

**ESTUDIO DE LA SUSTITUCIÓN DE POLIOLES UTILIZADOS EN LA  
PRODUCCIÓN DE POLIURETANOS POR LOS PRODUCTOS DE LA  
GLICÓLISIS DEL PET (POLIETILEN-TEREFTALATO)**

**JOSÉ MANUEL USURIAGA TORRES  
FERMIN ALEXANDER TABORDA GALEANO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
BUCARAMANGA  
2005**

**ESTUDIO DE LA SUSTITUCIÓN DE POLIOLES UTILIZADOS EN LA  
PRODUCCIÓN DE POLIURETANOS POR LOS PRODUCTOS DE LA  
GLICÓLISIS DEL PET (POLIETILEN-TEREFTALATO)**

**JOSÉ MANUEL USURIAGA TORRES  
FERMÍN ALEXANDER TABORDA GALEANO**

**Trabajo de Grado para optar el Título de Químico.**

**Director  
JOSE CARLOS GUTIÉRREZ  
Químico M. Sc.**

**Codirector  
EDGAR FERNANDO CASTILLO  
Ingeniero Químico. Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2005**

A Dios, en quien todo es posible.

A mis padres y mi esposa Sandra Patricia por su apoyo incondicional y su amor.

A Keren Lizeth... mi hija, inspiración de mi vida y a quien siempre dedicare todos mis triunfos.

*José Manuel*

A Dios el ser al cual le debemos todo en nuestra vida.

A mi madre, Maria Doris Galeano la gran responsable de mis triunfos y a la cual se los dedico.

A mis hermanas. Leidy y Maria Camila por que son mi inspiración

A Diana Maria Reyes , la persona que estuvo siempre a mi lado durante esta etapa de mi vida.

***Fermín Alexander***

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan sus agradecimientos a:

A DIOS, quien nos cargó en sus brazos en los momentos difíciles.

A nuestras familias, por su apoyo incondicional.

A JOSÉ CARLOS GUTIÉRREZ, por su guía, su apoyo y sus consejos.

A EDGAR FERNANDO CASTILLO y al CEIAM, por sus sugerencias y su apoyo.

A los laboratoristas de Química por su colaboración.

A los amigos que nos acompañaron.

## RESUMEN

### **TITULO:**

ESTUDIO DE LA SUSTITUCIÓN DE POLIOLES UTILIZADOS EN LA PRODUCCIÓN DE POLIURETANOS POR LOS PRODUCTOS DE LA GLICÓLISIS DEL POLIETILEN-TEREFTALATO ( PET ).

### **Autores**

USURIAGA T, José Manuel y ABORDA G, Fermin Alexander.

### **Palabras claves:**

Glicólisis del PET. Reciclaje del PET, espumas de poliuretano.

### **DESCRIPCIÓN:**

El polietilen tereftalato (PET) es uno de los plásticos más versátiles, el cual es ampliamente utilizado en la manufactura de diversas clases de envases, Especialmente para botellas de gaseosa, fibras y películas finas. Debido al alto consumo de este material, la disposición final de sus desechos es un tema de gran importancia en investigaciones concernientes a la protección del medio ambiente.

Aunque varios métodos han sido propuestos para el reciclaje químico de los desechos de PET, el reciclaje mediante glicólisis es el mas atractivo, ya que permite convertir el PET hasta sus monómeros, o materias primas que pueden ser reutilizadas en la producción de dichos plásticos u otros materiales.

La glicólisis del PET reciclado fue investigada utilizando Etilenglicol. El Bis-2- hidroxí etilen- tereftalato ( BHET) y oligómeros son los productos obtenidos de la reacción. La influencia de la temperatura, el tiempo, la cantidad de xileno en la reacción fue estudiada. Los productos de la glicólisis fueron analizados mediante determinación de grupos hidroxilos carboxilos, análisis térmico por DSC, GC-MS y espectroscopia infrarroja.

Los productos de la glicólisis fueron incorporados en las síntesis de poliuretanos. Los (PU) han sido y utilizados en diferentes áreas y son los mas importante, las espumas flexibles han alcanzado 29% de la producción total, ampliamente utilizados en muebles, colchones y asientos para automóviles. Fue posible reemplazar el polioliol comercial por los productos de la glicólisis en un 30% para espumas flexibles y un 60% para las espumas rígidas de poli uretanos.

---

\*Proyecto de grado

\*\*Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: José Carlos Gutiérrez, Codirector: Edgar Fernando Castillo

## ABSTRACT

### TITLE:

STUDY FOR THE SUBSTITUTION OF THE COMMERCIAL POLIOL USED IN THE POLYURETHANE PRODUCTION USING THE GLYCOLYSIS PRODUCTS OF POLYETHYLENE- TEREPHTHALATE (PET) \*

### AUTORS

USURIAGA T, José Manuel and TABORDA G, Fermin Alexander\*\*

### Keywords:

Glycolysis of PET; recycling of PET wastes; polyurethane foams.

### DESCRIPTION:

Polyethylene terephthalate (PET) is one of the versatile plastics which is widely used in the manufacture of various kinds of packaging, especially for soft drink bottles, fibres and films. Due such a large consumption, the effective use of PET wastes is a significant subject for environmental protection researchers. Although several methods have been proposed for recycling waste PET, it is suggested that the most attractive method is chemical glycolysis into the corresponding monomers or raw chemicals that could be reused for the production of plastics or other advanced materials.

The glycolysis of recycled poly(ethylene terephthalate) flakes by ethylene glycol (EG) is investigated. Bis-2-hydroxyethyl terephthalate (BHET) and oligomers are predominately glycolysis products. The influences of glycolysis temperature, glicólisis time, and the amount of xylene are illustrated. The BHET, dimer, and oligomers are predominately glycolysis products. The glycolysis conversion rate increases significantly with the glycolysis temperature, glycolysis time, and the amount of xylene. The glycolysis products were analysed for hydroxyl and acid values and identified by techniques, such as thermal analyses (DSC), GC and mass spectra.

The products of glycolysis were incorporated in to shyntesis of Polyurethane foams. The (PU) have been used in diverse areas and are one of the most important groups of plastics because of their versatility. The most important group, the flexible foams, has reached 29% of the total production, widely used in furniture, mattresses and automotive seats. It was possible to replace poliol commercial in the following percentages: 30 % for flexible foams and 60 % for rigid foams.

---

\*Proyecto de grado

\*\*Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: José Carlos Gutiérrez; Codirector: Edgar Fernando Castillo

## LISTA DE ABREVIATURAS

**ANOVA:** Análisis de varianza.

**AT:** Ácido Tereftálico.

**BHET:** Bis 2- (hidroxietilen) tereftalato.

**DMT:** Dimetil tereftalato.

**DSC:** Calorimetría Diferencial de barrido.

**EC:** Espuma comercial.

**EG:** Etilenglicol.

**GC- MS:** Cromatografía de gases acoplada a Espectrometría de masas.

**GL:** Grados de libertad.

**HDI:** Hexametil Diisocianato.

**IR:** Infrarrojo.

**MDI:** Metano Diisocianato.

**MEC:** Diclorometano.

**PG:** Propilenglicol.

**PEAD:** Polietileno de alta densidad.

**PEBD:** Polietileno de baja densidad.

**PET:** polietilen tereftalato.

**PPHP:** Partes por peso de poliol.

**PP:** polipropileno.

**PS:** poliestireno.

**PU:** poliuretano.

**PVC:** policloruro de vinilo.

**RSU:** Residuos sólidos urbanos.

**TCFM:** Triclorofluorometano

**TDI:** Diisocianato de tolueno.

**UPR:** Resina poliéster insaturado.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	4
1.1 MATERIALES PLÁSTICOS	4
1.2 TIPOS DE MATERIALES PLÁSTICOS	4
1.2.1 Termoplásticos	4
1.2.2 Termoestables	5
1.3 POLIETILEN TEREFTALATO	6
1.3.1 Características del PET	6
1.4 RUTAS PARA LA SÍNTESIS DEL PET	8
1.4.1 Etapa de transesterificación del PET a partir de DMT	9
1.4.2 Esterificación directa del ácido tereftálico	10
1.4.3 Poliésteres lineales	11
1.4.4 Politereftalatos	11
1.5 RESIDUOS PLÁSTICOS	15
1.5.1 Reciclado de los residuos plásticos	15
1.5.2 Reciclado mecánico	13
1.5.3 Reciclado energético	14
1.5.4 Reciclado químico	15
1.5.5 Despolimerización	15
1.5.6 Gasificación	16

1.5.7	Generación de fracciones hidrocarbonadas	16
1.5.8	Degradación química de polímeros	17
1.5.9	Degradación de polímeros con grupos aromáticos en la cadena principal	19
1.5.10	Solvólisis de los ésteres y degradación química del PET	20
1.6	RECICLADO QUÍMICO DEL POLIETILENTEREFTALATO	21
1.6.1	Glicólisis	21
1.6.2	Metanólisis	22
1.6.3	Hidrólisis	22
1.6.4	Aminólisis y amonólisis	23
1.7	POLIURETANOS	23
1.7.1	reacciones químicas en el proceso de la formación de las espumas	25
1.7.2	Macroglicoles	30
1.7.3	Aditivos	32
1.8	PROCESO DE FORMACIÓN DE LAS ESPUMAS	35
1.8.1	Nucleación	35
1.8.2	Cremado	36
1.8.3	Crecimiento	36
1.8.4	Gelación	36
1.8.5	Formulación de espumas	37
1.8.6	Cálculo de la cantidad de isocianato en la formulación	38
1.8.7	Efecto del índice de soplado en la densidad	38
1.8.8	Efecto del tipo de agente de exhumación sobre la dureza de la espuma	39

1.8.9 Efectos del índice de isocianato en la dureza de la espuma	39
1.8.10 Sistemas de espumado de poliuretanos	39
1.8.11 Sistema prepolímero	41
1.9 APLICACIONES	42
1.9.1 Espumas flexibles	42
1.9.2 Espumas semirígidas y rígidas	42
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL PET	44
2.1.1 Selección y trituración	44
2.1.2 Análisis térmico del PET mediante DSC	44
2.1.3 Montaje del sistema de reacción	45
2.1.4 La reacción de glicólisis	45
2.2 ENSAYOS EXPLORATORIOS DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN	46
2.2.1 Diseño experimental preliminar	46
2.2.2 Variables y constantes del diseño	47
2.2.3 El tiempo	48
2.2.4 La temperatura	48
2.2.5 El solvente	48
2.3 DISEÑO FACTORIAL FINAL PARA LA REACCIÓN DE GLICÓLISIS	49
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LA GLICÓLISIS	49
2.4.1 Determinación de grupos hidroxilos	49
2.4.2 Determinación de los grupos carboxilos	50
2.4.3 Peso molecular promedio	51

2.4.4	Análisis térmico por calorimetría diferencial del barrido DSC	51
2.4.5	Caracterización de los productos mediante análisis IR	51
2.4.6	Caracterización de los productos mediante CG-MS	51
2.5	OBTENCIÓN DE LAS ESPUMAS DEL POLIURETANO	53
2.5.1	Formulación y síntesis de las espumas flexibles del poliuretano	53
2.5.2	Caracterización del polioli	54
2.5.3	Reactividad de los productos de glicólisis con TDI	54
2.5.4	Ensayos de solubilidad de la fracción (A) en el polioli	54
2.5.5	Cálculo de la cantidad de TDI	54
2.5.6	Formulación de una espuma comercial	55
2.5.7	Síntesis de las espumas de poliuretano	55
2.5.8	Procedimiento para la síntesis de las espumas de poliuretano	55
2.5.9	Moldeado de la espuma	55
2.5.10	Curado	55
2.6	INCORPORACIÓN DE LA FRACCIÓN (A) EN LA FORMULACIÓN DE ESPUMA COMERCIAL DE LA ESPUMA	56
2.6.1	Efecto del índice TDI y de los aditivos en la formulación	56
2.7	ESPUMAS RÍGIDAS	56
2.7.1	Obtención de las espumas	57
2.7.2	Sustitución de la fracción (A) en las espumas	57
2.8	CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS FLEXIBLES	57
2.8.1	Densidad	57
2.8.2	Resiliencia	58

2.9 RESISTENCIA AL DESGARRE	58
2.10 MICROSCOPIA ÓPTICA	58
2.11 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS RÍGIDAS	59
2.11.1 Resistencia al impacto	59
2.11.2 Dureza	59
3. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	60
3.1 ADECUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PET	60
3.1.1 Trituración del PET	60
3.1.2 Análisis térmico del PET por calorimetría diferencial del barrido	60
3.1.3 Diseño experimental preliminar	61
3.1.4 Análisis de varianza para el diseño experimental preliminar	62
3.1.5 Diseño factorial final para la reacción de glicólisis	63
3.1.6 Efectos de las variables de reacción en la producción de la fracción (A)	64
3.1.7 Caracterización de los productos de la glicólisis	67
3.1.8 Efectos de la relación molar EG/PET sobre los valores ácido e hidroxilo de los productos de la glicólisis	68
3.1.9 Análisis de los productos de la glicólisis por espectroscopía IR	71
3.1.10 Análisis de los productos mediante GC/MS	73
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS POR DSC	76
4. OBTENCIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO, RESULTADOS Y DISCUSIÓN	78
4.1 OBTENCIÓN DE UNA ESPUMA FLEXIBLE COMERCIAL	78
4.1.1 Efecto del índice de TDI y de la cantidad de cada uno de los aditivos en la formulación de las espumas	79

4.1.2 Efecto del TDI	80
4.1.3 Efecto de la amina	80
4.1.4 Efecto del catalizador metálico	81
4.1.5 Efecto de la silicona	82
4.1.6 Efecto del agua	83
4.1.7 Espumas rígidas	84
5. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS	87
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS FLEXIBLES	87
5.1.1 Densidad	87
5.1.2 Efecto de la amina	88
5.1.3 Efecto de la cantidad de estaño	89
5.1.4 Efecto de la silicona	90
5.1.5 Efecto del agua	91
5.1.6 Resiliencia	92
5.1.7 Resistencia al desgarre	93
5.1.8 Microscopía óptica	93
5.1.9 Caracterización de las espumas rígidas	95
CONCLUSIONES	97
RECOMENDACIONES	99
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
ANEXOS	104

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Códigos de identificación de plásticos comerciales	5
Tabla 2. Propiedades físicas del PET	7
Tabla 3. Propiedades físicas térmicas del PET frente a otros polímeros	7
Tabla 4. Poderes caloríficos de plásticos y combustibles	14
Tabla 5. Relación peso equivalente – tipo de espuma	31
Tabla 6. Formulación típica de una espuma comercial	37
Tabla 7. Niveles de estudio para las variables de reacción en los ensayos exploratorios	61
Tabla 8. Matriz de diseño para el estudio del efecto de las variables de reacción	61
Tabla 9. Efectos de las variables de reacción sobre el porcentaje de conversión del PET	62
Tabla 10. Análisis de varianza	63
Tabla 11. Niveles de estudio de los ensayos definitivos de las condiciones de reacción	63
Tabla 12. Matriz de diseño de estudio del porcentaje de producción de la fracción (A)	64
Tabla 13. Efectos de las variables de reacción en la producción de la fracción (A)	64
Tabla 14. Mejores condiciones de reacción para la glicólisis	67
Tabla 15. Caracterización de los productos de la fracción (A) de la glicólisis	67
Tabla 16. Caracterización de los productos de la fracción (B) de la glicólisis	68
Tabla 17. Efecto de la relación molar EG/PET sobre los valores ácido e hidroxilo de las fracciones (A) y (B)	69
Tabla 18. Asignación de las principales bandas para el espectro IR para la fracción (A) de la glicólisis	72

Tabla 19. Asignación de las principales bandas para el espectro IR para la fracción (B) de la glicólisis	73
Tabla 20. Fragmentos de los productos de la glicólisis en el espectro de masas	76
Tabla 21. Puntos de fusión de los oligómeros del PET	77
Tabla 22. Caracterización de la espuma comercial sintetizada	22
Tabla 23. Porcentaje de sustitución de la fracción (A) en el poliol	79
Tabla 24. Formulación experimental E4 incorporando un 30% de la fracción (A)	83
Tabla 25. Espumas de mejores características con el 30% de la fracción (A)	84
Tabla 26. Características físicas de las espumas rígidas sintetizadas	85
Tabla 27. Resultados de resistencia al desgarre	93

## LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 1. Efecto del tiempo de reacción sobre la producción de las fracciones (A) y (B) relación de EG/PET 1:2	65
Gráfica 2. Efecto de la relación EG/PET sobre la producción de las fracciones (A) y (B), tiempo de reacción 3 h	66
Gráfica 3. Espectro de infrarrojo de la fracción (A)	61
Gráfica 4. Espectro de infrarrojo de la fracción (B)	72
Gráfica 5. Cromatograma de la fracción (A) del experimento 5	73
Gráfica 6. Espectro de masas de la fracción (A) del experimento 5	74
Gráfica 7. Cromatograma de la fracción (A) del experimento 3	75
Gráfica 8. Espectro de masas de la fracción (A) del experimento 3	75
Gráfica 9. Efecto de la cantidad de TDI en la densidad de la espuma	87
Gráfica 10. Efecto de la cantidad de amina en la densidad de la espuma	88
Gráfica 11. Efecto de la cantidad de estaño en la densidad de la espuma	89
Gráfica 12. Efecto de la cantidad de silicona en la densidad de la espuma	90
Gráfica 13. Efecto de la cantidad de agua en la densidad de la espuma	91
Gráfica 14. Relación entre la densidad de la espuma y la resiliencia	92
Gráfica 15. Resistencia al impacto de espumas rígidas	95
Gráfica 16. Dureza de las espumas rígidas	96

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Rutas de fabricación del PET	8
Figura 2. Síntesis del DMT	9
Figura 3. Estructura de BHET	9
Figura 4. Reacción de transesterificación del DMT para la obtención de BHET	10
Figura 5. Reacción de esterificación directa de AT para la obtención del BHET	10
Figura 6. Primera etapa para la síntesis del PET, formación del BHET	10
Figura 7. Polimerización del BHET	11
Figura 8. Reciclado químico de los plásticos	13
Figura 9. Ciclo de vida de los plásticos	15
Figura 10. Ruptura homolítica del enlace	17
Figura 11. Reordenamiento de enlaces	18
Figura 12. Ruptura heterolítica del enlace	19
Figura 13. Reacción de fotodegradación del PET	19
Figura 14. Solvólisis del enlace éster	20
Figura 15. Mecanismo de la solvólisis en medio ácido o neutro	20
Figura 16. Mecanismo de la solvólisis en medio básico	20
Figura 17. Reacción de glicólisis del PET	21
Figura 18. Reacción de la metanólisis del PET	22
Figura 19. Reacción de hidrólisis del PET	23
Figura 20. Configuración del grupo uretano	24

Figura 21. Monómero de poliuretano	25
Figura 22. Isocianatos comúnmente empleados en la fabricación de poliuretanos	26
Figura 23. Reacción de los isocianatos con alcoholes	27
Figura 24. Reacción de isocianatos con agua	27
Figura 25. Reacción de isocianato con la amina proveniente de la reacción Isocianato-agua	28
Figura 26. Reacción entre isocianato alifático y ácido alifático	28
Figura 27. Reacciones del isocianato en un sistema de espuma	29
Figura 28. Reacciones en el proceso de espumación	29
Figura 29. Isómeros del TDI	30
Figura 30. Estructuras de macroglicoles tipo poliéter utilizados en la síntesis de poliuretanos	31
Figura 31. Estructura de macroglicol tipo poliéster utilizado en la síntesis de Poliuretanos	32
Figura 32. Esquema del sistema One-shot o de un paso	40
Figura 33. Esquema del sistema prepolímero	40
Figura 34. Reacción polioliol - isocianato	41
Figura 35. Reacción prepolímero - agua	41
Figura 36. Esquema de sistema semiprepolímero	42
Figura 37. Metodología experimental	43
Figura 38. Formulación de las espumas de poliuretano	53
Figura 39. Termograma del PET comercial	60
Figura 40. Reacciones implicadas en el proceso de glicólisis del PET	70

## LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	Pág.
Fotografía 1. Espuma comercial	78
Fotografía 2. Espuma formulación A3	80
Fotografía 3. Espuma sin amina	81
Fotografía 4. Efecto del estaño, formulación C4	82
Fotografía 5. Efecto de la silicona	82
Fotografía 6. Efecto del agua, formulación E3	83
Fotografía 7. Espuma formulación E4	84
Fotografía 8. Espumas de mejores características serie F	85
Fotografía 9. Espuma formulación F7	86
Fotografía 10. Microscopía espuma A4	94
Fotografía 11. Microscopía espuma B4	94
Fotografía 12. Microscopía espuma C3	94
Fotografía 13. Microscopía espuma E4	95
Fotografía 14. Montaje sistema de reacción	104
Fotografía 15. Fracción (A) BHET	105
Fotografía 16. Montaje reacciones, determinación de grupos hidroxilos	105
Fotografía 17. Sistema de agitación mecánica	106
Fotografía 18. Espumas flexibles, serie (A)	106
Fotografía 19. Espumas flexibles serie (E)	107

## LISTA DE ECUACIONES

	Pág.
Ecuación 1. Cálculo de la cantidad de TDI	38
Ecuación 2. Relación entre la eficiencia del aireado por agua, TCFM y MEC	38
Ecuación 3. Cálculo del índice de soplado de la espuma	39
Ecuación 4. Cálculo del porcentaje de conversión del PET	47
Ecuación 5. Cálculo del número de grupos hidroxilos	50
Ecuación 6. Cálculo del peso molecular promedio	51

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Montaje de sistema de reacción	104
Anexo B. Formulación de espumas flexibles de poliuretano	108
Anexo C. Formulación y observación de las espumas sintetizadas	109
Anexo D. Espectros IR	112
Anexo E. Termogramas DSC	113
Anexo F. Materiales y equipos	117

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, debido al creciente aumento y demanda de los materiales poliméricos, los cuales son imprescindibles en nuestra vida cotidiana, se ha hecho necesario orientar las investigaciones hacia la solución del problema que genera la acumulación y la disposición de los residuos sólidos urbanos (RSU), lo cual demanda especial atención por las necesidades ambientales y el agotamiento y desperdicio de los recursos necesarios para la producción de dichos materiales. Uno de los materiales poliméricos de mayor crecimiento y utilización en los últimos tiempos es el polietilentereftalato (PET).

El PET es uno de los plásticos más versátiles, el cual es ampliamente utilizado en la manufactura de envases, especialmente botellas de gaseosa, fibras y filmes, lo cual se debe a sus excelentes propiedades fisicoquímicas tales como su elevada transparencia y brillo, su excelente resistencia química frente a ácidos y bases, además de su resistencia al impacto, entre otras.

El consumo mundial del PET fue de alrededor de 13 millones de toneladas en el año 2004.<sup>[18]</sup> Con tan alto consumo, el uso efectivo de los desechos del PET es un problema que tiene planteado la sociedad actual, y las investigaciones deben ser encaminadas hacia la reutilización de estos desechos y la protección del medio ambiente. En general, los desechos de PET no representan una amenaza directa para el medio ambiente, pero debido al volumen ocupado por éstos y a la disminución de los espacios libres para vertederos en los centros urbanos, constituyen un problema evidente, además del desperdicio energético, ya que al igual que la mayoría de los polímeros, el PET tiene origen petroquímico. En Colombia el consumo de materiales plásticos adquiere cada día mayor importancia, desplazando a otros materiales tradicionalmente utilizados como el vidrio y el cartón, entre otros.

Como respuesta a este grave problema, se han estudiado varias soluciones para lograr que los polímeros después de utilizados, no se conviertan en una carga para la sociedad y puedan nuevamente utilizarse o adaptarse al medio ambiente sin causar ningún perjuicio.

Las posibles soluciones que se presentan al problema de los desechos sólidos de PET son el reciclaje físico y el reciclaje químico. El reciclaje físico es un proceso relativamente sencillo, pero no puede aplicarse a todos los plásticos, ni realizarse numerosas veces, pues los plásticos reciclados son de menor calidad que el material nuevo. El reciclaje químico es una excelente alternativa, ya que no solo permite transformar el polímero en sus monómeros de partida y utilizarlos nuevamente, para producir el polímero original, sino que además éstos pueden ser utilizados como intermediarios para la obtención de nuevos productos. Los métodos de reciclaje químico de PET más conocidos son la glicólisis, la hidrólisis, la metanólisis, la aminólisis y la amonólisis.

En el presente proyecto se estudia el reciclado químico de PET utilizando el proceso de glicólisis, pues éste es uno de los métodos más versátiles debido a la gran cantidad de productos que se pueden obtener dependiendo de las condiciones de reacción, y a que comparado con otros métodos de reciclaje químico, éste es más amigable con el medio ambiente.

Los productos obtenidos de la glicólisis de PET, principalmente monómeros, son incorporados en la formulación y obtención de espumas flexibles y rígidas de poliuretano, como sustituyente del polioli. El poliuretano es otro de los polímeros más versátiles y ampliamente utilizados en diversos sectores de la industria, con muchas aplicaciones, especialmente en la producción de espumas.

La incorporación de los productos de la glicólisis en estos materiales constituye una importante alternativa de utilización para los grandes volúmenes de los desechos de PET, y así contribuir con la disminución de los residuos sólidos urbanos.

El libro está organizado en los siguientes capítulos con su respectivo contenido general:

En el primer capítulo se expone el fundamento teórico y los principios básicos sobre el reciclaje del PET, la formulación y síntesis de las espumas de poliuretano.

En el segundo capítulo, se describe la metodología seguida en el desarrollo experimental del proyecto.

En el tercer capítulo, se muestran los resultados experimentales de la glicólisis del PET, su análisis y discusión.

En el cuarto capítulo, se reporta los resultados de las espumas obtenidas.

Por último, en el capítulo quinto, se da a conocer los resultados de la caracterización de las espumas y se establece una comparación con las espumas comerciales.

## 1. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 1.1 MATERIALES PLÁSTICOS

Los polímeros, por si mismos, no satisfacen todas las demandas tecnológicas para las que son requeridos y solo se utilizan puros en muy contadas ocasiones. Los polímeros, por lo general, son la materia prima de los plásticos, pero no son plásticos. Los polímeros se convierten en plásticos cuando se mezclan con aditivos. Los aditivos pueden dispersarse físicamente en la matriz polimérica, disolverse en el polímero o acumularse en la superficie de éste. La mezcla de un polímero con aditivos puede mejorar sus propiedades mecánicas, eléctricas o químicas, además de su procesabilidad y apariencia. Teniendo en cuenta su comportamiento físico, los materiales plásticos se dividen en termoplásticos y termoestables.

### 1.2 TIPOS DE MATERIALES PLÁSTICOS

**1.2.1 Termoplásticos.** Los termoplásticos se caracterizan porque una vez obtenidos pueden nuevamente ser fundidos para formar nuevos productos, conservando su estructura química. Estos materiales pueden ser reciclados varias veces, lo cual amplía su ciclo de vida útil. Los termoplásticos se subdividen en ingenieriles y comerciales.

\* **Plásticos Ingenieriles.** Son acetatos, nylons, policarbonatos, entre otros. En términos generales, poseen las mejores propiedades físicas (resistencia al calor, al impacto, módulo elástico, etc.). Tienen su mercado donde los requisitos del producto incluyen tolerancias justas, niveles altos de resistencia a la temperatura y otras propiedades físicas superiores; se utilizan para cubiertas de teléfono, partes de cámaras, computadoras y otros aparatos electrónicos, cajas para cintas de vídeo, piezas mecánicas de todo tipo, carcasas de maquinas para oficinas y muchos más usos finales pesados.

\* **Plásticos comerciales.** Estos plásticos tienen aplicaciones donde propiedades como la estabilidad dimensional, la rigidez, la resistencia al calor y la tenacidad, no son características primordiales del producto final.

Esto no los hace inferiores, pues poseen características que los polímeros ingenieriles no pueden proporcionar, entre ellas su bajo costo. Incluyen al polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo, polietileno tereftalato, entre otros. Dentro de sus aplicaciones están: revestimientos de pisos, envases de detergente y blanqueadores, envases para bebidas carbonatadas y alimentos, bolsas, etc.

Los fabricantes de envases de plástico codifican ahora sus productos con un número del 1 al 7, que representa los polímeros comúnmente producidos, esto facilita su separación y reciclaje. En la tabla 1 se representan los diferentes tipos de materiales plásticos y sus respectivos códigos de identificación.

Tabla 1. Códigos de identificación de plásticos comerciales

<b>CODIGOS</b>	<b>MATERIAL</b>
1	POLIETILEN TEREFTALATO (PET)
2	POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD)
3	POLICLORURO DE VINILO (PVC)
4	POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (PEBD)
5	POLIPROPILENO (PP)
6	POLIESTIRENO (PS)
7	OTROS (se incluyen los multicapas)

Fuente: Revista de Plásticos Modernos. No 418, abril 1991

**1.2.2 Termoestables.** Se caracterizan porque se solidifican o endurecen por aplicación de calor. Estos materiales una vez conformados o solidificados no pueden volverse a fundir o ablandar. Algunos termoestables comunes son los fenólicos, poliuretanos y las resinas epóxicas.

### **1.3 POLIETILEN TEREFALATO (PET)**

**PET** son las siglas del polietilentereftalato, el cual es un poliéster lineal. Fue sintetizado por primera vez en Inglaterra (1941), en los laboratorios de la Calico Printers Association; luego, en 1950, la Du-pont desarrolló su producción en los Estados Unidos.<sup>[36]</sup>

El PET es producido a partir de la esterificación con pérdida de agua del ácido tereftálico con un glicol etilénico, que produce una unidad monomérica, que por repetición mediante una policondensación con pérdida de glicol da las cadenas de polímero PET.

Las variaciones de estos elementos, sobre todo en el glicol, ayudan a obtener diferentes productos dentro de la familia del PET.

La producción mundial de esta fibra ha aumentado vertiginosamente, y esto se debe principalmente a las diversas propiedades fisicoquímicas que presenta.

#### **1.3.1 Características del PET**

- Excelente resistencia química frente a ácidos, bases, sales, jabones, alcoholes y aceites.
- Aprobado para uso alimentario, no transmite ningún tipo de olor o sabor a los alimentos.
- Excelentes características barrera, tanto al agua, como al oxígeno y anhídrido carbónico.
- Débil propagación a la llama, con combustión lenta.
- Su incineración no da ningún residuo tóxico ni corrosivo.
- Admite la esterilización por rayos gamma.
- No sufre blanqueamiento a la tracción o al plegado.
- Admite bien el plegado repetitivo.
- Resistencia al impacto a cualquier temperatura.
- Sobresale por su gran transparencia y alto brillo.<sup>[7]</sup>

Tabla 2. Propiedades físicas del PET

<b>PROPIEDADES ASTM</b>	<b>PET</b>
Resistencia a Tracción (psi)	7000 – 10000
Resistencia a Compresión (psi)	11000 – 15000
Resistencia a flexión (psi)	14000 – 18000
Tg (°C) Temperatura de transición de Cristalino- amorfo	73-80
Módulo de elasticidad (10 <sup>3</sup> psi)	100-600
Tm (°C) Temperatura de transición amorfo- cristalino	245-260
Conductividad térmica (10 <sup>4</sup> Calcm/s-cm <sup>2</sup> )	3.3-3.6
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.29-1.4

Fuente: Revista de plásticos modernos. No. 490, abril 1997

En la actualidad, la mayor cantidad de PET se utiliza para la industria textil seguido por la industria del audio y vídeo, finalmente en la producción de varios tipos de envases.

Algunas de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas comparadas con otros polímeros se detallan en la siguiente tabla. <sup>[29]</sup>

Tabla 3. Propiedades físicas térmicas del PET frente a otros polímeros

<b>Propiedades ASTM</b>	<b>PET</b>	<b>PVC</b>	<b>PP</b>	<b>PEAD</b>	<b>PEAD</b>	<b>PS</b>
Coefficiente de dilatación lineal 10 <sup>4</sup> in °C	65	70-250	81-100	59-100	-	50-83
Conductividad térmica cal-cm/seg-cm <sup>2</sup>	3.3-3.6	3-4	2.8	11-12	-	3.0
Absorción de agua % 24h	0.1-0.2	0.15-0.75	0.01-0.03	<0.01	-	0.01-0.03
Densidad g/cm <sup>3</sup>	1.29-1.40	1.16-1.35	0.9-0.91	0.952-0.965	0.918-0.940	1.04-1.05
Resistividad dieléctrica v.ml	420-450	300-400	600	450-500	-	500-575

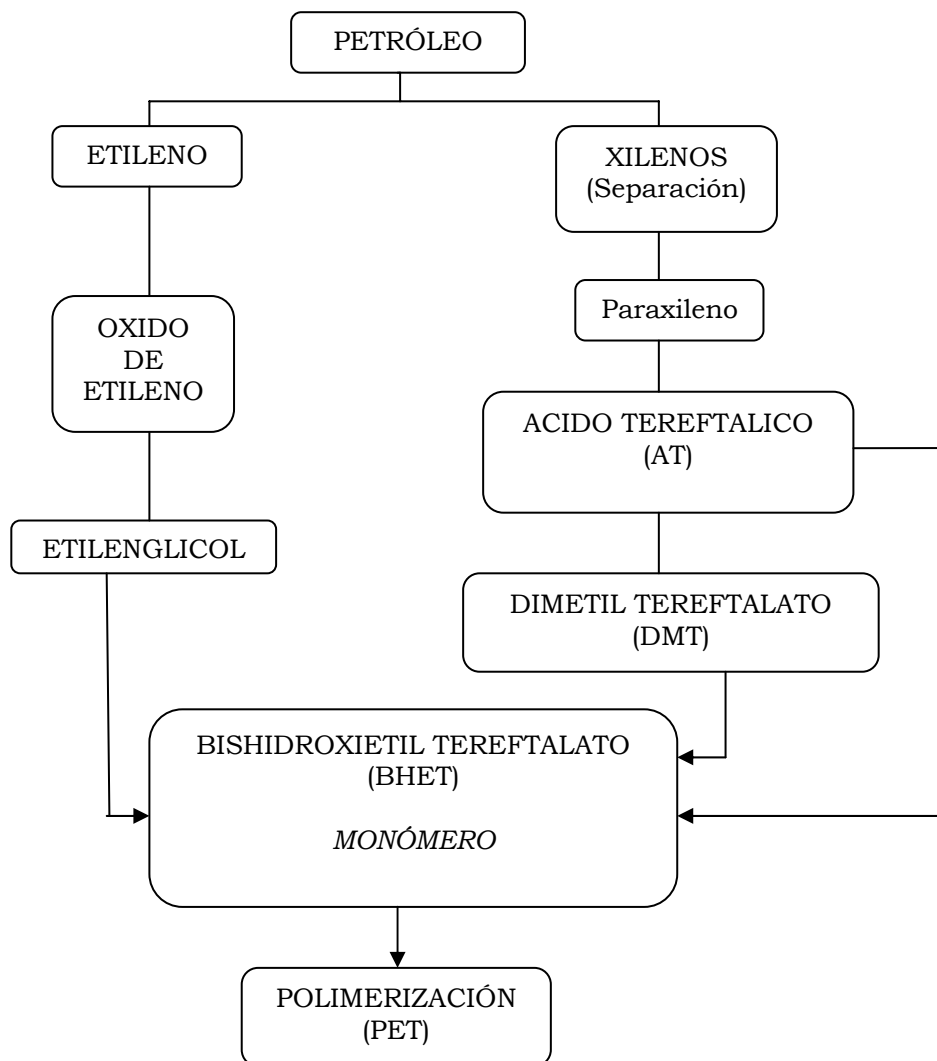
Fuente: Revista de plásticos modernos. No. 386, marzo 1999

#### 1.4 RUTAS PARA LA SINTESIS DE PET

El PET se obtiene del crudo del petróleo a partir de dos componentes principales, mediante poli-condensación.

En la figura 1 se observan las dos vías posibles para su obtención.

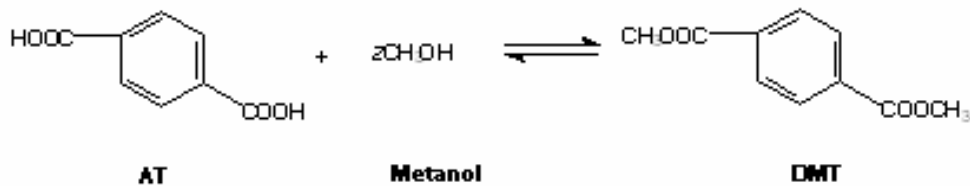
Figura 1. Rutas de fabricación del PET.



Fuente Revista de Plásticos Modernos, No. 477, Marzo 1996

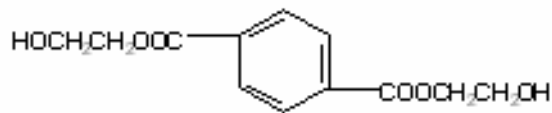
El PET es un poliéster saturado, que puede producirse directamente por poli-condensación del AT y el etilenglicol. Sin embargo, es una reacción lenta, y además no es fácil purificar el AT, se procede entonces a preparar el DMT, por reacción del AT y el metanol.

Figura 2. Síntesis del DMT



El monómero usado en la manufactura del PET es el BHET cuya fórmula es:

Figura 3. Estructura de BHET



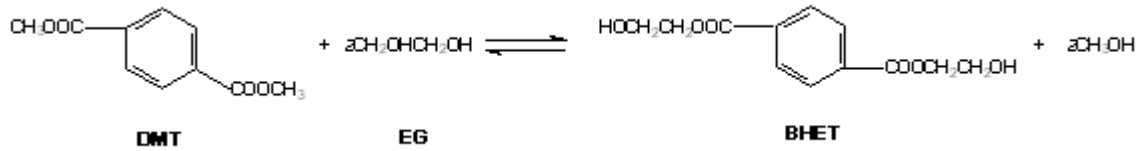
El BHET se sintetiza mediante dos rutas.<sup>[10]</sup>

- a) Transesterificación del DMT.
- b) Esterificación directa del AT.

**1.4.1 Etapa de Transesterificación de PET a partir del DMT.** La formación del BHET a partir de DMT es una reacción de transesterificación o alcoholólisis (escisión mediante un alcohol) de un éster.

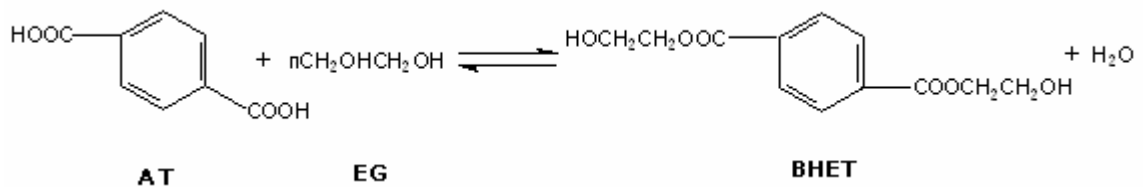
La reacción global es la siguiente:

Figura 4. Reacción de transesterificación del DMT para la obtención de BHET



**1.4.2 Esterificación directa del ácido tereftálico.** El BHET también se puede producir industrialmente mediante la esterificación directa de AT.

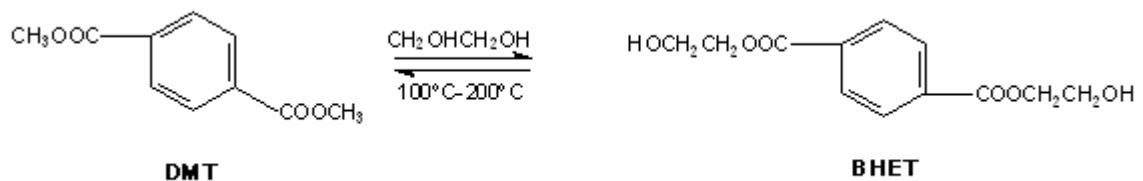
Figura 5. Reacción de esterificación directa de AT para la obtención de BHET



La síntesis de PET se lleva a cabo de la siguiente forma.<sup>[17]</sup>

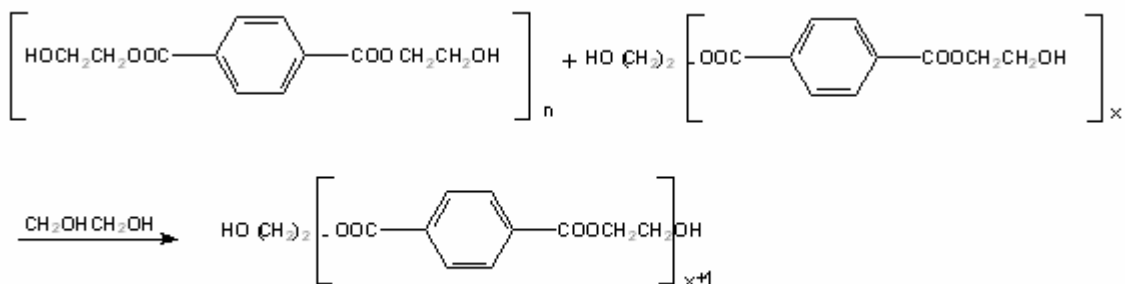
El DMT se hace reaccionar con EG en una reacción de intercambio de éster (transesterificación) a temperatura entre 100 y 200°C, destilando el alcohol producido. Se elige la transesterificación para producir polímeros de alto peso molecular, ya que el alcohol producido por la transesterificación es más fácil de eliminar que el agua.

Figura 6. Primera etapa para la síntesis del PET, formación del BHET por transesterificación del DMT y EG



En la segunda etapa se funde el BHET a 260<sup>0</sup>C y sucede la polimerización retirando el EG con aplicación de vacío o por arrastre con una corriente de nitrógeno.

Figura 7. Polimerización del BHET



La polimerización se lleva a cabo hasta obtener un líquido de viscosidad 2000 a 5000 poises.

**1.4.3 Poliésteres lineales.** Los poliésteres lineales resultan de la condensación de alcoholes con ácidos dicarboxílicos. Fueron obtenidos, por vez primera, por CAROTHERS (1932) a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles, resultando productos de escasa aplicación técnica, pues por su bajo punto de fusión e hidrofilia eran fácilmente saponificables. WHINFIELD Y DICKSON (1939) encontraron que las propiedades técnicas de estos poliésteres mejoraban notoriamente (alto punto de fusión y hidrofobia) por la incorporación en las cadenas moleculares de anillos bencénicos. Los principales poliésteres lineales de este tipo son los politereftalatos y los policarbonatos.<sup>[39]</sup>

**1.4.4 Politereftalatos.** Se obtienen por transesterificación y condensación del dimetiléster del ácido tereftálico con dietilenglicol. No se parte directamente del ácido tereftálico, pues por su insolubilidad resulta difícil la esterificación con glicol. Se obtiene primeramente el dimetiléster tereftálico, y luego se efectúa la transesterificación con exceso de glicol, a 190-200°C, en presencia de óxido de plomo como catalizador; se separa el metanol por destilación y se forma el poliéster calentando al vacío a 280°C durante tres a cinco horas.<sup>[39]</sup>

## 1.5 RESIDUOS PLÁSTICOS

Los residuos sólidos son materias primas generadas en las actividades de producción y consumo que no han alcanzado un valor económico en el contexto en el cual fueron producidos, bien sea por la carencia de tecnología adecuada para su aprovechamiento, por su dificultad para comercializar productos recuperados, por su elevado costo, la inexistencia de mercados o el rechazo del producto obtenido. Aunque la contribución de los plásticos a la carga de desechos sólidos es aparentemente pequeña respecto a otros desechos (alrededor del 5-7 % peso/ peso), su voluminosidad general (hasta de un 25%), hace que sean bastante visibles y por tanto los convierte en objeto de preocupación civil, por ello el reciclado se ha vuelto una de las principales metas en la industria de los plásticos.

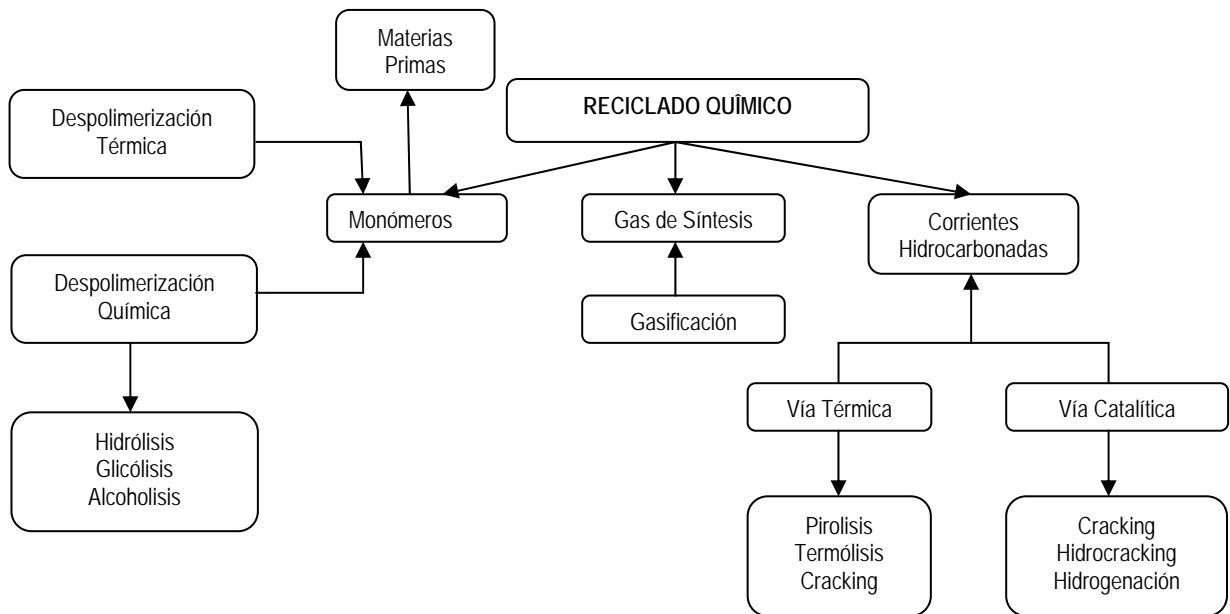
**1.5.1 Reciclado de los Residuos Plásticos.** Reciclar significa separar o extraer materiales del flujo de desechos, acondicionarlos para su comercialización, emplearlos como materia prima en la sustitución de materiales vírgenes para la fabricación de nuevos productos y utilizar dichos productos hasta que vuelvan al flujo de desechos y puedan ser reciclados nuevamente. Reciclar materiales que se puedan regenerar juega un papel importante para la reducción del impacto de los residuos sólidos urbanos en el medio ambiente.

El reciclaje de productos plásticos puede realizarse de tres formas distintas, según el tipo de productos obtenidos.

- **El reciclaje primario:** relacionado con la incorporación del material reciclado en productos similares a los que motivaron su producción.
- **El reciclaje secundario:** en éste se usa el material reciclado en la fabricación de productos que requieran menor exigencia con respecto a las propiedades que tenían los originales.

- **El reciclaje terciario o químico:** en el cual los residuos plásticos son convertidos en productos químicos más simples tales como aceites, ceras, grasas, combustibles, monómeros y oligómeros.

Figura 8. Reciclado Químico de los Plásticos



Fuente: Revista de Plásticos Modernos, No 477, Marzo 1996

**1.5.2 Reciclado Mecánico.** Es el conjunto de operaciones de carácter mecánico o físico, tales como molienda, tamizado, inyección o extrusión, a los que se someten los residuos plásticos con el fin de recuperar el material que los constituye para aplicaciones iguales o diferentes a las iniciales, aunque generalmente el nuevo producto presenta calidad inferior al original y, por lo tanto, su aplicación será distinta.

El PET se mezcla usualmente con polímero virgen para producir recipientes de uso no alimentario, fibras para tejidos no texturizados, tapicería para mobiliario y relleno para ropa abrigada. Los plásticos heterogéneos se utilizan para hacer elementos decorativos tales como mesas, bancos, cercas, columnas, farolas, etc.

**1.5.3 Reciclado energético.** Tiene como objetivo aprovechar el alto poder calorífico de los plásticos, recuperando su energía a través de la incineración en hornos especialmente diseñados con la tecnología adecuada para estos desechos. Debido a que los materiales plásticos son derivados de los hidrocarburos, es posible emplearlos como combustibles alternativos. La selección y procesado llevada a cabo después de la recogida y separación hace posible obtener combustibles con alto grado de pureza y poder calorífico.

La incineración con recuperación de energía supone un aprovechamiento muy importante de los residuos orgánicos que permite recuperar hasta el 60 % de su energía potencial. Para los plásticos definitivamente irrecuperables constituye el procedimiento de destrucción más ventajoso, además teniendo en cuenta que la vida de un plástico no es infinita por mucho que se prolongue mediante el reciclado, su destino final será el vertedero o la incineración. Solo el reciclaje químico por despolimerización le da a los plásticos una pseudoinmortalidad. La formación de sustancias tóxicas durante la incineración es un asunto que preocupa, pero los plásticos incinerados adecuadamente no originan gases tóxicos, tales como dioxinas. En el caso específico del PET, teniendo en cuenta que sólo está formado por carbono, hidrógeno y oxígeno su combustión generaría sólo dióxido de carbono y agua.

Tabla 4. Poderes caloríficos de plásticos y combustibles

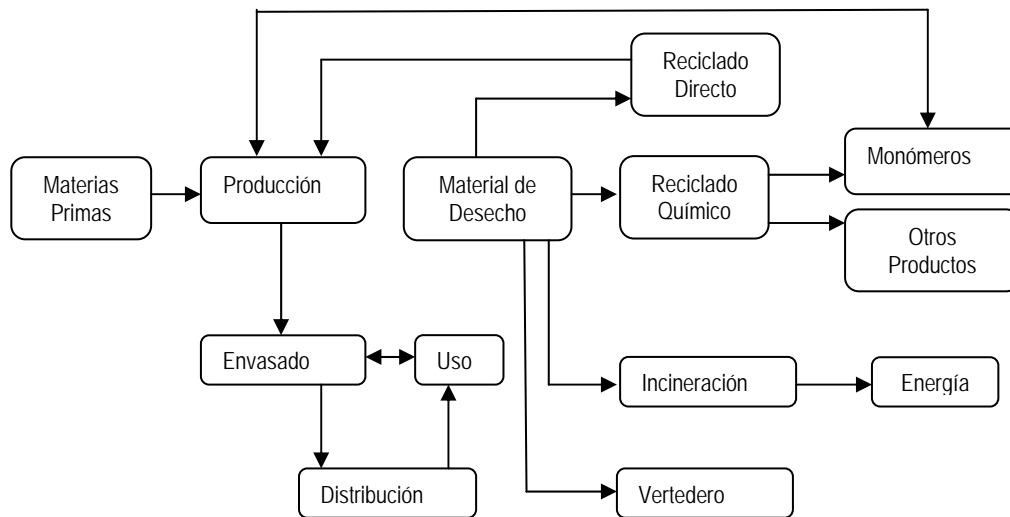
<b>MATERIAL</b>	<b>PODER CALORÍFICO MJ / Kg</b>
Policloruro de vinilo	20
Polimetacrilato de metilo	25
Poliamida	37
Poliestireno	40
Polietileno	43
Polipropileno	44
<b>Polietilentereftalato</b>	<b>33</b>
Gas natural	52
Petróleo crudo	42
Carbón	29

Fuente: Revista Plásticos Modernos, No. 477, Marzo 1996

**1.5.4 Reciclado Químico.** Consiste en despolimerizar los plásticos y transformarlos en sustancias químicas más sencillas, las cuales pueden ser utilizadas en diversas aplicaciones. El objetivo es recuperar sus componentes químicos individuales y utilizarlos como insumos para producir nuevos plásticos con las mismas características y propiedades de los originales, copolímeros o pseudocombustibles.

Estos tratamientos permiten obtener productos tales como los monómeros de partida de estos materiales, oligómeros, gas de síntesis y corrientes hidrocarbonadas, mediante procesos de despolimerización, gasificación, pirólisis y otros tratamientos tradicionales de refinación, tanto térmicos como catalíticos. La gasificación y generación de corrientes hidrocarbonadas, puede ser vista como un reciclado energético no directo, a diferencia de la incineración, que es reciclado energético directo. En la figura 9 se presentan los principales métodos de reciclaje químico de los plásticos.

Figura 9. Ciclo de vida de los plásticos



Fuente: Revista de plásticos modernos, No. 477, Marzo 1996

**1.5.4.1 Depolimerización.** Es la conversión directa a los monómeros de partida de un polímero, que pueden ser de nuevo polimerizados regenerando el polímero virgen, es

aplicable a macromoléculas de policondensación, como el PET y las poliamidas (nylons) y algunos polímeros de adición como los poliuretanos. El éxito de este tipo de tratamientos depende, en gran parte, de la disponibilidad de una materia prima bien definida a través de un buen sistema de recolección y limpieza, además de los costos de procesamiento. Algunos polímeros se pueden despolimerizar térmicamente, tales como el polimetilmetacrilato y el poliacetal, cuya descomposición genera formaldehído. La glicólisis y la metanólisis son los dos procesos químicos más utilizados en el reciclaje químico del PET.

**1.5.4.2 Gasificación.** En la gasificación ocurre la oxidación parcial de los hidrocarburos, produciendo gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) que puede utilizarse como combustible para la generación de electricidad, es materia prima para la fabricación de metano, amoníaco o alcoholes, e incluso como agente reductor para la producción de acero en altos hornos. Presenta la ventaja de poder admitir como alimentación toda corriente de residuos municipales sin necesidad de separar previamente los plásticos; además, en comparación con la incineración, también presenta como ventaja que puede ser controlada más fácilmente, para prevenir las emisiones atmosféricas y eliminar los contaminantes inorgánicos.

**1.5.5 Generación de Fracciones Hidrocarbonadas.** Las tecnologías empleadas en la industria del refino para transformar fracciones petrolíferas de alto peso molecular en otras más ligeras son una alternativa válida para el reciclaje de los materiales plásticos, sobretodo si éstos se coalimentan a las unidades de refinería junto con sus cargas tradicionales.

Los procesos térmicos, que no emplean catalizadores tales como el cracking térmico y la pirólisis, se llevan a cabo generalmente en ausencia de oxígeno, a temperaturas de 400 a 800 °C y presión reducida o en atmósfera inerte, generalmente en un lecho fluidizado de arena. Los hidrocarburos producidos pueden ser tratados en refinería o utilizados como combustibles, así las fracciones hidrocarbonadas equivalentes a una nafta coalimentarían las unidades de crackeo con vapor, originando como producto final olefinas de partida y

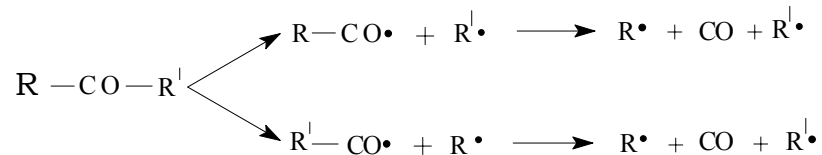
gasolina, mientras los más pesados podrían alimentar a las unidades de cracking catalítico en lecho fluido para transformarse en combustibles como el fuel oil. Procesos de pirólisis a temperaturas superiores a 700°C se han aplicado con éxito para la recuperación de monómeros tales como el estireno, el etileno y el polipropileno a partir de sus correspondientes poliolefinas.

**1.5.6 Degradación química de polímeros.** Los polímeros pueden clasificarse de acuerdo con su susceptibilidad general a la degradación química. Una categoría típica podría incluir los polímeros cuyas cadenas principales son hidrolizables; éstos incluyen poliuretanos, poliésteres y poliamidas.

Estos materiales son típicamente susceptibles a la degradación inducida por ácidos o bases. Las reacciones más típicas de rupturas de enlaces de cadena principal de los polímeros son las siguientes: <sup>[39]</sup>

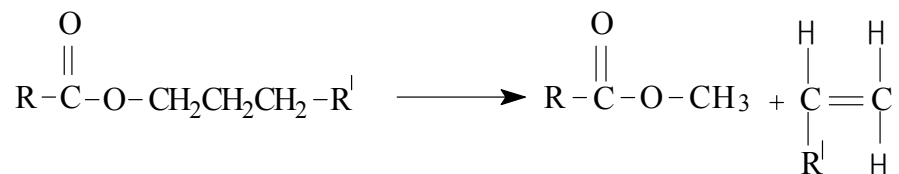
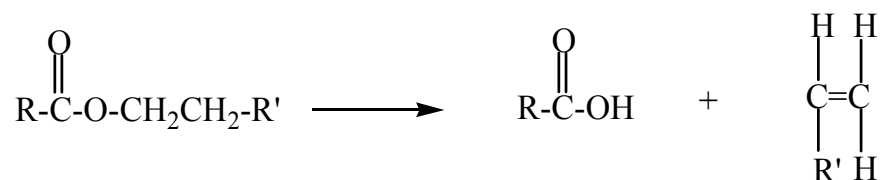
\* **Ruptura homolítica del enlace.** En la cual se genera un par de radicales libres, que puede seguir con el desplazamiento de un protón y la escisión de la cadena. Esta reacción es generada por la exposición a alta energía y calor, como los rayos UV, de polímeros que poseen el grupo carbonilo en su estructura (nylones, poliuretanos, poliésteres y policetonas).

Figura 10. Ruptura homolítica del enlace



\* **Reordenamiento de enlaces.** Ciertas policetonas y poliésteres al ser expuestos a la radiación UV experimentan un reordenamiento de enlaces que conduce a la ruptura de la cadena principal. <sup>[39]</sup>

Figura 11. Reordenamiento de enlaces



\* **Oxidación.** Casi todos los polímeros orgánicos pueden experimentar una oxidación a muy largo plazo, una oxidación inducida térmicamente.

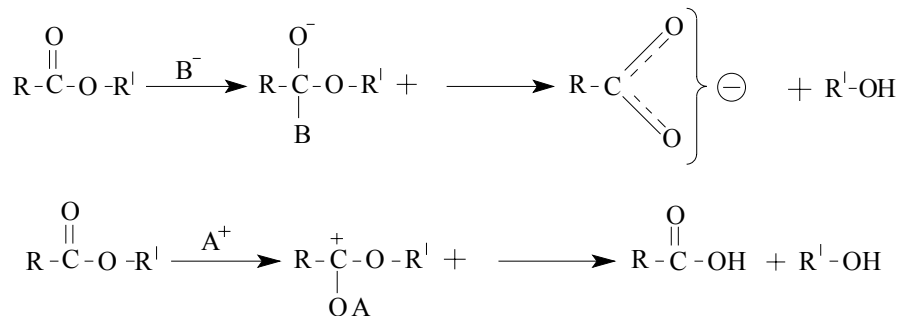
Los productos finales para los compuestos que contienen carbono, nitrógeno, azufre, oxígeno e hidrógeno en un exceso de oxígeno son el dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, agua y óxidos de azufre. <sup>[39]</sup>

\* **Degradación catalizada con metales.** Muchos polímeros comerciales contienen impurezas metálicas derivadas de los aditivos o introducidas durante su procesado.

Los pigmentos que contienen elementos metálicos pueden añadirse para proteger o sensibilizar los materiales frente a la fotodegradación. Pequeñas cantidades de metales de transición pueden acelerar la degradación térmica de los polímeros.

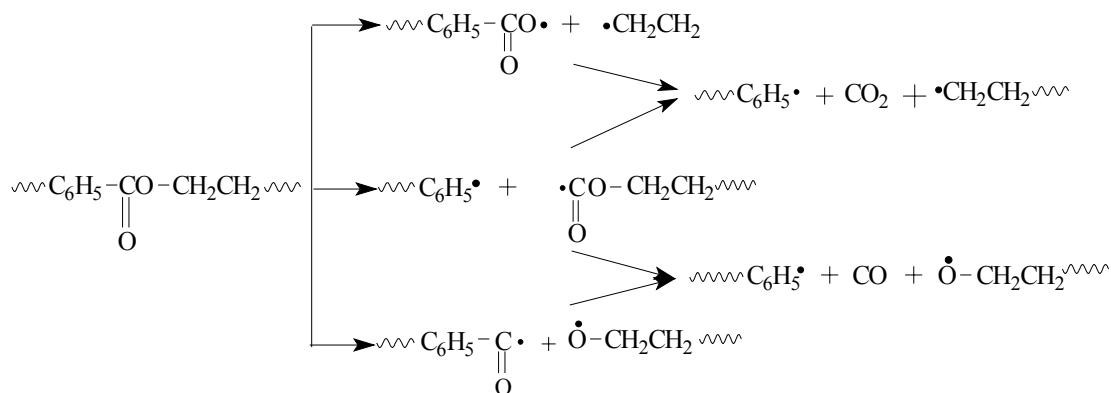
\* **Ruptura heterolítica del enlace.** La mayoría de los polímeros que contienen átomos distintos del carbono en su cadena principal experimentan ruptura de enlace catalizado por ácidos y bases. Si  $\text{B}^-$  representa una base y  $\text{A}^+$  representa un ácido, se realizan las siguientes transformaciones:

Figura 12. Ruptura heterolítica del enlace



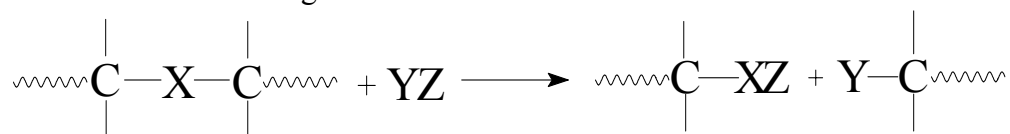
**1.5.7 Degradación de polímeros con grupos aromáticos en la cadena principal.** El rasgo más común en las reacciones de degradación de polímeros que tienen grupos aromáticos en la cadena principal, es que estos grupos aromáticos son invariablemente las partes más estables de la molécula, luego los sitios más vulnerables a la degradación son los sustituyentes aromáticos. En la oxidación térmica del PET son los grupos metilenos adyacentes, en pocas concentraciones de enlaces éster, formados por la ocasional condensación de pares de moléculas de EG durante la preparación de los polímeros, los más susceptibles al ataque. La hidroperoxidación ocurre a 130°C solamente a 200 °C la oxidación del PET tiene lugar, iniciada por la hidroperoxidación de los grupos metileno del glicol residual. El último efecto es la escisión de la cadena y la producción de agua, además de materiales ácidos que, a su vez, contribuyen a la degradación del poliéster. La fotodegradación del PET por radiación a 2537 y 3130 angstroms se puede explicar en términos de las siguientes reacciones.<sup>[17]</sup>

Figura 13. Reacción de fotodegradación del PET



**1.5.8 Solvólisis de los Ésteres y Degradación Química de PET.** El reciclado químico de polímeros es aplicable sobre todo en el caso de polímeros post-consumo, tipo condensación que son muy vulnerables a la ruptura solvolítica de las cadenas. Generalmente, las reacciones solvolíticas de polímeros consisten en la ruptura de los enlaces C-X de la cadena polimérica, donde (-X) es un heteroátomo (O, N, P, S, Si) o halógeno. En el caso de las reacciones solvolíticas de polímeros que contienen heteroátomos en la cadena principal, la reacción procede así:

Figura 14. Solvólisis del enlace éster



Donde YZ es el agente solvolítico, (agua, alcohol, ácido o base); el mecanismo de degradación en medio ácido y neutro ( $\text{pH} \leq 7$ ; figura 15), es diferente del mecanismo en medio básico ( $\text{pH} \geq 7$ ; figura 16).

Figura 15. Mecanismo de la solvólisis en medio ácido o neutro

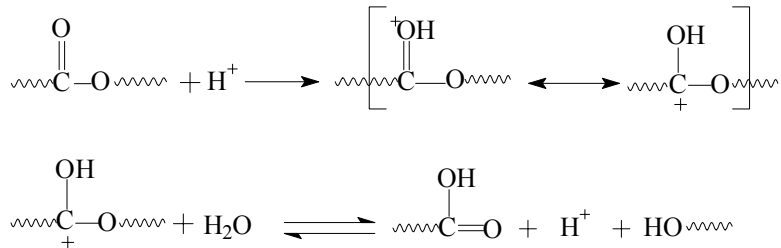
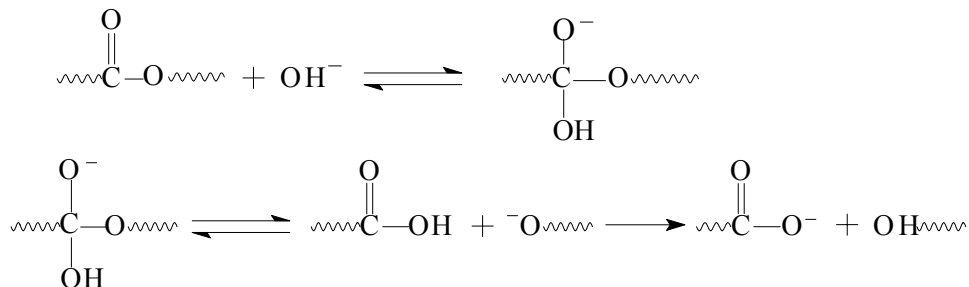


Figura 16. Mecanismo de la solvólisis en medio básico

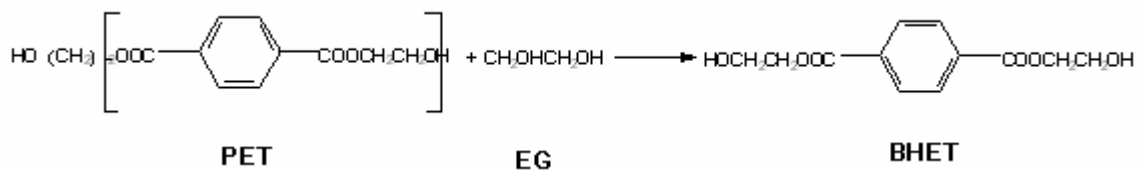


## 1.6 RECICLADO QUÍMICO DEL POLIETILENTEREFTALATO (PET)

Actualmente se están desarrollando tecnologías a escala industrial para el reciclado químico que consiste en la separación de los componentes básicos del polímero y la síntesis de nueva materia virgen, lo cual permite ampliar la gama de materiales a reciclar y el sustancial ahorro de agua y petróleo, que son las materias primas básicas del PET. Los procesos químicos de degradación de los desechos de PET usados para su reciclado son fundamentalmente glicólisis, metanólisis, hidrólisis, aminólisis y amonólisis.

**1.6.1 Glicólisis.** La reacción del PET recuperado con exceso de EG bajo presión (0.1-0.6 Mpa) y a unos 200°C invierte la reacción de polimerización para obtener (BHET) y polímeros de cadena corta (oligómeros) de sólo unas cuantas unidades monoméricas. [34]

Figura 17. Reacción de glicólisis del PET

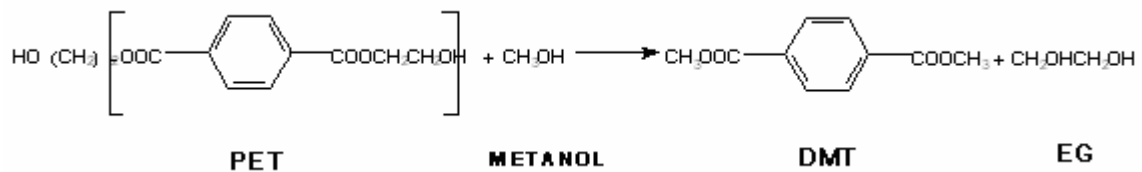


El BHET que se forma se depura por filtrado bajo presión para eliminar las impurezas físicas y se trata con carbono para eliminar las impurezas químicas. La glicólisis no elimina todas las impurezas y se produce una cierta degradación amarillenta del material. Las plantas de glicólisis se integran normalmente en las operaciones de la planta convencional de producción de PET, donde BHET recuperado puede mezclarse con BHET nuevo para obtener un producto final de calidad aceptable. Aunque la glicólisis también se realiza con otros dioles tales como dietilenglicol y propilenglicol, el uso de etilenglicol es más frecuente.

La glicólisis de PET también tiene amplia aplicación en la producción de resinas poliéster insaturado. Utilizando propilenglicol junto con anhídrido maleico se obtiene un poliéster que luego es disuelto en estireno para producir la denominada resina UPR.

**1.6.2 Metanólisis.** El tratamiento del PET con metanol bajo presión (2-4 Mpa) y a unos 200°C en presencia de un catalizador (acetato de zinc), provoca su despolimerización, obteniéndose DMT Y EG.

Figura 18. Reacción de la metanólisis del PET

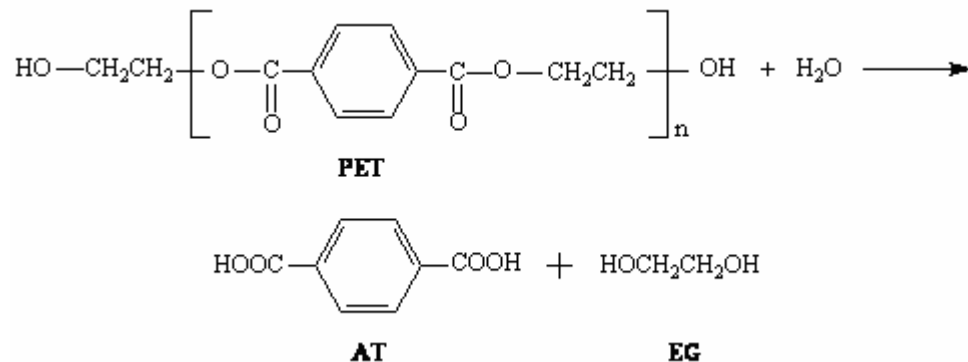


El DMT se depura por destilación y cristalización para obtener un producto intermedio de alta calidad, que puede utilizarse para fabricar PET nuevo. Las plantas de metanólisis pueden aceptar material de menor calidad que las plantas de glicólisis, ya que la depuración de DMT es más eficaz que la de BHET. Sin embargo, las impurezas orgánicas de los colorantes pueden persistir y la presencia de contaminación va en contra de la economía del proceso. Pueden, además, presentarse pérdidas de DMT como resultado de la transesterificación con EG, antes de su separación.<sup>[34]</sup>

**1.6.3 Hidrólisis.** Los procesos hidrolíticos se llevan a cabo en medio neutro, ácido o alcalino. La mayoría de los estudios hidrolíticos se realizan en fase heterogénea, sin embargo, las reacciones de hidrólisis neutra se desarrollan en fase homogénea. Los estudios de hidrólisis se llevan a cabo en soluciones acuosas con un rango de pH determinado. La degradación hidrolítica puede envolver escisiones de la cadena sobre las regiones de unión en los polímeros de condensación (por ejemplo, los enlaces éster y amida en poliésteres y poliamidas, respectivamente). Algunos factores que influyen en el desarrollo de la hidrólisis son: espesor de la película, morfología (cristalinidad, orientación), humedad relativa, concentración del catalizador, constantes dieléctricas del polímero, número de grupos funcionales ionizables, efectos estéricos, absorción de agua sobre el polímero, conformación de la cadena, etc. El PET puede hidrolizarse mediante el tratamiento con

agua, ácidos o soda cáustica para obtener AT y EG. La hidrólisis no está establecida como la glicólisis o la metanólisis. Cuando el PET se hidroliza mediante el tratamiento con álcalis, se saponifican las escamas de PET, se filtran y se extraen los tintes antes de precipitar AT y extraer el etilenglicol.<sup>[21]</sup>

Figura 19. Reacción de hidrólisis del PET



**1.6.4 Aminólisis y Amonólisis.** La aminólisis del PET produce las correspondientes diamidas de AT y EG, según la amina utilizada. No se han encontrado reportes concernientes a la utilización de este método a escala comercial para el reciclado de PET. La reacción es usualmente llevada a cabo utilizando soluciones acuosas de aminas primarias, frecuentemente metilamina, etilamina, etanolamina en un rango de temperaturas entre 20-100°C. La mayoría de estas investigaciones se enfocan en estudiar la degradación de PET por soluciones acuosas de metilamina y determinar su morfología. Se asume que bajo la influencia de soluciones acuosas de aminas primarias, la región amorfa sufre una rápida degradación, y seguidamente un ataque lento toma lugar sobre las regiones cristalinas del polímero. El amoniaco y el anhídrido de amonio en presencia de EG, atacan también el PET para producir AT; a esta reacción se le conoce como amonólisis.<sup>[39]</sup>

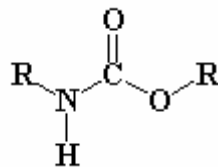
## 1.7 POLIURETANOS

A diferencia de la mayoría de los polímeros tales como el polietileno, poliestireno y policloruro de vinilo (PVC), los cuales son polímeros de unidades monoméricas de etileno,

estireno y cloruro de vinilo respectivamente, los poliuretanos no son polímeros con unidades repetidas de uretano en una forma regular, y generalmente no tienen una fórmula empírica que los represente a todos.

El término “poliuretano” es más de conveniencia que de precisión, puesto que estos polímeros no son derivados por polimerización monomérica de uretano, ni son usualmente polímeros que contengan grupos uretanos primarios. El grupo uretano puede considerarse como un éster del ácido carbámico o como éster-amida del ácido carbónico, que resulta, en general, de la reacción de un isocianato y un alcohol.

Figura 20. Estructura del grupo uretano



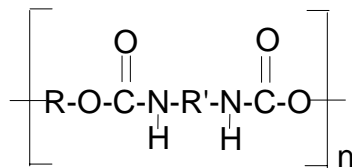
Fuente: SAUNDERS, J. and FRISH, K. Polyurethanes: Chemistry and technology. Vol XVI Part I. United States: John Wiley and Sons. 1964.

A la hora de sintetizar un poliuretano, aunque sería suficiente con partir de dos monómeros, poliisocianato y polialcohol, como es el caso del Perlon U, suelen emplearse un mínimo de tres elementos. Estos tres elementos fundamentales en la síntesis de poliuretanos, base de su enorme versatilidad, son:

- Poliisocianato (di o poli funcional).
  
- Un macroglicol (di o poli funcional), monómero de cadena larga y flexible que a temperatura ambiente se encuentra por encima de su temperatura de transición vítrea.
  
- Un monómero de cadena corta, llamado extensor de cadena si es difuncional, y entrecruzante si su funcionalidad es superior a dos. Este tercer componente es el que ocasionalmente puede omitirse en la formulación.

La química del poliuretano se basa en las reacciones de isocianatos con productos que contengan dos o más hidrógenos activos. Los isocianatos contienen uno o más grupos NCO, altamente reactivos. Este último va a reaccionar rápidamente con átomos de hidrógeno asociados a átomos más electronegativos que el carbono. Por ejemplo, la estructura general de un poliuretano derivado de un compuesto dihidroxílico HO-R-OH y un diisocianato OCN-R'-NCO, puede ser representado por la siguiente fórmula:

Figura 21. Monómero de Poliuretano



Fuente: SAUNDERS, J. and FRISH, K. Polyurethanes: Chemistry and technology. Vol XVI Part I. United States: John Wiley and Sons. 1964.

Dependiendo de la elección de los reactivos (isocianato, polioli) y la naturaleza de éstos se puede obtener un número muy amplio de estructuras y propiedades del material poliuretánico tales como fibras suaves y duras, espumas flexibles y rígidas, diversos aislantes y amplia variedad de plásticos entrecruzados.

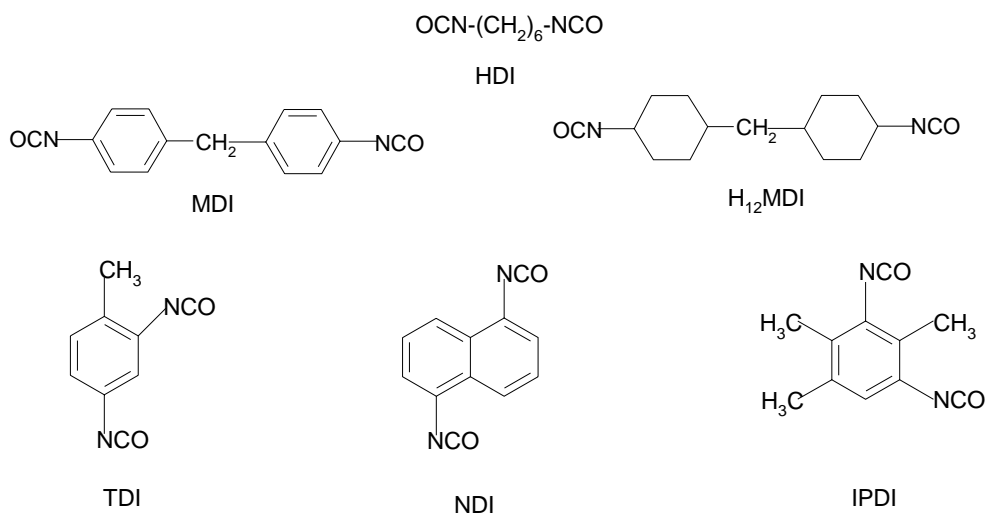
La formación del poliuretano es un complejo proceso donde compiten dos reacciones principales exotérmicas, la reacción de polimerización y la de formación de gas para el caso de producción de espumas. Particularmente, la formación de espumas es un fenómeno más complejo que cualquier otra aplicación de los poliuretanos debido a que estos sistemas presentan características coloidales. Son relativamente pocos los conocimientos de tipo cuantitativo que se tienen acerca de la formación de espumas de poliuretano. <sup>[38]</sup>

### 1.7.1 reacciones químicas en el proceso de la formación de las espumas.

\* **Isocianatos.** Estos compuestos contienen el grupo insaturado N=C=O, son muy reactivos frente a otros compuestos y pueden incluso reaccionar con ellos mismos, siendo los

isocianatos aromáticos, en general, más reactivos que los alifáticos. La reacción puede ocurrir con casi cualquier compuesto que contenga un átomo de hidrógeno que pueda ser reemplazado. Los isocianatos comúnmente empleados en la fabricación de poliuretanos se muestran a continuación, siendo el MDI y el TDI, del tipo aromático los más importantes. [38]

Figura 22. Isocianatos comúnmente empleados en la fabricación de poliuretanos



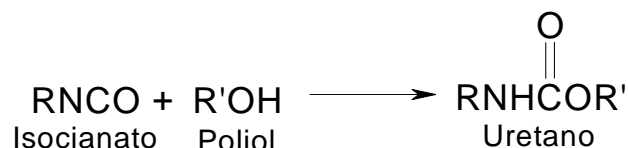
Fuente: ABRAHAM, Gustavo y MARCOS, Angel. Materiales poliuretánicos: características generales y situación de su investigación y desarrollo en España.  
En: Revista de plásticos modernos. Vol. 79, No. 528. p. 688-701.

\* **Algunas reacciones de los isocianatos.** En muchas reacciones, especialmente en compuestos con hidrógenos activos, los isocianatos aromáticos son más reactivos que los isocianatos alifáticos. Además, la sustitución con grupos electronegativos en el anillo aromático aumenta la actividad, mientras que los grupos electropositivos disminuyen la reactividad del isocianato. Como podría esperarse, el impedimento estérico en el isocianato o en el compuesto con hidrógeno activo, retarda la reacción. Todas las reacciones están sujetas a ser catalizadas por ácidos y bases fuertes, además por los compuestos metálicos que son fuertes catalizadores. La gran variedad de reacciones que pueden presentar los

isocianatos, sumado a la multitud de reactivos disponibles, combinado con un buen control de la reacción, permite obtener una gran variedad de materiales.

\* **reacciones con alcoholes.** Esencialmente todos los compuestos que contienen un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno reaccionan bajo condiciones apropiadas con un isocianato. La clase más reactiva de estos compuestos es la familia de los alcoholes. Con los alcoholes, como con muchos otros compuestos, los efectos del impedimento estérico son pronunciados. Así, los alcoholes secundarios reaccionan más lentamente, aproximadamente 0,005 veces la velocidad de reacción de los primarios. La reacción normal entre un alcohol y un isocianato produce un uretano, también llamado carbamato.

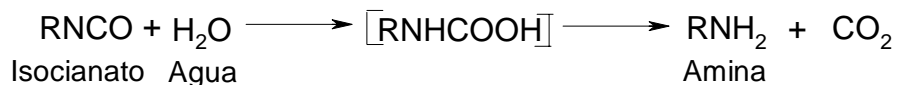
Figura 23. Reacción de los isocianatos con alcoholes



Fuente: SAUNDERS, J. and FRISH, K. Polyurethanes: Chemistry and technology. Vol XVI Part I. United States: John Wiley and Sons. 1964.

\* **reacciones con agua.** El agua es usualmente similar a los alcoholes secundarios en su reactividad con los isocianatos, si ambos son solubles en el medio de reacción. Sin embargo, la reacción no es tan simple como la formación de uretanos. El primer producto no es usualmente estable, produciendo dióxido de carbono.

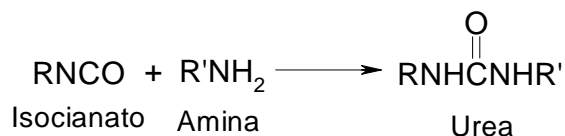
Figura 24. Reacción de isocianatos con agua



Fuente: SAUNDERS, J. and FRISH, K. Polyurethanes: Chemistry and technology. Vol XVI Part I. United States: John Wiley and Sons. 1964.

La amina formada reacciona con el isocianato más rápidamente que lo que lo hace con el agua, formándose una úrea.

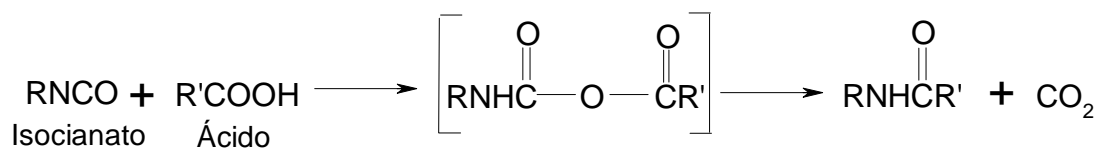
Figura 25. Reacción de isocianato con amina proveniente de la reacción isocianato-agua



Fuente: SAUNDERS, J. and FRISH, K. Polyurethanes: Chemistry and technology. Vol XVI Part I. United States: John Wiley and Sons. 1964.

\* **reacciones con los ácidos carboxílicos.** Los ácidos carboxílicos poseen un grupo hidroxilo que reacciona de una forma más o menos fácil con los isocianatos. La reacción es catalizada por aminas terciarias, por bases y numerosos compuestos metálicos. Isocianatos alifáticos y ácidos alifáticos dan anhídros que se descomponen a amidas sustituidas.

Figura 26. Reacción entre isocianato alifático y ácido alifático



Fuente: SAUNDERS, J. and FRISH, K. Polyurethanes: Chemistry and technology. Vol XVI Part I. United States: John Wiley and Sons. 1964.

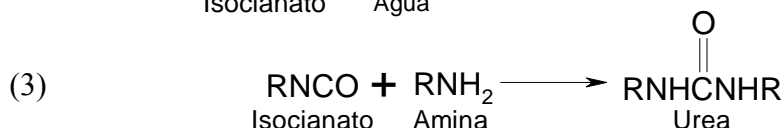
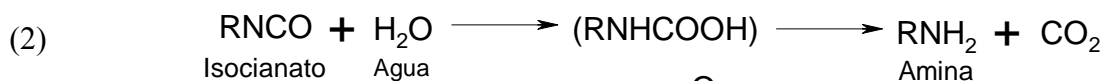
Los isocianatos aromáticos combinados con ácidos alifáticos o ácidos aromáticos débiles, a temperaturas moderadas, son más probable de que se produzcan otros anhídros y eventualmente ácido anhídrido, úrea y dióxido de carbono.

\* **Reacciones de los isocianatos en un sistema de espuma.** En un sistema de espuma, los ingredientes reactivos son usualmente un isocianato, un compuesto con terminaciones hidroxílicas y agua. La reacción con un compuesto hidroxílico produce un uretano.

Figura 27. Reacciones del isocianato en un sistema de espuma



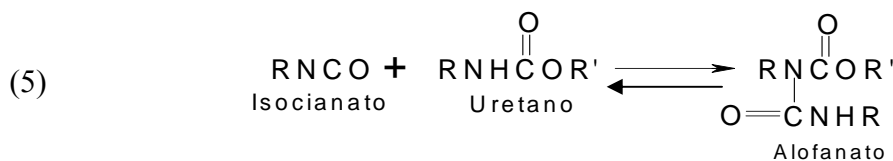
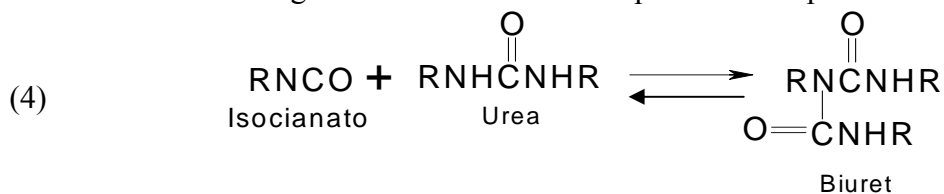
Mientras que con agua produce una úrea, vía un intermediario amina:



Fuente: SAUNDERS, J. and FRISH, K. Polyurethanes: Chemistry and technology. Vol XVI Part I. United States: John Wiley and Sons. 1964.

En sistemas sin catalizadores, la reacción con la amina es bastante rápida, tanto que mezclando un isocianato con un gran exceso de agua, se obtiene un alto grado de úrea disustituida. Aunque la reacción con agua es algo más complicada, la densidad de la espuma es muy cercana a la calculada, asumiendo que las ecuaciones 2 y 3 son correctas, al menos para la mayoría de sistemas. En la formación de la espuma de poliuretano, el isocianato puede también reaccionar con la úrea y con el uretano, obteniéndose un biuret y un alofanato, respectivamente.

Figura 28. Reacciones en el proceso de espumación

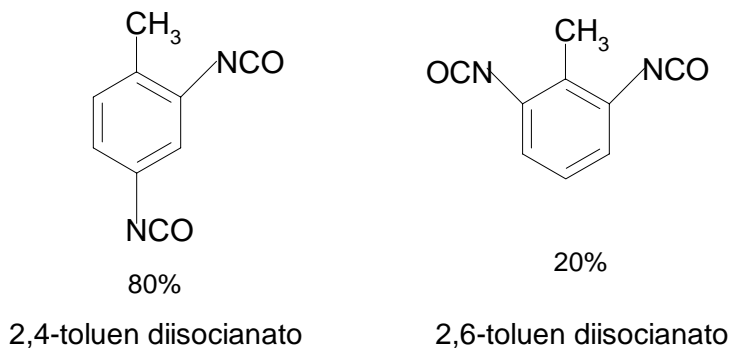


Fuente: SAUNDERS, J. And FRISH, K. Polyurethanes: Chemistry and technology. Vol XVI Part I. United States: John Wiley and Sons. 1964.

Las reacciones 4 y 5 pueden ser reversibles lentamente por calentamiento a temperaturas de 110-130°C y rápidamente a más altas temperaturas.

\* **Función de los isocianatos en la espumación.** El isocianato usado en la espumación es usualmente una mezcla 80:20 de 2,4- y 2,6-toluen diisocianato (TDI).

Figura 29. Isómeros del TDI



Fuente: SAUNDERS, J. and FRISH, K. Polyurethanes: Chemistry and technology. Vol XVI Part I. United States: John Wiley and Sons. 1964.

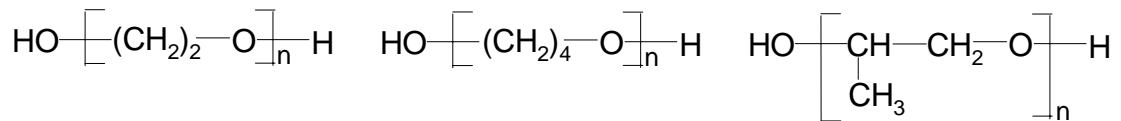
Este puede reaccionar con agua para formar dióxido de carbono, un apropiado gas de espumación. En algunos sistemas, un líquido de bajo punto de ebullición como el triclorofluorometano puede ser adicionado para promover parcial o totalmente la espumación.

**1.7.2 Macroglicoles.** Los macroglicoles son en general poliéteres o poliésteres con un peso molecular comprendido entre 400 y 5000 daltons, y según su longitud de cadena se puede obtener estructuras con diferentes grados de flexibilidad.

\* **Poliéteres.** Los poliéteres usados en aplicaciones para poliuretanos son líquidos viscosos no volátiles. Se considera que la mayoría son solubles en solventes orgánicos comunes como alcoholes, cetonas y solventes halogenados, y su solubilidad en agua decrece a medida que aumenta el peso molecular, siendo solubles los de bajo peso molecular.

Las propiedades fisicoquímicas de los poliéteres destinados a la formación de poliuretanos, en las que más énfasis se ha hecho son: contenido de hidroxilos, contenido de agua, contenido de carboxilos y peso molecular. Los polioles poliéter representan más del 90% de los polioles usados en la industria. Un poliol poliéter es un alcohol polifuncional que tiene una cadena polimérica con grupos éter C-O-C.

Figura 30. Estructuras de macroglicoles tipo poliéter utilizados en la síntesis de poliuretanos



Fuente: SAUNDERS, J. and FRISH, K. Polyurethanes: Chemistry and technology. Vol XVI Part I. United States: John Wiley and Sons. 1964.

Las dos características más importantes de un poliol son el peso molecular y la funcionalidad (número de OH reactivos), los cuales están relacionados con la siguiente fórmula:

$$\text{peso equivalente} = \frac{\text{peso molecular}}{\text{funcionalidad}}$$

El peso equivalente nos permite determinar algunas características de las espumas como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Relación Peso equivalente – Tipo de Espuma

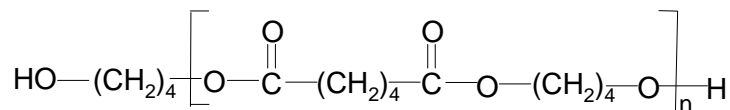
<b>Tipo de Espuma</b>	<b>Funcionalidad</b>	<b>Peso Equivalente</b>
Flexible	2.5 – 3.0	500 – 3000
Semi-Rígida	3.0 – 3.5	70 – 2000
Rígida	3.0 – 8.0	70 - 800
Elastómeros y Revestimientos	2.0	70 - 2000

Fuente: JANAN, Beckerdite. The flexible polyurethane foam handbook. Dow Chemical. Ed. Urethanes unlimited. USA. 1994

\* **Poliésteres.** El uso de poliésteres en la fabricación de poliuretanos otorga características específicas al producto como: termoestabilidad, alta resistencia a la temperatura, alta dureza y baja elongación. El uso de componentes aromáticos también promueve la resistencia a la temperatura y a la rigidez. Por otra parte, los poliésteres lineales favorecen en los poliuretanos la alta elongación, elasticidad, suavidad, mejor flexibilidad a baja temperatura y baja resistencia química.

La reacción más importante de las cadenas de poliéster durante la vida de las espumas de poliuretano, elastómeros o aislantes es la hidrólisis. Debido a esto, bajo condiciones aceleradas de alta humedad y elevada temperatura, los materiales poliuretánicos basados en poliéster se degradan más rápidamente que los materiales poliuretánicos basados en poliéter.

Figura 31. Estructura de macroglicol tipo poliéster utilizado en la síntesis de poliuretanos



Fuente: SAUNDERS, J. and FRISH, K. Polyurethanes: Chemistry and technology. Vol XVI Part I. United States: John Wiley and Sons. 1964.

**1.7.3 Aditivos.** La función de los aditivos es controlar la reacción química asociada con la formación del polímero y modificar las propiedades de los productos finales.

\* **Catalizadores.** La reacción entre un isocianato y los grupos hidroxilos reactivos de un compuesto en particular, pueden catalizarse por aminas terciarias (cuya actividad depende de su basicidad y de su estructura) y compuestos organometálicos. La amina más conocida es la DABCO (diaminobiciclooctano), aunque en un principio podría usarse cualquiera. Con motivo de las nuevas regulaciones que limitan el contenido de materia orgánica volátil en los productos, la tendencia actual se dirige a emplear aminas terciarias.

Como catalizadores organometálicos, tradicionalmente se han empleado aquellos que contienen estaño como el DBTL (dibutildilaurato de estaño) o dioctoato de estaño; pero también son efectivos los catalizadores de zinc, bismuto, hierro y otros metales. Del mismo modo que estos catalizadores aceleran la formación del poliuretano, también aceleran su descomposición a altas temperaturas, por lo que se evita su uso en aplicaciones en las que el producto se someta a temperaturas relativamente altas. También se limita su empleo por su toxicidad en aplicaciones tales como alimentos o productos de uso médico. <sup>[1]</sup>

**\* Papel de los catalizadores en sistemas de espuma.** Además de los reactivos principales, un sistema de espuma usualmente contiene uno o más catalizadores los cuales tienen un importante efecto en las reacciones químicas y el proceso de formación de la espuma.

Los catalizadores sirven para llevar a cabo la reacción entre isocianato, polioliol y agua a tal velocidad que el crecimiento de la espuma y su curado sean suficientemente rápidos para prevenir el colapso de ésta. En cualquier sistema de espuma diferentes reacciones están envueltas. Por ejemplo, las de los grupos isocianato en las posiciones 2 y 4 del tolueno diisocianato; por lo tanto, el tipo de catalizador y la concentración debe ser cuidadosamente escogida para proveer un apropiado balance de reacción.

La evolución del gas y el crecimiento del polímero deben ir a la par, siendo el gas atrapado eficientemente y el polímero tener una adecuada fortaleza al final de la evolución del gas para mantener su volumen sin colapsar o presentar una considerable contracción o encogimiento. Los catalizadores usados más comúnmente son aminas terciarias y compuestos de estaño tales como el octoato de estaño, oleato de estaño, dioctoato de dibutilestaño y dilaurato de dibutilestaño.

**\* Aminas terciarias.** Las aminas terciarias son catalizadores tanto para la reacción del agua y la reacción de los grupos hidroxilos con el isocianato, por lo que han sido usadas con mucho éxito. De hecho, estos compuestos son los únicos catalizadores necesarios para la preparación de espumas flexibles en el proceso de un paso “one-shot”, usando poliésteres

con terminaciones hidroxílicas primarias y en el proceso prepolímero, usando poliésteres o poliéteres. La estructura de la amina terciaria tiene una considerable influencia en sus efectos catalíticos y también en su utilidad para la producción de espumas. Los factores generalmente considerados para la elección de la amina son el poder catalítico, olor, presión de vapor, solubilidad y costo. El poder catalítico se incrementa a medida que incrementa la basicidad de la amina y a medida que se disminuye el impedimento estérico del grupo amino. Así, las dialquil aril aminas generalmente no catalizan la reacción de espumación debido a los impedimentos estéricos.

\* **Catalizadores de estaño.** El gran efecto de los catalizadores de estaño se introdujo comercialmente solo hasta 1958. Estos catalizadores, tales como el dioctoato de dibutilestaño, el dilaurato de dibutilestaño, el oleato de estaño y el octoato de estaño, son varias veces más poderosos para la reacción isocianato-hidroxilo que las aminas terciarias, pero aparentemente no son fuertes catalizadores para la reacción isocianato-agua en un sistema de espuma. Así, los catalizadores de estaño pueden ser usados para forzar la reacción entre isocianatos y poliéteres a una tasa tal que la viscosidad es rápidamente incrementada y el gas es atrapado y retenido satisfactoriamente.

\* **Sistemas con mezclas de catalizadores.** Los sistemas comerciales de producción de espumas de poliuretano en un paso “one-shot”, generalmente utilizan un sistema de mezcla de catalizadores, por ejemplo, un catalizador de estaño y una o más aminas terciarias. Estos son escogidos para proporcionar un conveniente balance entre las reacciones isocianato-hidroxilos e isocianato-agua. Los catalizadores de estaño ofrecen un control inicial del sistema, mientras la amina proporciona control hacia el final. La amina, por otra parte, ayuda significativamente a asegurar un rápido desarrollo de las propiedades del polímero. Este sistema de mezcla provee una excelente oportunidad para eliminar dificultades como encogimiento de la espuma y vacíos, los cuales pueden ser resultado de un balance inapropiado de la evolución del gas y propiedades del polímero en el tiempo de máxima evolución de éste. <sup>[38]</sup>

\* **Agentes espumantes.** En las formulaciones con agua se aprovecha el dióxido de carbono generado en la reacción isocianato-agua como agente químico para la producción de la espuma. También se emplean comúnmente agentes espumantes físicos, que son líquidos de bajo punto de ebullición que se volatilizan con el calor que se desprende en la reacción de formación del polímero. Los más comúnmente utilizados son los compuestos fluorocarbonados.

\* **Extendedor de cadena.** Entre los extendedores de cadena el 1,4-butanodiol es el más utilizado y conduce a la formación de grupos uretano, mientras que el uso de diaminas forma grupos úrea, lo cual lleva a la formación de grupos poliuretano-urea. Prácticamente, cualquier poliglicol o poliamina puede utilizarse como extendedor- entrecruzante, estando limitado su uso sobre todo por el precio, la toxicidad y la facilidad con que pueda procesarse.

\* **Surfactantes.** Son esenciales para la fabricación de la mayoría de poliuretanos. Ayudan a que los componentes incompatibles usados en la fabricación se mezclen más fácilmente, al reducir la tensión superficial entre éstos, pero sobre todo son útiles en la fabricación de espumas, donde ayudan en el control del tamaño de la celda, estabilizando las burbujas de gas y reduciendo las concentraciones de tensión en las paredes de las celdas. Los más importantes son las siliconas líquidas y copolímeros de injerto de polisiloxano-poliéter.<sup>[1]</sup>

## 1.8 PROCESO DE FORMACIÓN DE LAS ESPUMAS

La formación de una espuma se realiza en varias etapas: el mezclado, la nucleación, el crecimiento de las burbujas (espuma esférica y espuma poliédrica) y el curado.<sup>[38]</sup>

**1.8.1 Nucleación.** En la primera etapa o mezclado, el agente espumante genera un gas en la solución en la fase líquida, cuando el gas alcanza su límite de saturación empieza a

sobresaturarse y finalmente sale de la solución en forma de una burbuja. Esta liberación de burbujas es conocida como nucleación.

**1.8.2 Cremado.** Las burbujas de gas pequeñas son los núcleos en los que se difunde el propelente formado o liberado durante el proceso de reacción, dando a la mezcla espumosa una apariencia de crema. El tiempo para que la mezcla comience el cremado es conocido como tiempo de crema, el cual está usualmente dentro del intervalo de seis a quince segundos.

**1.8.3 Crecimiento.** Cuando la burbuja se forma, es una esfera rodeada por una delgada fase líquida, al final de la fase de formación de las burbujas se forma la denominada burbuja esférica. La cual está constituida por burbujas esféricas pequeñas y grandes que crecen debido al propelente que se difunde en su interior. Cuando el crecimiento de las burbujas haya avanzado hasta tal punto que estén lo suficientemente juntas, se unirán burbujas de diferentes tamaños. El número total de burbujas permanece constante durante el crecimiento de la espuma, la reducción de la tensión superficial por el surfactante de silicona activa la tendencia de la mezcla espumosa a estabilizarse y previene la coalescencia. Alrededor de 100 a 200 segundos después del mezclado la reacción de aireación cesa. El tamaño y la distribución de los núcleos determinan la estructura posterior de la espuma.

**1.8.4 Gelación.** El crecimiento de las burbujas se mantiene hasta que se gasta el líquido, llegando a estar las burbujas individuales separadas sólo por las paredes de las células. Una vez se haya llegado a este estado, la forma de las burbujas cambia de esférica a poliédrica. La reacción de gelación se empieza a dar lentamente y las paredes de las celdas no soportan la presión creciente de las burbujas, en el espumado total las paredes estallan y los gases son liberados a través de la espuma, lo cual hace que se forme un gel suficientemente estable. La gelación (polimerización) continúa hasta un tiempo conocido como tiempo de gel (usualmente 20-120 segundos después del tiempo de crecimiento). Para probar qué tanto ha gelificado la espuma, se introduce una espátula en la espuma de 2 a 4 centímetros

de profundidad hasta que se perciba una resistencia a la penetración. Cuando al tocar la espuma con el dedo y la capa externa no se adhiere a él, se dice que se ha alcanzado el tiempo de gelificación. La formación de la espuma y el proceso de reacción (formación del uretano) se producen al unísono. En esta fase la temperatura y la viscosidad de la mezcla reactiva aumentan progresivamente hasta el curado del material espumado, ya que la polimerización no se completa hasta media hora o una hora después del espumado.<sup>[22, 38]</sup>

**1.8.5 Formulación de espumas.** La colección de todos los ingredientes necesarios en la proporción y razón apropiada para la fabricación de espumas de poliuretano es conocida como formulación de espumas. Las formulaciones son presentadas generalmente en un formato estándar basado en 100 parte por peso de polioliol, otros ingredientes son expresados en partes por peso de polioliol abreviado como pphp. Por otro lado, el valor de isocianato usado es también expresado en el llamado índice de isocianato. Un índice de 105 indica que un 5% de isocianato es usado en exceso.

Tabla 6. Formulación típica de una espuma comercial

<b>Reactivo</b>	<b>Nombre comercial</b>	<b>Partes por peso de polioliol [pphp]</b>
Polioliol	Voranol	100
Agentes espumantes:		
Químico	Agua	3.2
Físico	F-11	28
Surfactante de silicona	Tegostab BF 2370	1.5
Catalizador de amina	Dabco 33 LV	0.28
Catalizador metálico	T-9	0.28
Isocianato	TDI 80/20	41.6
	Índice TDI	105

Fuente: JANAN, Beckerdite. The flexible polyurethane foam handbook. Dow Chemical. Ed. Urethanes unlimited. USA. 1994

La formulación de las espumas no es aplicable universalmente, sobre todo en máquinas para espumas o bajo diferentes condiciones de operación, siempre es necesario variar levemente los niveles de los catalizadores. Así, la misma formulación puede producir

espumas de diferentes propiedades físicas en lugares diferentes, bajo diferentes condiciones ambientales (temperatura, humedad, etc.), sobre un tipo de máquina diferente o por un método de espumado diferente.<sup>[38]</sup>

**1.8.6 Cálculo de la cantidad de isocianato en la formulación.** El número de hidroxilos de un polioliol o cualquier compuesto hidroxílico es el número de miligramos de hidróxido de potasio equivalentes al contenido hidroxílico en un gramo de polioliol, el cual está dado por la siguiente relación:

$$\frac{\#OH}{56.1} = \frac{1000}{PE_{(poliol)}}$$

Donde el valor de 56.1 corresponde al peso molecular del hidróxido de potasio (KOH). Entonces la cantidad de TDI requerido por parte de polioliol es calculado utilizando la ecuación 1.

$$TDI_{requerido} = \frac{87.08 * \#OH}{56.1 * 1000}$$

**1.8.7 Efecto del índice de soplado en la densidad.** La densidad de la espuma está determinada por la cantidad de agentes soplantes en la formulación. Esta cantidad está definida por el índice de aire, el cual es el número de equivalentes de partes de agua por cien partes de polioliol. Existe una relación empírica entre la eficiencia del aireado por el agua, el triclorofluorometano (TCFM) y también el dicloro-metano (MEC) que está dada por la ecuación 2:

$$1 \text{ Parte de agua} = 10 \text{ Partes de TCFM} = 9 \text{ Partes de MEC}$$

Esta relación empírica depende directamente de las condiciones ambientales y de las condiciones de control de temperatura en las cámaras de espumado. Como base para la relación empírica de la eficiencia del aireado, el índice de soplado está dado por la ecuación

3. Ecuación 3:  $Indice\ de\ soplado = pphp_{agua} + \frac{pphp_{TCFM}}{10} + \frac{pphp_{MEC}}{9}$

Entre más alto es el nivel de aireado, más baja es la densidad de la espuma.

**1.8.8 Efecto del tipo de agente de espumación sobre la dureza de la espuma.** La formación de una úrea di-sustituida, y ésta a un menor grado, como el biuret y los alofanatos, contribuye a aumentar la dureza de la espuma a través de un entrecruzamiento adicional. Un incremento en el nivel de agua en la formulación, incrementaría a su vez, el contenido de úrea, por lo tanto aumentará la dureza de la espuma y, al mismo tiempo, la densidad de la espuma decrece. Aunque el efecto total es un incremento en la dureza, se puede encontrar un punto donde el segundo efecto toma importancia.

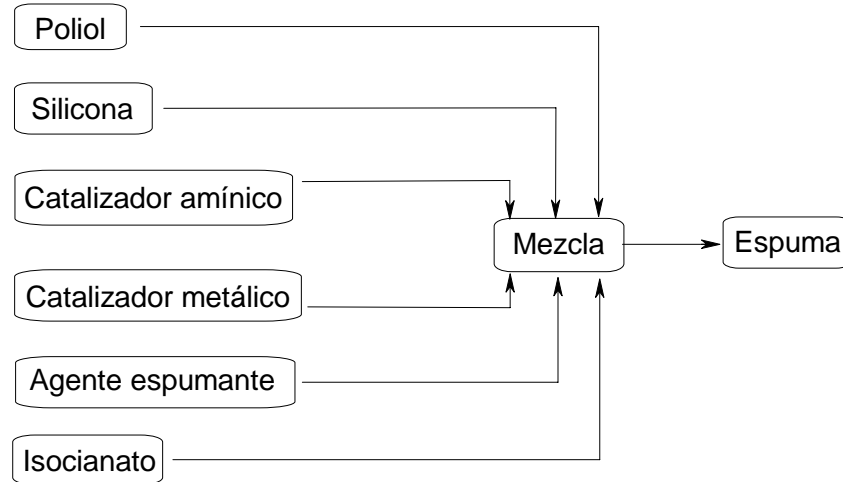
**1.8.9 Efecto del índice de isocianato en la dureza de la espuma.** Seleccionar el índice de isocianato en la formulación tiene un efecto significativo en la dureza de la espuma producida. En la producción de espumas de poliuretano flexibles, el índice de isocianato está en el intervalo de 105 – 115 para el cual la dureza de la espuma puede ser fácilmente controlada. En general, la espuma es más dura cuando este índice se incrementa. Sin embargo, existe un punto donde la dureza de la espuma no se incrementa significativamente, mientras otras propiedades como la resistencia a la tensión y la elasticidad pueden verse afectadas negativamente.

**1.8.10 Sistemas de espumado de poliuretanos.** Estos sistemas de espumado están constituidos por varias técnicas de producción de espumas poliuretánicas a través de las cuales la formulación ha sido controlada para dar la espuma con las propiedades físicas deseadas. A continuación se describen tres técnicas empleadas comúnmente en la producción de las espumas.<sup>[1, 22, 38, 41]</sup>

- **Sistema “one-shot” o de un paso.** En el proceso de un paso, el isocianato, el polioliol y el agua son mezclados simultáneamente, junto con los catalizadores adecuados, estabilizadores, agentes controladores de tamaño de celda y, adicionalmente, agentes espumadores, si se desea. Las reacciones comienzan inmediatamente con el levantamiento de la espuma, aproximadamente a los 10 segundos después de mezclar los reactivos y es

completada dentro de 1 o 2 minutos. La espuma continúa el curado de unas horas a unos días.

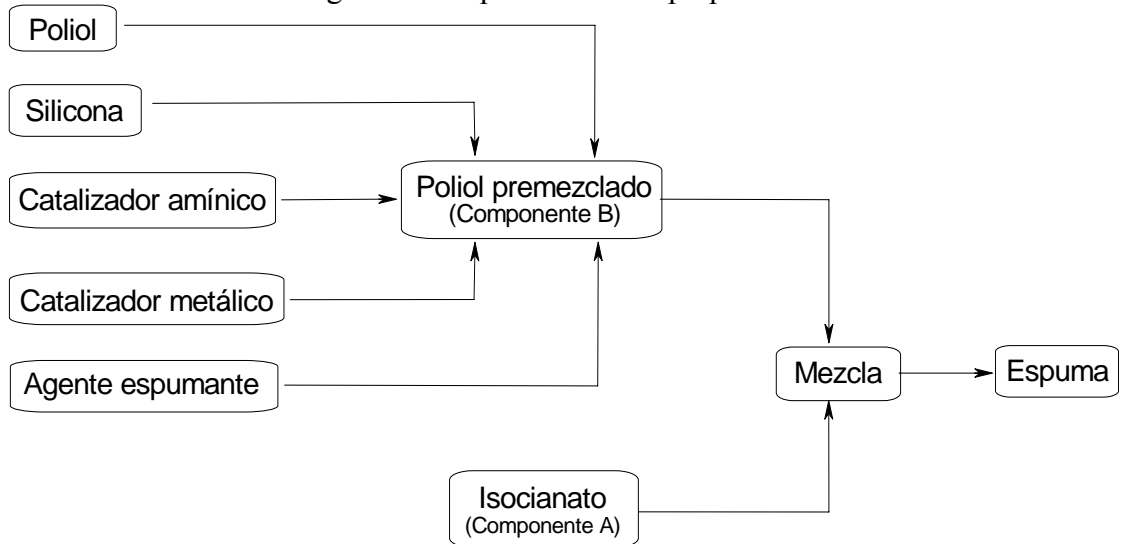
Figura 32. Esquema del sistema “one-shot” o de un paso



Fuente: JANAN, Beckerdite. The flexible polyurethane foam handbook. Dow Chemical. Ed. Urethanes unlimited. USA. 1994.

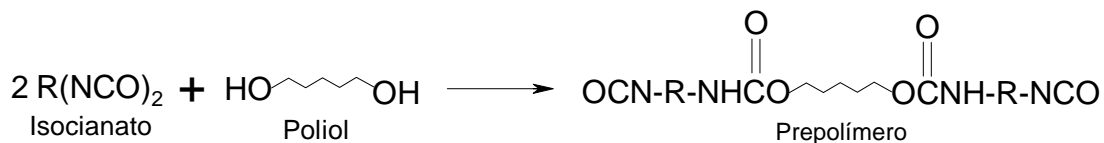
- **Sistema prepolímero.** En este sistema todos los ingredientes, excepto el isocianato, son premezclados (componente B). El isocianato (componente A) se hace luego reaccionar con el premezclado como se observa a continuación.

Figura 33. Esquema sistema prepolímero



En este método la primera reacción es:

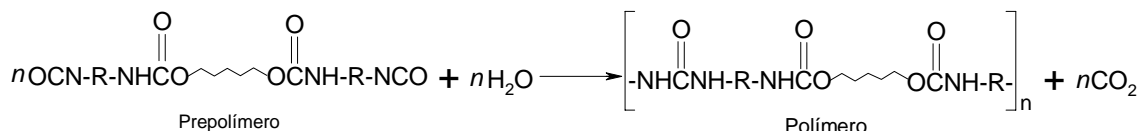
Figura 34. Reacción polioliol isocianato



Fuente: JANAN, Beckerdite. The flexible polyurethane foam handbook.  
Dow Chemical. Ed. Urethanes unlimited. USA. 1994.

El prepolímero puede luego ser espumado por reacción con agua, con un simultáneo crecimiento de la estructura molecular.

Figura 35. Reacción prepolímero agua



Fuente: JANAN, Beckerdite. The flexible polyurethane foam handbook.  
Dow Chemical. Ed. Urethanes unlimited. USA. 1994.

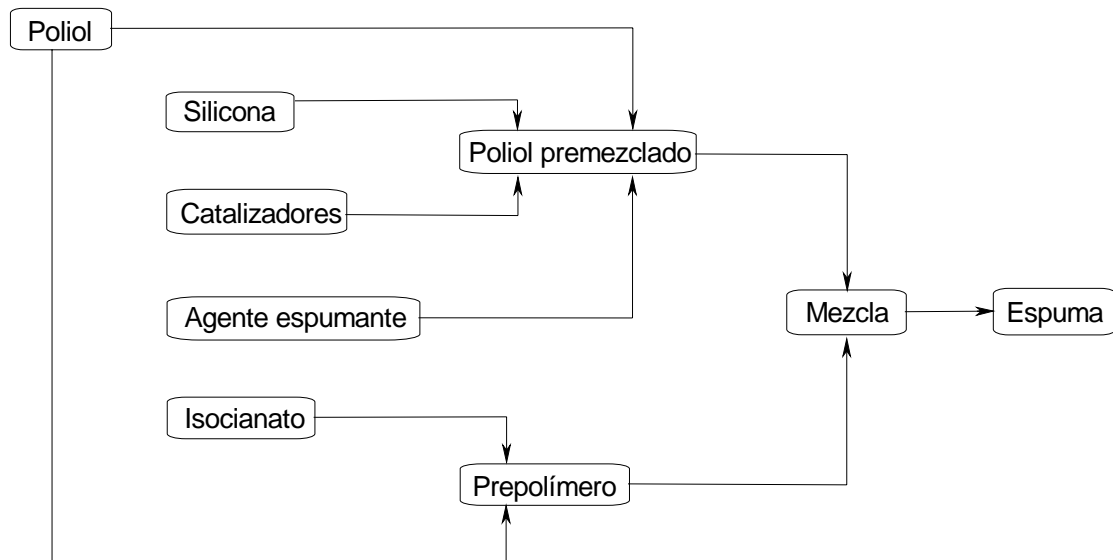
Un agente espumante inerte puede también ser usado en pequeñas cantidades para aumentar la espumación.

**1.8.11 Sistema semi-prepolímero.** Es un método híbrido en donde una parte de la resina (polioliol) es mezclada con todo el isocianato, obteniéndose un prepolímero que contiene un gran exceso de isocianato sin reaccionar.

Este prepolímero es luego espumado por reacción con el resto de resina, la cual puede contener agua, catalizadores y silicona.

Estas dos etapas de reacción pueden controlarse más fácilmente y los ingredientes son más compatibles.

Figura 36. Esquema sistema semi-prepolímero



Fuente: JANAN, Beckerdite. The flexible polyurethane foam handbook. Dow Chemical. Ed. Urethanes unlimited. USA. 1994.

## 1.9 APLICACIONES

**1.9.1 Espumas flexibles.** Se encuentran mucho en los asientos de los carros y en el mobiliario (colchones, sofás, etc.), además de emplearse en la fabricación de espumas, rodillos de pintado y de muchos más productos. Se fabrican tanto a partir de TDI como de MDI y de poliéter o poliéster.

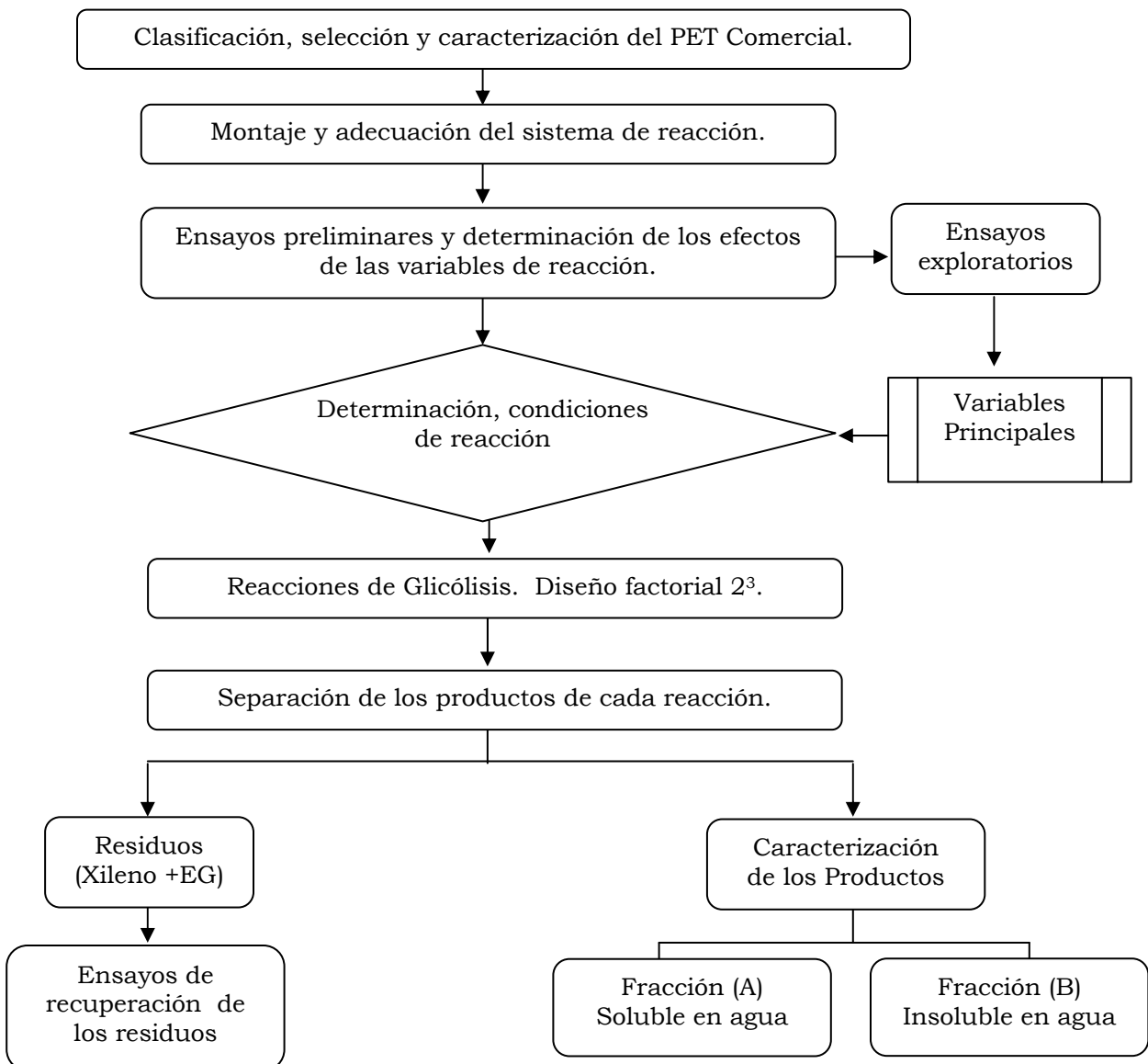
**1.9.2 Espumas semirígidas y rígidas.** Suelen estar más entrecruzadas que las flexibles y la celdilla está cerrada. Su aplicación principal es como material termoaislante, especialmente en frigoríficos, refrigeradores y paneles sandwich, y también aportan resistencia estructural al producto.

**CASE.** Es la clase de productos con mayor valor agregado, son recubrimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros. Los recubrimientos pueden ser elásticos como membranas, o más rígidos como lacas o pinturas. Estos materiales son muy útiles como protección superficial por su tenacidad y alta resistencia a la abrasión.<sup>[1, 37]</sup>

## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología utilizada para encontrar las mejores condiciones de reacción para la glicólisis del PET, y la posterior incorporación de sus productos en la obtención de las espumas de poliuretano. Los equipos y materiales utilizados se enlistan en el anexo F.

Figura 37. Metodología experimental



## 2.1 CARACTERIZACIÓN DEL PET

El polietilentereftalato es un polímero ampliamente utilizado debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, lo cual hace de éste un material muy versátil para la elaboración de diversos productos tales como filmes, fibras, resinas ingenieriles y resinas para embalaje.

Sin embargo, es principalmente su aplicación en la fabricación de envases para diversos tipos de productos lo que ha aumentado su consumo en los últimos años y ha hecho de éste uno de los polímeros más importantes a nivel industrial, desplazando a otros materiales tradicionalmente utilizados.

Una de las consecuencias de lo anterior es el aumento de la cantidad de este material dentro de los llamados residuos sólidos urbanos (RSU). Esta es la razón principal por la cual se escogieron los envases de PET para realizar el estudio de su reciclaje químico mediante el proceso de glicólisis.

**2.1.1 Selección y trituración.** Los envases seleccionados fueron los utilizados para bebidas carbonatadas. Las botellas fueron separadas de cualquier otro material polimérico que hiciera parte del envase, diferente de PET. Se trabajó con envases incoloros, pensando en un PET con menor cantidad de aditivos lo que permitió obtener una materia prima muy homogénea para las reacciones. Las botellas se cortaron en pedazos pequeños para facilitar su introducción en un molino de cuchillas, donde el material fue molido hasta un tamaño de partícula de 0.2 mm, aproximadamente.

**2.1.2 Análisis térmico del PET mediante DSC.** El análisis térmico del PET fue realizado, utilizando un calorímetro Perkin Elmer “Differential Scanning Calorimeter DSC 1-B”. La muestra fue analizada en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, tomando un peso de muestra de 6 mg. El termograma obtenido

permitió caracterizar el PET utilizado en este trabajo mediante la identificación de la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión del material.

**2.1.3 Montaje del sistema de reacción.** Las reacciones fueron realizadas en un reactor de acero inoxidable con una capacidad de 500 ml, equipado con una resistencia tipo chaqueta, control de temperatura y un sistema de agitación magnética (véase anexo A). Este sistema fue adecuado teniendo en cuenta las condiciones de temperatura, presión y agitación necesarias para el desarrollo del diseño experimental propuesto a escala de laboratorio.

Para efectos de fijar las condiciones de temperatura de cada experimento, el sistema de calentamiento fue calibrado. La presión interna del reactor es propia para cada experimento, dependiendo de las condiciones de reacción, debido a que el reactor es un sistema herméticamente cerrado.

**2.1.4 La reacción de glicólisis.** En cada uno de los experimentos realizados, en el primer diseño experimental (ensayos exploratorios del efecto de las variables) y el segundo diseño experimental (diseño factorial final), la metodología seguida y las cantidades de los reactivos utilizados fueron las siguientes:

En el reactor se colocaron 30g de PET molido (tamaño de partícula 0.2 mm), 18.6 g de EG (correspondiente a una relación molar 2:1 basados en los pesos moleculares de las unidades repetitivas de EG y PET) y 0.3 g de catalizador (acetato de zinc 1% en peso de la cantidad de PET). Las reacciones se realizaron en las condiciones de temperatura, tiempo y cantidad de xileno planteadas para cada experimento del diseño factorial.

En un reactor herméticamente cerrado y a la presión interna del sistema, según las condiciones de cada experimento. Después de cada reacción, el reactor fue llevado a temperatura ambiente y los productos de la fase sólida (monómeros y oligómeros de PET) fueron separados de la fase líquida (xileno y etilenglicol) por filtración.

Se realizó luego una extracción del producto glicolizado (fase sólida) con agua caliente a 100°C, por tres veces. El sólido remanente (fracción insoluble en agua, constituida por BHET y oligómeros de bajo peso molecular) fue llamado fracción (B).

El filtrado se llevó aproximadamente a 4°C y se obtuvo por cristalización el producto presente en la fase acuosa (fracción soluble en agua, constituido principalmente por BHET y dímeros, el cual fue llamado fracción (A).

Los productos obtenidos fueron secados en una estufa a 40 °C durante 24 horas, para luego ser caracterizados. Los residuos de cada reacción (mezcla de xileno, etilenglicol, agua y catalizador) fueron destilados. El xileno y el etilenglicol recuperado fueron reutilizados en reacciones posteriores.

En el caso de las reacciones del diseño experimental preliminar, en las cuales no todo el PET fue despolimerizado, éste fue separado filtrando la mezcla de reacción utilizando una malla metálica de tamaño de hueco de 0.1 mm de diámetro. El PET no despolimerizado fue separado, secado, pesado y etiquetado para efectos de realizar los cálculos del grado de conversión de la reacción.

## **2.2 DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN**

El conocimiento general de cada una de las variables que afectan la glicólisis del PET, constituyó el primer paso hacia la búsqueda de las condiciones más apropiadas de reacción. Ensayos previos e información bibliográfica sirvieron de guía para determinar las variables a estudiar, y los niveles apropiados para hacerlo.

**2.2.1 Diseño experimental preliminar.** La exploración inicial de las variables que influyen en la reacción, se realizó mediante el desarrollo de un diseño factorial de experimento  $2^3$ , tres variables de reacción estudiadas a dos niveles: superior (+) e inferior (-). Lo anterior, condujo a la realización de 8 experimentos con sus respectivas replicas (16

experimentos en total) para determinar el efecto de cada una de las variables sobre la reacción, y así establecer cuales son las de mayor importancia, lo que hace posible determinar las mejores condiciones de reacción.

La variable de respuesta escogida para evaluar cada experimento debe representar directa o indirectamente el objeto de estudio del proceso. Para efectos de la reacción de glicólisis, el avance de la reacción se utilizó para describir cada experimento ya que permite determinar de manera sencilla la cantidad de PET a un sin despolimerizar y mediante esto se puede calcular el grado de conversión de la reacción.

Es importante aclarar que el porcentaje de conversión de PET, no debe ser tomado como porcentaje de despolimerización total, pues aunque determina cuanto PET aun permanece al final de cada reacción, no indica que todo el que ha desaparecido se ha transformado en monómeros.

Aunque sin importar si es así o no, esta variable nos sirve como indicativo directo o indirecto del grado de avance de la reacción, e inicialmente permitió establecer las condiciones mínimas de reacción para alcanzar la despolimerización completa del PET. El porcentaje de conversión del PET en la glicólisis es calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 4: } \textit{Porcentaje de conversión del PET} = \frac{A - B}{A} * 100$$

Donde:

A = La cantidad (g) de PET al inicio de la reacción.

B = La cantidad (g) de PET sin despolimerizar al final de la reacción.

**2.2.2 Variables y constantes del diseño.** La reacción de glicólisis del PET es una reacción heterogénea entre una fase líquida y una superficie sólida, la cual es catalizada por algunas

sales como el acetato de zinc, entre otras. El estudio de la glicólisis se delimitó al análisis de las siguientes tres variables de reacción: temperatura, tiempo y solvente (xileno).

La cantidad de catalizador, la relación molar EG/PET, y el tamaño de partícula fueron intencionalmente fijadas inicialmente para restringir el grupo de variables, y además por considerar que su efecto en la reacción ha sido ampliamente estudiado.

**2.2.3 El tiempo (t).** Es un factor importante en toda reacción química, y en la glicólisis específicamente influye en el avance de la reacción de despolimerización. Para el estudio del efecto de este factor en el diseño propuesto, definimos dos niveles a estudiar, nivel inferior (-) en 0.5h y el nivel superior en (+) 2h.

**2.2.4 La temperatura (T).** Es una de las variables que más influye en la glicólisis del PET, por esta razón fue necesario estudiarla y determinar el rango de temperatura mínima para que ocurra la despolimerización total de éste, bajo las condiciones del sistema de reacción propuesto. De esta forma se fijó el nivel inferior (-) en 100°C y el superior (+) en 150°C, pensando en utilizar condiciones de reacción suaves dentro de lo posible.

**2.2.5 El solvente (S).** Favorece la reacción de glicólisis debido a que ésta es una reacción reversible y, por lo tanto, en algún momento se establece un equilibrio con la reacción inversa que es la polimerización. La utilización de un solvente inerte como el xileno, desplaza el equilibrio hacia la despolimerización. Aunque el PET no se disuelve en xileno a altas temperaturas, sí lo hace en EG, y por lo tanto la glicólisis transcurre en una dispersión de PET-EG en xileno.

Los productos de la glicólisis (monómeros y oligómeros) son solubles en xileno a altas temperaturas, y por esta razón parte de los oligómeros se transfieren a la fase del xileno, y el radio molar (PET+oligómeros)/EG decrece, desplazando el equilibrio hacia la despolimerización. Para observar los efectos del solvente en este sistema se establecieron dos niveles de estudio, nivel inferior (-) sin solvente y nivel superior (+) con solvente.

## **2.3 DISEÑO FACTORIAL FINAL PARA LA REACCIÓN DE GLICÓLISIS**

Una vez realizados los ensayos preliminares, fue posible determinar los efectos de cada variable en la reacción y las condiciones mínimas de reacción para alcanzar la conversión de todo del PET reaccionante.

Sin embargo, en todos los experimentos realizados en el diseño preliminar, los productos obtenidos estaban constituidos principalmente por oligómeros de alto peso molecular (fracción B), razón por la cual fue necesario plantear un nuevo diseño experimental, cambiando los niveles de estudio para cada variable, pero ahora evaluando como respuesta para cada experimento la cantidad obtenida de la fracción A (fracción soluble en agua constituida principalmente por BHET y dímeros).

Lo anterior debido a que en ensayos previos se observó que los productos de la fracción (A) eran más fáciles de incorporar en el polirol comercial, para la obtención de las espumas de poliuretano.

## **2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LA GLICÓLISIS**

Los productos de la glicólisis (fracciones A y B) fueron caracterizados mediante la determinación del número de grupos hidroxilo, grupos carboxilo, peso molecular promedio  $M_n$ , análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido DSC, análisis infrarrojo IR y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas GC- MS.

**2.4.1 Determinación de grupos hidroxilos.** La cuantificación del número de hidroxilos se realizó por el método de acetilación con anhídrido acético, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM D4274-88.<sup>[3]</sup> En este método, la muestra es acetilada con una solución de anhídrido acético y piridina a 100°C. El exceso de reactivo es hidrolizado con agua y el ácido acético es titulado con una solución de hidróxido de sodio 0.5 N.

\* **Procedimiento.** En un sistema de reacción a reflujo se colocaron 0.5g de muestra (de cada uno de los productos de la glicólisis del PET), 8.8 mL de piridina y 1.2 mL de anhídrido acético. Se calentó el sistema en un baño de María a 100°C durante 2 horas con agitación constante (véase anexo A).

Luego de este tiempo el sistema fue enfriado a temperatura ambiente y el exceso de anhídrido acético fue hidrolizado adicionando 100 mL de agua destilada. La solución fue trasladada a un erlenmeyer, donde inmediatamente se tituló con una solución de hidróxido de sodio 0.5N, utilizando fenolftaleína como indicador hasta que la solución viró a color rosado y este permaneció por 15 segundos. El mismo procedimiento anterior fue realizado para un blanco, el cual contenía todos los reactivos a excepción de la muestra.

El número de hidroxilos (mg KOH / g muestra) fue calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 5: cálculo del número de hidroxilos} = [(B - A) N \times 56.1] / W$$

Donde:

A = NaOH requerido para la titulación de la muestra, [mL].

B = NaOH requerido para la titulación del blanco, [mL].

N = normalidad del NaOH

W = peso de la muestra

**2.4.2 Determinación de los grupos carboxilos (valor ácido).** La determinación del valor ácido se realizó siguiendo la norma ASTM D4662-87.

\* **Procedimiento.** En un erlenmeyer de 50 mL se colocaron 0.25g de muestra que se disolvieron en 15 mL de piridina. Inmediatamente después se tituló con una solución de NaOH 0.5N, usando fenolftaleína como indicador. Este procedimiento fue realizado también para un blanco y se calculó el valor ácido empleando la misma fórmula para la determinación de grupos hidroxilos.

**2.4.3 Peso molecular promedio ( $M_n$ ).** Para polímeros lineales, el peso molecular promedio  $M_n$  puede ser calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 6: cálculo del peso molecular promedio } M_n = (N * 56,1 * 1000) / (A+B)$$

Donde:

A = número de grupos carboxilos.

B = número de grupos hidroxilos.

N = número de grupos terminales por molécula.

**2.4.4 Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido DSC.** La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una herramienta muy poderosa en la determinación de algunas propiedades termodinámicas de los materiales y sustancias en general. En polímeros es una técnica muy utilizada en la elucidación de la composición de los materiales, la evaluación de su estabilidad y el intervalo de temperatura de procesado.

El análisis térmico permitió caracterizar los productos obtenidos por la determinación de sus puntos de fusión. Las muestras fueron analizadas en un instrumento Perkin Elmer “Differential Scanning Calorimeter DSC-1B”, en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min., tomando un peso de muestra de 6 mg.

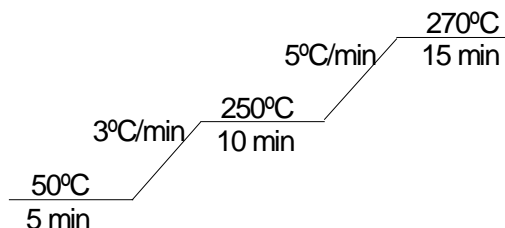
**2.4.5 Caracterización de los productos mediante espectroscopía infrarroja.** La espectrometría de absorción en el infrarrojo, es una de las principales herramientas para la identificación de los grupos funcionales y la determinación de la estructura química en compuestos orgánicos. Los productos de la glicólisis fueron analizados utilizando esta técnica. Las muestras (compuestos sólidos), fueron analizadas en un espectrofotómetro Bruker optik GMBH modelo Tensor 27, utilizando el método de formación de pastillas de KBr.

**2.4.6 Caracterización de los productos mediante CG-MS.** La combinación de la cromatografía de gases con la espectrometría de masas es una de las técnicas modernas más

avanzadas y poderosas del análisis químico debido a su alta especificidad y sensibilidad. El acoplamiento de un cromatógrafo de gases con un espectrómetro de masas permite hacer un análisis rápido y seguro de mezclas complejas, identificando simultáneamente cuántos, cuáles constituyentes y en qué proporciones entran en su composición. Este método es altamente sensible y con él se logra determinar la presencia de impurezas en mínimas cantidades (hasta  $10^{-14}$ g). Es un método completamente adecuado para la identificación de los componentes de la fracción (A), puesto que estos monómeros y dímeros son compuestos de bajo peso molecular (<400 Dalton). La versatilidad de GC – MS se basa no sólo, en la variedad de columnas y técnicas disponibles, sino también en un gran número de analizadores de masas y métodos de ionización.

La metodología seguida para la preparación de la muestra y su posterior análisis se realizó de la siguiente forma: se tomaron 100 mg de la muestra, que se diluyeron en 1.5 mL de diclorometano, posteriormente la muestra fue analizada en un cromatógrafo de gases HP5890 Serie 2 con un detector selectivo de masas HP5972 SERIS, utilizando una columna DB- 5MS 60m\* 0.25mm\* 0.25 $\mu$ L. La muestra se corrió mediante el método Aesplit que consiste en:

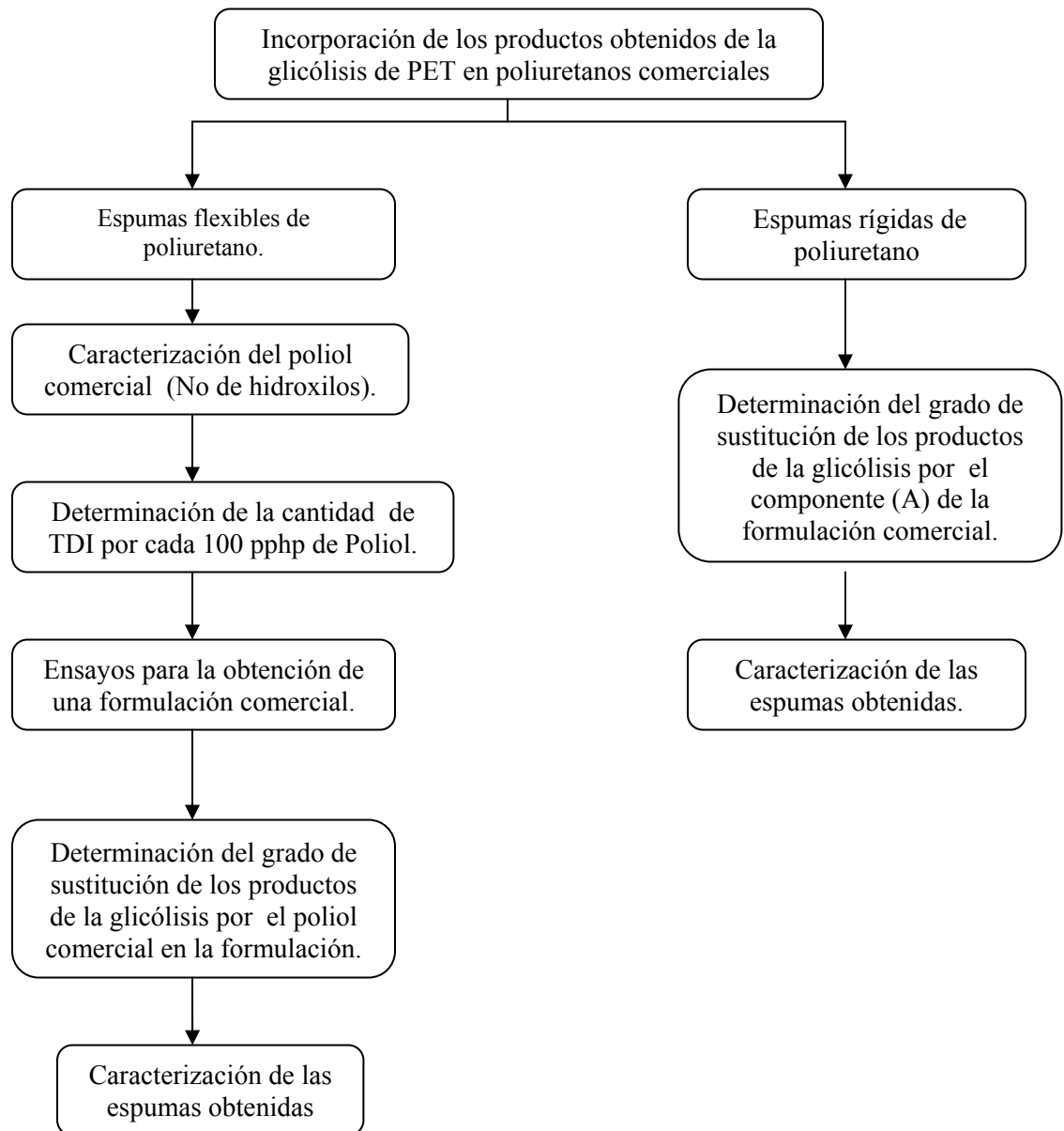
- Inyector: 7673
- Volumen de inyección: 1 $\mu$ L
- Temperatura del inyector: 250°C
- Presión entrada en la columna: 200 kPa
- Programación de temperatura durante la corrida:



- Tiempo de duración de la muestra en el acoplamiento: 75.75 min.
- Inyección: split 30-1

## 2.5 OBTENCIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO

Figura 38. Formulación de las espumas de poliuretano.



**2.5.1 Formulación y síntesis de las espumas flexibles de poliuretano.** Las espumas flexibles presentan una estructura ligera de celdas abiertas, con gran permeabilidad al aire y elevada resistencia. La estructura de estas espumas consiste en redes entrecruzadas química

y físicamente como consecuencia de la separación de fases que tiene lugar entre los segmentos flexibles de polioliol y fases amorfas, consistentes básicamente en segmentos rígidos de urea. La selección adecuada de los materiales de partida permite controlar parámetros tan importantes como la flexibilidad, la densidad o la dureza, los cuales determinan la calidad de dichas espumas.

**2.5.2 Caracterización del polioliol.** El polioliol comercial (voranol) fue caracterizado mediante la determinación del número de grupos hidroxilos, siguiendo la norma ASTM D4274-88 y el procedimiento descrito en el numeral (2.4.1).

**2.5.3 Reactividad de los productos de la glicólisis con TDI.** En los primeros ensayos, se observó entre los productos de la glicólisis y el TDI una reacción vigorosa con gran desprendimiento de calor (exotérmica) y un crecimiento acelerado de la espuma, pero las propiedades físicas de los productos obtenidos eran muy pobres, pues carecían de resiliencia y dureza entre otras, resultando una espuma no apta para aplicaciones comerciales. Por lo tanto, se determinó que no era factible obtener espumas flexibles a partir de la reacción del TDI con los productos de la glicólisis únicamente, si no que éstos debían ser incorporados en el polioliol.

**2.5.4 Ensayos de solubilidad de la fracción (A) en el polioliol.** Para determinar la solubilidad de la fracción (A) en el polioliol, se tomaron como base 10g de polioliol, y se procedió a establecer la mayor cantidad de la fracción (A) soluble en dicha cantidad de polioliol. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y con agitación constante (1700 rpm).

**2.5.5 Cálculo de la cantidad de TDI.** Se calculó el TDI requerido por cada 100 pphp de polioliol para una formulación comercial, siguiendo el método explicado en el numeral (numeral 1.8.6). Utilizando el número de grupos OH calculado para el polioliol comercial, el cual fue de 33, dando como resultado 49g de TDI por cada 100g de polioliol.

**2.5.6 Formulación de una espuma comercial.** El método escogido e implementado en la producción de las espumas de poliuretano fue el “one-shot” o de un paso, que es el método recomendado a escala de laboratorio como una vía económica de análisis de nuevas formulaciones de espumas de poliuretano. Se sintetizó a escala de laboratorio una espuma siguiendo los lineamientos establecidos en una formulación comercial, sin incorporar los productos de la glicólisis. Posteriormente, se inició la incorporación de la fracción (A) de la glicólisis como sustituyente del polioliol, en la formulación comercial tomada como base.

**2.5.7 Síntesis de las espumas de poliuretano.** Para la síntesis de las espumas de poliuretano a escala de laboratorio se tomaron 10 gramos, como las 100 partes de polioliol correspondientes a la formulación comercial. Esta fue la formulación experimental (véase anexo B, Tabla 1) y fue tomada como base para la posterior incorporación de la fracción (A), (véase anexo B, Tabla 2).

**2.5.8 Procedimiento para la síntesis de las espumas de poliuretano.** En un vaso de precipitados plástico de 100 mL, se colocaron los reactivos previamente pesados; el polioliol, la fracción (A), la silicona, la amina, el catalizador metálico (octoato de estaño) y el TDI. La mezcla anterior fue agitada a 1700 rpm durante 5 segundos (véase anexo A). La temperatura de la mezcla aumentó debido a que ésta es una reacción exotérmica y se evidenció un cambio en las características de la mezcla (aumento de la viscosidad y pérdida de la transparencia), lo cual es un indicativo de las etapas de nucleación y crema de la reacción.

**2.5.9 Moldeado de la espuma.** Cuando la mezcla alcanzó el punto de crema, fue vertida en un molde de madera en donde se llevó a cabo la polimerización. El molde fue recubierto con polietileno para evitar que la espuma se pegará a las paredes del mismo.

**2.5.10 Curado.** Los moldes se dejaron en reposo durante 12 horas a temperatura ambiente, después de lo cual se completó la reacción de gelación y polimerización y la espuma fue desmoldada.

## **2.6 INCORPORACIÓN DE LA FRACCIÓN (A) DE LA GLICÓLISIS EN LA FORMULACIÓN DE ESPUMA COMERCIAL**

La incorporación de los productos de la fracción (A) en la producción de las espumas de poliuretano, se realizó conservando la cantidad de cada uno de los aditivos de la formulación de la espuma comercial, pero variando la relación (poliol / fracción A), con el fin de determinar el máximo grado de sustitución del poliol por la fracción (A), que permitiera obtener una espuma de características similares a la comercial. Después de establecer el mayor porcentaje de sustitución de la fracción (A) por el poliol, se procedió a realizar una serie de experimentos, para conocer el efecto que tiene cada uno de los componentes sobre la calidad de la espuma y mejorar la calidad de ésta.

**2.6.1 Efecto del índice de TDI y de los aditivos en la formulación.** Para determinar el efecto del índice de TDI, de la cantidad de cada uno de los aditivos y establecer la mejor formulación, se realizaron cinco series de experimentos, cada una de 5 ensayos (25 ensayos en total), en donde se evaluó su efecto sobre la apariencia y las propiedades físicas de las espumas, variando el contenido de cada componente en la formulación en las siguientes cantidades: índice de TDI de 95 a 115 ( 4,6 a 5,6g de TDI), amina (0 a 0,04g ), octoato de estaño (0 a 0,4g), silicona (0 a 0,2g ), agua (0 a 0,05g ). El criterio utilizado para seleccionar las mejores espumas fue, tamaño de celda pequeño y uniforme, espumas flexibles, y buena resiliencia (recuperación rápida al ser deformada bajo presión con los dedos).

## **2.7 ESPUMAS RÍGIDAS**

Estas espumas presentan una dureza superior a las espumas flexibles, y adicionalmente, gran capacidad de amortiguación, absorción acústica y aislamiento térmico. A diferencia de las espumas flexibles, las espumas rígidas presentan una estructura de celdas cerradas. Como isocianatos de partida se utilizan mezclas de MDI y prepolímeros, mientras que el poliol está compuesto, principalmente, por polietertrioles con elevada funcionalidad. Los

agentes de espumación son prácticamente los mismos que en el caso de las espumas flexibles. La estructura de estas espumas presenta un elevado grado de entrecruzamiento, siendo posible el control de la densidad mediante el ajuste de la cantidad de isocianato en la reacción. Comercialmente la formulación de estas espumas se presenta en un sistema de dos componentes (A y B). El componente (A), formado por el polioliol y los aditivos, y el componente (B) por el isocianato.

**2.7.1 Obtención de las espumas.** En un vaso de precipitados de 100ml, se mezclaron los componentes (A) y (B), en una relación 1:1, ajustando las cantidades a los volúmenes requeridos para obtener una densidad determinada. La mezcla fue agitada a 1700 rpm durante 10s, y luego se procedió a verterla en un molde, distribuyendo ésta de manera uniforme. La espuma fue desmoldada 15 minutos después de terminada la reacción de espumación.

**2.7.2 Sustitución de la fracción (A) en las espumas.** Tomando como base la cantidad en la formulación del componente A (polioliol y aditivos), utilizada para obtención de la espuma rígida se procedió a realizar la sustitución de la fracción (A) de la glicólisis, por el componente (A) de la formulación para las espumas rígidas en los siguientes cantidades: 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70 %. Las espumas fueron caracterizadas, para establecer el máximo porcentaje de sustitución de la fracción (A) en la formulación, pero que a la vez permitiera obtener espumas de características similares a las obtenidas comercialmente.

## **2.8 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS FLEXIBLES**

**2.8.1 Densidad.** La densidad aparente de las espumas sintetizadas se determinó siguiendo la norma ASTM 3574-86<sup>[4]</sup>. Esta norma aplica para materiales celulares flexibles moldeados como las espumas de poliuretano. Esta propiedad se determinó a las mejores espumas obtenidas, y se evaluó el efecto de cada uno de los reactivos; TDI, amina, estaño, silicona y agua tienen sobre ésta, tomando la espuma obtenida en la mejor formulación.

**2.8.2 Resiliencia.** La resiliencia es la relación existente entre la energía devuelta por un material al recuperarse de una deformación y la energía necesaria para producir esa deformación en el mismo.

Esta determinación se realizó de acuerdo con la norma ASTM D2632-01. Se utilizó un resiliómetro marca Shore, modelo SR-1 No. 107. El resiliómetro es un aparato en el que un péndulo se deja caer libremente sobre una muestra del material en forma de tapón. La lectura de resiliencia corresponde a la altura a la cual rebota el péndulo, expresada como un porcentaje de la altura de caída. <sup>[5]</sup>

En esta prueba, la altura de rebote alcanzada por el martillo en el retroceso se puede utilizar como un criterio de elasticidad. Como consecuencia de una mayor energía restituida se obtiene un mayor rebote.

## **2.9 RESISTENCIA AL DESGARRE**

La determinación de esta propiedad se realizó siguiendo la norma ASTM D1564 – 71. Este método se fundamenta en la determinación de la resistencia al desgarre de una espuma en el cual se mide la carga final indicada para la ruptura por estiramiento de una probeta del material de las siguientes dimensiones (2.54 x 2.54 x 15.2 cm). Las probetas fueron aclimatadas por espacio de 24 horas, a una temperatura de 20°C y 65% de humedad relativa. Esta prueba fue realizada en el laboratorio de resistencia de materiales de la escuela de Ingeniería Civil.

## **2.10 MICROSCOPIA ÓPTICA**

En la microscopía óptica es posible determinar la forma y distribución de las celdas en las espumas sintetizadas, que tienen gran efecto sobre las propiedades mecánicas del material. Las muestras seleccionadas (2 a 3 mm de espesor) se observaron en un estereoscopio ZEISS tipo Stermi 2000C.

## 2.11 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS RÍGIDAS

**2.11.1 Resistencia al impacto.** La resistencia al impacto se define como la cantidad de energía invertida por unidad de superficie que se necesita para romper una probeta normalizada. Este ensayo se utilizó para evaluar la fragilidad del material poliuretánico, al someterse a un golpe súbito e intenso, en el cual la velocidad de aplicación del esfuerzo fue extremadamente grande.

La resistencia al impacto se determinó según el procedimiento descrito en la norma ASTM D256-88<sup>[6]</sup>. El ensayo realizado para medir la resistencia al impacto fue mediante el método Izod. La probeta empleada poseía una muesca en V que permitió medir mejor la resistencia del material a la propagación de las grietas. Se utilizó el péndulo de impacto para la prueba de Izod, provisto de una escala circular, que mide la energía absorbida en [lb-ft] por la muesca de la probeta en el momento de ruptura y un martillo de 4.6 lb de peso. Este equipo pertenece al Laboratorio de Operaciones Unitarias de Ingeniería Química.

**2.11.2 Dureza.** La prueba de dureza de un material mide la resistencia de un material a la deformación (plástica) permanente, por penetración de un punzón o una cuchilla. El penetrador es por lo general una esfera, pirámide o cono hecho de un material más duro que el que se va a ensayar. La dureza se midió con un durómetro Shore 40443- A para materiales blandos. Esta prueba se realizó de acuerdo con la norma ASTM D785.

### 3. RESULTADOS DE LA GLICÓLISIS DEL PET, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

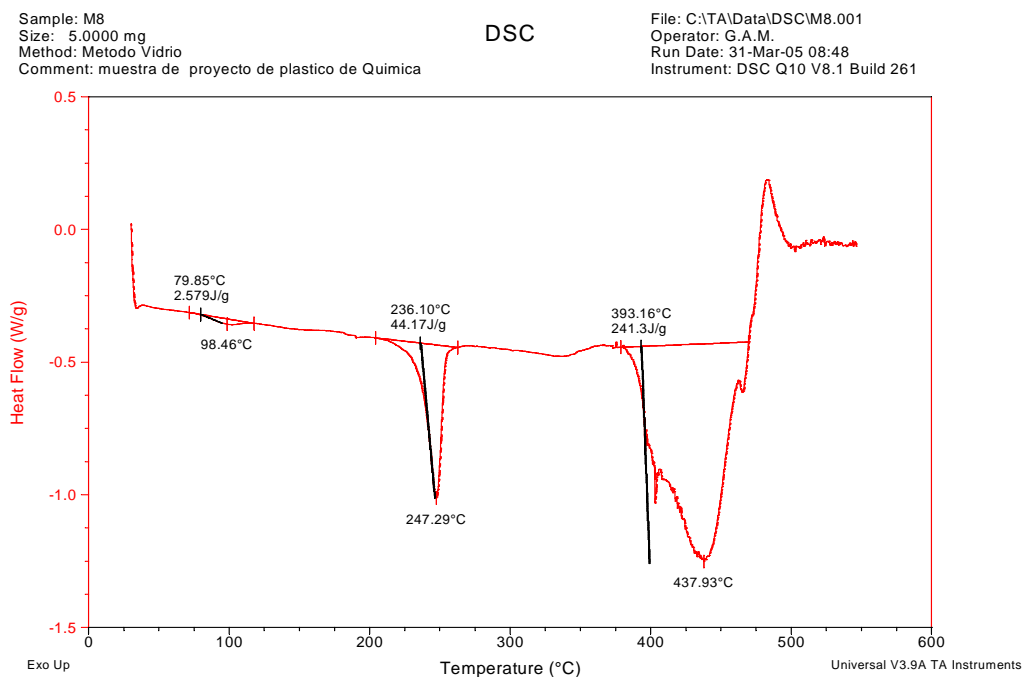
En este capítulo se reportan los resultados de cada una de las etapas de experimentación descritas en la metodología para la glicólisis del PET y se realiza el análisis y la discusión de los mismos.

#### 3.1 ADECUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PET

**3.1.1 Trituración del PET.** El PET es un polímero de gran resistencia mecánica, razón por la cual se dificultó en gran medida su molienda. Lo anterior hace que esta operación represente un costo económico importante en la primera etapa de adecuación del PET para la reacción.

#### 3.1.2 Análisis térmico del PET por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Figura 39. Termograma del PET comercial



El termograma DSC del PET comercial muestra la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la fase amorfa en la región entre 80-90 °C, y un pico endotérmico en la región de 240-260°C, el cual corresponde a la temperatura de fusión ( $T_m$ ) del polímero, y el pico intenso entre 400- 450°C, corresponde a su temperatura de descomposición. Estos datos coinciden con los reportados en la literatura.<sup>[42]</sup>

**3.1.3 Diseño experimental preliminar.** Los niveles de estudio de cada una de las variables de reacción en los ensayos exploratorios se reportan en la tabla 7.

Tabla 7. Niveles de estudio para las variables de reacción en los ensayos exploratorios

<b>Símbolo</b>	<b>Variable</b>	<b>Unidad</b>	<b>Nivel superior (+)</b>	<b>Nivel inferior (-)</b>
T	Tiempo	h	2	0.5
T	Temperatura	°C	150	100
S	Solvente	mL	si	no

La matriz de diseño y los resultados del porcentaje de conversión para cada uno de los experimentos se muestra en la tabla 8. El análisis del diseño factorial 2<sup>3</sup> propuesto y el cálculo de los efectos principales de las variables de reacción, fue realizado utilizando el programa estadístico Statgraphics 5.1. Los datos reportados para el porcentaje de conversión corresponde al promedio de las replicas de cada experimento.

Tabla 8. Matriz de diseño para el estudio del efecto de las variables de reacción, sobre el % de conversión del PET. Relación EG/PET 2:1

<b>Experimento</b>	<b>Tiempo</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Solvente</b>	<b>Conversión (%)</b>
1	-	-	-	0
2	+	-	-	20
3	-	+	-	5
4	+	+	-	70
5	-	-	+	0
6	+	-	+	50
7	-	+	+	10
8	+	+	+	95

A partir de los datos encontrados para el porcentaje de conversión en cada uno de los experimentos se calcularon los efectos principales y las interacciones de las variables de reacción, los cuales se reportan en tabla 9.

Tabla 9. Efectos de las variables de reacción sobre el porcentaje de conversión del PET

<b>Efectos simples</b>	<b>Efectos dobles</b>	<b>Efectos triples</b>
<b>t</b> = 54	<b>t Vs T</b> = 17	<b>T Vs T Vs S</b> = 0.9
<b>T</b> = 26	<b>t Vs S</b> = 12	
<b>S</b> = 15	<b>T Vs S</b> = 0.4	

Los resultados obtenidos de este diseño experimental, muestran que las variables más influyentes en el avance de la reacción son evidentemente el tiempo y la temperatura. Sus efectos promedio entre los niveles escogidos son respectivamente 54 y 26 unidades respectivamente sobre el porcentaje de conversión del PET, lo que significa que el cambio en el tiempo de 0.5 a 2 horas, aumentó el grado de conversión del PET en 54 unidades, y que un cambio en la temperatura de 100°C a 150°C lo hizo en 26 unidades. Por otra parte, se observa que en la primera etapa de la reacción, en la cual sucede la conversión del PET a oligómeros, la presencia de xileno en la reacción no tiene una incidencia significativa. Como era de esperarse, la interacción entre el tiempo y la temperatura es la más importante de las interacciones dobles.

**3.1.4 Análisis de varianza para el diseño experimental preliminar.** El Anova del diseño se reporta en la tabla 10, el cual muestra que cinco de los efectos tiene p- valores inferiores a 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero al 95% de nivel de confianza. El estadístico  $R^2$  indica que el modelo ajustado estadístico explica el 99,45% de la variabilidad de la conversión. El estadístico  $R^2$  ajustado, el cual es el más adecuado para la comparación de números de diferentes variables independientes, es 99,08%. Lo anterior indica que para el diseño experimental planteado existe una alta correlación entre los datos obtenidos en cada experimento, y los efectos de cada una de las variables de reacción.

Tabla 10. Análisis de varianza del diseño experimental

Efecto	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	F-radio	P-Valor
A: Tiempo	11718.1	1	11718.1	992.01	0.0000
B: Temperatura	2678.06	1	2678.06	226.71	0.0000
C: Solvente	945.563	1	945.563	80.05	0.0000
AB	1105.56	1	1105.56	93.59	0.0000
AC	588.063	1	588.063	49.78	0.0001
BC	0.5625	1	0.5625	0.05	0.8327
Bloques	94.5	8	11.8125		
R <sup>2</sup> = 99.45%		R <sup>2</sup> ajustado = 99.08%		Error estándar = 3.44	

**3.1.5 Diseño factorial final para la reacción de glicólisis.** Con el propósito de establecer las mejores condiciones de reacción, que permitieran obtener el mayor porcentaje de conversión del PET a BHET y dímeros (fracción A), se desarrolló otro diseño factorial, manteniendo las mismas variables de reacción, pero modificando los niveles de estudio de cada una de ellas como se reporta en la tabla 11.

Tabla 11. Niveles de estudio ensayos definitorios de las condiciones de reacción.

Símbolo	Variable	Unidad	Nivel superior (+)	Nivel inferior (-)
T	tiempo	h	6	2
T	Temperatura	°C	220	150
S	Solvente	mL	si	no

Se realizaron dos replicas de todo el diseño, para contar con suficientes (al menos 8) grados de libertad para estimar el error, ya que se requieren al menos dos repeticiones ( $n \geq 2$ ) para poder calcular el cuadrado medio del error, puesto que se tienen cero grados de libertad cuando no se realizan replicas, lo cual nos condujo a la realización de 16 experimentos. La matriz de diseño y el porcentaje de la fracción (A) obtenido en cada experimento son reportados en la tabla 12, con lo cual se realizó el análisis del diseño factorial y de las condiciones de reacción propuestas.

Tabla 12. Matriz de diseño estudio del porcentaje de producción de la fracción (A)

Experimento	Tiempo	Temperatura	Solvente	Fracción (A) (%)
1	-	-	-	12
2	+	-	-	20
3	-	+	-	15
4	+	+	-	35
5	-	-	+	18
6	+	-	+	43
7	-	+	+	30
8	+	+	+	45

**3.1.6 Efectos de las variables de reacción en la producción de la fracción (A).** El análisis de los datos obtenidos en este diseño experimental muestra que los factores que tienen mayor influencia sobre el porcentaje de producción de la fracción (A), son en orden decreciente de importancia; tiempo > solvente > temperatura, como se reporta en la tabla 13.

Tabla 13. Efectos de las variables de reacción en la producción de la fracción (A)

Efectos simples	Efectos dobles	Efectos triples
		$t \text{ Vs } T \text{ Vs } S = 0.38$
$t = 16$	$t \text{ Vs } T = 2.6$	
$T = 8$	$t \text{ Vs } S = 0.4$	
$S = 13$	$T \text{ Vs } S = - 0.9$	

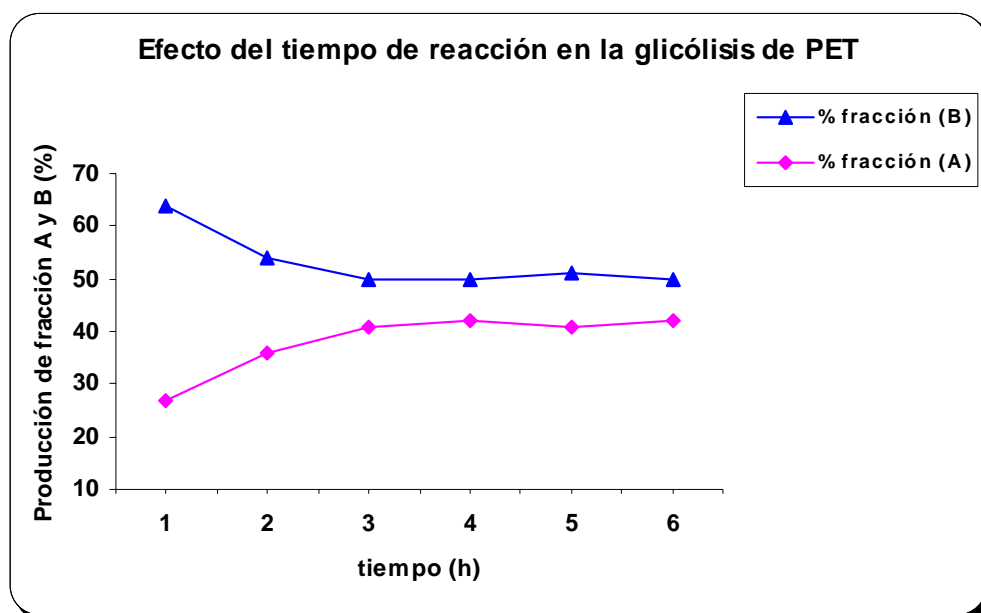
El factor más importante sobre la reacción de glicólisis es el tiempo, al igual que lo encontrado en los ensayos preliminares, pero a diferencia de estos ensayos, en este diseño experimental el segundo factor que tiene mayor influencia sobre la variable de respuesta del diseño es la presencia de un solvente inerte como el xileno en el medio de reacción. Por otra parte, también se observó que la temperatura no tiene un efecto muy significativo sobre el porcentaje de producción de la fracción (A) al pasar del nivel bajo al nivel alto (de 150 a 220°C).

Sin embargo, en las condiciones de reacción planteadas en este diseño experimental, el mayor porcentaje de la fracción (A) obtenido fue tan solo del 45% en el experimento 8 (+ + +). Lo anterior sugirió la necesidad de explorar otros niveles de estudio para el tiempo, y

analizar el efecto de la relación EG/PET en la reacción, ya que esta última es otra de las variables que afectan el grado de conversión del PET a BHET y oligómeros de bajo peso molecular y que inicialmente se había fijado.

Se realizó un estudio del efecto del tiempo en la reacción de 1 a 6 h, para establecer a partir de que momento éste dejaba de tener un efecto significativo sobre la variable de respuesta del experimento, tal como se muestra en la siguiente gráfica.

Gráfica 1. Efecto del tiempo de reacción sobre la producción de las fracciones (A) y (B) Relación de EG/PET 2:1



En la gráfica 1, se observa que después de 3 horas de reacción a 220°C y una relación de EG/PET de 2:1, se alcanza un equilibrio entre las cantidades obtenidas de las fracciones (A) y (B).

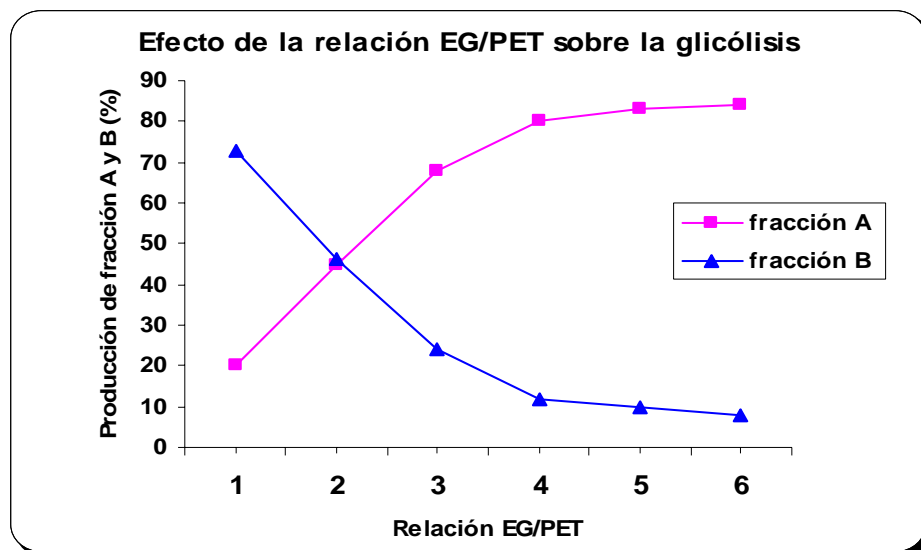
El mayor porcentaje de conversión del PET a BHET y oligómeros (fracción A) tiene lugar durante las tres primeras horas de reacción, por lo que no hay razón para prolongar el proceso, puesto que después de este tiempo no se produce un incremento significativo en la

producción de la fracción (A), y por el contrario implica un aumento significativo en los costos del proceso.

Por lo anterior, se realizó una serie de seis experimentos cambiando la relación EG/PET de 2 a 6, para un tiempo de reacción de tres horas.

Los resultados de estos ensayos se reportan en la gráfica 2.

Gráfica 2. Efecto de la relación EG/PET sobre la producción de las fracciones (A) y (B). Tiempo de reacción 3 h.



En la gráfica 2 se observa el efecto de la relación EG/PET sobre la despolimerización del PET y como se esperaba, la relación EG/PET, tiene un efecto muy importante en la reacción de glicólisis. Su incremento de 1 a 6 causa un significativo incremento en la producción de la fracción (A) del 20% al 84%, mientras que el contenido de la fracción (B) decrece del 73% al 10%. La producción de la fracción (A) aumenta de una manera rápida y significativa hasta una relación EG/PET de 4:1, de ahí en adelante el aumento ocurre

lentamente. En la tabla 14 se reportan las mejores condiciones de reacción encontradas para la reacción de glicólisis del PET.

Tabla 14. Mejores condiciones de reacción para la glicólisis del PET

<b>Relación molar EG/PET</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Temperatura °C</b>	<b>Solvente (xileno)</b>
4:1	3	220	Si

Estas condiciones de reacción permitieron conseguir un porcentaje de conversión del PET a BHET de aproximadamente el 90%, utilizando una relación molar de EG/PET baja, comparada con trabajos anteriores reportados en la literatura en donde a escala de laboratorio y en condiciones de presión ambiental han requerido relaciones EG/PET de 8:1 para alcanzar similares porcentajes de conversión en ausencia de xileno. [8]

Además, los productos obtenidos presentaron un alto número de grupos hidroxilos, lo cual permitió la posterior incorporación de estos productos en la fabricación de espumas de poliuretano.

**3.1.7 Caracterización de los productos de la glicólisis.** Los resultados de la caracterización de los productos de la fracción (A) de la glicólisis se reportan en la tabla 15.

Tabla 15. Caracterización de los productos de la fracción (A) de la glicólisis.

<b>Experimento</b>	<b>Composición (% p/p)</b>	<b>Número de grupos hidroxilos (mg KOH/g<sub>m</sub>)</b>	<b>Número de grupos carboxilos (mg KOH/g<sub>m</sub>)</b>	<b>Peso molecular promedio M<sub>n</sub> (g/mol)</b>	<b>Punto de fusión (°C)</b>
1	12	297	30	343	109-110
2	20	274	27	372	107-109
3	15	304	25	340	103-105
4	35	330	22	318	107-109
5	18	305	20	344	106-108
6	43	341	18	312	109-110
7	30	335	15	315	107-109
8	45	337	13	315	107-109

Los pesos moleculares promedio ( $M_n$ ) y los puntos de fusión encontrados para los productos de la fracción (A), muestran que bajo las condiciones de reacción implementadas en este diseño, la fracción (A) está constituida principalmente por BHET y mezclas de productos intermedios entre BHET y dímeros. Así mismo, se observa que los valores ácido e hidroxilo para cada producto varía dependiendo de las condiciones de reacción.

En la tabla 16 se reportan los resultados de la caracterización de los productos de la fracción (B) de la glicólisis.

Tabla 16. Caracterización de los productos de la fracción (B) de la glicólisis

Experimento	Composición (% p/p)	Número de grupos hidroxilos (mg KOH/g <sub>m</sub> )	Número de grupos carboxilos (mg KOH/g <sub>m</sub> )	Peso molecular promedio $M_n$ (g/mol)	Punto de fusión (°C)
1	88	166	5	656	170-172
2	80	168	7	640	156-158
3	85	176	4	621	155-157
4	65	177	11	601	146-148
5	82	172	16	598	157-159
6	57	176	19	577	152-153
7	70	219	15	552	153-155
8	55	193	10	552	148-150

Los datos reportados en la tabla anterior señalan que la fracción (B) de la glicólisis estaba constituida principalmente por dímeros y trímeros de BHET, como también por compuestos intermedios como lo demuestran los pesos moleculares promedio obtenidos y la variación en los puntos de fusión de éstos. Como era de esperarse estos productos presentaron valores ácido e hidroxilo más bajos que los productos de la fracción (A), y éstos dependen de las condiciones de reacción.

**3.1.8 Efecto de la relación molar EG/PET sobre los valores ácido e hidroxilo de los productos de la glicólisis.** En la tabla 17, se reportan los resultados para los valores ácido e hidroxilo de los productos de la glicólisis al variar la relación molar EG/PET a 220°C en un tiempo de reacción de 3 h.

Tabla 17. Efecto de la relación molar EG/PET sobre los valores ácido e hidroxilo de las fracciones (A) y (B)

Experimento	Relación molar EG/PET	Número de grupos hidroxilos (mg KOH/g <sub>m</sub> )		Número de grupos carboxilos (mg KOH/g <sub>m</sub> )	
		Fracción (A)	Fracción (B)	Fracción (A)	Fracción (B)
1	0.5 : 1	201	205	130	32
2	1 : 1	415	220	12	19
3	2 : 1	424	248	8	10
4	3 : 1	430	255	5	7
5	4 : 1	435	245	2	4

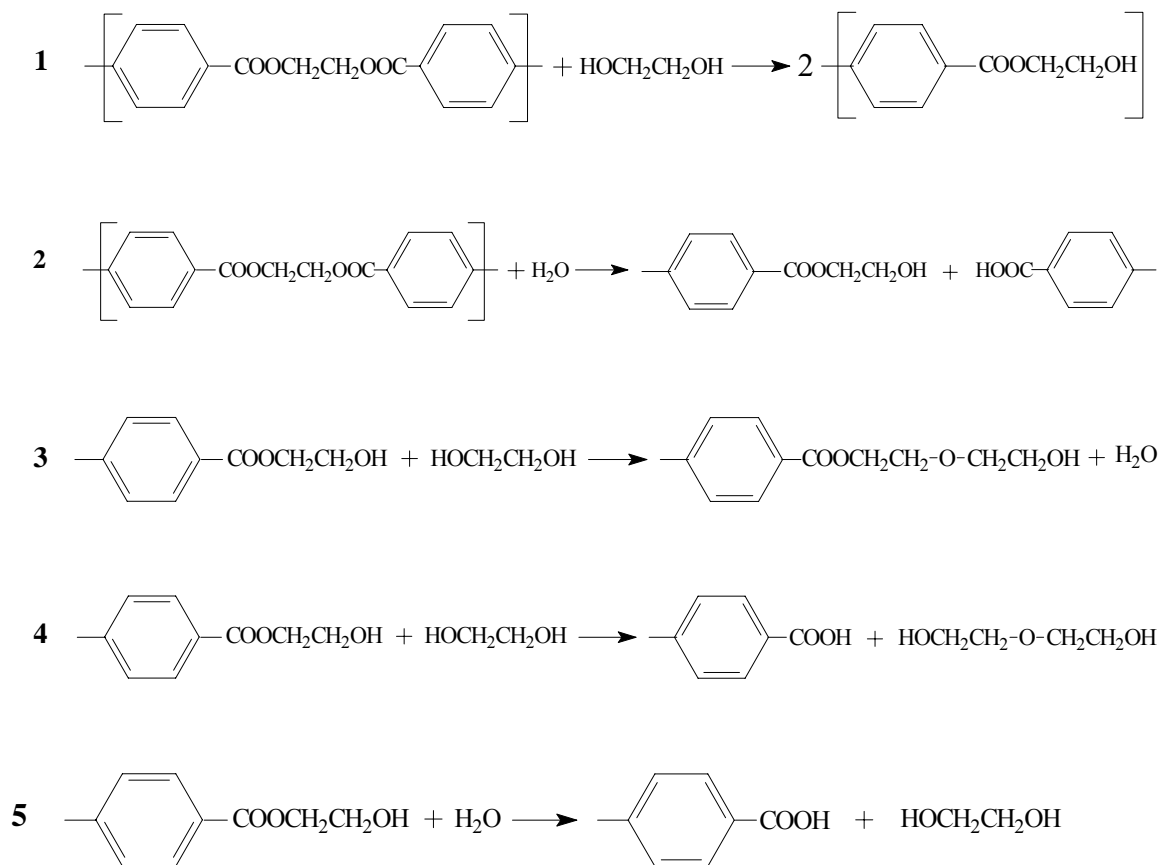
Los valores del número de hidroxilos para el BHET puro y dímero son 440 y 250 mg KOH/g<sub>m</sub> respectivamente, y su valor ácido igual a cero.<sup>[20]</sup>

Los resultados de la tabla 17, muestran para en el experimento 5 (relación EG/PET 4:1, 3 h de reacción, con xileno) fue posible la obtención de BHET de buen grado de pureza en la fracción (A), lo cual fue corroborado por análisis de DSC. (véase anexo E).

Se puede observar también que bajo estas condiciones de reacción, el valor hidroxilo de los productos aumenta y el valor ácido disminuye a medida que se incrementa la relación molar EG/PET.

También se observa que a una baja relación molar EG/PET (0.5:1) tiene lugar la hidrólisis del PET, la cual compite con la glicólisis, como lo demuestran los altos valores ácidos obtenidos para ambas fracciones (A) y (B), lo cual puede ser debido a la humedad del PET, al contenido de agua de los reactivos o al agua formada durante la reacción de glicólisis, ya que ha sido reportado previamente que durante la reacción de glicólisis tiene lugar la siguiente secuencia de reacciones que se presenta en la figura 40, dependiendo de las condiciones de reacción.<sup>[19]</sup>

Figura 40. Reacciones implicadas en el proceso de glicólisis del PET



Las reacciones de glicólisis (1) e hidrólisis (2) de los desechos de PET, a primera vista, parecen un proceso simple, siendo el principal problema el equilibrio entre la despolimerización y la reacción inversa de policondensación, para la obtención de monómeros y oligómeros. Algunas reacciones secundarias pueden producir oligómeros inesperados y otros productos intermedios.

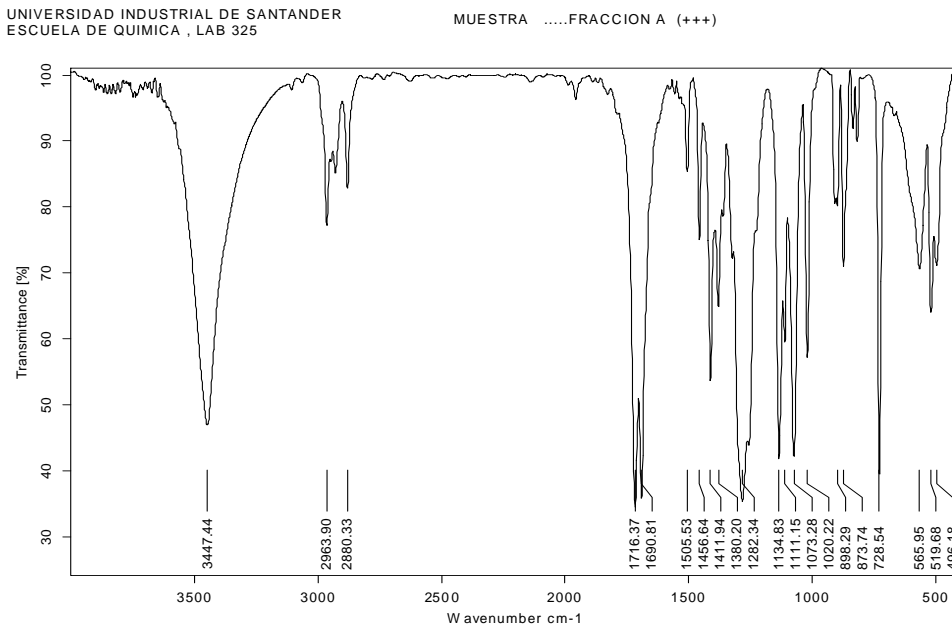
Por otra parte, se ha observado que la presencia de xileno en la reacción, en efecto favorece la producción de monómeros y oligómeros de bajo peso molecular, ya que éste a altas temperaturas disuelve total o parcialmente los productos formados, desplazando el equilibrio de la reacción hacia la despolimerización. <sup>[20]</sup>

Las reacciones de eterificación (3) y (4) también tienen lugar y producen oligómeros con grupos finales dietilenglicol (DEG) y formación de agua, así como también ocurre la formación de oligómeros con grupos carboxilos finales respectivamente.

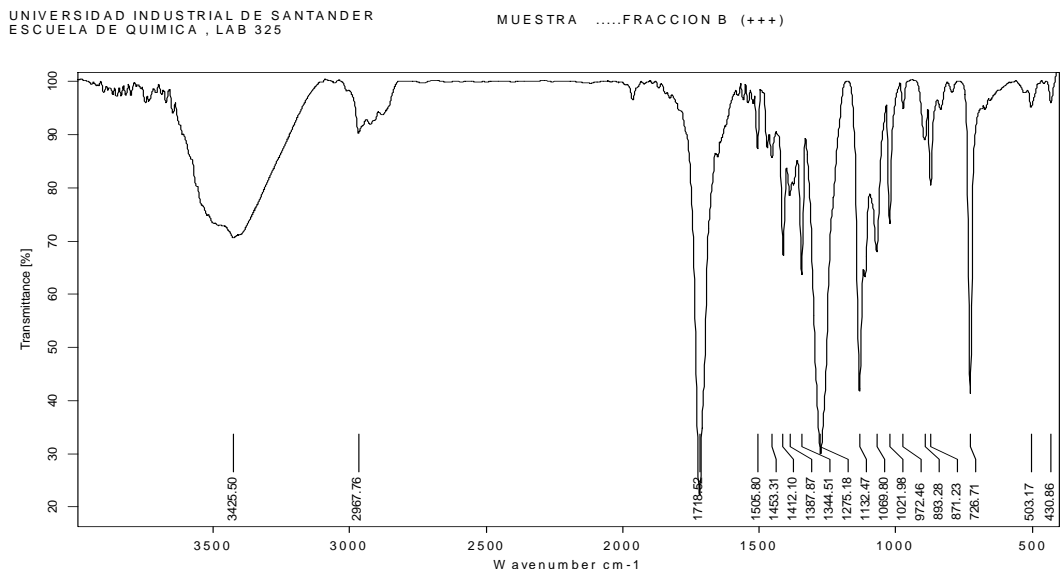
La presencia de agua puede adicionalmente reaccionar de acuerdo a las reacciones (2) o (5) incrementando el valor ácido de los productos, y el dietilenglicol (DEG) formado puede competir con el etilenglicol (EG) en la reacción de glicólisis. Las reacciones anteriores se ha comprobado que ocurren durante la policondensación del PET comercial.<sup>[19]</sup>

**3.1.9 Análisis de los productos de la glicólisis por espectroscopía infrarroja.** El análisis infrarrojo de las fracciones (A) y (B) de la glicólisis, permitió identificar las principales funciones químicas presentes en la estructura de estos compuestos. Los espectros obtenidos de cada una de las fracciones, tomados en cada uno de los experimentos bajo diferentes tiempos de reacción, presentan las mismas bandas de absorción en todas las regiones del espectro (véase anexo D, otros espectros IR).

Gráfica 3. Espectro de IR de la fracción (A) del experimento 8(+++)



Gráfica 4. Espectro de la IR de la fracción (B) del experimento 8 (+++)



La única diferencia significativa observada entre los espectros de las fracciones (A) y (B), es la forma de la banda ubicada en la región entre  $3000$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de la fracción (A) presentan una banda aguda e intensa, la cual es característica de los compuestos poli-hidroxilados. Por otra parte, a la misma frecuencia, los espectros de la fracción (B) presentan una banda de absorción ancha y fuerte, la cual es propia de dímeros y oligómeros en el caso de los polímeros.<sup>[9,40]</sup> A continuación, se enlistan las principales bandas de absorción del espectro infrarrojo para las fracciones (A) y (B) de una de las reacciones de glicólisis.

Tabla 18. Asignación de las principales bandas para el espectro infrarrojo para la fracción (A) de la glicólisis

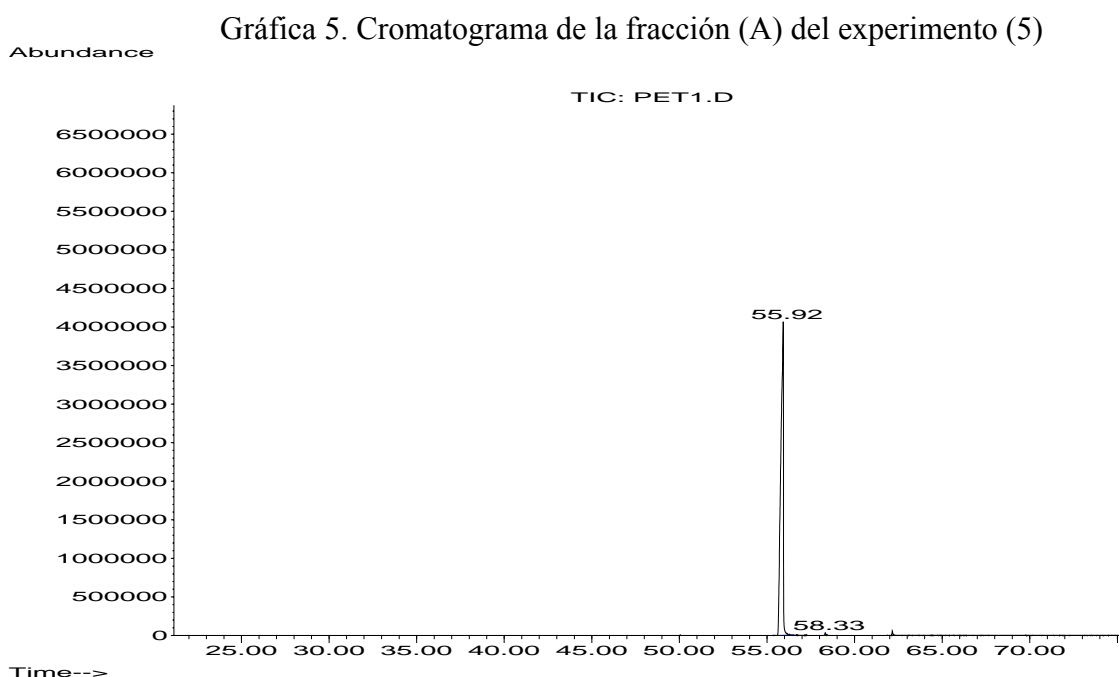
Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3447.44	Tensión del O-H
2963.90	Tensión C-H
1716.37	Tensión C = O
1505.53	Vibraciones C = C del anillo aromático
1111.15	Tensión C - O - C

Tabla 19. Asignación de las principales bandas para el espectro infrarrojo para la fracción (B) de la glicólisis

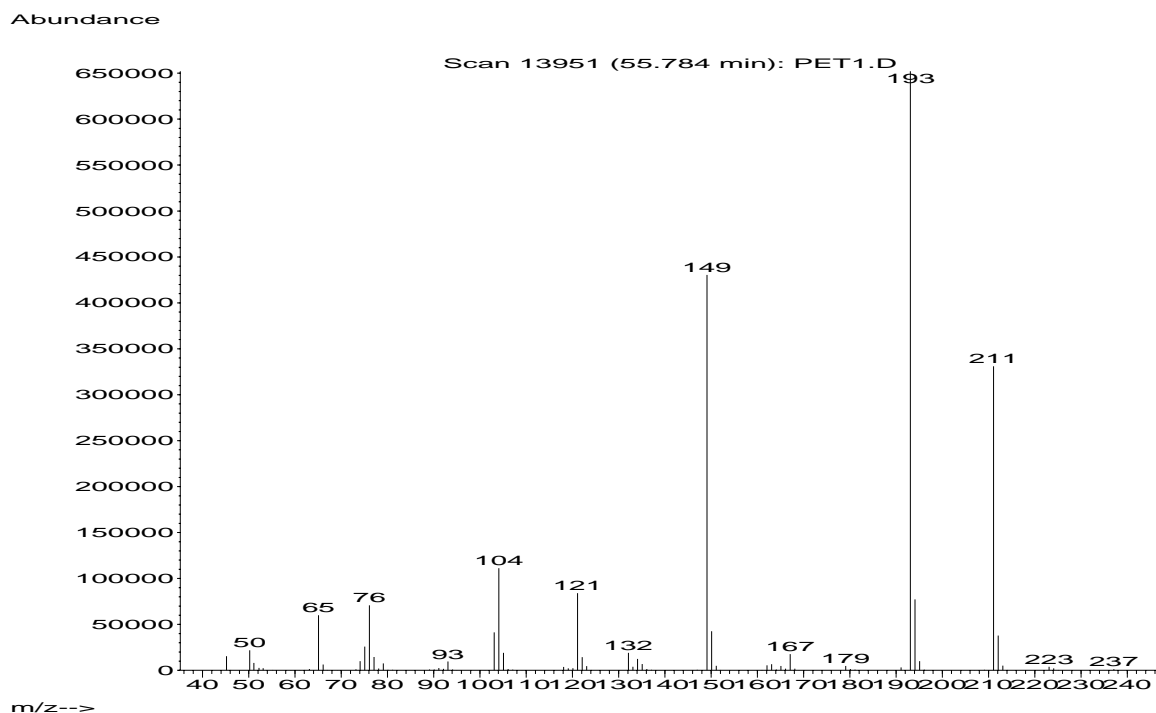
Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3425.50	Tensión del O-H
2967.76	Tensión C-H
1718.62	Tensión C = O
1505.8	Vibraciones C = C del anillo aromático
1132.47	Tensión C - O - C

**3.1.10 Análisis de los productos mediante GC-MS.** Los productos de la fracción (A), de los experimentos (3) y (5) de la tabla 17, fueron analizados por GC-MS. En ambos casos los productos obtenidos son compuestos puros.

El cromatograma de la fracción (A) del experimento (5), se ilustra en la gráfica 5. Éste muestra un pico dominante (99.20 %) en un tiempo de retención de 55.92 min, el cual está relacionado con el BHET monómero, lo cual es corroborado por el espectro de masas del mismo compuesto, (gráfica 6) en el cual se observan picos con una relación  $m/z$  de 237, 223, 211, 193, 179, 167, 149, 132, 121, 104, 93, 86, 76, 65 y 50, los cuales son fragmentos correspondientes al BHET, cuyo peso molecular es de 254 g/mol.



Gráfica 6. Espectro de masas de la fracción (A) del experimento 5.

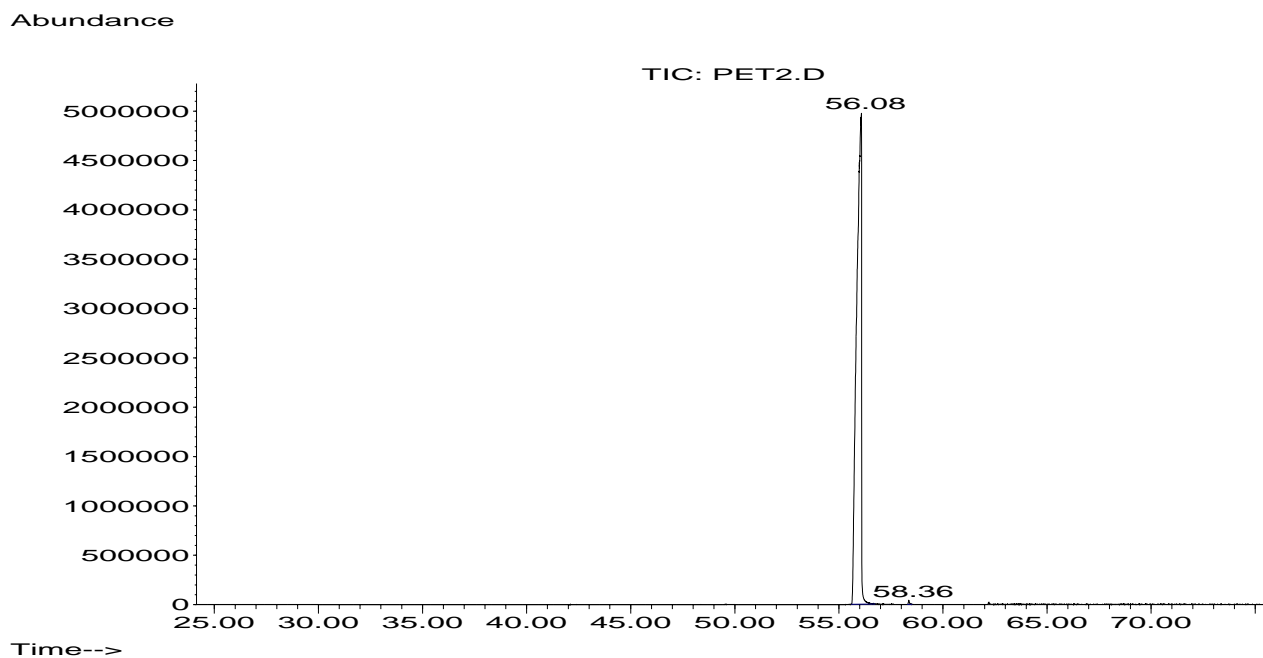


De la misma manera, en la gráfica 7, se ilustra el cromatograma para la fracción (A) del experimento (3).

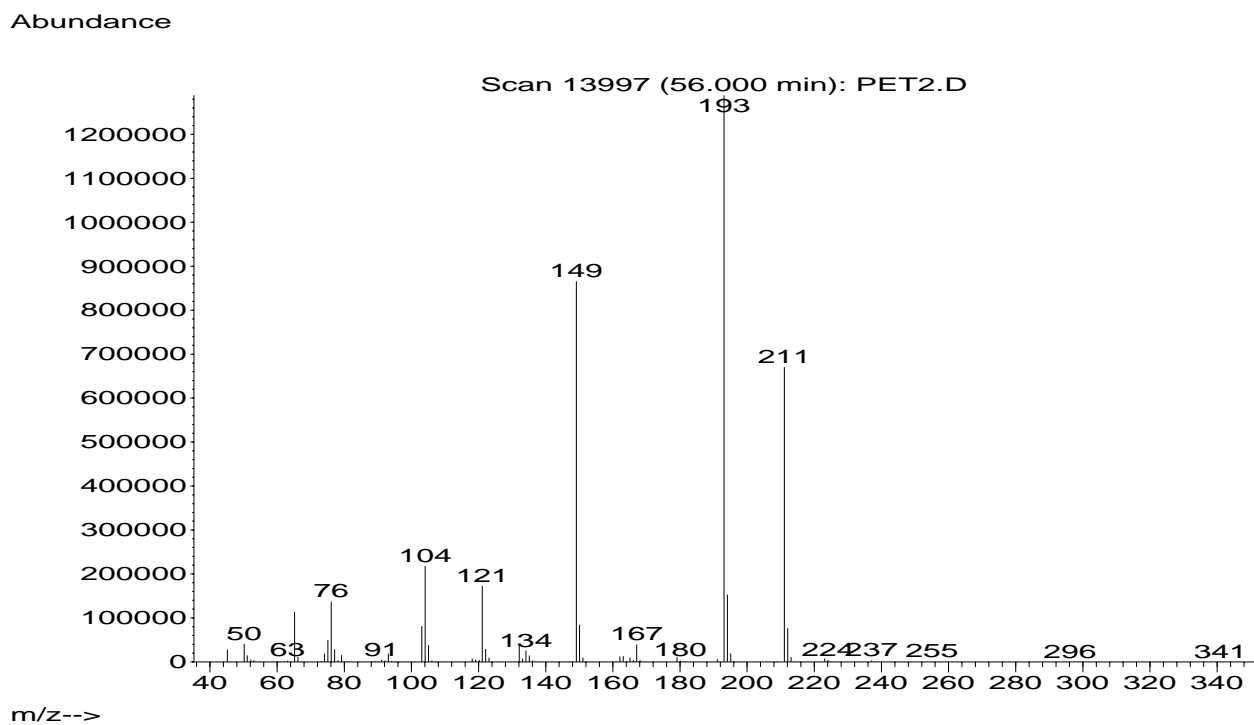
El cromatograma muestra un pico dominante (99.80 %) en un tiempo de retención de 56.08 min, el cual está relacionado con un compuesto de mayor peso molecular que el BHET, ya que se observa en tiempo de retención mayor que el de éste.

El espectro de masas corrobora que evidentemente se trata de un compuesto intermedio entre un monómero y un dímero de BHET, como lo señalan las relaciones masa/carga ( $m/z$ ) de los picos mostrados en el espectro de masas de la gráfica 8.

Gráfica 7. Cromatograma de la fracción (A) del experimento (3).



Gráfica 8. Espectro de masas de la fracción (A) del experimento (3).



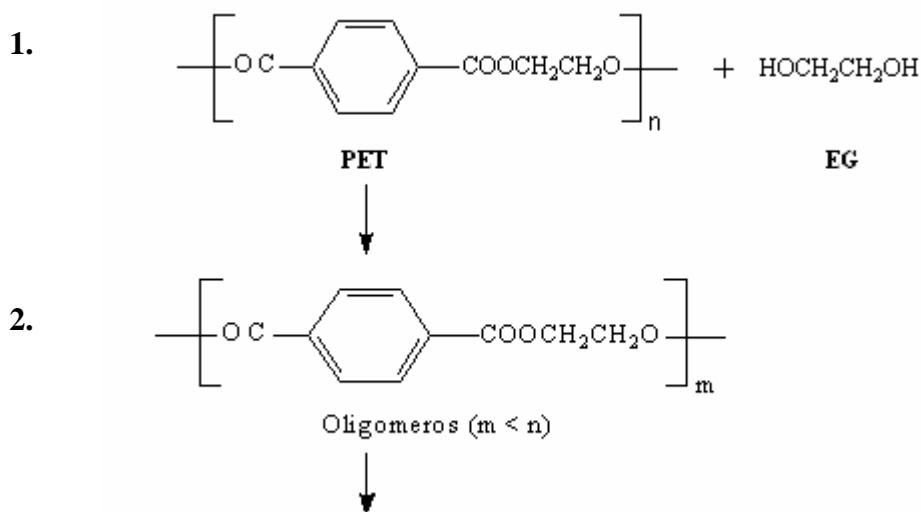
En la tabla 20, se reporta la estructura de los fragmentos característicos de la fracción (A) del espectro de masas.

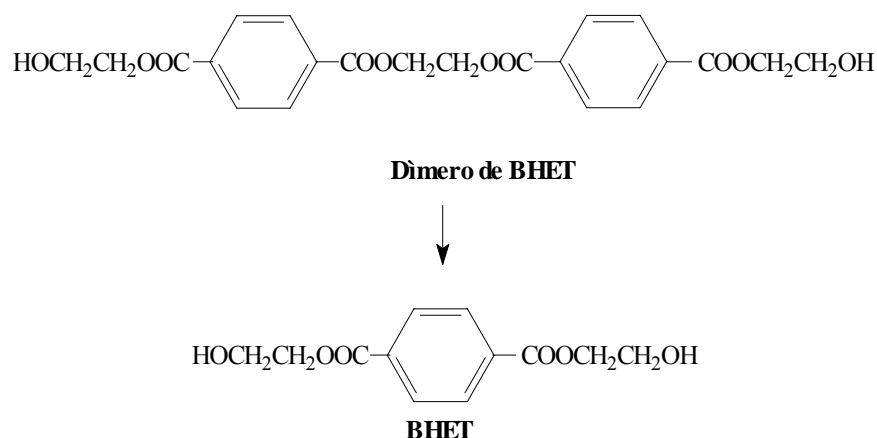
Tabla 20. Fragmentos de los productos de la glicólisis en el espectro de masas

Relación <i>m/z</i>	Fragmentos
368	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO
341	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO
313	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
255	HO (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH
237	HO (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
211	HO (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH
193	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
167	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH
149	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO
132	OC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO
121	HOOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
104	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO
76	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS POR DSC

Los termogramas de DSC de los productos obtenidos de la glicólisis en el diseño factorial final (véase Anexo E) y el peso molecular promedio obtenido para cada uno de estos productos, sugieren que la despolimerización del PET por glicólisis consta al menos de tres etapas.





Los puntos de fusión de cada uno de los oligómeros de fórmula:  $H(OCH_2CH_2OOC C_6H_4CO)_n OCH_2CH_2OH$  dependen del valor de  $n$  y son reportados en la siguiente tabla. <sup>[19]</sup>

Tabla 21. Puntos de fusión los oligómeros de PET

Valor de (n)	Punto de fusión (°C)
1	110
2	173-174
3	200-205
4	213-216
5	218-220

Los productos de la fracción (A) en diferentes condiciones de reacción (experimentos del diseño factorial final) muestran puntos de fusión en el intervalo de 107- 110°C, lo cual coincide con lo reportado en la literatura para el BHET monómero y muestra que la producción de BHET monómero y dímero también ocurre durante la primera etapa de la reacción, aunque en bajas cantidades. Los pesos moleculares promedio y los puntos de fusión entre 147 y 170°C para la fracción (B), sugieren la presencia de dímeros y trímeros de BHET. Los desplazamientos de los puntos de fusión de los productos de las fracciones (A) y (B) hacia temperaturas más bajas a las reportadas en la literatura para el BHET monómero y diferentes oligómeros, puede ser debido a la presencia de impurezas y mezclas (monómeros y dímeros en diferentes proporciones), y a su interacción a altas temperaturas.

## 4. OBTENCIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO, RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reportan los resultados y las características de las espumas obtenidas sustituyendo parte del polioliol de la formulación comercial por los productos de la fracción (A) de la glicólisis del PET.

### 4.1 OBTENCIÓN DE UNA ESPUMA FLEXIBLE COMERCIAL

Una espuma de buenas características físicas y mecánicas fue obtenida, utilizando una formulación comercial (véase anexo B, tabla B1). Esta espuma fue caracterizada y los resultados se presentan en la tabla 22.

Tabla 22. Caracterización de la espuma comercial sintetizada

Densidad ( $\text{Kg/m}^3$ )	30
Resiliencia (% rebote)	20
Resistencia al desgarre (N/mm)	0.1668

Fotografía 1. Espuma comercial sintetizada



La formulación utilizada para obtener la espuma comercial con las características anteriores fue tomada como base para la incorporación de la fracción (A) de la glicólisis. Se realizaron tres ensayos en los cuales se sustituyó la cantidad del polioliol utilizado en la formulación comercial en un 10%, 20% y 30% por la fracción (A), ya que esta última fue la máxima cantidad de la fracción (A) que se solubilizó en el polioliol.

Los resultados de estos experimentos mostraron la posibilidad de obtener espumas con características similares a las comerciales, incorporando el 10% y el 20% de la fracción (A) en la formulación. Las características físicas de la espuma obtenida incorporando un 30% de la fracción (A) no fueron satisfactorias, tal como se muestra en la tabla 23.

Tabla 23. Porcentaje de sustitución de la fracción (A) en el polioliol

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>PORCENTAJE DE SUSTITUCIÓN</b>	<b>CARACTERISTICAS DE LA ESPUMA</b>
1	10%	Espuma flexible, celda abierta y uniforme, buena consistencia y resiliencia.
2	20%	Espuma flexible, celda abierta y uniforme, buena consistencia y resiliencia.
3	30%	Espuma rígida, celda pequeña, poco uniforme, muy frágil.

Debido a que las características de la espuma obtenida, incorporando el 30% de la fracción (A), no fueron satisfactorias manteniendo las mismas cantidades de TDI y de cada uno de los aditivos utilizados en la formulación comercial, se evaluó el efecto de cada uno de éstos en las características de las espumas obtenidas, con el fin de ajustar una formulación que permitiera obtener una espuma de buenas características, sustituyendo el polioliol comercial en un 30% por la fracción (A) de la glicólisis. Las cantidades de partida corresponden a las del 30% de la fracción (A) como sustituyente del polioliol.

**4.1.1 Efecto del índice de TDI y de la cantidad de cada uno de los aditivos en la formulación de las espumas.** El método de experimentación utilizado para evaluar el efecto de cada uno de los componentes en la formulación fue el de cambiar un factor cada

vez y establecer la mejor cantidad de cada uno los componentes para la siguiente serie de experimentos.

**4.1.2 Efecto del TDI.** El efecto del TDI en la formulación se estudió en los experimentos de la serie A (véase anexo C Tabla C1). Se observó que las formulaciones A1, A2, A3 correspondientes a un índice de TDI de 95, 100, y 105 respectivamente, presentaron características físicas muy pobres. En los ensayos A4 y A5 se obtuvieron las espumas de mejores características, por lo cual en las siguientes series de experimentos fue tomada la cantidad de TDI, encontrada en el ensayo A4 (5,4 g).

Fotografía 2. Espuma formulación A3



**4.1.3 Efecto de la amina.** El efecto de la amina en las características de las espumas fue estudiado en la serie B de experimentos (véase anexo C Tabla C2). Se observó que el proceso de espumación en B<sub>1</sub> (sin Amina) no ocurrió y por lo tanto el material obtenido era compacto (espuma muerta). En los ensayos B2 a B5, la presencia de la amina evidenció un mayor crecimiento de la espumas, con una incidencia directa sobre las características físicas de éstas. Las espumas del ensayo B2, presentó muy baja consistencia (desmoronamiento). En los ensayos B3, B4 y B5, se obtuvieron espumas de buenas características físicas y por lo tanto para los ensayos posteriores, fue tomada la menor cantidad de amina del ensayo B2 (0.02 g).

Fotografía 3. Espuma sin amina



**4.1.4 Efecto del catalizador metálico.** El efecto del catalizador metálico (octoato de estaño) en las formulaciones, fue estudiado en la serie C de experimentos (véase anexo C tabla C3). El ensayo C1 mostró que sin el catalizador metálico la espuma presenta características físicas muy pobres y el proceso de espumación es muy lento.

En los ensayos C2 y C3 se obtuvieron las espumas de mejores características. Para los ensayos posteriores, se tomó la cantidad empleada en el ensayo C2 (0.01 g). En los ensayos C4 y C5 el exceso de estaño produjo una espumación demasiado rápida, lo cual causó el rompimiento de las celdas de las espumas y por lo tanto las pobres características físicas de éstas.

Lo anterior es debido a que para mantener el volumen de las espumas, la evolución del gas propelente ( $\text{CO}_2$ ), producido por la reacción isocianato-agua y el crecimiento del polímero deben ir a la par, para que el gas sea atrapado y la espuma tenga buena fortaleza al final de la etapa de espumación.

El octoato de estaño cataliza principalmente la etapa de crecimiento de la espuma y, por lo tanto, su exceso acelera este proceso y no permite la retención del gas.

Fotografía 4. Efecto del estaño, formulación C4



**4.1.5 Efecto de la silicona.** El efecto de la silicona (surfactante) en la formulación se estudió en los experimentos de la serie D (ver anexo C, tabla C4). En ausencia de silicona (experimento D1), la espuma colapsa en el proceso de crecimiento y se forman celdas grandes conocidas como celdas groseras, como se observa en la siguiente fotografía.

Fotografía 5. Efecto de la silicona



El aumento gradual de los niveles de silicona, produce un mejoramiento de las características de las espumas. La espuma de mejores características se obtuvo en el experimento D4, y en los ensayos posteriores fue tomada la cantidad de silicona encontrada para este experimento (0.15g). El exceso de silicona (experimento D5) produce un efecto adverso en las características físicas de la espuma.

**4.1.6 Efecto del agua.** El efecto de la cantidad de agua en la formulación, fue estudiado en los experimentos de la serie E (ver anexo C, tabla C5). En la formulación sin agua (ensayo E1), se obtuvo una espuma rígida y dura debido al poco gas (CO<sub>2</sub>) producido en la reacción y por lo tanto a la poca espumación. Con el aumento gradual de la cantidad de agua en la reacción (ensayos E2 a E5) se observó un mayor crecimiento y velocidad de reacción. La espuma del ensayo E3 (0.3g), presentó las mejores características.

Fotografía 6. Efecto del agua, formulación E3



Como resultado de la anterior serie de experimentos, en la tabla 24 se presenta la formulación (E4), con la cual se obtuvo una espuma de muy buenas características físicas, con un porcentaje de sustitución de la fracción (A) por el polioliol comercial de un 30%.

Tabla 24. formulación experimental E4 incorporando un 30% de la fracción (A)

<b>Reactivo</b>	<b>Cantidad (g)</b>
Polioliol	7.0
Fracción (A)	3.0
Surfactante (silicona)	0.15
Catalizador (amina)	0.02
Catalizador (estaño)	0.01
Agua	0.3
Isocianato (TDI 80/20)	5.4
Indice de TDI	110

Fotografía 7. Espuma formulación E4



En la tabla 25 se reportan las formulaciones encontradas en las anteriores series de experimentos realizados, que en general mostraron buenas características, incorporando un 30% de la fracción (A) y se reportan sus densidades.

Tabla 25. Espumas de mejores características con el 30% de la fracción (A)

<b>Formulación</b>	<b>Densidad (Kg/m<sup>3</sup>)</b>
A4	31
A5	35
B3	27
B4	28
B5	27
C2	40
C3	33
D3	38
D4	23
D5	19
E5	17

**4.1.7 Espumas rígidas.** Para realizar la incorporación de la fracción (A) de la glicólisis en la producción de las espumas rígidas de poliuretano, se tomaron como base las cantidades necesarias para obtener una espuma de una densidad de 45 Kg/m<sup>3</sup>, (véase anexo C, tabla C6) debido a que comercialmente éstas son las espumas más utilizadas en la producción de

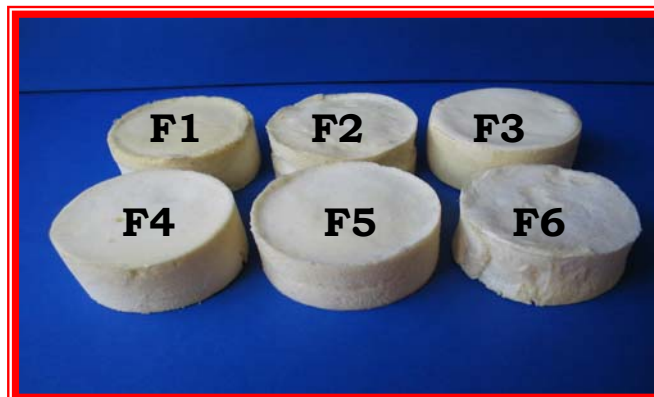
páneles de aislamiento térmico, y de esta manera poder comparar sus propiedades físicas con las espumas sintetizadas.

Tabla 26. Características físicas de las espumas rígidas sintetizadas

<b>Experimento</b>	<b>Porcentaje de sustitución</b>	<b>Características de las espumas</b>
F1	10%	Espuma de celda cerrada y características físicas similares a la espuma comercial
F2	20%	Espuma de celda cerrada y características físicas similares a la espuma comercial
F3	30%	Espuma de celda cerrada y características físicas similares a la espuma comercial
F4	40%	Espuma de celda cerrada y características físicas similares a la espuma comercial
F5	50%	Espuma de celda cerrada y características físicas similares a la espuma comercial
F6	60%	Espuma de celda cerrada y características físicas similares a la espuma comercial
F7	70%	Espuma frágil y de baja consistencia ( se desmorona)

Los ensayos realizados permitieron obtener espumas con muy buenas características físicas, incorporando hasta un 60% de la fracción (A) de la glicólisis en la formulación. Por encima de esta cantidad, las propiedades de las espumas decrecen significativamente, lo cual puede deberse, entre otras causas, a la disminución de la relación entre el polioliol y los aditivos (catalizadores, silicona, agentes físicos de expansión), los cuales se encuentran presentes en el componente (A) de la formulación comercial para espumas rígidas.

Fotografía 8. Espumas de mejores características serie F



Fotografía 9. Espuma formulación F7



En comparación con las espumas flexibles, en las espumas rígidas ha sido posible la incorporación de un mayor porcentaje de los productos de la glicólisis, sin alterar en gran medida las características físicas de la espumas obtenidas, esto se debe a que los polioles utilizados en la formulación de espumas rígidas son principalmente polietertrioles, con un número de grupos hidroxilos entre 300 y 350, debido al grado de entrecruzamiento requerido en esta clase de espumas.

Por lo tanto, los productos de la fracción (A) de la glicólisis presentan mayor similitud, en cuanto al número de grupos hidroxilos, con los polioles utilizados para la producción de espumas rígidas, que con los utilizados para espumas flexibles, en los cuales el número de grupos hidroxilos es bajo y oscila entre 30 y 50.

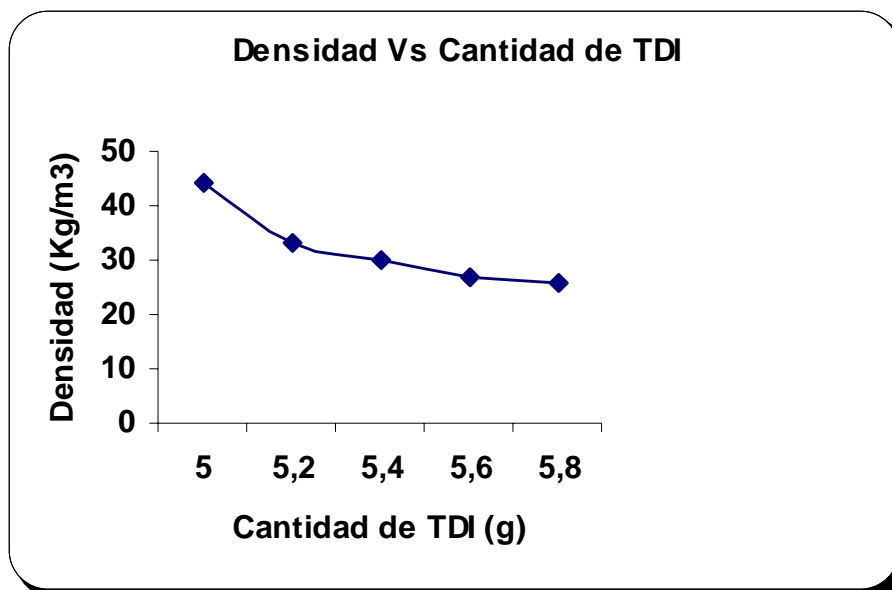
## 5. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS

En el presente capítulo se reportan los resultados de la evaluación de algunas propiedades físicas de las espumas sintetizadas, y se comparan con los respectivos obtenidos para las espumas comerciales. Las propiedades evaluadas fueron, densidad aparente, resiliencia, resistencia al desgarre y tamaño y uniformidad de las celdas, por microscopía óptica para las espumas flexibles y dureza y resistencia al impacto para las espumas rígidas.

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS FLEXIBLES

**5.1.1 Densidad.** Se evaluó el efecto sobre la densidad de cada uno de los reactivos (TDI, amina, estaño, silicona y agua), tomando como base la formulación encontrada en el experimento E4 (tabla 24), ya que esta espuma presentó las mejores características. Se varió la cantidad de cada uno de los reactivos, alrededor del valor obtenido para cada uno en la formulación mencionada, con el fin de determinar su efecto sobre la densidad.

Gráfica 9. Efecto de la cantidad de TDI en la densidad de la espuma

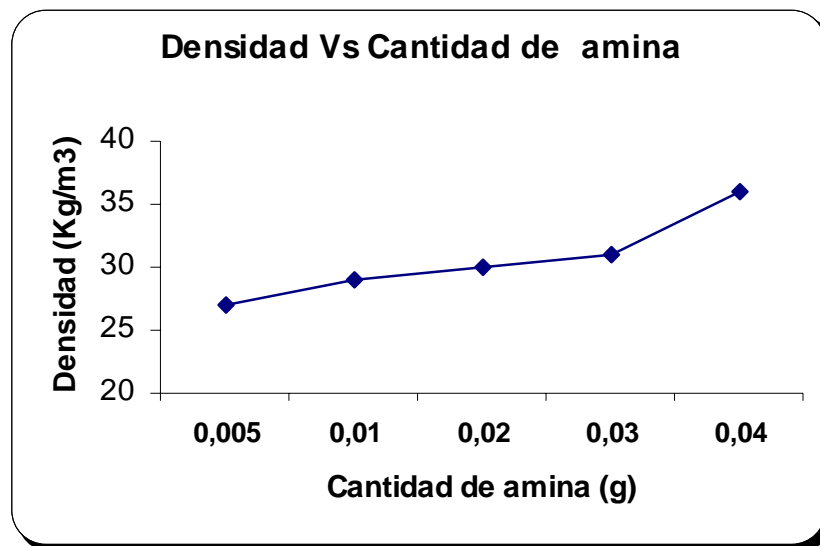


La gráfica muestra cómo la densidad de la espuma disminuye al aumentar la cantidad de TDI en la formulación. Este comportamiento se debe a que a medida que aumenta la cantidad de TDI, éste reacciona con mayor cantidad de polioliol y agua, lo cual se traduce en un incremento de la producción de CO<sub>2</sub>, obteniéndose un volumen total mayor, y la formación de una mayor cantidad de uniones uretano que atrapan el gas producido, lo que finalmente ocasiona la disminución de la densidad al aumentar el espumado.

El efecto más significativo de la cantidad de TDI sobre la densidad de la espuma se observa entre los puntos 1 y 2 de la gráfica (5,0 a 5,2 g). A partir del segundo punto este efecto no es muy significativo, aunque continúa el comportamiento decreciente de la densidad, pero en menor proporción. La espuma que presentó las mejores características físicas fueron la obtenida utilizando 5,4g de TDI por cada 10g de mezcla polioliol- fracción (A).

### 5.1.2 Efecto de la amina.

Gráfica 10. Efecto de la cantidad de amina en la densidad de la espuma

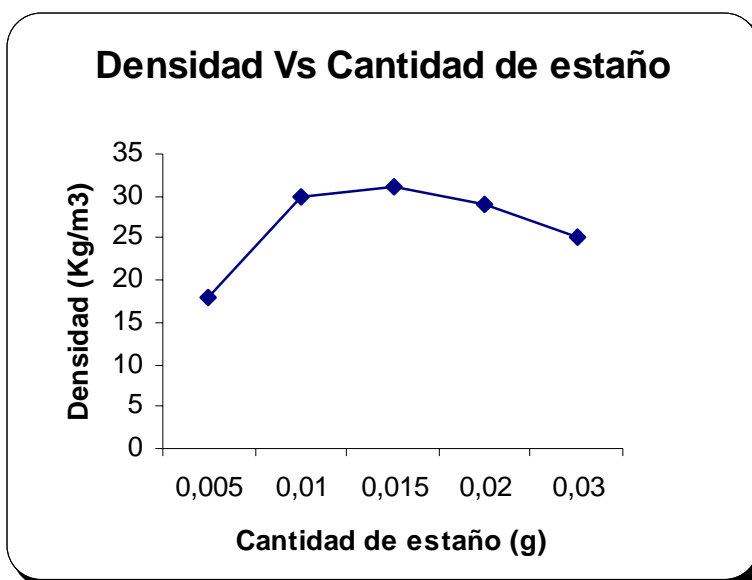


En esta gráfica se observa que la variación en la densidad, debido al incremento en la cantidad de amina en la formulación establecida, no es muy significativa. La densidad

oscila entre 27 y 31 Kg/m<sup>3</sup>, cuando la cantidad de amina varia de 0,005 a 0,03g. Un aumento progresivo en la densidad de la espuma se observa por encima de 0,03g de amina, sin embargo, las espumas obtenidas presentaron menor consistencia y, en general, la calidad de la espuma desmejoró. La espuma que presentó las mejores características físicas fue la obtenida utilizando 0,02g de amina por cada 10g de mezcla polioliol-fracción (A).

### 5.1.3 Efecto de la cantidad de estaño.

Gráfica 11. Efecto de la cantidad de estaño en la densidad de la espuma



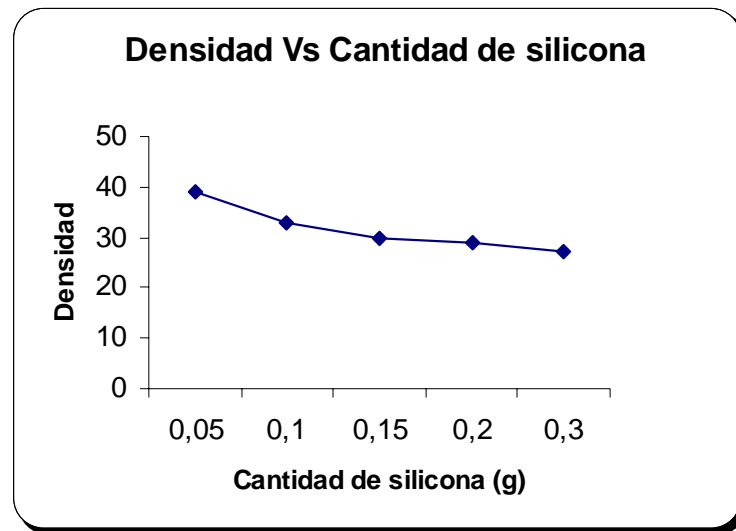
El aumento de la densidad es evidente entre los puntos 1 y 2 de la gráfica (0.005 a 0.01), sin embargo, entre los puntos 2 y 3 (0.01 a 0.015), la variación de la densidad por efecto del estaño, no es muy significativa. A partir del punto 3 se observa una disminución progresiva de la densidad con el aumento del catalizador.

La espuma obtenida con 0.005 de catalizador no presentó buenas características físicas en general, debido a que el estaño cataliza la reacción de gelación y, por lo tanto, a muy bajos niveles de éste la reacción de gelación no transcurre a la par con la espumación. Un ligero

incremento en la cantidad de estaño permite obtener buenas espumas, de celda abierta. Las mejores espumas fueron obtenidas utilizando 0.01 y 0.015g de catalizador por cada 10g de la mezcla polioliol- fracción (A). Por encima de estos niveles la densidad de la espuma decrece, y así mismo sus propiedades físicas, debido a que la reacción de gelación ocurre demasiado rápido, lo cual no permite la espumación de la mezcla.

#### 5.1.4 Efecto de la silicona.

Gráfica 12. Efecto de la cantidad de silicona en la densidad de la espuma



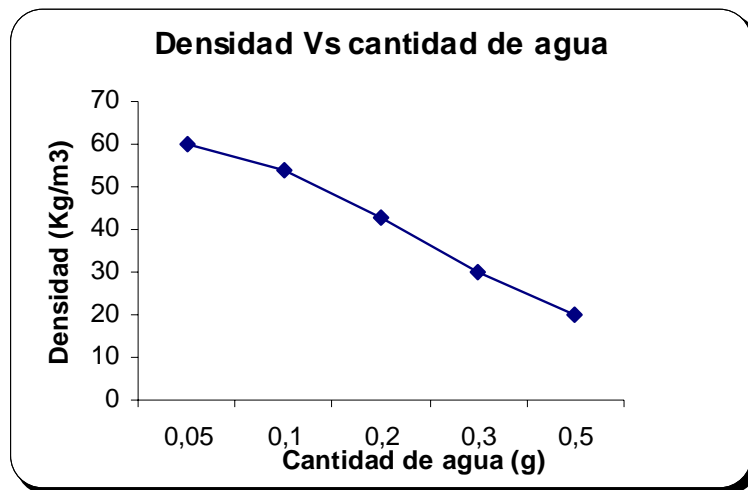
En general, la densidad de las espumas muestra un comportamiento decreciente con el aumento de la cantidad de silicona adicionada en la formulación. En el intervalo entre 0,05 y 0,15g de silicona, este efecto es significativo (disminución de 39 a 30 Kg/m<sup>3</sup> respectivamente), por encima de este nivel la variación de la silicona afecta muy poco la densidad y las características físicas de las espumas.

Las características de las espumas obtenidas muestran que entre 0,15 y 0,2g de silicona, la formación de espuma se ve favorecida, lo cual es conocido como nivel mínimo necesario para evitar el colapso de las espumas durante el proceso de expansión. Por encima de este nivel, se obtienen espumas de celda abierta con buenas características físicas sin que varíe

apreciablemente la densidad, hasta que se llega a un nivel en donde se obtienen espumas más firmes, con celdas cerradas, y por esta razón la densidad disminuye nuevamente. Estos fenómenos están relacionados con la reducción de la tensión superficial entre los componentes de la mezcla por acción de la silicona, lo cual favorece la formación de las burbujas de gas, y permite una mejor expansión y flujo de la mezcla de reacción.

### 5.1.5 Efecto del agua.

Gráfica 13. Efecto de la cantidad de agua en la densidad de la espuma



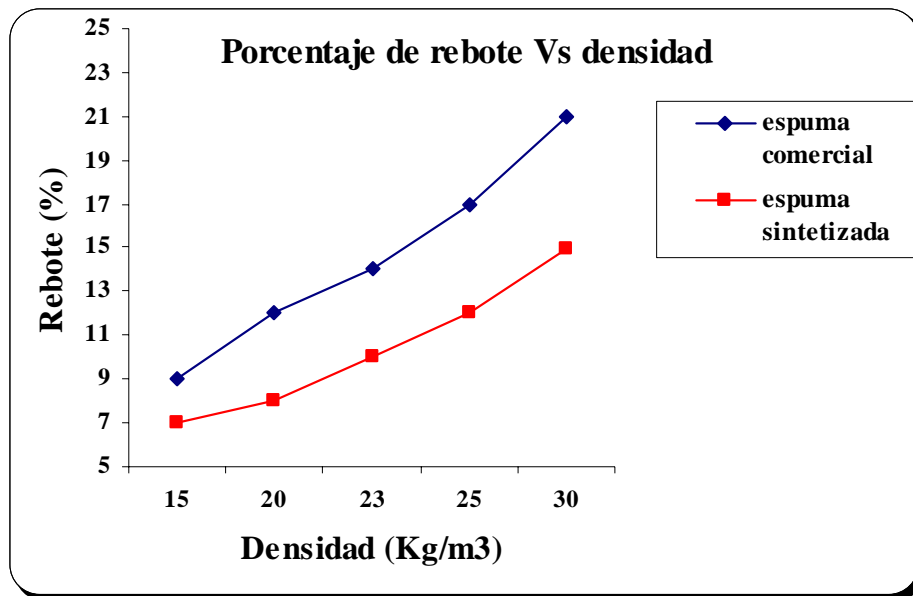
La gráfica permite observar que la densidad de la espuma disminuye con el aumento de la cantidad de agua en la formulación, y así mismo sus propiedades físicas. Los propelentes necesarios para la formación de las espumas se forman químicamente, durante la reacción de formación del uretano.

El propelente químicamente formado es el CO<sub>2</sub>, que se genera como producto de la descomposición de la reacción entre el isocianato y el agua, el cual genera el crecimiento de la espuma. Sin embargo, la cantidad de agua añadida para la producción de CO<sub>2</sub> está limitada por razones químicas y físicas. Por un lado, el incremento de la cantidad de agua en la formulación, incrementa la formación de urea y por lo tanto, aumenta la dureza de la

espuma, debido al entrecruzamiento adicional. Al mismo tiempo, la densidad de la espuma decrece como consecuencia de la espumación excesiva de la mezcla de reacción, al aumentar el volumen final de la espuma. Los resultados experimentales mostraron que las mejores espumas fueron obtenidas utilizando, 0.3 y 0.5g de agua, por cada 10g de la mezcla polioliol-fracción (A).

**5.1.6 Resiliencia.** Para la determinación de la resiliencia (% de rebote), se tomaron las espumas sintetizadas que presentaron las mejores características físicas, y densidades similares a las espumas comerciales, con el fin de poder comparar esta propiedad en los dos tipos de espumas. Los resultados obtenidos se observan en la gráfica 14.

Gráfica 14. Relación entre la densidad de la espuma y la resiliencia



Las espumas comerciales presentaron mayor porcentaje de rebote, que las espumas sintetizadas incorporando un 30% de la fracción (A) de la glicólisis en la formulación. Sin embargo, las espumas sintetizadas presentan muy buenas características y pueden ser utilizadas para diferentes aplicaciones, al igual que las espumas comerciales tradicionalmente utilizadas.

**5.1.7 Resistencia al desgarre.** La medición de esta propiedad se practicó a las espumas comerciales y sintetizadas de 18, 23, 25 y 30 Kg/m<sup>3</sup> de densidad.

Las probetas fueron aclimatadas durante 24 horas a 20°C y 65% de humedad relativa. Los ensayos se realizaron a cuatro probetas de cada densidad, los resultados se promedian y son reportados en la tabla 27.

Tabla 27. Resultados de resistencia al desgarre.

Densidad (Kg / m <sup>3</sup> )	ESPUMAS SINTETIZADAS		ESPUMAS COMERCIALES	
	Máxima fuerza (N)	Resistencia al desgarre (N / mm)	Máxima fuerza (N)	Resistencia al desgarre (N /mm)
18	8.25	0.3320	8.81	0.3505
23	4.97	0.1845	5.12	0.2022
25	4.15	0.1765	4.85	0.1912
30	3.84	0.1521	3.90	0.1654

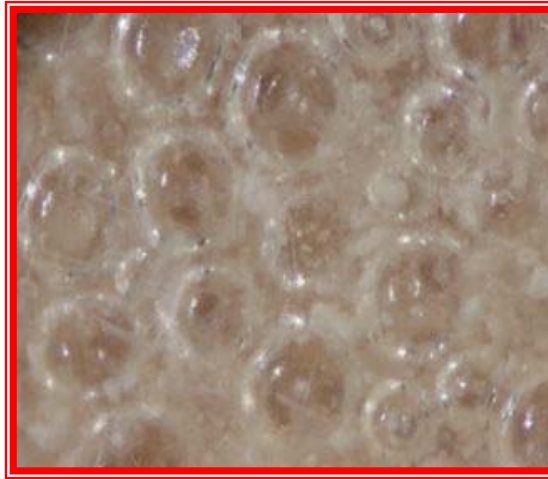
Los datos obtenidos, muestran que las espumas sintetizadas presentan una resistencia al desgarre muy similar a las espumas comerciales, y en ambos casos ésta disminuye con el aumento de la densidad.

El establecimiento de las cantidades adecuadas de cada uno de los reactivos en la formulación, permite controlar parámetros muy importantes, que determinan la calidad de las espumas obtenidas, tales como la densidad, la resiliencia, y la resistencia al desgarre.

Por otra parte, la variación en la cantidad de cada uno de los reactivos, ya sea por exceso o por defecto, produce efectos indeseables en las características de la espuma, las cuales se determinan visualmente.

**5.1.8 Microscopía óptica.** En general, todas las espumas sintetizadas presentan un tamaño de celda uniforme como se observa en las siguientes fotografías.

Fotografía 10. Microscopía de espuma A4 (x 30)



Fotografía 11. Microscopía de la espuma B4 (x 30)



Fotografía 12. Microscopía de la espuma C3 (x 30)



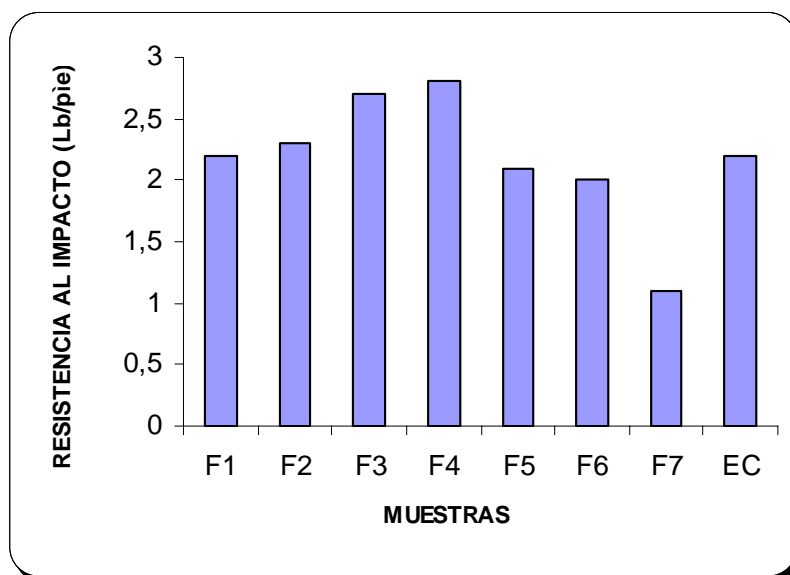
Fotografía 13. Microscopía de la espuma E4 (x 30)



### 5.1.9 Caracterización de las espumas rígidas.

#### \* Resistencia al Impacto

Gráfica 15. Resistencia al impacto de espumas rígidas

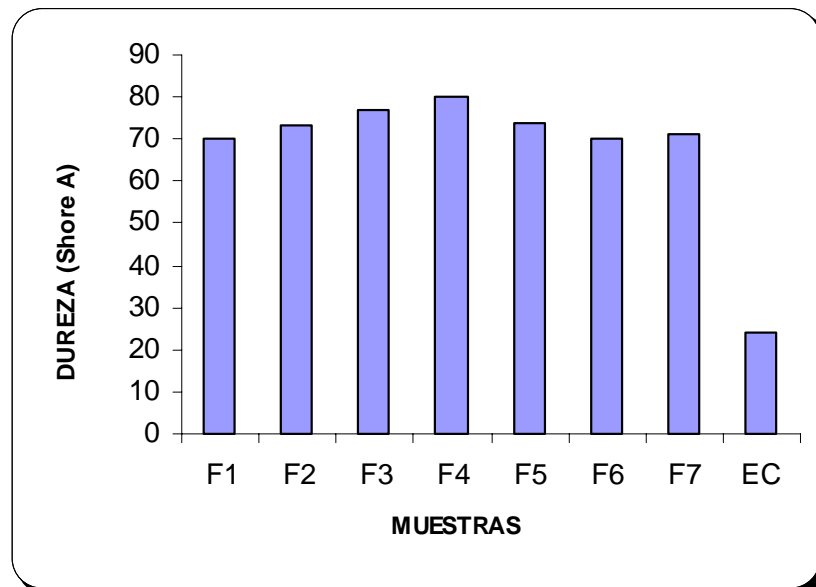


En la gráfica anterior se observan los valores de resistencia al impacto para las espumas rígidas con diferentes porcentajes de sustitución de la fracción (A) en la formulación (serie

F). Las espumas sintetizadas presentan en general igual o mayor resistencia al impacto que la espuma comercial (EC). Sobresalen las espumas de las formulaciones F3 y F4, las cuales presentaron una resistencia al impacto superior al resto de las espumas y en las cuales se incorporó el 30 y 40% de la fracción (A) de la glicólisis en la formulación respectivamente. Lo anterior permite concluir que las espumas sintetizadas pueden competir con las espumas comerciales en diferentes aplicaciones.

**\* Dureza**

Gráfica 16. Dureza de las espumas rígidas



En la gráfica anterior se puede observar que a excepción de la espuma de la formulación F7, las demás presentan una dureza igual o superior a la espuma comercial, lo cual puede deberse a un mayor grado de entrecruzamiento, en el proceso de formación de la espuma, ya que el número de grupos hidroxilos de la fracción (A) es mayor que el de los polioles utilizados en las formulaciones para espumas rígidas de poliuretano. Lo anterior significa que es factible incorporar hasta un 60% de la fracción (A) de la glicólisis en la formulación para espumas rígidas de poliuretano, sin que éstas desmejoren algunas de sus propiedades físicas como es el caso de la dureza y la resistencia al impacto.

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el estudio de la glicólisis del PET, y la incorporación de sus productos en la producción de espumas de poliuretano nos permite concluir que:

- Es posible la conversión total de los desechos de PET hasta BHET y oligómeros de bajo peso molecular, mediante el proceso de glicólisis, en condiciones de reacción no muy drásticas y empleando bajas relaciones de EG/PET.
- Las variables de mayor influencia en la reacción de glicólisis de PET con etilenglicol son la relación de EG/PET, el tiempo, la temperatura, el catalizador, y la presencia de xileno en el medio de reacción.
- La presencia de un solvente inerte como el xileno en el medio de reacción, provee la posibilidad de alcanzar mayores niveles de conversión de PET a BHET y oligómeros de bajo peso molecular, utilizando menores cantidades de etilenglicol.
- El proceso de glicólisis es un proceso ventajoso desde el punto de vista ambiental comparado con otros métodos de reciclaje químico como la hidrólisis, y además permite la reutilización de los residuos.
- Es posible la incorporación de los productos de la fracción (A) de la glicólisis en la producción de espumas de poliuretano.
- En el caso de las espumas flexibles de poliuretano, fue posible la sustitución del polioli comercial hasta en un 30% por los productos de la glicólisis de PET, obteniendo espumas de buenas características físicas y aptas para diversas aplicaciones comerciales.

- En las espumas rígidas de poliuretano, se logró incorporar hasta un 60% de los productos de la glicólisis en la formulación y se obtuvieron espumas rígidas de características muy buenas y aptas para ser utilizadas en las mismas aplicaciones que las espumas comerciales.

- El proyecto realizado brinda una importante alternativa de aprovechamiento al máximo de los recursos disponibles, y de solución a un problema ambiental como es la acumulación de residuos sólidos urbanos de tipo plástico, liderada por uno de los polímeros de mayor crecimiento en los últimos años como el PET. Así mismo, brinda la posibilidad de disminuir costos en el proceso de producción de espumas de poliuretano.

## RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, y las posibilidades de implementar este proceso a mayor escala, se recomienda:

- Realizar la optimización de las condiciones de reacción de la glicólisis de PET, para de esta forma mejorar las condiciones y el rendimiento del proceso.
- Realizar un estudio económico y ambiental para determinar los costos y el beneficio general del proceso, y establecer la viabilidad del montaje de una planta piloto.
- Realizar un análisis económico de la sustitución de materia prima de mayor impacto en la producción de espumas de poliuretano (el polioliol), por los productos de la glicólisis de PET.
- Realizar una caracterización más exhaustiva de las espumas de poliuretano obtenidas tanto flexibles como rígidas, para determinar con más exactitud sus posibilidades de utilización en las diferentes aplicaciones que éstas tienen en la industria.
- Observar el comportamiento de las propiedades físicas y químicas de las espumas obtenidas con el tiempo, realizando una prueba de envejecimiento artificial para determinar la durabilidad y tiempo de vida media de estos materiales.
- Realizar un estudio de biodegradabilidad para determinar la influencia sobre ésta de la incorporación de compuestos con funciones éster en su cadena principal, los cuales son más susceptibles de ser biodegradados que los polioles poliéter tradicionalmente utilizados.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ABRAHAM, Gustavo y MARCOS, Angel. Materiales poliuretánicos: características generales y situación de su investigación y desarrollo en España. En: Revista de plásticos modernos. Vol. 79, No. 528. p. 688-701, 1998.
2. ACOPLÁSTICOS. Las materias plásticas en Colombia: Principales variables de evolución del trienio 1999-2001. En: Plásticos de Colombia (2002-2003). P. 87-114.
3. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for testing Polyurethane raw materials: Determination of Hydroxyl Numbers of polyols. Philadelphia, 1988, (ASTM D4274)
4. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Standard methods of testing for flexible cellular materials-slab, bonded, and molded urethane foams. Philadelphia, 1986, (ASTM D3574)
5. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Standar methods for determination of resilience. Philadelphia, 1986, (ASTM D2632)
6. AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for Impact Resistance of Plastics and electrical Insulating Materials. Philadelphia, 1988, (ASTM D256)
7. ANEP. El PET, Revista de plásticos modernos. Vol.77, No.386, Marzo1999. p. 314-319.
8. Baliga, S.; Wong, W. T. Depolymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) Recycled from Pos-Consumer Soft-drink Bottles. *J.Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1989,27,2071.
9. CALDERON, J. Espectroscopía infrarroja. Barcelona: Alhambra.
10. CAMPANELLI , J. R.; KAMAL, M. R.; COOPER, D. G. Kinetics of Glycolysis of Poly(ethylene Terephthalate) Melts. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 54,1731.
11. CARLSTROM, W. L.; Stoehr, R, T.; SVOBODA, G. R. Waste PET is Turned into Useful PUR Polyols. *Mod. Plast.* 1985, 62, 100.

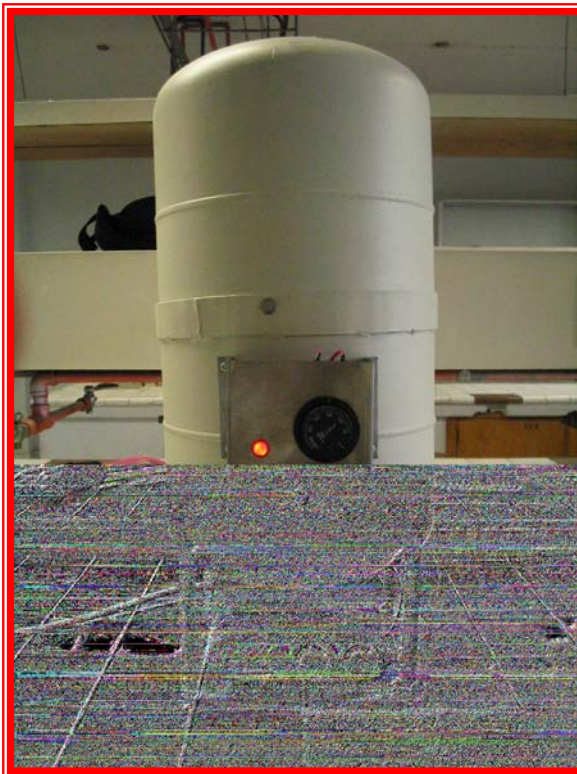
12. CHEN, J. Y.; Ou, Y.C.; Linc.C.C. depomerization of poly(ethylene terephthalate) Resin Under Pressure. *J. Appl. Polym. Sci.* 1991,42,1501.
13. CHEN, C. H.; Chen, C. Y.; Lo, Y. W., Mao, C. F.; Liao, W. T. Studies of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) from Postconsumer Soft-Drink Bottles. I. Influences of Glycolysis Conditions. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol 80. 2001, pp 943-948.
14. CHEN, C. H.; Chen, C. Y.; Lo, Y. W., Mao, C. F.; Liao, W. T., Studies of Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) from Postconsumer Soft-Drink Bottles. II. Factorial Experimental Design. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol 80, 2001, pp 956-962.
15. ESCET, Reciclado Químico de plásticos, Revista de plásticos modernos Vol. 82, No 542 , agosto 2001.
16. FRIED, J. Polymer science and technology, 1995.
17. GARCIA A. Polimerización, principios de química y diseño. UIS. 1987
18. GHAEMY, M.; Mossaddegh, K. Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Fibre Wastes Using Ethylene Glycol. *Polymer Degradation and Stability.* 2005, pp 1-7.
19. GÜÇLÜ G, Kasgöz, S. ÖZBUDAK, S. Ozgümüs, M. Orsay. Glycolysis of Poly(ethylene Terephthalate) Wastes in Xylene. *J. Appl Polym Sci.* 1998;69;2311-9.
20. GÜÇLÜ G, Kasgöz, S. Özbudak, S. Ozgümüs, M. Orsay Simultaneous glycolysis and hydrolysis of polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry. *Polymer*, 2003; 44, 7609-7616.
21. JADHAV. J.Y.; Cantor, S. W. Polyesters, Thermoplastic. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Wiley-Interscience: New York, 1986; Vol 12, pp 217-256.
22. JANAN, Beckerdite. The flexible polyurethane foam handbook. Dow Chemical. Ed. Urethanes unlimited. USA. 1994.
23. KAO, C, WOHN B. Kinetics of hydrolytic depolymerization of melt poly(ethylenterephthalate). *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37.
24. KIM, J. H.; Lee, D. S.; Park, T. S.; Kim, J.; Kim, K. U. Preparation and Viscosity of Unsaturated Polyester Resins Based on Recycled Poly(ethylene Terephthalate). *Pollimo* 1995, 19, 353.

25. LEE, S. C.; Sze , Y. W.; Linc, C. C. polyurethanes Synthesized from polyester Polyols derived from PET Waste. (I). Synthesis and reaction kinetics . *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 1995, 26,289.
26. MUHS, P.; Plage, A.; Schumann, H. D. Recycling PET Bottles by Depolymerization. *Kunststoffe.* 1992, 82, 289.
27. Macromolecules science. Physycal chemistry series one. Vol 8. 1976.
28. MORRISON Robert T and Boyd Robert N. Química Orgánica, 5 edición. Addison Wesley, 1998.
29. NEVREKAR, N. A.; Steth, N. S. Depolimerisation of poly(ethylene terephthalate) a study . *Man- Made Text. India* 1990, 33,7; *CA 114: 104132h.*
30. PETCORE, Crecimiento del PET, Revista plásticos modernos. Vol. 80 No 533, Nov. 2000.
31. QUÍMICA E INDUSTRIA. Vol. 46 No 4. Abril 1999.
32. PENCZEK, P.; Ostrysz, R. Chemical Recycling of PET Waste. Proceedings of the National Conference on Polymers\* Environment\* Recycling, Szczecin-Miedzyzdroje, 1995;pp278-284.
33. PEPPER, T. P. Styrene- Soluble Unsaturated Polyester Resin from Poly(ethylene Terephthalate) Incorporating Dicyclopentadiene for Gel Coats, Casting Marble, Bath Fixtures, Auto Parts, etc. U.S. Patent 5 380 793, 1995; CA 123 ; 34414m.
34. REICH. L. Elements of polymer degradation. Mc Graw Hill 1971, pag 71-78.
35. REBEIZ, K. S.; Time-Temperature properties of Polymer Concrete Using Recycled PET, *Cem. Concr. Compos.* 1995, 17,119.
36. REVISTA PLÁSTICOS MODERNOS. Vol. 73, 490, abril 1997.
37. RODRÍGUEZ, J. A. Confort y seguridad con la espuma de poliuretano. En: Revista de plásticos modernos. Vol. 79, No. 525, 2000. p. 297-302.
38. SAUNDERS, J. And FRISH, K. Polyurethanes. Chemistry and technology. Vol XVI Part I. United States: John Wiley and Sons. 1964.
39. SEYMOUR R., CARRAHER J. Introducción a la química de los polímeros. Ed. Reverte. 1980.

40. SKOOG DOUGLAS A. Principios de análisis instrumental, 5 edición. M<sup>c</sup> Graw Hill, 1992.
41. SULZBACH, Hans-Michael y WIRTH, Juergen. El proceso de la formación de espumas de poliuretanos celulares. En: Revista de plásticos modernos. Vol. 82, No. 545, 2001. p. 544-552.
42. STUART B. H. *Polymer Analysis* . John Wiley and Sons; 2002. p. 116-8.0
43. VAIDYA, U. R.; Nadkarni, V, M.; Unsaturated Polyester Resins and Polyurethane Elastomers and non-CFC Rigid Foams from Poly (ethylene Terephthalate) Waste. *Polym. Mater. Sci Eng.* 1990. 63. 1029.
44. VAIDYA, U. R.; Nadkarni, V, M.; Polyester Polyols for Polyurethanes fom PET Waste: Kinetics of Polycondensation. *J. Appl. Polym. Sci.* 1988,35,775.
45. VAIDYA, U. R.; Nadkarni, V, M.; *J Appl Polym Sci.* 1994;52;1353.

## Anexo A. Montaje sistema de reacción

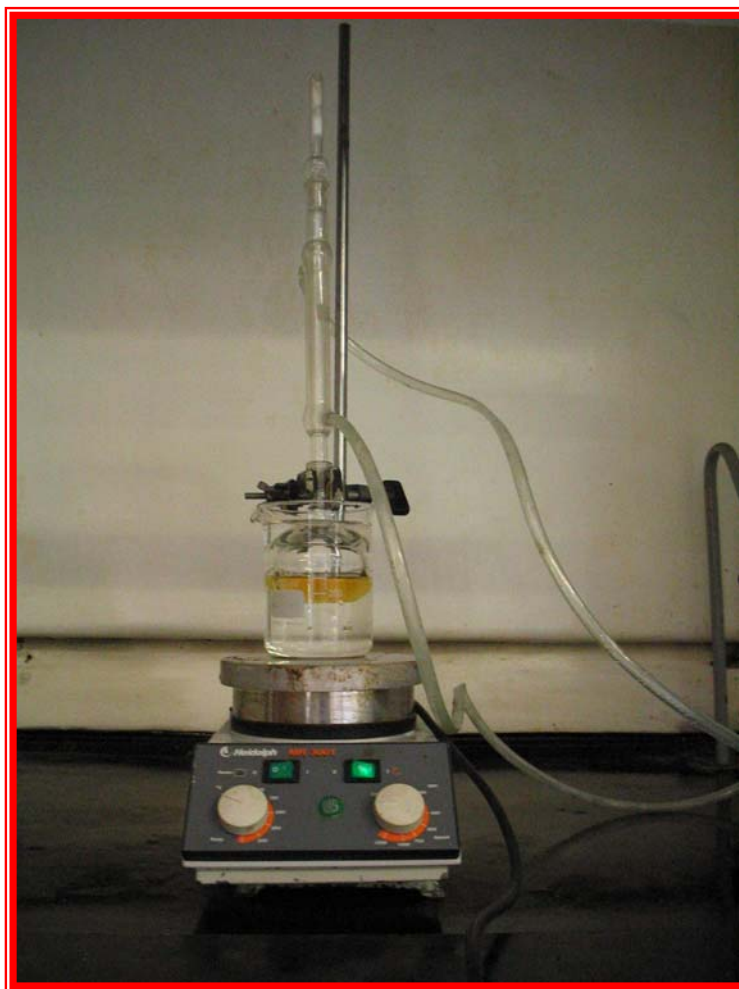
Fotografía 14. Montaje sistema de reacción



Fotografía 15. Fracción (A) BHET



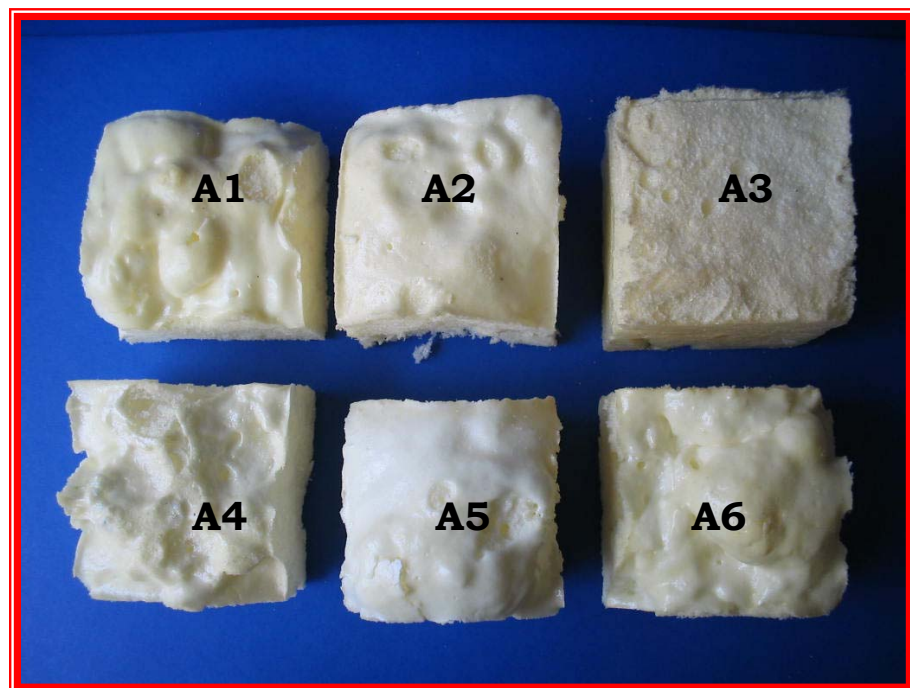
Fotografía 16. Montaje reacciones, determinación de grupos hidroxilos



Fotografía 17. Sistema de agitación mecánico



Fotografía 18. Espumas flexibles, serie (A)



Fotografía 18. Espumas flexibles serie (E)



## Anexo B. Formulación espumas flexibles de poliuretano

Las cantidades utilizadas de cada uno de los reactivos fueron calculadas con base en la formulación comercial para espumas de poliuretano.<sup>[22]</sup>

Tabla B1. Datos de la formulación comercial y la formulación utilizada experimentalmente en el laboratorio

Reactivo	Formulación comercial <sup>[11]</sup>	Formulación experimental
Poliol	100 g	10 g
Agente espumante (agua)	3,20 g	0,32 g
Surfactante de silicona	1,50 g	0,15 g
Catalizador de amina	0,28 g	0,028 g
Catalizador metálico	0,28 g	0,028 g
Isocianato	41,6 g	4,9 g

Tabla B2. Sustitución del poliol en la formulación por la fracción (A) de la glicólisis

No.	Fracción (A) [g]	Poliol [g]	TDI [g]	Estaño		Agua		Porcentaje de sustitución
				Amina [g]	[g]	Silicona [g]	[g]	
1	1	9	4,9	0,028	0,028	0,15	0,32	10%
2	2	8	4,9	0,028	0,028	0,15	0,32	20%
3	3	7	4,9	0,028	0,028	0,15	0,32	30%

### Anexo C. Formulación y observaciones de las espumas sintetizadas

Tabla C1. Efecto de la cantidad de TDI en la espuma con el 30% de la fracción (A) Serie A

No.	Fracción (A) [g]	Poliol [g]	TDI [g]	Amina [g]	Estaño [g]	Silicona [g]	Agua [g]	Observaciones
A1	3	7	4,6	0,028	0,028	0,15	0,32	Espuma muerta, baja consistencia, celda muy pequeña.
A2	3	7	4,9	0,028	0,028	0,15	0,32	Espuma muerta, baja consistencia, celda mediana.
A3	3	7	5,2	0,028	0,028	0,15	0,32	Espuma flexible, mejor consistencia, celda pequeña.
A4	3	7	5,4	0,028	0,028	0,15	0,32	Espuma flexible, buena resiliencia, celda uniforme.
A5	3	7	5,6	0,028	0,028	0,15	0,32	Espuma flexible, buena resiliencia, celda uniforme.

Tabla C2. Efecto de la cantidad de amina en la espuma con 30% de la fracción (A) (Serie B)

No.	Fracción (A) [g]	Poliol [g]	TDI [g]	Amina [g]	Estaño [g]	Silicona [g]	Agua [g]	Observaciones
B1	3	7	5,4	0	0,028	0,15	0,32	Espuma muerta, rígida, no crece.
B2	3	7	5,4	0,01	0,028	0,15	0,32	Celda pequeña, baja consistencia, presenta baja resiliencia.
B3	3	7	5,4	0,02	0,028	0,15	0,32	Celda homogénea, buena consistencia, resiliente.
B4	3	7	5,4	0,03	0,028	0,15	0,32	Celda homogénea, buena consistencia, resiliente.
B5	3	7	5,4	0,04	0,028	0,15	0,32	Celdas grandes consistente al tacto, resiliente.

Tabla C3. Efecto de la cantidad de estaño en la espuma con 30% de la fracción (A)

No.	Fracción (A) [g]	Poliol [g]	TDI [g]	Amina [g]	Estaño [g]	Silicona [g]	Agua [g]	Observaciones
C1	3	7	5,4	0,02	0	0,15	0,32	Espuma muerta, rígida, crece poco.
C2	3	7	5,4	0,02	0,01	0,15	0,32	Celda uniforme, buena consistencia, buena resiliencia.
C3	3	7	5,4	0,02	0,02	0,15	0,32	Celda grande, buena consistencia, resiliente.
C4	3	7	5,4	0,02	0,03	0,15	0,32	Espuma rígida, baja consistencia, celda cerrada.
C5	3	7	5,4	0,02	0,04	0,15	0,32	Espuma rígida, baja consistencia, celda cerrada.

Tabla C4- Efecto de la cantidad de silicona en la espuma con 30% de la fracción (A)

No.	Fracción (A) [g]	Poliol [g]	TDI [g]	Amina [g]	Estaño [g]	Silicona [g]	Agua [g]	Observaciones
D1	3	7	5,4	0,02	0,01	0	0,32	La espuma colapso, celdas grandes.
D2	3	7	5,4	0,02	0,01	0,05	0,32	Celda pequeña, baja consistencia, poco flexible.
D3	3	7	5,4	0,02	0,01	0,1	0,32	Celda uniforme, buena consistencia, baja resiliencia.
D4	3	7	5,4	0,02	0,01	0,15	0,32	Celda homogénea, buena consistencia, buena resiliencia.
D5	3	7	5,4	0,02	0,01	0,2	0,32	Celda pequeña, buena consistencia, baja resiliencia.

Tabla C5. Efecto de la cantidad de agua en la espuma con 30% de la fracción (A)

No.	Fracción (A) [g]	Poliol [g]	TDI [g]	Amina [g]	Estaño [g]	Silicona [g]	Agua [g]	Observaciones
E1	3	7	5,4	0,02	0,01	0,15	0	Espuma rígida y dura, poco crecimiento.
E2	3	7	5,4	0,02	0,01	0,15	0,1	Espuma flexible pero dura, celda cerrada.
E3	3	7	5,4	0,02	0,01	0,15	0,2	Espuma flexible, celda pequeña, resiliente.
E4	3	7	5,4	0,02	0,01	0,15	0,3	Espuma flexible, celda homogénea, buena resiliencia.
E5	3	7	5,4	0,02	0,01	0,15	0,5	Espuma rígida, baja consistencia.

Tabla C6. Formulaciones experimentales para las espumas rígidas

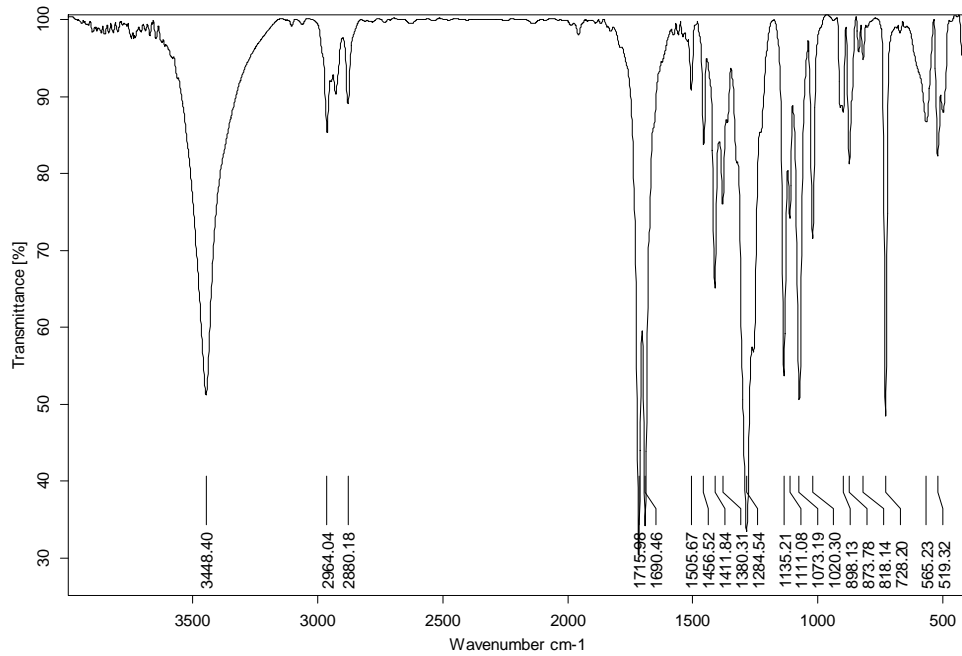
Experimento	Fracción (A) g	Componente (A) g	Componente (B) g	Porcentaje de sustitución
F1	0.5	4.5	5	10%
F2	1.0	4.0	5	20%
F3	1.5	3.5	5	30%
F4	2.0	3.0	5	40%
F5	2.5	2.5	5	50%
F6	3.0	2.0	5	60%
F7	3.5	1.5	5	70%

## Anexo D. Espectros IR

### D1. Espectro fracción (A), Experimento 1 (---) tabla 12

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
ESCUELA DE QUIMICA , LAB 325

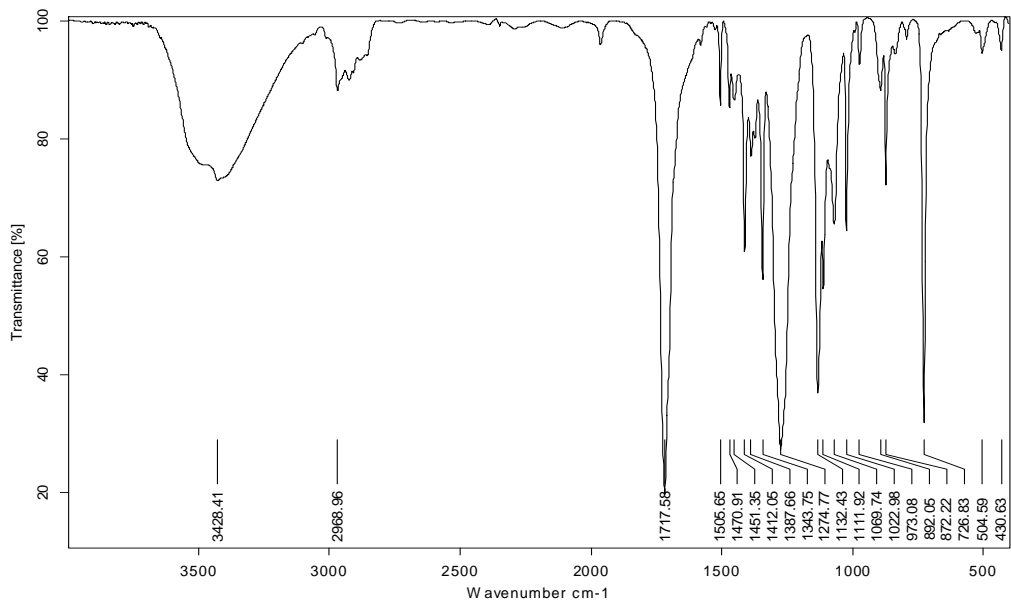
MUESTRA .....FRACCION A (---)



### Espectro fracción (A), experimento 6 (+-) tabla 12

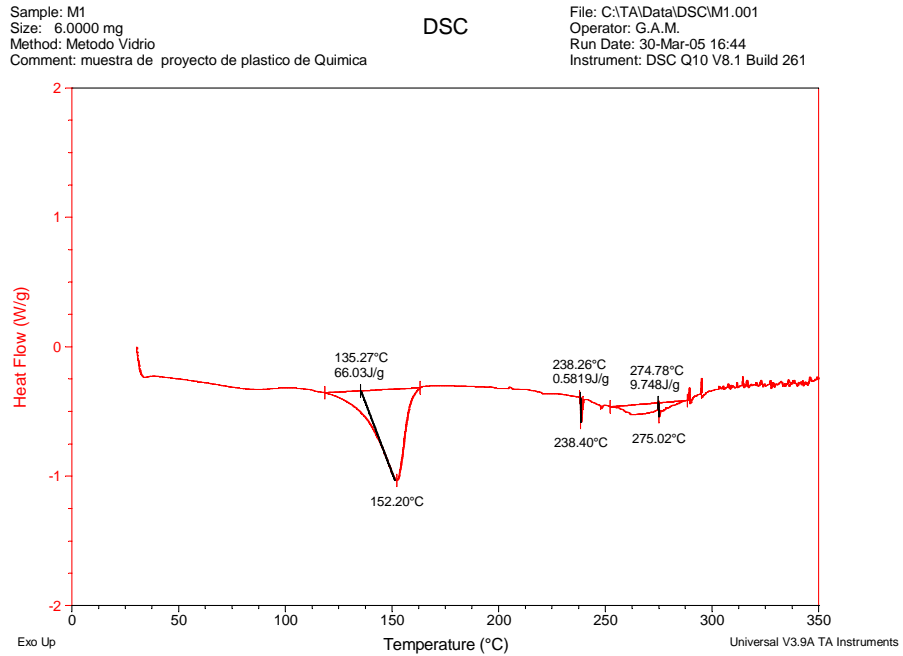
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
ESCUELA DE QUIMICA , LAB 325

MUESTRA .....FRACCION B (+-)

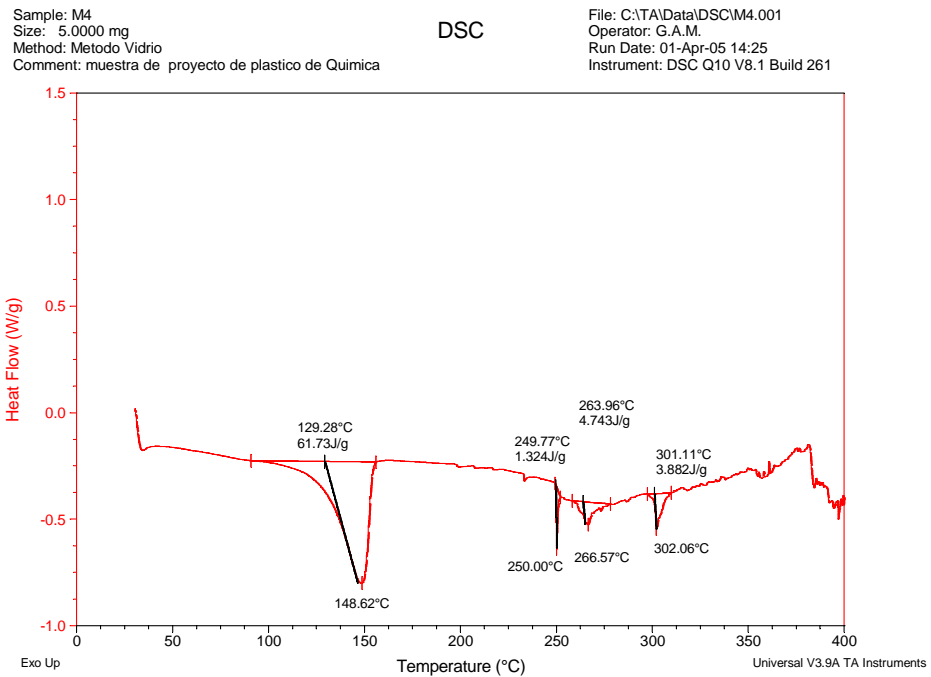


## Anexo E. Termogramas DSC

### Termograma, fracción (B), experimento 3 (-+-), tabla 16



### Termograma, fracción (B), experimento 8 (+++), tabla 16

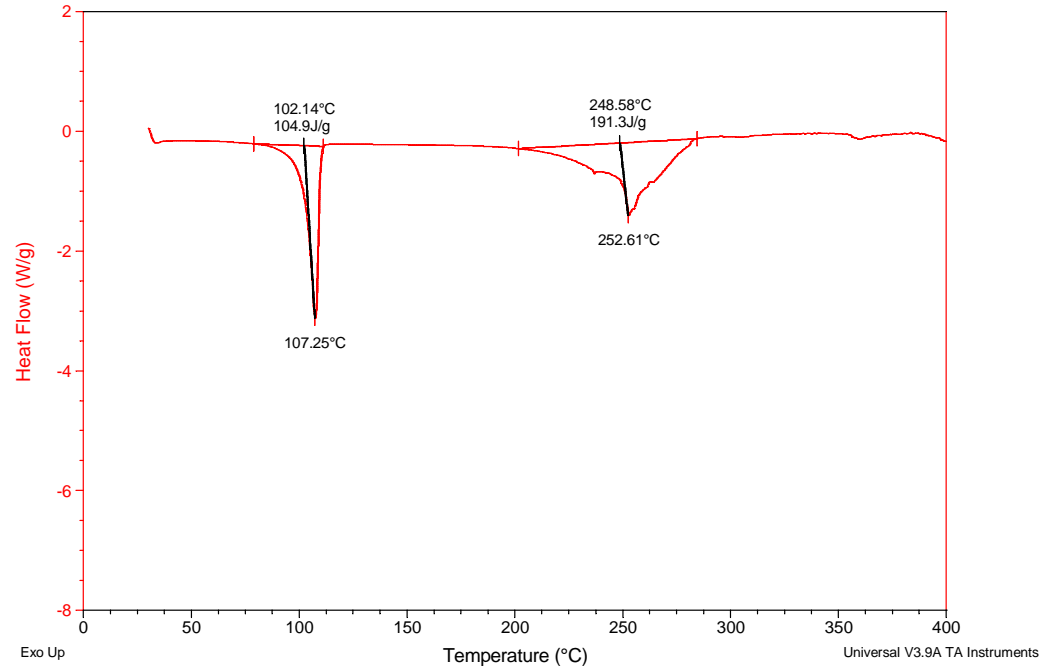


### Termograma, fracción (A), experimento 7 (-++), tabla 15

Sample: M6  
 Size: 3.0000 mg  
 Method: Metodo Vidrio  
 Comment: muestra de proyecto de plastico de Quimica

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\M6.001  
 Operator: G.A.M.  
 Run Date: 01-Apr-05 11:48  
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

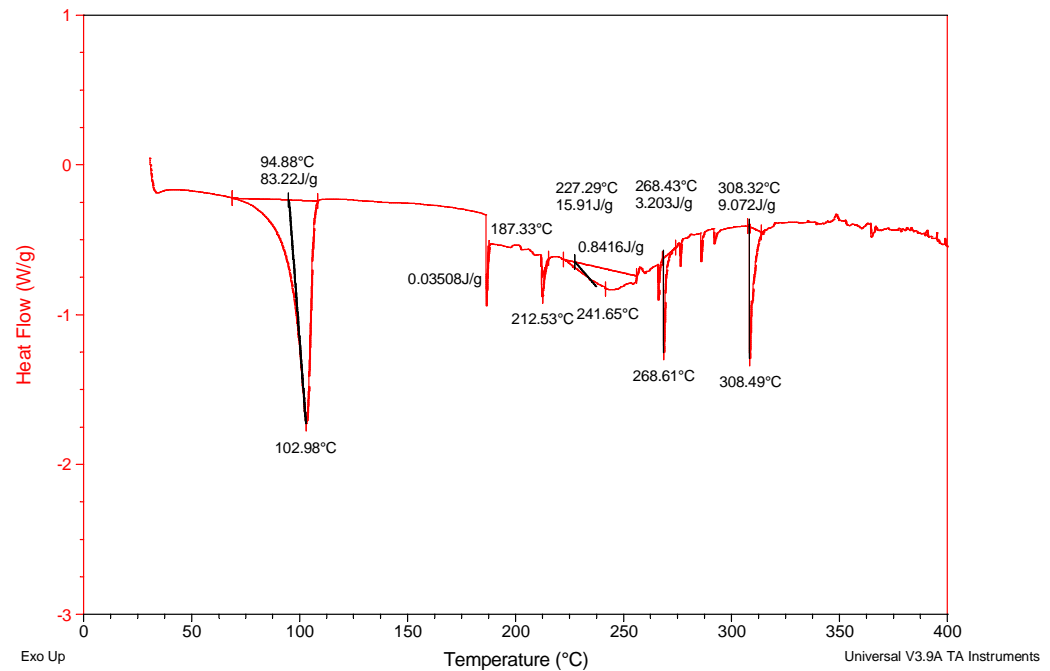


### Termograma, fracción (A), experimento 3 (-+-), tabla 15

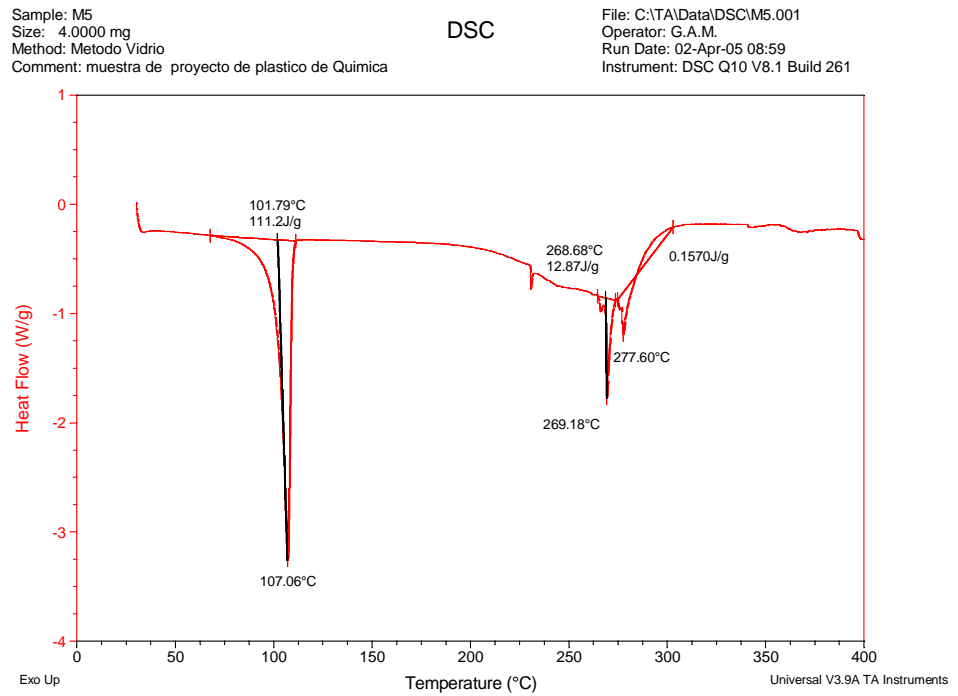
Sample: M2  
 Size: 3.0000 mg  
 Method: Metodo Vidrio  
 Comment: muestra de proyecto de plastico de Quimica

DSC

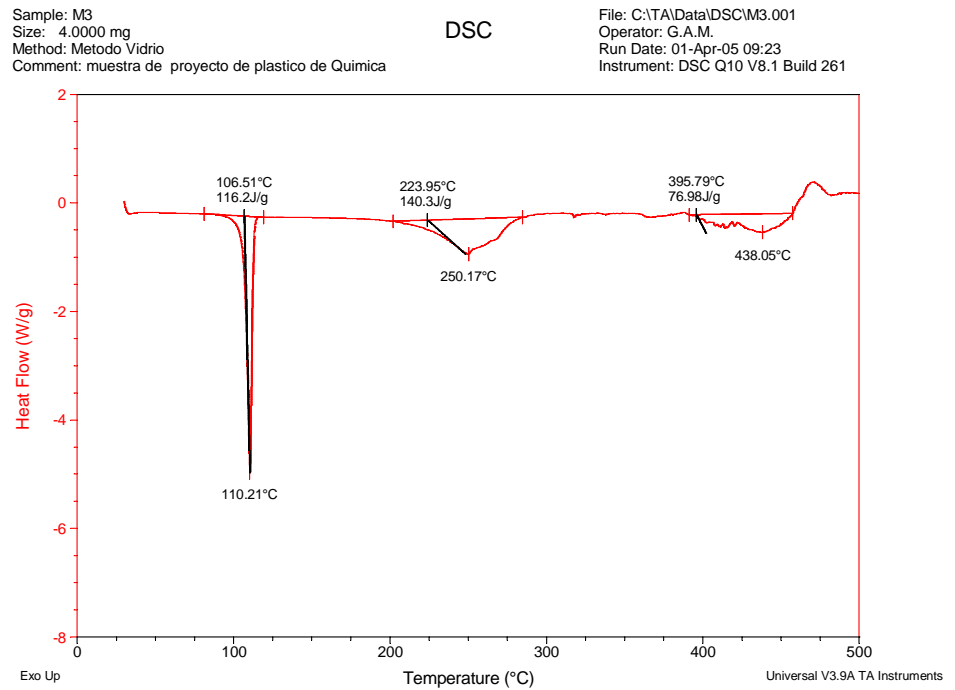
File: C:\TA\Data\DSC\M2.001  
 Operator: G.A.M.  
 Run Date: 31-Mar-05 11:01  
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



### Termograma, fracción (A), experimento 8 (+++), tabla 15



### Termograma, fracción (A), experimento 5 (-++), tabla 15

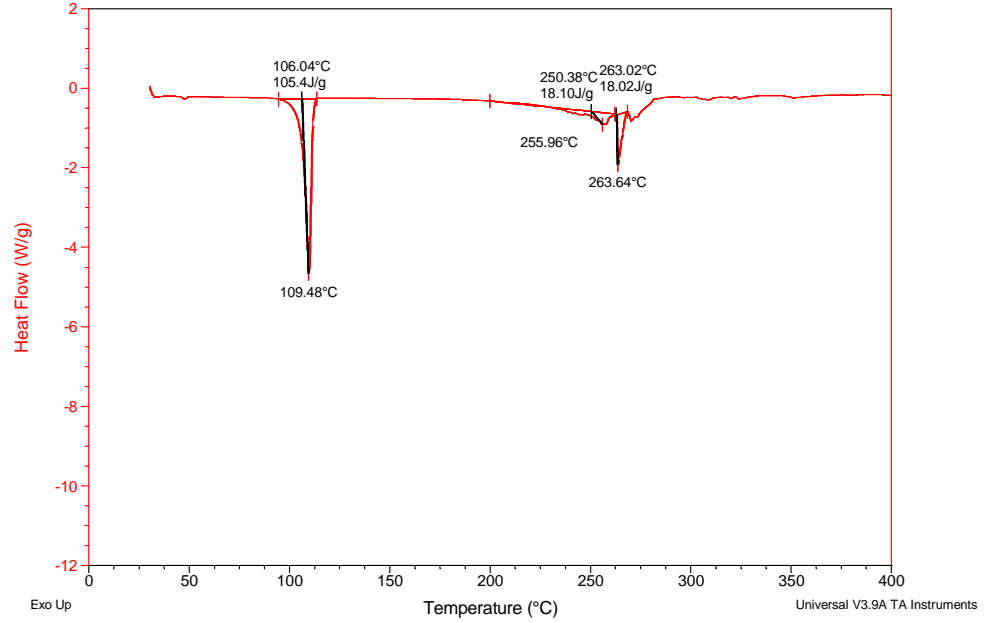


# Termograma, fracción (A), experimento 5, tabla 17

Sample: M7  
Size: 3.0000 mg  
Method: Metodo Vidrio  
Comment: muestra de proyecto de plastico de Quimica

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\M7.001  
Operator: G.A.M.  
Run Date: 31-Mar-05 14:35  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



## **Anexo F. Materiales y equipos**

Los reactivos utilizados en la reacción de glicólisis, la caracterización de los productos y la formulación y obtención de las espumas fueron los siguientes:

- Etilenglicol (grado comercial).
- Xileno (grado comercial).
- Acetato de Zinc.
- Piridina.
- Anhídrido Acético.
- Poliolioliéter (Voranol). Fabricado por Dow Chemical Cartagena.
- Toluendiisocianato (TDI). Fabricado por Dow Chemical Cartagena.
- Octoato de Estaño. Comercializado por Witco Bogotá.
- Amina DDE. Comercializada por Witco Bogotá.
- Silicona 8103. Comercializada por Witco Bogotá.

Los equipos utilizados pertenecen a la escuela de Química, al laboratorio de operaciones unitarias de Ingeniería Química, al CEIAM (Centro de Estudios e investigaciones ambientales):

- Reactor de acero inoxidable con control de temperatura.
- Plancha de agitación magnética marca Heidolph tipo MR 3001
- Espectrofotómetro de infrarrojo, Bruker optik GMBH modelo Tensor 27.
- Fusiómetro marca Fisher Scientific.
- Resiliómetro marca Shore, modelo SR-1 No. 107
- Durómetro Shore 40443-A
- Balanza digital marca Precisa CH-Dietikon, modelo XB620C, #50293 tip320-9407-003/n y balanza analítica marca Ainsworth, tipo24N serial 56870,

- Péndulo de impacto para la prueba de Izod.
- Microscopio marca Karl ZEISS, modelo Axiostar pluss.
- Estereoscopio ZEISS tipo Steermi 2000C
- Material de vidrio graduado, aforado y frascos.
- Cromatógrafo de gases, HP5972 Serie 2.
- Detector selectivo de masas HP5972 SERIS.
- Calorímetro Diferencial de Barrido, Diferencial Scanning Calorimeter DSC-1B.
- Molino de cuchillas, marca: ARTHUR H THOMAS CO.