



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y BIODEGRADACIÓN DE UNA FAMILIA DE
POLIURETANOS LINEALES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

I N G E N I E R O Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

JOSÉ JUAN ZAMUDIO ROSILLO

ASESOR: Dr. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ.

ASESOR TÉCNICO: Dr. NÉSTOR N. LÓPEZ CASTILLO.



MÉXICO, D.F.

2008



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.

AGRADECIMIENTOS

A todos y cada uno de mis profesores de la UNAM

Al Dr. Javier Cruz Gómez. Por brindarme esta maravillosa oportunidad, por sus estímulos y apoyo.

*Pero sobre todo por su humildad, liderazgo y tenacidad para emprender con visión los cambios
requeridos*

para la construcción de un país. Gracias.

A mis padres.

*Debo a mis padres más que a nadie. Han sido pilares en los cuales he podido apoyarme en todo
momento.*

*Ellos me guiaron, me inspiraron, me alentaron y me respaldaron. Siempre, y más que ninguna otra
persona, creyeron en mí: es a ellos a quienes debo este trabajo.*

A mi tío Pancho por todos esos sabios consejos.

- *Mire, maestro De Tena, yo sólo tengo unas cuantas certezas. Sé que es mejor amar que odiar, la justicia que la injusticia, la verdad que la mentira, aunque la literatura es una gran mentira pero bien contada, el universo es igual en todas partes, en Berkeley voy a tener las mismas incertidumbres.*
- *Pero no los mismos instrumentos...*
- *Mi cerebro es mi instrumento.*
- *Allá va a tener información a la que no tiene acceso en México, va a medirse con los mejores.*
- *Maestro, ya Platón lo dijo todo...*
- *¿En ciencia?*

LA PIEL DEL CIELO.

E. P.



ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL	I
ÍNDICE DE TABLAS	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	IX
ÍNDICE DE ESQUEMAS	XI
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1 Introducción	1
1.1 Objetivo general	2
1.2 Objetivos particulares	2
1.3 Hipótesis	3
CAPÍTULO 2. GENERALIDADES	4
2.1 Antecedentes de las macromoléculas o polímeros	4
2.2 Clasificación de los polímeros	7
2.2.1 Según la variedad de monómeros en el polímero	7
2.2.2 Según el grupo químico del monómero	9
2.2.3 Según la estructura del polímero	10
2.2.4 Según su comportamiento térmico	11
2.2.5 Según su comportamiento mecánico	11



2.2.6 Según el tipo de manufactura	12
2.2.7 Según su aplicación	13
2.3 Técnicas de polimerización	13
2.3.1 Polimerización en masa	14
2.3.2 Polimerización en disolución	16
2.3.3 Polimerización en suspensión	17
2.3.4 Polimerización en emulsión	18
2.3.5 Polimerización interfacial	20
2.3.6 Polimerización en fase gaseosa	20
2.4 Policondensación	21
2.5 Polioles poliéster	26
2.5.1 Composición química	27
2.5.2 Propiedades físicas y químicas de los polioles poliéster	29
2.5.3 Manufactura de polioles poliéster	31
2.5.4 Aplicaciones comerciales	33
2.6 Isocianatos	34
2.6.1 Diisocianatos alifáticos	36
2.7 Poliuretanos	37
2.7.1 Métodos de obtención de los poliuretanos	40
2.7.2 Catalizadores	40
2.8 Estadísticas de los poliuretanos	41
2.8.1 Generación y composición de los residuos sólidos municipales	48



2.9	Caracterización de los polímeros	52
2.9.1	Temperatura de fusión	52
2.9.2	Número de hidroxilo	53
2.9.3	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	54
2.9.4	Cromatografía de permeación en gel (GPC)	55
2.9.5	Viscosimetría	56
2.9.6	Análisis termogravimétrico (TGA)	58
2.9.7	Microscopio electrónico de barrido (SEM)	59
2.10	Biodegradación	62
2.10.1	Biodegradación de poliuretanos	63
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL		65
3.1	Síntesis del poli(adipato de etileno)	65
3.2	Metodología para la reacción de policondensación	66
3.3	Caracterización del poli(adipato de etileno)	68
3.4	Punto de fusión del poli(adipato de etileno)	68
3.5	Espectroscopia de infrarrojo del poli(adipato de etileno)	69
3.6	Determinación del número de OH's del poli(adipato de etileno)	69
3.6.1	Procedimiento	69
3.7	Determinación del peso molecular promedio del poli(adipato de etileno)	71
3.8	Síntesis del poliuretano	71
3.9	Obtención del espectro de infrarrojo (IR) del poliuretano	73
3.10	Biodegradación del poliuretano alifático	73
3.11	Microscopía electrónica de barrido	74
3.12	Análisis termogravimétrico	74



CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	76
4.1 Temperatura de fusión de poli(adipato de etileno)	76
4.2 Análisis y resultados de la determinación del número de OH's	78
4.3 Resultados de la espectroscopia de infrarrojo del poli(adipato de etileno)	79
4.4 Determinación del peso molecular mediante la cromatografía de permeación en gel del poli(adipato de etileno)	81
4.5 Análisis de los espectros de IR del poliuretano alifático biodegradado	83
4.6 Microscopía electrónica de barrido del poliuretano alifático biodegradado	86
4.7 Análisis termogravimétrico del poliuretano alifático biodegradado	88
4.8 Análisis de resultados de la síntesis del poliuretano y su biodegradación	89
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	91
5.1 Conclusiones	91
5.2 Recomendaciones	92
BIBLIOGRAFÍA	93
APÉNDICE A CÁLCULO DE LA FORMULACIÓN DEL POLIURETANO	96
APÉNDICE B MEDIO LURIA BERTANI	99
APÉNDICE C CURVA DE CRECIMIENTO	100
APÉNDICE D PREPARACIÓN DEL MEDIO BASAL	101



ÍNDICE DE TABLAS

2.1	Comparación de las técnicas de polimerización	14
2.2	Características de los PEPS de mayor uso comercial	33
2.3	Propiedades físicas y químicas de algunos isocianatos	35
2.4	Indicadores promedio de los subproductos presentes en los residuos sólidos municipales generados a nivel nacional	50
2.5	Indicadores promedio de la caracterización de residuos sólidos municipales a nivel internacional	52
4.1	Temperatura de fusión del poli(adipato de etileno) PAE	77
4.2	Número de OH's de las reacciones del poli(adipato de etileno)	78



ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	Grado de polimerización del polietileno vs temperatura de fusión	6
2.2	Macromolécula lineal	10
2.3	Macromolécula con ramificaciones	10
2.4	Macromolécula entrecruzada	11
2.5	Reactor de polimerización directa	16
2.6	Reactor de polimerización en disolución	17
2.7	Polimerización en suspensión	18
2.8	Representación esquemática de un sistema de polimerización en emulsión	19
2.9	Reactor de polimerización en emulsión	20
2.10	Viscosidad de algunos PEPS adipatos lineales en función del número de hidroxilos a 60°C EGA poli(adipato de etileno) DEG poli(adipato de dietilenglicol) HD/NPGA= poli (glicoladipato neopentil/hexanodiol)	30
2.11	Tipos de poliuretanos existentes en el mercado	38
2.12	Usos de poliuretano en México	42
2.13	Producción de poliuretano de 2002 a 2005 en México	43
2.14	Capacidad aparente vs producción de poliuretano	43
2.15	Capacidad instalada vs producción de poliuretano en México	44
2.16	Volumen de producción de poliuretano en México	44
2.17	Valor de la producción de poliuretano en México	45
2.18	Volumen de las exportaciones de poliuretano en México	45
2.19	Volumen de importación en México	46
2.20	Exportaciones e importaciones de poliuretano	47
2.21	Mercado mundial de poliuretano	47



2.22	Mercado mundial de poliuretano por territorio	48
2.23	Generación diaria per cápita de acuerdo a la actividad económica en los próximos 15 años	49
2.24	Caracterización de residuos sólidos municipales	51
2.25	Microscopio electrónico de barrido	60
3.1	Metodología para la obtención del poli(adipato de etileno)	68
4.1	Temperatura de fusión del poli(adipato de etileno)	77
4.2	Baño de aceite para la determinación de número de OH's	78
4.3	Poliol y blanco titulados	78
4.4	Espectro de IR del poli(adipato de etileno) sintetizado en el laboratorio	79
4.5	Espectro de IR del poli(adipato de etileno) (RYMSA)	79
4.6	Espectro de IR del poli(adipato de etileno) referencia bibliografía	80
4.7 y 4.8	Espectrofotómetro de Infrarrojo marca VARIAN 800FT-IR	81
4.9	Cromatograma del poli(adipato de etileno) sintetizado en el laboratorio	82
4.10	Cromatograma del poli(adipato de etileno) comercial (RYMSA)	82
4.11	Equipo de cromatografía de permeación en gel	83
4.12	Espectro de IR del poliuretano control	84
4.13	Espectro de IR del poliuretano biodegradado por la cepa 1	85
4.14	Espectro de IR del poliuretano biodegradado por la cepa 8	85
4.15	Poliuretano biodegradado con cepa 1 PU1 01	86
4.16	Poliuretano control PUC 01	86
4.17	Poliuretano biodegradado con cepa 8 PU8 01	86
4.18	Poliuretano biodegradado con cepa 1 PU1 03	86
4.19	Poliuretano control PUC 03	86
4.20	Poliuretano biodegradado con cepa 8 PU8 03	86
4.21	Poliuretano biodegradado con cepa 1 PU1 05	86
4.22	Poliuretano control PUC 05	86



4.23 Poliuretano biodegradado con cepa 8 PU8 05	86
4.24 PU Control, PU Cepa 1	87
4.25 PU Control, PU Cepa 8	87
4.26 Termograma PU Control	88
4.27 Termograma PU Cepa 1	88
4.28 Termograma PU Cepa 8	88
4.29 Poli (adipato de etileno)	89
4.30 Poliuretano sintetizado	90
4.31 Poliuretano cortado y usado como control. PU Control	90
4.32 Poliuretano cortado y biodegradado con cepa 1 PU Cepa 1	90
4.33 Poliuretano cortado y biodegradado con cepa 8 PU Cepa 8	90



ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ADD	Ácido adípico
<i>b</i>	Glicol libre presente
BD	Butano
DEG	Dietilenglicol
DPG	Dipropilenglicol
EG	Etilenglicol
GLY	Glicerina
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HD	Hexanodiol
HDI	Diisocianato de hexametileno
IPDI	Diisocianato de isoforona
IR	Espectroscopia de infrarrojo
L	Lineal
LB	Luria Bertani
MB	Medio Basal
mL	Mililitros
Mn	Peso molecular número promedio
Mn(Daltons)	Peso molecular
Mw	Peso molecular peso promedio
Mw/Mn	Polidispersidad
NBR	Butadieno acrilonitrilo
NDI	Diisocianato de Naftaleno
NPG	Neopentilglicol
PAE	Poli(adipato de etileno)
PD	Pentano
PE	Pentaeritritol
PG	Propilenglicol



PEP	Polióles poliéter
PESP	Polióles poliéster
PU	Poliuretano
PUI	Poliuretano biodegradado con cepa 1
PU8	Poliuretano biodegradado con cepa 8
PUC	Poliuretano control
R	Ramificado
RIM	Moldeo de inyección con reacción
rpm	Revoluciones por minuto
SAN	Estireno acrilonitrilo
SBR	Estireno/caucho de butadieno
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TMP	Trimetilolpropano
TGA	Análisis termogravimétrico



ÍNDICE DE ESQUEMAS

2.1	Reacción de policondensación de un diácido con un dialcohol	21
2.2	Moléculas bifuncionales originan macromoléculas lineales	24
2.3	Red macromolecular tridimensional a partir de moléculas trifuncionales	25
2.4	Estructura de polioles poliéster alifáticos	26
2.5	Reacción de esterificación	27
2.6	Reacción de fosgenación para la síntesis de diisocianato.	37
2.7	Reacción de obtención de uretano	39
2.8	Mecanismo de reacción de poliuretano alifático	39
3.1	Reacción de policondensación del poli(adipato de etileno)	66
3.2	Reacción de síntesis del poliuretano	72



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, en todo el mundo incluyendo México, 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 que reciben escaso o nulo manejo y tratamiento adecuado. Esta situación se agrava porque la basura, que está conformada por residuos de composición muy variada, generalmente se junta y mezcla durante las labores de recolección, lo que dificulta su manejo final.

Si bien por sus características inertes, la mayoría de los plásticos sintéticos no representan un riesgo para el ambiente, sí son un problema mayor porque no pueden ser degradados por el entorno. Al contrario de lo que ocurre con la madera, el papel, las fibras naturales o incluso el metal y el vidrio, los plásticos no se oxidan ni se descomponen fácilmente con el tiempo. Se han desarrollado algunos plásticos biodegradables, pero ninguno ha demostrado tener la rapidez de descomposición en el medio ambiente o la mayoría de los vertederos de basura. Su eliminación, es por lo tanto, un problema ambiental de dimensiones considerables.

Al considerar la problemática que los seres humanos nos hemos generado, con la acumulación de plásticos nocivos para el medio ambiente, se explora en el presente trabajo una alternativa parcial de solución, la biodegradación de un polímero, en este caso el poliuretano.



Los poliuretanos tienen tantas y diversas formulaciones como aplicaciones. Esta característica genera una gran complejidad en el tratamiento de sus desechos, ya que no se puede establecer un método general de manejo o reutilización.

Los poliuretanos son el producto de la reacción de poliadición que tiene lugar cuando se mezcla un polioliol y un diisocianato. Ésta reacción exotérmica conduce a la formación de macromoléculas de estructura uretano. Su gran versatilidad de uso y sus excelentes características de resistencia mecánica, física y química los han llevado a ser uno de los principales materiales presentes en muchos productos de consumo humano, directa o indirectamente. Logrando mantenerse en un amplio sector industrial como son la industria de la construcción, industria automotriz, en aislamientos térmicos industriales, en electrodomésticos, en la industria textil y de calzado, etc.

1.1 Objetivo general

Biodegradar un poliuretano que fue sintetizado a nivel laboratorio a partir de diisocianato de hexametileno (HDI), y un polioliol poliéster alifático el poli(adipato de etileno) (PAE).

1.2 Objetivos particulares

Los objetivos que se han planteado para este trabajo son los siguientes:

- ◆ Sintetizar el poli(adipato de etileno) y caracterizarlo.
- ◆ Sintetizar el poliuretano a partir de la reacción del poli(adipato de etileno) con diisocianato de hexametileno.



- ◆ Biodegradar el poliuretano con la bacteria *Alicyclophilus sp.*
- ◆ Analizar el poliuretano después de la biodegradación y sus subproductos.

1.3 Hipótesis

La biodegradación de un poliuretano alifático a nivel laboratorio se lleva a cabo por la bacteria *Alicyclophilus sp.*; si es así se notaran cambios de él en su estructura y se podrán cuantificar por pruebas físicas.



CAPÍTULO 2

GENERALIDADES

2.1 ANTECEDENTES DE LAS MACROMOLÉCULAS O POLÍMEROS

La noción de molécula es una consecuencia de la concepción discontinua de la materia y corresponde a la idea de que una especie química definida no puede fragmentarse más allá de cierto límite sin perder sus características propias. Este concepto se ha comprobado por diversos métodos analíticos, ya sea por vía húmeda o a través de técnicas instrumentales como, por ejemplo, difracción de rayos X para definir estructuras cristalinas.

Hasta mediados del siglo pasado, existía un buen número de moléculas conocidas de dimensiones finitas y de un número de átomos limitado, en la mayoría de los casos, como el H_2O , NH_3 , CH_4 , H_2SO_4 . También se encontraban en los estudios de química orgánica compuestos más elaborados como la sacarosa $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, el caroteno $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ o la triestearina $\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$. Sin embargo, el número de átomos de estas sustancias no pasa de una o dos centenas. Por otra parte, se había visto que algunas sustancias de origen natural como la celulosa, el almidón y el hule que a pesar de corresponder a composiciones moleculares muy simples, tenían propiedades fisicoquímicas muy diferentes de aquellas que tenían formulas similares o idénticas, como por ejemplo el hule y la celulosa cuyas formulas obtenidas por análisis elemental son respectivamente C_5H_8 y $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Para explicar estas anomalías, se les atribuiría



una estructura micelar, es decir, las pequeñas moléculas de C_5H_8 o $C_6H_{10}O_5$, se encontraban, según esta teoría, agrupadas en partículas mucho más voluminosas e indisolubles por medio de fuerzas de asociación intensas, pero indeterminadas, lo que era difícil de explicar ya que estas deberían de ser de la misma magnitud que las uniones ordinarias entre átomos para que aún en solución mantuvieran sus propiedades de cohesión.

Se sabe que, por ejemplo, las moléculas de jabón al variar la dilución se cambian las características de éstas, fenómeno que no sucede en el caso de la celulosa. Ya en 1900, Weber suponía que el hule natural era una verdadera macromolécula. Sin embargo, no contó con el apoyo de los investigadores de la época; fue solamente hasta 1922 con los trabajos de Herman Staudinger que se empezó a debatir seriamente sobre la estructura de estos compuestos.

Se requirieron alrededor de 10 años más para lograr convencer totalmente sobre la nueva teoría, y a partir de 1933 aproximadamente, se empezó a desarrollar la teoría macromolecular. Aunque en 1890 se fabricó por primera vez el rayón en Francia, y en 1919 se inició la producción de baquelita a partir de resinas fenólicas; fue a partir de los años treinta cuando se produjo un desarrollo explosivo de la industria de los polímeros, precedida de una intensa investigación. Así en 1931, se produce el hule sintético (neopreno).^[1]

En 1933 se sintetizó el polietileno (ICI) en Inglaterra; en 1935 Otto Bayer y colaboradores descubrieron que los diisocianatos bajo una reacción rápida con macroglicoles producía poliuretanos en una reacción de poliadición;^[2] en 1935 Carothers descubre el nylon; en 1936 Rohm y Haas comercializan el poli(metacrilato de metilo); en 1937 sale al mercado el poliestireno; etc.

Posteriormente se desarrollan los catalizadores de Ziegler-Natta, se estudia la estructura del ácido desoxirribonucleico y en fin, sería difícil enumerar todos los adelantos logrados a la fecha en el estudio de los polímeros; solo se mencionará que su campo de acción es muy amplio ya que abarca los polímeros naturales (los cuales existen en todo organismo), como son: la celulosa, el hule, el algodón de origen vegetal y proteínas, seda, lana, ácidos nucleicos provenientes de los seres vivos, etc. Así pues, una vez que se establecieron las bases de la química macromolecular con Staudinger al comprobarse que estos productos se podían obtener por síntesis y que había la posibilidad de fabricarlos a diferentes grados de polimerización y, por tanto, pesos moleculares variables, se trató de fijar un criterio para definir el umbral inferior a partir del cual un polímero se puede considerar como tal. Se observó que la temperatura de fusión de las olefinas aumentaba a medida que la longitud de la cadena del hidrocarburo lo hacía de tal forma que graficando los valores obtenidos de una muestra de polietileno se obtenía la curva que se observa en la figura 2.1.

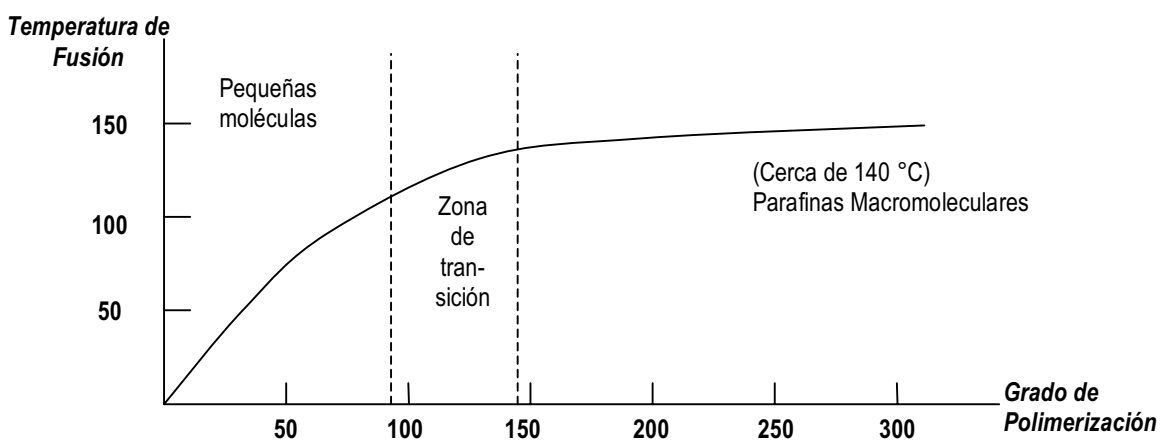


Figura 2.1 Grado de polimerización del polietileno vs temperatura de fusión ^[1]



La zona de equilibrio entre la fase sólida y la fase líquida se explica por el hecho de que no se trata de un compuesto isomolecular. Esta curva muestra que no hay diferencia de constitución entre los compuestos de grados de polimerización bajos y los de grados de polimerización altos; el mismo enlace covalente reúne los átomos, la única diferencia proviene de la cantidad de monómeros unidos. Por este medio es posible fijar un límite inferior para las macromoléculas. Cuando las propiedades físicas cambian poco frente al grado de polimerización, se puede considerar una verdadera macromolécula. Los polímeros están formados por grandes moléculas, las que a su vez, se componen de pequeñas unidades que se repiten aproximadamente entre 200 y 10,000 veces. A la unidad estructural que se repite a lo largo de la cadena, se le conoce como *mero*.^[3]

2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

La investigación y el desarrollo de nuevos tipos de polímeros impone la necesidad de contar con un sistema que permita clasificarlos acorde a sus características y el estudio de sus propiedades. Este sistema se sustenta en las estructuras químicas, el comportamiento frente al calor, sus propiedades mecánicas, tipos de aplicaciones, escala de producción, u otras características.^[4]

2.2.1. Según la variedad de monómeros en el polímero.

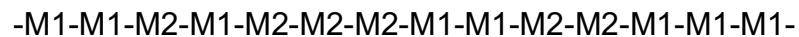
- A. Homopolímero: polímero constituido por la repetición de un único monómero (cadena homogénea). Ejemplos: polietileno, poli(acrilonitrilo), poli(acetato de vinilo). Si M1 representa a un tipo de monómero entonces la estructura del polímero es.



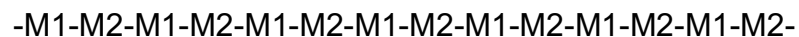


B. Copolímero: polímero constituido por dos o más monómeros (cadena heterogénea). Algunos ejemplos son los denominados con las siglas: SAN, NBR, SBR. Si M1 y M2 representan los monómeros, entonces existen tres formas de disponerlos en la cadena:

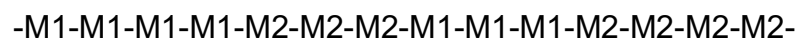
a) Copolímeros al azar (aleatorios): polímero con los monómeros unidos en una secuencia desordenada a lo largo de la cadena.



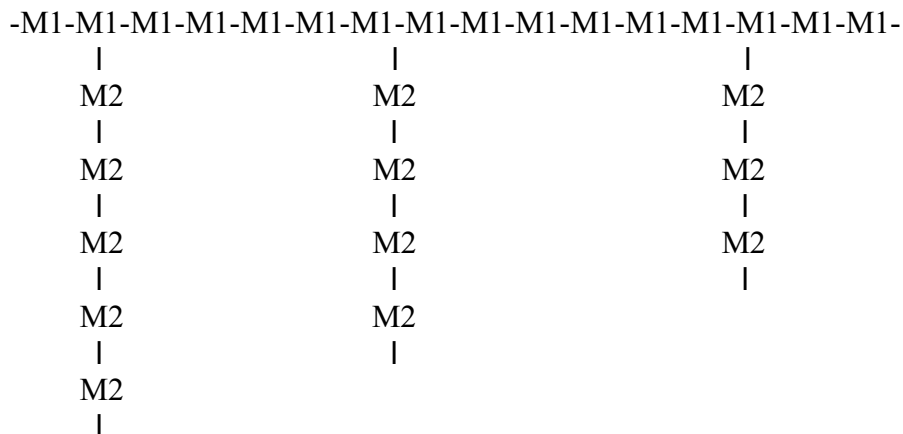
b) Copolímeros alternados: polímero con los monómeros unidos en forma alternada.



c) Copolímeros en bloque: polímero con los monómeros unidos en una secuencia y formando tramos mas o menos largos de M1 cada uno seguido por un tramo de M2.



d) Copolímero de injerto: la cadena principal del polímero tiene apenas unidades de un mismo monómero, mientras que el otro monómero sólo forma parte de ramificaciones laterales (el injerto).



En particular, los copolímeros formados por tres monómeros reiterativos diferentes son conocidos como terpolímeros. Un ejemplo típico es el ABS, es decir, el terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno. La reacción química de síntesis de los copolímeros es la copolimerización, y los monómeros unidos son comonómeros. Estas combinaciones de monómeros tienen el objetivo de modificar las propiedades de los polímeros originales.

2.2.2 Según el grupo químico del monómero

Esta clasificación toma en cuenta el grupo funcional de los monómeros. Los ejemplos más conocidos son:

- Poliolefinas: polipropileno, polibutadieno, poliestireno, etc.
- Poliésteres: poli(tereftalato de etileno), policarbonato, etc.
- Polietéres: poli(óxido de etileno), poli(óxido de fenileno), etc.
- Poliamidas: nylon, poliimida, etc.
- Polímeros celulósicos: nitrato de celulosa, acetato de celulosa, etc.

- Polímeros acrílicos: poli(metacrilato de metilo), poli(acrilonitrilo), etc.
- Polímeros vinílicos: poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), etc.
- Poliuretanos: denominación genérica de los derivados de isocianatos, etc.
- Resinas formaldehído: resina fenol-formaldehído, resina urea-formaldehído, etc.

2.2.3 Según la estructura del polímero

Las cadenas macromoleculares pueden ser:

A. Lineales: no tienen ramificaciones. Ver figura 2.2.



Figura 2.2 Macromolécula lineal.

B. Ramificadas: todas las moléculas tienen ramificaciones (pequeñas cadenas laterales). Ver figura 2.3.



Figura 2.3 Macromolécula con ramificaciones.

C. Entrecruzadas: los polímeros poseen estructura tridimensional, donde las cadenas están unidas a otras por enlaces laterales. Ver figura 2.4.

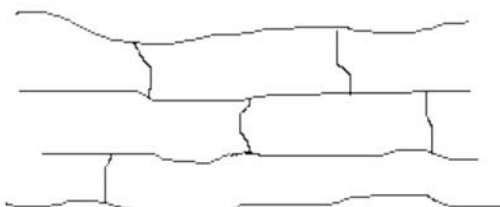


Figura 2.4 Macromolécula entrecruzada.

2.2.4 Según su comportamiento térmico.

El efecto de la temperatura sobre los polímeros permite realizar la clasificación siguiente:

- A. Termoplásticos: son polímeros, que se funden al calentarlos y se solidifican al enfriarse. Ejemplos de éstos son: el polietileno, el poli(tereftalato de etileno), el poliacrilonitrilo y el nylon.
- B. Termofijos: son polímeros que en el primer calentamiento forman enlaces entrecruzados que impiden su fusión y disolución en solventes. Ejemplos de estos materiales son: las resinas fenol-formaldehído, las resinas melanina-formaldehído y las resinas urea-formaldehído.

2.2.5 Según su comportamiento mecánico.

- A. Plásticos: (del griego: plástikos adecuado para el moldeo) son polímeros que durante alguna etapa de fabricación son llevados al estado líquido para moldearse por calor o presión en un molde. Una vez que las piezas hayan



solidificado, el material es químicamente muy estable bajo condiciones ambientales normales, en general los plásticos son todos los polímeros sintéticos. Ejemplos de estos materiales son: el polietileno, el polipropileno y el poliestireno.

- B. Elastómeros (o cauchos): son materiales poliméricos de origen natural o sintético. Los cauchos se caracterizan por su capacidad de recuperar la forma original rápidamente después de sufrir una deformación bajo la acción de una fuerza. Además, conservan esta propiedad aún con deformaciones grandes (mayores al 100%) aplicadas por tiempo prolongado. Ejemplos de estos materiales son: el polibutadieno, el caucho nitrílico y el poli(estireno-co-butadieno).
- C. Fibras: son materiales que tienen una relación longitud/diámetro muy grande. Las fibras están constituidas frecuentemente por macromoléculas lineales orientadas longitudinalmente. Ejemplo de fibras son: los poliésteres, las poliamidas y el poliacrilonitrilo.

2.2.6 Según el tipo de manufactura.

Los polímeros en función de la escala de producción son conocidos como:

- A. Materiales de uso común (commodities): son los polímeros producidos mundialmente en gran cantidad. Ejemplos: polietileno, polipropileno, poliestireno, etc.



- B. Polímeros especiales (specialities): son plásticos con un conjunto específico de propiedades y que son producidos en menor escala. Ejemplos son: el poli(óxido de metileno) y el poli(cloruro de vinilo).

2.2.7 Según su aplicación.

Por lo que corresponde a esta clasificación, un polímero puede tener una aplicación general o de ingeniería.

- A. Polímero de uso general: son polímeros muy versátiles con múltiples aplicaciones. Ejemplos: el polietileno, el polipropileno, el poliestireno, el poli(metacrilato de metilo), el poli(cloruro de vinilo), la baquelita, etc.
- B. Tecnopolímeros: son materiales destinados a la ingeniería, donde son elegidos como sustitutos de otros materiales (metal, madera, cerámica, etc.). Ejemplos: el poliacetal, el policarbonato y el poli(tetraflúoretileno).

2.3 TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN

Las técnicas industriales empleadas en la síntesis de polímeros son las siguientes:

1. Polimerización en masa.
2. Polimerización en solución.
3. Polimerización en suspensión.
4. Polimerización en emulsión.
5. Polimerización interfacial.
6. Polimerización en fase gaseosa

Cada una tiene condiciones particulares que dan origen a polímeros con características diferentes, ver la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Comparación de las técnicas de polimerización

TIPO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Masa	<ul style="list-style-type: none">Alto grado de pureza.Requiere de equipos muy sencillos.	<ul style="list-style-type: none">Difícil control de temperatura.Distribución amplia de peso molecular.
Solución	<ul style="list-style-type: none">Control de temperatura.La disolución polimérica formada puede ser utilizada directamente.	<ul style="list-style-type: none">El disolvente causa reducción en el peso molecular y en la velocidad de reacción.Dificultades en la extracción del disolvente.
Suspensión	<ul style="list-style-type: none">Control de temperatura.Obtención de polímero en forma de perlas.	<ul style="list-style-type: none">Contaminación del polímero con agentes estabilizadores y agua.Requiere agitación continua.
Emulsión	<ul style="list-style-type: none">Polimerización rápida.Obtención de polímeros con alto peso molecular.Control de la temperatura.	<ul style="list-style-type: none">Contaminación del polímero con agentes emulsionantes y agua.

2.3.1 Polimerización en masa.

Esta es la técnica más simple, donde sólo el monómero y el iniciador están presentes en el reactor y se calienta o enfría según se requiera. La iniciación inducida



por efecto térmico o radiativo es la más económica y la que produce polímeros de mayor grado de pureza. Las reacciones de adición suelen ser demasiado exotérmicas.

Esta reacción es difícil de controlar térmicamente debido a que genera calor de formación. Además, el polímero, desde el inicio de la reacción, se torna muy viscoso, dificultando la agitación necesaria para homogenizar el calor en el líquido, evitando el sobrecalentamiento en determinadas zonas. Es evidente que se deben tomar precauciones especiales para disipar el calor de las reacciones de adición, como el empleo de equipo de enfriamiento en el reactor; ésta dificultad puede evitarse empleando inicialmente un pre-polímero (mezcla de polímero y monómero), producido a una temperatura más baja, y que conduce a una baja conversión de monómero a polímero en condiciones moderadas.^[5] La polimerización se completa por calentamiento del pre-polímero en el momento previo a la polimerización. Obviamente las coladas de paredes delgadas pueden hacerse por polimerización directa ó en masa.

La polimerización en masa es muy usada en la fabricación de lentes plásticos amorfos, debido a las excelentes propiedades ópticas alcanzadas en las piezas moldeadas, sin presión, como en el caso del poli(metacrilato de metilo), PMMA.

Muchas reacciones se llevan a cabo cargando un monómero en el reactor y añadiendo el segundo monómero con lentitud. El proceso directo ó en masa se usa mucho para los polímeros de condensación, debido a que el calor de reacción es bajo. Ver figura 2.2.

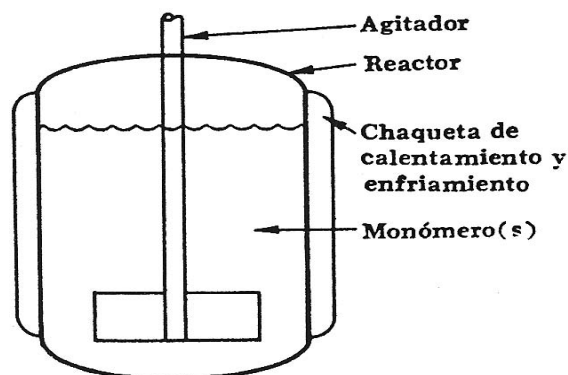


Figura 2.5 Reactor de polimerización directa

2.3.2 Polimerización en disolución

El desprendimiento de calor puede contrarrestarse polimerizando en disolución. Un punto importante es el calor que queda limitado por la disolución y esto disminuye la rapidez de reacción. En la polimerización por disolución o solución se requiere de un disolvente no reactivo para disolver al monómero, al iniciador y así formar un sistema homogéneo. El solvente ideal debe tener bajo costo, bajo punto de ebullición y ser de fácil separación del polímero. Finalizada la polimerización, el polímero formado puede ser soluble o no en el disolvente usado. La insolubilidad del polímero produce un barro, que puede ser extraíble por filtración. Si el polímero es soluble se introduce un no-disolvente para provocar la precipitación en forma de fibras o polvo. La polimerización en solución es muy útil cuando el polímero se va a usar en forma líquida, como en el caso de los recubrimientos. El peso molecular de los polímeros obtenidos varía entre bajo e intermedio. La concentración de polímero casi siempre es baja para evitar una viscosidad excesiva. La elevación del peso molecular del polímero aumenta notablemente la viscosidad de la disolución. La polimerización en disolución tiene la ventaja de operar con una temperatura homogénea debido a la agitación sencilla del sistema, que evita el sobrecalentamiento. Sin embargo, el costo del disolvente y la

lentitud de la reacción son inconvenientes. Esta técnica se utiliza cuando se desea aplicar la propia solución polimérica, y se emplea mucho en policondensación.

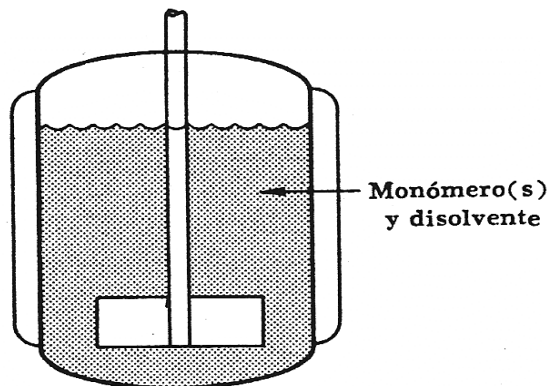


Figura 2.6 Reactor de polimerización en disolución

2.3.3 Polimerización en suspensión

Es también llamada polimerización en perlas. La polimerización es heterogénea y el monómero y el iniciador son insolubles en agua, que actúa como medio dispersante. Se agita durante todo el proceso para mantener en suspensión las gotas pequeñas.

La polimerización ocurre dentro de las partículas en suspensión, de 2-10 mm de tamaño medio, y que contiene el monómero y el iniciador. La velocidad de agitación, empleada durante todo el proceso, determina el tamaño de las partículas y las mantiene suspendidas. Además, el sistema cuenta con agentes tensoactivos que mantienen separadas y no adheridas entre sí las partículas y evitan su precipitación como perlas. También, este efecto se mejora con la adición de un polímero hidrosoluble de peso molecular alto, por incremento de la viscosidad del medio. Sin

embargo, estas ventajas se contraponen a la dificultad para la purificación del polímero resultante.

El polímero terminado puede separarse y secarse. Este proceso se usa comercialmente para preparar diversos tipos de polímeros vinílicos, incluyendo poliestireno, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno) y poli(acrilonitrilo).

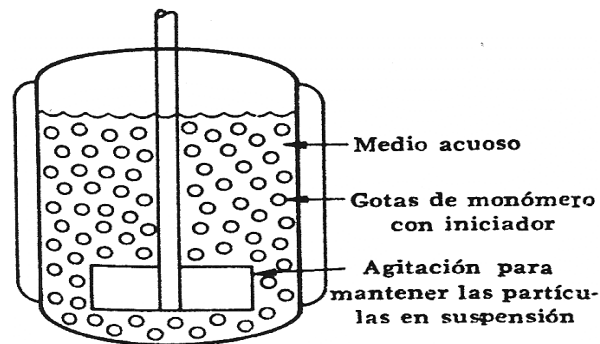


Figura 2.7 Polimerización en suspensión

2.3.4 Polimerización en emulsión.

La polimerización en emulsión es heterogénea en medio líquido que requiere una serie de aditivos con funciones específicas:

- Emulsionante (generalmente un detergente, para romper el monómero en partículas muy pequeñas), taponadores de pH, coloides.
- Protectores.
- Reguladores de tensión superficial.

- Reguladores de polimerización (modificadores).
- Activadores (agentes de reducción).

El iniciador está soluble o disuelto en agua, mientras que el monómero es apenas parcialmente soluble. Esto motiva el empleo del emulsionante que tiene como objetivo formar micelas, de tamaño entre 1 nm y 1mm, formadas por el monómero. Algunas micelas son activas, pues la reacción de polimerización ocurre dentro de ellas, mientras que otras son inactivas (gotas de monómero), siendo apenas una fuente de monómero. El progreso de la reacción provoca que las micelas inactivas sean consumidas por las activas, que crecen formando gotas de polímero, y finalmente el polímero sólido.

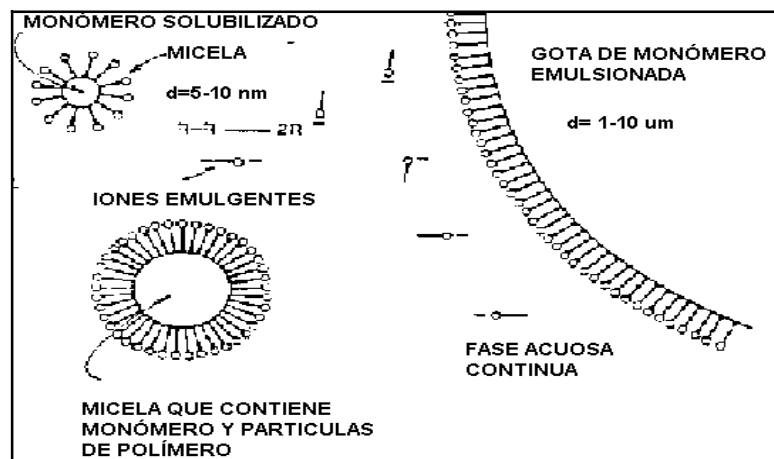


Figura 2.8 Representación esquemática de un sistema de polimerización en emulsión

Después de la polimerización, el polímero se precipita, se lava y se seca, o bien se puede usar directamente (por ejemplo, el látex). La rapidez de reacción y conversión es alta, y resulta sencillo el control de la agitación y la temperatura. Los polímeros obtenidos tienen pesos moleculares grandes pero son de purificación compleja debido

a la gran cantidad de aditivos. Las viscosidades son mucho más bajas que las que se obtienen en solución.^[6]

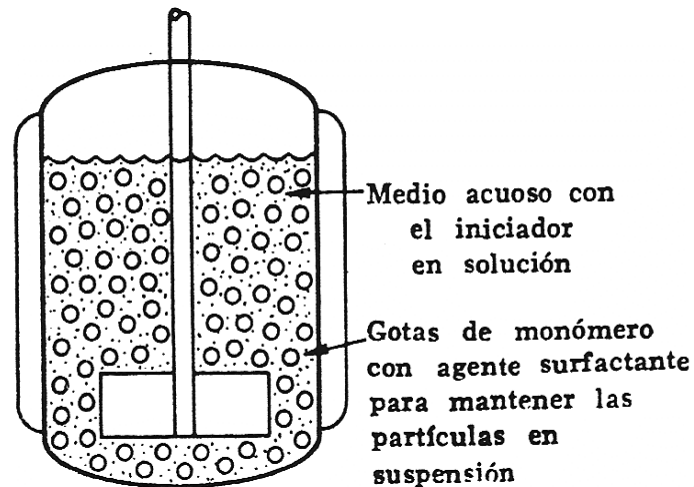


Figura 2.9 Reactor de polimerización en emulsión

2.3.5 Polimerización interfacial

La polimerización ocurre en la interface entre dos *solventes inmiscibles*, en que cada uno de los monómeros esta en una de las fases. El polímero se forma en esta interface, luego se remueve a fin de permitir la continuidad de la polimerización. Este método es limitado a un pequeño número de polimerizaciones en etapas, debido a las condiciones de reacción necesarias.

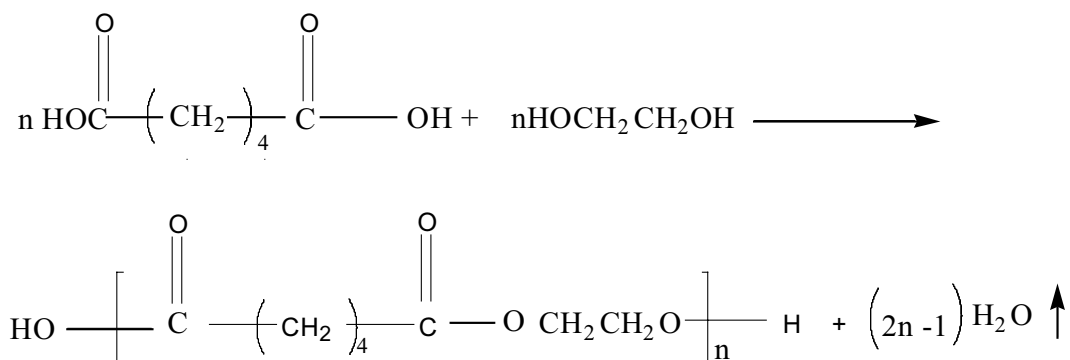
2.3.6 Polimerización en fase gaseosa

La empresa Unión Carbide ha desarrollado un proceso para sintetizar polímeros de adición en fase vapor. Este proceso se basa en hacer pasar un monómero gaseoso como el etileno, a través de un lecho catalítico. Se ha reportado la obtención de polietileno de alta uniformidad usando un catalizador de cromo activo.



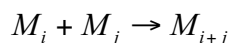
2.4 POLICONDENSACIÓN

Las reacciones de policondensación consisten en la unión de moléculas polifuncionales por reacciones comunes de esterificación o amidación, principalmente. Se efectúan con eliminación de una molécula, que generalmente es agua, pero que puede ser un hidrácido, amoniaco u otro compuesto. Como se observa en el esquema 2.1.



Esquema 2.1 Reacción de policondensación de un diácido con un dialcohol.

Las reacciones de policondensación se producen por simple calentamiento o por la acción de los mismos catalizadores empleados para reacciones análogas entre moléculas monofuncionales. Consisten en una serie de reacciones entre una cadena en crecimiento y una pequeña, o entre dos cadenas en crecimiento, y se pueden representar por el esquema general:

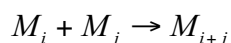


Donde i y j pueden variar desde la unidad a valores muy grandes. Más que reacciones de polimerización son reacciones en cadena que se desarrollan rápidamente y reaccionan por etapas en donde las moléculas crecen todas progresivamente y en conjunto.



Si se interrumpe una polimerización, además de las moléculas de monómero que no han reaccionado, hay también macromoléculas que han alcanzado ya su grado de polimerización definitivo. Por el contrario, la interrupción de una reacción de policondensación muestra la presencia de macromoléculas cuyo grado de polimerización aumenta continuamente con el grado de avance de la reacción. Todas las moléculas puestas en juego participan prácticamente en la reacción de policondensación desde su principio y el peso molecular de las macromoléculas podría alcanzar teóricamente un valor extremadamente grande, función únicamente de la duración de la reacción y del desplazamiento de los equilibrios de eliminación, por ejemplo, del agua formada.

Teóricamente, se puede incluso concebir que al final el medio reaccionante no contiene más que una sola macromolécula, si se supone con Flory que todas las reacciones:



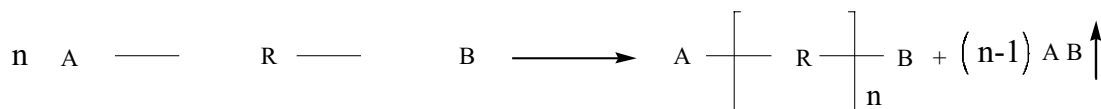
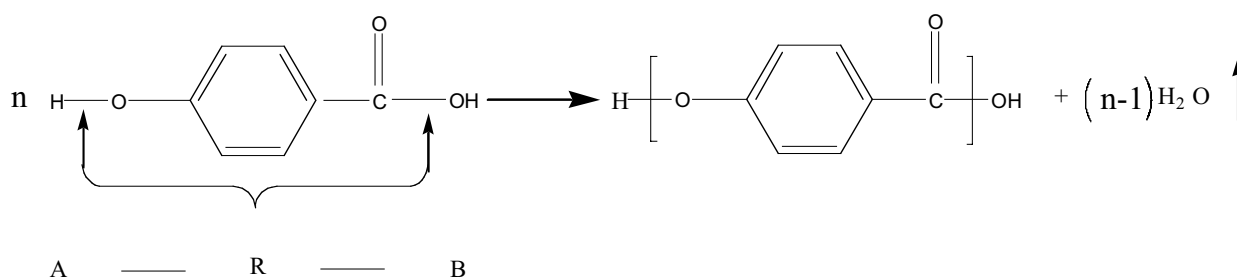
tienen la misma constante de rapidez cualquiera que sea el valor de i y j , lo que esta prácticamente comprobado cuando los valores de i y j pasan de algunas unidades.

En algunos casos, parece, sin embargo, que hay disminución de la reactividad de los grupos funcionales que llevan las macromoléculas cuando su grado de polimerización se haga extremadamente grande; por consiguiente, es preciso considerar que el componente que se elimina en el curso de la reacción, por ejemplo, el agua, tienen cada vez más dificultad para separarse del medio cuya viscosidad crece rápidamente cuando el grado de polimerización aumenta, lo que limita los equilibrios de policondensación. Por último, la presencia de impurezas monofuncionales ó de moléculas polifuncionales en exceso limita también el grado de policondensación.^[7]

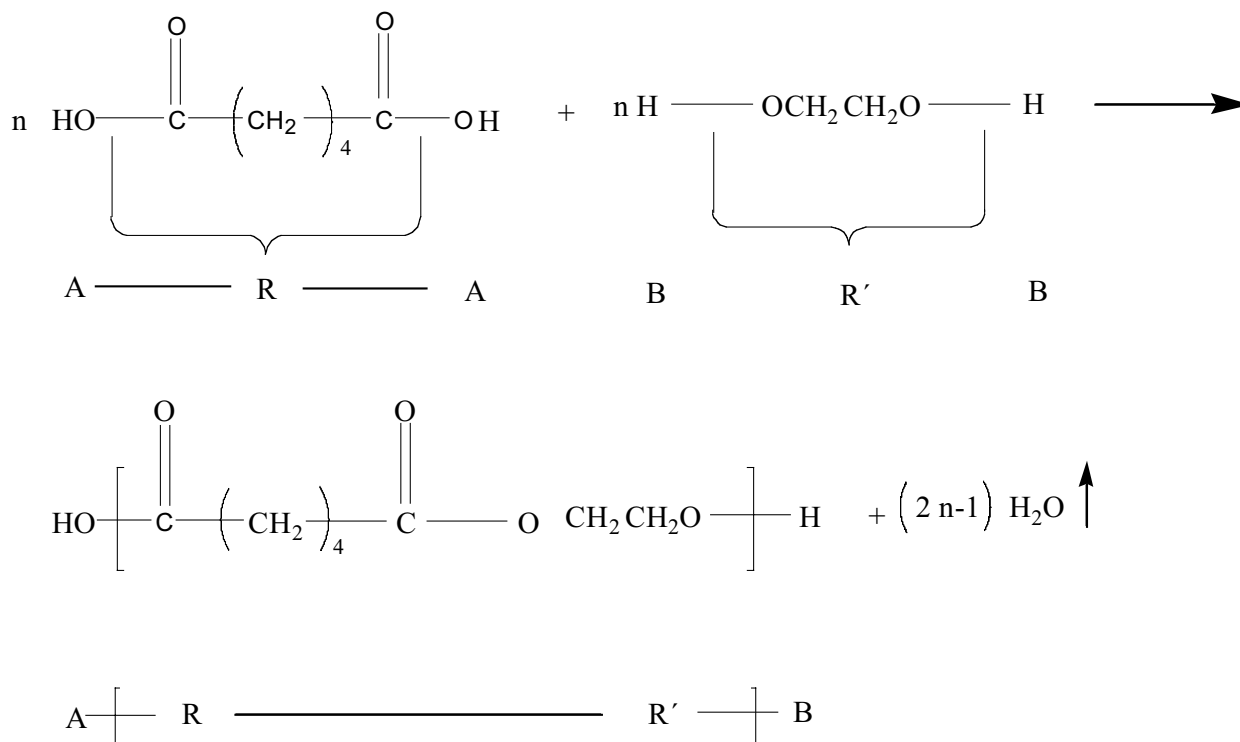


Otra distinción entre las reacciones de policondensación reside en la composición centesimal del polímero. Para las reacciones de poliadición, no se toman en cuenta los grupos terminales de las macromoléculas, cuya influencia es despreciable cuando el grado de polimerización es suficientemente grande, la composición centesimal del polímero es la misma que la del monómero. Por el contrario, las reacciones de policondensación se efectúan con la eliminación de un compuesto químico, y con la composición centesimal del polímero difiere de los monómeros o de la mezcla de moléculas pequeñas que constituye el sistema inicial.

Hay que señalar que la policondensación de moléculas bifuncionales engendra macromoléculas lineales; como se muestra en el esquema 2.2.

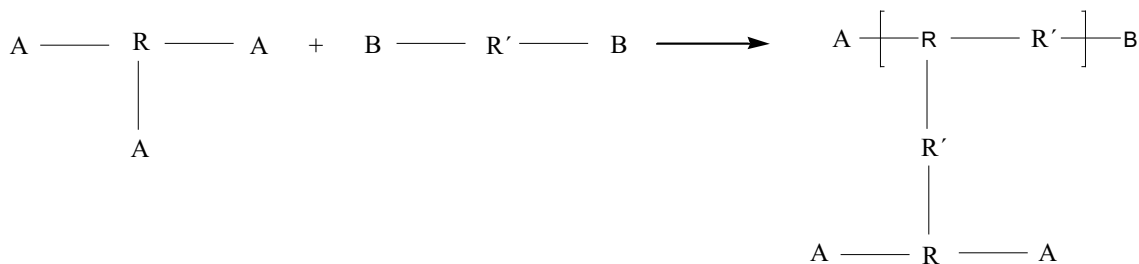
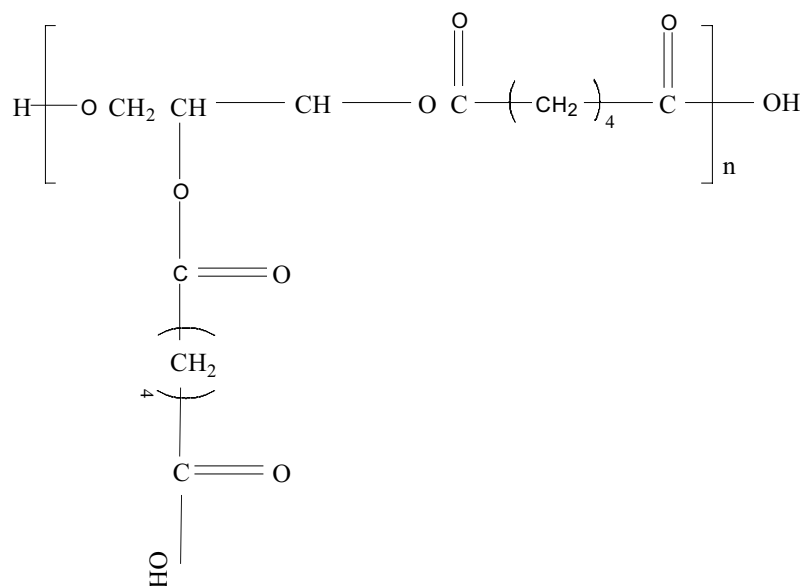
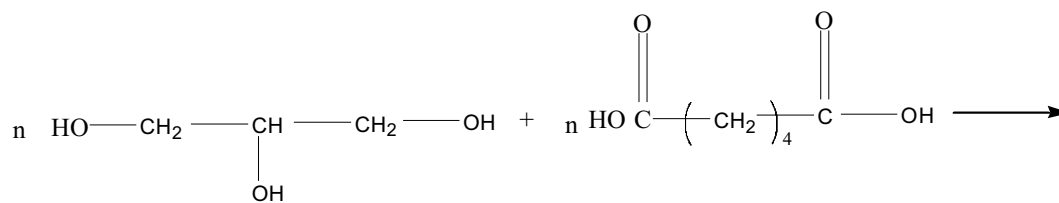


ó



Esquema 2.2 Moléculas bifuncionales originan macromoléculas lineales.

Mientras que la presencia de moléculas trifuncionales o polifuncionales conduce a la formación de una red macromolecular tridimensional. ^[7] Como se observa en el esquema 2.3.

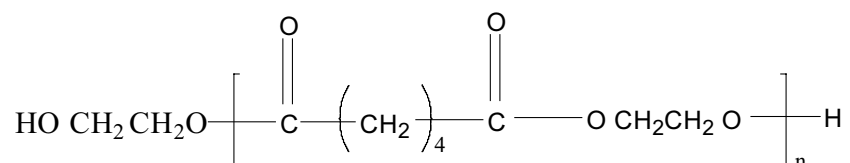


Esquema 2.3 Red macromolecular tridimensional a partir de moléculas trifuncionales.



2.5 POLIOLES POLIÉSTER

Los polioles poliéster (PESP) son compuestos de peso molecular, composición, reactividad y funcionalidad hidroxilo variables. Las características comunes entre ellos son la presencia de unidades éster que se repiten, las cuales pueden ser aromáticas o alifáticas, y la presencia de grupos hidroxílicos primarios o secundarios. Ver esquema 2.4.



Esquema 2.4 Estructura de polioles poliéster alifáticos

El principal uso de los (PESP) se encuentra en las aplicaciones de los poliuretanos. Aunque pueden ser también compuestos de los polímeros de condensación termoplásticos o de los componentes de las reacciones de polímeros como el epoxi o las resinas insaturadas de poliéster.

Los polioles poliéster pueden clasificarse en dos categorías de acuerdo a su composición y aplicación. Los polioles poliéster convencionales están constituidos por compuestos alifáticos o aromáticos saturados; principalmente se trata de poliésteres lineales de peso molecular de 2000 a 4000, que son usados en formas altamente purificadas donde el costo y su manejo (alta viscosidad) se justifican; dado su comportamiento no se alcanzaría con un poliol poliéster normal. La segunda categoría consiste en polioles poliéster aromáticos de bajo peso molecular, los cuales se obtienen de materiales reciclados tales como el poli(tereftalato de etileno) o de residuos de la destilación del tereftalato de dimetilo.

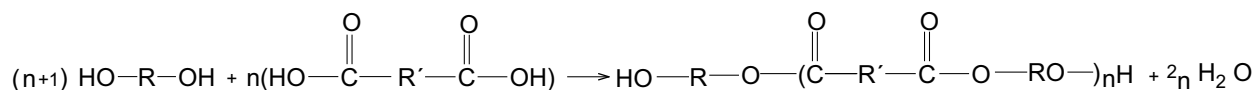


Estos polioles poliéster consiguen unir una combinación de costos y características de inflamabilidad que se han hecho indispensables en la manufactura de espuma rígida.

2.5.1 Composición química

Los polioles poliéster obtenidos a través de la poliesterificación directa de ácidos y glicoles altamente purificados dan por resultado un producto de alto valor (económico, pero excelentes aplicaciones industriales) que se distingue por su composición, peso molecular y su grado de ramificaciones. Los polioles poliéster obtenidos de la esterificación de residuos de ácidos y glicoles dan como resultado un compuesto de bajo peso molecular que ha resultado útil para la fabricación de espuma rígida.

Una reacción de esterificación se muestra en el esquema 2.5 para un poliéster lineal y la cual es acelerada al eliminar el agua presente.



Esquema 2.5 Reacción de esterificación

El peso molecular del polioli poliéster resultante se determina a partir del valor n de la relación. La funcionalidad de los hidroxilos de un polioli poliéster es usualmente controlada a partir de la funcionalidad del glicol. Un polioli poliéster difuncional o bifuncional da lugar a uretanos termoplásticos cuando estos reaccionan con diisocianatos puros. En la práctica la reacción se inicia cuando se encuentra presente una cantidad en exceso de glicol dado que éste compuesto tendrá como función



llevarse consigo el agua presente en la reacción. Durante la poliesterificación, el equilibrio tiene lugar durante el proceso de transesterificación, esto da como resultado una amplia distribución del peso molecular.

La poliesterificación se autocataliza y sigue una cinética de segundo orden dado que la concentración molar de ácido disminuye durante la síntesis, la rapidez de la reacción disminuye también como consecuencia de la reducción de la presión, siendo contrarrestado este efecto al incrementar la temperatura para así eliminar completamente al agua que esté presente. Es importante reducir el índice de acidez a un valor entre 1-2 mg KOH/g para evitar que la reacción cambie de sentido durante la etapa en que la reacción esté contaminada de agua. La estructura de los compuestos hidroxilos y de los ácidos tiene una influencia crítica en las propiedades de los polioles poliéster, así como en las de los poliuretanos hechos a partir de estos polioles.

La reacción de esterificación puede ser catalizada también mediante ácidos sulfónicos o por catalizadores organometálicos de esterificación. Estos catalizadores son hidrolíticamente inestables y por tanto, son solo útiles en las etapas finales de las reacciones de poliesterificación, cuando la concentración de agua es baja. Estos catalizadores también pueden estimular las reacciones de uretano y por esta razón no pueden tolerarse en muchos casos.

Los ácidos carboxílicos usados para obtención de polioles poliéster de alta pureza son ácidos adípicos dado la favorable razón de costo-rendimiento.^[8] Otros ácidos alifáticos saturados tales como los ácidos adípico, succínico y glutárico son también importantes, los ácidos ftálico orto, iso, tere, así como los ácidos aromáticos, sirven o actúan como ácidos de alta pureza para los polioles poliéster. Trazas de residuos provenientes del anhídrido ftálico y ácidos adípico pueden servir también para la fabricación de espumas de poliuretanos. Las espumas hechas a partir de polioles



poliéster que contienen ácidos halogenizados o anhídridos han mejorado las características de inflamabilidad de estos materiales.

2.5.2 Propiedades físicas y químicas de los polioles poliéster

Los polioles poliéster producidos a partir de la materia prima pueden presentar un alta pureza aunque la distribución del peso molecular pueda ser muy dispersa. Los polioles poliéster producidos a partir de material de reciclado pueden tener muchos glicoles que no han entrado en reacción y, por lo tanto, no será posible correlacionar sus propiedades con su estructura en ningún grado de exactitud. Los polioles poliéster y los polioles poliéter son en general muy viscosos, no son hidrolíticamente estables, aunque sí lo son térmicamente y tienen una menor solubilidad frente a los fluoro carbonados.

Las propiedades físicas de los polioles poliéster dependen de su composición y de su peso molecular. Además de tener enlaces hidrógeno entre los grupos éster, Los polioles poliéster son polares y simétricos, y pueden contener fracciones cristalinas (por ejemplo la cera). Ejemplos de estos compuestos son el poli(adipato de etileno) el cual tiene un alto peso molecular. Los PEPS hechos a partir de diácidos con cadenas aromáticas (ácido ftálico) y glicoles de cadena lineal corta (etilen glicol, dietilen glicol y ácido adípico) tienen un alto grado de concentración y asociación de éster. Al aumentar el tamaño o ramificación de los ácidos carboxílicos o glicoles se obtendrá una menor asociación en los polioles poliéster. La variación del tamaño y ramificación de los reactantes y de los hidroxilos funcionales proporcionan un alto grado de libertad en el diseño de los polioles poliéster para aplicaciones específicas.

La viscosidad de los PEPS aumenta al incrementarse el peso molecular y la disminución de los hidroxilos funcionales. La figura 2.7 ilustra la relación entre la viscosidad y el peso molecular para un polioli poliéster de adipato lineal. El punto de fusión y el punto de escurrimiento del PEPS pueden caracterizarse usando el mismo parámetro.

Aunque esto podría hacerse considerando los enlaces hidrógeno, la mezcla de distintos PEPS con diferentes estructuras puede incrementar la disimetría y además usarse para controlar la viscosidad, su punto de fusión y el punto de escurrimiento.

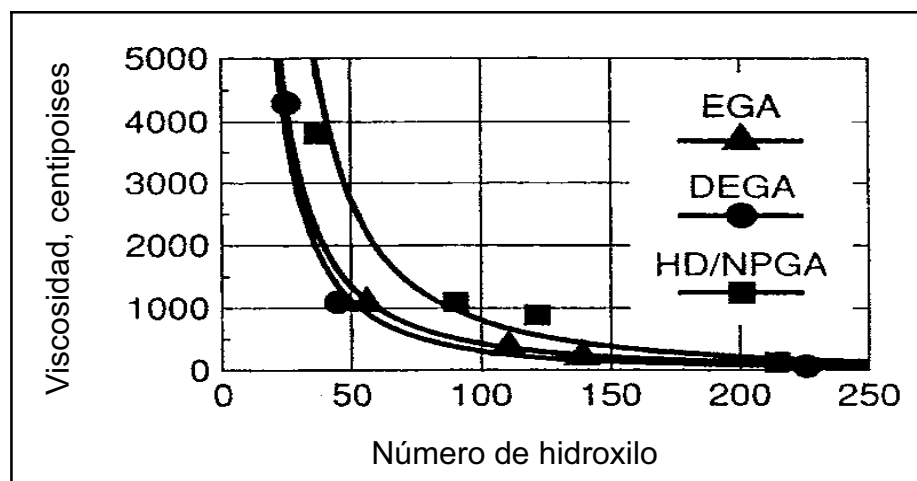


Figura 2.10 Viscosidad de algunos PEPS adipatos lineales en función del numero de hidroxilos a 60 °C.
EGA = poli(adipato de etileno) DEGA=poli(adipato de dietilen glicol) HD/NPGA = poli(glicoladipato neopentil/hexanodiol)

La estabilidad hidrolítica de los PEPS sigue los mismos principios que los ésteres. La velocidad de hidrólisis es proporcional a la concentración de los grupos éster y puede reducirse usando ácidos de alto peso molecular y glicoles los cuales son hidrofóbicos. La hidrólisis es el proceso inverso de la poliesterificación y es, por lo tanto, acelerada por el agua absorbida. La hidrólisis es catalizada por el acido residual.



Las bases y los ácidos pueden degradar los PEPS en componentes iniciales de la reacción; sirviendo esta para identificarlos.

Las espumas rígidas hechas a partir de PEPS tienen mejor resistencia al calor, que los polioles poliéter (PEP) derivados de la misma espuma, esto es resultado de la mayor estabilidad térmica de los PEPS aromáticos, la cual reduce la velocidad de generación de combustibles gaseosos. Los PEPS aromáticos favorecen la formación de carbón y elimina la generación de humo.

Los PEPS son solubles con la mayoría de los solventes orgánicos y son generalmente miscibles con los PEP; aunque son higroscópicos no son solubles en agua. Es de particular interés el hecho de que son muy poco solubles en los fluorocarbonos.

2.5.3 Manufactura de polioles poliéster

El proceso de poliesterificación es llevado a cabo en un reactor batch de atmosfera inerte, de acero inoxidable. Para producciones a gran escala se utilizan reactores continuos. Este proceso requiere de un calentamiento previo suministrado por una bobina interna la cual contiene vapor a alta presión o también por un medio transmisor de calor. El agua, producto de la reacción de esterificación, es eliminada a través de una columna de destilación, condensada y descargada para su posterior tratamiento.

Después de haber agregado el glicol y el ácido, la reacción se inicia a una temperatura de 135 a 145 °C. El agua se eliminará rápidamente al aumentar la temperatura a un valor superior de 200 °C. La segunda etapa de la poliesterificación se lleva a cabo con una disminución de la presión, que se acercará a un valor de 3 a 15



torr (0.005 bar) y dependerá del grado requerido de conversión. Para concluir la reacción hay que eliminar el agua utilizando un gas de arrastre o un agente azeotrópico. Durante la segunda etapa, parte del glicol y de los productos secundarios son eliminados junto con el agua de la reacción.

El progreso de la reacción es monitoreado al medir la generación de agua, los índices de acidez y de hidroxilos así como la viscosidad. En el producto final serán de importancia las concentraciones de agua y de trazas de metales. El PEPS será entonces filtrado y algunas veces estabilizado con neutralizadores ácidos tales como los epóxidos o carbodiaminas. La calidad y consistencia de los productos PEPS es controlada al hacerlo en la materia prima.

La calidad es entonces, función de la pureza de la materia prima y de la apropiada disposición de los residuos de glicoles y ácidos.

Los procesos de transesterificación o glicólisis son llevados a cabo en equipos similares. La temperatura requerida para ellos es mayor a los 200 °C. El poli(tereftalato de etileno) en tamaño reducido (para películas y botellas) es transesterificado con glicoles, por ejemplo el etilen glicol. A una temperatura de 230 °C y un tiempo aproximado de 14 horas, se llega a completar la disolución a una razón equimolar de diácido/glicol. Para obtener el peso molecular deseado, la razón ácido/glicol se escogerá según lo requerido. Para el tereftalato de dimetilo el proceso involucra la eliminación del metanol mediante una transesterificación con glicol. Para los híbridos/PEPS es factible usar esquemas de proceso con reactores múltiples o de unidad.

2.5.4 Aplicaciones comerciales

Así como los PEP, los PEPS pueden encontrarse en una variedad muy amplia de poliuretanos flexibles y rígidos, aunque a diferencia de los primeros, tienen ventajas que pueden considerarse únicas. Algunas de estas son: su alta pureza, alta elongación y propiedades de tensión combinadas con una gran resistencia a la abrasión, y la fatiga así como la alta estabilidad hidrolítica.

Las espumas flexibles con alta resistencia a los solventes, propiedades de laminación y variedad en configuraciones geométricas requieren para su fabricación de una gran variedad de PEPS. Al modificar su peso molecular y la funcionalidad hidroxilo pueden llegar a optimizar su flexibilidad y resistencia a los solventes. Los PEPS producidos a partir de los materiales de reciclaje y desechos pueden, con el adecuado procesamiento, reutilizarse como espumas rígidas.

Tabla 2.2 Características de los PEPS de mayor uso comercial^[8]

Aplicación	Funcionalidad	Número de Hidroxilos (mgKOH/g)	Composición del ácido	Composición del glicol ^a	Estado físico a 25 °C	Número de ácidos (mgKOH/g)	Color	Viscosidad (cPs/25°C)
Espuma Flexible	2.4-2.8	57-63	Adípico	L:EG,DEG,PG R:GLY,TMP	L	<2.0	Lig. Am.	10,000-20,000
Espuma semiflexible / semirígida	2.0-2.8	150-250	Adípico Ftálico	L:DEG,PG	L	<10.0	Lig. Am.	18,000-24,000
Recubrimientos de elastómero / flexible	2.0	38-58	Adípico AGS	L:EG, DEG, PG R:-	L/S	<2.0	Blanco	3,000-10,000
Recubrimientos reticulados	Hasta 5	250-380	Ftálico	L:EG, DEG	L	<2.0	Lig. Am.	20,000
Espumas rígidas	2.2-2.4	250-350	t-Ftálico (PET)	L:DEG, DPG	L	—	Café	8,000-9,000 ^b
	2.0	320-445	t-Ftálico (DMT)	L:DEG	L	—	Café	25,000-24,000 ^b
	2.0	240-390	Ftálico	L:DEG	L	—	Café	2,000-3,000

a Siglas para glicoles: EG, DEG Etilen, Dietilen Glicol;
PG, DPG Propilen, Dipropilen Glicol;
GLY, TMP, Glicerina, Trimetilolpropano, Pentaeritritol;
PE
BD, PD, HD Butano-, Pentano-, Hexano-diol;
NPG Neopentilglicol
L: Lineal
R: Ramificado



b Glicol libre presente

2.6 ISOCIANATOS

Los poliisocianatos y diisocianatos orgánicos son los monómeros más importantes utilizados en las reacciones de polimerización. Otto Bayer descubrió que los diisocianatos experimentaban una reacción muy rápida con macroglicoles, produciendo los poliuretanos, esto en una reacción de poliadición. Esta reacción no está limitada a los macroglicoles, ni a las reacciones con diisocianatos, en las que hay un número muy grande de hidrógenos activos que contienen monómeros, los cuales también pueden dar lugar a otras reacciones de polímeros. Los polímeros de adición en los que se incluyen poli(uretano urea), poli(ureas), poli(oxazolidinones) y poli(uretano isocianatos). Los polímeros de condensación tales como las poliamidas, son también producidos por los diisocianatos aromáticos. Los polímeros híbridos son obtenidos a partir de los isocianatos y las resinas epóxicas, así como, las resinas fenólicas. Los isocianatos también se usan para acelerar las homopolimerizaciones de la caprolactama y también del nylon 6.

A. Wurtz^[8] reportó la primera síntesis de un isocianato orgánico en 1848; posteriormente, químicos como Hofmann y Kurtius investigaron la química de los isocianatos orgánicos.

W. Hentschel^[7] descubrió el primer método comercial en 1884 para producir reacciones de síntesis de isocianatos a partir de aminas y fosgenos. Otto Bayer y sus colaboradores, en los laboratorios Farben, sintetizaron un total de 270 diisocianatos entre los años 1934 a 1949. Antes de la segunda guerra mundial solo el diisocianato de tolueno (TDI), el diisocianato de hexametileno (HDI), el diisocianato de difenil metano (MDI) y el triisocianato de trifenil metano fueron usados en escalas comerciales. Después de 1945 toda la información técnica de Alemania se puso a disposición en los EUA y así los diisocianatos poliméricos (PMDI) hicieron posible la fosgenación de las



aminas oligoméricas, las cuales se obtienen de la reacción de la anilina con el formaldehído, este conjunto de reacciones fueron desarrolladas por la compañía química Carwin en los años 50.^[8,9]

Los isocianatos son compuestos cuya fórmula general es $R-N=C=O$, en la que R es un radical orgánico; su caracterización común es su elevada reactividad química frente a componentes que disponen de hidrógenos activos, en este caso se encuentran los grupos hidroxilo ($-OH$), sulfhidrato ($-SH$), amino ($-NH_2$), imino ($-NH$), carboxilo ($-CO_2H$), amida ($-CONH_2$), etc.

Tabla 2.3 Se muestran las propiedades físicas y químicas de algunos isocianatos.^[10]

Propiedades	TDI	MDI	HDI	NDI	IPDI
Fórmula	$C_9H_6N_2O_2$	$C_{15}H_{10}N_2O_2$	$C_8H_{12}N_2O_2$	$C_{12}H_6N_2O_2$	$C_{12}H_{18}N_2O_2$
CAS	584-84-9	101-68-4	822-06-0	3173-72-6	4098-71-9
Peso molecular	174.16	250.3	168	210.19	222.29
Punto de ebullición	251°C	314°C	212.8°C	263°C	158°C
Densidad	1.22	1.23	1.04	1.42	1.062
Presión de vapor (mm Hg)	0.05(25°C)	0.00014(25°)	0.05(24°C)	0.004(24°C)	0.0003(20°C)
Punto de ignición	135°C	195°C	140°C	155°C	155°C
Solubilidad	Hidrocarburos	Hidrocarburos	Solventes orgánicos	Hidrocarburos	Hidrocarburos

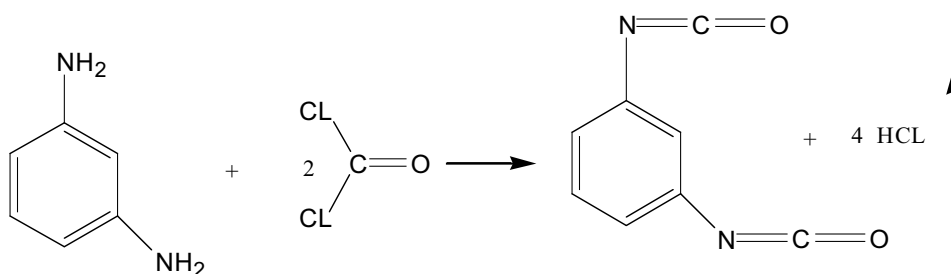


2.6.1 Diisocianatos alifáticos

Los polímeros de uretano que son derivados de los diisocianatos aromáticos experimentan procesos muy lentos de oxidación en presencia de oxígeno y luz causando así una decoloración que para algunas aplicaciones no es aceptable. Sin embargo, los poliuretanos que son derivados de un diisocianato alifático tienen un color estable. Los diisocianatos alifáticos involucran procesos muy caros debido a que los precursores de aminas son de mayor precio que las de aminas aromáticas. Los diisocianatos alifáticos se obtienen a partir de precursores de aminas en grandes volúmenes. Por ejemplo, la fosgenación de nylon 6,6 permite que un producto intermedio de diamina de hexametileno produzca al diisocianato de hexametileno (HDI). Los derivados del HDI tales como HDI trimerizado son ampliamente usados en aplicaciones como las que requieren de recubrimientos muy rígidos en donde las funcionalidades del HDI son ventajosas.^[11]

Para la fabricación de los diisocianatos alifáticos, los procesos libres de amina no son adecuados debido a que la rapidez de la reacción observada es más lenta. Los isocianatos alifáticos pueden producirse ya sea por la fosgenación de las hidrocloaminas correspondientes por la fosgenación de las sales de carbamato que se obtienen en las reacciones de diaminas alifáticas con dióxido de carbono gaseoso. Las excepciones son para los isocianatos alifáticos de cadena más larga tales como el diisocianato de octadecilo, 1,12 (diisocianato dodecano) y los diisocianatos por dímero de ácidos. La cadena larga de los alquilos incrementa la solubilidad de los correspondientes hidroclouros que se encuentran en los solventes hidrocarbónicos con estos se alcanza la rapidez de reacción necesaria para los procesos de fosgenación libres de aminas. Los procedimientos de fosgenación de dos fases puede también usarse para la manufactura de diisocianatos alifáticos. Por ejemplo, la amina libre,

disuelta en cloruro de metileno, es fosgenada en presencia de hidróxido de medio sodio acuoso. Ver esquema 2.6.



Esquema 2.6 Reacción de fosgenación para la síntesis de diisocianato

2.7 POLIURETANOS

Los poliuretanos se encuentran entre nosotros jugando un papel vital en muchas industrias, desde las constructoras a las fábricas de calzado. Aparecen en una sorprendente variedad de formas, las cuales se incrementan continuamente. Como ejemplo, la espuma de poliuretano rígido es uno de los materiales de aislamiento térmico que más aplicaciones ha tenido. Todos los poliuretanos se obtienen de una reacción exotérmica de los poliisocianatos y moléculas de polioli, las cuales contienen grupos hidroxilo.

Para producir todo el espectro posible de materiales poliuretánicos se usa un número relativamente pequeño de isocianatos básicos junto con polioles de los más variados pesos moleculares. Adicionalmente, existen muchas otras reacciones químicas de isocianatos que podrían modificar el número de plásticos. Cuya base son los isocianatos. Para que una reacción de poliadición sea químicamente eficiente, ésta debe ser catalizada permitiendo que se cumplan ciclos extremadamente rápidos. Dado que los reactantes que forman la materia prima reaccionan completamente y no se obtiene productos de desecho. Una de las ventajas de usar poliuretanos es su gran variedad de plásticos de alto desempeño que pueden producirse. Además, se pueden

fabricar en un intervalo extremadamente amplio de densidades de 6 Kg/m^3 a 1220 Kg/m^3 , desde elastómeros muy flexibles a materiales muy rígidos.^[10]

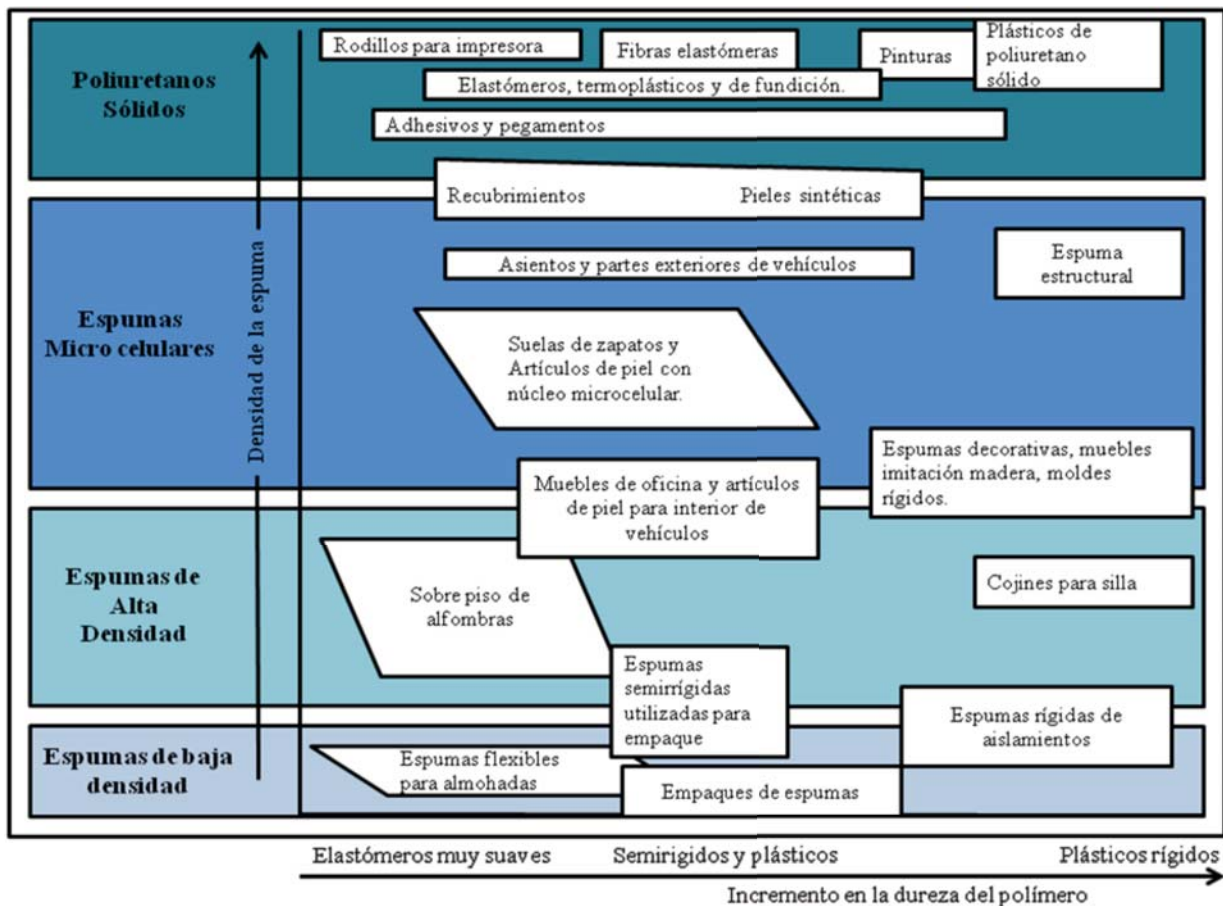
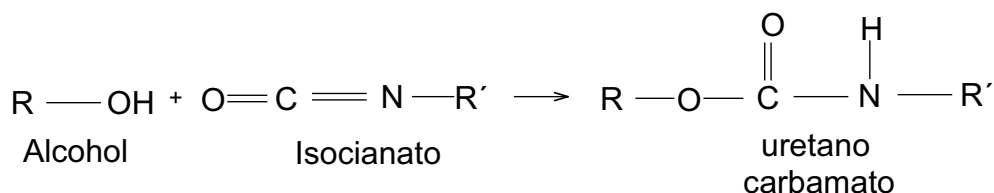


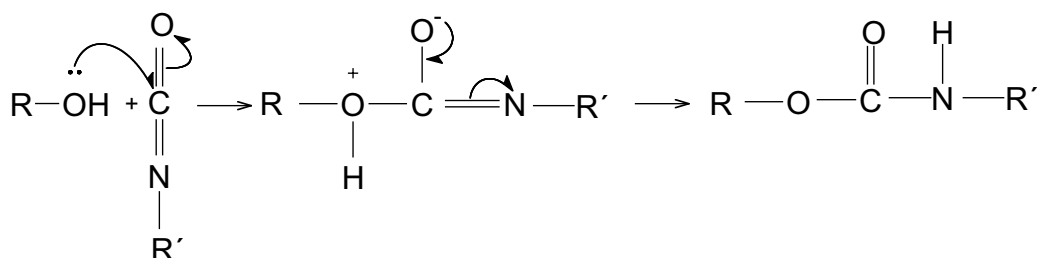
Figura 2.11 Tipos de poliuretanos existentes en el mercado^[10]

Las espumas flexibles pueden producirse en una gran variedad de formas por medio de corte y del moldeo; por ejemplo, poliuretanos que se utilizan en la fabricación de colchones. También existen poliuretanos sólidos como los elastómeros, los cuales tienen una excelente resistencia a la abrasión, al ataque de aceites, petróleo y muchos de los solventes no polares. Los poliuretanos también pueden usarse en adhesivos y pinturas poliuretánicas, estos pueden competir con el látex, el algodón, las fibras de poliéster, los resortes metálicos, madera, el polipropileno y el PVC.^[12]

Los componentes básicos en la síntesis de poliuretano son: isocianato y poliol; es usado en la industria para formar materiales rígidos ó de espuma, con determinadas características térmicas y/o resilientes es decir, resistencia a la deformación por compresión mecánica. Ver esquemas 2.7 y 2.8.



Esquema 2.7 Reacción de obtención de uretano



Esquema 2.8 Mecanismo de reacción de poliuretano alifático

Los uretanos también se llaman carbamatos porque formalmente se trata de un éster de un alcohol (R-OH) y un ácido carbámico (R'NHCO₂H).

Se mezclan por medios físicos a una relación determinada; ya sea con agitadores manuales, o en máquinas especiales llamadas inyectoras de poliuretano mediante un cabezal de mezclado.^[13] Se pueden agregar cargas con pigmentos tales como el negro de humo u otros aditivos para aplicaciones en automóviles y muebles modernos.



2.7.1 Métodos de obtención de los poliuretanos

Generalmente las reacciones para la obtención de poliuretano, pueden llevarse a cabo en un solo paso, o una secuencia de varias etapas, conocida también como prepolimerización. Contando con esta diversidad se conocen veintisiete tipos básicos de productos y procesos, no todos han sido implementados comercialmente.

En el proceso de una sola etapa, todos los reactivos (poliol, diisocianato, catalizadores, etc.) son mezclados simultáneamente y la mezcla da origen a un producto con características espumosas. En el proceso de prepolimerización, una porción del poliol se mezcla con exceso de isocianato para que produzca el prepolímero, teniendo grupos finales de isocianato. El prepolímero posteriormente es mezclado con un poliol adicional, catalizador y otros aditivos para que produzca el espumaje.

Los poliuretanos rígidos se fabrican mediante una técnica conocida como Moldeo de Inyección por reacción (RIM), la cual permite obtener piezas completamente rígidas utilizadas en automóviles (salpicaderas, defensas), yates, muebles y decorados.

2.7.2 Catalizadores

Los catalizadores más utilizados en la fabricación de poliuretanos son las aminas terciarias y ciertos compuestos organometálicos. Además, se pueden hacer combinaciones de catalizadores para balancear la rapidez de formación de polímeros (diisocianato con grupos hidroxilo) con la velocidad de formación de gas (isocianato con agua). Si la rapidez de reacción no está balanceada, el polímero gelado no tiene la suficiente fuerza para capturar el carbono dentro de las paredes de celdas que se encuentran en expansión.



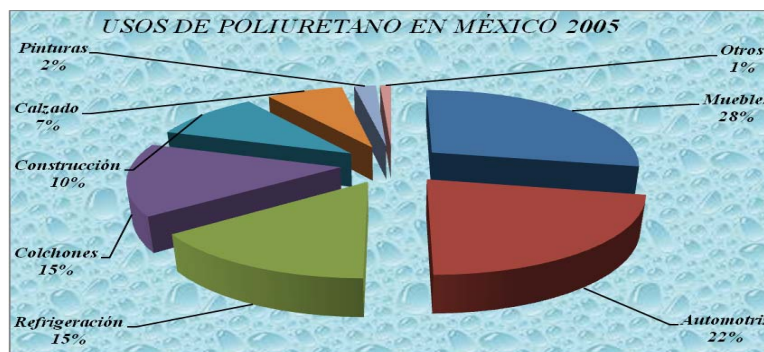
Las aminas terciarias son los catalizadores más usados en la manufactura de poliuretanos celulares y sólidos. La principal función de las aminas terciarias es controlar las etapas de crecimiento y gelificación. También controlan las reacciones de formación de urea, uretano/urea, uretano/isocianato e isocianato/isocianato, teniendo por consecuencia, un papel muy relevante en las propiedades finales de la espuma.^[14]

En el ámbito de los poliuretanos, el uso de catalizadores organometálicos posee un fuerte efecto en la reducción de polimerización. Los compuestos de estaño promueven la reacción de gelificación; sin embargo, son muy sensibles a la presencia de agua, ya que pueden ser oxidados.

2.8 ESTADÍSTICAS DE LOS POLIURETANOS

Los poliuretanos son empleados en la elaboración de pinturas, calzado, muebles, construcción, la refrigeración, la industria automotriz y otros. Los porcentajes del uso de estos productos en México se muestran en la figura 2.12. El estudio fue realizado a cuatro productores:

- Bayer de México, S.A. de C.V.,
- Polioles, S.A. de C.V.,
- Reichhold Química de México, S.A. de C.V.,
- Química Monsayer, S.A. de C.V.

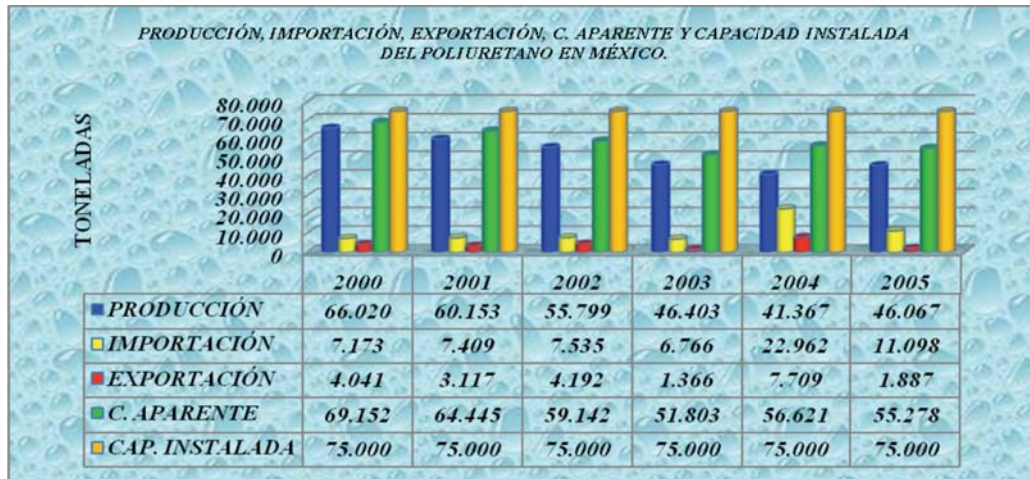


Fuente: ANIQ. Investigación Directa, Secretaría de Economía Estadística de Importación y Exportación.

Figura 2.12 Usos de poliuretano en México

Para percibir la importancia que tienen los poliuretanos en el estudio que se realizó, basta observar la figura 2.13 en donde se refleja la producción, importación, exportación, capacidad aparente y capacidad instalada en México en el período 2000-2005 de las empresas antes citadas.^[15]

En la producción se ve una disminución del 2000 a 2005 de 66,020 Ton a 46,067 Ton. En las importaciones del mismo periodo se ha incrementado de 7,173 Ton a 11,098 Ton. En el área de las exportaciones se tiene un decremento en el mismo periodo de 4,041 Ton en el 2000 a 1,887 Ton en el 2005. Es significativa la disminución de la exportación debido al incremento de la importación.



Fuente: ANIQ. Investigación Directa. Secretaría de Economía. Estadísticas de Importaciones y Importación

Figura 2.13 Producción de poliuretano de 2002 a 2005 en México

La capacidad aparente nos indica que es muy semejante a la producción de poliuretano: aunque en el año 2004 la producción tuvo una ligera baja, y en donde se vislumbra una mejora en el año siguiente (ver figura 2.14).

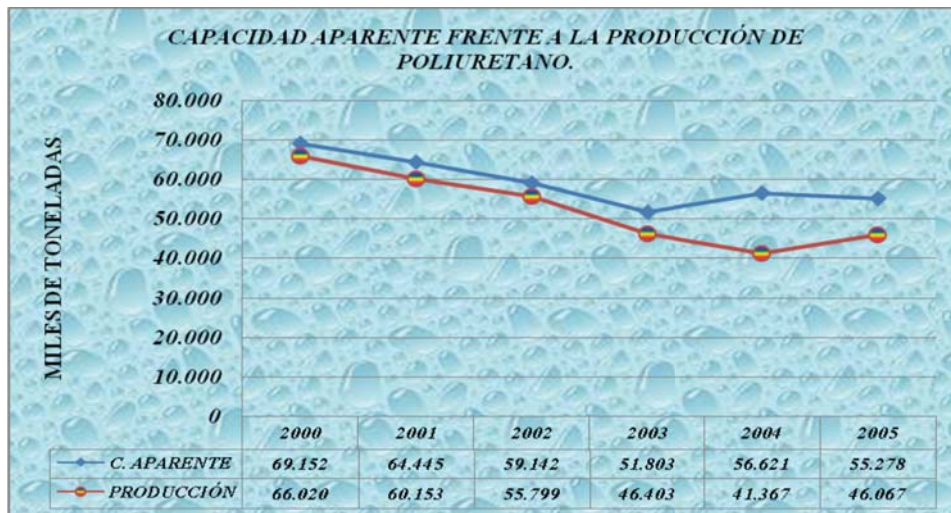


Figura 2.14 Capacidad aparente vs producción de poliuretano

Fuente: ANIQ. Investigación Directa. Secretaría de Economía. Estadísticas de Importación y Exportación.

La capacidad instalada del poliuretano en México (figura 2.15) ha venido incrementándose de 137,451 Ton en 1999 a 205,026 Ton en el 2005, estos números indican un aumento sostenible en los últimos años.^[16]



Figura 2.15 Capacidad instalada vs producción de poliuretano en México.

Fuente: INEGI. Industria Química en México, Edición 2006 Serie de Estadísticas Sectoriales.

El volumen de la producción del poliuretano reportada en México ha crecido sosteniblemente de 94,458 Ton en 1999 a 122,315 Ton en el 2005, como se muestra en la figura 2.16.

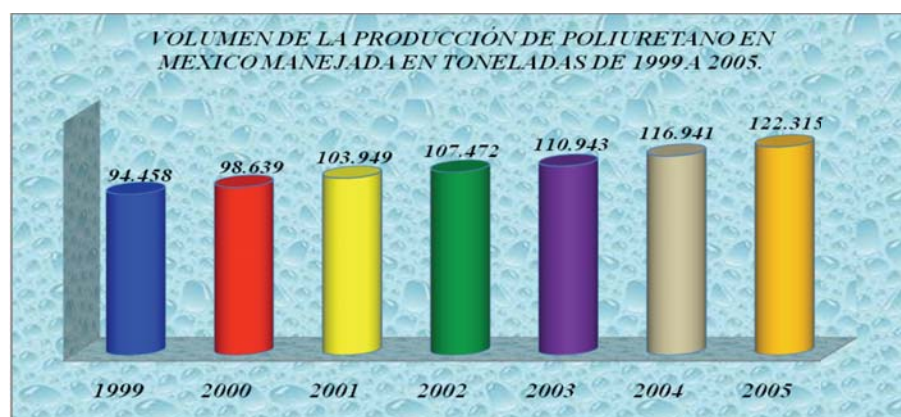


Figura 2.16 Volumen de producción de poliuretano en México.

Fuente: Industria Química en México, INEGI. Edición 2006 Serie de Estadísticas Sectoriales.

La figura 2.17 muestra las fluctuaciones del valor de la producción del poliuretano en México manejado en miles de pesos.

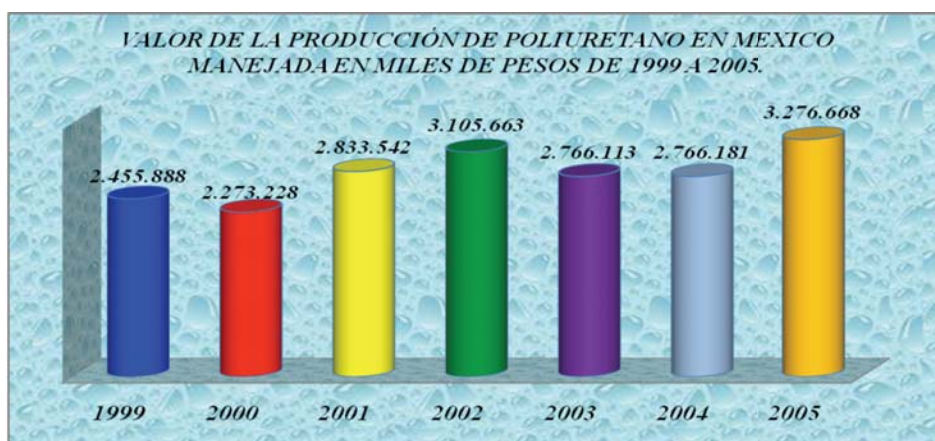


Figura 2.17 Valor de la producción de poliuretano en México.

Fuente: Industria Química en México, INEGI. Edición 2006 Serie de Estadísticas Sectoriales.

El volumen de las exportaciones en México se mantuvieron constantes de 1999 a 2003 con 3,287 Ton y 4,407 Ton respectivamente. Para el 2004 se tuvo un incremento substancial llegando a las 17,012 Ton y para el 2005 otro incremento de 3,924 Ton, llegando así a las 20,936 Ton., como se puede observar en la figura 2.18

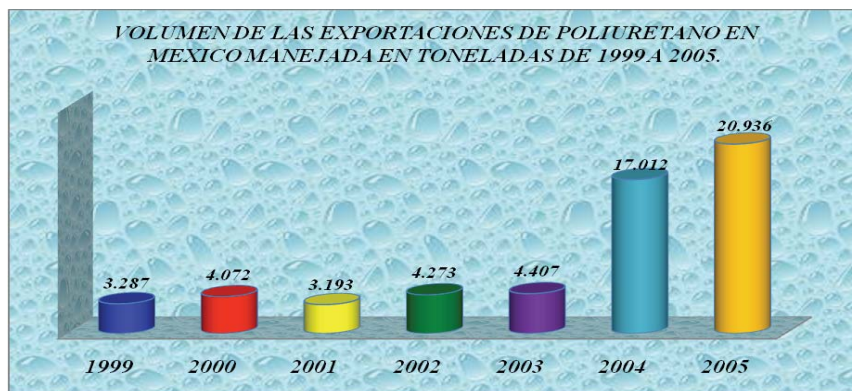


Figura 2.18 Volumen de las exportaciones de poliuretano en México.

Fuente: Industria Química en México, INEGI. Edición 2006 Serie de Estadísticas Sectoriales.

El volumen en las importaciones de poliuretano en México es de 21,260 Ton en 1999, manteniéndose constante el incremento hasta el 2002, pero en 2003 hubo un retroceso, que se recuperó en 2004 y 2005 con un volumen de importación de 44,861 toneladas, como se muestra en la Figura 2.19.



Figura 2.19 Volumen de importación en México.

Fuente Industria Química en México, INEGI. Edición 2006 Serie de Estadísticas Sectoriales.

Las exportaciones frente a las importaciones de poliuretano en México son notorias. La figura 2.20 muestra como las importaciones rebasan las exportaciones. Esto significa que el mercado nacional no satisface la demanda del país. En 1999, las exportaciones son de 3,287 Ton y en el 2005 son de 20,936 Ton, en el caso de las importaciones para 1999, son de 21,260 Ton y 44,861 Ton para el 2005. En la figura también se puede observar un paralelismo que muestran las exportaciones e importaciones.

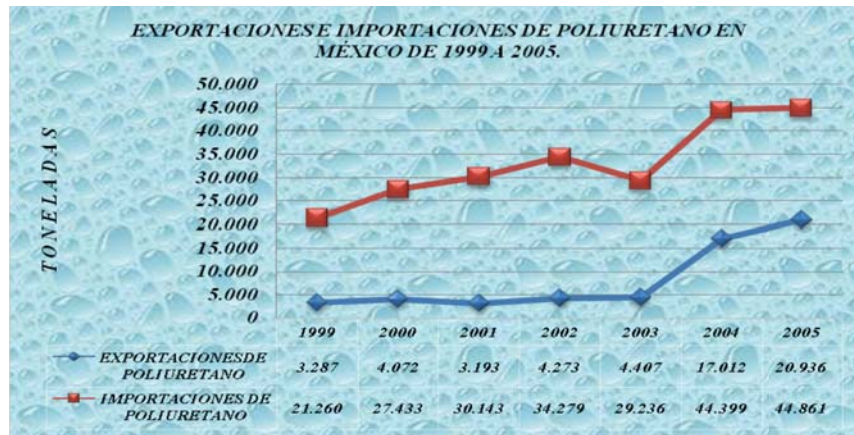


Figura 2.20 Exportaciones e Importaciones de poliuretano

Fuente: Industria Química en México, INEGI. Edición 2006 Serie de Estadísticas Sectoriales.

En la figura 2.21 se puede percibir, que en el año de 1990 el mercado mundial de poliuretano para la industria se dividía de la siguiente manera: 32% en muebles y matrices, el 20% en automotriz, el 17% en otros, el 15% en construcción, 6% en refrigeración, 4% en recubrimientos y 4% en calzado.^[10]

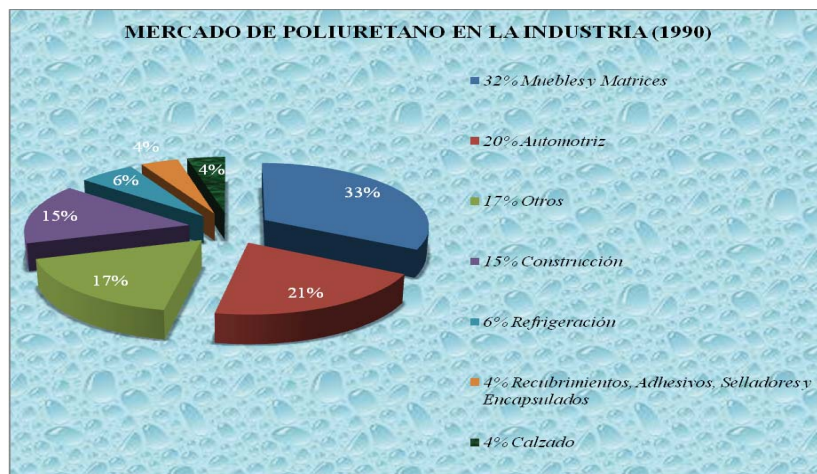


Figura 2.21 Mercado mundial de poliuretano

Fuente: George Woods, 1990

En la figura 2.22 se muestra el mercado del poliuretano mundial por territorio; en 1990, fue de 38% para el oeste de Europa, 34% para Norteamérica, 10% Japón y 18% resto del mundo.

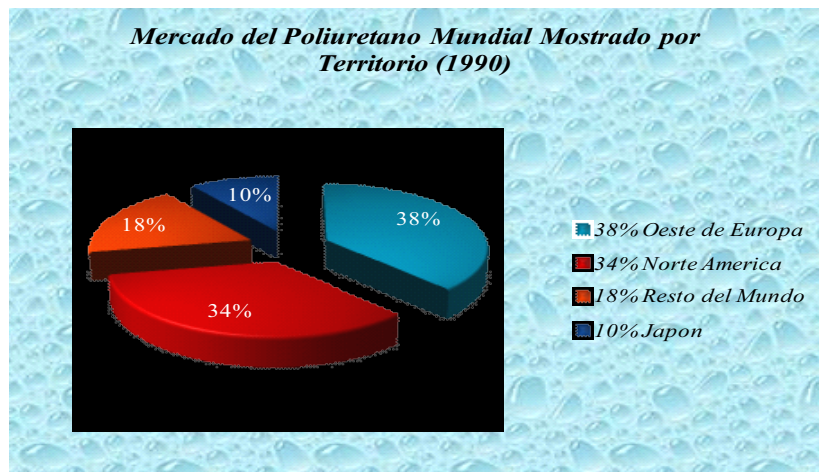


Figura 2.22 Mercado mundial de poliuretano por territorio

Fuente: George Woods, 1990

2.8.1 Generación y composición de los residuos sólidos municipales

Con base en la información disponible relativa a la generación per capita de residuos sólidos municipales, se calculó la generación total por ciudad de residuos sólidos.^[17]

En la gráfica de la figura 2.23 se puede observar el promedio de la generación per capita diaria de 1995, proyectándose al año 2010, con respecto a los residuos sólidos de las entidades del país, agrupadas por actividad económica preponderante.

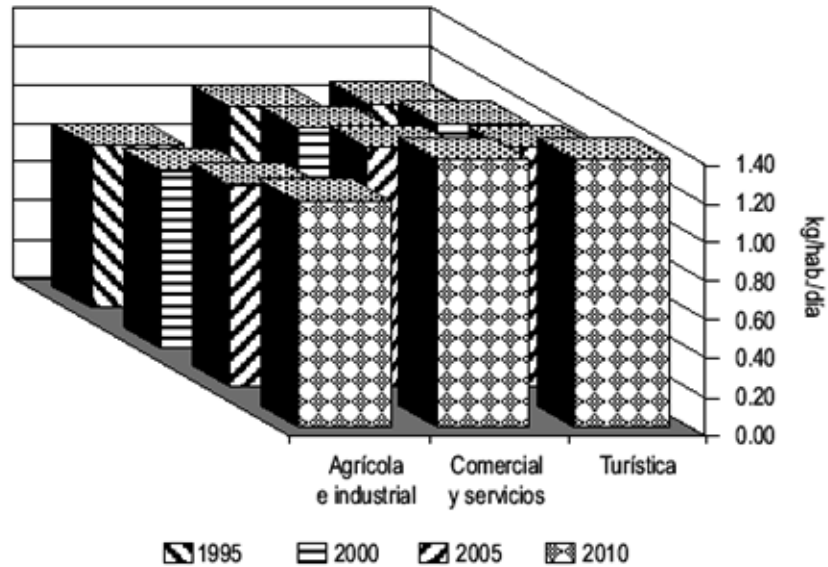


Figura 2.23 Generación diaria per cápita de acuerdo a la actividad económica en los próximos 15 años

La información que se observa en la figura anterior, considera tanto la generación domiciliar de residuos como la originada en otras fuentes tales como comercios, hospitales, industrias, barrido de vías públicas, etc.

La generación per capita promedio estimada para las ciudades medias y grandes de la República Mexicana fue, para 1997, de 0.98 kg/hab/día. Se espera que la generación de basura aumente en los próximos quince años a una cifra de 1.25 kg/hab/día.

La generación per capita de residuos sólidos en México resulta ligeramente superior a la que presenta Brasil, que tiene una generación de 0.89 kg/hab/día.

Por último y, dado que no puede perderse de vista que el país cuenta con una importante, aunque decreciente porción de población rural (alrededor del 25%), puede estimarse que la generación total actual de residuos sólidos urbanos a nivel nacional es



de alrededor de 80,000 toneladas por día. Esto significa, que la República Mexicana genera aproximadamente 30 millones de toneladas por año de residuos sólidos urbanos.

En la tabla siguiente se muestran los indicadores de subproductos encontrados con mayor frecuencia en los residuos sólidos municipales a nivel nacional.

Región	Ton/año
• Papel y cartón	14.2%
• Plástico	5.8%
• Metales	3.1%
• Textiles	1.2%
• Vidrio	6.6%
• Residuos alimenticios	31.6%
• Residuos de jardinería	9.8%
• Otros	27.7%

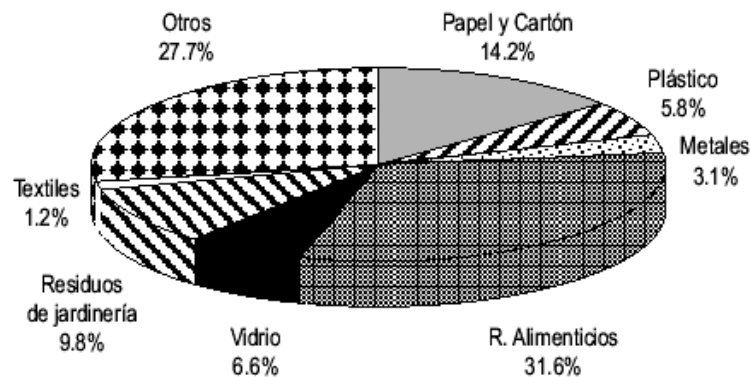
Tabla 2.4 Indicadores promedio de los subproductos presentes en los residuos sólidos municipales generados a nivel nacional

Fuente: INE/ SEDESOL

Entre otros aspectos de relevancia, de la tabla anterior cabe destacar lo siguiente:

- La participación de cartón y papel a nivel nacional oscila en un valor cercano al 14%. De éste, entre el 8% y el 10% corresponde a papel y el resto (entre 4% y 6%) a cartón.
- El plástico participa con entre el 6% y el 8% de la generación total.

- Los materiales metálicos, incluyendo latas de aluminio, aportan alrededor del 3% de la generación total.
- Los residuos alimenticios aportan más del 30% de la generación total. Este valor estará directamente ligado a la participación de la industria y el comercio para cada ciudad. Así, se tiene que localidades con poco desarrollo industrial y comercial, mantienen valores más altos en este renglón.
- Los residuos de jardinería aportan entre el 3% y el 10%, de acuerdo también con el nivel de desarrollo industrial y comercial de la localidad.
- Los residuos textiles constituyen de un 1% a un 2% de la generación total.
- Por último, puede decirse que el vidrio, tanto de color como transparente, participa con alrededor del 6.6% de la generación total.



FUENTE: INE/SEDESOL

Figura 2.24 Caracterización de residuos sólidos municipales



Con el objeto de que se cuente con una mejor idea acerca de la composición promedio de los residuos municipales de México con respecto a otras naciones y, con un punto de referencia para el análisis objetivo, se presenta la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Indicadores promedio de la caracterización de residuos sólidos municipales a nivel internacional.^[17]

Subproducto	E.U.A	Francia	México	Colombia
Papel y cartón	40%	35%	14%	22%
Plástico	8%	7%	6%	5%
Metales	9%	5%	3%	1%
Textiles	-	5%	1%	4%
Vidrio	7%	12%	7%	2%
R. alimenticios	18%	21%	32%	56%
R. jardinería	7%	-	10%	10%
Otros	11%	15%	27%	-

2.9 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

2.9.1 Temperatura de fusión

La temperatura de fusión de un sólido cristalino es la temperatura a la cual, la fase sólida y líquida se encuentran en equilibrio bajo la presión de una atmósfera.

Cuando una pequeña cantidad de una sustancia sólida se calienta lentamente, se lee la temperatura a la cual se observa la primera gota de líquido en la muestra sólida, esta es la temperatura mínima del intervalo de fusión de dicha sustancia. La



temperatura a la que, la muestra finalmente resulta líquida, es la temperatura máxima del intervalo de fusión. Para sustancias puras, el intervalo entre esos dos puntos es muy corto (máximo 1 grado), un intervalo mayor indica que el producto está impuro.

El punto de fusión es una propiedad física característica de cada sustancia; es una constante muy sensible a la presencia de impurezas, entre más pura sea una sustancia mayor será su punto de fusión y menor será el intervalo de fusión. Un compuesto orgánico impuro presenta no solo un amplio intervalo de fusión sino que su punto de fusión se abate en función de la cantidad de impurezas presentes.^[18]

2.9.2 Número de hidroxilo

Los PEP y PEPS que terminan en grupos hidroxilo, en la estructura del polioliol, son determinantes para las propiedades finales del poliuretano producido. Las propiedades mencionadas son función del peso molecular y la funcionalidad del polioliol, así como la estructura de la cadena. El número de hidroxilos es una medida de la concentración de grupos hidroxilo por unidad del peso de polioliol en: mg KOH/g y se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{NÚMERO OH's (mg KOH/g)} = \frac{56.1 (\text{funcionalidad})}{\text{Peso molecular}}$$

Este valor se determina por un método analítico, los métodos químicos más comunes para la estimación están en las normas ASTM D-4274-88 y D-4274-99.^[19]



2.9.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Una de las tareas más importantes de la química orgánica es la determinación de las estructuras orgánicas. Cuando se aísla un compuesto interesante de una fuente natural, se debe determinar completamente su estructura antes de comenzar su síntesis. Siempre que se tenga una reacción, se debe determinar si el producto tiene la estructura deseada. Se debe conocer también la estructura de un producto no deseado, para que se pueda alterar las condiciones de reacción en favor del producto que se desea. ^[20]

La espectroscopia infrarroja implica movimientos de torsión, flexión, rotación y vibración de los átomos de una molécula. Al interactuar con la radiación infrarroja, algunas porciones de la radiación incidente se absorben a determinada longitud de onda. La multiplicidad de las vibraciones que ocurren en forma simultánea producen un espectro de absorción altamente complejo, que depende de las características de los grupos funcionales constitutivos de la molécula, así como de la configuración total de los átomos.

La región infrarroja del espectro electromagnético se extiende desde el extremo rojo al fin del espectro visible, hasta las microondas; es decir, esta región incluye radiaciones de longitudes de onda entre 0.7 y 500 μm o, en números de onda, entre 14,000 cm^{-1} y 20 cm^{-1} . El intervalo espectral de mayor uso es la región del infrarrojo medio, que cubre las frecuencias de 200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (50 a 2.5 μm). ^[21]



Es poco probable que dos compuestos diferentes (excepto los enantiómeros) tengan las mismas frecuencias para todas sus vibraciones complejas. Por este motivo, se considera que el espectro infrarrojo da una "huella dactilar" de una molécula.

La espectroscopia por IR es útil para la determinación de la concentración de grupos terminales en una muestra de polímero, también es de gran utilidad para determinar la naturaleza de los cambios estructurales en polímeros, por ejemplo el proceso de degradación.

2.9.4 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel GPC (de sus siglas en inglés Gel Permeation Chromatography) o también llamada cromatografía de exclusión de tamaño SEC (de sus siglas en inglés size exclusion chromatography), es por mucho el método más usado para la determinación del peso molecular en polímeros.^[21,29]

El término cromatografía comprende una familia de métodos de separación muy relacionados entre sí, basados en los experimentos descritos por Day y Tswett^[21] en 1897-1906. La característica que distingue a la cromatografía de la mayor parte de los otros métodos físicos y químicos de separación, consisten en que entran en contacto dos fases mutuamente inmiscibles, siendo una de ellas estacionaria y la otra móvil. La mezcla de la muestra, que se pone en contacto con la fase móvil, produce una serie de interacciones (particiones) repetitivas entre la fase estacionaria y la fase móvil, a medida que se desplaza por el sistema arrastrada por dicha fase móvil. La interacciones se basan en las diferencias de propiedades físicas y químicas de los componentes de la muestra. Estas diferencias determinan la velocidad de emigración



de los componentes individuales, bajo la influencia de una fase móvil que se desplaza a través de una columna que contiene la fase estacionaria. Los componentes separados emergen en orden creciente de interacción con la fase estacionaria. El componente menos retardado es el primero en salir, y el material más fuertemente retenido es el último. Se ha obtenido una separación cuando un componente se retarda lo suficiente para evitar la superposición con la zona de un soluto adyacente, a medida que los componentes de la muestra van emergiendo de la columna.

La columna es el corazón del cromatógrafo y permite gran versatilidad en los diversos tipos de análisis que pueden obtenerse con un solo instrumento. Debido a las múltiples posibilidades de materiales para las fases estacionaria y móvil, esta versatilidad hace posible separar moléculas que difieren muy poco en cuanto a sus propiedades físicas y químicas.^[22]

2.9.5 Viscosimetría

En el caso de las disoluciones, la viscosidad, al igual que muchas otras propiedades, depende no solo de la naturaleza de los materiales mezclados, si no también de la cantidad presente de cada uno de ellos en la mezcla. En particular, la variación de la viscosidad de una solución de un material poliédrico en un solvente de moléculas pequeñas es de gran utilidad para la caracterización de polímeros.

En la práctica se puede describir la dependencia viscosidad-concentración de manera general a partir de la ecuación empírica de Mark-Houwink: $[\eta] = K \cdot M^\alpha$, donde K y α son dos parámetros que dependen del solvente y polímero de estudio.^[9] Una vez que K y α se conocen para una combinación de polímeros-solventes, es posible usar la viscosidad intrínseca para determinar el peso molecular promedio de un material (peso viscoso M).



En la determinación de la viscosidad intrínseca se utiliza un viscosímetro capilar, con el cual se registra el tiempo que le toma a un volumen de solución de polímero fluir a través del capilar y se compara con el tiempo de flujo del solvente puro a la misma temperatura. El tiempo de flujo es proporcional a la viscosidad e inversamente proporcional a la densidad del fluido.^[9]

$$\eta_{SOLVENTE} = \frac{t_{SOLVENTE}}{\rho_{SOLVENTE}} \qquad \eta_{SOL'n} = \frac{t_{SOL'n}}{\rho_{SOL'n}}$$

Lo anterior define a la viscosidad relativa, η_{rel} como la relación $\eta_{SOL'n} / \eta_{SOLVENTE}$. Para la mayor parte de los polímeros a las concentraciones de interés, esta relación es cercana a 1 así que, en una muy buena aproximación la viscosidad es una proporción del tiempo simple.

$$\eta_{rel} = \frac{t_{SOL'n}}{t_{SOLVENTE}}$$

También se define una viscosidad específica, que se refiere al cambio fraccionario en la viscosidad específica y la viscosidad inherente, mediante la relación.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$



2.9.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

Este método se usa principalmente para determinar la estabilidad térmica de los polímeros, se basa en la medida continua del peso en equilibrio (llamado termo balance).

El TGA también es útil para determinar la volatilización de plásticos y otros aditivos. Los estudios de estabilidad térmica son su mayor aplicación. Un termograma típico puede ilustrar la diferencia en estabilidad térmica entre un polímero totalmente aromático y un parcialmente alifático de estructura análoga. Una variación del método es grabar la pérdida de peso con el tiempo a una temperatura constante. Los instrumentos de TGA modernos permiten grabar el termograma en cantidades de microgramos del material.

Por definición, el análisis termogravimétrico es una técnica en que la masa de una sustancia es medida como una función del tiempo o la temperatura. La sustancia se sujeta a un programa de temperatura controlado por que la masa es un atributo fundamental de un material. Cualquier cambio de masa probablemente esta asociado con un cambio químico, que puede reflejar un cambio en la composición.

La muestra se pone en un horno mientras se suspende de un brazo en equilibrio de precisión. El cambio en peso de la muestra se graba mientras la misma se mantiene isotérmicamente a una temperatura de interés o se sujeta a un programa de calentamiento. La curva de TGA puede trazarse en:

- a) La pérdida de peso de la muestra.
- b) La diferencial del cambio de peso de la muestra por tiempo, como una función de temperatura.



Una curva de TGA ha sido limitada para identificar la muestra o determinar su composición si su naturaleza es desconocida. Sin embargo, todavía hay muchas aplicaciones analíticas basadas en TGA. Dos aplicaciones primarias son identificación cualitativa y análisis del compuesto.

Los polímeros tienen diferentes estabildades térmicas. Una ventaja de TGA es que proporciona mediciones reproducibles para distinguir un polímero de otro basándose en el rango de temperatura, magnitud, proporción, y energía de activación de descomposición.^[21]

2.9.7 Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie. A continuación se mencionan las características de dicho microscopio:

- Imágenes digitales hasta 2048 x 2048 pixel.
- Resolución de 25 nm a 1 kV y de 3,5 nm a 30 kV.
- Lentes magnéticas y bomba turbomolecular refrigeradas por agua.
- Detector de centelleo para electrones secundarios, de Si para electrones dispersados y de Si(Li) para Rayos X.

Sus aplicaciones son las siguientes:

- Mineralogía de cemento.

- Mineralogía de áridos.
- Crecimientos cristalinos.
- Fases reactivas.
- Composición microquímica.
- Cuantificación de parámetros de caracterización.



Figura 2.25 Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido, SEM (*Scanning Electron Microscopy*), es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta



magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1981 por Ernst Ruska, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, permite una aproximación profunda al mundo atómico.

Son ampliamente utilizados en la biología celular, aunque permite una menor capacidad de aumento que el microscopio electrónico de transmisión, este permite apreciar con mayor facilidad texturas y objetos en tres dimensiones que hayan sido pulverizados mecánicamente antes de su observación. Por esta razón, solamente pueden ser observados organismos muertos, y no se puede ir más allá de la textura externa que se requiera ver. Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan la luz. ^[23]

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

Las principales ventajas del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.



2.10 BIODEGRADACIÓN

El criterio general para seleccionar un polímero como material biodegradable es considerar sus propiedades mecánicas requeridas así como el tiempo de degradación necesario para la aplicación particular. La degradación de un polímero puede definirse como un cambio en su estructura química que conlleva una modificación apreciable de sus propiedades. Actualmente, se aceptan cinco mecanismos básicos de degradación que interactúan entre sí produciendo un efecto de sinergia.

- Fotodegradación.
- Oxidación mediante aditivos químicos.
- Degradación térmica.
- Degradación mecánica.
- Degradación mediante microorganismos (bacterias, hongos o algas).

Hace aproximadamente 10 años que el primer plástico biodegradable se introdujo en el mercado, pero sin tener una aceptación inmediata. A partir de entonces, la biodegradabilidad o la compostabilidad deben ser cuidadosamente demostradas y comprobadas, creándose diversos comités para la estandarización de ensayos de degradación. Entre estos comités pueden citarse las normas norteamericanas (ASTM D5209-92, D5210-92, D5247-92, D5338-92 Y D5271-93), Japonesas (JIS K6950-94) y Europeas (CEN TC261/SC4/WG2).^[24]

La biodegradación tiene lugar por la vía hidrolítica y normalmente se completa con procesos enzimáticos. De esta forma, en el desarrollo de nuevos materiales es muy importante estudiar independientemente la resistencia a los distintos tipos de medios.



Una simple hidrólisis química de los enlaces débiles de las cadenas poliméricas, es el mecanismo predominante de la degradación. En la primera fase, el agua penetra en el material, atacando a los enlaces químicos de la fase amorfa y convirtiendo las cadenas poliméricas largas en fragmentos más cortos solubles en agua. Debido a que esto ocurre inicialmente en la fase amorfa, hay una reducción en el peso molecular sin pérdidas en sus propiedades mecánicas, porque la matriz del material está soportada aún por las regiones cristalinas. Una nueva reducción del peso molecular da lugar a una pérdida de propiedades físicas, cuando el agua empieza a fragmentar el material. En algunos casos, debido a la lentitud del proceso, se realizan pruebas en condiciones aceleradas de mayor temperatura y en pH ácidos o básicos. En una segunda fase, el ataque enzimático y la metabolización de los fragmentos ocurren, resultando en una pérdida de masa del polímero. Todos los biomateriales comercialmente disponibles se degradan por este proceso. [24]

Las actividades enzimáticas asociadas a la degradación de poliuretanos para el caso de los hongos son esterasa, ureasa y lipasa; mientras que en bacterias se han encontrado esterasa, ureasa y proteasa. [9]

2.10.1 Biodegradación de poliuretanos

Después de años de producción de poliuretanos, los fabricantes encontraron que estos eran susceptibles a la degradación. Las variaciones a los patrones de degradación de diferentes muestras de poliuretanos fueron atribuidas a muchas de sus propiedades, tales como la topología, la composición química, la orientación molecular, la cristalinidad, el entrecruzamiento y los grupos terminales presentes en las cadenas de las moléculas; todas estas propiedades determinan la accesibilidad al sistema de enzimas de degradación.



La degradación de poliuretanos puede ser llevada a cabo por hongos y por bacterias. Hay una gran cantidad de informes de hongos que tienen actividades de enzimas tipo hidrolasas capaces de degradar poliuretanos. Mientras que por otro lado, se han descrito también un número considerable de actividades bacterianas que pueden biodegradar poliuretanos; aunque la mayoría de los informes no son detallados sobre los caminos de degradación y no se ha aislado ni caracterizado a la enzima.

La mayor parte de enzimas que se han descrito como activas en la degradación de poliuretanos, corresponden a esterasas y lipasas, quizá debido a la presencia de una gran cantidad de enlaces éster en los poliuretanos poliéster, quienes además, han sido descritos como los más susceptibles a la biodegradación con respecto a los poliuretanos poliéter.

La hidrólisis del enlace uretano se debe a una enzima del tipo esterasa, pero esta hidrólisis solo se observa en productos de bajo peso molecular y aunque existen informes de degradación de enlaces uretano en poliuretanos, no está claro si estos son hidrolizados directamente o primero sufren una ruptura para producir compuestos de bajo peso y luego ser hidrolizados.

Así, el proceso de degradación de poliuretanos se puede dividir de forma simple en dos rutas, una es la degradación de los enlaces del grupo uretano y la segunda es la degradación de los segmentos hidrolizables presentes en las secciones de la molécula que tienen origen en el polirol utilizado en la síntesis. ^[25]



CAPÍTULO 3

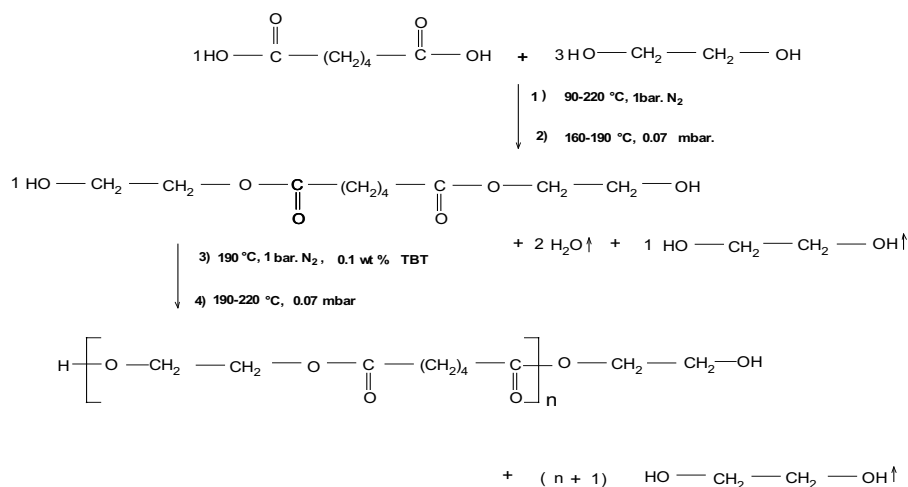
DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el desarrollo experimental para la síntesis del poli(adipato de etileno) (PAE), el cual es un polioli poliéster lineal que se hace reaccionar con un isocianato alifático, el diisocianato de hexametileno (HDI). El poliuretano producto de esta reacción con características rígidas y de color blanco se dispone para pruebas de biodegradación en presencia de dos cepas con actividad esterasa.

Una vez obtenido el polioli, se caracterizará por medio de las siguientes técnicas: punto de fusión, número de OH's, espectroscopia de infrarrojo (IR) y cromatografía de permeación en gel (GPC). El poliuretano se analizará por espectroscopia de infrarrojo (IR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA). Finalmente se describe la síntesis del poliuretano y su biodegradación.

3.1 Síntesis del poli(adipato de etileno)

La reacción llevada a cabo a partir de etilenglicol y ácido adípico, en una relación 3:1 mol, es una reacción de policondensación obteniendo como producto el poli(adipato de etileno); esta relación es con la finalidad de que reaccione en su totalidad el ácido carboxílico y así obtener un polioli lineal que en los extremos de la cadena polimérica contenga grupos hidroxilo, OH; y no grupos carboxilo, COOH; y una polidispersidad lo más cercana a uno.^[26] Ver esquema 3.1.



Esquema 3.1 Reacción de policondensación del poli(adipato de etileno)

3.2 Metodología para la reacción de policondensación^[26]

La metodología utilizada para llevar a cabo esta reacción es la siguiente:

1. Se pesan 50.37g de ácido adípico grado R.A. correspondientes a 0.39 mol, además de medir 58 mL etilenglicol, correspondientes a 0.96 mol, ambos reactivos se colocan en un matraz de tres bocas de 500 mL.
2. El matraz se coloca en una mantilla de calentamiento precalentada a 90 °C y la temperatura se aumenta gradualmente hasta 220 °C en una atmósfera de nitrógeno hasta que la mayor cantidad de agua es eliminada por la reacción en un tiempo de tres horas.
3. El matraz se enfría a 160 °C, se suspende la atmósfera inerte de nitrógeno y aplicando vacío lentamente hasta una presión de 0.07 mbar durante 30 minutos, se incrementa la temperatura a 190 °C.



4. El exceso libre de etilenglicol se comienza a destilar a una temperatura de 190 °C durante 90 minutos continuando la reacción por una hora más.
5. La presión se lleva a la atmosférica mediante un flujo de nitrógeno, y se adicionan 0.0115 g de terbutóxido de titanio (TBT) como catalizador; todo esto se agrega al medio en reacción.
6. Se aplica vacío lentamente alrededor de 0.07 mbar durante 30 minutos.
7. La temperatura se aumenta hasta 220 °C y se mantiene constante durante 30 minutos, para finalizar la reacción. El grado de polimerización depende del tiempo en esta última etapa.
8. El polirol en estado líquido se trasvasa a un recipiente a una temperatura de 70 °C.
9. Se coloca en un desecador durante 24 horas aproximadamente para eliminar la humedad.
10. Obtenido el poli (adipato de etileno) PAE, se caracteriza.

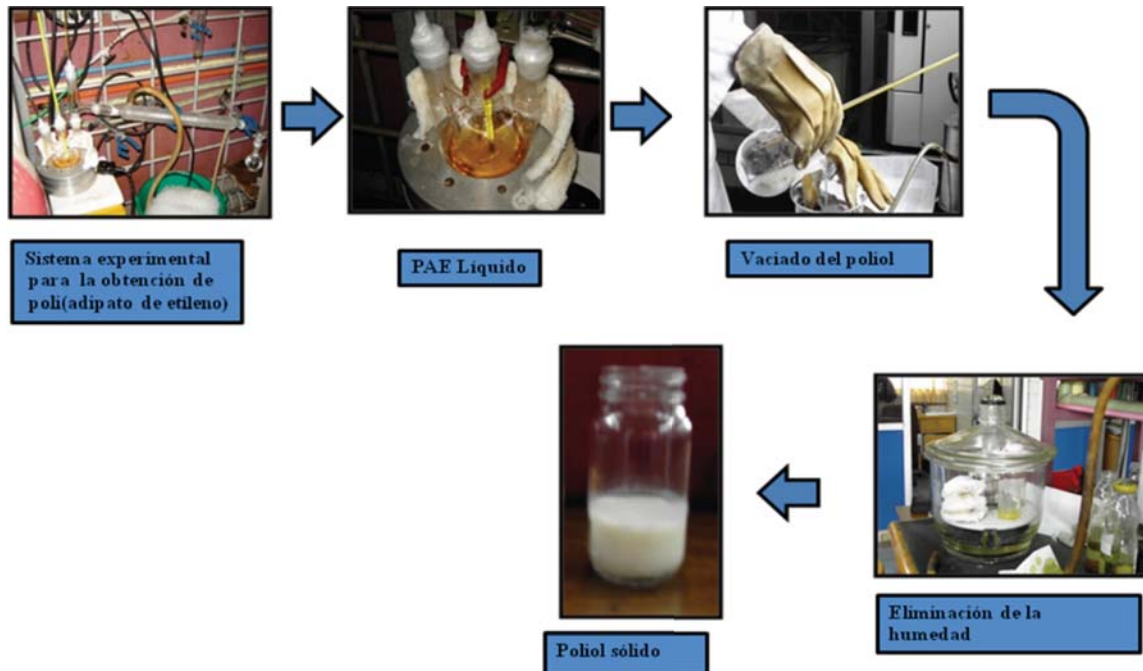


Figura 3.1 Metodología para la obtención de poli(adipato de etileno)

3.3 Caracterización del poli(adipato de etileno)

Para caracterizar el producto de la reacción de policondensación que se llevó a cabo anteriormente, es necesario realizar pruebas de identificación que nos permitan confirmar con certeza que el material obtenido es el esperado. Para ello se compara con resultados reportados en la literatura y las características de un poli(adipato de etileno) comercial.

3.4 Punto de fusión del poli(adipato de etileno)

Se determinó el punto de fusión del producto en un equipo Fisher-Johns marca OSYMA. Se tomó una pequeña muestra del producto sólido y se colocó en un portaobjetos, éste a la vez se coloca sobre la platina de calentamiento del equipo, con velocidad de calentamiento $5^{\circ}/\text{min}$ y se observa la temperatura en la cual el poliol pasa del estado sólido al estado líquido.



3.5 Espectroscopia de infrarrojo del poli(adipato de etileno)

Una vez obtenido el producto, fue necesario identificar sus grupos funcionales, para lo cual se toma una pequeña muestra de 1.5 mm de diámetro aproximadamente y se coloca directamente en la superficie reflejante (prisma) del espectro de infrarrojo. Este método ATR (Reflectancia Total Atenuada) se realizó en un equipo Varian 800 FT-IR Scimitar Series.

3.6 Determinación del número de OH's del poli (adipato de etileno) ^[19]

La importancia de conocer la cantidad de grupos hidroxilo se debe a que se requiere para efectuar los cálculos en la formulación de síntesis del poliuretano (ver apéndice A). El grupo hidroxilo se esterifica con una solución de anhídrido ftálico en piridina manteniendo a reflujo con una temperatura de $98\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. El exceso de reactivo se titula con solución estándar de hidróxido de sodio.

3.6.1 Procedimiento:

1. Se pesa un gramo de poli (adipato de etileno) en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
2. Con una pipeta volumétrica se adicionan 25 mL de reactivo piridina-anhídrido ftálico-Imidasol, agitando para solubilizar la muestra. Se calienta ligeramente hasta completar la disolución.



3. Se coloca un blanco, este lleva todo excepto la muestra.
4. Se colocan los condensadores procurando que estos no toquen la muestra.
5. Se colocan los matraces durante 15 minutos con sus condensadores en un baño de aceite a una temperatura de $92\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ cubriendo aproximadamente la mitad del matraz.
6. Después del periodo de calentamiento se retiran los matraces del baño de aceite y se enfrían a temperatura ambiente.
7. Se retiran los condensadores de cada uno de los matraces.
8. Se adicionan 10 mL de agua destilada y se esperan dos minutos.
9. Se agregan 0.5 mL de indicador de fenolftaleína y se titula con una solución de NaOH 0.5 N, hasta que un color rosa aparezca y se mantenga por lo menos 15 s.
10. Se realizan los siguientes cálculos.

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

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 0.4959 N.

W = g de muestra usados.



3.7 Determinación del peso molecular promedio del poli (adipato de etileno).

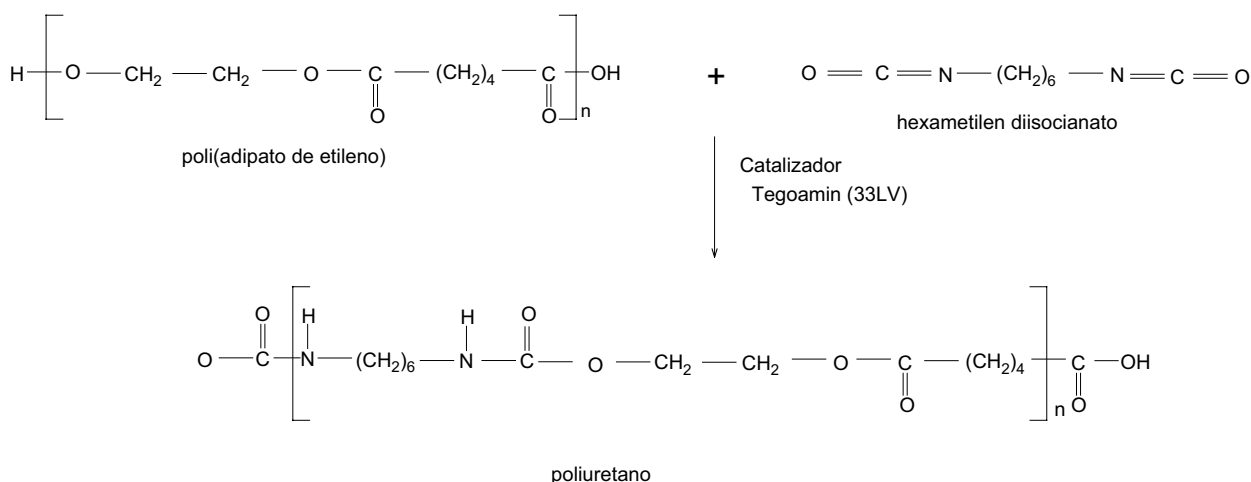
Uno de los métodos para la obtención del peso molecular promedio de los polímeros es la cromatografía de permeación en gel (GPC), también conocida como cromatografía de exclusión (SEC). Es un método "absoluto", pues los tiempos de retención no tienen una relación directa con la masa molar de los analitos y varían con el polímero usado y las condiciones analíticas (columna, solvente y temperatura). Es por lo tanto esencial, una cuidadosa calibración de la columna bajo condiciones analíticas con estándares de poliestireno.

Se realiza una curva de calibración con estándares de poliestireno de pesos moleculares de 1680, 28500 y 35000 g/g mol. Los cuales fueron disueltos en tetrahidrofurano (THF) en una concentración de 1000 ppm (1mg/mL), se inyectan en un volumen de 10 μ L a un equipo Waters 2695 de módulos separados con una columna Hewlett Packard PLgel, de 5 μ y 500 Å de porosidad, para la separación de pesos moleculares menores a 20000, la temperatura de la columna es de 40 °C ocupando un detector Viscotek 270 DUAL DETECTOR. El eluyente fue el THF y se utilizó un flujo de 1mL/min.

3.8 Síntesis del poliuretano

Para la síntesis del poliuretano se ocupa una técnica llamada de un solo paso, que consiste en adicionar uno a uno, cada componente a excepción del diisocianato que será agregado al final, ^[13] en este caso el poli (adipato de etileno) se encuentra en estado sólido y es fundido y mezclado con catalizador. Finalmente se adiciona el diisocianato de hexametileno.

1. Se pesan 10 g poli (adipato de etileno) molido en un vaso de PET.
2. Se somete a un calentamiento indirecto hasta que el material se funde (50 °C).
3. Se agregan 0.012 g de catalizador Tegoamin (33LV) y se mezcla con una velocidad de 2500 rpm por un tiempo de 5 segundos.
4. Posteriormente se agregan 3.36 g de diisocianato de hexametileno (HDI) y nuevamente se mezcla durante un tiempo de 25 segundos a 2500 rpm.
5. La reacción exotérmica se deja en reposo por un lapso 16 horas.
6. Ya curado, el material se corta con un rallador de queso de acero inoxidable en partículas de un diámetro aproximado de 1 mm. Y se toman muestra para caracterizarlo y biodegradarlo. Ver esquema 3.2.



Esquema 3.2 Reacción de síntesis del poliuretano



3.9 Obtención del espectro de infrarrojo (IR) del poliuretano.

Una vez sintetizado el poliuretano es necesario caracterizar las bandas de absorción que presenta, para lo cual se tomó una pequeña muestra y se mezcla homogéneamente con bromuro de potasio (KBr), con esta mezcla se hace una pastilla; la cual es colocada en el espectrómetro de infrarrojo, se obtiene el espectro de la muestra y se interpreta. Esto se hizo con el poliuretano antes y después de la biodegradación.

3.10 Biodegradación del poliuretano alifático.^[27]

1. Para llevar a cabo este proceso de biodegradación el material y el poliuretano es esterilizado a 121 °C en autoclave.
2. Las bacterias *Alicyclophilus sp* de la cepa clasificada como 1 y 8 se encuentran en tubos eppendorf, almacenadas en glicerol al 30% (v/v) y congelados a -70 °C para su conservación.
3. De estos tubos, se toma un cristal de hielo de ambas bacterias los cuales se agregaron en 5mL de medio Luria Bertani (LB) (ver apéndice B) esto para proporcionar condiciones metabólicas óptimas de crecimiento. Se incubaron durante 12 horas a 37 °C y 200 rpm.
4. Concluido este tiempo se midió la D.O.₆₆₀ y se re-inocularon 5 mL de medio LB, a una D.O.₆₆₀ de 0.1. Estos cultivos se incubaron a 37 °C y 200 rpm, durante el tiempo que cada cepa requiere para llegar a la mitad de su fase exponencial (ver apéndice C) y una vez alcanzada esta condición, se corroboró por la medición de D.O.₆₆₀.



5. Se re-inoculó la misma cantidad de células (D.O.₆₆₀ = 0.02) en 50 mL de Medio Basal (ver apéndice D) más el poliuretano para cada cepa.

6. El poliuretano biodegradado se lava con agua destilada, se filtra y se seca.

3.11 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para conocer si hay regiones dañadas en la superficie del poliuretano por el ataque de los microorganismos se realizaron pruebas de microscopía electrónica de barrido en la unidad de servicios de apoyo a la investigación (USAI) de la Facultad de Química a tres muestras de poliuretano, las cuales fueron colocadas en una campana y cubiertas con una capa muy delgada de oro como material conductor. El poliuretano control (PUC) y los poliuretanos biodegradados con las cepas 1 y 8 (PU1) y (PU8) respectivamente, son colocados en la cámara del microscopio para tomar las imágenes. El equipo empleado es JEOL JSM-5900LV Scanning Electron Microscope. Los aumentos de las muestras son de 250X, 500X, 1000X, 2000X, 4000X.

3.12 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico que se realizó al poliuretano es con la finalidad de verificar consecuentemente un cambio en el comportamiento térmico del material. La temperatura de descomposición de un polímero esta relacionada con su peso molecular, entre otros factores. Se espera encontrar cambios en el poliuretano por efecto de los 15 días de biodegradación a que se le expuso, comparado con un poliuretano control.



El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TGA marca NETZSCH modelo STA 409 PC con rango de calentamiento hasta 1000 °C. La rapidez de barrido es de 10 °C por minuto con atmósfera de oxígeno en un rango de temperatura de 25 a 450 °C para las muestra de poliuretanos PUC, PU1, PU8.



CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presenta el análisis y los resultados de la síntesis del poli(adipato de etileno), su caracterización, la síntesis del poliuretano y su biodegradación. También se distinguen algunas propiedades de este material antes y después de dicha biodegradación.

Para el estudio de biodegradación del poliuretano es necesario mantener un control en la síntesis del poli(adipato de etileno) con la finalidad de obtener un producto sintetizado con las mismas características. Se llevan a cabo así, seis reacciones de policondensación que permiten afirmar que la técnica de polimerización empleada para obtener el polioliol es la adecuada y tiene como resultado la repetibilidad de sus propiedades físicas y químicas: temperatura de fusión, número de OH's, peso molecular, polidispersidad, espectro IR, entre otras.

4.1 Temperatura de fusión del poli(adipato de etileno)

En la tabla 4.1 se muestran la temperatura de fusión del poli(adipato de etileno) obtenido de seis reacciones que se llevaron a cabo. También se muestra la temperatura de fusión de un polioliol comercial (RYMSA empresa que vende polioliolos) y una referencia de la literatura, para hacer una comparación de los polioliolos obtenidos en el laboratorio.

Tabla 4.1 Temperatura de fusión del poli(adipato de etileno) PAE

Reacción	PAE Obtención Laboratorio
1	50 °C
2	42 °C
3	51 °C
4	49 °C
5	43 °C
6	50 °C

Para las reacción 1, 3, 4 y 6 la temperatura de fusión son aceptables comparándolos con la literatura (PAE 50°C) y el poliol comercial (PAE 50°C); esto indica que se alcanzaron las condiciones de repetibilidad en los parámetros experimentales en cada una de las reacciones señaladas. Los parámetros que se mencionan son tiempo de reacción, atmósfera de nitrógeno, vacío y temperatura.

Un poliol con grado de polimerización menor explicaría el por qué de los valores bajos del punto de fusión obtenido para las reacciones 2 y 5, (ver Tabla 4.1); ya que entre menor sea el grado de polimerización menor es la temperatura de fusión. La aplicación inadecuada del vacío en la última etapa de la reacción es otra explicación, ya que en esta fase, el alcohol es desprendido de las moléculas, favoreciendo menor polidispersidad así como también el grado de polimerización.



Figura 4.1 Temperatura de fusión del poli(adipato de etileno)

4.2 Análisis y resultados de la determinación del número de OH's

Se puede distinguir en la tabla 4.2 que en la masa de 1g de polioliol no necesariamente hay el mismo número de hidroxilos.

Tabla 4.2 Número de OH's de las reacciones del poli(adipato de etileno)

Reacción	Peso de la muestra (g)	Volumen de NaOH para el blanco (mL)	Volumen de NaOH para la muestra (mL)	No. de OH's
1	1.020	106.5	105.3	32.72
2	1.099	103.0	99.4	91.30
3	1.001	107.6	106.6	27.79
4	1.001	107.7	106.6	30.57
5	1.014	102.0	99.0	82.30
6	1.015	104.2	103	32.89

Las reacciones que se llevaron a cabo tienen características propias cada una de ellas, pero responden a una lógica del procedimiento de reacción. En el caso del número de OH's es importante distinguir porque hay ciertas variaciones. En particular responden al grado de polimerización y la polidispersidad que es directamente afectada por el tiempo de vacío al final de la reacción, cuando los grupos OH son desprendidos a favor del incremento de la cadena polimérica.

Esto quiere decir que entre mayor sea el grado de polimerización menor será el número de OH's debido a que la unión de cadenas favorece el desprendimiento de grupos OH's.



Figura 4.2 Baño de aceite para la determinación del número OH's



Figura 4.3 Polioliol y blanco titulados.

4.3 Resultados de la espectroscopia de infrarrojo (IR) del poli (adipato de etileno)

En el análisis de la espectroscopia de infrarrojo, que se realizó mediante la técnica ATR, al poli (adipato de etileno) sintetizado en el laboratorio. Se observan las bandas características correspondientes a los grupos metilos y metilenos en 2955.58 cm^{-1} , el grupo éster 1253.09 cm^{-1} y el grupo carbonilo 1730.57 cm^{-1} aparecen en el compuesto sintetizado.

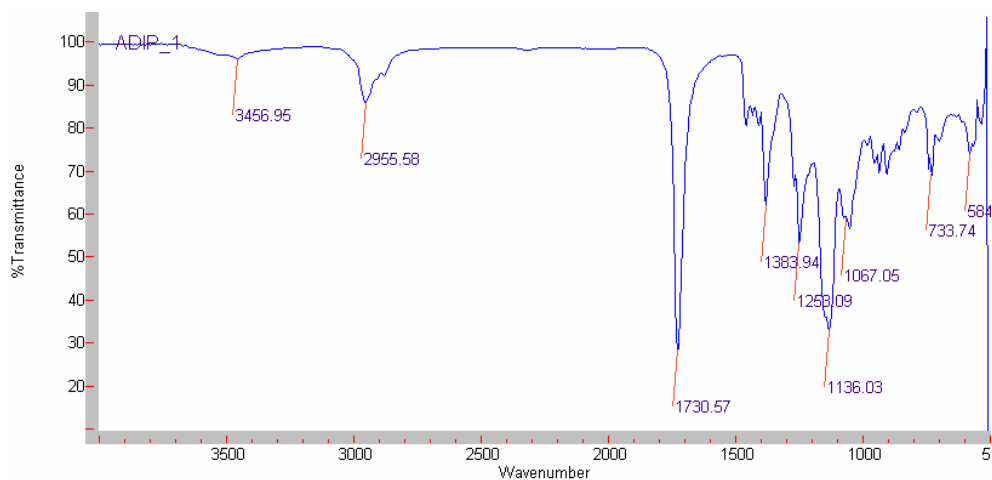


Figura 4.4 Espectro de IR del poli(adipato de etileno) sintetizado en el laboratorio

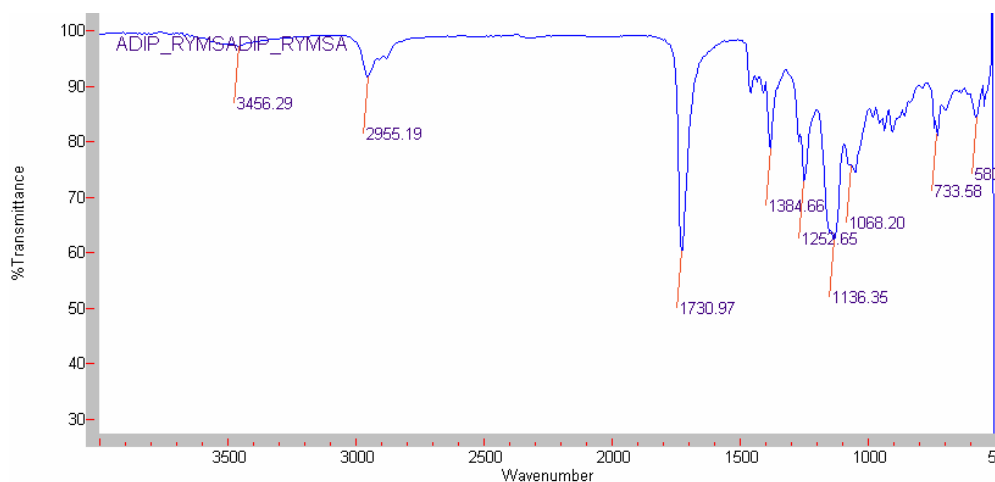


Figura 4.5 Espectro de IR del poli(adipato de etileno) RYMSA

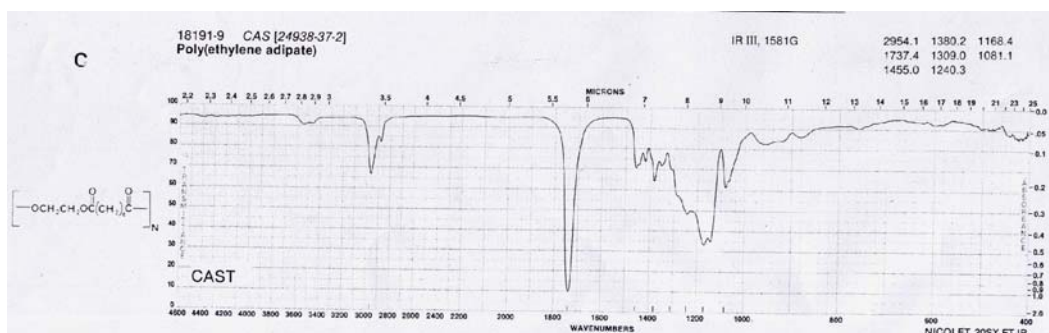


Figura 4.6 Espectro de IR del poli(adipato de etileno) referencia bibliográfica

Los tres espectros de infrarrojo mostrados en las figuras 4.4, 4.5, y 4.6 corresponden al poli(adipato de etileno), el primero es uno de los seis que se sintetizaron a nivel laboratorio, el segundo corresponde a un análisis de un polioli comercial (RYMSA) y el tercero es una referencia de la literatura.

En la síntesis de poli(adipato de etileno) se controló el tiempo de aplicación de vacío de la reacción, que el número de OH's fuera mínimo lo cual se logró con la técnica aplicada y observándose esto en las bandas características de los espectros en la zona de 3300 cm^{-1} .

Haciendo una comparación de los dos espectros experimentales con el de referencia se pueden notar que las frecuencias características corresponden y que el polioli sintetizado en el laboratorio presenta propiedades semejantes a las reportadas en literatura y en polioles comerciales. Cabe señalar que los seis polioles sintetizados en el laboratorio tienen las mismas bandas de absorción.

Las figuras 4.7 y 4.8 muestran el espectrofotómetro empleado en la caracterización de IR.

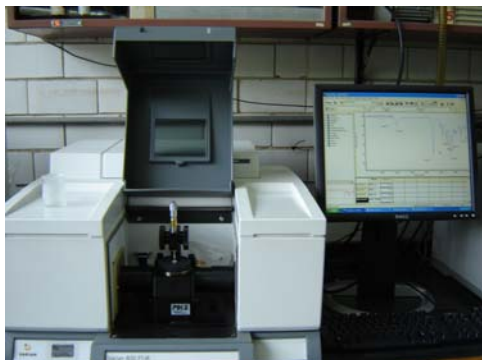


Figura 4.7

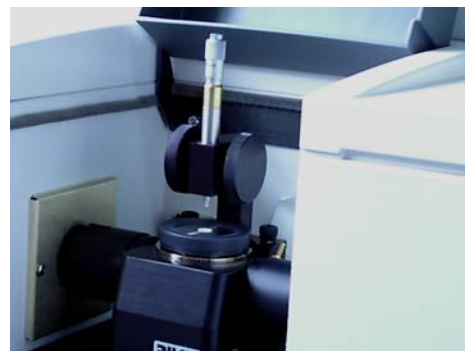


Figura 4.8

Espectrofotómetro de infrarrojo marca Varian 800 FT- IR

4.4 Determinación del peso molecular mediante la cromatografía de permeación en gel del poli(adipato de etileno)

El análisis de GPC que se realizó para el poli (adipato de etileno) sintetizado en el laboratorio se muestra, en la figura 4.9, la línea base (punteada) y la curva de calibración construida con estándares de poliestireno de pesos moleculares de 1680, 28500 y 35000 g/gmol. Estos valores están representados en los círculos pequeños de la gráfica. El peso molecular se interpola a partir los valores de los estándares y la pendiente de la recta de calibración siendo para nuestro experimento M_n (Daltons) = 3 025 y M_w/M_n = 2.589 y para el poliol comercial figura 4.10. El M_n (Daltons) = 2745 y M_w/M_n = 2.439.

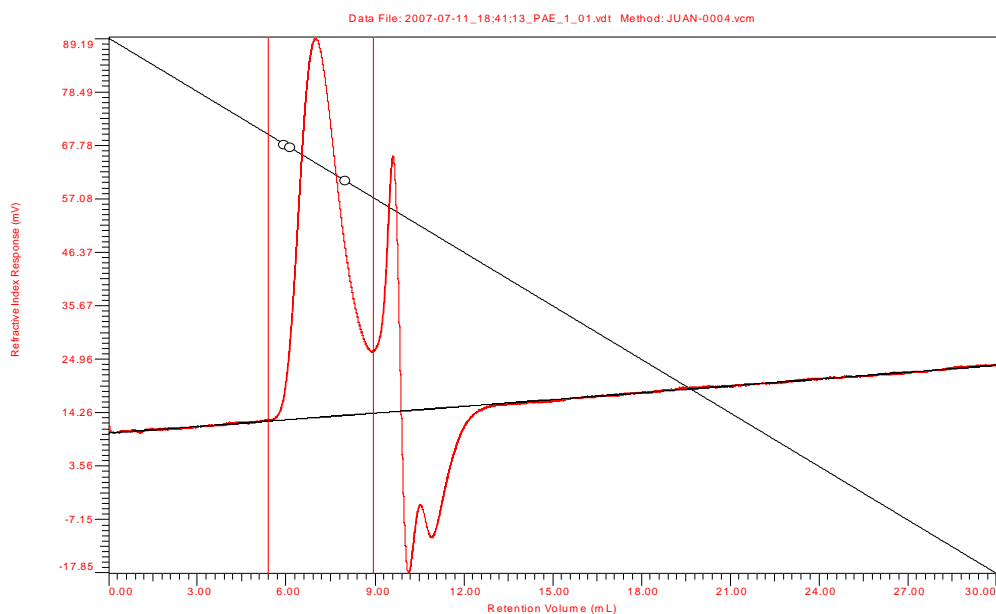


Figura 4.9 Cromatograma del poli(adipato de etileno) sintetizado en el laboratorio

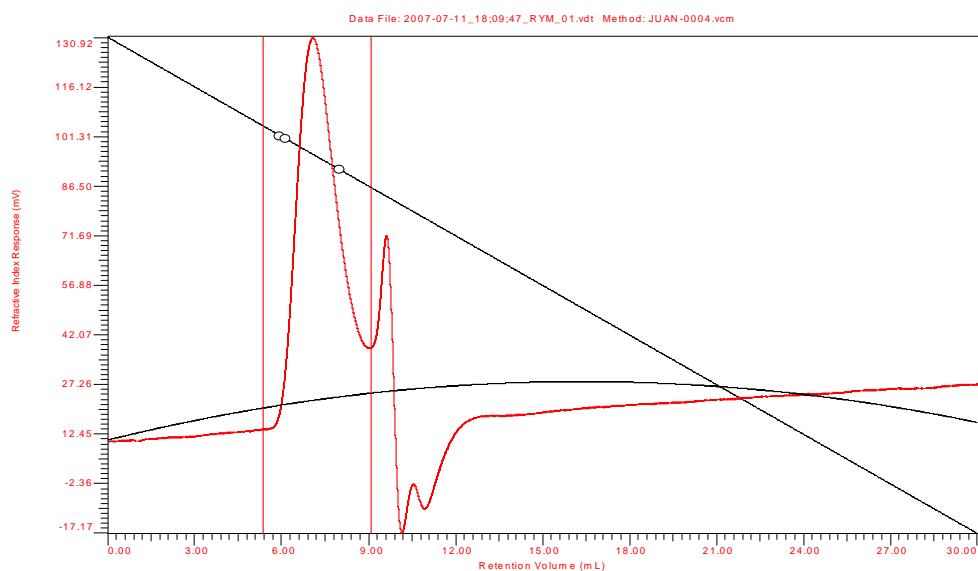


Figura 4.10 Cromatograma del poli(adipato de etileno) comercial (RYMSA)

La literatura reporta^[28] un peso molecular para el poli(adipato de etileno) de 2988.

Para caracterizar un polímero los datos más relevantes son el peso molecular y su polidispersidad. En la figura 4.11 se muestra el equipo de cromatografía empleado para determinar los pesos moleculares.



Figura 4.11 Equipo de cromatografía de permeación en gel.

4.5 Análisis de los espectros de IR del poliuretano alifático biodegradado

Los efectos de las cepas, sobre el poliuretano se pueden apreciar comparando los espectros de infrarrojo, IR, tomados al poliuretano control PUC contra PU1 y PU8 después de detener el proceso de biodegradación.

El análisis sobre los espectros obtenidos experimentalmente se realiza a partir de un haz de luz que pasa por la muestra y que recorre un rango de frecuencias del infrarrojo. Las frecuencias mayores (menores longitudes de onda) se grafican a la izquierda del espectro. Un detector recibe la señal que es proporcional a la diferencia de la intensidad de la luz que se encuentra cuando no hay muestra y cuando la hay. El 100% de transmitancia del haz indicaría que no hay absorción y el 0 % que la

absorción es total. Para la determinación del espectro de los poliuretanos biodegradados se preparó una pastilla mezclando bromuro de potasio (KBr) y una pequeña muestra de poliuretano; esto se realizó para las tres muestras: poliuretano control PUC sin bacteria, poliuretano expuesto a la cepa 1, PU1 y poliuretano expuesto a la cepa 8, PU8.

Para el PUC se encuentran bandas características de los grupos funcionales amida mono saturada N-H en 3425.63cm^{-1} , para los grupos metileno o alcanos C-H en 2930.97 y para el enlace carbonilo del grupo éster del polirol y del poliuretano a 1737.74 .

El espectro mostrado en la figura 4.12 corresponde al poliuretano control que estuvo en presencia del medio LB y Medio Basal sin cepa alguna.

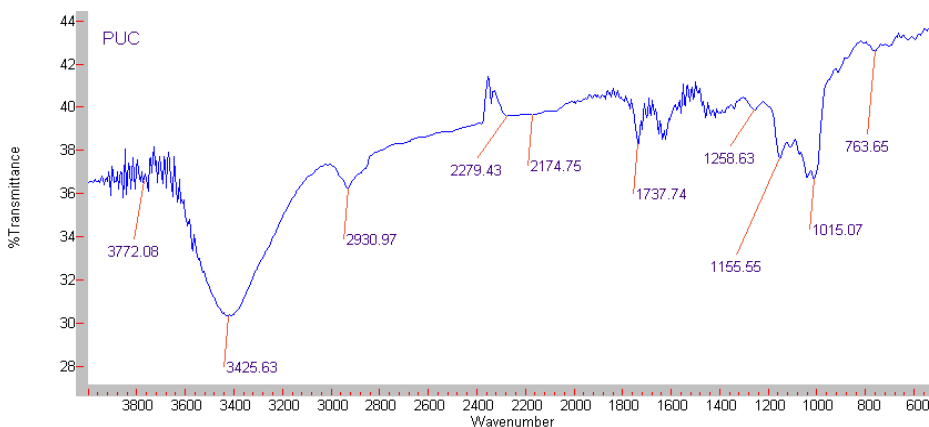


Figura 4.12 Espectro de IR del poliuretano control

La banda del grupo amida 3433.15 del PU1 de la figura 4.13, es menos ancha que la banda amida 3425.63 del PUC debido a que la bacteria presenta afinidad por este grupo y se nota también una disminución en la banda de los metilos o alcanos en 2933.16 , y no hay una afinidad muy marcada por esta cepa para el grupo carbonilo del éster con número de onda en 1737.57 .

Para el PU8, figura 4.14, también en el grupo amida, se ve una banda más chica con respecto al PUC, hay que señalar que esta cepa presenta mayor actividad en el grupo éster. Esto se nota en la señal más grande del grupo carbonilo 1737.61 de la figura 4.14 y es confirmado con el ensanchamiento del grupo de los alcanos en la señal 2931.99. Posiblemente la cepa 8 hidroliza el ácido del éster. Es por ello que el agrandamiento de la banda del grupo carbonilo se presenta en esta figura.

Con esta información podemos decir que si hay afectación por la cepa 1 y 8 al poliuretano alifático.

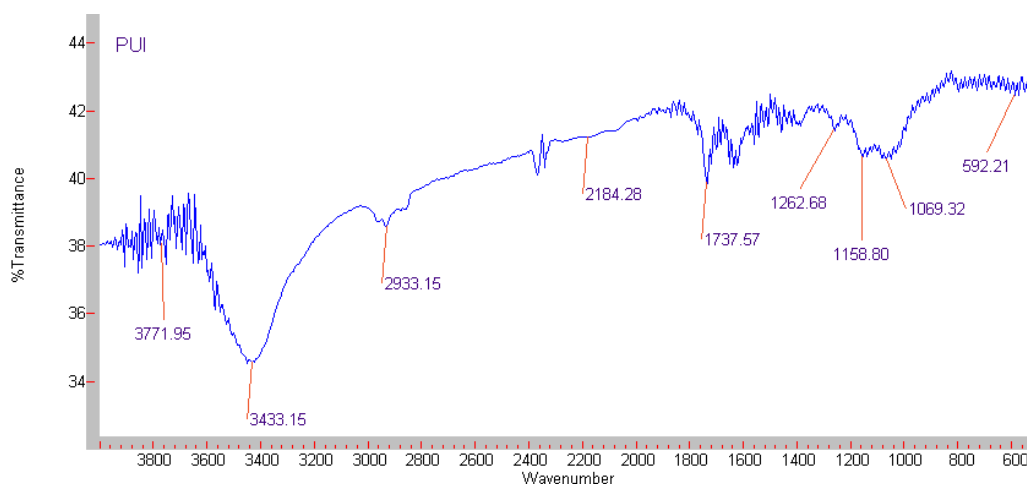


Figura 4.13 Espectro de IR del poliuretano biodegradado por la cepa 1

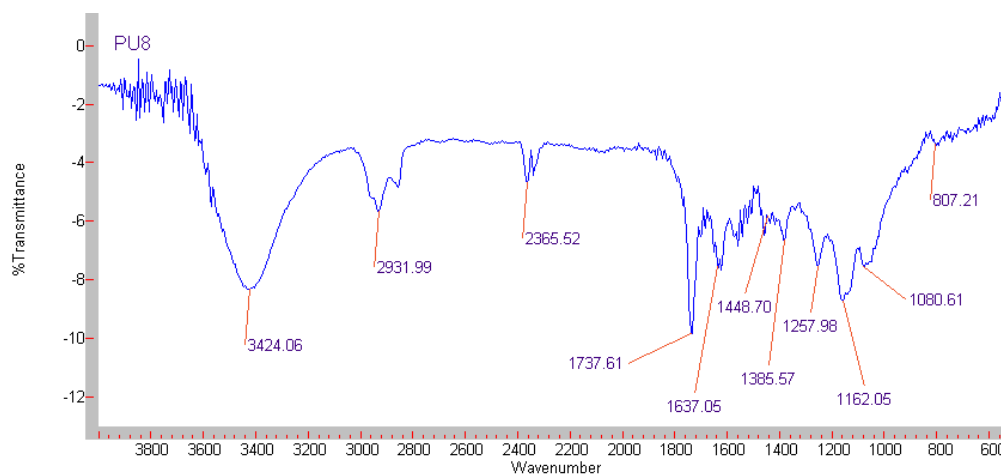


Figura 4.14 Espectro de IR del poliuretano biodegradado por la cepa 8

4.6. Microscopía electrónica de barrido del poliuretano alifático biodegradado

En las figuras 4.16, 4.19 y 4.22 se muestra el poliuretano control a diferentes aumentos. En las figuras 4.15, 4.18 y 4.21 se muestra el poliuretano expuesto con la cepa 1 a diferentes aumentos. En las figuras 4.17, 4.20 y 4.23 se muestra el poliuretano expuesto con la cepa 8 a diferentes aumentos.

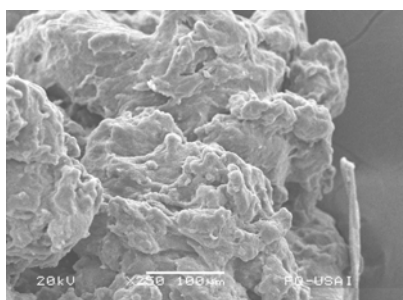


Figura 4.15 PU1 01

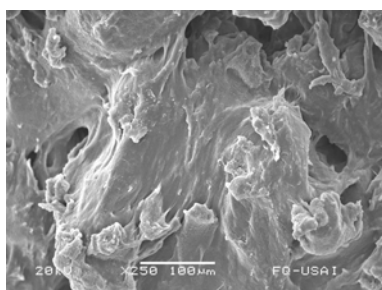


Figura 4.16 PUC 01

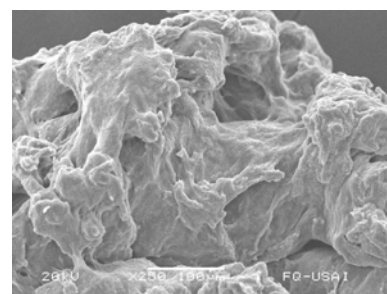


Figura 4.17 PU8 01

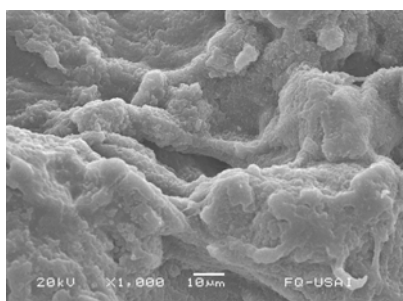


Figura 4.18 PU1 03

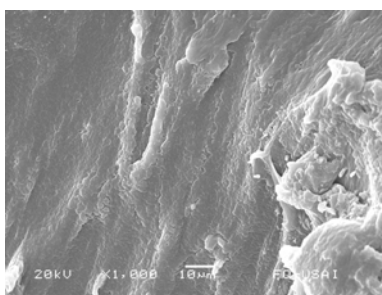


Figura 4.19 PUC 03

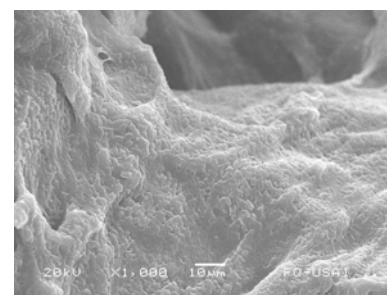


Figura 4.20 PU8 03

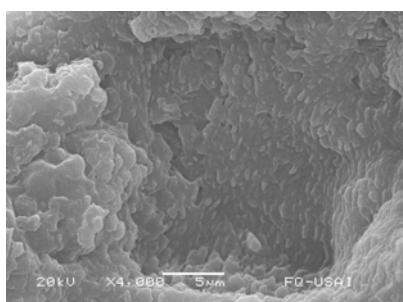


Figura 4.21 PU1 05

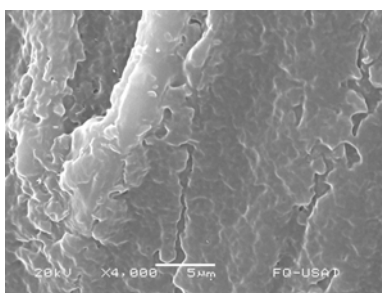


Figura 4.22 PUC 05

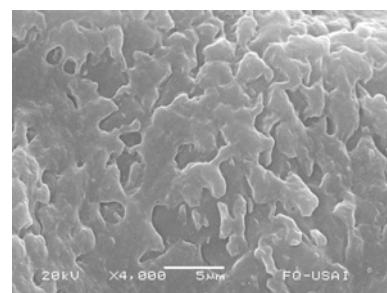


Figura 4.23 PU8 05

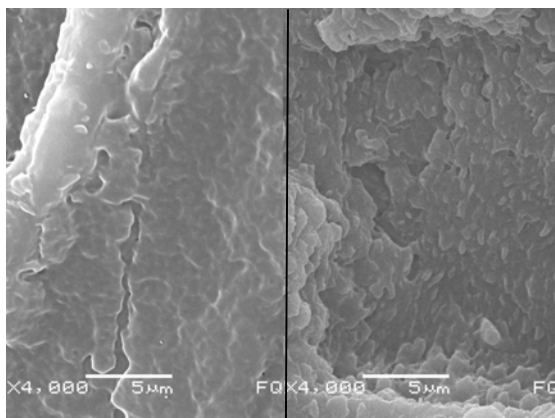


Figura 4.24 PU Control PU Cepa 1

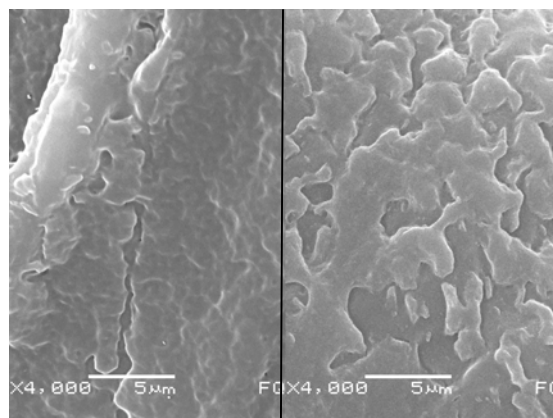


Figura 4.25 PU Control PU Cepa 8

En las anteriores figuras se observan las muestras que fueron preparadas para la micrografía, tienen las dimensiones de aproximadamente 1 mm largo por 0.5 mm de ancho. En la microscopía electrónica de barrido podemos analizar la morfología en la superficie de los poliuretanos, y si las enzimas 1 y 8 actuaron sobre ella podremos visualizar los cambios. Se sigue manteniendo un poliuretano control PUC como referencia.

Las imágenes que se muestran se ordenan en tres columnas y dos imágenes más en la parte inferior que muestran al PUC con PU1 y PU8 que los divide una línea negra.

En la columna de la izquierda se muestra la misma partícula de PU1 a distinto aumento o resolución. La resolución se refiere a la agudeza con que se observa una imagen, para hacer posible una comparación, en la columna del centro se encuentra el poliuretano control PUC con los mismos aumentos y en la columna de la derecha se encuentran las imágenes del PU8 con los mismos aumentos de la partícula de poliuretano biodegradado.

Los cambios notados en la superficie de los poliuretanos biodegradados a simple vista es la diferencia en la coloración, pero en las imágenes de microscopía se pueden

apreciar cambios en la morfología y textura de los dos poliuretanos PU1 y PU8. Se observan formas agudas o picos que salen del relieve en donde la enzima tiene mejor afinidad y son atacados con mayor facilidad; la superficie opaca y erosionada presenta cambios que se notan en primera instancia para el PU1 y PU8 comparándolo con el PUC que tiene la superficie más lisa y zonas en forma de picos, además de que presenta cambios en el contraste de las superficies. Visiblemente las superficies del PU1 y PU8 son atacadas por las enzimas prevaleciendo las regiones con aspecto curvado.

Las figuras 4.24 y 4.25 muestran al PUC del lado izquierdo de la línea negra y a los PU1 y PU8 del lado derecho. Estas son imágenes a 4000X de aumentos y se observa una textura más rugosa en la superficie degradada, se puede también observar del lado derecho de la figura 4.25 cómo los relieves o canales son más abiertos que del lado izquierdo que son más angostos.

4.7 Análisis Termogravimétrico del poliuretano alifático biodegradado

En la figura 4.26 se presenta el termograma del poliuretano control que sólo se mantuvo en medio basal sin enzima. Se esperaría que la curva del PU1 Y PU8.

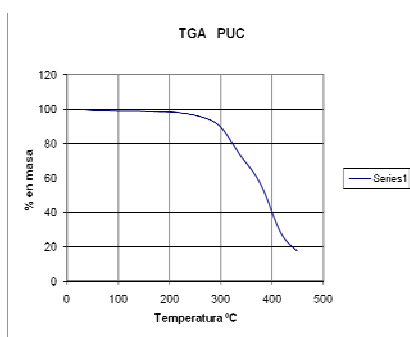


Figura 4.26 PU Control

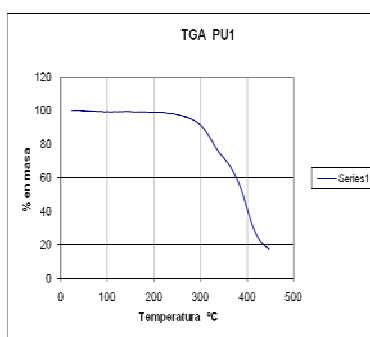


Figura 4.27 PU Cepa 1

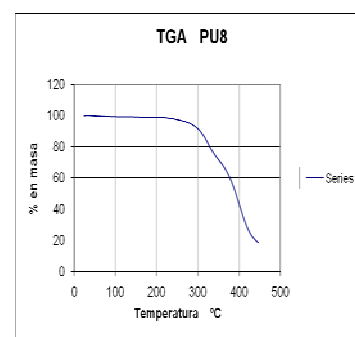


Figura 4.28 PU Cepa 8

En la figura 4.26 se presenta el termograma del poliuretano control que sólo se mantuvo en medio basal sin enzima. Se esperaría que la curva del PU1 y PU8

descendiera antes de los 200 °C, sin embargo, se puede apreciar que son casi idénticos lo que quiere decir que en quince días de biodegradación no se puede apreciar un cambio en la masa por efecto de la temperatura. Es de considerar que con más tiempo de biodegradación los resultados con esta técnica sean mejores.

4.8 Análisis de resultados de la síntesis del poliuretano y su biodegradación

Con los seis polioles poliéster producidos en el laboratorio se sintetizaron seis poliuretanos alifáticos, todos ellos con las mismas cargas de diisocianato, catalizador y condiciones de mezclado (rpm) dando como resultado un material rígido homogéneo que debido a su alto peso molecular y la gran cohesión de sus largas moléculas mantienen forma y volumen definido y que son resistentes a temperaturas mayores a 200°C.

El color blanco de este poliuretano es debido principalmente al diisocianato de hexametileno (HDI) empleado, lo que lo hace resistente a la oxidación y a la decoloración con el tiempo.

En la figura 4.29 se muestra el polioliol poliéster empleado para la síntesis del poliuretano biodegradado.



Figura 4.29 Poli(adipato de etileno)

Para la biodegradación se escogió el poliuretano que se sintetizó con el polioliol número uno (reacción de PAE número uno) que tiene como características un peso

molecular de 3025, polidispersidad 2.5, número de OH de 32 y temperatura de fusión de 50°C, se muestra en la figura 4.30.



Figura 4.30 Poliuretano sintetizado.

En base a las caracterizaciones mediante espectroscopia de infrarrojo y microscopía electrónica de barrido se encuentra que sí hubo biodegradación de la enzima *Alicyclophilus sp* en un medio aerobio.

Para tener un mayor contacto del poliuretano en el medio de cultivo se rayó y esterilizó, manteniéndose siempre un poliuretano control fig. 4.31, el cual no fue inoculado por enzimas.

En las figuras 4.32 y 4.33 se muestran los poliuretanos que fueron extraídos del medio de cultivo ya degradados, se inocularon con la cepa uno y ocho respectivamente, lavados con agua destilada y posteriormente secados.



Figura 4.31. PU Control

Figura 4.32 PU Cepa 1

Figura 4.33 PU Cepa 8



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones del proyecto de tesis, a las que se llegaron después de haber realizado el análisis de resultados que se describen en el capítulo anterior.

5.1 Conclusiones

Es importante mencionar que la razón por la cual se propone sintetizar un poliuretano alifático a nivel laboratorio para su biodegradación es conocer su estructura y proceso de síntesis. En vez de ocupar un poliuretano de desecho del cual no se conocerían todas estas características.

Se sintetizó el poli (adipato de etileno) a nivel laboratorio. Este polioli poliéster de peso molecular 3025, polidispersidad 2.5, punto de fusión 50 °C y número de grupos hidroxilo 32. Todo lo anterior se logró en un tiempo de reacción de 8 horas, una atmósfera de nitrógeno, catalizador TBT, vacío y una temperatura no mayor a los 220 °C.

Con el poli(adipato de etileno) y el diisocianato hexametileno se sintetizó el poliuretano alifático con características rígidas atribuidas al polioli poliéster lineal y de color blanco característico del isocianato empleado. Este poliuretano es cortado en tiras de 1x0.5 mm aproximadamente y biodegradado de forma aerobia en un medio basal por dos enzimas que tienen actividad catalítica esterasa. Las enzimas



utilizadas son las cepas denominadas 1 y 8. correspondientes a la bacteria *Alicyclophilus sp*; las cuales son del mismo genero pero de especie aún no determinada.

Finalmente el poliuretano se caracterizó, determinando así los cambios generados entre el poliuretano control y el poliuretano biodegradado.

En conclusión: la enzima *Alicyclophilus sp* biodegrada al poliuretano lineal, esto como resultado del análisis de la espectroscopia electrónica de barrido y la espectroscopia de infrarrojo.

5.2 Recomendaciones

- ❖ Para la síntesis del poliuretano es conveniente asegurarse que el tiempo de mezclado sea constante para todas las reacciones, pesar con exactitud todos los reactivos ya que el exceso o la carencia influye directamente en las características físicas finales del poliuretano.
- ❖ Se recomienda un tiempo de biodegradación en el medio de cultivo de seis meses y que cada mes se tome una muestra para caracterizarla por IR Y SEM con lo que se esperaría ver mejor los efectos por TGA.
- ❖ Para observar el efecto de las enzimas al poliuretano por microscopia electrónica de barrido se recomienda procesar el poliuretano en forma de película con ambas caras lisas para apreciar mejor el ataque.
- ❖ Estimar el tiempo de vida media del poliuretano.



Bibliografía

- [1] Uribe Velasco, Miguel. Pirre Y. Mehrenberger. “Los Polímeros Síntesis y Caracterización”, Limusa Noriega Editores. Cap I. Pág. 9,10,11. (1990).
- [2] Bellis, Mary. “Polyurethane is an Organic Polymer”.
<http://inventors.about.com/library/inventors/biPolyurethane.htm>.
- [3] Moreno, Carlos. “Moldeo por Inyección de Plásticos” Editorial Corso. Cap I. Pág 1, (1993).
- [4] Cierva, J. “Estructura y Propiedades de los polímeros, Materiales Plásticos, Elastómeros”, Instituto de Plásticos y Caucho, Ed. Materiales Plásticos, Edición Extraordinaria de la Revista de Plásticos Modernos, Anuario Plásticos (Madrid) P 3-291, (1976).
- [5] Shackelford, J.F. “Polímeros en Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros” Ed. Prentice Hall (España), Cuarta Ed, Cap. 9, P 371-401 (1998).
- [6] Driver, Walter E. “Química y Tecnología de los Plásticos”, Ed. CECSA. Cap. I 30,31,32. (1982).
- [7] Gum, Wilson F. Wolfram Riese y Henri Ulrich. “Reaction Polymers Polyurethanes, Epoxies, Unsaturated Polyesters, Phenolics, Sepecial Monomers, and additives Chemistry, Technology, Application, Markets”, Hanser Publicaciones, Cap. 2, Pág. 50,80-86 (1992).
- [8] Henri Ulrich. “Chemistry and Technology of Isocyanates”, Ed. John Wiley & Sons, Cap. II Pág. 315, 317 (1996).



- [9] Pérez Lara, Luis Fernando; “Síntesis y Estudio de Biodegradación de dos Familias de Poliuretano de Estructura Conocida”, Tesis de Maestría en Ingeniería Química UNAM (2005).
- [10] George Woods. “The ICI Polyurethanes Book”, Ed. ICI Polyurethanes and Jhon Wiley & Sons, Cap. I, 3-7, 42 (1990).
- [11] Graham Solomons, T.W. “Química Orgánica”, Ed. Limusa, Wiley, Segunda Edición, Pág. 989 (2000).
- [12] Herrinton Ron, Kathy Hock. “Flexible Polyurethane Foams”, Ed. The Dow Chemical Company (1996).
- [13] Humberto Reyes M. “Espumas plásticas estructurales”, Ed. DIANA, pág. 58, (1978).
- [14] Bilurbina Luis y Liesa Francisco, “Materiales no metálicos resistentes a la corrosión”, Ed. Marcombo Boixareu, pág 148, (1990)
- [15] Anuario 2006, “ANIQ. Investigación Directa Sec. Economía. Estadísticas de Importación y Exportación”.
- [16] La Industria Química en México, Edición 2006 Serie de estadísticas sectoriales; INEGI; www.inegi.gob.mx Pág. 87,88, 89,120 y 136.
- [17] <http://www.inegi.gob.mx/ueajei/publicaciones/libro/128/Cap3.html>
- [18] José Gustavo Ávila Zaragoza, “Química Orgánica Experimentos con Enfoque Ecológico”, Ed. Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial UNAM, Pág. 34 (2001).
- [19] Norma ASTM-D-4274-99



[20] L.G. Wade, JR. "Química Orgánica", Segunda Edición, Ed. Pearson Educación, Pág. 481, (1993).

[21] Willard, Merritt, Dean, Settle, "Métodos Instrumentales de Análisis", Ed. CECSA, Pág. 208, (1986).

[22] Skong, Douglas A. y M. West, Donald, Química Analítica, Ed. Mc Graw Hill, 4a Edición, pág 527, 639, (1990).

[23] Microscopio Electrónico de Barrido

http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido internet)

[24] Gary T., Howar, "Biodegradation of polyurethane", International Biodeterioration and biodegradation, pág 245-252, (2002).

[25]http://www.tdx.cecsa.es/Tesis_UPC/AVAILABLE/TDX-0531102082602//03INTRODUCCION.pdf.

[26] Fradet A; Tessier M, M.E Long T.E, "Synthetic Methods in Step Growht Polymers", Wiley Intercence. Cap 2, Pág. 96. (2003).

[27] Ocegüera Cervantes, Alejandro, "Aislamiento de bacterias capaces de crecer en un medio con poliuretano como única fuente de carbono y caracterización de las actividades enzimáticas relacionadas con su degradación", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2005.

[28] Wallace H. Carothers; J. A. Arvin, "Studies on polymerization and ring formation II poly-esters", contribution No.11 from the experimental station of E.I DU PONT de Nemours and company, Vol. 51, 7 August 1929.

[29] Malcolm P. Stevens, "Polymer Chemistry", Tercera Edición, Pág. 53,153, (1999).



APÉNDICE A

FORMULACIÓN DEL POLIURETANO

Ya que se han determinado las cantidades que se van a considerar como partes peso de cada uno de los componentes (tabla A1), se desarrolla la estequiometría de la formulación basada en los pesos equivalentes como se muestra en la tabla, para determinar la cantidad que se requiere de HDI para 100 g de polioli.

Componentes	Partes/peso	Partes/peso
Surfactante		
Catalizador de amina	0.12	0.46
Catalizador de estaño		
Índice de HDI	100/100	109/100
Cantidad de agua		
Cantidad de iniciador		

Tabla A1 Partes peso de los componentes.

Por lo que primero se calcula el peso equivalente (P_e) del HDI y su constante (K):



$$Pe_{HDI} = \frac{PM_{HDI}}{f_{HDI}} = \frac{168.2 \frac{g}{mol}}{2} = 84.1 \frac{g}{mol}$$

$$K_{HDI} = \frac{(Pe_{HDI})(100g \text{ de poliol})}{(PM_{KOH})(1000g)} = \frac{\left(84.1 \frac{g}{mol}\right)(100g)}{\left(56.1 \frac{g}{mol}\right)\left(\frac{1000mg}{1g}\right)} = 0.1499 \frac{g^2}{mg}$$

$$M_{HDI} = (No_{OH})(K_{HDI}) = \left(32 \frac{mg}{g} - KOH\right) \left(0.1499 \frac{g^2}{mg}\right) = 4.7968g$$

Lo que permite calcular la cantidad de HDI requerida para que reaccione con 100 g de poliol:

$$Pe_{CAT} = 100.1 \frac{g}{mol}$$

(Reportado de la literatura)

Para determinar la cantidad de HDI necesaria para reaccionar con el catalizador se lleva a cabo lo siguiente:

$$M_{HDI_CAT} = (Partes_{CAT}) \left(\frac{Pe_{HDI}}{Pe_{CAT}} \right) = (0.12g) \left(\frac{84.1 \frac{g}{mol}}{100.1 \frac{g}{mol}} \right) = 0.1008191g$$



Para calcular la cantidad total de HDI requerida para llevar a cabo la reacción se lleva a cabo lo siguiente:

$$\sum M_T = M_{HDI} + M_{HDI_CAT} = 4.7968g + 0.1008191g = 4.8976$$

Total de HDI requerido para 100 g de polioliol = \sum de la mezcla + índice de HDI como Exceso

f = funcionalidad

M = masa

K = constante

Pe = Peso equivalente

PM = Peso molecular

CAT = catalizador

No OH = Número de OH = 32



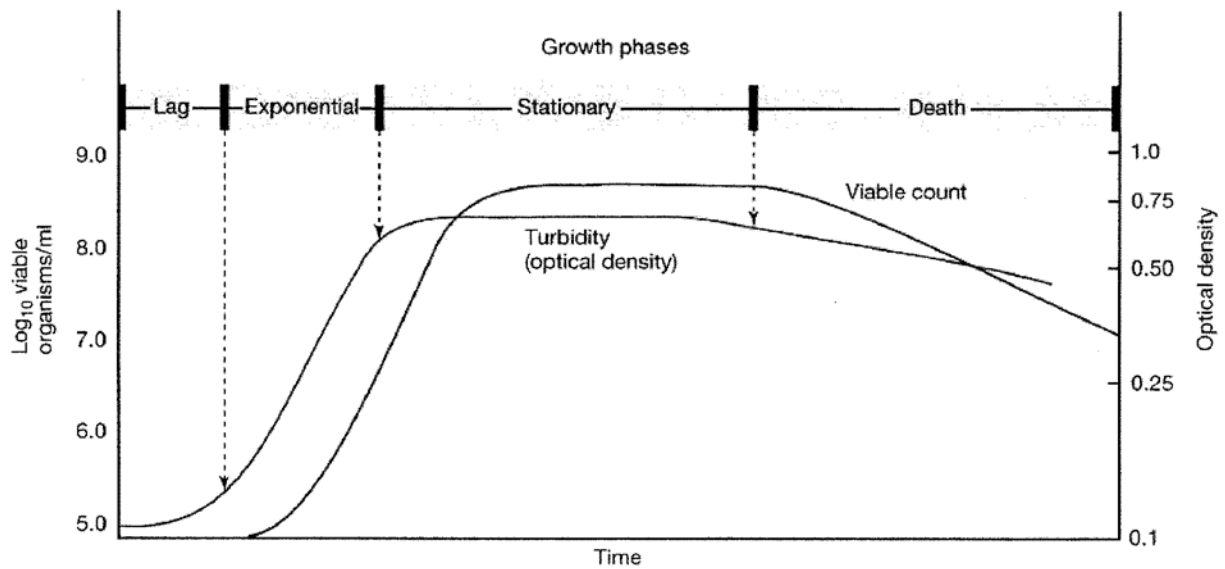
APÉNDICE B

MEDIO LURIA BERTANI

El medio Luria–Bertani (LB) es un medio de cultivo al cual se le ha adicionado concentraciones por litro de agua esterilizada y diversas fuentes de carbono y nitrógeno, que son de fácil disponibilidad para las bacterias. La composición es la siguiente 5.0 g de extracto de levadura, 10 g de peptona, 10 g de NaCl y 16 g de agar bacteriológico. Al término de Mezclar todos los compuestos necesarios para el medio sólido se ponen a esterilizar en el autoclave a 121 °C, temperatura a la cual se mueren todo tipo de microorganismos presentes en el medio y durante 15 minutos.

APÉNDICE C

CURVA DE CRECIMIENTO



Curva de crecimiento bacteriano.

El tiempo que cada cepa requiere para llegar a la mitad de su fase exponencial es de 6 horas, una vez alcanzada esta condición se re-inocula en 50 mL de Medio Basal y poliuretano.



APÉNDICE D

PREPARACIÓN DEL MEDIO BASAL

Medio Basal (Composición por litro. Basado en el medio propuesto por Nakajima-Kambe *et. al.*, 1995).

Solución A. (10x)

- KH_2PO_4 20.0 g
- K_2HPO_4 70.0 g

Solución B. (100x)

- NH_4NO_3 100.0 g*
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 100.0 g

Solución elementos traza (1000x)

- $\text{Zn SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.0 g
- $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.10 g
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 10.0 g
- $\text{MgSO}_4 \cdot 4-6\text{H}_2\text{O}$ 2.0 g

*Omitir el NH_4NO_3 si se prueba el poliuretano como única fuente de nitrógeno.