
| Chiapas | 959.90 | 1,032.95 | 1,055.00 | 1,080.00 | 1,110.00 |
| Chihuahua | 1,098.60 | 1,168.00 | 1,199.00 | 1,234.00 | 1,212.00 |
| Distrito Federal | 4,380.00 | 4,500.45 | 4,563.00 | 4,599.00 | 4,698.00 |
| Durango | 419.70 | 456.25 | 456.00 | 464.00 | 478.00 |
| Guanajuato | 1,470.90 | 1,554.90 | 1,584.00 | 1,613.00 | 1,653.00 |
| Guerrero | 817.60 | 839.50 | 858.00 | 869.00 | 865.00 |
| Hidalgo | 547.50 | 569.40 | 586.00 | 595.00 | 624.00 |
| Jalisco | 2,317.70 | 2,427.25 | 2,482.00 | 2,528.00 | 2,654.00 |
| México | 5,475.00 | 5,708.60 | 5,902.00 | 6,051.00 | 6,026.00 |
| Michoacán | 1,014.70 | 1,076.75 | 1,091.00 | 1,106.00 | 1,091.00 |
| Morelos | 492.75 | 525.60 | 538.00 | 548.00 | 538.00 |
| Nayarit | 240.90 | 262.80 | 266.00 | 270.00 | 276.00 |
| Nuevo León | 1,620.60 | 1,708.20 | 1,752.00 | 1,796.00 | 1,871.00 |
| Oaxaca | 730.00 | 773.80 | 792.00 | 803.00 | 797.00 |
| Puebla | 1,460.00 | 1,503.80 | 1,548.00 | 1,593.00 | 1,664.00 |
| Querétaro | 463.55 | 489.10 | 504.00 | 518.00 | 548.00 |
| Quintana Roo | 317.55 | 335.80 | 352.00 | 369.00 | 407.00 |
| San Luis Potosí | 616.85 | 631.45 | 646.00 | 657.00 | 703.00 |
| Sinaloa | 806.65 | 861.40 | 872.00 | 889.00 | 878.00 |
| Sonora | 704.45 | 766.50 | 785.00 | 803.00 | 816.00 |
| Tabasco | 562.10 | 591.30 | 602.00 | 617.00 | 619.00 |
| Tamaulipas | 930.75 | 1,011.05 | 1,038.00 | 1,068.00 | 1,071.00 |
| Tlaxcala | 248.20 | 266.45 | 274.00 | 279.00 | 286.00 |
| Veracruz | 1,806.75 | 1,914.00 | 1,928.00 | 1,952.00 | 2,011.00 |
| Yucatán | 470.85 | 496.40 | 509.00 | 522.00 | 551.00 |
| Zacatecas | 321.20 | 346.75 | 347.00 | 350.00 | 359.00 |

Fuente: SEMARNAT, Agosto 2008.

2.2 PLÁSTICOS

2.2.1 Concepto de plástico

Se define un plástico como un material de alto peso molecular cuyo componente principal es una sustancia orgánica y cuyo estado físico es sólido pero que ha podido ser moldeado en algunas de las etapas de su obtención. Los plásticos se originan por entrecruzamiento o encadenamiento de unidades llamadas monómeros, que dan lugar a moléculas que pueden constar de miles de unidades estructurales unidas entre sí (polímeros) (Rodríguez, 2006).

La gran mayoría de los plásticos está constituida por polímeros de carbono e hidrógeno, solos o en combinación con oxígeno, nitrógeno, cloro o azufre. Estos materiales sintéticos se obtienen principalmente de compuestos orgánicos derivados del petróleo.

La baquelita fue el primer polímero sintético, creada por Leo Hendrik Baekeland, químico belga, en 1909. Baekeland hizo reaccionar fenol, formaldehído y otros ingredientes bajo presión y a alta temperatura. El material resultante se usó, principalmente, para fabricar piezas aislantes para equipo eléctrico, como radios y teléfonos. A partir de entonces comenzó el desarrollo de una enorme cantidad de plásticos diferentes, tales como: poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliestireno (PS), acrílico, poliuretano (PU) y muchos otros. Cada uno ha ido ocupando un lugar en la industria y todos han obtenido un gran éxito comercial.

2.2.2 Participación de los plásticos en los RSU

El contenido de los residuos plásticos es muy heterogéneo en cuanto a su composición en polímeros. En efecto, dada la existencia del elevado número de resinas poliméricas existentes y de la versatilidad de cada una de ellas, la composición es muy heterogénea.

Si se observa la figura 1, se puede notar que las poliolefinas tales como el polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno de alta densidad (PEAD) y el polipropileno (PP), a nivel mundial, son las que aparecen en mayor proporción. Esto es lógico si se tiene en cuenta que precisamente estas resinas poliméricas son las que más se utilizan en la fabricación de envases y embalajes.

Además, se puede decir que esta composición no ha sido siempre la misma. Al igual que el porcentaje de residuos plásticos en la basura ha variado progresivamente en función del aumento de la producción de plásticos y del perfeccionamiento de la automatización de los sistemas de envasado, es evidente que el desarrollo de aplicaciones específicas de las resinas poliméricas ha influido notablemente en la variación de la composición de la fracción plástica en los residuos sólidos urbanos.

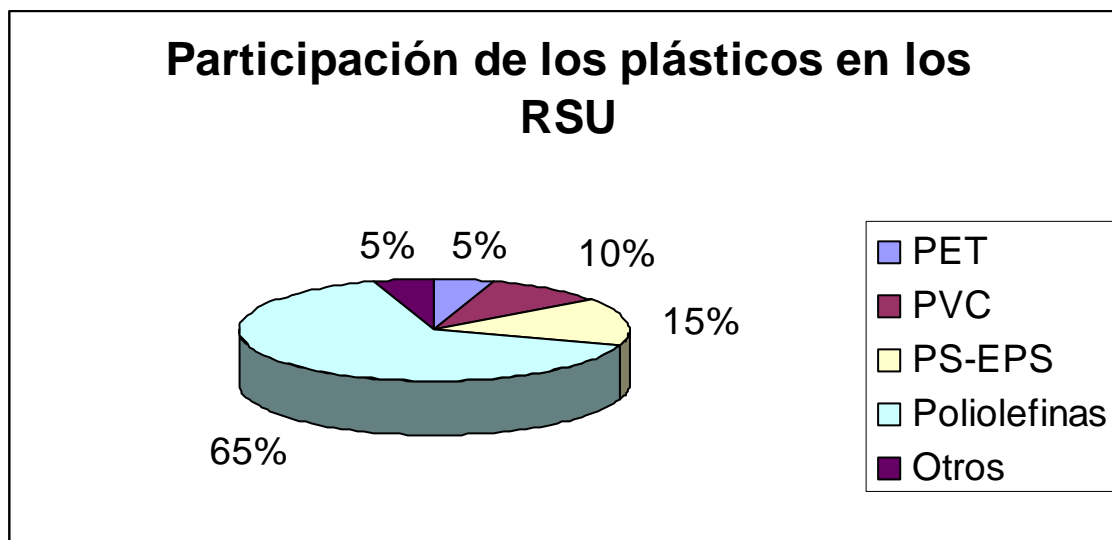


Figura 1. Participación de los plásticos en los RSU.

2.2.3 Tipos de polímeros (Rodríguez, 2006)

Existen diferentes criterios para la clasificación de polímeros, los más habituales son los que se refieren: al tipo de reacción química de obtención, al comportamiento térmico o a la composición.

2.2.3.1 En función del tipo de reacción de obtención del polímero se distingue entre polímeros de adición y polímeros de condensación.

Los *polímeros de adición* son los obtenidos mediante reacciones químicas de adición, es decir, aquellas en las que las moléculas de los monómeros se unen sin desprendimiento de moléculas sencillas. Algunos ejemplos de esta categoría son el polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poli(metacrilato de metilo), etc.

Los *polímeros de condensación* son los obtenidos mediante reacciones químicas de condensación, en las que las moléculas de monómero se unen para formar una molécula más grande con eliminación de moléculas pequeñas, habitualmente de agua u otra sustancia de bajo peso molecular. Un ejemplo es la formación de nylon por polimerización de ácido adípico y hexametildiamina con desprendimiento de una molécula de agua. Ejemplos de este tipo de plásticos son los poliésteres, las poliamidas, los poliuretanos, los policarbonatos, etc.

2.2.3.2 Atendiendo al comportamiento térmico del polímero se distingue entre materiales termoplásticos, termoestables y elastómeros.

Los polímeros *termoplásticos* son aquellos que funden al ser calentados, por lo que son susceptibles de un nuevo moldeado. Esto es debido a que sus cadenas poliméricas no están unidas mediante enlaces químicos y pueden desplazarse a temperaturas suficientemente elevadas. Más del 80% de los plásticos que se consumen en la actualidad son termoplásticos. Los ejemplos más importantes de esta categoría son:

- **Poliétileno de alta densidad (PEAD)**
- **Poliétileno de baja densidad (PEBD)**
- **Polipropileno (PP)**
- **Poliestireno (PS)**
- **Poli(tereftalato de etileno) (PET)**
- **Poli(cloruro de vinilo) (PVC)**

Los polímeros *termoestables* son aquellos que tienen la propiedad opuesta a los termoplásticos, es decir, no funden al ser calentados. Ello es debido a la existencia de enlaces entre las cadenas poliméricas, en las tres dimensiones del espacio, formando una red muy densa. Estos enlaces adicionales son los responsables de que estos materiales no puedan volver a ser fundidos ni cambiar de forma. Algunos ejemplos de termoestables (aproximadamente el 20% de los plásticos utilizados) son:

- **Poliuretanos (PU)**
- **Resinas epóxicas**
- **Resinas fenólicas**
- **Resinas amino, alquídicas, etc.**

Los *elastómeros* son polímeros amorfos que tienen la capacidad de estirarse y encogerse recuperando su forma original. Estos polímeros deben tener pocos enlaces cruzados que eviten que las cadenas se deslicen; además, las cadenas deben tener formas irregulares a fin de impedir la formación de cristales (McMurry, 1994). Un ejemplo de elastómero es el caucho natural. Estos materiales no funden ni se disuelven, pero se hinchan en presencia de ciertos disolventes. Están menos reticulados que los materiales termoestables y a temperatura ambiente presentan estado viscoelástico. Pertenecen a este grupo los cauchos natural y sintético (ABR, SBR, etc).

2.2.3.3 Según el número de monómeros constituyentes del polímero se distingue entre homopolímeros y copolímeros.

Homopolímeros son aquellos polímeros que se obtienen a partir de un único tipo de monómero, cuya unidad constitucional se va repitiendo a lo largo de toda la estructura. Los ejemplos más representativos de este grupo son las poliolefinas.

Copolímeros son aquellos polímeros que, a diferencia de los anteriores, se obtienen cuando en la reacción de polimerización intervienen varios tipos de monómeros químicamente diferentes. Existen varias unidades constitucionales que se van repitiendo a lo largo de toda la estructura.

2.3 RECICLAJE

2.3.1 ¿Qué es el reciclaje?

El reciclaje puede ser definido como cualquier proceso en el que los materiales o artículos se recuperan y se tratan con el fin de conseguir algún beneficio o producto final. Actualmente, existen cuatro técnicas de reciclado: primario, secundario, terciario y cuaternario.

2.3.2 Técnicas de reciclaje de plásticos (Hernández, 2007; López, 1995)

2.3.2.1 Reciclaje primario

Se define como el reciclaje industrial en el cual, los plásticos presentes en la basura son mezclados con resina virgen y reintroducidos en los procesos de fabricación de los plásticos. Los nuevos productos obtenidos presentan características similares a las de los productos originales. El reciclaje primario se hace en materiales termoplásticos como PET, PEAD, PEBD, PP y PVC. Las propiedades de los termoplásticos son la base de este reciclaje primario debido a la habilidad de estos de refundirse a bajas temperaturas sin ningún cambio en su estructura ya que “tienen moléculas que se encuentran en un alineamiento casi paralelo”.

2.3.2.2 Reciclaje secundario

Este proceso consiste en la conversión de los plásticos presentes en las basuras en nuevos productos mediante modificación de los mismos. No se fabrican nuevos plásticos, solo se modifican los ya existentes. Estos nuevos productos no pueden reemplazar o competir con los productos obtenidos a partir de resinas plásticas vírgenes, pero son capaces de reemplazar materiales como madera o plásticos en aplicaciones que no requieran características tan especiales o específicas como los plásticos de nueva fabricación.

Algunos ejemplos de plásticos recuperados por esta forma son los termoestables o plásticos contaminados. El proceso de mezclado de plásticos es representativo del reciclaje secundario. Este elimina la necesidad de separar y limpiar los plásticos. La mezcla de plásticos, incluyendo tapas de aluminio, etiquetas de papel, polvo, etc., se muele y funde

dentro de un extrusor. Los plásticos pasan por un tubo con una gran abertura hacia un baño de agua, y luego son cortadas a varias longitudes dependiendo de las especificaciones del cliente. Los plásticos termoestables son partes que no se funden y tienden a acumularse en el centro de la mezcla y los plásticos más viscosos tienden a salir, dándole al producto final una apariencia uniforme.

2.3.2.3 Reciclaje terciario

El reciclaje químico, también denominado feedstock o reciclaje terciario, desde un punto de vista general, consiste en la transformación de residuos de naturaleza polimérica en productos químicos de interés industrial, que pueden ser los monómeros de partida o mezclas de compuestos con posibles aplicaciones como combustibles o materias primas de la industria química.

En general, el reciclado químico da lugar a distintos productos en función de la naturaleza del residuo plástico, es decir, si se trata de un polímero de condensación o de un polímero de adición. En el primer caso, se trata de depolimerización química o quimiólisis que convierte el polímero en los monómeros de partida. En el segundo caso se trata de una termólisis obteniendo materias primas básicas (gas de síntesis, hidrocarburos, etc.) o combustibles.

Clasificación de los procesos de reciclaje químico

Tal como se ha indicado antes, los procesos de reciclado químico de los residuos poliméricos se pueden clasificar en dos grandes grupos, los basados en depolimerización química y los de termólisis. Dentro de estos dos grupos se engloban distintos procesos, los cuales se describen a continuación.

A. Quimiólisis o depolimerización química

En estos procesos se provoca la ruptura de las cadenas de los polímeros mediante la adición de un reactivo químico, dando lugar a los monómeros de partida o a oligómeros que se pueden volver a polimerizar dando lugar al polímero original o a nuevos materiales poliméricos u otros compuestos químicos, cerrándose así el ciclo.

Por regla general, la quimiólisis solo es aplicable a polímeros de condensación (poliésteres, nylon, etc), los cuales tienen grupos funcionales unidos por enlaces débiles que son susceptibles de disociación por ataque de determinados agentes químicos, aunque existen excepciones. Basándose en la quimiólisis encontramos principalmente los procesos de hidrólisis, glicólisis, alcohólisis y otros menos comunes como la aminólisis.

En el caso de los polímeros de adición (PEAD, PEBD, PP, etc.), no es viable la degradación del residuo plástico a sus monómeros constituyentes con una selectividad aceptable por ninguno de los procesos existentes de reciclado químico (salvo notables excepciones como el craqueo catalítico de poliestireno). En este caso se persigue transformar el plástico en materias primas químicas básicas o combustibles.

B. Termólisis

En el caso de la termólisis, el residuo polimérico es transformado por efecto de la temperatura en productos de alto valor en refinería, como naftas, hidrocarburos o gas de síntesis. Los procesos de termólisis se basan en la utilización de altas temperaturas para producir la ruptura de la cadena carbonada de los polímeros. Existen diferentes procesos termolíticos, en cada uno de los casos se obtienen diferentes productos, tal como se muestra en la figura 2.

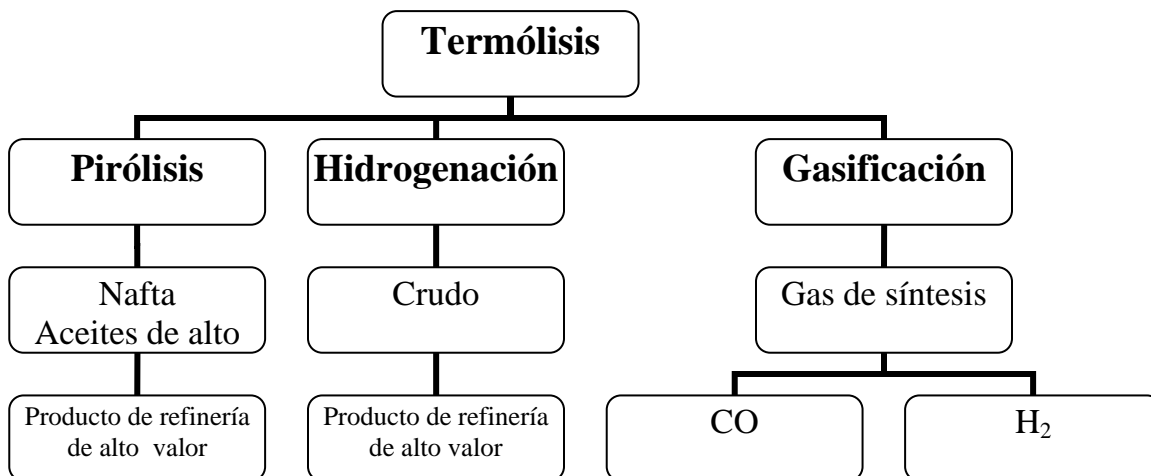


Figura 2. Principales procesos de reciclaje químico por termólisis.

Hidrogenación (Aravena, 2009)

En este caso, los plásticos son tratados con hidrógeno y calor. Las cadenas poliméricas son rotas y convertidas en petróleo sintético que puede ser utilizado en refinerías y plantas químicas. Las tecnologías empleadas permiten transformar fracciones de alto peso molecular en otras más ligeras, sobre todo si estas alimentan a unidades de refinería junto con sus cargas tradicionales. En la figura 3, se observa la reacción de hidrogenación.

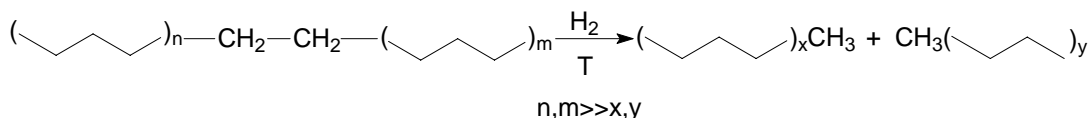


Figura 3. Reacción representativa de Hidrogenación.

Pirólisis (Aravena, 2009)

Se lleva a cabo con o sin adición de oxígeno, a temperaturas de operación entre 400-800 °C bajo presión reducida o en atmósfera inerte. Los hidrocarburos producidos pueden ser tratados en refinerías o utilizados como combustibles. Los productos de la pirólisis se presentan en el esquema de la figura 4.

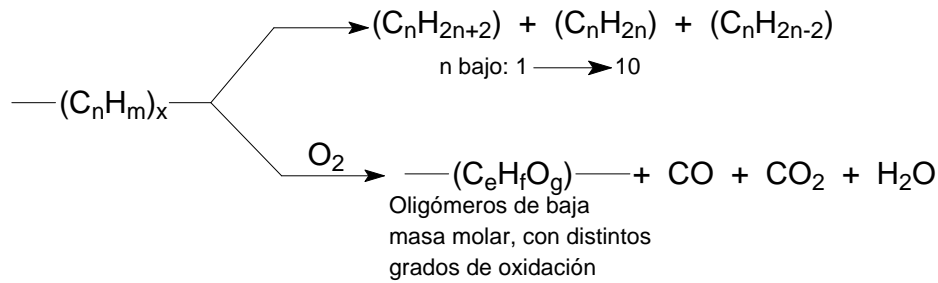


Figura 4. Reacción representativa de la Pirólisis.

Gasificación (Aravena, 2009)

En la gasificación tiene lugar la oxidación parcial de los hidrocarburos que producen gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno), el cual puede usarse como combustible, materia prima para la fabricación de metano, o incluso, como agente reductor para la producción de acero en altos hornos. Se lleva a cabo a temperaturas mayores a 600 °C y presiones arriba de 60 bares. Presenta la ventaja, frente a otros procedimientos de reciclaje químico, de poder admitir como alimentación toda la corriente de residuos municipales, sin necesidad de separar previamente los plásticos. El esquema de la figura 5, muestra la reacción que ocurre en la gasificación.

Algunas opciones de descomposición térmica tienen la ventaja de que ya se dispone parcialmente de infraestructuras adecuadas en las refinerías, con tecnologías contrastadas, por lo que es viable una incorporación directa de los residuos plásticos a las corrientes de dichas refinerías.

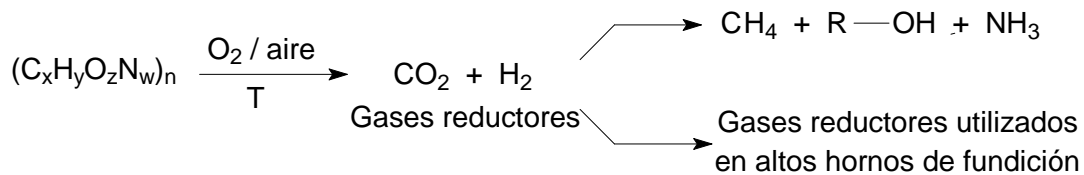


Figura 5. Reacción de Gasificación.

2.3.2.4 Reciclaje cuaternario

Este método involucra a las técnicas encaminadas a la recuperación de energía a partir de los plásticos. Consiste en el calentamiento del plástico con el objeto de usar la energía térmica liberada de este proceso para llevar a cabo otros procesos, es decir, el plástico es usado como un combustible con objeto de reciclar energía. Las ventajas del uso de este tipo de reciclaje son: que se ocupa mucho menos espacio en los rellenos sanitarios, la recuperación de metales y el manejo de diferentes cantidades de desechos. Sin embargo, algunas de sus desventajas son la generación de contaminantes gaseosos, aunque esta sea mínima, y la gran inversión monetaria que representa.

En ocasiones esta clasificación se reduce en tres categorías incluyendo el reciclaje terciario y cuaternario en un solo tipo de reciclado conocido como reciclaje térmico.

2.3.3 Reciclaje de residuos sólidos en México

En México, ya existen empresas que se dedican al reciclaje de plásticos extraídos de la basura. En la tabla 3 se presenta la cantidad de RSU que se recicla en el país. El tipo de residuos que se recicla en mayor porcentaje es el papel y cartón; en contraste con esto los residuos plásticos y textiles son los que se reciclan en menor proporción.

Hasta 2006, se recicló alrededor del 10.1% de los residuos sólidos urbanos, es decir, que se aproximadamente se desaprovechan 10.5 toneladas del total de los RSU que se pueden reciclar.

2.4 POLIURETANO

2.4.1 Origen e historia

El descubrimiento de los poliuretanos se remonta al año 1937, gracias a las investigaciones desarrolladas por Otto Bayer. Se empezó a utilizar en los años 50's, ya que antes no existían máquinas capaces de procesarlos. Desde entonces, se ha evolucionado de tal forma que, hoy en día, el poliuretano forma parte de nuestro modo de vida.

Historia del poliuretano

| | |
|------|---|
| 1937 | Otto Bayer descubre la química básica del poliuretano. La empresa Bayer, donde fortuitamente trabajaba, patenta el proceso. |
| 1940 | Se utiliza por primera vez espuma rígida en aviones. |
| 1948 | Primera aplicación como aislante en un barril de cerveza. |
| 1949 | Se crea el "hule" de poliuretano vulcanizado para llantas. |
| 1953 | Desarrollo de piel sintética para calzado. |
| 1954 | Surge el relleno de espuma. |
| 1958 | Aparece la fibra "spandex". |
| 1969 | Se aplica en las defensas de los autos. |
| 1970 | Se desarrolla una imitación de madera, así como aplicaciones médicas. |
| 1979 | Aplicación como aislante en edificios. |
| 1981 | Se aprovecha en la fabricación de tablas de surf. |
| 1993 | Se utiliza para fabricar catéteres. |
| 1995 | Empleado en llantas de bicicleta. |
| 2001 | Su uso se extiende a las llantas de automóviles. |

Tabla 3. Reciclaje de residuos sólidos urbanos (miles de toneladas).

| Tipo de basura | Año | Reciclable |
|-----------------------------------|------|------------|
| Papel, cartón, productos de papel | 2003 | 352.31 |
| | 2004 | 389.80 |
| | 2005 | 445.15 |
| | 2006 | 455.00 |
| Textiles | 2003 | 1.12 |
| | 2004 | 1.45 |
| | 2005 | 1.70 |
| | 2006 | 1.80 |
| Plásticos | 2003 | 2.18 |
| | 2004 | 4.75 |
| | 2005 | 5.70 |
| | 2006 | 5.80 |
| Vidrios | 2003 | 274.01 |
| | 2004 | 287.46 |
| | 2005 | 399.52 |
| | 2006 | 408.00 |
| Metales | 2003 | 190.88 |
| | 2004 | 211.58 |
| | 2005 | 297.93 |
| | 2006 | 305.40 |
| Total | 2003 | 820.50 |
| | 2004 | 895.04 |
| | 2005 | 1,150.00 |
| | 2006 | 1,176.00 |

Fuente. SEMARNAT, Octubre 2007.

2.4.2 Obtención de poliuretano (McMurry, 1996; Tecnapol, 2008)

Es una resina sintética que se caracteriza por su escasa permeabilidad a los gases, alta resistencia química, excelente aislamiento eléctrico y térmico.

Se obtiene por polimerización de determinados compuestos que contienen el grupo isocianato (NCO) con compuestos que contengan el grupo hidroxilo (-OH). En términos generales, los poliuretanos son el producto de la condensación de un poliisocianato con un poliol, en presencia de otros reactivos. El término poliuretano se aplica a un gran número de polímeros formados a través de la poliadición de isocianatos polifuncionales. Los poliuretanos son algunos de los polímeros más versátiles que existen actualmente.

Durante el proceso de policondensación, tienen lugar reacciones químicas que producen diversos enlaces, entre ellos el grupo uretano, ver figura 6, también llamado carbamato, es un grupo funcional que es simultáneamente un éster y una amida.

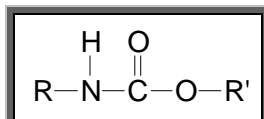


Figura 6. Grupo uretano.

Los uretanos se obtienen a partir de isocianatos y alcoholes (ver figura 7).

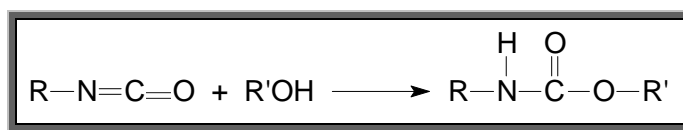


Figura 7. Reacción de formación del grupo uretano.

La formación del grupo uretano es un ejemplo de una reacción de adición nucleofílica al carbonilo, en la figura 8 se muestra el mecanismo de esta reacción. Los poliuretanos se obtienen a partir de diisocianatos y dioles, como se ve en la figura 9.

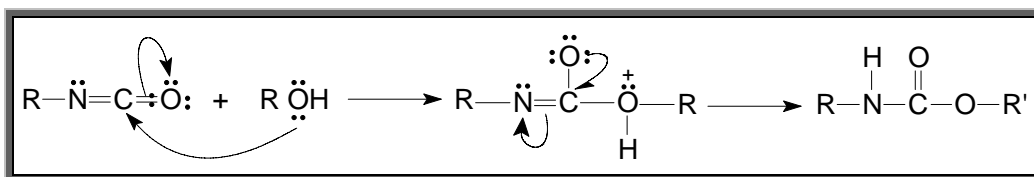


Figura 8. Mecanismo de reacción para la formación del grupo uretano.

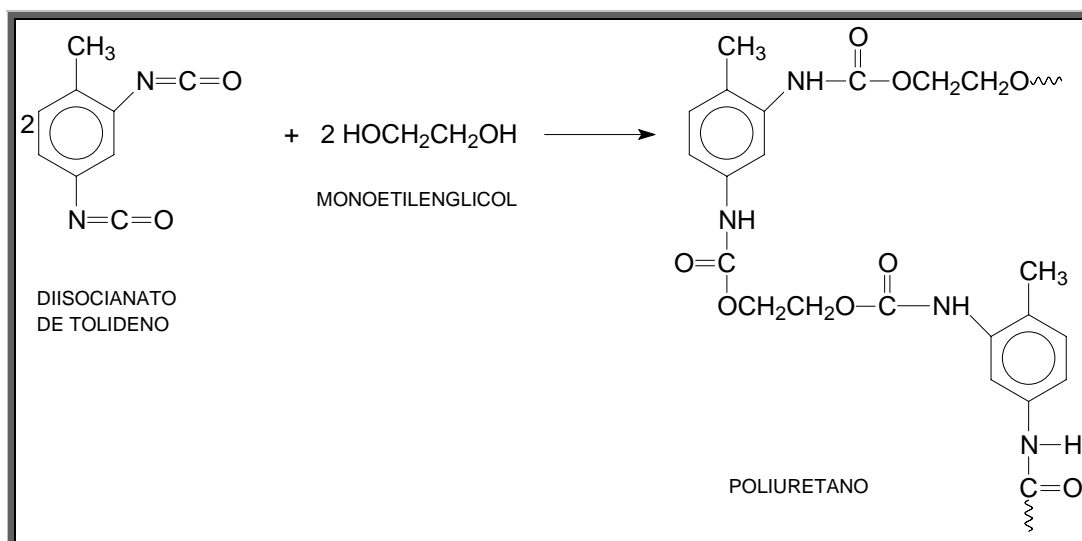


Figura 9. Reacción de obtención de poliuretano.

Para obtener una espuma de poliuretano, la polimerización debe realizarse en presencia de una pequeña cantidad de agua. El agua reacciona con el grupo isocianato del monómero o del polímero en crecimiento produciendo un ácido carbámico, el cual pierde CO₂ en forma espontánea, lo cual genera burbujas a medida que se forma el polímero, tal como se muestra en la figura 10.

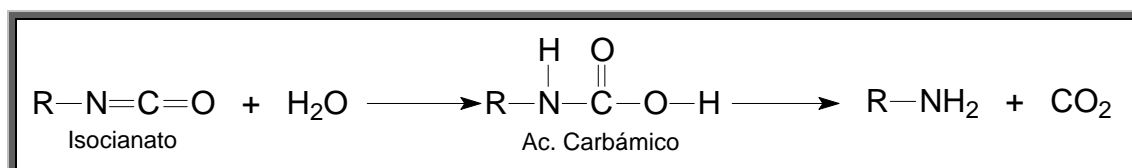


Figura 10. Obtención de ácido carbámico a partir de agua y del grupo isocianato.

La cantidad de CO₂ que se forma y que va a determinar la densidad de la espuma puede controlarse con la cantidad de agua que se agrega. La amina que se forma también puede reaccionar con los grupos isocianato y formar urea, la cual puede formar a su vez un enlace cruzado entre las moléculas del polímero, ver figura 11.

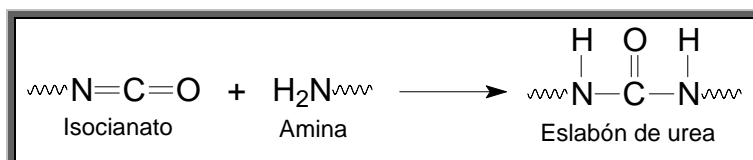


Figura 11. Formación de urea en la obtención de poliuretano.

2.4.3 Componentes del poliuretano (Tecnapol, 2008)

La forma general para obtener el poliuretano es la de mezclar los dos componentes básicos: El polioliol (componente A) y el isocianato (componente B).

2.4.3.1 Polioliol o componente A.

Un polioliol es una mezcla cuidadosamente formulada y balanceada de glicoles, alcoholes de elevado peso molecular, los cuales se encuentran en la mezcla con agentes espumantes y otros aditivos tales como aminas, agentes siliconados, agua, propelentes y catalizadores organometálicos que son lo que le dan las características a la espuma final.

Los polioliol son líquidos viscosos, cuya principal característica química son los grupos hidroxilo (OH), constituidos por oxígeno e hidrógeno. Estos grupos reaccionan con los grupos isocianato del poliisocianato dando lugar a grupos uretano.

Los polioliol destinados a la fabricación de espuma rígida se obtienen fundamentalmente del óxido de propileno.

La funcionalidad de un poliol indica el número de grupos hidroxilo existente en la molécula. Si el poliol es una mezcla de componentes de distintas funcionalidades, entonces se indica la funcionalidad media. Las partes de una molécula que son susceptibles de reaccionar, por ejemplo los grupos hidroxilo, se llaman grupos funcionales. El contenido en grupos hidroxilo dentro de un compuesto se llama índice de hidroxilo o número de OH. En el momento de elegir un poliol, aparte de conocer su naturaleza química, es necesario disponer de su índice de hidroxilo, de su viscosidad y de su contenido en agua.

2.4.3.2 Poliisocianato o componente B.

Los poliisocianatos son la fuente de aportación de los grupos (NCO) para que reaccionen con los grupos funcionales del poliol, agua y demás componentes de la formulación. Todos los poliisocianatos usados hoy en día tienen por lo menos dos grupos isocianato por molécula. Los elementos constitutivos de un grupo isocianato son el nitrógeno, el carbono y el oxígeno.

Los métodos comercialmente más viables para producir isocianatos están basados en la fosfogénación de una amina. Los isocianatos más utilizados en la industria son los diisocianatos, de los cuales los más comunes son:

- Diisocianato de tolueno (TDI), por sus siglas en inglés.
- Diisocianato de difenilmetano (MDI), por sus siglas en inglés.
- Diisocianato de hexametileno (HDI), por sus siglas en inglés.

El TDI es la materia prima para la producción de espumas de poliuretanos, adhesivos, pinturas, etc. Para la fabricación de espumas rígidas de poliuretano (PUR) se emplean casi exclusivamente los isocianatos basados en el MDI. Este producto está formado por mezclas de MDI (principalmente 4,4'-diisocianato de difenilmetano con una fracción del isómero 2,4'-diisocianato de difenilmetano) y componentes de peso molecular más elevado.

2.4.4 Clasificación del poliuretano (Tecnapol, 2008)

Los poliuretanos se clasifican en dos formas principalmente: rígidas y flexibles.

Los poliuretanos flexibles son ampliamente usados en espumas de alta resiliencia, elastómeros durables, adhesivos y selladores de alto rendimiento, pinturas, fibras, sellos, empaques, juntas, bajo alfombras, partes automotrices, industria de la construcción, del mueble, entre otras aplicaciones.

La resiliencia es la “capacidad de memoria” de un poliuretano flexible, es decir, a la resistencia a la deformación por compresión mecánica. Se pueden mezclar con pigmentos para aplicaciones en automóviles y muebles.

Su formulación se basa en poliuretanos de bajo número de hidróxilos combinados con isocianatos de bajo contenido en funciones NCO unido a propelentes especiales y una elevada relación de agua, toda la fórmula está estequiométricamente diseñada para lograr una espuma de gelado rápido y con una determinada densidad que no supera los 25 Kg/m³. Algunas aplicaciones de poliuretanos flexibles abarca la industria del empaque en que se usan poliuretanos anti-impacto para embalajes de piezas delicadas, su principal característica es que son de celdas abiertas y baja densidad (12-15 Kg/m³).

Poliuretanos rígidos o RIM (Rigid Injection Molding). Son materiales rígidos y de densidad más elevada (30-50 Kg/m³), pero tienen características muy parecidas a las anteriores. Se pueden formar paneles que son usados ampliamente para aislamiento térmico. La capacidad de aislamiento térmico del poliuretano se debe al gas aprisionado en las celdillas cerradas del entramado del polímero.

Una rapidez de los poliuretanos rígidos son los poliuretanos Spray. Son formulaciones de alta rapidez de reacción y son usados en revestimientos sujetos a la fuerza de gravedad, tales como aislamiento en bodegas, estanques de almacenamiento e incluso tuberías o cañerías.

Otra variedad de poliuretanos rígidos son las espumas de poliisocianurato (PIR). Son usados en revestimientos de cañerías en zonas extremadamente húmedas y además conducen fluidos a alta temperatura, su principal característica es la naturaleza ureica del polímero.

Poliuretanos rígidos de densidad más elevada (60-200 Kg/m³) son usados para elaborar partes estructurales de automóviles, yates, muebles y decorados.

2.4.5 Espuma de poliuretano (Tecnapol, 2008)

Es un material plástico con distribución de celdas abiertas formado por una agregación de burbujas, conocido también por el nombre coloquial de gomaespuma. Se forma básicamente por la reacción química de dos compuestos, un polioliol y un diisocianato, aunque su formulación necesita y admite múltiples variantes y aditivos. Dicha reacción libera dióxido de carbono, gas que va formando las burbujas básicamente, y según el sistema de fabricación, las espumas de poliuretano se pueden dividir en dos tipos.

Espumas en caliente.

Son las espumas que liberan calor durante su reacción, fabricadas en piezas de gran tamaño, destinadas a ser cortadas posteriormente. Se fabrican en un proceso continuo, mediante un dispositivo llamado espumadora, que básicamente es la unión de varias máquinas, de las cuales la primera es un mezclador, que aporta y mezcla los diferentes compuestos de la formulación; la segunda es un sistema de cintas sin fin, que arrastra la espuma durante su crecimiento, limitando su crecimiento para darle al bloque la forma deseada; y la parte final

de la espumadora es un dispositivo de corte, para cortar el bloque a la longitud deseada. Generalmente son las más baratas, las más utilizadas y conocidas por el público.

Espumas en frío.

Son aquellas que apenas liberan calor en la reacción, se utilizan para crear piezas a partir de moldes, como rellenos de otros artículos, como aislantes, entre otros. Se fabrican mediante una espumadora sencilla, que consiste en un dispositivo mezclador. Normalmente suelen ser de mayor calidad y duración que las espumas en caliente, aunque su costo es mayor.

2.4.6 Características y usos de las espumas de poliuretano

Estas espumas son un material muy versátil ya que, según los aditivos y los sistemas de fabricación utilizados, se pueden conseguir características muy distintas y espumas destinadas a usos muy diferentes. Desde los bien conocidos bloques de espuma elástica para colchones hasta espumas casi rígidas para juguetería, automoción o calzados.

Para comparar las distintas espumas se suele utilizar mucho la densidad, pero solo sirve como elemento comparativo cuando se habla de espumas con la misma composición, ya que distintas fórmulas dan características diferentes. En unas espumas se busca la mayor duración posible, en otras el precio más económico, la capacidad aislante, la facilidad de perfilar o dar forma, la ligereza, etc.

En la actualidad la espuma de poliuretano tiene múltiples usos. Algunos de ellos son:

- En colchones como relleno principal o como integrante de los acolchados.
- En muebles en asientos de sofás y sillas, relleno de acolchados, etc.
- En la construcción, como aislante térmico o como relleno.
- En automoción como elemento principal de salpicaderas, asientos, etc.
- En muchos artículos más como juguetes, prendas de vestir, esponjas, calzados, almohadas, cojines, envases y en general todo tipo de acolchados o rellenos.
- Aislamiento térmico de superficies en la construcción (suelos, paredes, cubiertas, techos, etc).
- Aislamiento térmico de instalaciones de climatización y frío.
- Aislamiento de barcos, naves industriales y ganaderas.

2.4.7 Componentes adicionales

Agentes espumantes.

Tal como se ha mencionado antes, durante la reacción del isocianato y agua se forma dióxido de carbono que actúa como espumante. En este caso se habla de un proceso de expansión química. Este proceso conlleva algunos inconvenientes, por lo cual sólo juega un papel secundario en la fabricación de PUR. La expansión, propiamente dicha, se logra con

un espumante físico, que consiste en un líquido de punto de ebullición bajo que se evapora por el calor liberado en la misma reacción.

Los espumantes deben tener buena solubilidad en los componentes de la reacción y en su mezcla, deben permanecer atrapados dentro de las celdillas de la espuma y poseer una conductividad térmica baja, deben ser prácticamente insolubles en el poliuretano y no plastificarlo. Además deben ser inocuos desde el punto de vista ecológico y toxicológico.

Catalizadores.

La mayor parte de los polioles y los poliisocianatos reaccionan entre sí a temperatura ambiente con una rapidez moderada, aplicándose lo mismo a la reacción del poliisocianato con agua. Para acelerar esta rapidez se añaden activadores a la mezcla reaccionante. Éstos suelen ser aminas terciarias, compuestos orgánicos de estaño o sales alcalinas de ácidos carboxílicos alifáticos, que favorecen en especial la formación de isocianurato. Los productos más conocidos son la trietilamina, la dimetilciloheptilamina, el dilaurato de dibutilestaño y el acetato potásico. Los distintos compuestos entre el gran número de activadores tienen efectos muy diferentes sobre las reacciones mencionadas. Esto puede aprovecharse para regular, según las exigencias planteadas, el curso de la reacción y de la espumación.

Estabilizadores de espuma.

La espuma formada por acción del espumante generado “in situ” o evaporado es inestable en la mayoría de los casos y sin la adición de estabilizadores se derrumbaría a medida que progresa la reacción. Como estabilizadores de espuma se utilizan casi exclusivamente los compuestos orgánicos de silicio (poliéter-polisiloxanos) que despliegan una acción tensoactiva pero actúan también como emulsionantes. Los estabilizadores de espuma regulan la estructura, el carácter abierto o cerrado de las celdillas y también su tamaño, es decir, tienen una influencia fundamental en las propiedades de la espuma.

2.4.8 Métodos de fabricación del poliuretano

La creación del poliuretano espumoso debe seguir las siguientes etapas, para obtener el resultado esperado y el proceso es el que se muestra en la figura 12.

Formación de espumas flexibles de poliuretano.

Para producir espumas de poliuretano existen varias técnicas, entre las cuales se encuentra el proceso de una etapa (ONE SHOT). Esta técnica emplea la dosificación y bombeo simultáneo de las materias primas, las cuales se preparan en un número de componentes líquidos o caudales que van al cabezal de mezcla y posteriormente son descargadas como un líquido viscoso que se esparce sobre una banda transportadora, en donde se da comienzo al crecimiento de la espuma hasta su altura final.

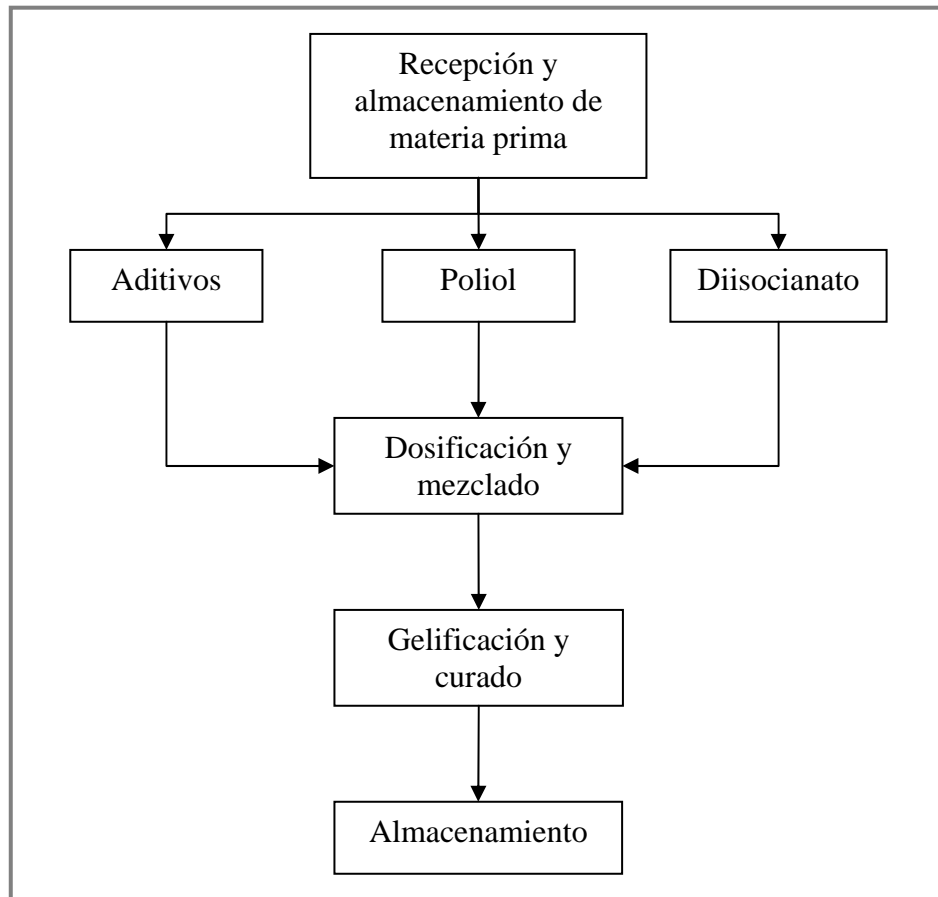


Figura 12. Elaboración del poliuretano.

Etapas de las maquinarias espumadoras.

- Bombeo exacto de los componentes que van al mezclador.
- Mezclado eficiente de los componentes en el cabezal mezclador.
- Descarga de la mezcla sobre la banda transportadora que debe estar forrada por los tres lados con papel, llevando la espuma en crecimiento por un plano inclinado y dentro de un túnel bien ventilado.

Generalmente se trabaja con una máquina espumadora de alta presión, en la que los componentes se inyectan en el cabezal mezclador, con una presión que varía entre 21 a 250 Kg/cm², en un rango de 2000 a 6000 rpm, para asegurar la mezcla adecuada de los componentes que se bombean en forma continua.

Dosificación y mezclado.

Los ingredientes se dosifican y se mezclan en cantidades y proporciones adecuadas; generalmente, se arranca con la corriente de polioliol. Seguida del agente de expansión, la silicona y los catalizadores y por último el poliisocianato.

Durante el mezclado se generan pequeñas burbujas de aire en la mezcla líquida que actúan como agentes iniciadores de la espumación.

Cremado y crecimiento.

Después de un corto periodo de inducción, los gases de expansión (CO₂ y/o cloruro de metileno), empiezan a expandirse dentro de las pequeñas burbujas de aire, agarrándolas y dándole a la mezcla de espuma una apariencia “cremosa”. El tiempo que transcurre desde que se empieza la mezcla (comienza la gelificación) hasta que aparece la crema y empieza a crecer, se conoce con el nombre de “tiempo de crema”, que suele fluctuar entre 6 a 15 segundos.

A medida que se van generando más gases de expansión, la espuma sigue creciendo y simultáneamente se hace más viscosa con la polimerización en la fase líquida. El número total de burbujas permanece razonablemente constante mientras la espuma crece.

La reducción de la tensión superficial, producida por el surfactante de silicona, hace que la mezcla de componentes sea más homogénea y evita que las burbujas coalescan.

Pasados unos 100 a 200 segundos después de empezada la mezcla, la reacción de expansión cesa, mientras que la de gelificación continúa. El tiempo transcurrido desde el inicio hasta que la espuma sube completamente, se denomina “tiempo de crecimiento”.

Gelificación y curado.

La reacción de gelificación y polimerización continúa hasta el punto conocido como tiempo de gel, que es el transcurrido desde la descarga de los ingredientes en el cabezal mezclador, hasta el momento en el que la espuma se sostiene por sí misma, por lo general 20 a 120 segundos después del tiempo de crecimiento.

Los bloques de espuma se llevan luego al área de curado donde deben permanecer por lo menos 24 horas, para asegurar una reacción de polimerización total.

2.5 RECICLAJE DE POLIURETANO

Dentro de los residuos plásticos, un 5 % de los mismos pertenece al poliuretano. Por esta razón, las técnicas de reciclado de poliuretano han evolucionado de forma importante. Dependiendo del tipo de espuma de poliuretano (propiedades y aplicación) y de factores de tipo económico, logístico, ecológico, etc, podemos hablar de tres tipos de técnicas de reciclado a emplear para tal fin, que son:

- **Reciclado mecánico**
- **Reciclado químico**
- **Recuperación de energía mediante incineración**

2.5.1 Reciclado mecánico (Autoindustria, 2009)

El reciclado mecánico por sí solo no es suficiente en muchos casos, se necesita también reciclado químico e incineración. Los métodos que se pueden englobar en este tipo de reciclado son:

1. Prensado
2. Moldeo por compresión.
3. Espuma flexible enlazada.
4. Pulverización.

2.5.1.1 Prensado

Esta técnica no solo se aplica a los poliuretanos sino también a otros residuos como papel y goma. El porcentaje de contenido de residuo en el producto final es muy elevado (en muchos casos llega hasta un 90 %). El proceso consiste en la granulación de la espuma de poliuretano, la adición de MDI (5-10%), la formación del nuevo material a altas temperaturas (100-200 °C) y presiones entre 30-200 bares, corte y pulido de la pieza.

El poliuretano utilizado en esta técnica puede proceder de espuma empleada en los parachoques, volantes, refrigeradores, etc. El material resultante se emplea en restauración de edificios antiguos (en el caso del PUR que proviene en origen de automóvil), muebles para embarcaciones, alfombrado de gimnasios y muebles de cocina, este último en fase de investigación.

2.5.1.2 Moldeo por compresión

Mediante esta técnica el poliuretano es molido en partículas muy finas y sometido a presiones y temperaturas altas con objeto de generar un material de características ideales para aplicaciones automovilísticas. Tanto el molido como la compresión deben ser altamente controlados para cada tipo de aplicación.

Las ventajas que presenta esta técnica son que el material resultante está exento de tensiones internas, presenta una mejor resistencia al calor y contiene 100 % de material reciclado.

2.5.1.3 Espuma flexible enlazada

La espuma enlazada es un producto moldeado hecho de espuma de poliuretano flexible triturada que se mantiene adherida gracias a un enlazador. La relativa alta densidad y excelente resiliencia conseguida con esta técnica la hace adecuada para aplicaciones como apoya codos, apoyacabezas, alfombrado así como muebles de oficina.

2.5.1.4 Pulverización

Esta tecnología es extremadamente versátil en un amplio rango de aplicaciones del poliuretano. Consiste en la transformación de la espuma en polvo fino que es mezclado con el polioli y usado para la fabricación de nuevos productos de poliuretano. Esta técnica se emplea para el reciclado de asientos de PUR observándose que los nuevos asientos, (15-

20% de material reciclado), presentan excelentes características y dependiendo del tipo de espuma las propiedades físicas están afectadas en mayor o menor medida.

2.5.2 Reciclado químico

Este tipo de reciclado no se utiliza en grandes proporciones hoy en día. Las diferentes técnicas que están incluidas dentro del reciclado químico se basan en la aplicación de diversos procesos químicos y térmicos que rompen los materiales poliméricos en fracciones de bajo peso molecular. Las técnicas más empleadas son:

1. Hidrólisis
2. Aminólisis
3. Glicólisis
4. Pirólisis
5. Hidrogenación
6. Gasificación.

En el diagrama de la figura 13, se muestran las principales técnicas químicas empleadas para el reciclaje de PUR.

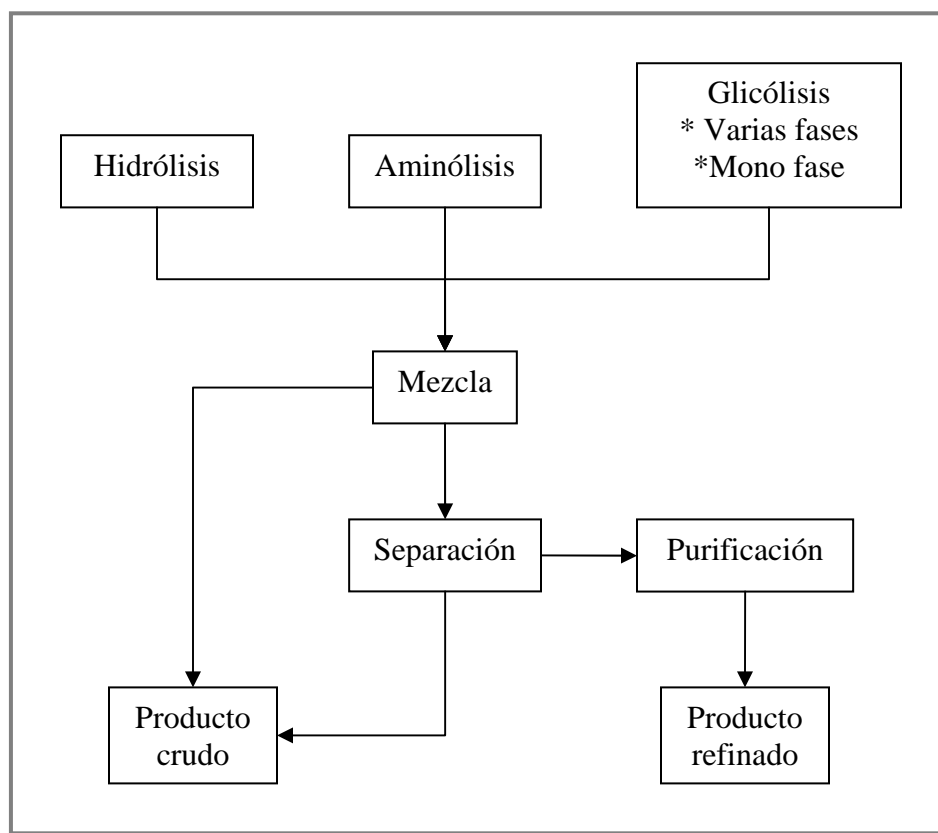


Figura 13. Técnicas de reciclaje químico de PUR.

Como ya se mencionó hay varias técnicas para el reciclaje del poliuretano; sin embargo, en las siguientes secciones se explicarán aquellas que se aplican en este trabajo.

2.5.2.1 Hidrólisis (Mahmood et al., 2007)

La *hidrólisis* es la reacción de poliuretano con agua, y puede producir tanto polioles como compuestos intermediarios de aminas. Cuando se recuperan, los polioles pueden ser utilizados como combustibles, y los intermediarios pueden ser reutilizados para producir otros componentes del poliuretano.

La química de esta reacción puede resumirse en el esquema que se muestra en la figura 14.

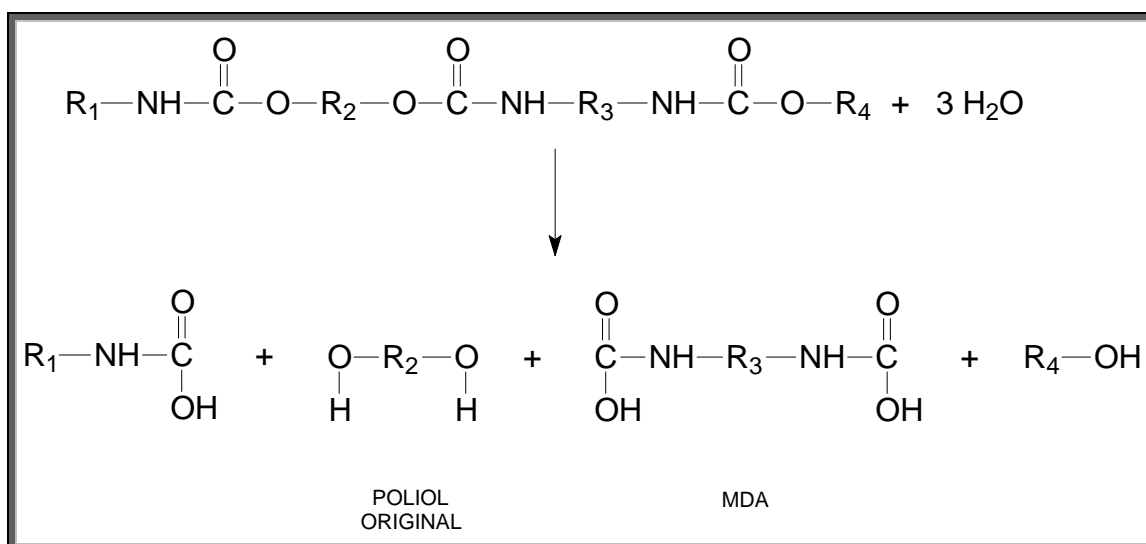


Figura 14. Formación de diaminas como MDA. Química de la hidrólisis de PU.

2.5.2.2 Glicólisis (Mahmood et al., 2007)

Cuando el poliuretano se hace reaccionar con dioles (tales como monoetilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, etc.) a temperaturas por arriba de los 200 °C, a esto se le conoce como *glicólisis*. La glicólisis es el método químico más utilizado para el reciclaje de poliuretano, principalmente de espuma de PU rígido (PUR) y PU flexible (PUF). El objetivo es la recuperación de polioles para la producción de nuevos PU. En la figura 15 se presenta la reacción química de glicólisis.

2.5.2.3 Alcohólisis (Mahmood et al., 2007)

La *alcohólisis* es un proceso en el cual, la espuma de poliuretano se hace reaccionar con un alcohol a presión y temperatura elevadas. En este se producen los polioles originales junto

con los productos de uretano, ver figura 16. Los distintos componentes se separan para permitir su reprocesamiento y reuso.

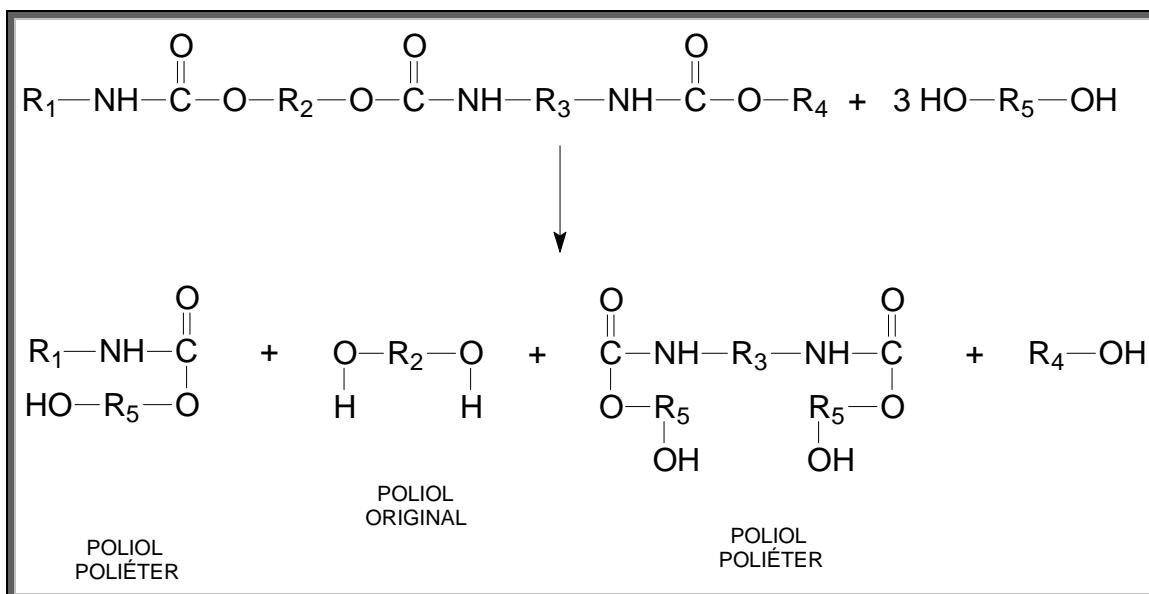


Figura 15. Glicólisis de poliuretano. Formación de polioles poliéter.

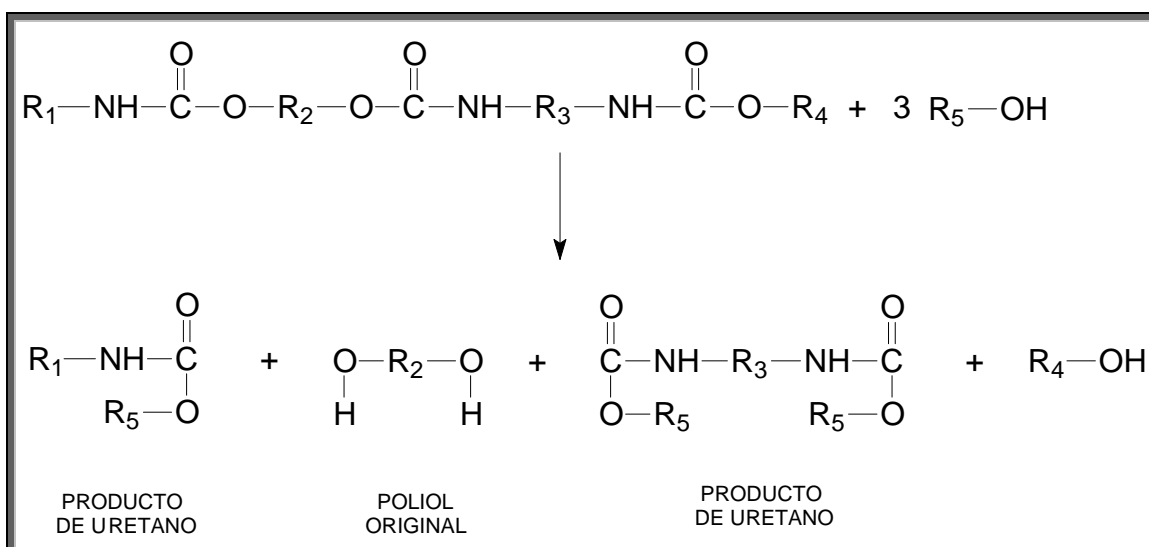


Figura 16. Reacción de alcoholisis. Formación de productos de uretano.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

En este capítulo se describe la metodología empleada para establecer las condiciones de reacción para depolimerizar una espuma de poliuretano, y se hace mención al material y equipos utilizados. Se explican detalladamente los pasos y la secuencia que se siguió de los mismos con base a los resultados obtenidos en cada experiencia, incluyendo los motivos que llevaron a seguir dicha metodología. Al final se hace un breve análisis de los resultados obtenidos.

3.1 PLAN DE TRABAJO PARA LA REALIZACIÓN DEL EXPERIMENTO

Con el propósito de comprobar la hipótesis y los objetivos planteados en el capítulo I, los pasos a seguir, de manera general, fueron los que se mencionan a continuación:

1. Obtención de dos formulaciones distintas para hacer espuma de poliuretano.
2. Obtención de las espumas de poliuretano.
3. Establecer la metodología para depolimerizar el poliuretano.
4. Elección del poliuretano de trabajo.
5. Establecimiento de las condiciones de operación más adecuadas para la depolimerización por glicólisis, metanólisis e hidrólisis.
6. Caracterización de productos de reacción.
7. Tratamiento de los productos de reacción.

3.1.1 Formulaciones de las espumas

Al conjunto de compuestos y cantidades de los mismos para obtener un nuevo producto se le conoce como *formulación*.

La empresa RYMSA, S.A. de C.V. proporcionó dos formulaciones de espumas de poliuretano rígidas; las espumas fueron identificadas como PU1 y PU2 en función de su formulación, la primera a base de aceite de soya y la segunda de un polioliol sintético. El conocer los componentes que la forman permitió predecir una estructura para cada una de ellas, ver figuras 17 y 18, así como los productos de reacción.

Tabla 4. Formulación de las espuma de poliuretano usadas PU1 y PU2.

| Formulación de espuma de PU | Sistema (g) | Diisocianato | |
|------------------------------------|--|---------------------|--|
| PU1 Rymsapur RM-212 | VR-190 (poliol obtenido de aceite de soya epoxidado) | 38.75 | Rubinate 5005 ó Diisocianato de difenil metano (MDI) 1.3 sistema (g) |
| | Rymsapol R-360 | 18.1 | |
| | Glicerina | 1.6 | |
| | Trietilenglicol (TEG) | 15.1 | |
| | Tegostab 8418 | 1 | |
| | Agua | 1 | |
| | T-12 (10%) | 0.25 | |
| | Pluracol P-241 | 25.4 | |
| PU2 Rymsapur RM-212* | Rymsapol R-460 | 40 | Rubinate 5005 ó Diisocianato de difenil metano (MDI) 1.3 sistema (g) |
| | Rymsapol R-360 | 60 | |
| | Dietilenglicol (DEG) | 18 | |
| | Agua | 1.2 | |
| | Tegostab 8433 | 1 | |
| | T-12 | 0.2 | |
| | 3154 (Tegoamin 33LV 76%, Ac. Fórmico 24%) | 0.88 | |

3.1.2 Elaboración de espuma de poliuretano en el laboratorio

El objeto de estudio es una espuma de poliuretano, en este caso, será PU1 o PU2; en principio, se fabricaron 46 g de cada espuma. La metodología para elaborar espumas de poliuretano es la siguiente:

- Se pesan las cantidades de cada componente de acuerdo a la formulación.
- Primero se mezclan todos los aditivos con el poliol.
- Después se agrega la cantidad de diisocianato requerido y se mezclan agitando uniformemente.
- La agitación se detiene cuando se observa que la mezcla comienza a espumar.
- Se deja enfriar.

En la figura 19, se ilustra cómo se elaboró una espuma de poliuretano, en el laboratorio. El instrumento para pesar fue una balanza analítica, el mezclado de los aditivos fue con una espátula y la agitación para que se llevara a cabo la reacción se realizó con una máquina para hacer esquimos.

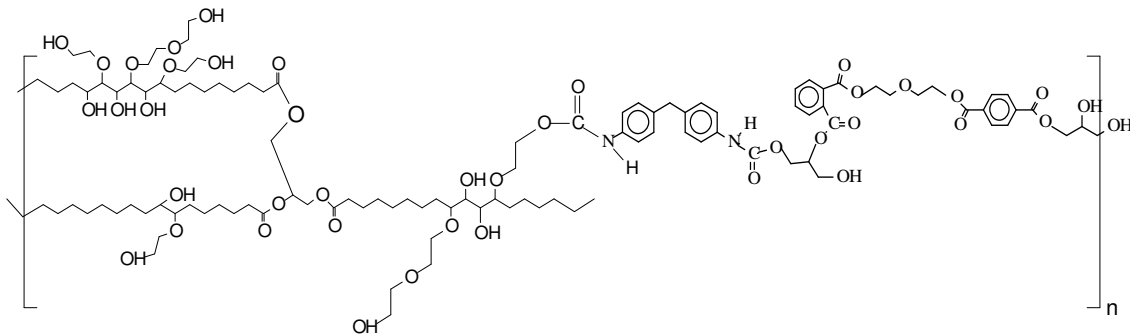


Figura17. Estructura de la espuma de poliuretano PU1.

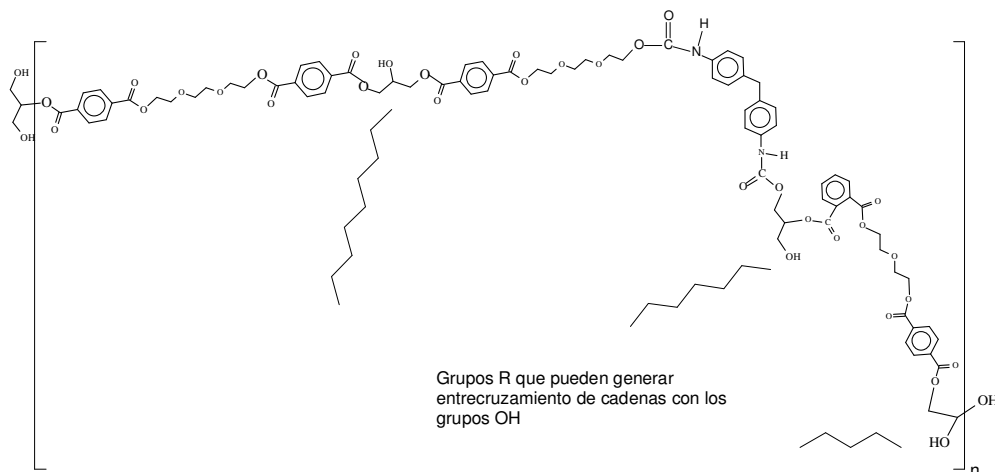


Figura 18. Estructura de la espuma de poliuretano PU2.

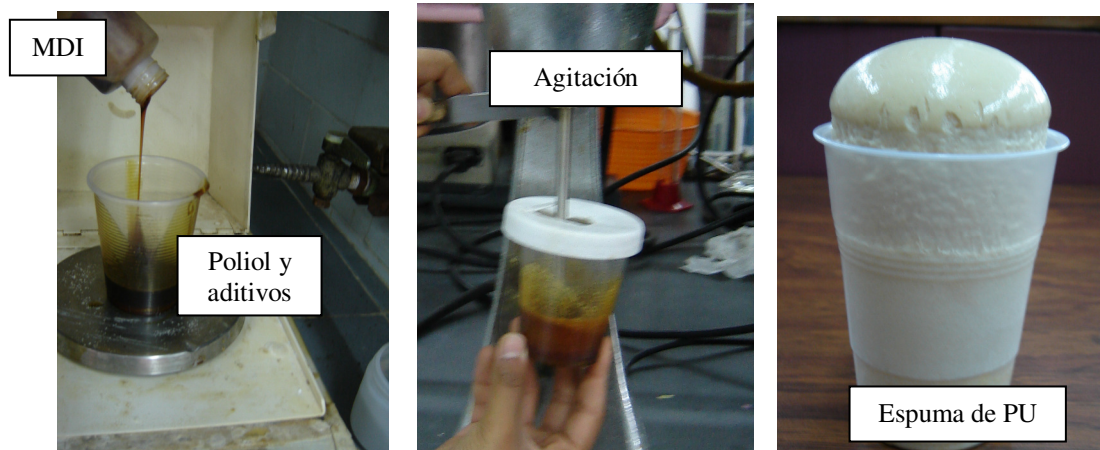


Figura 19. Proceso de fabricación de la espuma de poliuretano PU2, en el laboratorio.

3.1.3 Metodología para depolimerizar poliuretano

Los reactivos utilizados fueron: PUR de estructura conocida, solvente/reactivo y catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor PARR, tipo batch, modelo 4842; el volumen del reactor es de 600 mL, por lo cual el tamaño de partícula de la espuma elaborada tuvo que ser reducido, con el fin de que aumentara el área de contacto y facilitar la agitación, ver figura 20. La metodología siguiente esta generalizada y se basa en las reacciones de depolimerización efectuadas.

- Se pesan en el orden siguiente:
 1. la cantidad de poliuretano que se desee manejar, de tamaño de partícula de malla mesh no. 16, 28 y 35, obtenidos como se muestra en la figura 21.
 2. la cantidad de catalizador, en los casos en los que se requiera el uso de éste.
 3. la cantidad de solvente/reactivo a emplear.



Figura 20. Disminución del tamaño de partícula de PU2.

- Los reactivos se vierten al reactor en el mismo orden en el que se pesaron.
- Tapar el reactor cuando están todos los reactivos en su interior, asegurándose de que las válvulas estén bien cerradas, con el fin de evitar fugas y/o accidentes.
- Poner el reactor en su soporte. Colocarle la chaqueta de calentamiento, el tornillo que hace funcionar al agitador y conectar el termopar del reactor a su controlador.
- Ya que se ha montado el reactor, se indica en el controlador la temperatura de reacción a cual se desea se lleve a cabo la reacción (set-point) y se indica la velocidad de agitación. El calentamiento inicia cuando se han realizado los pasos anteriores.
- El tiempo de reacción se comienza a medir cuando se ha alcanzado el set-point. Cuando ha transcurrido el tiempo de reacción deseado se suspende el calentamiento y la agitación.
- Se retira la chaqueta de calentamiento del reactor, y se deja enfriar. El reactor se desmonta cuando la temperatura que indica el controlador está alrededor de los 30 °C, y se destapa.
- El contenido del reactor se filtra debido a que, en este caso, no se sabe en qué fase se encuentran los productos de reacción.

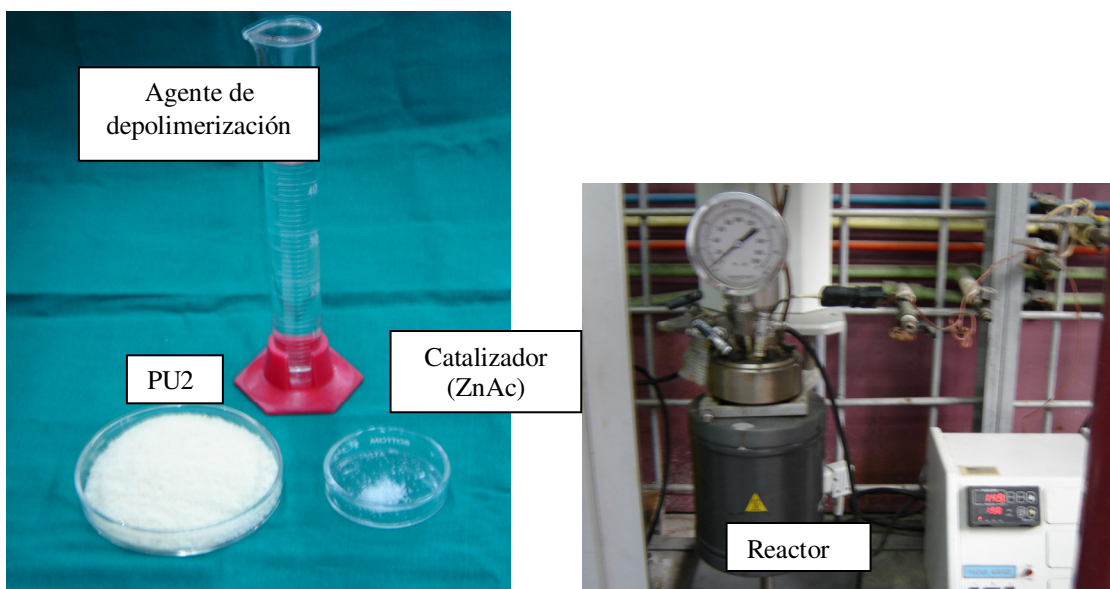


Figura 21. Reactivos y equipo utilizados en la depolimerización de PU.

3.1.4 Elección del poliuretano de trabajo

Como ya se mencionó, ambas espumas tienen propiedades similares; para decidir cual de las dos emplear, se realizó una reacción preeliminar con cada una de ellas a fin de conocer su grado de conversión.

Los datos de conversión del poliuretano (X_{PU}) fueron calculados usando la ecuación I.

$$X_{PU} = \frac{m_{PUinicial} - m_{PUfinal}}{m_{PUinicial}} \quad (I)$$

| Tabla 5. Condiciones de reacción para determinar que PU utilizar. | |
|--|---------|
| Masa inicial PU (g) | 5.000 |
| Masa de catalizador empleado (g) | 0.103 |
| Temperatura (°C) | 200 |
| Presión (psi) | 230-240 |
| tiempo (min) | 45 |

Tomando como referencia los datos de la tabla 6, se eligió la PU2 para trabajar ya que fue el que se degradó en mayor proporción, con 11% más conversión con respecto a PU1. Por lo que en adelante cuando se hable de poliuretano (PU) se tratará de PU2.

| Tabla 6. Conversión de PU1 y PU2. | | |
|--|-----------------------|-------------------|
| Espuma | Masa final (g) | Conversión |
| PU1 | 2.481 | 0.5038 |
| PU2 | 1.947 | 0.6106 |

3.1.5 Determinación de las condiciones adecuadas para la depolimerización

Los criterios base para determinar las condiciones más adecuadas para llevar a cabo cada tipo de reacción fueron la conversión y su variación con respecto a las variables independientes: temperatura de reacción (T), cantidad de reactivo solvente (C) y tiempo de reacción (t). La conversión es la variable dependiente.

La secuencia en las que se hicieron las determinaciones para cada tipo de reacción fue: glicólisis, metanólisis e hidrólisis. Se determinó primero la T, después la C y al final el t, salvo en los casos en lo que se señale lo contrario.

En todas las reacciones, llevadas a cabo para establecer las condiciones más adecuadas de reacción, se utilizaron aproximadamente 5 g de PU. Se usó acetato de zinc como catalizador y la cantidad empleada fue del 2% de la cantidad de PU (Bolló, 2007), en los casos en los que se utilizó fue en la glicólisis, la metanólisis y en las pruebas preeliminares de la hidrólisis.

3.2 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES ADECUADAS DE REACCIÓN

Para establecer cuál es el mejor valor para cada una de las variables (T, C y t), se fijan dos de ellas como constantes y la otra se manipula de acuerdo a los valores de conversión que se obtengan.

En este punto cabe aclarar que, en las tablas en las que se presentan las condiciones a las cuales se efectuaron las pruebas, los datos de presión no son constantes debido a que esta es una consecuencia de la presión de vapor de cada solvente/reactivo. Esta presión depende de la temperatura, por lo que no se puede tener control de ella.

3.2.1 Glicólisis

El solvente/reactivo empleado fue el etilenglicol. Ésta técnica se empleó primero debido a que se tenía más información y por ser la más empleada.

3.2.1.1 Temperatura de reacción

Las constantes fueron: el tiempo de reacción (Molero et al., 2007) y la cantidad de etilenglicol, 1 hora y 50 g respectivamente. Se determinó que el etilenglicol estuviera en exceso para que se obtuviera la mayor conversión. En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos de las reacciones de glicólisis efectuadas para determinar la temperatura de reacción para esta reacción.

| Tabla 7. Condiciones y resultados para determinar la temperatura de reacción para la glicólisis. | | | | | |
|--|------------------|---------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------|
| No. de reacción | Temperatura (°C) | Presión (psi) | Masa inicial de poliuretano (g) | Masa final de poliuretano (g) | Conversión |
| 1 | 180 | 40 | 5.019 | 0.327 | 0.93 |
| 2 | 190 | 50 | 5.000 | 0.199 | 0.96 |
| 3 | 195 | 50 | 5.022 | 0.000 | 1.00 |
| 4 | 200 | 50 | 5.044 | 0.000 | 1.00 |

La figura 22 se obtuvo al graficar los datos de conversión obtenidos de las reacciones de glicólisis al variar la temperatura de reacción.

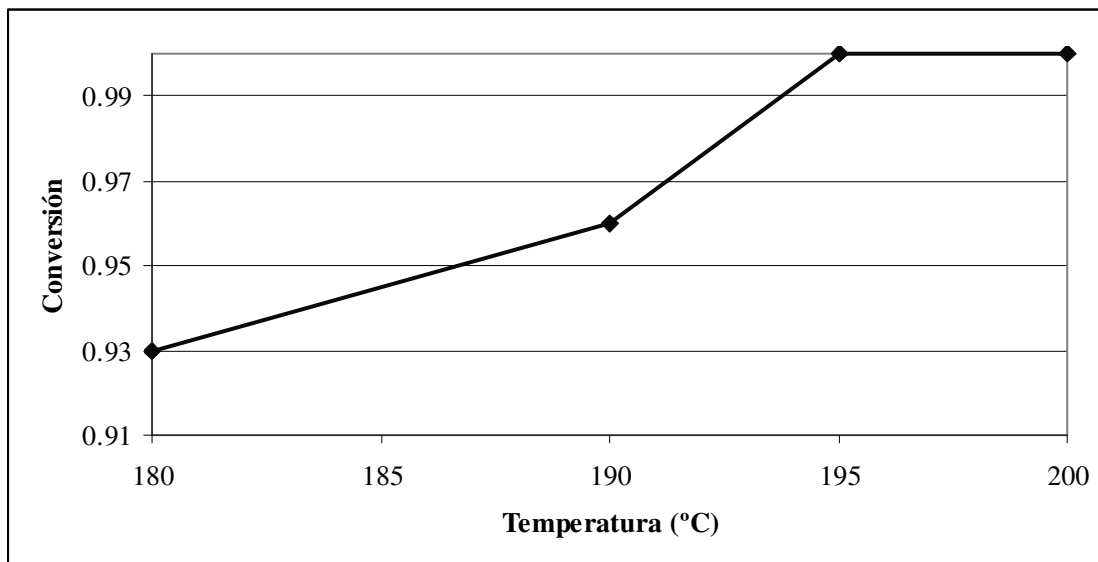


Figura 22. Variación de la conversión respecto a la temperatura de reacción para la glicólisis.

Como se observa en la figura 23, el color de los productos de reacción de la glicólisis obtenidos a distintas temperaturas es igual, es decir, no existe dependencia entre la conversión y el color del producto.

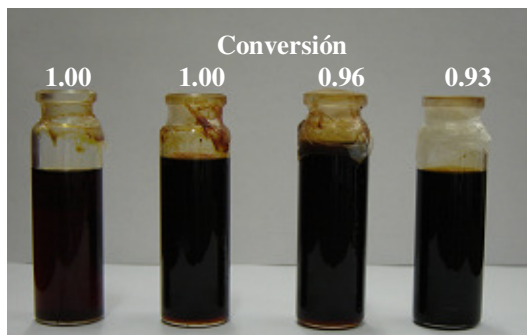


Figura 23. Productos de la glicólisis obtenidos a diferentes temperaturas de reacción.

3.2.1.2 Relación PU/etilenglicol

Las constantes fueron la temperatura y el tiempo de reacción: 195 °C y 1 hora, respectivamente.

Los resultados obtenidos se observan en la tabla 8, en ellos se ve el comportamiento al variar la cantidad de etilenglicol. De igual manera, en la figura 24 se presenta la gráfica que muestra como cambia la conversión al variar la cantidad de etilenglicol.

| Tabla 8. Condiciones para determinar la relación en peso PU/etilenglicol. | | | | | |
|---|--------------------------|---------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------|
| No. de reacción | Relación PU/Etilenglicol | Presión (psi) | Masa inicial de poliuretano (g) | Masa final de poliuretano (g) | Conversión |
| 1 | 1/2 | 40 | 5.005 | 4.085 | 0.18 |
| 2 | 1/3 | 50 | 5.047 | 2.058 | 0.59 |
| 3 | 1/4 | 50 | 5.000 | 0.224 | 0.96 |
| 4 | 1/5 | 50 | 5.015 | 0.177 | 0.96 |
| 5 | 1/10 | 50 | 5.022 | 0.000 | 1.00 |

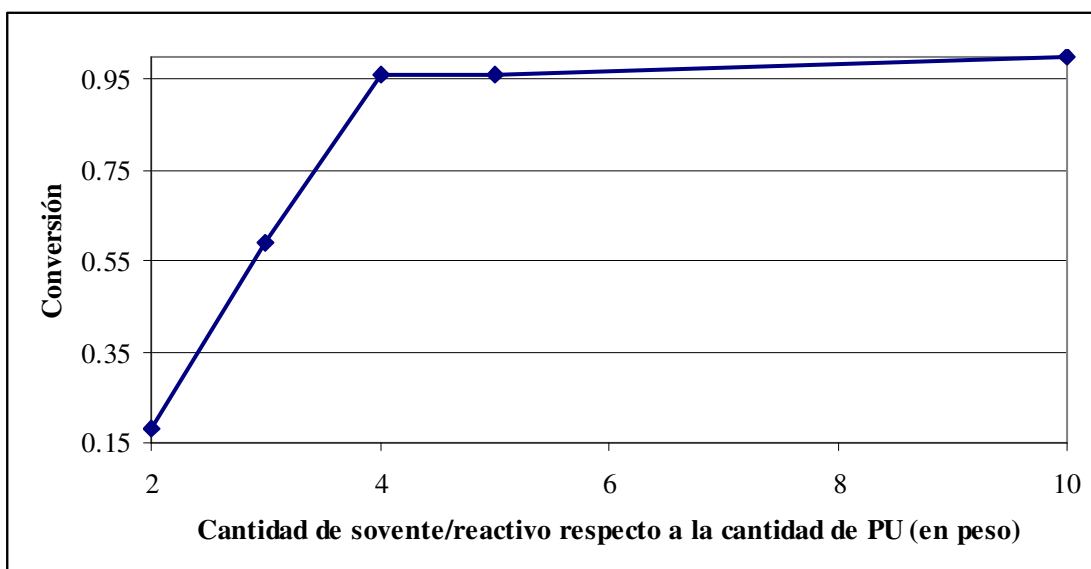


Figura 24. Variación de la conversión respecto a la cantidad de etilenglicol.

3.2.1.3 Tiempo de reacción

Las constantes fueron la temperatura de reacción y la relación en peso PU/etilenglicol: 195 °C y 1/4, respectivamente.

En la tabla 9 se pueden observar las condiciones de reacción y los resultados obtenidos en cada reacción.

| Tabla 9. Condiciones para determinar el tiempo de reacción para la glicólisis. | | | | | |
|--|--------------|---------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------|
| No. de reacción | Tiempo (min) | Presión (psi) | Masa inicial de poliuretano (g) | Masa final de poliuretano (g) | Conversión |
| 1 | 20 | 40 | 5.005 | 0.035 | 0.99 |
| 2 | 25 | 40 | 5.003 | 0.034 | 0.99 |
| 3 | 30 | 50 | 5.047 | 0.000 | 1.00 |
| 4 | 50 | 50 | 5.000 | 0.000 | 1.00 |
| 5 | 60 | 50 | 5.015 | 0.000 | 1.00 |

En la figura 25 se puede observar como varían con los valores de conversión con respecto al tiempo.

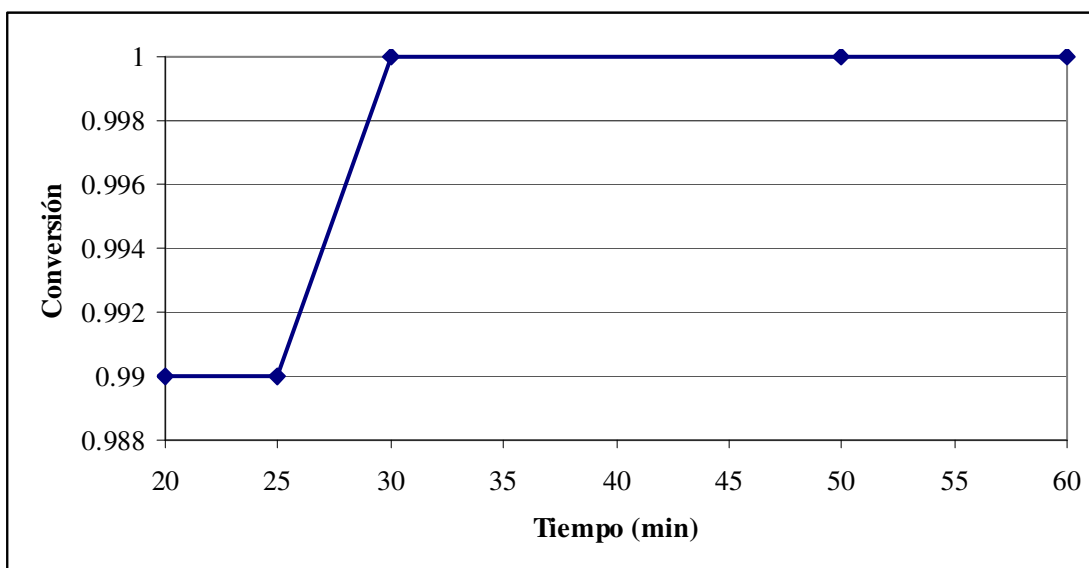


Figura 25. Dependencia de la conversión del tiempo de reacción de glicólisis.

3.2.2 Metanólisis

Como lo indica su nombre, el solvente/reactivo empleado en esta reacción es el metanol. Se empleó esta técnica en segundo lugar por que se lleva a cabo en condiciones de operación similares a la glicólisis; por lo que se tomaron como referencia las variables encontradas en la sección 2.3.

3.2.2.1 Temperatura de reacción

Las constantes fueron el utilizar la relación en peso PU/metanol y el tiempo de reacción: $\frac{1}{4}$ y 30 min, respectivamente.

Como se observa en la última columna de la tabla 10, la conversión más alta es 0.9 la cual es una conversión baja, por lo que se decidió encontrar primero el valor más adecuado de relación en peso PU/metanol y tiempo de reacción y al final realizar las reacciones necesarias.

| No. de reacción | Temperatura (°C) | Presión (psi) | Masa inicial de poliuretano (g) | Masa final de poliuretano (g) | Conversión |
|-----------------|------------------|---------------|---------------------------------|-------------------------------|------------|
| 1 | 180 | 380 | 5.006 | 0.974 | 0.81 |
| 2 | 185 | 410 | 5.007 | 0.817 | 0.84 |
| 3 | 190 | 440 | 5.003 | 0.495 | 0.90 |
| 4 | 200 | 480 | 5.006 | 0.562 | 0.89 |

Las nuevas reacciones se efectuaron a las condiciones establecidas en los apartados 2.2.2 y 2.2.3. Los resultados que se obtuvieron de ellas son los que se presentan en la tabla 11, los productos líquidos, son los que se muestran en la figura 26. En ella se observa que el color de la fase líquida está determinado por el grado de conversión. En la figura 27, se muestra el gráfico que se obtiene de los resultados de conversión obtenidos al variar la temperatura de reacción de la metanólisis.

| Tabla 11. Condiciones para determinar la temperatura de reacción para la metanólisis. | | | | | |
|--|-------------------------|----------------------|--|--------------------------------------|-------------------|
| No. de reacción | Temperatura (°C) | Presión (psi) | Masa inicial de poliuretano (g) | Masa final de poliuretano (g) | Conversión |
| 1 | 180 | 380 | 5.004 | 1.869 | 0.63 |
| 2 | 190 | 460 | 5.004 | 0.547 | 0.89 |
| 3 | 195 | 490 | 5.004 | 0.352 | 0.93 |
| 4 | 200 | 510 | 5.003 | 0.230 | 0.95 |
| 5 | 210 | 560 | 5.003 | 0.233 | 0.95 |

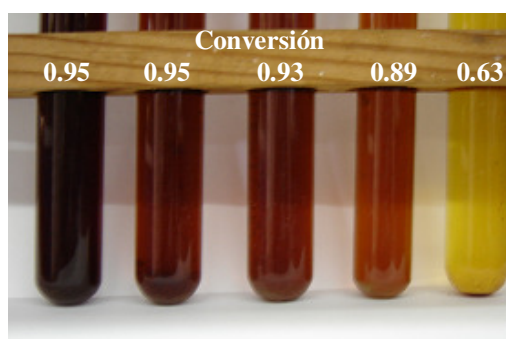


Figura 26. Productos líquidos de la metanólisis a distintas temperaturas.

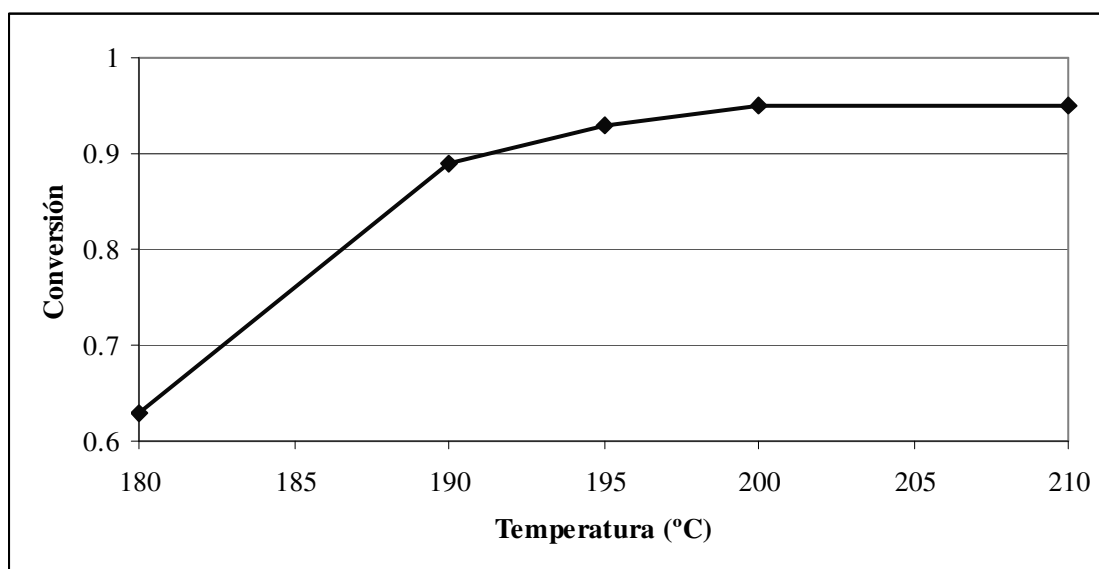


Figura 27. Variación de la conversión respecto a la temperatura de reacción de la metanólisis.

3.2.2.2 Relación PU/metanol

Las constantes fueron el tiempo de reacción y la temperatura de reacción (temperatura con la que se obtuvo la máxima conversión, ver tabla 10): 30 min y 190 °C, respectivamente.

En la tabla 12 se presentan los resultados correspondientes a las reacciones de metanólisis realizadas variando la cantidad de metanol. La gráfica presentada en la figura 28, muestra como influye la cantidad de metanol en la conversión de PU.

| Tabla 12. Condiciones para determinar la relación en peso PU/metanol. | | | | | |
|---|----------------------|---------------|---------------------------------|-------------------------------|------------|
| No. de reacción | Relación PU/ metanol | Presión (psi) | Masa inicial de poliuretano (g) | Masa final de poliuretano (g) | Conversión |
| 1 | 1/2 | 270 | 5.003 | 1.074 | 0.79 |
| 2 | 1/3 | 340 | 5.003 | 0.797 | 0.84 |
| 3 | 1/4 | 400 | 5.007 | 0.567 | 0.89 |
| 4 | 1/4.5 | 410 | 5.004 | 0.387 | 0.92 |
| 5 | 1/5 | 420 | 5.004 | 0.323 | 0.94 |
| 6 | 1/5.5 | 420 | 5.003 | 0.325 | 0.94 |

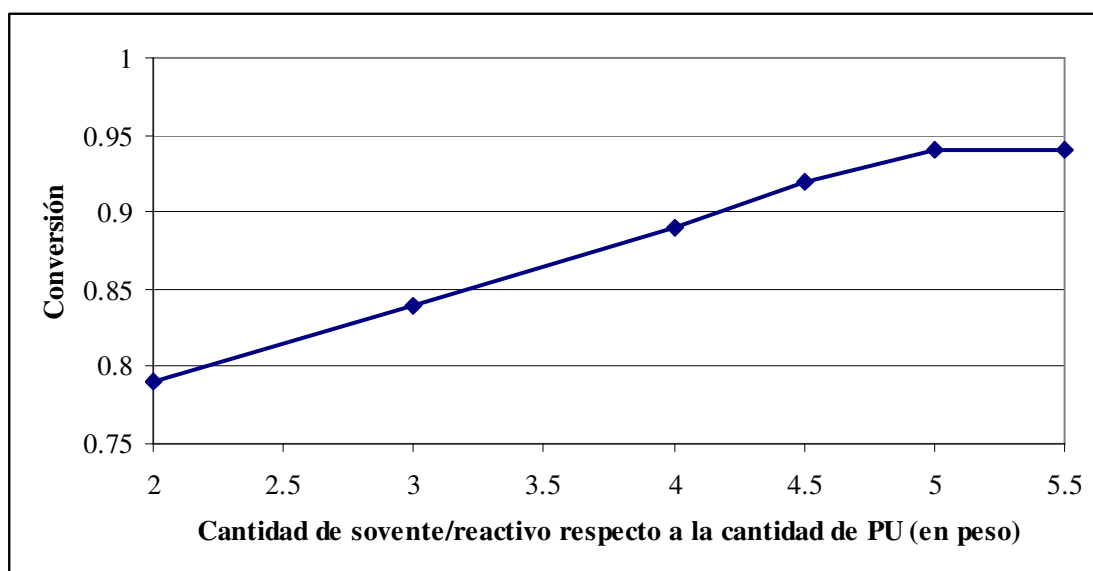


Figura 28. Dependencia de la conversión de la cantidad de metanol.

3.2.2.3 Tiempo de reacción

Las constantes fueron la relación PU/metanol y temperatura de reacción: 1/5 y 190 °C, respectivamente.

La tabla 13 contiene los datos correspondientes a los resultados obtenidos al variar el tiempo de reacción. La figura 29 muestra como cambia la conversión con respecto al tiempo de reacción.

| Tabla 13. Condiciones para determinar el tiempo de reacción para la metanólisis. | | | | | |
|--|--------------|---------------|---------------------------------|-------------------------------|------------|
| No. de reacción | Tiempo (min) | Presión (psi) | Masa inicial de poliuretano (g) | Masa final de poliuretano (g) | Conversión |
| 1 | 15 | 420 | 5.002 | 0.728 | 0.85 |
| 2 | 20 | 420 | 5.004 | 0.234 | 0.95 |
| 3 | 30 | 420 | 5.004 | 0.228 | 0.95 |

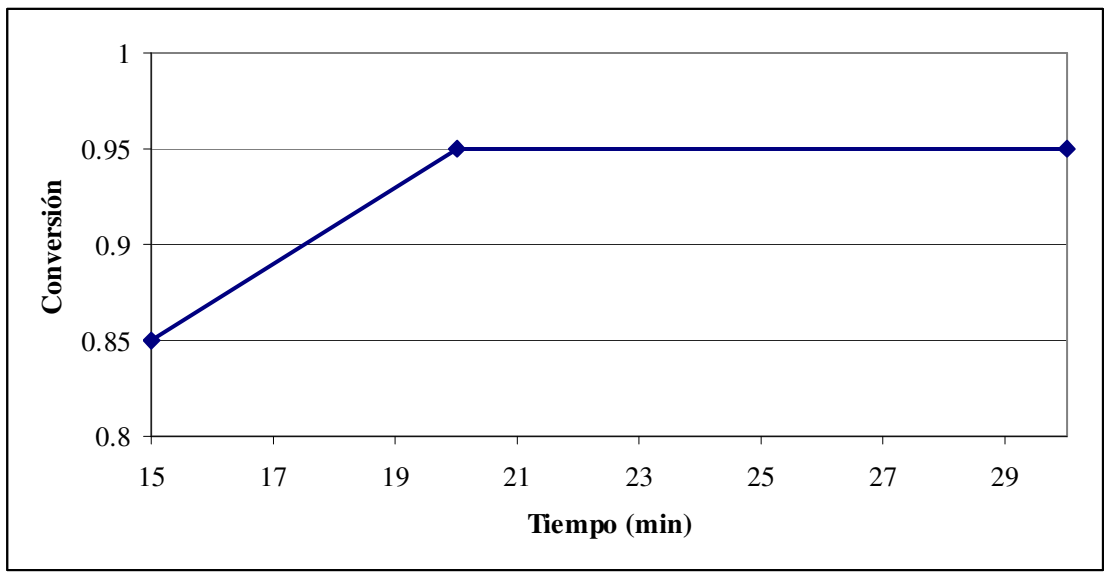


Figura 29. Dependencia de la conversión del tiempo de reacción.

3.2.3 Hidrólisis

En esta reacción el solvente/reactivo es el agua. Antes de comenzar con la determinación de las condiciones más adecuadas para esta reacción, se realizaron dos pruebas preeliminarias a las mismas condiciones de reacción (ver tabla 14), la única diferencia fue que una se llevó a cabo en presencia de catalizador, y la otra en ausencia del mismo.

Al observar los resultados que aparecen en la tabla 15, se deduce que el acetato de zinc, como catalizador en la hidrólisis de PU, no favorece significativamente su depolimerización; el grado de conversión varía en menos del 5% cuando se utiliza el acetato de zinc.

Se pueden alcanzar conversiones mayores a las que aparecen en la tabla 15, utilizando otros compuestos como catalizadores (Molero, 2007); sin embargo, en la metodología establecida en este trabajo solo se considera el uso de acetato de zinc como catalizador. Por lo cual, en las reacciones efectuadas para determinar las condiciones adecuadas de depolimerización de PU por hidrólisis no se utilizó catalizador.

| Tabla 14. Condiciones de reacción para determinar como influye el catalizador en la hidrólisis. | |
|--|---------|
| Masa inicial PU (g) | 5.000 |
| Masa de catalizador (g) | 0.103 |
| Temperatura (°C) | 200 |
| Presión (psi) | 230-240 |
| Tiempo (min) | 45 |

| Tabla 15. Influencia del catalizador en la conversión de PU, mediante hidrólisis. | | |
|--|--------------------------|-------------------|
| | Masa final PU (g) | Conversión |
| Reacción c/catalizador | 2.254 | 0.5492 |
| Reacción s/catalizador | 2.481 | 0.5038 |

3.2.3.1 Temperatura de reacción

Las constantes fueron el tiempo de reacción y la relación PU/agua: 20 min y ¼, respectivamente.

Los datos obtenidos de las reacciones realizadas, para determinar la temperatura de reacción para la hidrólisis, se encuentran en la tabla 16. La gráfica de la figura 30 muestra como influye el aumento de la temperatura de reacción, en la hidrólisis, en la conversión.

| Tabla 16. Condiciones para determinar la temperatura de reacción para la hidrólisis. | | | | | |
|---|-------------------------|----------------------|--|--------------------------------------|-------------------|
| No. de reacción | Temperatura (°C) | Presión (psi) | Masa inicial de poliuretano (g) | Masa final de poliuretano (g) | Conversión |
| 1 | 200 | 230-240 | 5.005 | 2.878 | 0.42 |
| 2 | 220 | 340-350 | 5.000 | 2.648 | 0.47 |
| 3 | 230 | 390-400 | 5.004 | 2.312 | 0.54 |
| 4 | 240 | 480-490 | 5.001 | 2.100 | 0.58 |
| 5 | 260 | 660-670 | 5.001 | 2.093 | 0.58 |

3.2.3.2 Relación PU/agua

Las constantes fueron la temperatura y el tiempo de reacción: 240 °C y 20 min, respectivamente.

Los resultados de la determinación de la relación en peso PU/agua se pueden observar en la tabla 17. En la figura 31, se presenta la tendencia que tiene la conversión respecto a la cantidad de agua empleada.

| Tabla 17. Condiciones para determinar la relación en peso PU/ agua. | | | | | |
|---|-------------------|----------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------|
| No. de reacción | Relación PU/ agua | Presión (psi) | Masa inicial de poliuretano (g) | Masa final de poliuretano (g) | Conversión |
| 1 | 1/3 | 480 | 5.000 | 3.180 | 0.36 |
| 2 | 1/3.5 | 480 | 5.001 | 2.499 | 0.50 |
| 3 | 1/4 | 480-490 | 5.001 | 2.080 | 0.58 |
| 4 | 1/5 | 480-490 | 5.002 | 2.296 | 0.54 |

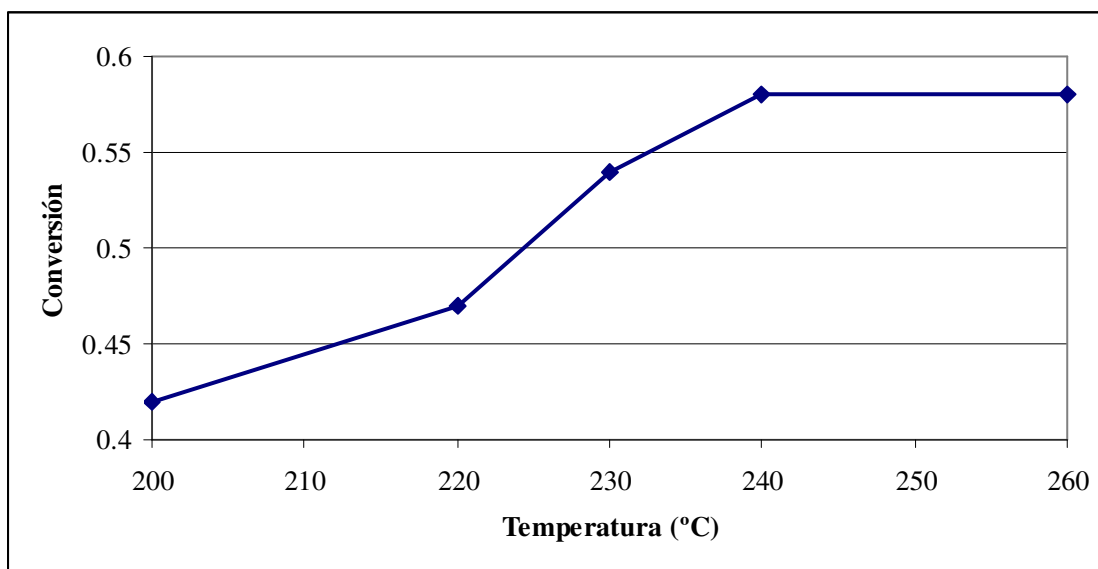


Figura 30. Variación de la conversión respecto a la temperatura de reacción de la hidrólisis.

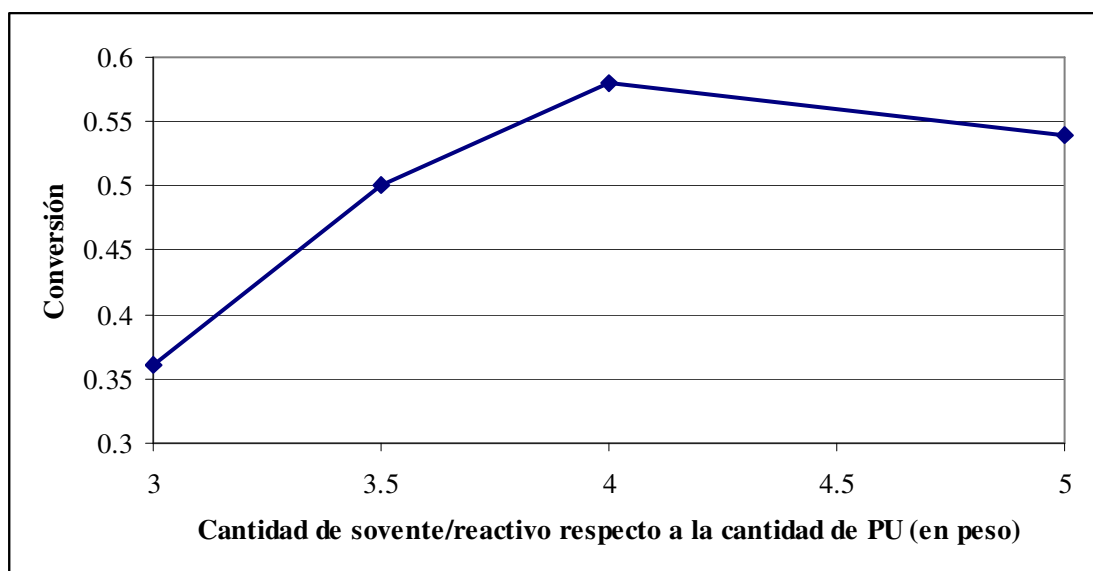


Figura 31. Variación de la conversión respecto a la cantidad de agua.

3.2.3.3 Tiempo de reacción

Las constantes fueron la temperatura de reacción y la relación en peso PU/agua: 240 °C y 1/5, respectivamente.

En la tabla 18 se presentan los resultados obtenidos en las reacciones efectuadas para la determinación del tiempo de depolimerización del PU mediante hidrólisis.

| Tabla 18. Condiciones para determinar el tiempo de reacción para la hidrólisis. | | | | | |
|---|--------------|----------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------|
| No. de reacción | Tiempo (min) | Presión (psi) | Masa inicial de poliuretano (g) | Masa final de poliuretano (g) | Conversión |
| 1 | 20 | 480-490 | 5.000 | 3.428 | 0.31 |
| 2 | 25 | 480-490 | 5.001 | 2.851 | 0.43 |
| 3 | 30 | 480-490 | 5.001 | 2.080 | 0.58 |
| 4 | 40 | 490 | 5.009 | 2.221 | 0.56 |
| 5 | 60 | 500 | 5.000 | 3.100 | 0.38 |

La figura 32 se obtuvo al graficar los datos de tiempo de reacción y conversión de la tabla 18. En ella se puede ver como depende la conversión del tiempo de reacción.

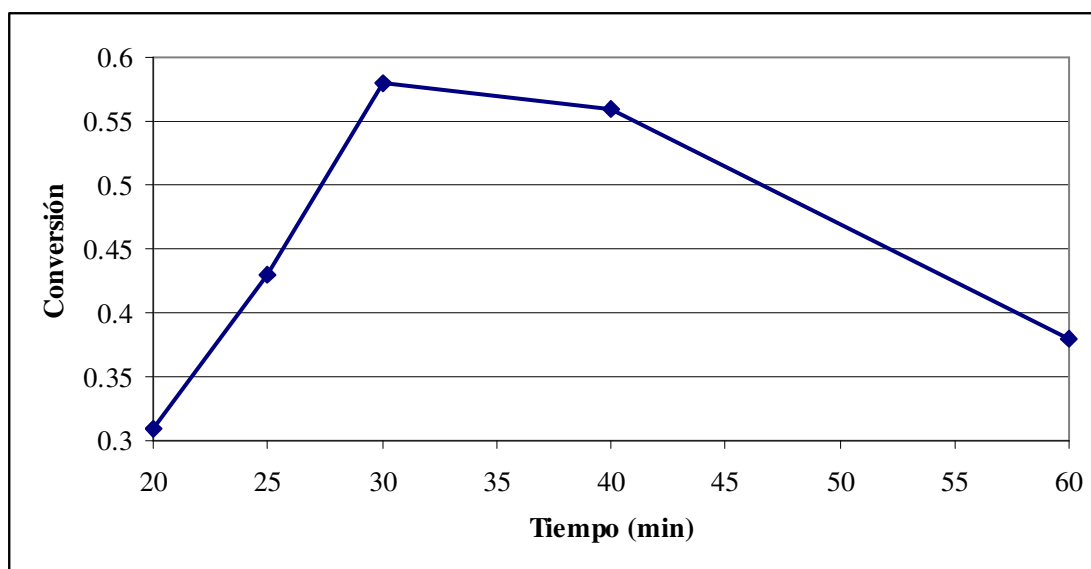


Figura 32. Comportamiento de la conversión respecto al tiempo de reacción para la hidrólisis.

3.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se hace un breve análisis sobre los resultados obtenidos, éste incluye una comparación entre los resultados obtenidos para las diferentes técnicas utilizadas. Esto se basa en las tablas y gráficas presentadas en este capítulo. Debido a que un criterio para determinar cuál sería el mejor valor para cada una de las variables fue la conversión, de manera general, los valores obtenidos de ella pueden atribuirse a la estructura de los

diferentes solventes, es decir, de su propia naturaleza. Se cree que otro factor, que pudiera ejercer influencia en la conversión que se alcanza, son los enlaces que cada solvente tiene y la capacidad que tienen de romper los enlaces del PU.

3.3.1 Temperatura de reacción

Observando en las graficas correspondientes la variación de la conversión con respecto a la temperatura de reacción se puede decir que:

- Al efectuar las diferentes reacciones a 180 °C, no se obtiene una conversión mayor a 0.5 mediante hidrólisis y que, por metanólisis y glicólisis se obtendrán conversiones superiores a 0.6.
- La conversión que se alcanza a los 195 °C es superior a 0.9 cuando se utilizan metanol y etilenglicol como disolventes, mientras que a estas condiciones y empleado agua se logran un conversión de aproximadamente 0.4.
- Con la metanólisis y glicólisis se alcanzan conversiones mayores a 0.9 mientras que por hidrólisis la máxima conversión es de 0.58.
- Las técnicas que dan los mejores resultados de conversión se llevan a cabo a temperaturas bajas (180-200), respecto a la hidrólisis que da la máxima conversión a 240 °C.

3.3.2 Relación en peso PU/agente de depolimerización

Tomando en cuenta la concentración de solvente reactivo se observa que:

- La conversión máxima que se alcanza con la hidrólisis es de alrededor de 0.6.
- Con la metanólisis se consiguen conversiones de 0.8 empleando pequeñas cantidades de solvente, del doble en peso del PU.
- La hidrólisis no proporciona conversiones mayores a 0.6, sin importar la concentración de agua. A diferencia de la glicólisis y la metanólisis, con las cuales al aumentar la concentración de solvente/reactivo, aumenta la concentración.

3.3.3 Tiempo de reacción

Lo que se puede decir en cuanto a esta variable es:

- Para lograr la máxima conversión mediante cualquiera de las técnicas, el tiempo de reacción es de 30 min.
- Si el tiempo de reacción es de 15 min se obtiene una conversión mayor a 0.8 por metanólisis, 0.9 por glicólisis.
- El tiempo de reacción, en general, es poco en comparación con el tiempo de degradación del material, si este se deja a la intemperie.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este capítulo y a los mostrados en el anexo B, se nota que la agitación es un factor importante al llevar a cabo estas reacciones. Ya que los datos de conversión del anexo B son menores que los que se muestran en este capítulo, lo cual se adjudica a que el volumen ocupado del reactor era mayor el mezclado fue menos homogéneo que en donde se empleó una menor cantidad de reactivos.

CAPÍTULO IV

CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS

El tema principal de este capítulo es la caracterización de los productos de las tres reacciones empleadas. Aquí se presentan los espectros de infrarrojo y los cromatogramas de los productos, en algunos de los casos se hace la caracterización por otros medios. Además, se explican las figuras, con lo cual se puede saber de que compuestos se tratan. De acuerdo a ellos se realizaron el tratamiento requerido para cada compuesto.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

Fue necesario realizar las pruebas correspondientes para saber que productos se obtuvieron, así como corroborar lo que se encontró en la bibliografía; para esto se hizo la caracterización de los productos originados a las condiciones adecuadas establecidas.

4.1.1 Caracterización por espectroscopia infrarroja

Todos los productos se analizaron primero por espectroscopia infrarroja, para conocer qué tipo de enlaces y qué grupos funcionales se encontraban presentes; se utilizó un espectrómetro de infrarrojo modelo SCIMITAR 800 (Varian 800 FT-RT).

4.1.2 Cromatografía de gases con espectroscopia de masas

Se utilizó la cromatografía de gases con espectroscopia de masas con el fin de corroborar los resultados obtenidos en el apartado 4.1.1; fue posible deducir qué tipo de compuestos que se tenían en la muestra y detectar otros que no se detectan por espectroscopia infrarroja. Estas pruebas se realizaron con un cromatógrafo de gases HP 6890 series acoplado a un espectrómetro de masas HEWLETT PACKARD, modelo 5973.

4.2 TRATAMIENTO DE LOS PRODUCTOS

Después de realizar la caracterización de los productos se tuvo noción de los grupos funcionales y compuestos que probablemente se tenían en las muestras, por lo cual se procedió a tratarlos con el fin de separarlos y/o purificarlos, según el caso.

4.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

Se presentan los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja y cromatografía de gases. Los espectros de masas se encuentran en el anexo E.

4.3.1 Glicólisis

4.3.1.1 Caracterización

La figura 33, pertenece al espectro de IR del líquido obtenido por glicólisis. En este se puede observar que el grupo funcional presente en mayor proporción en este compuesto es el grupo -OH indicado por la banda de 3401 cm^{-1} , lo cual se confirma por la aparición de las bandas de 1204 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 671 cm^{-1} . Se encuentran también los grupos -CH_3 y $\text{-CH}_2\text{-}$ indicados por las bandas de 2943 cm^{-1} y 2882 cm^{-1} , sus confirmaciones están en las bandas de 1458 cm^{-1} y 1384 cm^{-1} .

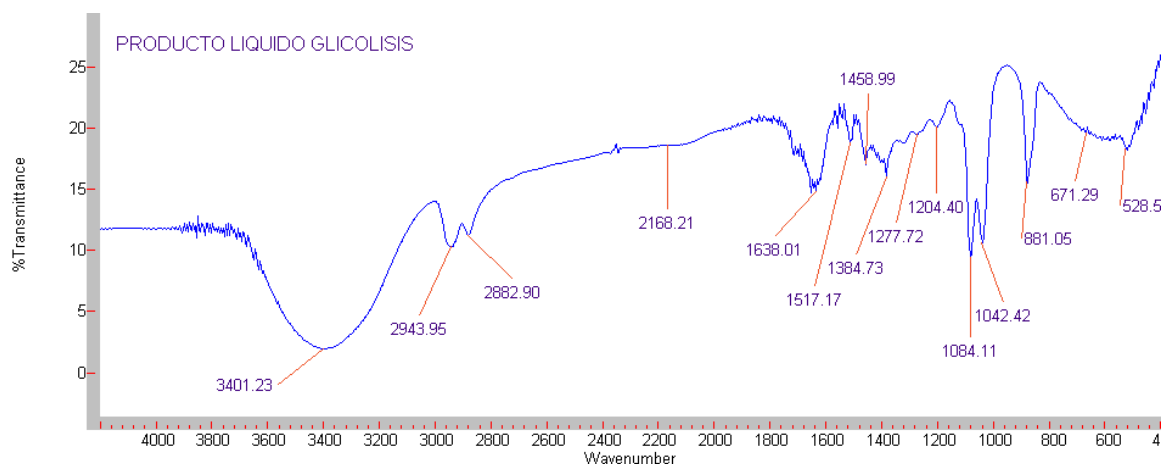


Figura 33. Espectro de IR del producto líquido de la glicólisis.

La figura 34 corresponde al cromatograma de la mezcla obtenida en la glicólisis del PU. Esta mezcla contiene etilenglicol, el cual da el segundo pico que va de los 5 a 7.2 minutos, también se encuentran presentes glicoles los cuales tienen un tiempo de retención de 9.2 min. Las señales en 10.6, 15.6 y 16.4 min corresponden a ácidos orgánicos, y compuestos con dobles ligaduras.

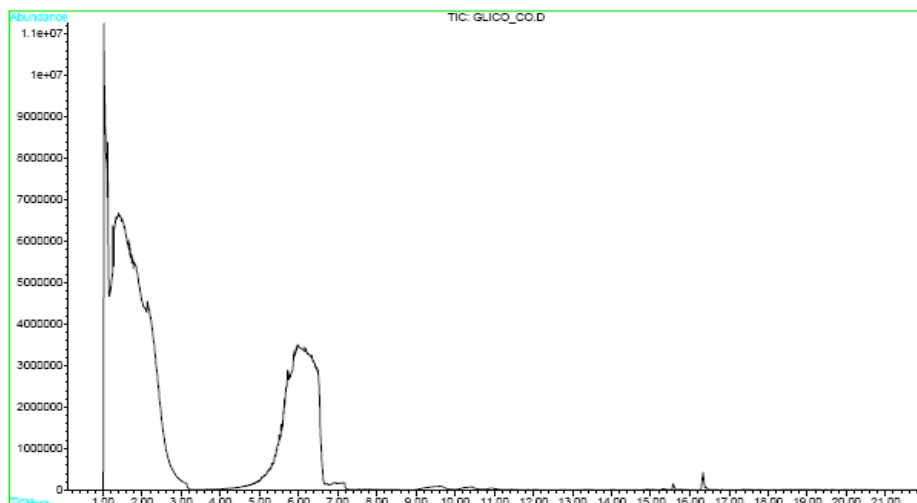


Figura 34. Cromatograma del producto líquido de la glicólisis.

4.3.1.2 Tratamiento de los productos

Mediante glicólisis solamente se obtuvo producto en fase líquida. A continuación se describe lo que se realizó.

La figura 34 indica que en la muestra que nos da ese cromatograma hay etilenglicol en exceso, por lo cual, el producto de la glicólisis se destiló a vacío. El objetivo de esta destilación es retirar la cantidad de etilenglicol adecuada con la cual se obtenga un compuesto con las mejores propiedades para ser reutilizado, es decir, con la mejor viscosidad y número de OH's.

Se midió la viscosidad del producto obtenido al eliminar etilenglicol, lo cual repercutió en el número de OH's de los mismos. En la tabla 19, se pueden observar las características del producto obtenido así como del polioli original.

| Tabla 19. Tabla comparativa entre el producto obtenido y el polioli original. | | |
|--|------------------------|---------------|
| Polioli | Viscosidad (cP) | # OH's |
| Original RM-212* | 1755 | 248 |
| Polioli reciclado | 2000 | 505 |

Para saber que viscosidad y número de OH's eran los más apropiados se propuso que fuesen muy similares a los del polioli original; sin embargo, el número de OH's es alto y si éste disminuye aumenta la viscosidad, lo cual dificultaría su manejo.

El cromatograma de la figura 35 fue obtenido del producto obtenido de la glicólisis. Se pudo recuperar parte del etilenglicol al cual se le retiraron las aminas por destilación, la figura 36 corresponde al cromatograma del etilenglicol.

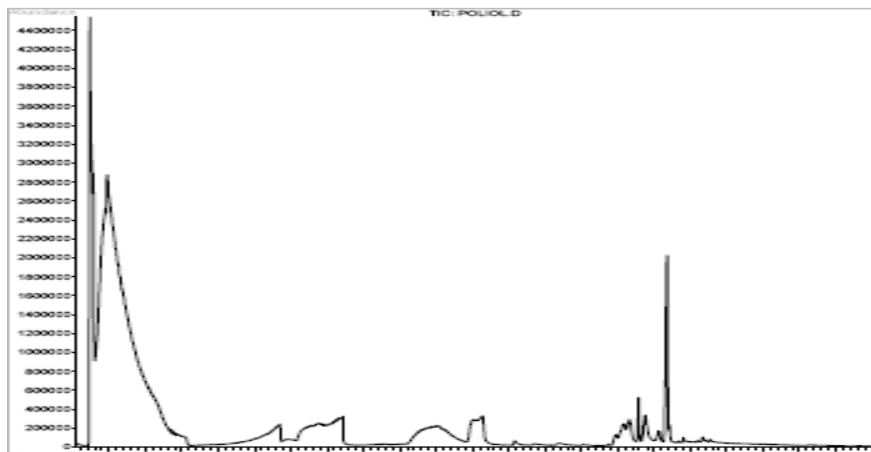


Figura 35. Cromatograma del producto reciclado por glicólisis.

4.3.2 Metanólisis

4.3.2.1 Caracterización

Se obtuvieron productos en fase líquida y fase sólida. La figura 36 corresponde al producto sólido de la metanólisis.



Figura 36. Producto sólido de la metanólisis.

La figura 37 corresponde al espectro infrarrojo de la fase sólida obtenida mediante metanólisis. En este espectro la señal de 3467 y 3415 cm^{-1} indica la presencia de grupos -OH , las señales de 1534 , 1232 , 1115 , y 1069 cm^{-1} son las confirmaciones, aunque también pudieran ser aminas. Las bandas de 3226 , 3007 , 1617 , 1069 , 815 , 769 cm^{-1} indican la presencia de uniones N-H . Las bandas de 2913 cm^{-1} y 2638 cm^{-1} corresponden a los grupos metilos y metilenos, sus confirmaciones son las bandas de 1436 , 1410 , 1310 y 734 cm^{-1} . La banda de 1719 cm^{-1} corresponde al grupo carbonilo.

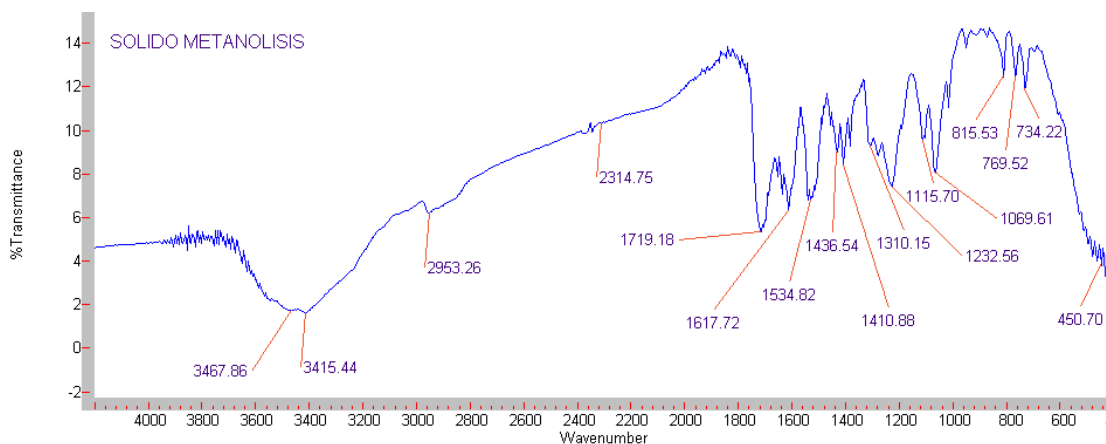


Figura 37. Espectro de IR del producto sólido de la metanólisis.

El espectro de IR de la figura 38 pertenece al producto líquido de la depolimerización del poliuretano mediante metanólisis. En este espectro la señal de 3413 cm^{-1} , hace suponer la presencia de grupos -OH , lo cual se confirma con las señales de 1070 , 1116 , 1235 , 1411 , 1438 y 1534 cm^{-1} . Sin embargo, también es posible que este presente el grupo amino, debido a la forma en la curva en la primera curva así como por la presencia de las señales de 1618 , 816 , 770 , 729 y 611 cm^{-1} . Asimismo se encuentran presentes grupos -CH_3 indicados por la banda de 2952 y 1438 cm^{-1} .

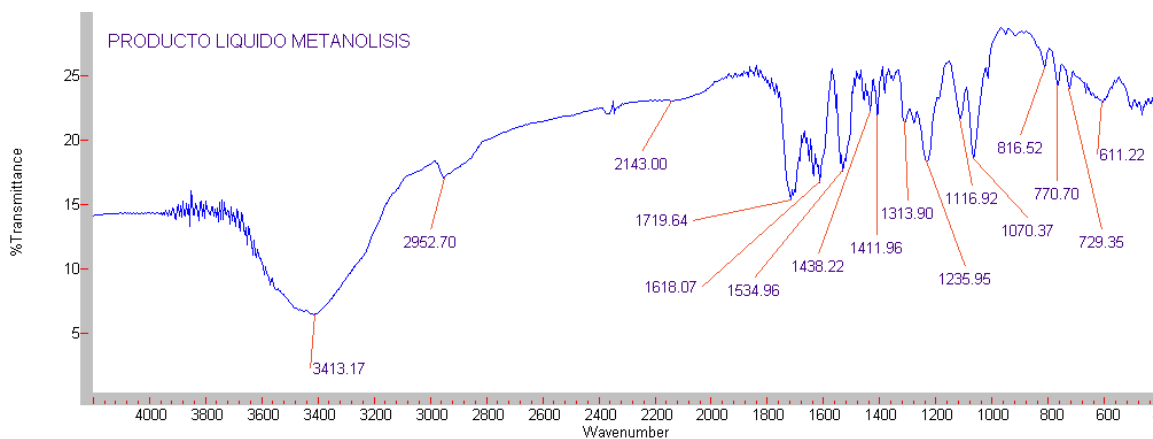


Figura 38. Espectro de IR del producto líquido metanólisis.

4.3.2.2 Tratamiento de los productos

La fase sólida es poliuretano, esto se sabe al ver sus espectros de IR (ver figuras 37 y 56); por tal motivo a la fase sólida no se le hizo ningún tratamiento.

La fase líquida contiene metanol en exceso, por lo cual se evapora, ya sea a temperatura ambiente o con el rotavapor, para que así queden los compuestos de mayor punto de ebullición. En la figura 39, se presenta el espectro de IR del compuesto que se tiene después de la evaporación, en ella puede apreciarse la señal de 3402 cm^{-1} , la cual indica que esta muestra contiene una gran cantidad de grupos -OH , por esto se mide el

número de grupos hidroxilos presentes. Al llevar a cabo su cuantificación se encontró que este compuesto tiene un número de hidroxilos promedio de 234.

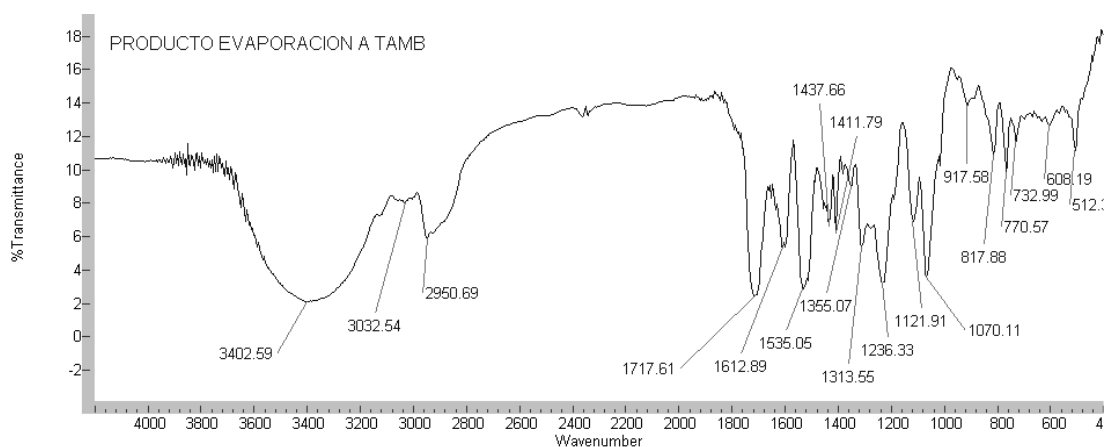


Figura 39. Espectro de IR del producto de la metanólisis, después de evaporar a temperatura ambiente.

La figura 40 muestra el producto obtenido de la metanólisis después de haber evaporado el metanol de la fase líquida, lo que se obtuvo fue un compuesto de consistencia pastosa.



Figura 40. Producto obtenido después de evaporar.

Los picos más representativos en la figura 41, que aparecen a los 11 y 11.5 min, corresponde a ésteres de ácidos carboxílicos; en este caso en particular al tereftalato de dimetilo (DMT), corresponde a los cristales formados. El pico en 15 min corresponde al éster metílico del ácido octadecadienoico.

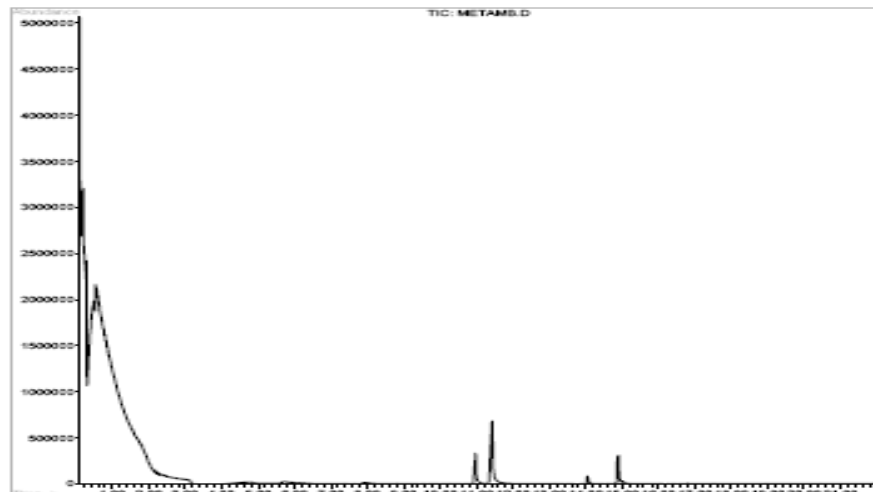


Figura 41. Cromatograma del producto de la metanólisis después de evaporar a temperatura ambiente.

4.3.3 Hidrólisis

4.3.3.1 Caracterización

Al igual que en la metanólisis, se obtuvieron productos en fase sólida y líquida. La figura 42, que corresponde al espectro infrarrojo de la fase sólida obtenida mediante hidrólisis es muy similar al espectro de IR del sólido que se obtuvo por hidrólisis, por lo que se puede decir que es poliuretano.

La figura 22, muestra el sólido obtenido mediante hidrólisis.



Figura 42. Producto sólido de la hidrólisis de PU.

En el espectro de la figura 43, la señal de 3409 cm^{-1} indica la presencia de grupos OH , las señales de 1505 , 1275 , 1118 , 1177 y 1081 cm^{-1} son las confirmaciones. Las bandas de 3226 , 3007 , 1621 , 914 , 885 , 753 cm^{-1} indican la presencia de uniones N-H . Las bandas de 2913 cm^{-1} y 2638 cm^{-1} corresponden a los grupos metilos y metilenos, sus confirmaciones son las bandas de 1437 , 1382 y 720 cm^{-1} . Las bandas de 1781 , 1712 cm^{-1} corresponden al grupo carbonilo, y la banda de 1904 cm^{-1} indica la presencia de grupos aromáticos.

La figura 44, que es el cromatograma del líquido producido por hidrólisis, indica que se encuentran presentes aminas, pico en 4 min, compuestos con grupos –OH tales como glicoles y alcoholes, que son los picos en 9, 10 y 12 min. Además, se encuentran presentes ésteres de ácidos carboxílicos a los cuales corresponden los picos de 14, 15 y 16 min.

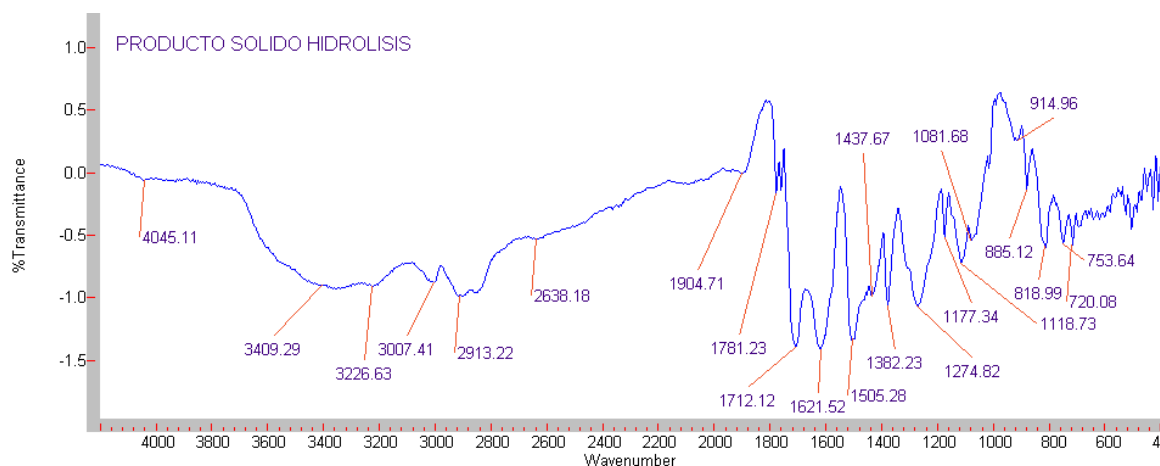


Figura 43. Espectro infrarrojo del sólido obtenido mediante hidrólisis.

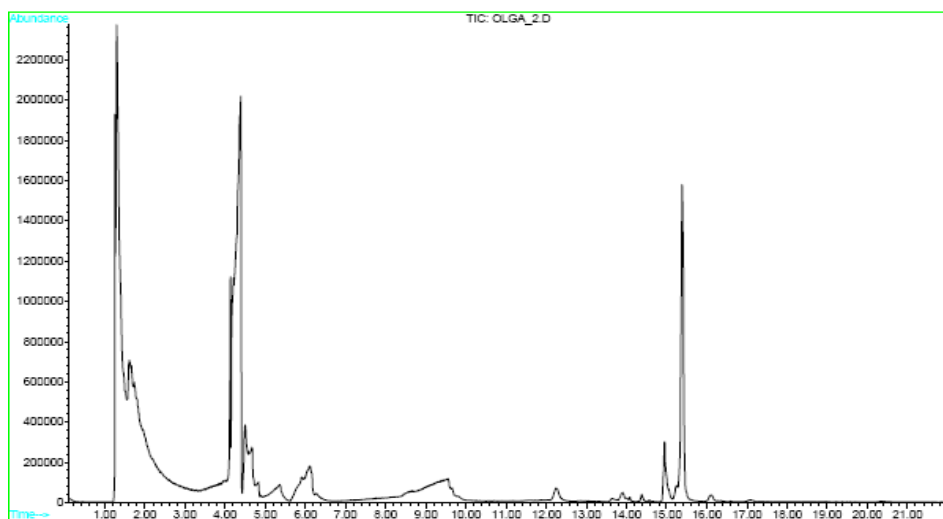


Figura 44. Cromatograma del producto líquido de la hidrólisis.

4.3.3.2 Tratamiento de los productos

Como puede observarse en la figura 44, la fase líquida contiene diversos compuestos. Por tal motivo se efectuó una destilación fraccionada; en ella se realizaron tres cortes a 40, 45 y 50 °C.

En el primer corte salen principalmente las aminas de los 4 a 6 min (figura 45), en el segundo salen los ésteres y ácidos carboxílicos (figura 46), y en el último corte salen los mismos compuestos pero de pesos moleculares más elevados (figura 47).

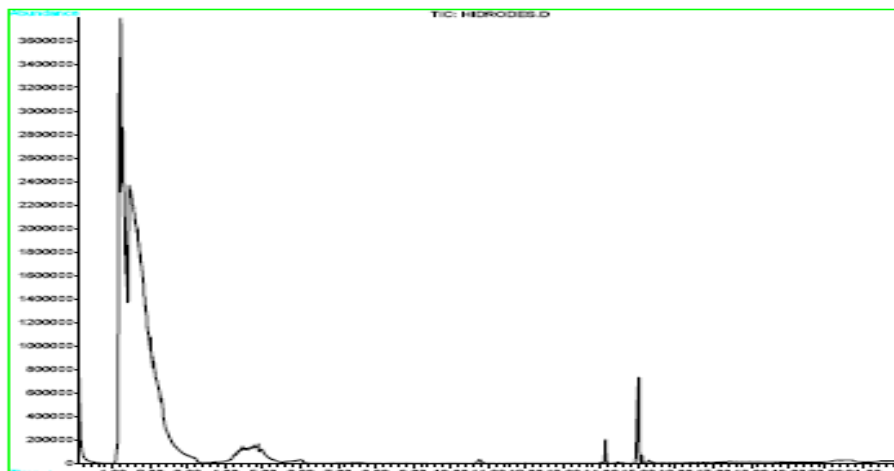


Figura 45. Cromatograma de la fracción obtenida a 40 °C.

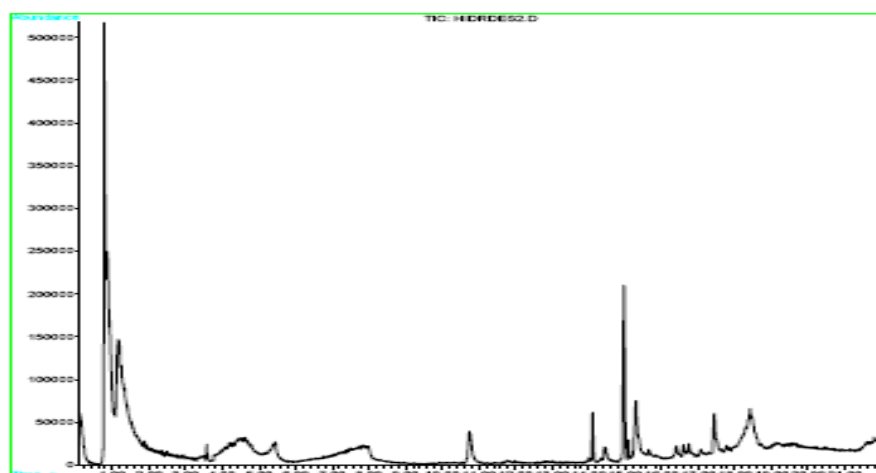


Figura 46. Cromatograma de la fracción obtenida a 45 °C.

La figura 48 es el cromatograma del producto de fondos, el cual también puede ser considerado un poliol, ya que la curva que abarca de los 4 a 12 min corresponde a compuestos con grupos $-OH$. Este contiene aminas, las cuales precipita y se separan ya sea por decantación o filtración.

En este caso se midió el número de grupos hidroxilo presentes el cual fue de 335. En este caso no se midió la viscosidad, ya que esta dependió de las fracciones que se obtuvieron de la destilación, por lo cual se puede decir que el número de OH 's y el valor de la viscosidad son constantes.

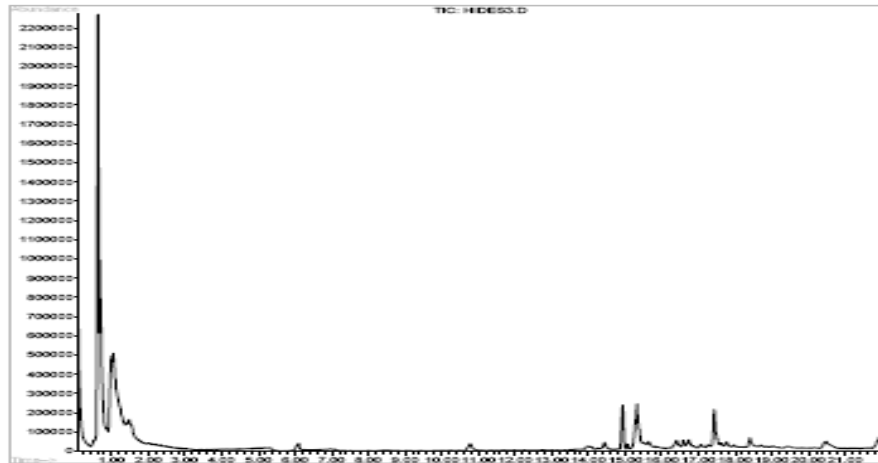


Figura 47. Cromatograma de la fracción obtenida a 50 °C.

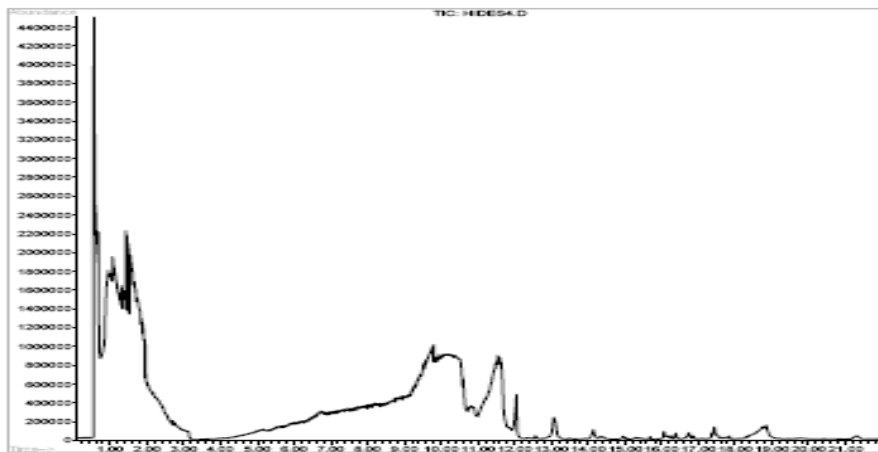


Figura 48. Cromatograma del producto de fondos de destilación.

El producto en fase líquida de la hidrólisis siempre presentó el mismo color, no importando cuál fuera la conversión; sin embargo, al pasar el tiempo su color iba cambiando. Este fenómeno puede observarse en la figura 49.

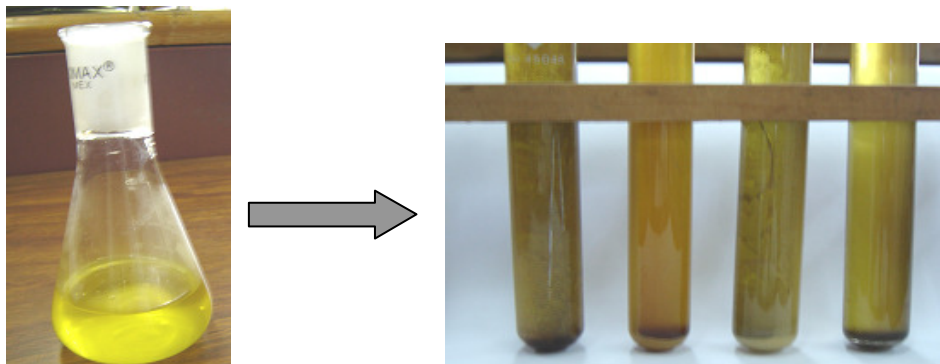


Figura 49. Producto líquido de la hidrólisis, variación del color con el tiempo.

4.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con base a los resultados obtenidos en la caracterización de los productos se puede creer que los compuestos líquidos producidos en las distintas reacciones son polioles, esto por el número de OH's que presentaron.

Al realizar la destilación del producto de la glicólisis se obtiene un compuesto con un número de OH's elevado y se puede recuperar parte del etilenglicol que se puso en exceso. Sin embargo, al realizar esta operación con el producto líquido de la hidrólisis no se puede recuperar agua pura, lo que se obtienen son aminas.

El producto de la metanólisis, a pesar de tener un número de OH's parecido al del poliol que se utilizó en la síntesis de PU2, no presenta el mismo estado (líquido), sino que es una especie de pasta. Además, se obtiene DMT.

Las diferencias y similitudes entre los compuestos obtenidos y los compuestos puros se muestran en el anexo D.

El cambio de color observado en el producto líquido de la hidrólisis puede ser consecuencia de la oxidación de las aminas presentes en él.

BIBLIOGRAFÍA

Arandes, J. M., Bilbao, J. y López, V. D. (2004). Reciclado de Residuos Plásticos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5(1), 28-45.

Aravena, M. El reciclado de plásticos, [en línea]. Disponible en: <http://www.cedetai.cl/bajar/Art.RecicladoPlastico.pdf> [2009, 19 de abril].

Asahi, N., Sakai, K., Kumagai, N., Nakanishi, T., Hata, K., Katoh, S. y Moroyoshi T. (2004). Methanolysis investigation of commercially available polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability*, 86(1), 147-151.

AseTUB. Las tuberías plásticas y el desarrollo sostenible, [en línea]. Disponible en: http://plasticos.geoscopio.com/empresas/asetub/publicaciones/Manuales/tuberias_plasticas_y_desarrollo_sostenibleMarzo08.pdf [2008, 22 de diciembre].

Autoindustria. Reciclaje: Espuma de poliuretano, [en línea]. C., Magdalena. Disponible en: http://www.autoindustria.com/informacion/estudios/reciclaje_asientos.pdf [2009, 4 de mayo].

Ayala, N. (2007). Estudio de la relación composición química y propiedades en el proceso de obtención de una espuma de poliuretano flexible. Trabajo de grado, Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Bolló, F. y Grabuleda, X, (2007). *Patente española 2 277 554*. Publicación del folleto de solicitud. Disponible en: http://www.oepm.es/pdf/2/27/75/2277554_a1.pdf [2009, 2 de marzo].

Borda, J., Pástor, G. y Zsuga, M. (1999). Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. Departamento de Química Aplicada, Universidad Lajos Kossuth, Hungría.

Espín, G. (2007, 24 de septiembre). Plásticos y contaminación ambiental. LA UNIÓN DE MORELOS, pp. 30.

García, M. (1999, noviembre). *Reciclado de piezas de poliuretano procedentes de la industria del automóvil*. [en línea]. Departamento de Proyectos IDI Fundación ASCAMM. Disponible en: <http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/Articulo.asp?A=6260> [2009, 16 de abril].

Gasca, S. (2008, junio). Gestión integral de Residuos. [en línea]. Nuevo Laredo: SEMARNAT. Disponible en: http://www.nuevolaredo.gob.mx/otros_archivos/feria_ambiental/GESTION%20INTEGRAL%20DE%20RESIDUOS.pdf [2009, 23 de marzo].

Guerrero, V. Esperanza ambiental: Bacterias contra el poliuretano, [en línea]. México: ¿Cómo ves?. Disponible en: http://www.comoves.unam.mx/assets/pdfs/117/poliuretano_117.pdf [2008, 3 de diciembre].

Hernández, F. (2007). Evaluación de la pirólisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado. Influencia de las variables sobre los productos generados. Trabajo de grado, Doctorado en ciencias químicas, Universidad de Alicante, España.

INEGI. (2008). Información estadística. Residuos. México.

Interempresas. (1999, julio). El poliuretano se expande... con un nuevo propelente. Disponible en: <http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/Articulo.asp?A=6189>.

Karasek, F. W. y Clement, R. E. (1988). Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Amsterdam: Elsevier.

López, N. (1995). Reciclaje terciario de Poli-(tereftalato de etileno). Técnicas químicas de depolimerización. Trabajo de grado, Maestría en ingeniería de procesos, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Mahmood, K., Nawaz, H. y Ahmad, I. (2007). Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and Functional Polymers*, 67(8), 675-692.

McMurry, J. (1994). Química orgánica. México: Grupo editorial Iberoamérica.

Molero, C., De Lucas, A. y Rodríguez, J. F. (2007). Glicólisis Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by “split-phase” glycolysis: Study on the influence of reaction parameters. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Castilla-La Mancha, España.

Reciclaje de plásticos. [en línea]. Antioquia: Escuela de Ingeniería de Antioquia. Disponible en: <http://materiales.eia.edu.co/ciencia%20de%20los%20materiales/articulo-Reciclaje%20de%20Plasticos.htm> [2009, 23 julio].

Rodríguez, J. M. (2006). Nuevos métodos de síntesis de zeolitas nanocrystalinas como catalizadores de craqueo de poliolefinas. Trabajo de grado, Doctorado en Ingeniería Química, Universidad Rey Juan Carlos, España.

SEMARNAT. (2008). [base de datos]. Compendio de Estadísticas Ambientales 2008, México.

Smith, B. C. (1996). Fundamentals of Fourier transform Infrared Spectroscopy. Bocarátón: CRC Press.

Tecnapol. (2008). [en línea] Elaboración del poliuretano. Disponible en: <http://bdigital.eafit.edu.co/bdigital/PROYECTO/P668.4239A662/capitulo1.pdf> [2009, 21 de marzo].

UBA, (1997). *Polímeros*, [en línea]. Maier, M. S. Disponible en: <http://www.detextiles.com/files/ESTRUCTURA%20DE%20LOS%20POLIMEROS.pdf> [2009, 4 de agosto].

Velázquez, I. (2006). Propuesta para el establecimiento de una microempresa de reciclaje de residuos sólidos, que promueva el desarrollo sustentable. Estudio de caso: Municipio de Ozumba, Estado de México. Trabajo de grado, Maestría en ciencias, Instituto Politécnico Nacional, México.

Wu, C., Chang, C., Cheng, C. y Huang, H. (2003). "Glycolysis of waste flexible polyurethane foam" *Polymer Degradation and Stability*.80(1), 103-111.

ANEXO A

Técnicas de caracterización

A.1 Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja (IR) es la interacción de la radiación electromagnética de la región infrarroja con la materia.

La energía total que poseen los compuestos incluye la llamada energía de traslación, que permite a los compuestos desplazarse en ciertos espacios, la energía rotacional que permite a los compuestos rotar a través de su centro de masa, la energía vibracional, que representa la suma de todas las vibraciones que pueden tener las diferentes uniones químicas y la energía de unión llamada energía electrónica.

La frecuencia de vibración de las diferentes uniones químicas depende de los átomos involucrados en la vibración y de la constante de fuerza de cada unión, por lo que en un compuesto se tendrán tantas vibraciones diferentes como uniones químicas vibrando a frecuencias diferentes. Todas las uniones químicas se encuentran vibrando en su nivel cuántico vibracional fundamental.

La energía, las frecuencias y longitudes de onda que posee la radiación del infrarrojo medio coinciden con la energía que utiliza cada unión química para vibrar, de tal modo que, cuando ésta incide sobre ellos, es absorbida por las uniones químicas provocando que continúen vibrando a la misma frecuencia y a una mayor amplitud, pero ahora en niveles cuánticos superiores. Una unión química vibrando solo podrá absorber radiación IR si la vibración provoca un momento dipolo que vibre a la misma frecuencia de la radiación infrarroja absorbida. Al medir y expresar gráficamente la energía absorbida por cada unión se tiene un espectro de IR, de tal modo que, conociendo la energía absorbida se pueda deducir la unión química que está causando esa absorción.

Los espectros de IR son un gráfico donde se representa en las abscisas, la radiación infrarroja absorbida por las uniones químicas en términos de número de onda de la radiación (de 4000 a 200 cm^{-1}) y en las ordenadas la absorbancia de las mismas.

La espectroscopia infrarroja está considerada como una prueba de identidad. Si se comparan los espectros de infrarrojo de un compuesto registrado a una cierta concentración con el de una muestra patrón del mismo compuesto a la misma concentración, los dos espectros serán idénticos, sobre todo en la zona del espectro llamada de las *huellas digitales* (1500 a 200 cm^{-1}).

La espectroscopia IR es una técnica donde se analizan las vibraciones moleculares. Estas vibraciones corresponden a los cambios energéticos producidos por las transiciones entre distintos estados vibracionales y rotacionales que han sido inducidas por la radiación de luz

infrarroja. En concreto, la radiación corresponde a la región del infrarrojo medio (3333 cm^{-1} - 333 cm^{-1}).

El espectro infrarrojo de una molécula poli atómica es tan complejo que normalmente no resulta útil analizarlo completamente. Sin embargo, se puede obtener información acerca del tipo de grupo funcional presente en la molécula analizada, a partir de las bandas características de tensión y de flexión de los enlaces de cada grupo funcional.

A.2 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases se emplea cuando los componentes de la mezcla problema son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400 °C. A menudo esta técnica se emplea para confirmar la presencia o ausencia de un compuesto es una muestra determinada. Esto se lleva a cabo por comparación del cromatograma de la sustancia pura con el de la muestra, siempre que las condiciones para la obtención de ambos sean idénticas. Una de las dificultades de esta comparación es que puede haber diferentes compuestos que presenten el mismo comportamiento cromatográfico bajo condiciones idénticas, lo que llevaría a identificaciones erróneas.

Por otra parte también se utiliza la cromatografía de gases para establecer la cantidad de componentes individuales presentes en una muestra, empleando curvas de calibración de los patrones correspondientes.

En la cromatografía de gases, la muestra se inyecta en la fase móvil, la cual es un gas inerte (generalmente He). En esta fase los distintos componentes de la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra fijada en una columna. Actualmente las más empleadas son las columnas capilares. La columna se encuentra dentro de un horno con programación de temperatura. La velocidad de migración de cada componente (y en consecuencia su tiempo de retención en la columna) será función de su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria.

Cada soluto presente en la muestra tiene una diferente afinidad hacia la fase estacionaria, lo que permite su separación: los componentes fuertemente retenidos por esta fase se moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente. Un factor clave en este equilibrio es la presión de vapor de los compuestos (en general, a mayor presión de vapor, menor tiempo de retención en la columna). Como consecuencia de esta diferencia de movilidad, los diversos componentes de la muestra se separan en bandas que pueden analizarse tanto cualitativa como cuantitativamente mediante el empleo de los detectores seleccionados.

A.3 Espectroscopia de masas

La espectroscopia de masa (MS) es una de las técnicas analíticas más completas que existen. Esta técnica se utiliza no solo en investigación, sino en análisis de rutina de los procesos industriales, en control de calidad, etc. Sus principales cualidades son:

- Capacidad de identificación, ya que proporciona un espectro característico de cada molécula.
- Cuantitativa: Permite medir la concentración de las sustancias.
- Gran sensibilidad: habitualmente se detectan concentraciones del orden de ppm o ppb.
- Universal y específica.
- Proporciona información estructural sobre la molécula analizada.
- Suministra información isotópica.
- Es una técnica rápida: se puede realizar un espectro en décimas de segundo, por lo que puede monitorizarse para obtener información en tiempo real sobre la composición de una mezcla de gases.

Dentro del espectrómetro de masas, se procede a la ionización de la muestra mediante diferentes métodos. El sistema de ionización más frecuente es el de impacto electrónico que bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas. Una vez ionizadas las moléculas, se aceleran y se conducen hacia el sistema colector mediante campos eléctricos o magnéticos. La velocidad alcanzada por cada ión será dependiente de su masa.

La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, suponiendo que se trate de una sustancia pura, produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado. El espectro de masas puede almacenarse en la memoria del ordenador para compararse con los espectros de una librería y proceder a su identificación o puede estudiarse para averiguar la naturaleza de la molécula de la molécula que le dio origen, etc.

A.4 Acoplamiento cromatografía de gases espectrometría de masas

La cromatografía de gases es una técnica separativa que tiene la cualidad de conseguir la separación de mezclas muy complejas. Pero una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, el único dato de que disponemos para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos. Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo cuando analizamos muestras con un número elevado de componentes, como es frecuente en cromatografía de gases capilar.

Por otra parte, la espectrometría de masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente.

Por lo tanto la asociación de las dos técnicas, GC (Gas Chromatography) y MS (Mass Spectrometry) da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas.

La utilización de la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas requiere sistemas especiales de conexión. En principio se trata de dos técnicas que trabajan en fase gaseosa y necesitan una muy pequeña cantidad de muestra para su análisis, por lo que son muy compatibles. El único obstáculo serio a la hora de realizar su acoplamiento es que el efluente que emerge de la columna cromatográfica sale a presión atmosférica y debe introducirse en el interior del espectrómetro de masas que trabaja a alto vacío. Actualmente, el acoplamiento directo resulta fácil cuando se utiliza la cromatografía de gases capilar, que es el caso más habitual.

En resumen, una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elusión sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas.

En este proceso, el espectrómetro de masas, además de proporcionar los espectros actúa como detector cromatográfico al registrar la corriente iónica total generada en la fuente iónica, cuya representación gráfica constituye el cromatograma o "TIC" (total ion current). En efecto, la corriente iónica generada por todos los iones da lugar a un pico gaussiano de área proporcional a la concentración del compuesto detectado.

ANEXO B

Reacciones adicionales para corroborar los resultados

Datos obtenidos de corridas adicionales realizadas para corroborar los resultados obtenidos, utilizando las mismas cantidades y/o mayores de PU, estas reacciones se llevaron a cabo a las condiciones establecidas como las óptimas para cada técnica.

Tabla 20. Reacciones adicionales de metanólisis.

| | | |
|-----------------------|---------|---------|
| Temperatura (°C) | 200 | 200 |
| Presión (psi) | 510-520 | 490-510 |
| Tiempo (min) | 20 | 20 |
| Solvente/reactivo (g) | 100 | 25 |
| PU inicial (g) | 20.2 | 5.004 |
| PU final (g) | 0.907 | 0.234 |
| Masa catalizador (g) | 0.4 | 0.1 |
| Conversión | 0.955 | 0.953 |

Tabla 21. Reacciones adicionales de hidrólisis.

| | | |
|-----------------------|---------|---------|
| Temperatura (°C) | 240 | 240 |
| Presión (psi) | 520-550 | 500-550 |
| Tiempo (min) | 30 | 30 |
| Solvente/reactivo (g) | 80.1 | 60 |
| PU inicial (g) | 20.02 | 15 |
| PU final (g) | 9.652 | 7.452 |
| Masa catalizador (g) | 0 | 0 |
| Conversión | 0.518 | 0.503 |

Tabla 22. Reacciones adicionales de glicólisis.

| | | |
|-----------------------|---------|---------|
| Temperatura (°C) | 195 | 195 |
| Presión (psi) | 120-140 | 120-140 |
| Tiempo (min) | 30 | 30 |
| Solvente/reactivo (g) | 80.018 | 60 |
| PU inicial (g) | 20.03 | 15 |
| PU final (g) | 0.568 | 0.337 |
| Masa catalizador (g) | 0.4 | 0.3 |
| Conversión | 0.972 | 0.978 |

ANEXO C

Determinación del número de OH's

En base a la Norma ASTM-D-4274-99

PROCEDIMIENTO

1. Hacer una solución de hidróxido de sodio 0.5N.
2. Pesar en un matraz erlenmeyer 4 g de Biftalato de potasio (puesto a secar durante 2 hr en 130 °C), agregar 50 ml de agua destilada, hervida y fría, agitar hasta perfecta disolución, agregar de 5 a 6 gotas de Indicador de Fenolftaleina.
3. Disolver 115 g de anhídrido ftálico en 700 mL de piridina, calentando ligeramente y agitando vigorosamente hasta completa disolución. Enfriar y adicionar 18 g de imidazol y disolver completamente. El reactivo se deja reposar durante toda la noche antes de usarse.
4. Pesar en un matraz la cantidad de muestra requerida pesando con exactitud de 0.1 mg, de tal forma que la muestra no quede pegada a la pared del matraz.
5. Con una pipeta volumétrica adicionar 25 mL de reactivo piridina-imidazol-anhídrido ftálico-imidazol, agitar para solubilizar la muestra. Calentar ligeramente hasta completa disolución.
6. En otro matraz colocar un blanco, contiene todo excepto la muestra.
7. Colocar a cada matraz un condensador de aire, procurando que este no toque la muestra.
8. Colocar los matraces con sus condensadores en el baño de aceite a una temperatura de $92^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, este debe cubrir la mitad del matraz aproximadamente, mantenerlos por 15 min.
9. Después del periodo de calentamiento retirar los matraces del baño de Aceite y enfriar a temperatura ambiente.
10. Enjuagar los condensadores con 20 ml de Piridina. (Solo en Polioles con OH's altos).
11. Retire los condensadores de cada uno de los matraces.
12. Adicionar 10 ml de Agua destilada. Esperar dos minutos.
13. Adicione 0.5 ml de indicador de Fenolftaleina y titular con la solución de NaOH Hasta que un color rosa aparezca y se mantenga por lo menos 15 seg.

CÁLCULOS

$$\text{Tamaño de la muestra (g)} = \frac{561}{OH_{\text{estimado}}}$$

Cálculo de la Normalidad.

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{W_{\text{muestra}}}{0.2042 \times V_{\text{NaOH}}}$$

donde:

W = Peso del Biftalato de Potasio.

V = ml de Solución NaOH.

Cálculo del número de OH's

$$\text{Número de Hidroxilos} = \frac{(V_B - V_A) \times N_{\text{NaOH}} \times 56.1}{W_{\text{muestra}}}$$

donde:

V_B = ml de NaOH requeridos para el blanco.

V_A = ml de NaOH requeridos para la muestra.

N = Normalidad de la Solución de NaOH 0.5 N.

W = gr. de muestra usados

ANEXO D

Espectros de IR y cromatogramas

Aquí se presentan algunos espectros de infrarrojo y cromatogramas, de sustancias puras, tomados como referencia para el análisis de los productos obtenidos. Al final se presentan los IR de los compuestos obtenidos superpuestos con los de las sustancias puras.

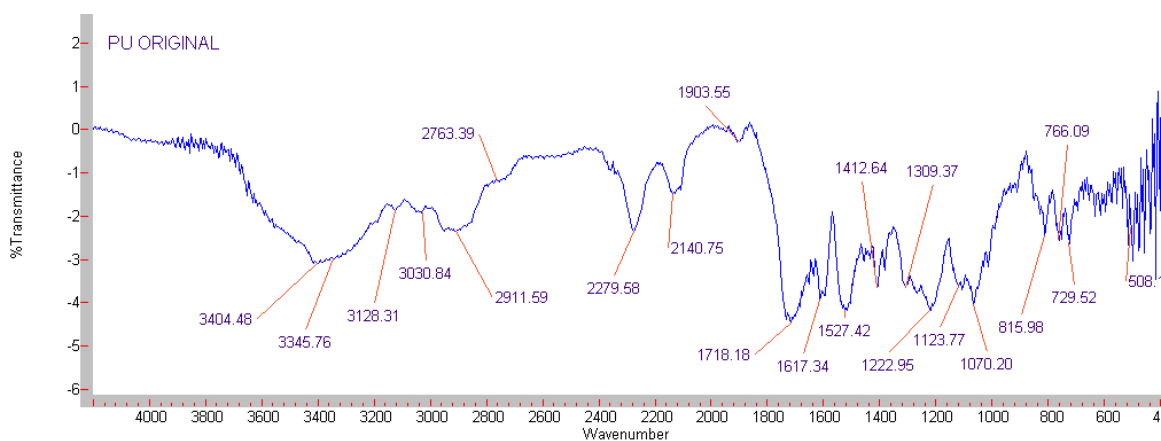


Figura 50. Espectro de IR de PU2.

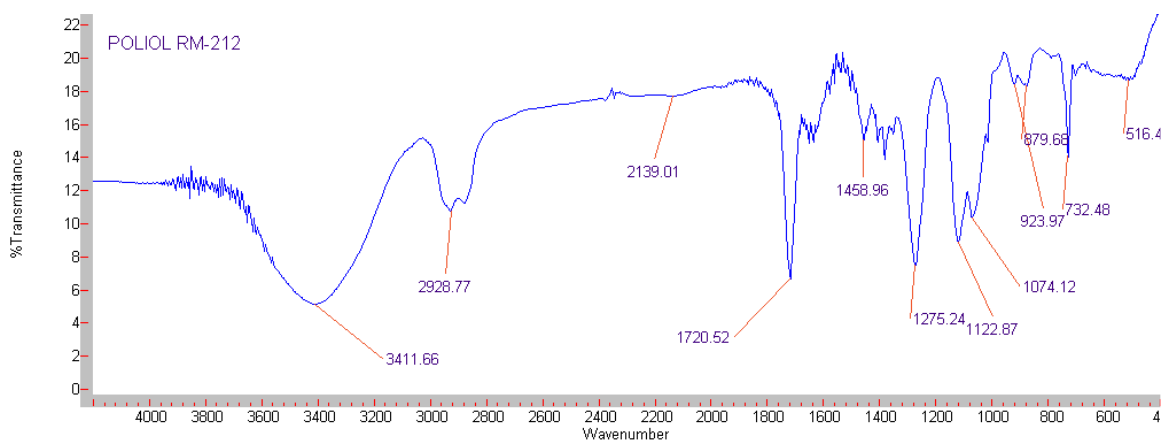


Figura 51. Espectro de IR del polioliol original (RM-212*).

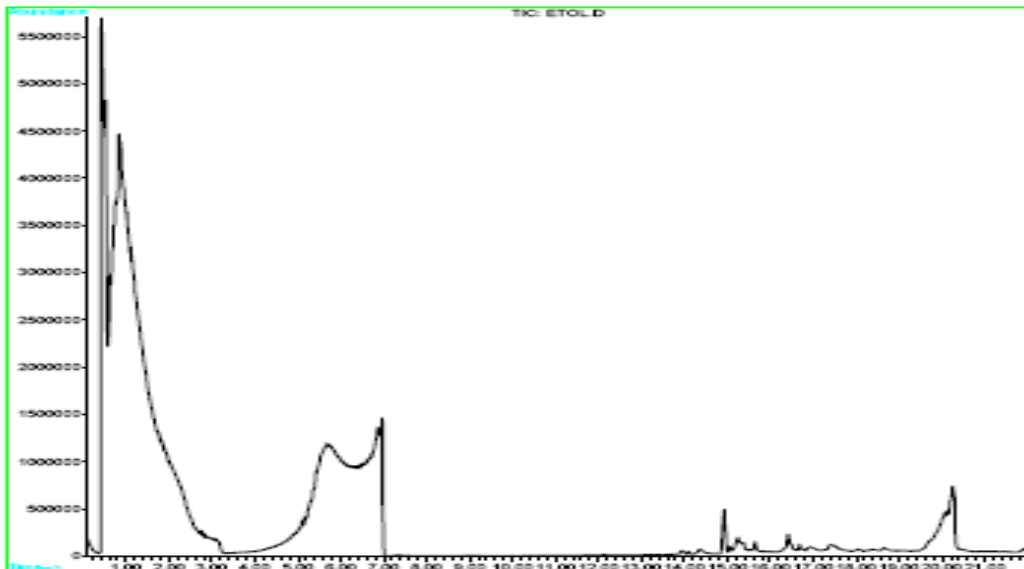


Figura 52. Cromatograma del etilenglicol.

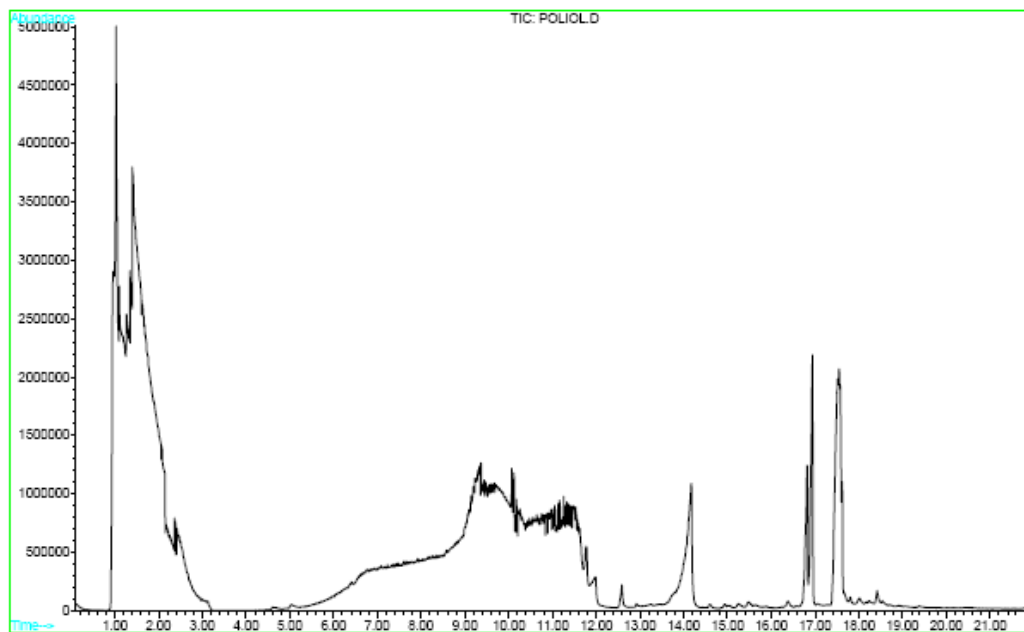


Figura 53. Cromatograma de RM-212*.

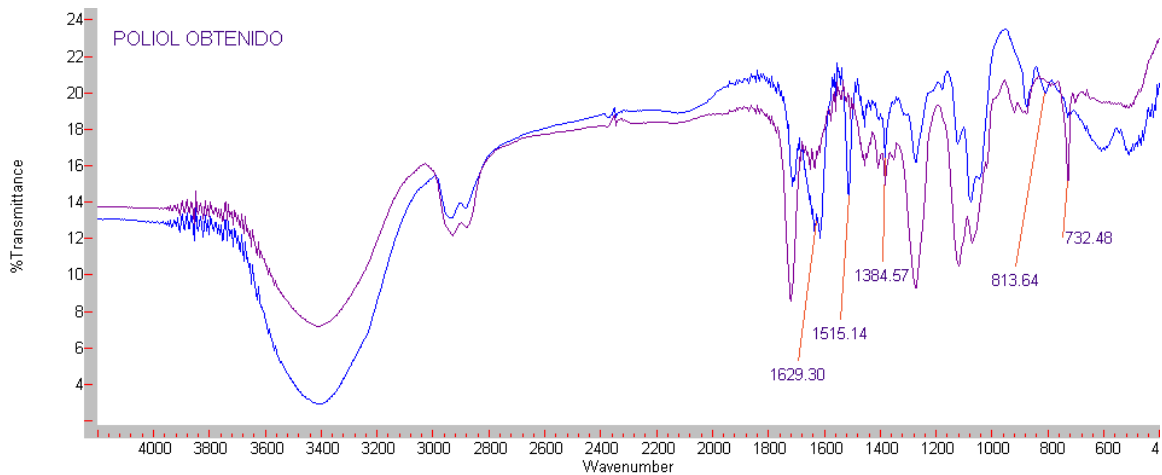


Figura 54. Espectro de IR del polioli original y el producto obtenido en la glicólisis.

Figura 54:

- Espectro de IR del polioli original RM-212*.
- Espectro de IR del polioli reciclado mediante glicólisis.

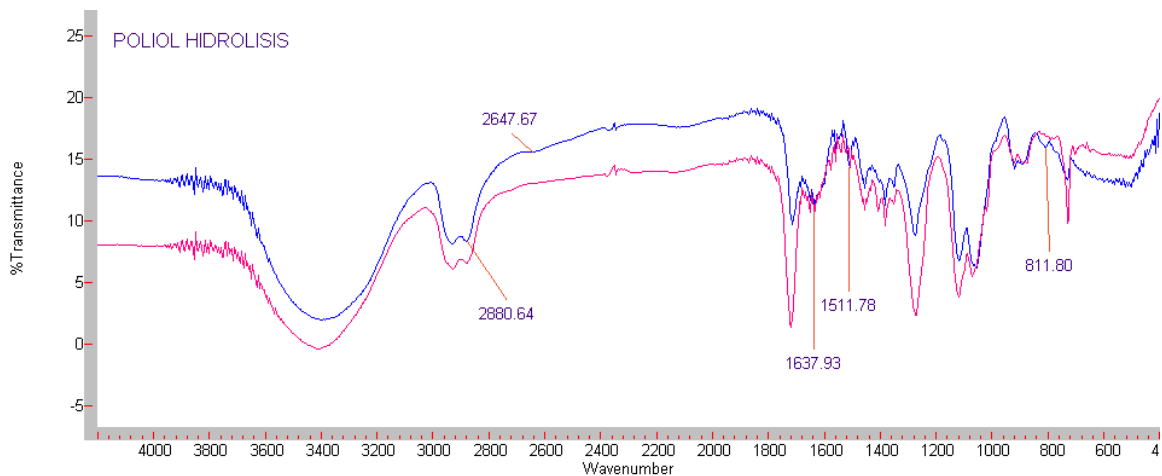


Figura 55. Espectro de IR de RM-212 y el polioli reciclado en la hidrólisis.

Figura 55:

- Espectro de IR del polioli original RM-212*.
- Espectro de IR del polioli obtenido mediante hidrólisis.

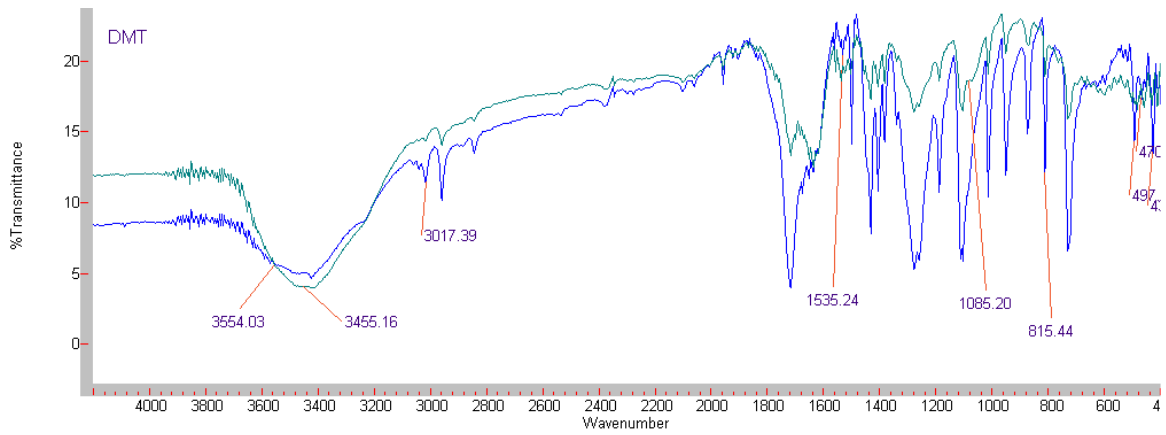


Figura 56. Espectros de IR del DMT y de los cristales formados en la metanolisis.

Figura 56:

- Espectro de IR del DMT puro.
- Espectro de IR de los cristales formados en la metanolisis.

ANEXO E

Espectros de masas de los compuestos obtenidos

En este anexo se presentan los espectros de masas de los posibles tipos de compuestos obtenidos en la reacción de depolimerización del PU. Estos se basan en los cromatogramas presentados en el capítulo 3.

Los compuestos y/o grupos funcionales que se forman en estas reacciones se pueden generalizar en alcoholes (principalmente polioles), aminas, ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos. Los espectros que se muestran a continuación son ejemplos de este tipo de compuestos. También se obtienen pequeñas fracciones de compuestos con grupos aromáticos.

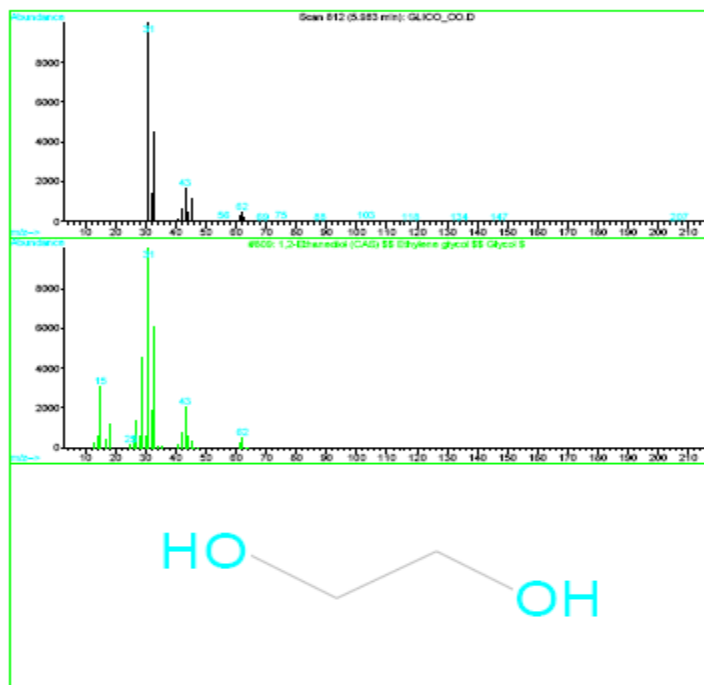


Figura 57. Espectro de masas etilenglicol, tiempo de retención de 4 a 7 min.

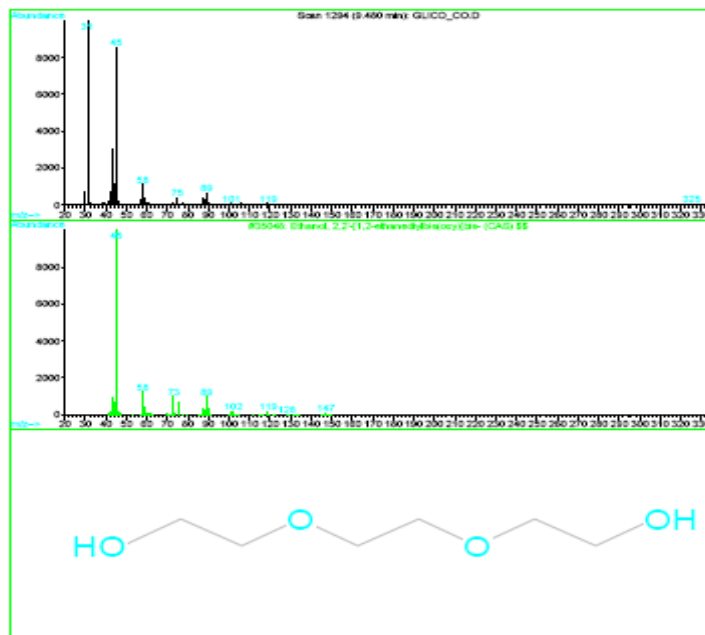


Figura 58. Espectro de masas del trietilenglicol, tiempo de retención 7.4 min.

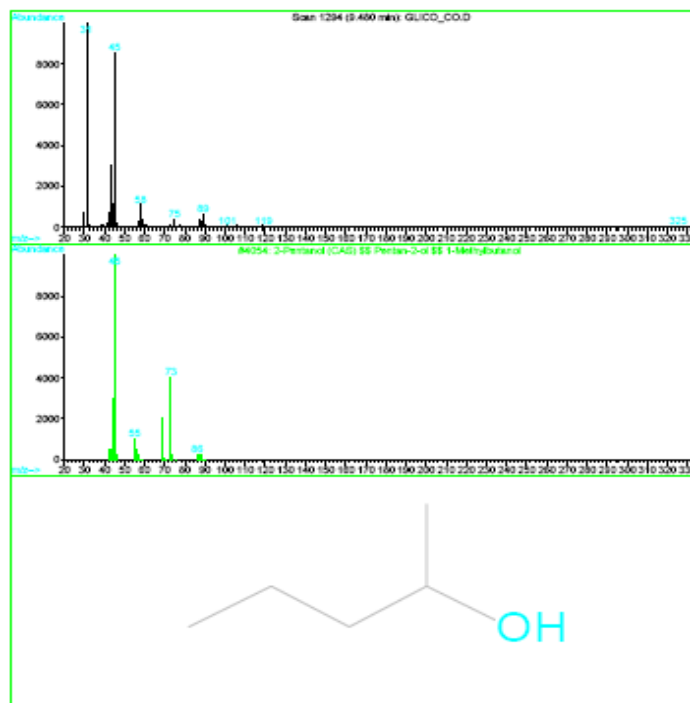


Figura 59. Espectro de masas del 2-pentanol, tiempo de retención 6.654 min.

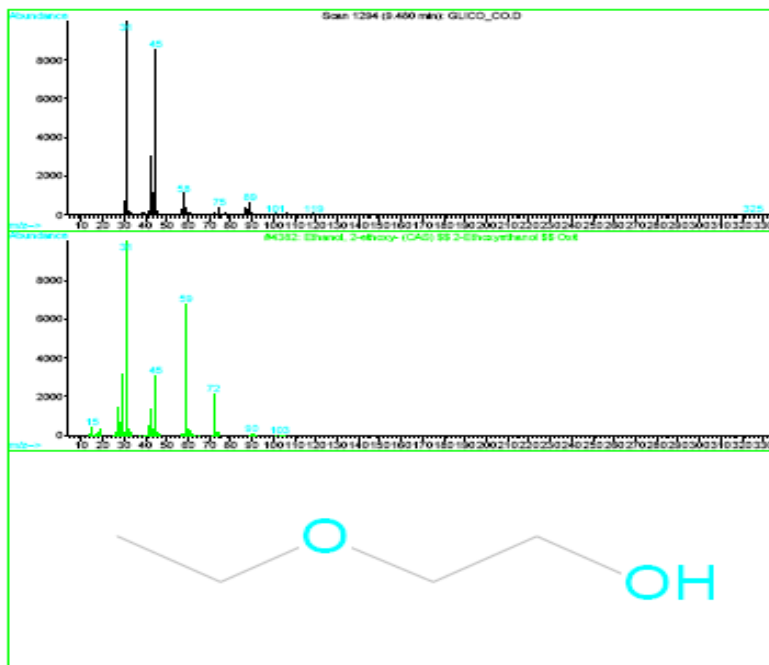


Figura 60. Espectro de masas del 2-etoxietanol, tiempo de retención 8.450 min.

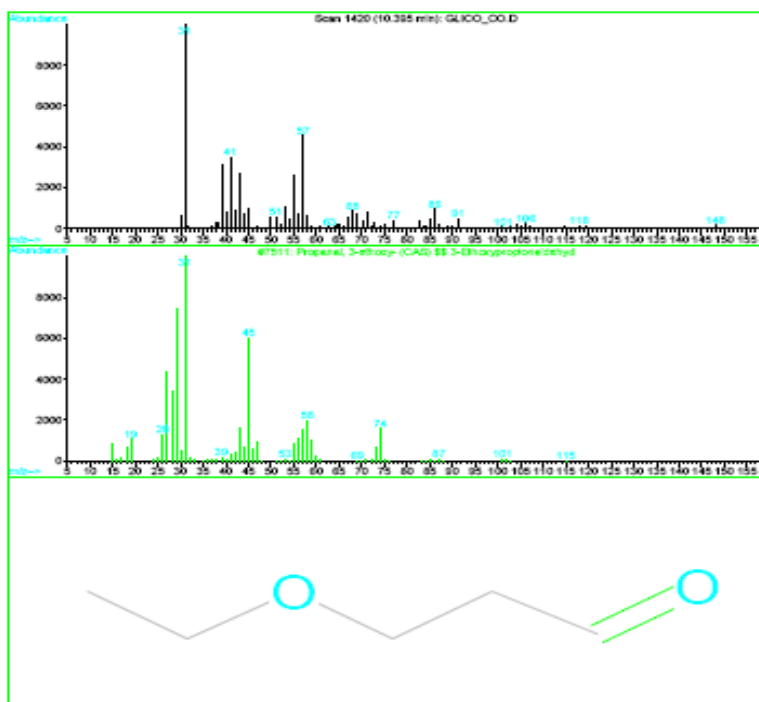


Figura 61. Espectro de Masas del 3-etoxi propanal, tiempo de retención 10.350 min.

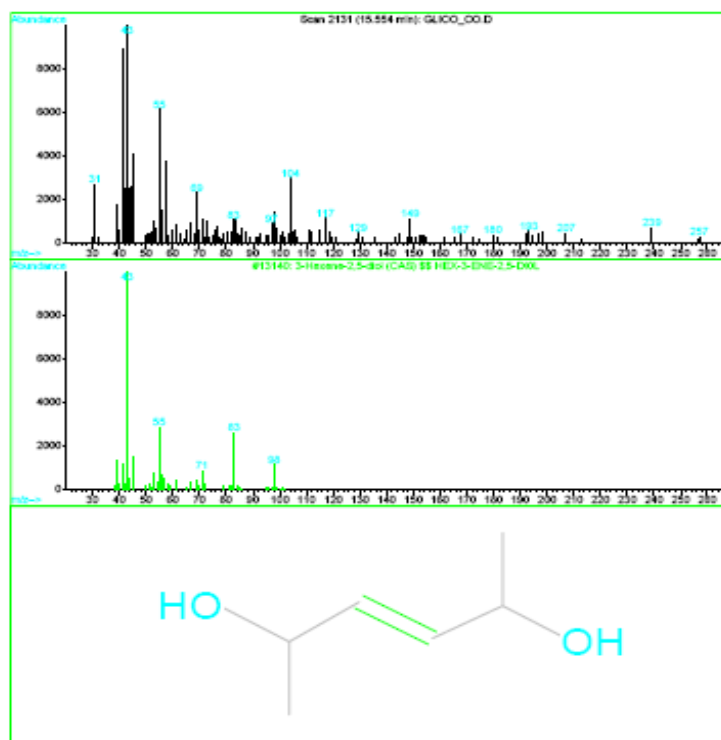


Figura 62. Espectro de masas del 3-hexen-2,5-diol, tiempo de retención 15.554 min.

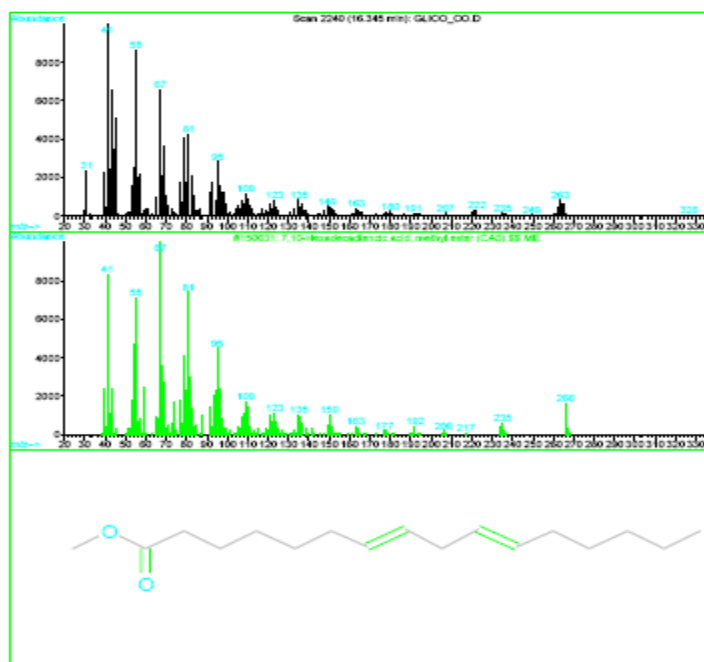


Figura 63. Espectro de masas del metil éster del ácido 9-12 octadecanoico, tiempo de retención 16.345 min.

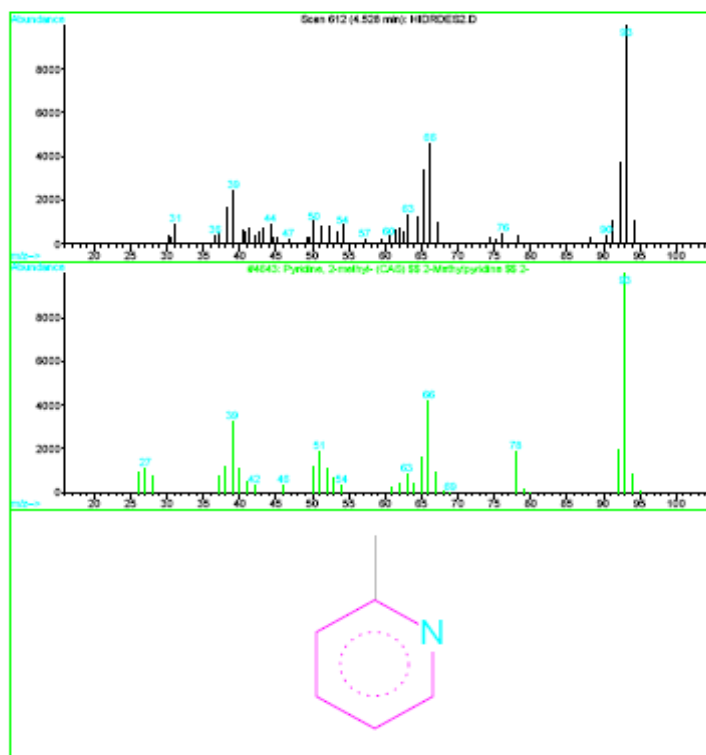


Figura 64. Espectro de masas de la 2-metil piridina, tiempo de retención 4.528 min.

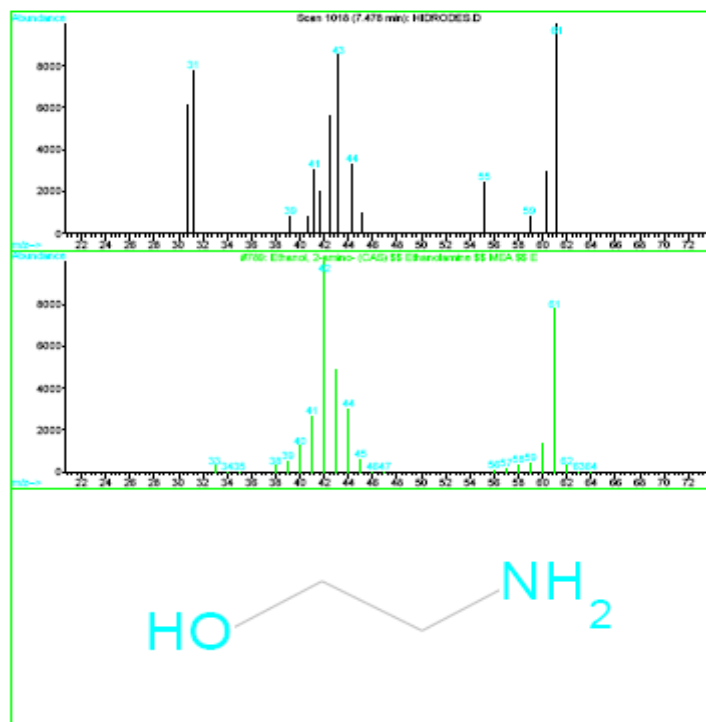


Figura 65. Espectro de masas 2-amino etanol, tiempo de retención 7.478 min.

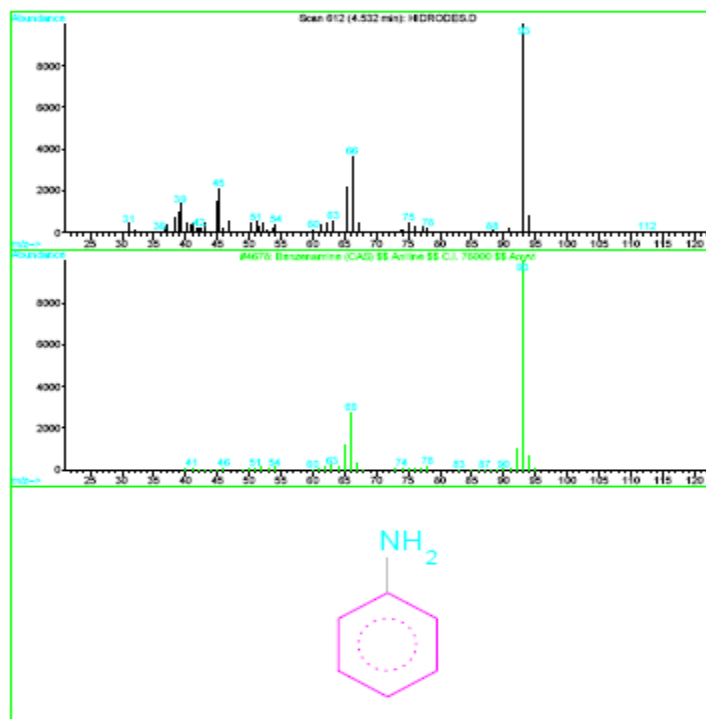


Figura 66. Espectro de masas de la Anilina, tiempo de retención 4.532 min.

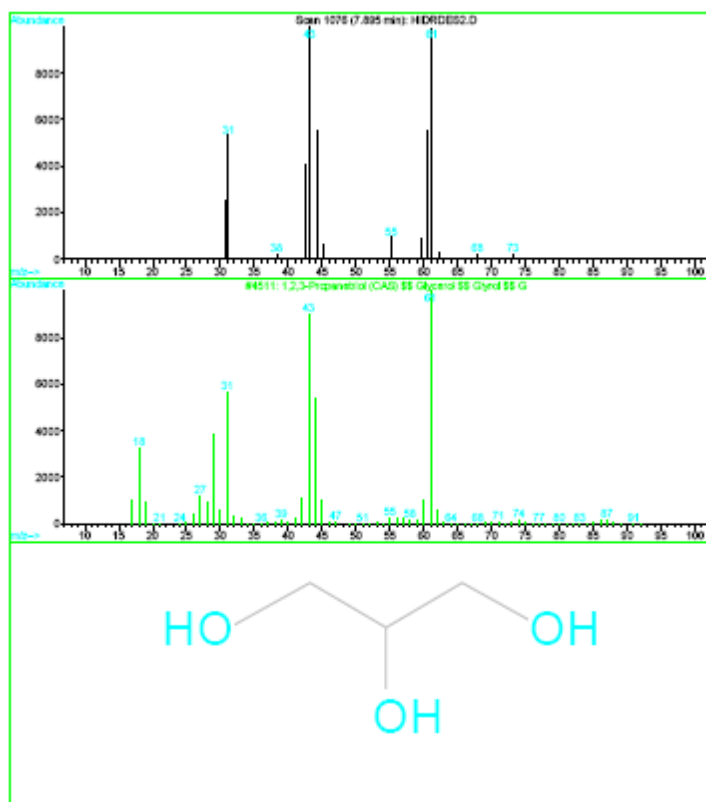


Figura 67. Espectro de masas de la glicerina, tiempo de retención 7.895 min.

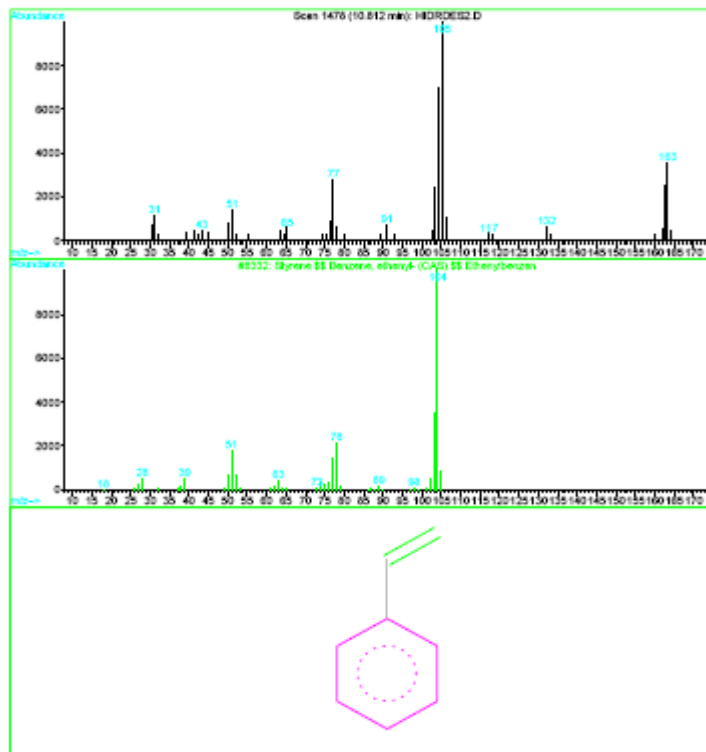


Figura 68. Espectro de masas del estireno, tiempo de retención 10.812 min.

CONCLUSIONES

Con este trabajo se logró establecer las condiciones de reacción más adecuadas para llevar a cabo las reacciones de glicólisis, metanólisis e hidrólisis de una espuma de poliuretano, con estas técnicas es posible reducir el tiempo de degradación y el volumen del PU.

De ellas la que es la más viable es la glicólisis, debido a que se trabaja a presión baja (depende de la concentración del solvente en el reactor), la cual se lleva a cabo a 195 °C con un tiempo de reacción de 30 min, usando una cantidad de etilenglicol equivalente al cuádruple de la masa de poliuretano.

Además, es posible recuperar parte del etilenglicol en exceso, y puede ser utilizado para degradar más poliuretano.

A pesar de que no se obtuvieron los reactivos de partida, se recuperó parte del solvente/reactivo empleado, y compuestos que son similares a los originales.

RECOMENDACIONES

- Probar otros catalizadores.
- Efectuar un estudio de factibilidad para estos procesos.
- Realizar pruebas para conocer que calidad de productos se pueden obtener con los compuestos reciclados de estas reacciones.
- Emplear estas técnicas con otros polímeros.