

**“DEPOLIMERIZACIÓN DE RESIDUOS DE POLIMETILMETACRILATO (PMMA)
DE LA INDUSTRIA DENTAL”**

MANUEL FERNANDO ROA ARDILA CODIGO 2030292

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2008

**“DEPOLIMERIZACIÓN DE RESIDUOS DE POLIMETILMETACRILATO (PMMA)
DE LA INDUSTRIA DENTAL”**

MANUEL FERNANDO ROA ARDILA CODIGO 2030292

DIRECTOR DEL PROYECTO

M.Sc JOSE CARLOS GUTIERREZ

CODIRECTOR

Ph.D. CESAR AUGUSTO SIERRA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2008

AGRADECIMIENTOS

A los profesores JOSE CARLOS GUTIERREZ y CESAR AUGUSTO SIERRA por sus acertados consejos, paciencia y la dirección de la investigación.

A los profesores MARIANNY YAJAIRA COMBORIZA y JORGE ENRIQUE AVILA por sus recomendaciones y calificación de la investigación.

Al profesor JUAN MANUEL URBINA por su incondicional apoyo y colaboración.

A la escuela de química por permitir el desarrollo de la investigación en sus instalaciones.

A la escuela de ingeniería química e ingeniería civil por permitir el uso de sus equipos en el desarrollo de la investigación.

A los compañeros de laboratorio de química industrial YULIE, JOHANSSON, MONICA, ELIANA, ZAIDA y YULANI.

A los compañeros del grupo de macromoléculas SUGEY y BRILLYT.

A mis amigos CARLOS, KAREN, NATHALY, NATALIA, TATIANA y YENNY.

Y a todos aquellos que contribuyeron de uno u otra manera en el desarrollo de la investigación.

DEDICATORIA

A todas aquellas personas que desde el inicio de mi carrera están a mi lado

Y a aquellas que con el tiempo me acompañaron y siguen hasta hoy

A mis padres Transito y Edgar por su paciencia y apoyo en todo momento

A mis hermanos Diego Andrés y Edgar Adolfo por sus acertados consejos

A mis abuelos Julián y Luis por sus enseñanzas

A mi tía Ninfa por nunca desampararme

*A mis amigos Carlos, Karen, Nathaly, Natalia y Yenny por su valiosa compañía
en cualquier circunstancia*

Esto no hubiera sido posible sin ustedes

Gracias.

MANUEL FERNANDO ROA ARDILA

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
2. MARCO TEORICO	2
2.1 MATERIALES POLIMERICOS	2
2.1.1 Historia de los materiales poliméricos	2
2.1.2 Que son los polímeros	3
2.1.3 Clasificación de los polímeros	4
2.1.3.1 Clasificación de los polímeros por el tipo de reacción de polimerización	4
2.1.3.1.1 Polímeros de adición	4
2.1.3.1.2 Polímeros de condensación	5
2.1.3.2 Clasificación de polímeros por comportamiento térmico	6
2.1.3.2.1 Polímeros termoplásticos	6
2.1.3.2.2 Polímeros termoestables	6
2.2 EL POLIMETILMETACRILATO (PMMA) Y LA INDUSTRIA DENTAL	7
2.3 CONTAMINACIÓN POR POLÍMEROS EN COLOMBIA Y EN EL MUNDO	10
2.4 RECICLAJE DE POLÍMEROS	12
2.4.1 Métodos de reciclaje de plásticos	12
2.4.1.1 Reciclado mecánico	14
2.4.1.2 Recuperación energética	16
2.4.1.3 Reciclado químico	17
2.4.1.4 Procesos térmicos	18
2.4.1.5 Gasificación	19
2.4.1.6 Hidrogenación	19

2.4.1.7 Craqueo catalítico	19
2.4.1.8 Depolimerización	20
2.5 CARACTERIZACION DE MATERIALES POLIMERICOS	21
2.5.1 Test preliminares	22
2.5.1.1 Solubilidad	22
2.5.1.2 Densidad	22
2.5.1.3 Test de la llama	23
2.5.1.4 Test de pirolisis	23
2.5.2 Técnicas instrumentales	24
2.5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo	24
2.5.3 Propiedades mecánicas	25
2.5.3.1 Resistencia a la compresión	25
2.6 EI METACRILATO DE METILO (MMA)	27
3. DISEÑO EXPERIMENTAL	29
3.1 CARACTERIZACION DE RESIDUOS DE PMMA	30
3.1.1 Pruebas de solubilidad	30
3.1.2 Determinación de la densidad	30
3.1.3 Test de pirolisis	31
3.1.4 Test de la llama	32
3.1.5 Espectro de infrarrojo	32
3.1.6 Comportamiento térmico	32
3.1.7 Propiedades mecánicas	33
3.2 RECICLAJE	34
3.2.1 diseño experimental e instrumental del proceso de reciclaje	34

3.2.2 Procedimiento para la depolimerización térmica de PMMA	43
3.3 CARACTERIZACIÓN DE MONOMERO OBTENIDO POR DEPOLIMERIZACIÓN	44
3.3.1 Pruebas mecánicas	44
3.3.2 Comportamiento térmico	45
4. ANALISIS DE RESULTADOS	46
4.1.1 Pruebas de solubilidad	46
4.1.2 Determinación de la densidad	48
4.1.3 Test de pirolisis	49
4.1.4 Test de la llama	49
4.1.5 Comportamiento térmico	49
4.1.6 Propiedades mecánicas	50
4.1.7 Espectro de infrarrojo	54
4.2 RECICLAJE	54
4.2.1 Depolimerización térmica e implementación de compuestos inorgánicos	55
4.3 CARACTERIZACION Y DETERMINACION DE PUREZA DEL MONOMERO	56
4.3.1 Punto de ebullición	57
4.3.2 Espectro de infrarrojo	57
4.3.3 Espectrometría de masas	58
4.3.4 Propiedades mecánicas	62
4.3.5 Comportamiento Térmico	64
5 CONCLUSIONES	66

6 RECOMENDACIONES	68
BIBLIOGRAFIA	69
ANEXOS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la formación de un polímero (polimerización)	3
Figura 2. Esquemas de las diferentes formas de polimerización por cadena: Por radicales libres cationica y aniónica	5
Figura 3. Esquema muestra la polimerización por condensación del nylon 66	6
Figura 4. Estructura del PMMA	7
Figura 5. Múltiples aplicaciones del PMMA en la industria dental	9
Figura 6. Residuos de PMMA producidos en la industria dental	9
Figura 7. Distribución De Residuos Urbanos a nivel mundial	11
Figura 8. Distribución De Residuos Sólidos Urbanos En Colombia según Ministerio de ambiente vivienda y desarrollo territorial- Colombia (2005)	11
Figura 9. Destino De Los Residuos Plásticos	14
Figura 10. Estacones de finca producidos a partir de PP y PE	16
Figura 11. Medición de la densidad de un polímero utilizando principio de Arquímedes	22
Figura 12. Test de llama	23
Figura 13. Test de de pirolisis	24
Figura. 14 Resistencia a la compresión	25
Figura 15. Estructura y propiedades del metacrilato de metilo	27
Figura 16. Proceso de obtención de metacrilato de metilo	27
Figura 17. Diagrama del diseño experimental	29
Figura 18. Test de pirolisis	31
Figura 19. Test de la llama	32

Figura 20. Equipo universal de ensayos TREBEL	33
Figura 21. Esquema del proceso de reciclaje	44
Figura 22. Probetas para prueba mecánica de compresión de polímero con Monómero comercial (C) y con monómero recuperado (M)	45
Figura 23. Termograma DSC y TGA del residuo de PMMA	50
Figura 24. Probeta de polímero ensayada en el equipo universal TREBEL	51
Figura 25. Grafica de Deformación unitaria Vs Esfuerzo Para el Polímero residual	
Figura 26. Estado final de la probeta de polímero residual después de la Prueba de compresión	53
Figura 27: Espectro IR del residuo de PMMA	54
Figura 28. Reacción de depolimerización de PMMA	56
Figura 29. Reacción de depolimerización de PMMA Utilizando agentes inorgánicos	56
Figura 30. Espectro IR del monómero (MMA)	58
Figura 31. Espectro de masas de MMA	59
Figura 32. Ruta de fragmentación de la señal de relación $m/z = 99$	59
Figura 33. Ruta de fragmentación de la señal de relación $m/z = 85$	59
Figura 34. Ruta de fragmentación de la señal de relación $m/z = 69$	60
Figura 35. Ruta de fragmentación de la señal de relación $m/z = 59$	60
Figura 36. Ruta de fragmentación de la señal de relación $m/z = 41$	60
Figura 37. Ruta de fragmentación de la señal de relación $m/z = 39$	60
Figura 38. Grafica de Deformación unitaria Vs Esfuerzo para el polímero Obtenido Con monómero recuperado	63

Figura 39. Estado de la probeta sintetizada con el monómero recuperado Al final de La prueba de compresión	64
Figura 40. Termograma DSC y TGA del polímero obtenido Con monómero recuperado	64

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Sistema establecido para la fácil clasificaron De los residuos plásticos	13
Tabla 2. Determinación del rango de temperatura Óptima (T)	35
Tabla 3. Determinación de temperatura Óptima (T)	35
Tabla 4. Determinación del rango de temperatura de condensación (TC) Y flujo de CO ₂	36
Tabla 5. Determinación de temperatura de condensación (TC) Y flujo de CO ₂	37
Tabla 6. Determinación de rango de temperatura Óptima (T) CaSO ₄	38
Tabla 7. Determinación de temperatura Óptima (T) CaSO ₄	39
Tabla 8. Determinación de rango de temperatura Óptima (T) Al ₂ (SO ₄) ₃	39
Tabla 9. Determinación de temperatura Óptima (T) Al ₂ (SO ₄) ₃	40
Tabla 10. Determinación de rango de temperatura Óptima (T) CuSO ₄	41
Tabla 11. Determinación de temperatura Óptima (T) CuSO ₄	41
Tabla 12. Determinación de rango de temperatura Óptima (T) TiO ₂	42
Tabla 13. Determinación de temperatura Óptima (T) TiO ₂	43
Tabla 14. Resultados de los ensayos de solubilidad de los residuos de PMMA	46
Tabla 15. Parámetros de solubilidad de algunos solventes Comparados con el del PMMA	48
Tabla 16. Resultados obtenidos en la determinación De la densidad del residuo de PMMA	48

Tabla 17. Datos de deformación unitaria Vs Esfuerzo aplicado Sobre el polímero residual	53
Tabla 18. Temperaturas en procesos de depolimerización	55
Tabla 19. Datos de deformación unitaria Vs Esfuerzo aplicado Sobre el polímero Obtenido con monómero recuperado	62

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A PROPIEDADES Y FICHA DE SEGURIDAD DEL PMMA	74
ANEXO B PROPIEDAES Y FICHA DE SEGURIDAD DEL MMA	79
ANEXO C CROMATOGRAMA DE MMA	82

ABREVIATURAS

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

GC-MS: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

IR: Infrarrojo

MMA: Metil metacrilato

PE: Polietileno

PMMA: Polimetilmetacrilato

POL/MOL: polímero –monómero, método de síntesis en el cual se tiene una fracción de polímero el cual se mezcla en la matriz de síntesis con una cantidad de monómero para obtener un mayor cantidad de polímero.

PS: Poliestireno

PTFE: Politetrafluoroetileno

PU: Poliuretano

PVA: Polivinilacetato

Tg: Temperatura de transición vítrea

RESUMEN

TITULO: DEPOLIMERIZACION DE RESIDUOS DE POLIMETILMETACRILATO DE LA INDUSTRIA DENTAL*

AUTOR: MANUEL FERNANDO ROA ARDILA**

Palabras Claves: reciclaje, polímeros, polimetilmetacrilato, metacrilato de metilo, depolimerización

El polimetilmetacrilato (PMMA) es el polímero más utilizado en la industria dental ya sea en la fabricación de prótesis y retenedores o como materia prima de artículos usados en la enseñanza de las áreas relacionadas con la salud oral, su desventaja como la de muchos otros polímeros, es que no es biodegradable. Un laboratorio dental en una semana contribuye con aproximadamente 4 Kg de residuos de polímero a los botaderos municipales, y en ocasiones esta cantidad puede aumentar notablemente. En busca de soluciones a esta problemática ambiental se realizó una degradación térmica asistida por arrastre de CO_2 de los residuos, con el objetivo de obtener el monómero con el mayor grado de pureza posible. El proceso de degradación térmica tiene un rendimiento de 84% en peso respecto a la cantidad inicial de polímero introducido en el reactor, a una temperatura de 170°C . Pero con el uso de sustancias inorgánicas como: TiO_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 y Ca SO_4 (este último también residuo de la industria dental en el yeso de moldeo e impresiones) se puede realizar la depolimerización a condiciones menos drásticas con temperaturas entre 80-115 sin detrimento del rendimiento antes mencionado. Comparando la actividad depolimerizante de los compuestos inorgánicos con la temperatura de trabajo tenemos: $\text{PMMA} + \text{TiO}_2 > \text{PMMA} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{PMMA} + \text{CuSO}_4 > \text{PMMA} + \text{Ca SO}_4 > \text{PMMA}$.

*Trabajo de Grado**Facultad de Ciencias, Escuela de Química, GUTIERREZ José Carlos, SIERRA Cesar Augusto

ABSTRAC

TITLE: DEPOLIMERITATION OF RESIDUES OF POLYMETHYLMETACRILATE OF DENTAL INDUSTRY*

AUTHOR: MANUEL FERNANDO ROA ARDILA**

Keywords: recycle, polymers, polymethylmetacrilate, metacrylate of methyl, depolimeritation

The polymethylmetacrilate (PMMA) is the most used in the dental industry in the manufacturing of prosthesis and orthodontic retainers or like feedstock articles used in teaching in areas related to oral health, their disadvantage as many other polymers, that is not biodegradable. A dental laboratory in a week contributes about 4 Kg of waste polymer to municipal dumps and at times this amount may increase substantially. In search of solutions to this environmental problem we made a thermal degradation assisted by CO_2 of the waste, with the objective to obtaining the monomer with the best purity degree possible. The process of thermal degradation has a yield of 84% in weight with respect to the initial amount of polymer introduced into reactor at a temperature of 170°C . But with the use of inorganic substances such as: TiO_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 and Ca SO_4 (the latter also residue from the dental industry in the plaster molding and impressions) can be done to the depolimeritation less drastic conditions with temperatures between 80-115 without detriment to the aforementioned performance. Comparing the depolimeritation activity of inorganic compounds with the temperature of work we have: $\text{PMMA} + \text{TiO}_2 > \text{PMMA} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{PMMA} + \text{CuSO}_4 > \text{PMMA} + \text{Ca SO}_4 > \text{PMMA}$

*Trabajo de Grado**Facultad de Ciencias, Escuela de Química, GUTIERREZ José Carlos, SIERRA Cesar Augusto

1. INTRODUCCION

El PMMA es un polímero formado mediante polimerización vinílica por radicales libres del monómero metil metacrilato, este polímero tiene múltiples aplicaciones en la industria y medicina, debido principalmente a su alta resistencia y su transparencia, lo cual hace que sin importar el grosor de lámina sea un excelente sustituto del vidrio, con el PMMA acompañado del PVA se fabrican recubrimientos conocidos como pinturas acrílicas, también es mezclado con lubricantes o combustibles para evitar su excesiva viscosidad a bajas temperaturas, y en la medicina es el polímero por excelencia para la fabricación de biomateriales como las prótesis elaboradas con cementos óseos acrílicos, lo cual que ha permitido el reemplazo de algunas piezas óseas en mal estado por un sustituto resistente y que adicionalmente presenta una buena compatibilidad con los otros tejidos del cuerpo humano.

Otra de las aplicaciones como biomaterial del PMMA está en la odontología; en la actualidad la industria dental utiliza PMMA para la mayoría de sus procesos, ya sea en el reemplazo de una pieza dental, en la fabricación de una prótesis total o en las diversas aplicaciones de la ortopedia maxilar como en el caso de los retenedores; todo el polímero utilizado en los anteriores casos es obtenido por una síntesis POL/MON (mezclando un monómero líquido con un polímero en polvo) produciendo una masilla de PMMA con la cual se construye la prótesis; durante esta síntesis y la utilización del PMMA en el laboratorio dental se producen unas virutas de polímero las cuales se convierten en un residuo inútil, llegando a generar hasta 2Kg de residuo por semana y en semanas de "temporada" esa cantidad se puede duplicar o triplicar y desafortunadamente el único tratamiento que se le está dando a este residuo es el arrojarlo al vertedero.

2. MARCO TEORICO

2.1 MATERIALES POLIMERICOS

2.1.1 *Historia de los materiales poliméricos*

La dependencia del hombre hacia los materiales viene desde el comienzo de los tiempos, para cubrir todas sus necesidades ya sea el refugio y la alimentación así como su vestuario y otros requerimientos; con este fin se usaron durante muchos años resinas naturales y gomas, tal es el ejemplo de los griegos con el ámbar y el de los indígenas americanos que usaban el caucho natural extraído de los árboles. Las primeras investigaciones acerca del caucho se llevaron a cabo en 1761, y la estructura molecular de los polímeros solo se logró entender hasta el siglo XX. En 1830 Goodyear desarrolla después de un descubrimiento serendípico el proceso de vulcanización del caucho; dicho descubrimiento mejoró las propiedades del caucho y vio su mayor aplicación en la fabricación de llantas. Otro gran paso fue el desarrollo del celluloid, por Wesley Hyatt quien buscaba un material para reemplazar el marfil de las bolas de billar; este producto es considerado el primer polímero termoplástico. Solo hasta comienzos del siglo XX Baekeland logra desarrollar el primer polímero totalmente sintético, la bakelita, un importante material aislante eléctrico considerado el primer polímero termoestable.¹

En 1920 Hermann Staudinger se opuso a las apreciaciones de los investigadores de la época y propuso que el comportamiento viscoso particular de las soluciones poliméricas no se debía a la formación de micelas sino a la longitud de las moléculas que constituían la solución. Postuló así, por primera vez, la existencia de las macromoléculas. En 1927 se desarrollaron el acetato de celulosa y el cloruro de vinilo, lo que permitió producir el PVC (Cloruro de polivinilo), uno de los materiales actualmente más utilizados actualmente. A partir del año 1930 se inventaron la gran mayoría de los polímeros de mayor aplicación como: Nylon (Poliamidas), PVA, polímeros acrílicos, PS y PU. A partir de la II Guerra Mundial se desarrollaron también otros de gran importancia como PE y PTFE.²

2.1.2 Qué Son Los Polímeros

Etimológicamente la palabra polímero viene del griego “poly” que significa muchos y de la palabra “mero” que significa segmento. Esta palabra es genérica y se aplica a todos los materiales naturales o sintéticos que están formados por moléculas gigantes; estas moléculas se forman a partir de la unión de monómeros los cuales son los eslabones de una gran cadena que se enlazan de forma covalente. Este proceso de enlace de monómeros se conoce como polimerización. Según el número de monómeros diferentes que contiene la molécula puede ser un homopolímero si tiene 1, copolímero si tiene 2.¹

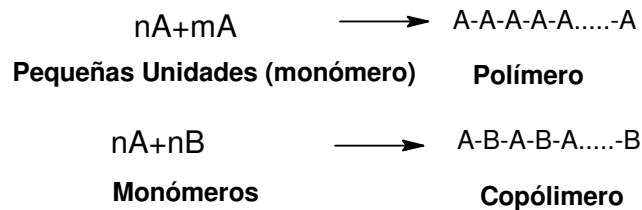


Figura 1. Esquema de la formación de un polímero (polimerización)¹

No obstante, la mayor parte de los materiales que usamos en la vida cotidiana son materiales sintéticos y lo que los hace más útiles que sus análogos naturales son sus propiedades mecánicas que consisten básicamente en la respuesta del material ante algún tipo de esfuerzo. De manera general podemos decir que los materiales poliméricos poseen una matriz principal o resina base (polímero) y un gran número de constituyentes minoritarios que mejoran o aportan otras propiedades (Plastificantes, antiestáticos, estabilizantes y bactericidas entre otros).

2.1.3 Clasificación de los polímeros

Los polímeros pueden clasificarse de diferentes formas según el criterio tomado: tipo de reacción de polimerización, comportamiento térmico, características del monómero, forma de la cadena, estructura molecular etc. Aquí solo hablaremos de las 2 primeras ya que son las más utilizadas.^{1,3}

2.1.3.1 Clasificación de polímeros por el tipo de reacción de polimerización

Como primer criterio de clasificación, los polímeros se pueden dividir según el mecanismo de reacción utilizado en su producción. La formación de macromoléculas a partir de los monómeros se da si los átomos de carbono se encuentran insaturados (si presentan dobles enlaces), o si los monómeros presentan grupos terminales reactivos. Los mecanismos son: polimerización por adición y polimerización por condensación.

2.1.3.1.1 Polímeros de adición

Son producidos por la polimerización de un solo monómero que contiene un doble enlace carbono-carbono, en la cual se añade un iniciador y forma un intermediario reactivo; este intermediario reacciona con una segunda molécula de monómero y da otro intermediario el cual reacciona con una tercera, etc.

El iniciador puede ser un radical libre, como en la polimerización del PMMA⁴ un ácido como en la polimerización del isobutileno, o un anión; la polimerización por radicales es la más común y se puede dar con casi cualquier monómero vinílico.⁵

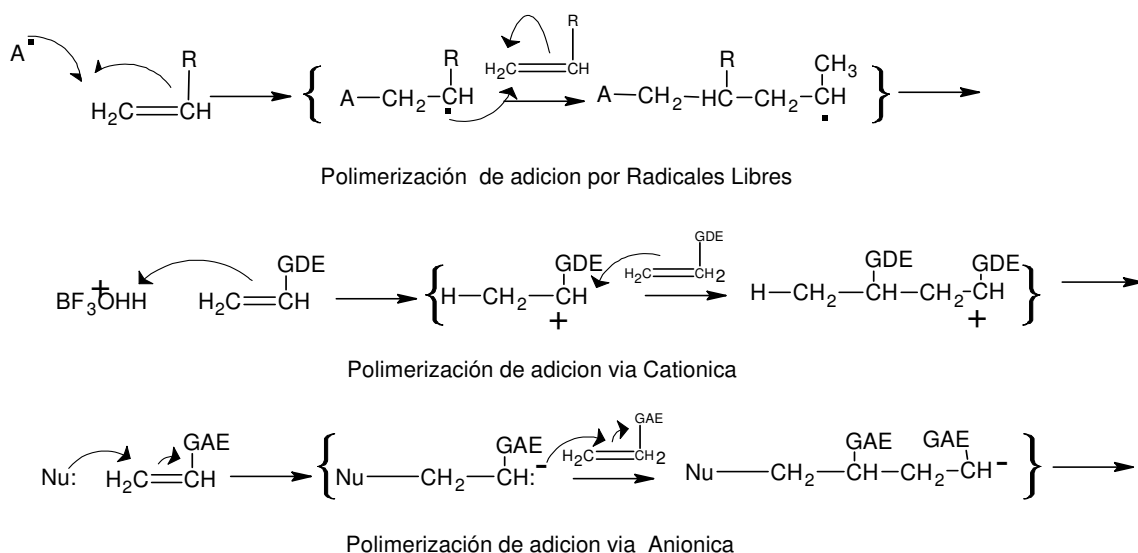


Figura 2. Esquemas de las diferentes formas de polimerización de adición: por radicales libres, cationica y aniónica³

2.1.3.1.2 *Polímeros de condensación*

Estos polímeros se producen por medio de reacciones, comunes como la esterificación etc. En la cual cada enlace formado en la etapa de crecimiento de la cadena polimérica se forma de manera independiente. La mayor parte de los polímeros por condensación que crecen en etapas se producen mediante la reacción entre dos reactivos bifuncionales, como es el caso del nylon 66, el cual se fabrica haciendo reaccionar el ácido adípico de seis carbonos; igualmente los poliuretanos se producen partiendo de moléculas con grupos NR_2 y OR , los

policarbonatos, con moléculas con grupos OH y éster, entre otras series de polímeros.

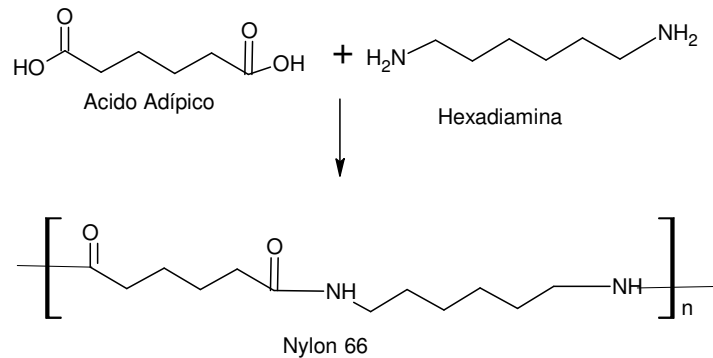


Figura 3. Esquema muestra la polimerización por condensación del nylon 66.³

2.1.3.2 Clasificación de polímeros por comportamiento térmico

En la industria plástica un factor importante en la aplicación y condiciones del producto terminado, es la estabilidad y el comportamiento del material a altas temperaturas. Para este efecto se pueden clasificar los polímeros en termoplásticos y termoestables.¹

2.1.3.2.1 Polímeros Termoplásticos

Un termoplástico es un polímero que requiere calor para moldearlo, y después de enfriado se puede volver a calentar para remoldarlo; esto ocurre por el rompimiento de las fuerzas de atracción entre las cadenas que al enfriarse se restablecen, y por lo tanto el polímero se vuelve a endurecer. El calor para dicho proceso puede ser suministrado por radiación, conducción o trabajo de cizalla, lo

importante es que el calentamiento sea uniforme en toda la masa del polímero. Entre este tipo de polímeros encontramos el policarbonato, el PMMA, el polietileno, el polipropileno, etc.²

2.1.3.1.2 *Polímeros Termoestables*

Estos polímeros al suministrarles calor sufre una alteración tanto química como estructural irreversible, sus enlaces nunca se recuperarán. Así, al ser recalentados no se pueden volver a moldear, obteniendo una pérdida de propiedades mecánicas y una imposibilidad en su uso

2.2EI POLIMETILMETACRILATO (PMMA) Y LA INDUSTRIA DENTAL

El PMMA es un polímero vinílico, formado por polimerización vinílica de radicales libres a partir del monómero metil metacrilato, es un homopolímero, termoplástico.⁶

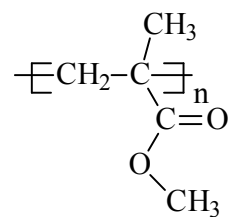


Figura 4. Estructura del PMMA¹

El PMMA es muy usado como material irrompible en reemplazo del cristal, como en el caso de las barreras de las pistas de hielo. Es muy conocido como plexiglás

o lucite debido a los nombres dados por las compañías químicas Rohm & Hass e Imperial Chemical Industries respectivamente. Con él se fabrican ventanas, superficies de bañeras, piletas de cocina, tinas de baño, etc. Una de las ventajas que proporciona el PMMA como reemplazo del vidrio y con respecto al mismo es su transparencia ya que pueden hacerse láminas tan gruesas como de 33 cm que conservan su transparencia intacta esto lo hace ideal para fabricar inmensos acuarios. La ventana panorámica del acuario de la bahía de Monterrey en California está hecha de una sola pieza gigante de PMMA de 16,6 m de largo, 5,5 m de alto y 33 centímetros de espesor. El PMMA se usa para fabricar pinturas y recubrimientos conocidos como pinturas acrílicas, también se mezcla con aceite y fluidos hidráulicos para que estos conserven su consistencia y viscosidad a bajas temperaturas llegando casi hasta los $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$.⁷⁻⁹

En el campo de la salud es usado como biomaterial, tanto en la medicina como la odontología en la cual se utilizan desde 1937, en la fabricación de prótesis óseas. En este campo se sintetiza el PMMA mediante un sistema POL/MOL (el porcentaje de los componentes de la mezcla depende de las propiedades deseadas) entre un componente líquido (97 % MMA + 3% aditivos) y un componente sólido (90% PMMA y 10% activadores y colorantes); al mezclar los dos componentes obtenemos una masilla, la cual se trabaja y al poco tiempo endurece, obteniendo una pieza dental o prótesis ósea.^{5, 10-12}



Figura 5. Múltiples aplicaciones del PMMA en la industria dental

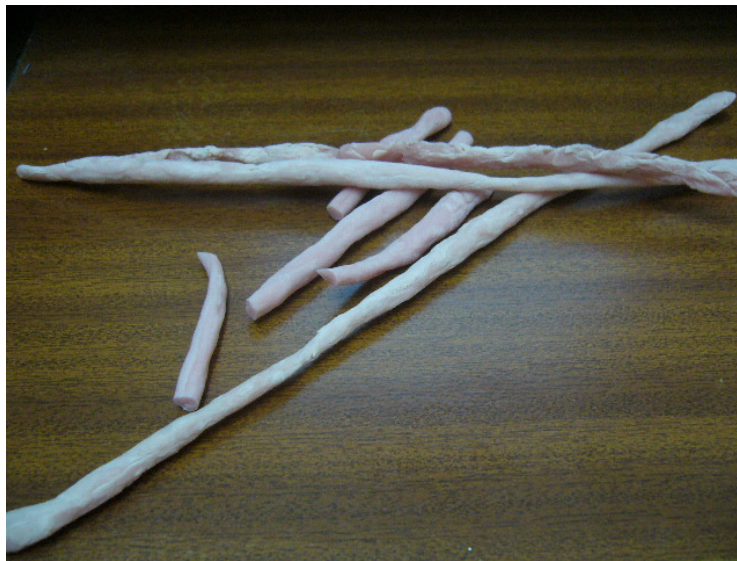


Figura 6. Residuos de PMMA producidos en la industria dental

2.3 CONTAMINACIÓN POR POLÍMEROS EN COLOMBIA Y EN EL MUNDO

El espectacular aumento en el consumo de los plásticos en la sociedad moderna, que se estima crece un 4% anualmente, se ha producido paralelo al desarrollo tecnológico de estos materiales, cuyo uso se ha extendido además en el campo ya convencional de los envases, en la fabricación de componentes en las industrias de automoción, vivienda, vestido y todo tipo de bienes de consumo. Así el consumo mundial de materiales plásticos ha pasado de las 10 megatoneladas en 1978 hasta las 60 megatoneladas en el año 2000 de los cuales el 50% corresponde a USA.¹²

A lo largo de muchos años se ha dado en Colombia un crecimiento del consumo de los plásticos y la generación de la basura per-cápita/día oscila entre 0.5 y 0.8 Kg por persona, de los cuales 0.056 Kg corresponden a desechos plásticos, representando el 20% del volumen y de un 5 a un 7% del peso total de desechos generados a nivel urbano²⁹. Estos cálculos se realizaron sin tener en cuenta los desechos originados por empresas petroquímicas, que en su proceso de producción de materias primas plásticas generan retales que no cumplen ninguna función y no tienen las especificaciones requeridas para salir al mercado como producto terminado, generando problemas para su almacenaje y/o posterior eliminación. Este crecimiento en el volumen de generación de basuras en el país ha llegado a niveles alarmantes, lo cual convierte su manejo a través de estrategias como el reciclaje, en una actividad prioritaria.

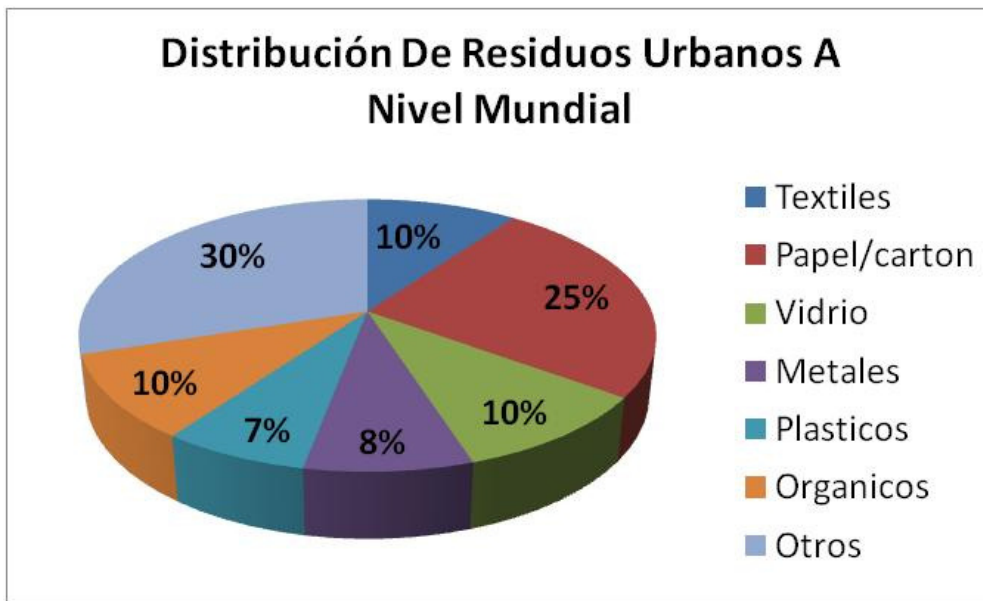


Figura 7. Distribución De Residuos Urbanos a nivel mundial¹²

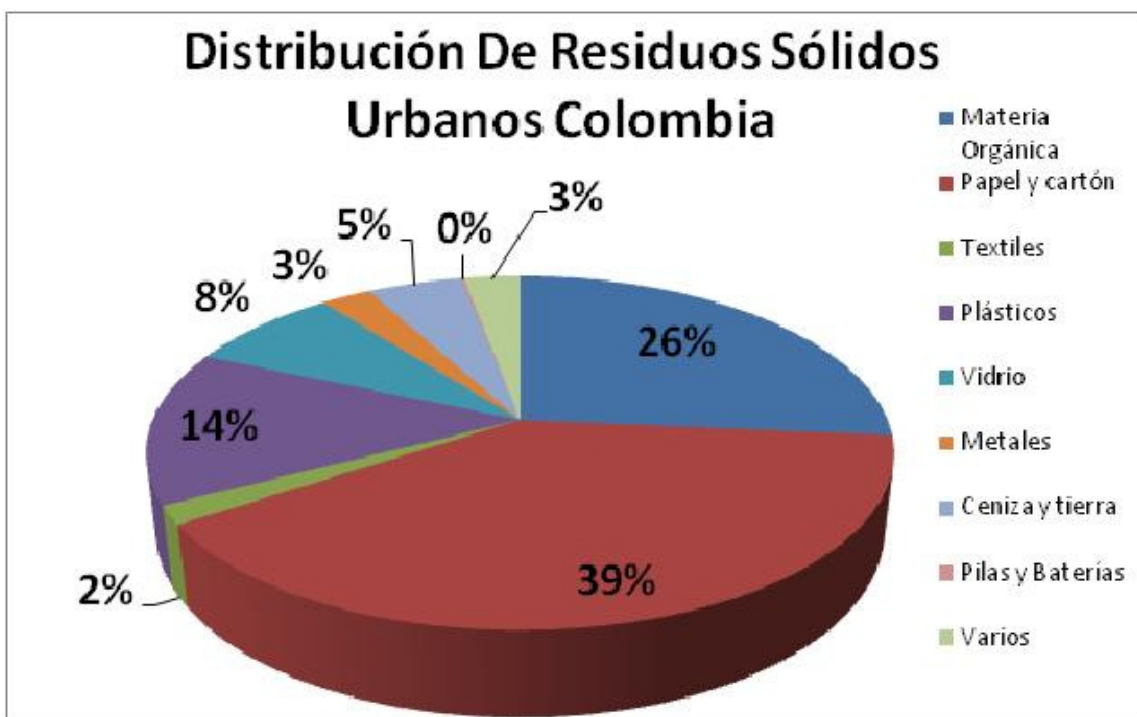


Figura 8. Distribución De Residuos Sólidos Urbanos En Colombia según Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial- Colombia (2005)²⁹.

2.4 RECICLAJE DE POLÍMEROS

La acumulación de residuos sólidos es un problema que tiene planteado la sociedad, y fundamentalmente los países desarrollados, creciente en importancia en razón a la disminución de espacios libres para vertederos y fuertes presiones ecológicas. Dentro de estos desechos los plásticos tienen una importancia relevante como consecuencia de su baja densidad que los hace especialmente “visibles”.

Las posibles vías de reutilización de los plásticos son varias y de muy diferente naturaleza abarcando desde su reciclado directo, incineración, con o sin recuperación de energía hasta su transformación en productos más nobles, el denominado reciclado químico, tales como gas de síntesis, fracciones petrolíferas o, incluso, los propios monómeros de partida. La selección del procedimiento más adecuado para el reciclado de un determinado material no es fácil ni generalista, debiendo contemplar aspectos tan diferentes como su composición, legislación medioambiental, subvenciones o ayudas de las autoridades gubernamentales o locales, proximidad de refinerías, densidad de población, precio de materias vírgenes, etc.

El reciclado persigue rentabilizar el residuo transformándolo bien en nuevos productos plásticos (reciclado mecánico) o bien en materia prima química o combustibles (reciclado químico).¹³

2.4.1 Métodos de reciclaje de plásticos

Después de que un plástico pasa a ser desecho le esperan 4 posibles vías: el vertedero, reciclado mecánico, recuperación energética y reciclado químico. La primera de ellas es la que efectúa el consumidor y la muestra más cercana está en

los basureros municipales y de allí pasarán a la incineración, otro duro golpe al ambiente. Con la presión de las autoridades ambientales se ha logrado implementar las otras vías para los desechos plásticos. Uno de los factores adversos al reciclaje es la clasificación del polímero para su posterior reciclado; con el fin de facilitar ésta se estableció que todo fabricante de plásticos debe usar una denominación para facilitar la separación.

CÓDIGO	PLÁSTICO
	PET, Polietilén tereftalato
	HDPE, Polietileno de alta densidad
	PVC, Cloruro de polivinilo
	LDPE, Polietileno de baja Densidad
	PP, Polipropileno
	PS, Poliestireno
	Otros: PU, Poliuretano; PC, Policarbonato

Tabla 1. Sistema establecido para la fácil clasificaron de los residuos plásticos¹⁴

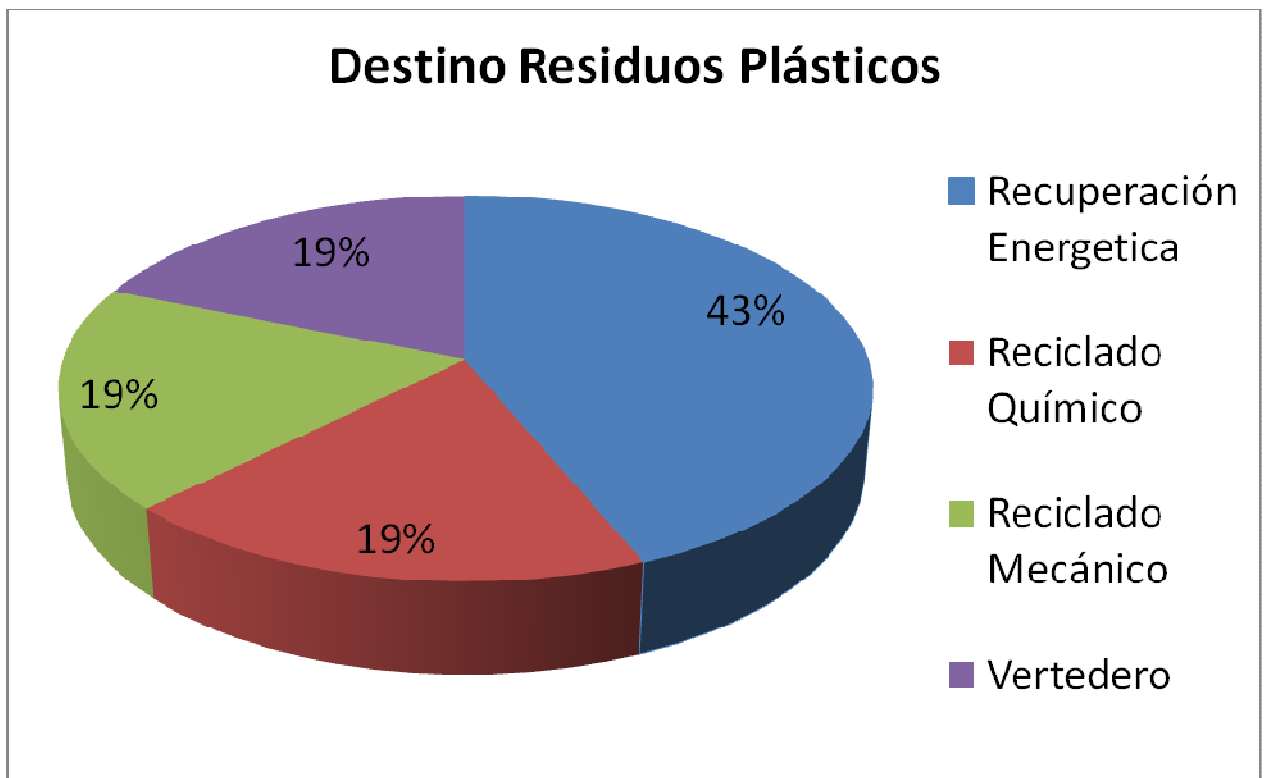


Figura 9. Destino De Los Residuos Plásticos¹⁴

2.4.1.1 *Reciclado mecánico*

Con el reciclado mecánico se consigue recuperar el residuo plástico incorporándolo al ciclo de consumo como materia prima para nuevas aplicaciones, en procesos de fabricación de bolsas de basura, maceteros, contenedores para frutas y hortalizas, mobiliario urbano, postes, etc. Los plásticos que reúnen las características adecuadas para este tratamiento desde el punto de vista técnico, es decir los más aptos para ser reciclados directamente, son aquellos que no se encuentran muy deteriorados por la intemperie, se pueden recoger fácilmente de forma separada y no han perdido significativamente sus propiedades. El éxito del reciclado mecánico pasa por el establecimiento de un buen sistema de

recolección, que permita reducir los posibles contaminantes y el contenido de tierra, facilitando de esta forma el proceso de reciclado al reducir los costes y mejorar la calidad del reciclado.

El mejor sistema de recogida de plásticos para su posterior reciclado se basa en recoger aquellos plásticos que reúnan las siguientes características:

- Fáciles de identificar
- En estado puro
- Fáciles de recoger
- Posibilidad de obtener en grandes cantidades.

En consecuencia, el reciclado mecánico necesita para su optimización:

- Alta calidad y limpieza de los productos a reciclar.
- Una infraestructura adecuada para la recogida y separación de los plásticos.
- Mercados finales para el material reciclado.

El proceso de tratamiento consiste en la recogida y selección de plásticos y la trituración, para terminar el proceso con la obtención de lentejas de plástico, denominadas GRANZA. La granza así obtenida será objeto de modificaciones para proporcionarle las características deseadas. Seguido, se procede a su transformación por acción del calor y/o presión. Dependiendo del material objeto de reciclado y de la tecnología utilizada el proceso de tratamiento puede presentar ligeras variaciones.¹²⁻¹⁷



Figura 10. Estacones de finca producidos a partir de PP y PE

2.4.1.2 *Recuperación energética*

Los plásticos usados pueden ser aprovechados como combustible por su elevado poder calorífico; por ejemplo, un kilogramo de polietileno produce la misma energía que un kilogramo de fuel-oil o gas natural.

Estudios de ecobalance demuestran que para muchos plásticos la recuperación energética es más beneficiosa medioambientalmente que el reciclado mecánico o químico. Esta alternativa está especialmente indicada para aquellos residuos que presentan deterioro o suciedad, como es el caso de una parte de los plásticos que proceden de la agricultura o en determinados casos de residuos sólidos urbanos.

Se ha determinado que los residuos plásticos generados por una familia y que acaban en los vertederos en Europa en un año contienen energía suficiente para calentar agua para 500 baños o para que un televisor funcione durante 5.000 horas. Un ejemplo más: un envase de yogur de 0,3L contiene la energía necesaria para mantener una bombilla encendida durante una hora.^{13- 14}

- Un proceso es la incineración o combustión del residuo plástico, y con el calor generado producir energía vía vapor-turbina
- Otra opción es utilizar como combustible en centrales térmicas convencionales, cementeras, etc. los residuos de plástico dado su elevado poder calorífico⁵⁻⁷

2.4.1.3 Reciclado químico

El reciclado químico consiste en una descomposición del polímero para dar hidrocarburos de menor peso molecular, llegando hasta los mismos monómeros constituyentes del plástico y con los que se puede volver a fabricar el plástico original, hasta cadenas hidrocarbonadas que en parte o en todo pueden ser empleadas como combustibles. Hoy en día estos procesos se emplean minoritariamente. En Europa, Alemania es el país que más los ha desarrollado. Su futuro es esperanzador, pero su progreso de implantación industrial está siendo lento debido a la preferencia por el aprovechamiento energético.¹⁴

Existen cinco grandes grupos de procesos de descomposición de plásticos:

- Térmicos: Pirolisis, craqueo térmico¹⁴⁻²⁰
- Depolimerización: Glicólisis, alcoholisis, metanólisis, hidrólisis¹³

- Hidrogenación a presión
- Craqueo/Reformado con catalizadores¹²⁻¹⁴
- Gasificación

2.4.1.4 Procesos térmicos

Los procesos meramente térmicos, que no emplean catalizador, tales como el cracking térmico, la pirólisis y la termólisis, se llevan a cabo, con o sin adición de oxígeno, a temperaturas de operación entre 400-800 °C bajo 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.¹⁴

Entre las actividades llevadas a cabo en esta área destacan las de consorcio que liderado por BP integra a Petrofina, DSM, Enichen y Elf-Atochem, con el objetivo de escalar la tecnología desarrollada inicialmente por la empresa británica. El proceso opera a 600°C y produce un gas que contiene aproximadamente un 60% de una mezcla de componentes C2, C3, C4 y nafta. El cloro es absorbido por un lecho de óxido cálcico, manteniendo una concentración baja en el gas craqueado.¹³

En ocasiones los procesos térmicos son complementados con algún catalizador inorgánico como los sulfatos.¹³⁻¹⁶

2.4.1.5 Gasificación

Los plásticos son calentados con aire o con oxígeno. Así se obtienen por oxidación parcial los gases de síntesis monóxido de carbono e hidrógeno, que pueden ser utilizados para la producción de metanol o amoníaco o incluso como gas reductor en la fabricación del acero. No requiere una separación previa de los plásticos.¹²

2.4.1.6 Hidrogenación

En este caso los plásticos son tratados con hidrógeno y calor. Las cadenas poliméricas son rotas y convertidas en un petróleo sintético que puede ser utilizado en refinerías y plantas químicas. No es necesaria la separación de los polímeros.

2.4.1.7 Craqueo catalítico

Con la utilización de un catalizador se busca poder obtener mejor selectividad a la hora de obtener productos, y hacer las condiciones de proceso más sencillas.

Se pueden utilizar procesos catalíticos de refinación tales como el cracking, hidrocracking o la hidrogenación. Los tratamientos en presencia de hidrógeno son, por el momento, los que parecen más desarrollados. Veba Oel¹³ modificó en 1992 una unidad de tratamiento de residuos de crudo en Bottrop (Alemania) para coalimentar con plásticos molidos¹³. Tras una serie de ensayos está previsto reciclar hasta 40.000 T/año de residuos plásticos con contenidos PVC de hasta un 10%. La unidad opera a 150-300 kg/cm² y 470 °C, en atmósfera de hidrógeno, y

produce un syncrude que contiene un 60% de parafinas, 30% de nafta 9% de aromáticos y un 1% de olefinas. La conversión es del 80% con una eficiencia energética del 88% vía neutralización del HCl generado. Este crudo sintético se utiliza para alimentar una refinería y un complejo petroquímico cercano.¹³

Un consorcio liderado por RWE AG y Thissen AG tiene en proyecto una planta de hidrogenación que podría tratar alimentaciones formadas en su integridad por residuos plásticos, con una capacidad nominal de 200 T/año¹⁴.

En los procesos de craking o hidrocraking catalítico, la transformación de los residuos tienen lugar en presencia de zeolitas, aluminosilicatos o catalizadores superácidos, originando como productos fracciones de hidrocarburos de diferente composición y uso: C4-C7 para gasolina, C8-C16 para lubricantes sintéticos que se pueden emplear como depresores del punto de congelación o mejoradores del índice de viscosidad de aceites lubricantes. Así el proceso Kurata, desarrollado a escala piloto y basada en el cracking catalítico en presencia de un catalizador polimetálico, permite tratar mezclas de polímeros con contenidos en PVC de hasta un 20%, originado como producto principal un aceite hidrocarbonado con menos de 100 ppm de cloro. La reacción tiene lugar a baja temperatura (200 – 250 °C), presión atmosférica y en ausencia de oxígeno para evitar la formación de dioxinas.¹⁴

2.4.1.8 Depolimerización

Depolimerización es la reconversión directa a los monómeros de partida de un polímero, que pueden así ser de nuevo polimerizados regenerado el polímero virgen. Es aplicable a macromoléculas producidas por condensación, como el polietilentereftalato (PET) y poliamidas (nylons) y a algunos polímeros de adición como es el caso de los poliuretanos. El éxito de este tipo de tratamientos depende en gran manera de la disponibilidad de una materia prima bien definida a través de

un buen sistema de recogida y limpieza y de los costes de reprocesado del polímero. Estos procesos se aplican a poliésteres, poliuretanos, poliacetales y poliamidas. Requiere altas cantidades separadas por tipo de resinas. Consiste en la aplicación de procesos con disolventes, como hidrólisis, glicólisis o alcoholísis.^{12-14,16-20}

La Metanólisis es un avanzado proceso de reciclado que consiste en la aplicación de metanol en el PET. Este poliéster se descompone en sus moléculas básicas, el dimetiltereftalato y el etilenglicol, las cuales pueden ser luego polimerizadas para producir resina virgen. Varios productores de polietilentereftalato están intentando desarrollar este proceso para utilizarlo en las botellas de bebidas carbonatadas. Las experiencias llevadas a cabo por empresas como Hoechst-Celanese, DuPont y Eastman han demostrado que los monómeros resultantes del reciclado químico son lo suficientemente puros para ser reutilizados en la fabricación de nuevas botellas de PET¹³.

La depolimerización química se efectúa, fundamentalmente, a través de reacciones de hidrólisis, alcoholísis o glicólisis. Así, en el caso del poliuretano se usan industrialmente la alcoholísis y la glicólisis, en dura competencia con el reciclado directo del material. La hidrólisis del polietilentereftalato puede emplearse como vía química de reciclado, generando los ácidos carboxílicos y los alcoholes correspondientes.

2.5 CARACTERIZACION DE MATERIALES POLIMERICOS

La caracterización de polímeros se empieza por ensayos de tipo cualitativo tales como color, densidad, solubilidad etc. y se complementa con la medición de sus propiedades: físicas, químicas, mecánicas y algunas técnicas instrumentales. Para obtener la mayor información posible sobre el polímero⁴.

2.5.1 Test preliminares

2.5.1.1 Solubilidad

Los Polímeros poseen 2 etapas de solubilización la primera etapa es un hinchamiento lento llamado también solvatación en el que el tamaño del polímero se multiplica. Los polímeros lineales y ramificados se disuelven en una segunda etapa, pero los polímeros de red se mantienen en una situación de hinchamiento.

La manera en que los diferentes solventes atacan un polímero, nos puede dar una idea del comportamiento y naturaleza¹.

2.5.1.2 Densidad

Se puede obtener la densidad aparente de un material por medio del principio de Arquímedes, este nos permite conocer la relación entre masa y volumen ocupado. Todo cuerpo sumergido experimenta un empuje vertical de igual magnitud pero en sentido opuesto al peso del fluido que desaloja dicho cuerpo⁴.

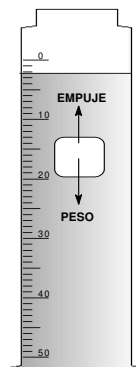


Figura 11. Medición de la densidad de un polímero utilizando principio de Arquímedes

2.5.1.3 Test de llama

Este test nos permite observar el comportamiento del polímero ante la llama, consiste en tomar una pequeña cantidad de polímero con unas pinzas o espátula, y someterlo a una llama, para esto se puede utilizar el mechero bunsen con la entrada de gas al mínimo, se puede analizar la inflamabilidad del polímero dentro y fuera de la llama; se puede observar si hay la formación de gotas, si se enciende o fusiona el polímero, así como también la formación de vapores⁴.

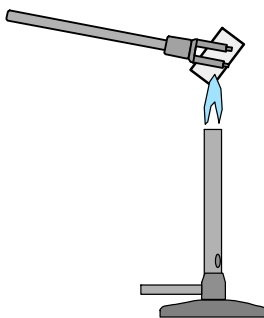


Figura 12. Test de llama.

2.5.1.4 Test de pirolisis

Este análisis permite examinar el comportamiento del polímero en calentamiento sin exposición directa a la llama; se agrega una pequeña cantidad en un tubo de pirolisis, sellado y se calienta, los vapores producto de la pirolisis se reciben en un papel de pH, algunos productos de la descomposición del polímero la reacción que se da en el interior del tubo, se puede identificar por el pH obtenido.

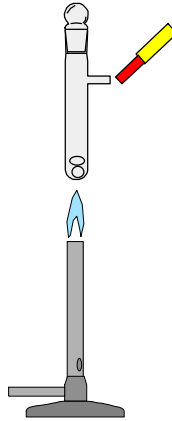


Figura 13. Test de de pirolisis.

2.5.2 Técnicas instrumentales

En el estudio de los polímeros se aplican muchas técnicas instrumentales tales como: resonancia magnética nuclear, espectroscopia de infrarrojo y difracción de rayos X entre otras, pero en este caso por ser la única técnica utilizada solo tomaremos la espectroscopia de infrarrojo.

2.5.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR) en polímeros.

Como se sabe, las moléculas poliméricas consisten de cadenas largas de unidades químicas estructurales, cada una de las cuales tiene la misma estructura llamada *unidad repetitiva*. Por ejemplo, el polietileno es una cadena de unidades repetitivas de CH. Una característica que define las moléculas poliméricas es su alto peso molecular. En general el espectro infrarrojo no responde a cambios en el peso molecular de una muestra. El espectro de un grupo metileno es el mismo si el metileno es parte de una molécula de hexano con un peso molecular de 86 o parte de una cadena de polietileno con un peso molecular de 100000. El espectro infrarrojo puede revelar la estructura de una unidad polimérica repetitiva,

pero tiene poco que decir acerca de su peso molecular. Para el caso el de los polímeros, debido a su estructura compleja se estudian los espectros infrarrojos como huellas dactilares del conjunto de la estructura¹⁹.

2.5.3 Propiedades mecánicas

Un modelo de resistencia de materiales establece una relación entre la fuerza aplicada, también llamadas cargas o acciones, y los esfuerzos y desplazamientos inducidos por ellas. Típicamente las simplificaciones geométricas y las restricciones impuestas sobre el modo de aplicación de las cargas hacen que el campo de deformaciones y tensiones sean sencillos de calcular¹.

2.5.3.1 Resistencia a la compresión

Se produce cuando una probeta del material de dimensiones conocidas es sometida a un fuerza axial, o perpendicular, se puede medir como deformación de probeta versus esfuerzo utilizado.

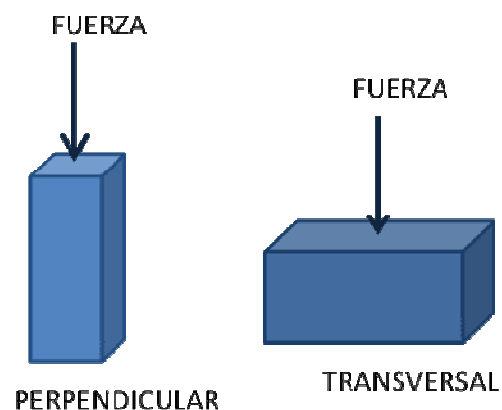


Figura. 14 Resistencia a la compresión

A partir de este ensayo se pueden calcular los valores del esfuerzo del material (σ):

$$\sigma = \frac{P}{A_i}$$

Donde: P es la fuerza aplicada o carga (Kg.-f o lb.-f) y así

A_i es el área inicial, la cual es el área de la sección transversal o perpendicular antes de cargar la probeta (cm^2 o in^2)

Otro dato importante obtenido es la deformación unitaria (ξ)

$$\xi = \frac{\delta}{L_i}$$

Donde: δ es el acortamiento de la probeta, el cual se obtiene midiendo el desplazamiento medido con el deformímetro o extensómetro.

L_i : longitud inicial, la cual es el largo de la probeta antes de someterla a la carga

La Resistencia máxima a la rotura: Con este ensayo se calculan la resistencia máxima a la rotura (σ_{\max}) y el módulo de elasticidad o módulo de Young (E) aplicando las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_{\max} = \frac{P_{\max}}{A_i}$$

Donde P_{\max} es la carga en la cual la probeta falla

$$E = \frac{(P_{Lp} - L_i)}{A_i - \delta_{Lp}}$$

Donde, el subíndice LP indica el valor de este dato en el límite de proporcionalidad, este es el punto donde termina la proporcionalidad entre esfuerzo y deformación¹

2.6 EL METACRILATO DE METILO (MMA)

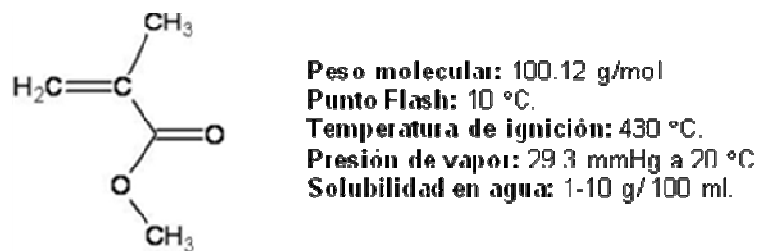


Figura 15. Estructura y propiedades del metacrilato de metilo

El monómero de MMA de metilo es obtenido industrialmente a partir de la reacción de la cetona cianhidrina con agua y metanol en presencia de ácido sulfúrico concretando.²⁻³

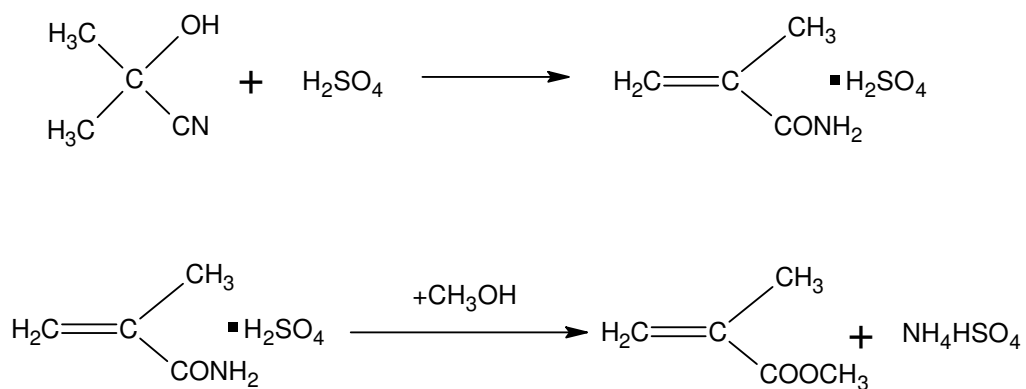


Figura 16. Proceso de obtención de metacrilato de metilo²

La producción mundial se estima en unos 3,2 millones de toneladas / año (dato de 2005). Los principales productores mundiales son: Cyro, Arkema, BASF, Dow Chemical, Lucite, Celanese, Rohm and Haas, Mitsubishi Rayon y Sumitomo. El principal uso es en revestimientos como son: pinturas látex, lacas y esmaltes. El MMA es empleado en el concreto para hacerlo resistente al agua y también en aplicaciones médicas y en tecnología dental².

3. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para hallar un proceso ecológica y económicamente viable para el reciclaje de residuos de PMMA originados en la fabricación de prótesis dentales, se estructuró el trabajo en tres fases:

- A. Caracterización cualitativa y por espectroscopia de infrarrojo del residuo
- B. Reciclaje mediante depolimerización
- C. Caracterización espectroscópica del monómero obtenido.

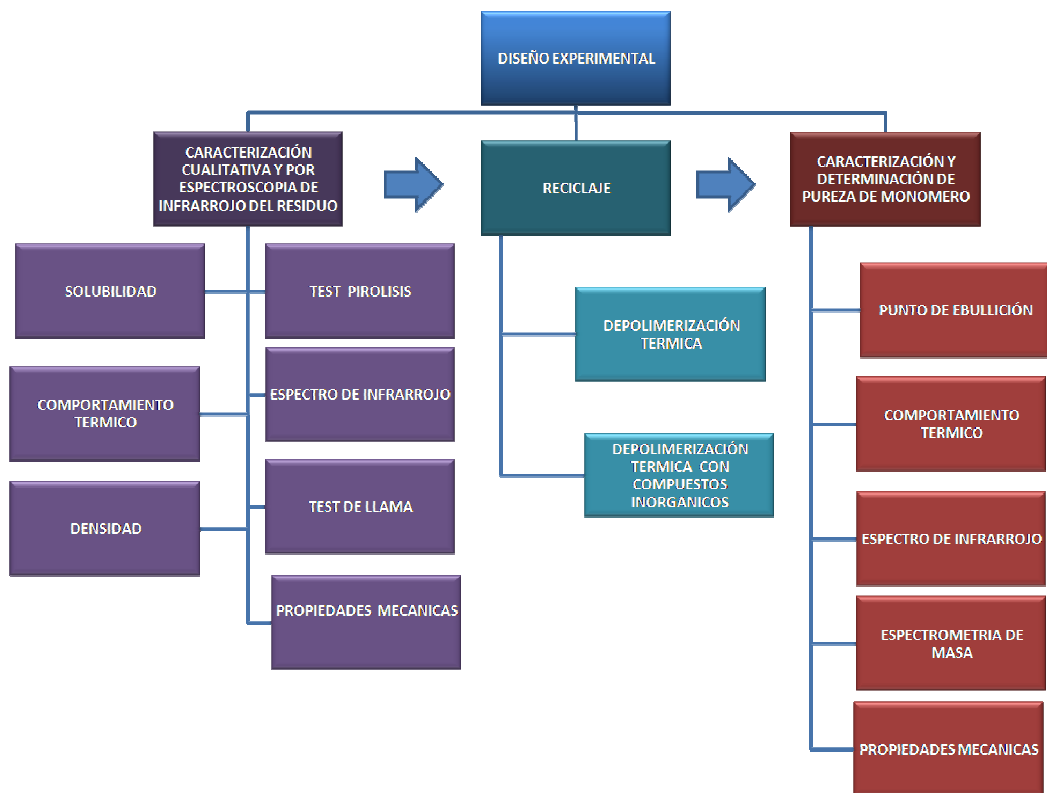


Figura 17. Diagrama del diseño experimental

3.1 CARACTERIZACION DE RESIDUOS DE PMMA

En esta etapa se caracteriza cualitativamente el residuo, obteniendo datos importantes acerca del mismo y la ausencia o presencia de aditivos que pueden interferir en el proceso de depolimerización; las pruebas a realizar son: prueba de la llama, pirólisis, solubilidad y propiedades mecánicas; adicionalmente se hará un análisis térmico manual con utilizando un fusiómetro y un espectroscópico por espectroscopia de infrarrojo.

3.1.1 Pruebas de solubilidad

Se realizaron pruebas empleando 50 mg/mL a temperatura ambiente (25 °C) durante 5 días con los siguientes solventes.

- Xileno comercial
- Benceno comercial
- Tolueno comercial
- Acetona
- Amoniaco
- KMNO_4
- Cloruro de amonio
- NaOH
- Etilenglicol
- Gasolina
- Kerosene
- Metacrilato de metilo comercial
- Cloroformo
- Metanol comercial
- KOH 60 %
- HCl comercial
- H_2SO_4 96%
- HNO_3 comercial

3.1.2 Determinación de la densidad

Se determino la densidad del residuo polimérico. Tomando cantidades de polímero previamente pesadas, y sumergiéndolas en una probeta con

determinado volumen de agua, se midió el volumen desplazado, y en base a este y el peso del residuo, se calcula la densidad en base a la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{\text{Masa de Residuo}}{\text{Volumen Desplazado}}$$

3.1.3 Test de pirolisis

Este ensayo se llevo a cabo tomando una cantidad de residuo, la cual se inserto en un tubo para pirolisis correctamente sellado, y con una salida lateral, este tubo se coloco en contacto con la llama, el tiempo necesario para empezar a observar la degradación del residuo y la emisión de vapores a través de la salida lateral, se tomo un papel indicador de pH universal, y se coloco en contacto con los vapores para ver el cambio de coloración del papel y así ver el pH de los vapores producto de la pirolisis.



Figura 18. Test de pirolisis

3.1.4 Test de la llama

Se tomo una pequeña cantidad de polímero, en unas pinzas para crisol, y se coloco esta muestra directamente al contacto con la llama y se observo la naturaleza y forma de la llama.



Figura 19. Test de la llama

3.1.5 Espectro de infrarrojo

Para realizar un análisis por medio de la espectroscopia de infrarrojo se realizaron pastillas con bromuro de potasio, para efectuar el análisis en un equipo PERKIN ELMER FT-IR PARAGON 500

3.1.6 Comportamiento térmico

Para analizar el comportamiento térmico del material, y poder obtener datos como temperatura de transición vítrea y resistencia del material a los cambios de temperatura, se realizó un análisis de DSC y TGA de acuerdo con los procedimientos ampliamente conocidos.

3.1.7 Propiedades mecánicas

Además de las pruebas anteriormente descritas, se sometió el residuo polimérico a una prueba de resistencia a la compresión en el equipo universal de ensayos TREBEL usando probetas de 1.5 cm de alto y 2 cm de diámetro. Con el fin de hallar el valor de su modulo de Young, estas pruebas fueron asesoradas y realizadas en el laboratorio de resistencia de materiales de la escuela de ingeniería civil de la Universidad Industrial de Santander.

- Se colocó la probeta en la máquina como se muestra en la figura 20
- Se aplicó progresivamente carga hasta que se produjo la falla de la probeta
- Se tomaron datos de deformación (en milésimas de milímetros) cada 40 Kg/cm² de carga aplicada

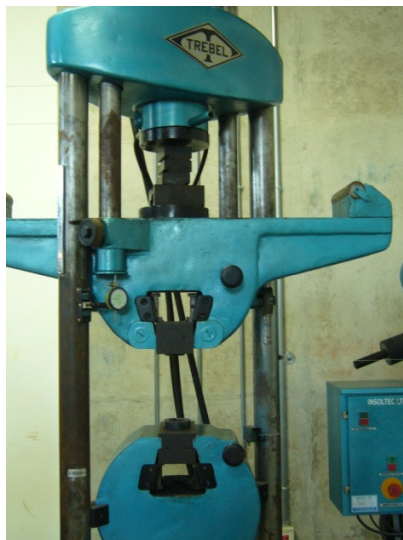


Figura 20. Equipo universal de ensayos TREBEL

3.2 RECICLAJE

3.2.1 diseño experimental e instrumental del proceso de reciclaje.

Se tomaron como punto de partida para establecer el proceso más adecuado de reciclaje los resultados obtenidos en la caracterización de los residuos de PMMA y lo sugerido por la literatura. Se observó de las pruebas de solubilidad la posibilidad de un reciclaje químico con ácido sulfúrico para la obtención de un derivado de el PMMA; el ácido polimetilacrílico. La opción de la depolimerización térmica resultó del análisis de los resultados de la prueba de pirólisis y el comportamiento térmico; La versatilidad del monómero con respecto al derivado hizo esta última la más viable.

Con base en el análisis de la etapa anterior se tuvieron en cuenta las siguientes variables:

- **Temperatura óptima (T):** Es la temperatura a la cual debía encontrarse el residuo para poder obtener monómero en forma gaseosa.
- **Temperatura de condensación (TC):** El monómero en forma gaseosa, debía ser llevado a su fase líquida por ello esta variable era de vital importancia.
- **Flujo de CO₂ (F):** Analizando las características y propiedades del MMA, se encontró que el flash point del MMA es 435°C, por esto se definió pertinente la utilización de una atmósfera inerte, la cual también cumpliría funciones mecánicas dentro del sistema. Dentro de la literatura se encontraron trabajos donde se demuestra que el uso de una atmósfera distinta de aire conlleva a mejores condiciones de proceso.

Teniendo estas variables definidas se comenzó el proceso experimental:

El primer paso fue encontrar una temperatura óptima para la depolimerización, para este caso se dejaron las otras variables constantes. Se partió de 400°C pues esta es la temperatura que la literatura recomienda, como el objetivo es encontrar

las condiciones más suaves posibles se tomaron temperaturas en orden descendente hasta 80°C con el fin de encontrar la temperatura más baja a la cual se podría encontrar algún tipo de depolimerización.

Temperatura óptima (T)	Flujo de CO₂	Temperatura de condensación (TC)
400 °C	20ml /min	25 °C
300 °C	20ml /min	25 °C
250 °C	20ml /min	25 °C
200 °C	20ml /min	25 °C
150 °C	20ml /min	25 °C
100 °C	20ml /min	25 °C
95 °C	20ml /min	25 °C
90 °C	20ml /min	25 °C
80 °C	20ml /min	25 °C

Tabla 2. Determinación del rango de temperatura Óptima (T)

Se comparo el grado de depolimerización de forma gravimétrica, se peso la cantidad inicial de polímero agregado y se comparaba con el obtenido después de la depolimerización. De 150°C en adelante se observo que era despreciable la cantidad de polímero; Por lo tanto se tomaron las dos temperaturas más bajas a la cual sucedió esto (200 °C y 150 °C), se extendió este rango y se llevo a cabo el proceso.

Temperatura óptima (T)	Flujo de CO₂	Temperatura de condensación (TC)
200 °C	20ml /min	25 °C

190 °C	20ml /min	25 °C
180 °C	20ml /min	25 °C
170 °C	20ml /min	25 °C
160 °C	20ml /min	25 °C
150 °C	20ml /min	25 °C

Tabla 3. Determinación de temperatura Óptima (T)

Al igual que en la etapa anterior se observó en cual temperatura se obtenía la mejor depolimerización, y se tuvo en cuenta el tiempo que esta llevaba a cabo, y se definió que 170 °C era la mejor, debido a que se obtenía los mismos resultados de temperaturas más altas, y no requería tanto tiempo como en las temperaturas más bajas.

Después de definir la temperatura óptima (T), se empezó a trabajar en las otras variables de proceso, la temperatura de condensación (TC) y el flujo de CO₂, a diferencia de la variable anterior estas se analizaron en conjunto, para la primera se tomaron temperaturas desde 10°C a -10°C teniendo en cuenta recomendaciones bibliográficas, utilizando para cada temperatura 3 diferentes flujos 10, 20 y 30 ml/min debido a condiciones operacionales.

Temperatura óptima (T)	Flujo de CO ₂	Temperatura de condensación (TC)
170 °C	10ml /min	10 °C
170 °C	10ml /min	5 °C
170 °C	10ml /min	0 °C
170 °C	10ml /min	-5 °C
170 °C	10ml /min	-10 °C
170 °C	20ml /min	10 °C
170 °C	20ml /min	5 °C
170 °C	20ml /min	0 °C

170 °C	20ml /min	-5 °C
170 °C	20ml /min	-10 °C
170 °C	30ml /min	10 °C
170 °C	30ml /min	5 °C
170 °C	30ml /min	0 °C
170 °C	30ml /min	-5 °C
170 °C	30ml /min	-10 °C

Tabla 4. Determinación del rango de temperatura de condensación (TC) y flujo de CO₂

Se observó que con flujos de 30ml/min no se lograba condensar nada en ninguna temperatura, por ello se descartó ese flujo, pero a diferencia de este el de 10 ml/min hacia el proceso muy lento, y en ocasiones llevaba a taponamientos del sistema, por lo tanto se optó por el de 20ml/min tomando las temperaturas a las cuales se obtenía mayor cantidad de condensado las cuales fueron 5°C y 0°C y al igual que se realizó con la temperatura de depolimerización se extendió el rango entre estas.

Temperatura óptima (T)	Flujo de CO ₂	Temperatura de condensación (TC)
170 °C	20ml /min	5 °C
170 °C	20ml /min	3 °C
170 °C	20ml /min	2 °C
170 °C	20ml /min	0 °C

Tabla 5: Determinación de temperatura de condensación (TC) y flujo de CO₂

Se obtuvo en 3°C la misma cantidad de condensado que en 2° C y 0°C pero a diferencia de estos era más sencillo obtener esta temperatura y de controlarla, y

evitaba posibles taponamientos en el sistema, algo que se presentaba con la otras temperaturas.

De esta manera se obtuvieron los mejores parámetros y condiciones para la depolimerización del PMMA.

En busca de mejores condiciones de proceso, para la depolimerización se utilizaron sales inorgánicas como agentes depolimerizantes, los cuales facilitarían el rompimiento de cadenas del polímero permitiendo trabajar a temperaturas más bajas, de esta manera se planteo una depolimerización con craqueo catalítico. Las sales escogidas fueron principalmente sulfatos y además de estos se uso TiO_2 al cual se le conocen buenas propiedades catalíticas.

Para este proceso de escoger las mejores condiciones utilizando agentes depolimerizantes, se dejaron constantes la variables de Temperatura de condensación (TC) y flujo de CO_2 (F) buscando la mejor temperatura de depolimerización para cada sal inorgánica comenzando por la temperatura para el método sin agentes depolimerizantes.

• CaSO_4

Se utilizo el sulfato de calcio porque al igual que el PMMA es residuo de la industria dental.

Temperatura óptima (T)	Flujo de CO_2	Temperatura de condensación (TC)
170 °C	10ml /min	3 °C
150 °C	10ml /min	3 °C
130 °C	10ml /min	3 °C
110 °C	10ml /min	3 °C
100 °C	10ml /min	3 °C
80 °C	10ml /min	3 °C
70 ⁰ C	10ml /min	3 °C

Tabla 6. Determinación de rango de temperatura Óptima (T) CaSO_4

Al igual que en planteamiento del método original se busco la mejor depolimerización, con base a los pesos del polímero antes y después del proceso. Se encontró que entre los 130°C y 110°C se empezaba a obtener una depolimerización completa, se extendió este rango y se busco una temperatura más exacta.

Temperatura óptima (T)	Flujo de CO ₂	Temperatura de condensación (TC)
130 °C	10ml /min	3 °C
125 °C	10ml /min	3 °C
120 °C	10ml /min	3 °C
115 °C	10ml /min	3 °C
110 °C	10ml /min	3 °C

Tabla 7. Determinación de temperatura Óptima (T) CaSO₄

La temperatura a la depolimerización era completa y no se requería menos tiempo de proceso era la de 115

• **Al₂ (SO₄)₃**

Los trabajos de Song¹⁷ recomiendan esta sal como buen agente depolimerizante, y su bajo costo nos permite tenerlo en cuenta para el trabajo.

Temperatura óptima (T)	Flujo de CO ₂	Temperatura de condensación (TC)
170 °C	10ml /min	3 °C

150 °C	10ml /min	3 °C
130 °C	10ml /min	3 °C
110 °C	10ml /min	3 °C
100 °C	10ml /min	3 °C
80 °C	10ml /min	3 °C
70 °C	10ml /min	3 °C

Tabla 8. Determinación de rango de temperatura Óptima (T) $Al_2(SO_4)_3$

En este caso las mejores temperaturas se encontraban entre 110°C y 100°C, al igual que en casos anteriores se extendió el rango.

Temperatura óptima (T)	Flujo de CO_2	Temperatura de condensación (TC)
110 °C	10ml /min	3 °C
109 °C	10ml /min	3 °C
108 °C	10ml /min	3 °C
107 °C	10ml /min	3 °C
106 °C	10ml /min	3 °C
105 °C	10ml /min	3 °C
70 °C	10ml /min	3 °C

Tabla 9. Determinación de temperatura Óptima (T) $Al_2(SO_4)_3$

Se observó la temperatura que depolimerizó totalmente fue la de 109°C y esta requiere menos tiempo para el proceso.

•CuSO₄

Al igual que en el sulfato de aluminio, el sulfato de cobre fue utilizado por Song¹⁷ obteniendo buenos resultados y su costo también lo hace un compuesto asequible.

Temperatura óptima (T)	Flujo de CO ₂	Temperatura de condensación (TC)
170 °C	10ml /min	3 °C
150 °C	10ml /min	3 °C
130 °C	10ml /min	3 °C
110 °C	10ml /min	3 °C
100 °C	10ml /min	3 °C
80 °C	10ml /min	3 °C
70 °C	10ml /min	3 °C

Tabla 10. Determinación de rango de temperatura Óptima (T) CuSO₄

Al realizar el proceso de igual manera que en los procesos anteriores, se obtuvo un rango igual que el sulfato de aluminio.

Temperatura óptima (T)	Flujo de CO ₂	Temperatura de condensación (TC)
110 °C	10ml /min	3 °C
109 °C	10ml /min	3 °C
108 °C	10ml /min	3 °C
107 °C	10ml /min	3 °C
106 °C	10ml /min	3 °C

105 °C	10ml /min	3 °C
70 ⁰ C	10ml /min	3 °C

Tabla 11. Determinación de temperatura Óptima (T) CuSO₄

Al igual que el agente depolimerizante anterior la temperatura que cumple con los requerimientos deseados para el proceso es 109°C.

•TiO₂

Se utilizo oxido de titanio comercial tratando de hacer el proceso lo más apto para proceso industrial.

Temperatura óptima (T)	Flujo de CO ₂	Temperatura de condensación (TC)
170 °C	10ml /min	3 °C
150 °C	10ml /min	3 °C
130 °C	10ml /min	3 °C
110 °C	10ml /min	3 °C
100 °C	10ml /min	3 °C
80 °C	10ml /min	3 °C
70 ⁰ C	10ml /min	3 °C

Tabla 12. Determinación de rango de temperatura Óptima (T) TiO₂

Este compuesto presento el descenso más considerable en el rango respecto al método original.

Temperatura óptima (T)	Flujo de CO ₂	Temperatura de condensación (TC)
100 °C	10ml /min	3 °C
95 °C	10ml /min	3 °C
85 °C	10ml /min	3 °C
80 °C	10ml /min	3 °C

Tabla 13. Determinación de temperatura Óptima (T) TiO₂

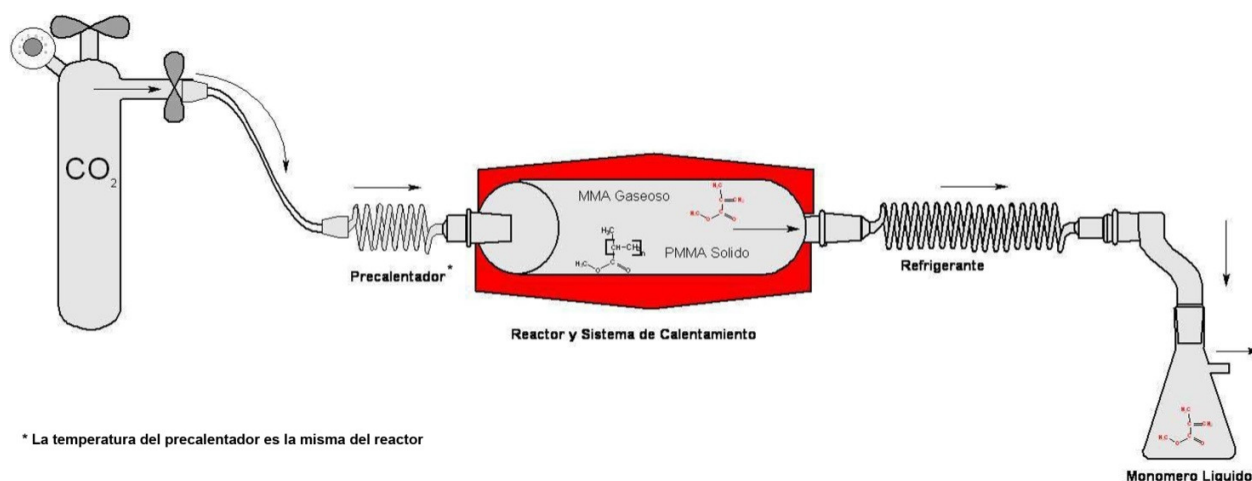
Después de realizado el proceso en el rango obtenido, se obtuvo 80°C como la mejor temperatura de trabajo por tiempo y gasto energético respecto a las demás.

Durante todo el proceso de determinar las variables también se diseñó el reactor de trabajo, de acuerdo con los resultados que se iban obteniendo los resultados.

3.2.2 Procedimiento para la depolimerización térmica de PMMA

El proceso de reciclaje consiste en una depolimerización térmica en la que se utiliza un reactor de hierro tipo batch, en él se introduce 25g de residuo, y se ajusta a la temperatura adecuada; a través de este reactor circula una corriente de CO₂ la cual antes de entrar al reactor pasa por un pre calentador que impidió que bajara la temperatura en el interior del reactor, allí se llevó a cabo la depolimerización y se obtuvo el gas de metacrilato de metilo, el cual es arrastrado por la corriente de CO₂ hasta un refrigerante en el cual se condensó el MMA recogiendo en forma líquida.

Para estudiar la acción depolimerizante de cada uno de los compuestos TiO₂, Al₂(SO₄)₃, CuSO₄ y CaSO₄, 5g de cada compuesto, fueron mezclados con el residuo y se introdujeron en el reactor, se ajustó la temperatura y se llevó a cabo la depolimerización anteriormente descrita.



* La temperatura del precalentador es la misma del reactor

Figura 21. Esquema del proceso de reciclaje. El CO_2 de arrastre pasaba por un precalentador antes de entrar al reactor, en el cual se encuentra el polímero a la temperatura adecuada, allí se produce el monómero gaseoso, el cual es arrastrado por el CO_2 hasta el refrigerante donde obtenemos su forma líquida.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE MONOMERO OBTENIDO POR DEPOLIMERIZACIÓN

En esta etapa se Caracterizo y determino la pureza del producto obtenido en la depolimerización, mediante la determinación del punto de ebullición, análisis IR (infrarrojo) y GC- MS (cromatografía de gases acoplada espectrómetro de masas). Adicionalmente, se compararon las propiedades mecánicas del PMMA residuo y el PMMA polimerizado a partir del MMA depolimerizado.

El punto de ebullición, análisis IR y GC-MS se realizo de acuerdo a las metodologías ampliamente establecidas.

3.3.1 Propiedades mecánicas

El MMA obtenido durante la depolimerización se polimerizo nuevamente de diferentes maneras, una de ellas por la vía del polímero-monomero (principal tipo de polimerización usado en la industria dental) usando un polímero comercial para

esta polimerización; después de haber obtenido el polímero se realizaron probetas de iguales dimensiones que las utilizadas en las pruebas con el polímero residual; al igual que las pruebas fueron realizadas de igual manera a la descrita para el polímero residual, con el objetivo de comparar la resistencia a la compresión entre ambos polímeros tanto el original como el sintetizado con el monómero recuperado.



Figura 22. Probetas para prueba mecánica de compresión de polímero con monómero comercial (C) y con monómero recuperado (M)

3.3.2 Comportamiento térmico

Al igual que se realizó con el residuo polimérico, al polímero obtenido con el monómero se le analizó el comportamiento térmico con un análisis de DSC y TGA.

4. ANALISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACION DE RESIDUOS DE PMMA

En esta etapa se realiza una caracterización fisicoquímica y estructural de los residuos poliméricos, por medio de diferentes pruebas y análisis, los resultados de todas las pruebas realizadas se muestran a continuación.

4.1.1 Pruebas de solubilidad

El comportamiento del polímero con los solventes mencionados anteriormente fue el siguiente.

Solventes	Resultado observado
HNO ₃	Insoluble
H ₂ SO ₄	Soluble
HCl	Insoluble
KOH	Insoluble
Metanol	Decoloro el residuo
Cloroformo	Soluble
Metacrilato de metilo	Soluble
Kerosene	Insoluble
Gasolina	Insoluble
Etilenglicol	Insoluble
NaOH	insoluble
Cloruro de amonio	insoluble
KMNO ₄	Insoluble

Amoniaco	Insoluble
Acetona	Solvato
Tolueno	Solvato
Benceno	Solvato
Xileno	Solvato

Tabla 14. Resultados de los ensayos de solubilidad de los residuos de PMMA

Los polímeros requieren un largo tiempo para su solubilización en los diferentes solventes, y dentro de esta solubilización hay dos etapas; la primera de solvatación en la cual el solvente ingresa en el material produciendo un hinchamiento sin llegar a disolverlo, el efecto de algunos solventes en determinados polímeros solo llega hasta esta etapa, debido a que las fuerzas inter e intracadenas son lo suficientemente fuertes para superar las interacciones polímero-solvente, cuando estas últimas son más fuertes se da la interacción total del polímero convirtiéndose la mezcla en una verdadera solución¹.

La estructura y cristalinidad del PMMA, lo hace resistente a la mayoría de solventes; los solventes que poseen grandes cadenas alifáticas (kerosene y gasolina) no ocasionan ninguna interacción con el polímero. Por lo tanto no producen soluciones. La misma situación se encontró con solventes inorgánicos (HNO₃, HCl, KOH, NaOH, KMnO₄, NH₃ y cloruro de amonio), a excepción del ácido sulfúrico a una concentración de 96% el cual produce una solución de color vinotinto y de alta viscosidad. El metacrilato de metilo como solvente disuelve totalmente el polímero, ya que es el monómero constituyente es posible sugerir que ocurren grandes interacciones polímero-solvente. Para otros solventes orgánicos (acetona, tolueno, benceno y xileno) las interacciones entre cadenas de polímero, impiden las interacciones fuertes con el solvente, por ello solo se alcanza una etapa de solvatación. Esto también concuerda con los parámetros de solubilidad de Hildebrand (δ) basados en la densidad de energía de cohesión (CED) de los solventes y el polímero, los cuales se muestran en la Tabla 2.

Solvente	Diferencia de parámetros	Resultado
Metanol	14.5-8.9	5.6 (insoluble)
Xileno	8.8-8.9	0.1 (soluble)
Benceno	9.2-8.9	0.3 (soluble)
Acetona	9.9-8.9	1 (soluble)
Cloroformo	9.21-8.9	0.31 (soluble)
Etilenglicol	14.6-8.9	5.7 (insoluble)
Tolueno	8.91-8.9	0.01 (soluble)

Tabla 15. Parámetros de solubilidad de algunos solventes comparados con el del PMMA¹.

La teoría que explica la solubilidad por medio de estos factores de solubilidad predice que cuando el valor absoluto de la diferencia entre los factores del solvente y el polímero da como resultado un valor superior a 1, el polímero es totalmente insoluble, mientras una diferencia de 1 o menor, implica solubilidad tomando como tal la solvatación así no se llegue a la etapa de solubilización total; Los resultados de la prueba de solubilidad muestran que el polímero pertenece a la familia de los poli metacrilatos.

4.1.2 Determinación de la densidad

Aplicando la norma ASTM 792 se obtuvo la densidad del material, la cual se tomó por triplicado y obteniendo un promedio de las mediciones realizadas para obtener la densidad del material; los resultados obtenidos se expresan en la Tabla 3

Peso de material	Volumen desplazado	Densidad
7 g	6 ml	1.17 g/ml
5.2 g	4.5 ml	1.16 g/ml
4 g	3.5ml	1.14 g/ml
Promedio densidad =1.16g/ml		

Tabla 16. Resultados obtenidos en la determinación de la densidad del residuo de PMMA

Se puede decir que el polímero presenta una densidad cercana a 1.16 g/mL lo cual esta coincide dentro del rango de densidad reportado para el PMMA que es: 1.16-1.20 g/cm.⁴

4.1.3 Test de pirolisis

Se tomó el polímero en un tubo de ensayo y se colocó al fuego directo, cuando apareció el vapor debido a la pirolisis, se colocó un papel de pH. En contacto con el vapor y se reportó el valor de 5. Este valor obtenido nos dice que los vapores recogidos de la pirolisis son de carácter ácido y corresponden a metacrilato de metilo el cual tiene este valor de pH⁴.

4.1.4 Test de la llama

Se tomó el polímero en unas pinzas para crisol, y se colocó directamente sobre la llama, se observándose una llama amarilla brillante con un pequeño centro azul, y un constante chispeo. Lo cual es que una llama típica de PMMA⁴, e implica que entre sus aditivos no se encuentra presente un retardante de llama, el cual habría alterado el resultado de esta prueba al afectar la inflamabilidad de polímero.

4.1.5 Comportamiento térmico

Se realizaron al polímero análisis de DSC y TGA, en los cuales se pudo analizar la temperatura de transición vítrea (Tg) y la temperatura a la cual se observa una degradación del polímero.

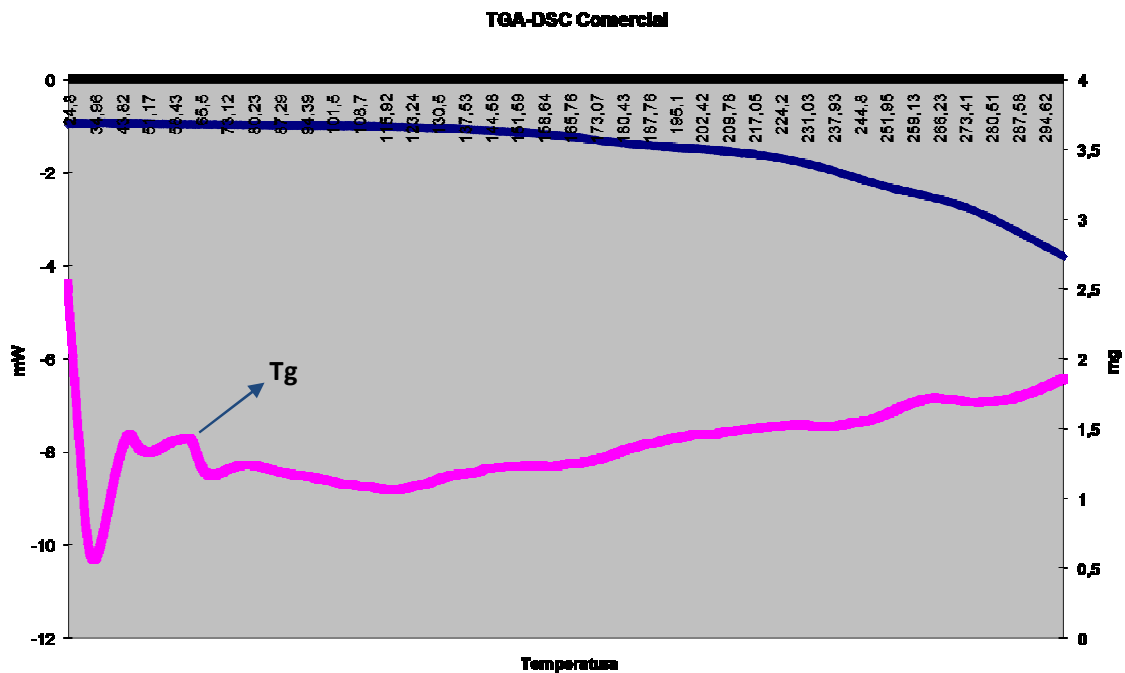


Figura 23. Termograma DSC y TGA del residuo de PMMA

Se pudo observar en el termograma que la temperatura de transición vítrea se encuentra en aproximadamente 60°C, en el mismo se observaron otras transiciones térmicas, las cuales son producto de aditivos que posee la formulación del polímero. En el TGA se observó que la degradación del polímero empieza aproximadamente 165 °C, pero el punto representativo de degradación se encuentra cercano a 300 °C.

4.1.6 Propiedades mecánicas

Las pruebas de compresión realizadas en el polímero, tal como se muestra en la Figura 24 arrojaron los resultados expresados en la Tabla 5

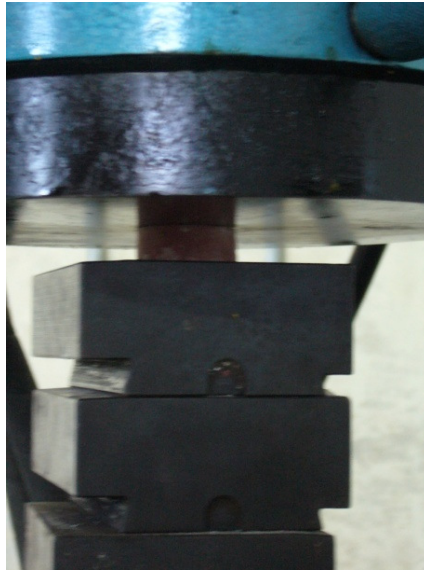


Figura 24. Probeta de polímero ensayada en el equipo universal TREBEL

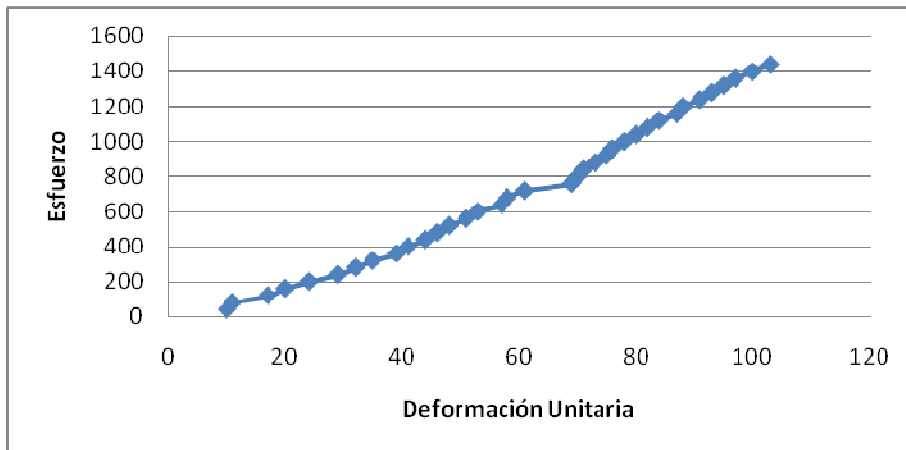


Figura 25 Grafica de Deformación unitaria Vs Esfuerzo para el polímero residual

Esfuerzo (Kg)	Deformación Unitaria (1/100 mm)
40	10
80	11
120	17
160	20
200	24
240	29
280	32
320	35
360	39
400	41
440	44
480	46
520	48
560	51
600	53
640	57
680	58
720	61
760	69
800	70
840	71
880	73
920	75
960	76
1000	78

1040	80
1080	82
1120	84
1160	87
1200	88
1240	91
1280	93
1320	95
1360	97
1400	100
1440	103

Tabla 17. Datos de deformación unitaria Vs Esfuerzo aplicado sobre el polímero residual

Observando la grafica obtenida (Fig. 25)podemos observar que es un material duro y frágil¹, el cual sufre muy poca deformación a medida que se aplica sobre ella el esfuerzo, a pesar de que se logro someter a 1440 Kg solo se obtuvo una deformación final de 0.32 mm.



Figura 26. Estado final de la probeta de polímero residual después de la prueba de compresión

4.1.7 Espectro de infrarrojo

Se realizó la toma del espectro infrarrojo para conocer estructuralmente el residuo, y se ubicaron las señales características; la banda denominada como A es la tensión del metil ester, la B corresponde a las vibraciones de la flexión del metileno y la C muestra las vibraciones características para el carbonilo²¹. La Figura 27 muestra el espectro.

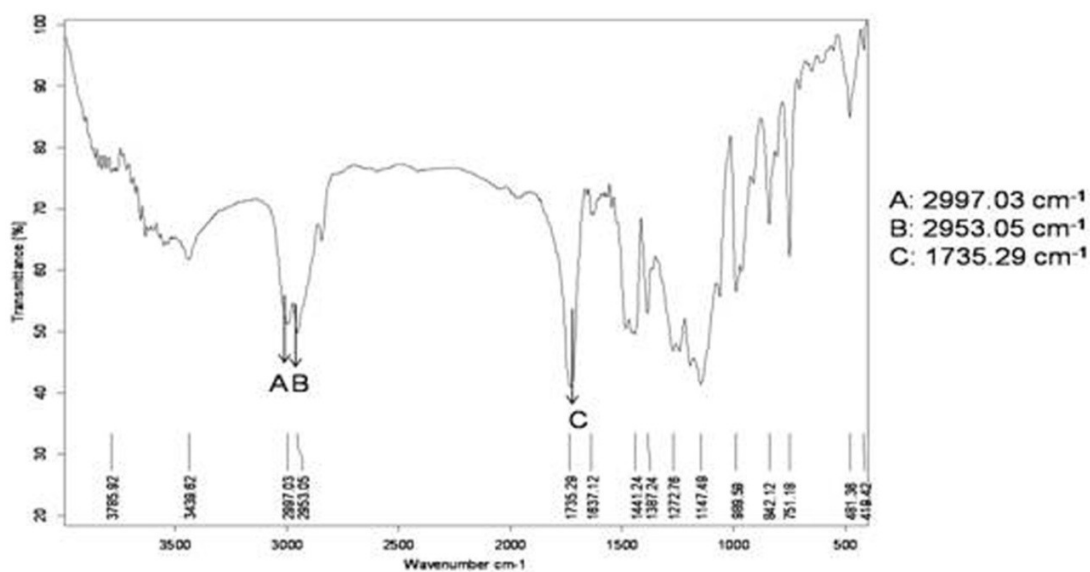


Figura 27: Espectro IR del residuo de PMMA

De acuerdo con todos los resultados observados en las diferentes pruebas y análisis se puede concluir que el residuo que se utilizó para objeto de este estudio es PMMA.

4.2 RECICLAJE

Después de realizada una caracterización cualitativa y espectroscópica del residuo de PMMA, se procedió al proceso de depolimerización²³⁻²⁸ y posterior optimización con compuestos inorgánicos como agentes depolimerizantes^{17, 26}.

4.2.1 Depolimerización térmica e implementación de compuestos inorgánicos

Después de llevar a cabo el proceso de depolimerización descrito en el diseño experimental se obtienen 21g. De MMA tras una destilación sencilla. Se implemento el proceso con los agentes depolimerizantes nombrados anteriormente, las cantidades de monómero obtenido permanecieron aproximadamente constantes, para todos los casos pero a diferencia del proceso sin agente depolimerizante inorgánico (blanco), en estos se pudo trabajar el reactor a unas temperaturas menores. La Tabla 6 muestra las temperaturas para la depolimerización denominada como blanco (solo con PMMA en el reactor) y la de cada uno de los procesos con agentes depolimerizantes.

Catalizador	Temperatura
PMMA	170°C
PMMA +CaSO ₄	115 °C
PMMA + Al ₂ (SO ₄) ₃	109 °C
PMMA +CuSO ₄	109 °C
PMMA + TiO ₂	80 °C

Tabla 18. Temperaturas utilizadas en los procesos de depolimerización

Estos resultados muestran como el agregar los compuestos inorgánicos como agentes depolimerizantes, mejora las condiciones de trabajo para la depolimerización, respecto al proceso donde solo se utiliza PMMA se puede observar como a medida que aumenta la fuerza acida del compuesto inorgánico¹⁷ desciende la temperatura de proceso, lo cual nos predice la formación de un estado de transición con el metal del compuesto inorgánico, que requiere menor energía para su formación, que el proceso en el cual se utiliza solo el polímero (figura 28 y 29).

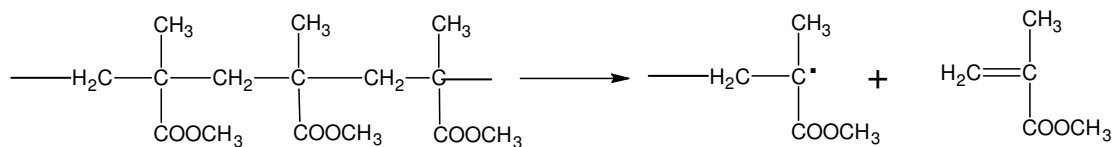


Figura 28 Reacción de depolimerización de PMMA¹⁷

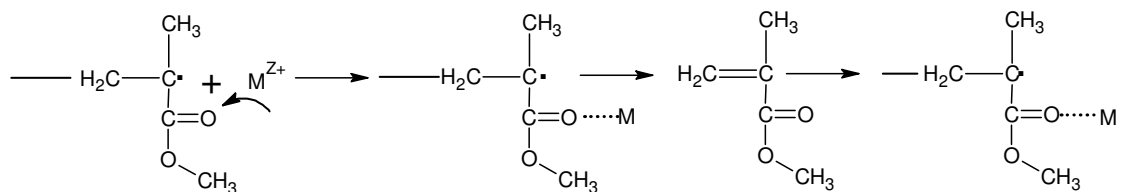


Figura 29. Reacción de depolimerización de PMMA utilizando agentes inorgánicos¹⁷

4.3 CARACTERIZACION Y DETERMINACION DE PUREZA DEL MONOMERO

Esta nos revela la calidad del monómero obtenido, al cual se le realizan pruebas tanto físicas como de tipo instrumental, las cuales se muestran a continuación.

4.3.1 Punto de ebullición

Se midió el punto de ebullición para el MMA recuperado, obteniendo un valor de 95°C. Ese valor es el obtenido para la presión atmosférica que se registra para Bucaramanga la cual es 680 mmHg, pero para obtener el valor del punto de ebullición normal el cual es a una presión atmosférica de 760 mmHg, se debe utilizar la ecuación de Sydney Young.

$$\Delta T = K(760 - P)(273 + T_o)$$

Donde: K es 0,0001

P es la presión atmosférica de Bucaramanga (680 mmHg)

To es la temperatura observada 95°C

Desarrollando la ecuación se obtiene el ΔT para corregir la temperatura

$$\Delta T = 0,0001(760 - 680)(273 + 95) = 2,944$$

Corrigiendo la temperatura se obtiene un punto de 98 °C que concuerda con el punto de ebullición que reporta la literatura para el metacrilato de metilo el cual es de 98-100 °C.

4.3.2 Espectro de infrarrojo

El monómero obtenido en el proceso de reciclaje se caracterizó utilizando la espectroscopía de infrarrojo. La Figura 30 muestra el espectro obtenido con sus respectivas bandas características: 2955 cm⁻¹ flexión asimétrica de CH, 1726 cm⁻¹ flexión de CO, 1638 cm⁻¹ vibración de CH₂=C, 1378 cm⁻¹ deformación asimétrica

de CH_3 , 1301 cm^{-1} flexión asimétrica de C-O-C, 1199 cm^{-1} flexión asimétrica de C-O-C, 1163 cm^{-1} flexión simétrica de C-O-C²⁰.

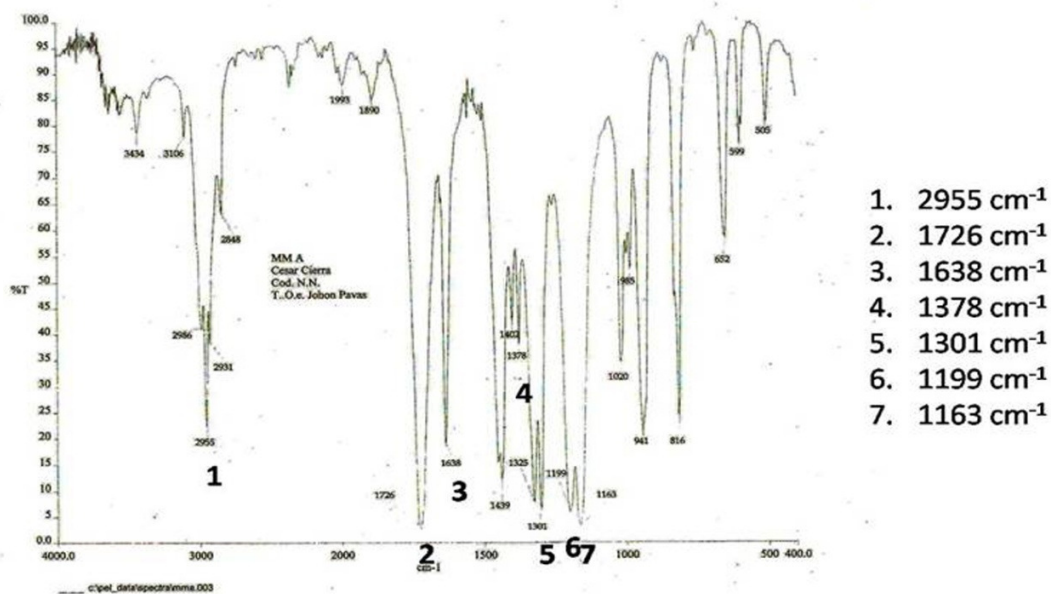


Figura 30. Espectro IR del monómero (MMA) obtenido.

4.3.3 Espectrometría de masas

El monómero fue analizado por GC-MS, y en el espectro obtenido (Figura 31) Se caracterizó como metacrilato de metilo, por las señales de fragmentación y se determinó la pureza del monómero de acuerdo con el área de la señal del metacrilato de metilo en el cromatograma (Anexo C); la cual fue de un 92.84% .

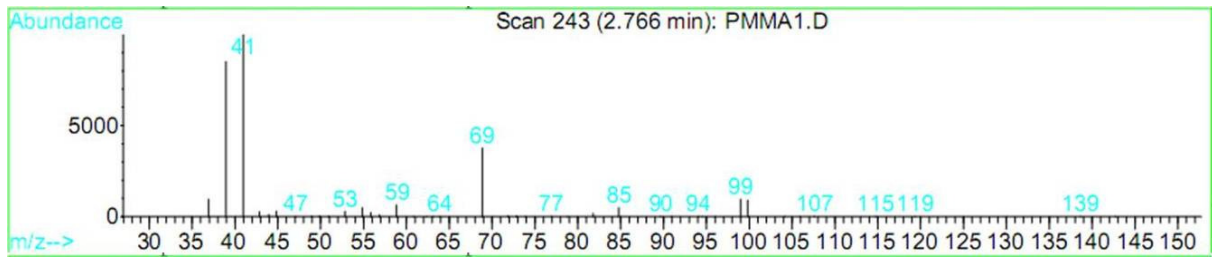


Figura 31 Espectro de masas de MMA

Principalmente se ubicaron y analizaron los fragmentos con relación carga-masa de 99, 85, 69, 59, 41 y 39 a continuación se muestran las posibles rutas de fragmentación para cada señal.

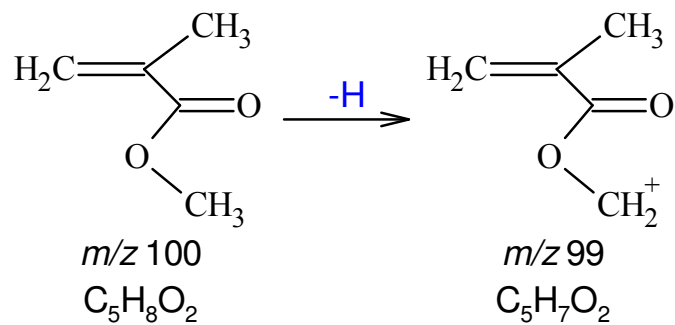


Figura 32 Ruta de fragmentación de la señal de relación m/z =

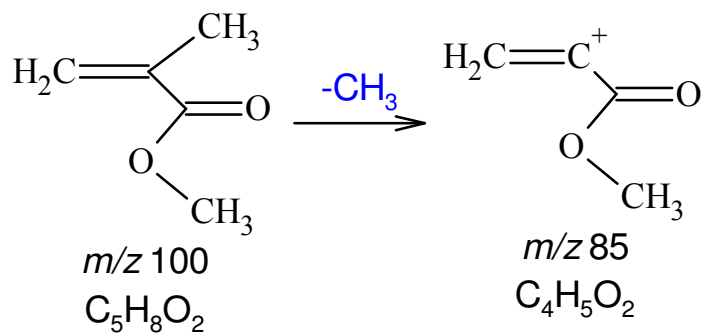


Figura 33 Ruta de fragmentación de la señal de relación m/z = 85

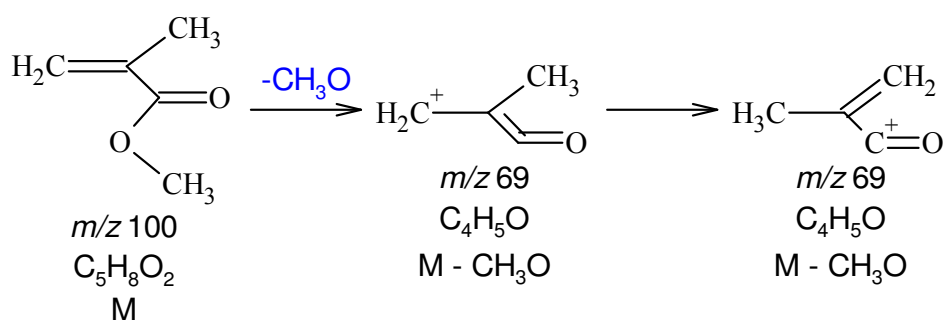


Figura 34 Ruta de fragmentación de la señal de relación $m/z = 69$

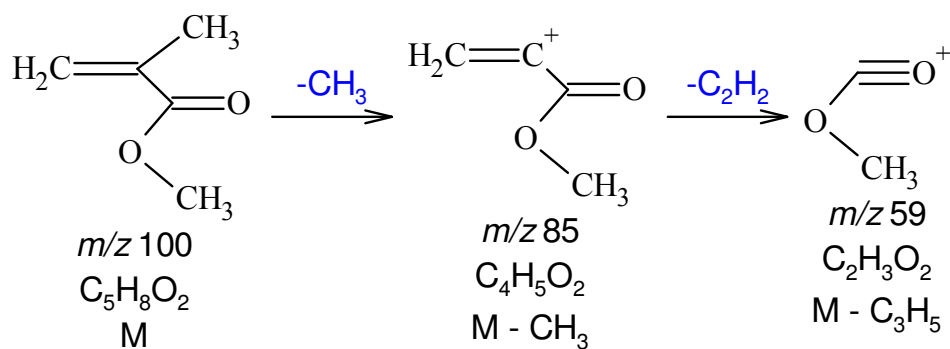


Figura 35 Ruta de fragmentación de la señal de relación $m/z = 59$

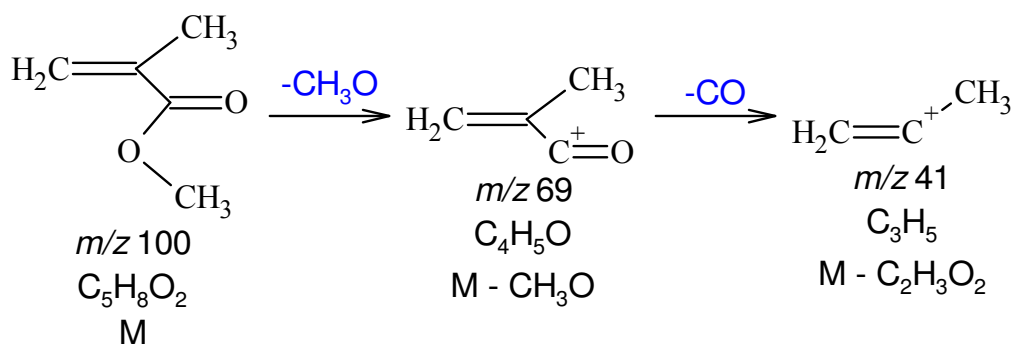


Figura 36 Ruta de fragmentación de la señal de relación $m/z = 41$

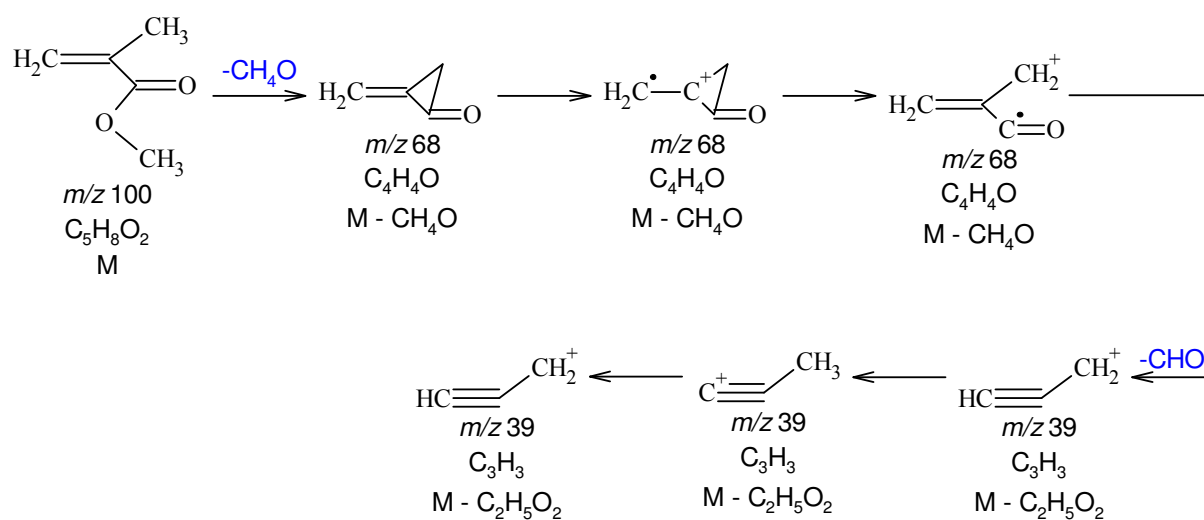


Figura 37 Ruta de fragmentación de la señal de relación $m/z = 39$

4.3.4 Propiedades mecánicas

De la misma manera como el polímero residual fue evaluado, se estudio el polímero sintetizado con el monómero recuperado. Los resultados de deformación vs esfuerzo aplicado son mostrados a continuación:

Esfuerzo (Kgf)	Deformación Unitaria (1/100 mm)
40	111
80	135
120	145
160	154
200	163
240	190
280	206
320	232
360	265
400	295
440	325
480	355
520	380

Tabla 19. Datos de deformación unitaria vs Esfuerzo aplicado sobre el polímero obtenido con monómero recuperado.

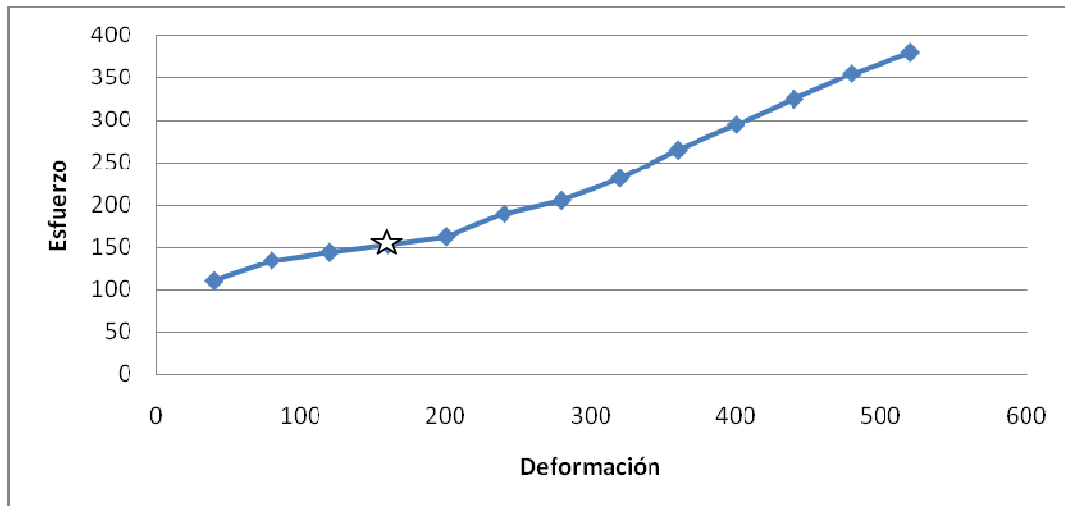


Figura 38 Grafica de Deformación unitaria vs Esfuerzo para el polímero obtenido con monómero recuperado.

A diferencia del polímero original el comportamiento que deja ver la grafica obtenida no es el de un material frágil y duro, es más bien el desempeño de un material plástico¹, el cual presenta un alargamiento después de un punto de fluencia el cual se observa con el símbolo ☆ en la curva, se puede observar que obtenemos deformación mayor que la del polímero inicial con solo llegar a la mitad del esfuerzo total utilizado para el polímero residual, la gran diferencia entre estos dos comportamientos se puede explicar porque el polímero que se sintetizó a partir del monómero obtenido no tenía algún tipo de carga dentro de su formulación que mejorara las propiedades mecánicas; a diferencia del polímero inicial que es un producto comercial y tiene una formulación completa.



Figura 39. Estado de la probeta sintetizada con el monómero recuperado al final de la prueba de compresión

4.3.5 Comportamiento Térmico

Al igual que al residuo, al polímero obtenido por polimerización del monómero obtenido se le realizó un análisis del comportamiento térmico, (DSC y TGA) para observar cambios y corroborar aun más la pureza y naturaleza del monómero.

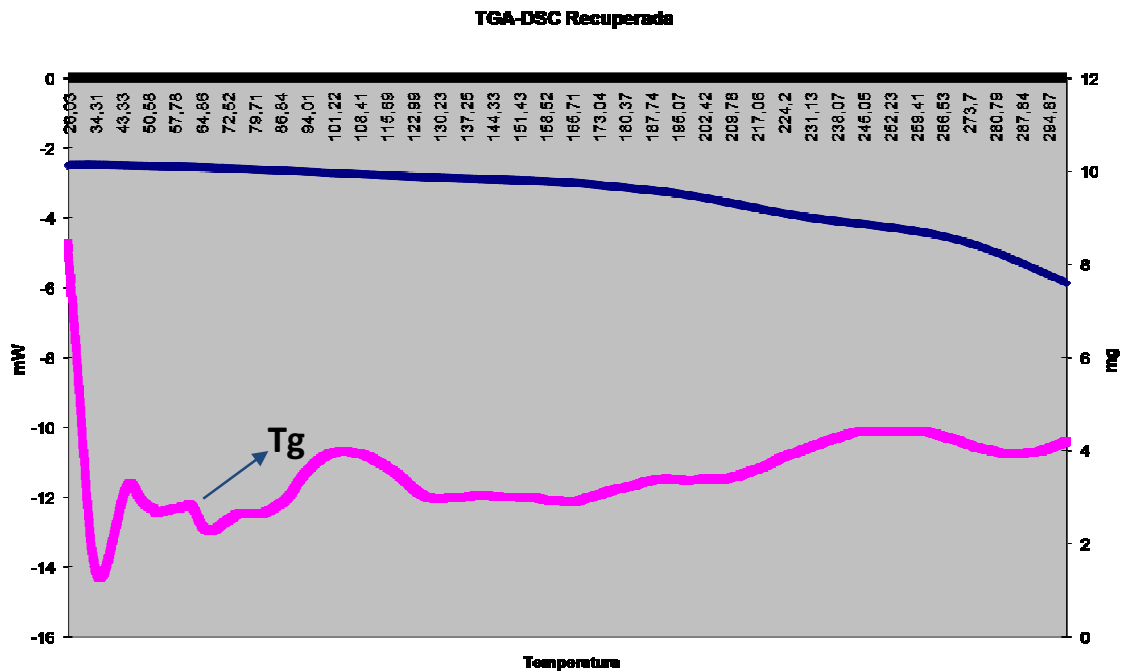


Figura 40. Termograma DSC y TGA del polímero obtenido con monómero recuperado.

Se encontró que el termograma del polímero con el monómero recuperado, es muy similar al del polímero original, con la diferencia de una transición térmica la cual puede ser producida por una pequeña cantidad de impurezas producida durante al depolimerización. El TGA nos permite comparar la resistencia térmica de nuestro polímero, y podemos ver que con respecto al producto comercial no tiene ninguna diferencia; ya que al igual que la muestra comercial este también se empieza a degradar a 170°C aproximadamente, y tiene una degradación total en 300 °C. También nos permite contar con futuras depolimerizaciones para nuestro producto evitando enviar un contaminante mas al ambiente.

5. CONCLUSIONES

- De acuerdo con la caracterización cualitativa y espectroscópica realizada al residuo de la industria dental se puede tener certeza de que la composición del mismo es principalmente polimetilmetacrilato (PMMA).
- La depolimerización de los residuos tiene un rendimiento de aproximadamente 90%, con un bajo costo energético y con materia prima de muy bajo costo, lo que hace el proceso factible para una industria de reciclado.
- Las condiciones de depolimerización se mejoran con la aplicación de compuesto inorgánicos, como agentes depolimerizantes, en la medida que la fuerza acida del compuesto depolimerizante aumenta los requerimientos energéticos disminuyen.
- El proceso propuesto para la recuperación de monómero a partir de residuos poliméricos de la industria dental, no es agresivo con el ambiente, ya que no hay uso de ningún tipo de solventes, así como tampoco produce desechos peligrosos al medio ambiente.
- De acuerdo con la caracterización del monómero se puede tener certeza que el resultado de la depolimerización térmica es metilmetacrilato (MMA)
- El monómero es un producto con una pureza del 92.84 % lo que nos muestra que tiene un alta pureza y el proceso tiene un rendimiento de 84%.
- De acuerdo con los resultados obtenidos en las diferentes pruebas instrumentales realizadas al monómero, podemos observar que los otros compuestos presentes en el residuo polimérico que hacen parte de su formulación, no intervienen o afectan la depolimerización.

- El monómero recuperado es polimerizable ya sea por el método de polímero-monomero como el que se usa en la industria dental, o por otros métodos convencionales para la obtención de PMMA.
- Esta técnica de reciclaje es una opción industrial por su bajo costo para obtener MMA respecto a la reacción habitual que implica el uso de cianhidrina y metanol; además con el uso de materiales post-consumo como materia prima ayudamos en la reducción de desechos poliméricos no biodegradables.
- El punto de fluencia del polímero sintetizado con el monómero recuperado está cercano a los 160 Kgf
- La presencia de plastificantes y de más aditivos dentro del monómero a polimerizar permite obtener un polímero con mejores propiedades mecánicas; estos aditivos marcan una gran diferencia en el comportamiento que mostraron los polímeros evaluados.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar una adecuada molienda del residuo polimérico, entre menor sea el tamaño de partícula del residuo, mejor será el proceso de depolimerización.
- Este método puede ser no solo utilizado en los residuos de PMMA de la industria dental, también puede utilizarse otros residuos, de este mismo polímero, provenientes de otras aplicaciones. Así como utilizarse en otro tipo de polímeros acrílicos, variando las temperaturas de trabajo.
- El en proceso se utiliza CO₂ como gas de arrastre del monómero gaseoso al interior del reactor, este gas con las bombas adecuadas se puede re circular e utilizar de nuevo como gas de arrastre evitando la emisión de gases que producen efectos de invernadero y reduciendo costos de proceso.
- Se recomienda proseguir con los trabajos de investigación con acrilatos; sus usos y obtención de copolímeros o IPNs los cuales pueden traer grandes ventajas y múltiples aplicaciones; así como el trabajo con estos materiales postconsumo pues no se requiere de materia prima costosa y se obtiene muy buenos resultados.
- Al momento de polimerizar el monómero obtenido por este método se sugiere el uso de cargas y aditivos sobre el monómero y el polímero para mejorar sus propiedades mecánicas en busca de un comportamiento frágil y de alta dureza.

7. BIBLIOGRAFIA

1. SEYMOUR, Raimond. Química de los polímeros. Hattiesburg: Reverté, 1995, p.293-237.
2. SANDLER, Stanley. Polymer Syntheses. Nueva York: Academic Press, 1974, p. 267-234.
3. PINNER, S.H. A practical course in polymer chemistry. Nueva York: Pergamon Press, 1961, p.5-20.
4. SORENSON, Wayne. Preparative methods of polymer chemistry. Londres: Interscience publishers, 1961, p 17-35.
5. BRAUN, Dietrich. Identification of plastics. New York: Hanser Publishers,1982, p. 11-92.
6. VAZQUEZ, B.; ELVIRA C.; SAN ROMAN J. Cementos óseos acrílicos: treinta años contribuyendo al desarrollo de la cirugía y la odontología moderna. En: plásticos modernos. (2001); p. 80-88
7. PARRA, Christian; GONZALEZ Gema. Estudio y caracterización de PMMA obtenido mediante polimerización en emulsión por ultrasonido de alta frecuencia. En: Revista latinoamericana de metalurgia y materiales, Vol.26 (2006); p. 29-42.

8. GERINGER; Jean, Wear analysis of materials used as orthopedic implants. En: Wear, Vol. 261 (2006); p. 976-979.
9. GUNTHER, Jorg. Study on recyclability of In-Mold Decorated plastics parts. En: Motorola advanced technology center,(2004); p 1-5.
10. NOMOTO, R. A simple acid erosion test for dental water-based cements En: Dental materials,(2000) Vol.17, p.53-59
11. DARVELL, B. Minimization of the inevitable residual monomer in the denture base acrylic En: Dental materials, Vol.21, (2005); p.1119-1128.
12. MURAT, Mustafa, RUYTER Eystein. Evaluation of bond strength of soft relining materials to denture base polymers. En Dental Materials article in press
13. ARANDES, José.; BILBAO, Javier.; VALERIO, Danilo. Reciclado de residuos plásticos En: Revista iberoamericana de polímeros, Vol.5, Nº 1(2004); p.28-45.
14. FERNANDEZ, Luis. Reciclado químico de plásticos En: plásticos modernos. (2001); p.245-255.
15. SERRANO, D.P.; AGUADO, J.; ESCOLA, J.M.; GARAGORRI, E. Reciclado químico de plásticos. En: plásticos modernos, (2001); p. 155-160.
16. KAMINSKY, W. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in fluidised bed En: Polymer degradation and stability, Vol.85, (2004); p.1045-1050.

17. SONG, S.L. Catalytic effects of sulfates on thermal degradation of waste poly (methyl methacrylate). En: Thermochemica acta, Vol.435, (2005); p.64-67.
18. HU, Yu-Hsiang. The effect of end groups on the thermal degradation of poly (methyl methacrylate). En: Polymer degradation and stability, Vol.82, (2003); p.81-88.
19. CARDENAS, Galo.; MUÑOZ, Carla.; CARBACHO, Hernán. Thermal properties and TGA-FTIR studies of polyacrylic acid and polymethacrylic acid doped with metal clusters. En: European polymer journal, Vol.36, (2000); p.1091-1099.
20. VON LAMPE, I.; SCHULTZE, D. Thermal degradation of poly(methacrylic acid) and Y–Ba–Cu polymethacrylate precursors for the preparation of high temperature superconductors. En: Polymer degradation and stability , Vol.73,(2001); p.87-92
21. DUBINSKY, Stanislav.; GRADER, Gideon.; SHTER, Gennady.; SILVERSTEIN Michael, Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing copper nitrate. En: Polymer degradation and stability, Vol.86, (2004); p.171-178.
22. KOENING, Jack. Spectroscopy of polymers. Washington DC: American Chemical Society, 1992, p.(1-112).

23. ACHILIAS, Dimitris. Chemical recycling of poly (methyl methacrylate) by pyrolysis. Potential use of the liquid fraction as a raw. En: Chemical Engineering Science, Vol. 61, (2006); p.2522-2532.
24. SMOLDERS, K. Thermal degradation of PMMA in fluidized beds. En: Waste Management, Vol. 24, (2004); p 849-857.
25. KANG, Bo-sung, KIM Sang guk, KIM Joo-sik. Thermal degradation of poly(methyl metacrylate) polymers: kinetics and recovery of monomers using a fluidized bed reactor. En: Journal of analytical and applied pyrolysis, article in press
26. HALAS, L. Co-pyrolysis of polymethylmetacrylate with brown coal and effect on monomer production En Fuel, Vol 85 (2006);p 12-18
27. WAGNER, M.S. Characterization and ion-induced degradation of cross-linked poly(methylmetacrylate) studied using time of flight secondary ion mass spectrometry En Applied surface science, Vol 253 (2006); p 2603-2610
28. PAVLINEC, J. Thermal degradation of multilayer methacrylate-acrylate particle-bead polymer powders and melts En Polymer degradation and stability, Vol 55 (1997); p 65-71

PAGINAS WEB CONSULTADAS

29. www.minambiente.gov.co

30. www.sigmaldrich.com

31. www.newstetic.com

32. **Macrogalleria.** pslc.ws/spanish/index.htm

33. www.rohmaas.com

ANEXO A

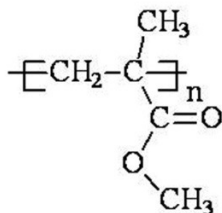
PROPIEDADES Y FICHA DE SEGURIDAD DEL POLIMETILMETACRILATO (PMMA)

Nombre: Polimetilmetacrilato (PMMA)

Numero CAS: 9011-14-7

Formula: $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$

Estructura:



CLASIFICACIÓN HMIS/NFPA

- **Salud:** 0
- **Inflamabilidad:** 0
- **Reactividad:** 0

CLASIFICACIÓN NFPA

- **Salud:** 0
- **Inflamabilidad:** 0
- **Reactividad:** 0

PRIMEROS AUXILIOS

- **EXPOSICIÓN ORAL**

En caso de ingestión, lavar la boca con agua si el sujeto está consciente. Llamar al médico.

- **INHALACIÓN**

En caso de inhalación, sacar al sujeto al aire libre. Si tiene dificultad para respirar, llamar al médico.

- **EXPOSICIÓN DÉRMICA**

En caso de contacto, lavar inmediatamente la piel con jabón y abundante cantidad de agua.

- **EXPOSICIÓN OCULAR**

En caso de contacto con los ojos, enjuagar con abundante cantidad de agua durante 15 minutos por lo menos. Separar los párpados con los dedos para asegurar el buen enjuague de los ojos. Llamar al médico.

MEDIDAS EN CASO DE INCENDIO

- **CONDICIONES DE INFLAMABILIDAD**

El producto puede descomponerse en caso de incendio, formando mezclas inflamables y/o explosivas al entrar en contacto con el aire.

- **PUNTO DE DESTELLO**

> 482 °F > 250 °C

- **TEMPERATURA DE AUTOIGNICIÓN**

304 °C

- **INFLAMABILIDAD**

N/D

- **MEDIOS DE EXTINCIÓN**

Adecuado: Agua pulverizada. Dióxido de carbono, polvo químico seco o espuma apropiada.

CONTRA INCENDIOS

Equipo de Protección: Usar un aparato respiratorio autónomo y ropa protectora para evitar el contacto con la piel y los ojos.

Riesgos Específicos: Emite humos tóxicos en caso de incendio.

PROPIEDADES FÍSICO/QUÍMICAS

Estado Físico: Sólido

Color: Blanco

Forma: Polvo:

Olor: Sin olor

Propiedad	Valor
pH	N/D
Punto de Ebullición/ Rango	N/D
Punto de Fusión /Rango de Punto de Fusión	N/D
Punto de Congelación	N/D

Presión de Vapor	N/D
Densidad de Vapor	N/D
Concentración de Vapor Saturado	N/D
Densidad	1.2 g/cm ³
Densidad bruta	N/D
Umbral de Olor	N/D
% de Volátiles	N/D
Contenido en Compuestos Orgánicos Volátiles	N/D
Contenido en Agua	N/D
Contenido en Disolvente	N/D
Velocidad de Evaporación	N/D
Viscosidad	N/D
Tensión Superficial	N/D
Coeficiente de Reparto	N/D
Temp.de Descomposición	N/D
Punto de Destello	> 482 °F > 250 °C
Límites de Explosión	N/D
Inflamabilidad	N/D
Temperatura de Autoignición	304 °C
Índice de Refracción	N/D
Rotación Óptica	N/D
Datos Varios	N/D
Solubilidad	
Solubilidad en Agua:	Insoluble
Disolvente:	Acetona etilacetato

N/A = no disponible

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

- **ESTABILIDAD**

Estable: Estable.

Materiales a Evitar: Agentes extremadamente oxidantes, Ácidos fuertes.

- **PRODUCTOS DE DESCOMPOSICIÓN PELIGROSOS**

Productos de Descomposición Peligrosos: Monóxido de carbono, dióxido de carbono En caso de incendio, se liberan productos de descomposición irritantes.

- **POLIMERIZACIÓN PELIGROSA**

Polimerización Peligrosa: No se producirá.

ANEXO B

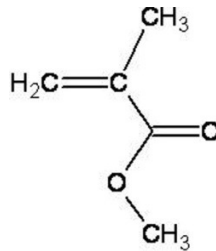
PROPIEDADES Y FICHA DE SEGURIDAD DEL METIL METACRILATO

Nombre: Metil metacrilato

Numero CAS: 80-62-6

Formula: CH₂C (CH₃) (CO₂CH₃)

Estructura:



Peso molecular: 100.12 g/mol

PRIMEROS AUXILIOS

- **EXPOSICIÓN ORAL**

NO provocar vómitos. Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar un médico.

- **INHALACIÓN**

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si no respira, administrar respiración artificial. Consultar un médico.

- **EXPOSICIÓN DÉRMICA**

Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Consultar un médico.

- **EXPOSICIÓN OCULAR**

Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico.

PROPIEDADES FÍSICO/QUÍMICAS

Estado físico:	líquido
Color:	Incoloro
Punto de fusión:	-48 °C
Punto de ebullición:	98 - 100 °C
Punto de ignición:	9 °C - copa cerrada
Temperatura de ignición:	435 °C
Límite de explosión, inferior:	2,12 %(V)
Límite de explosión, superior:	12,5 %(V)
Presión de vapor:	51,3 hPa a 25 °C
Densidad:	0,943 g/cm ³
Solubilidad en agua:	15 g/l
Coeficiente de reparto n-octanol/agua log Pow:	1,38
Densidad de vapor:	3,46

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad en almacén Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

Condiciones que deben evitarse

Calor, llamas y chispas. Calor. Puede polimerizarse al exponerse a la luz.

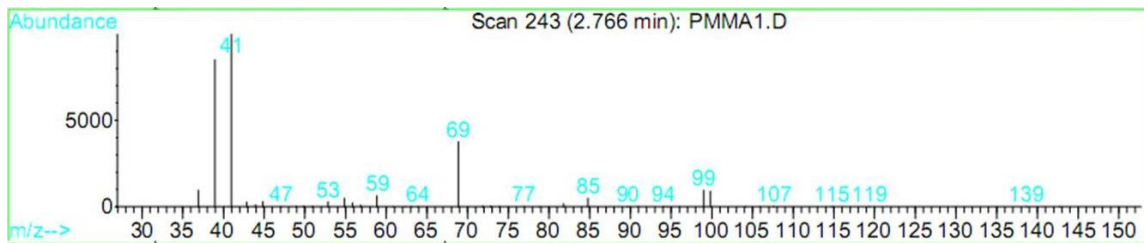
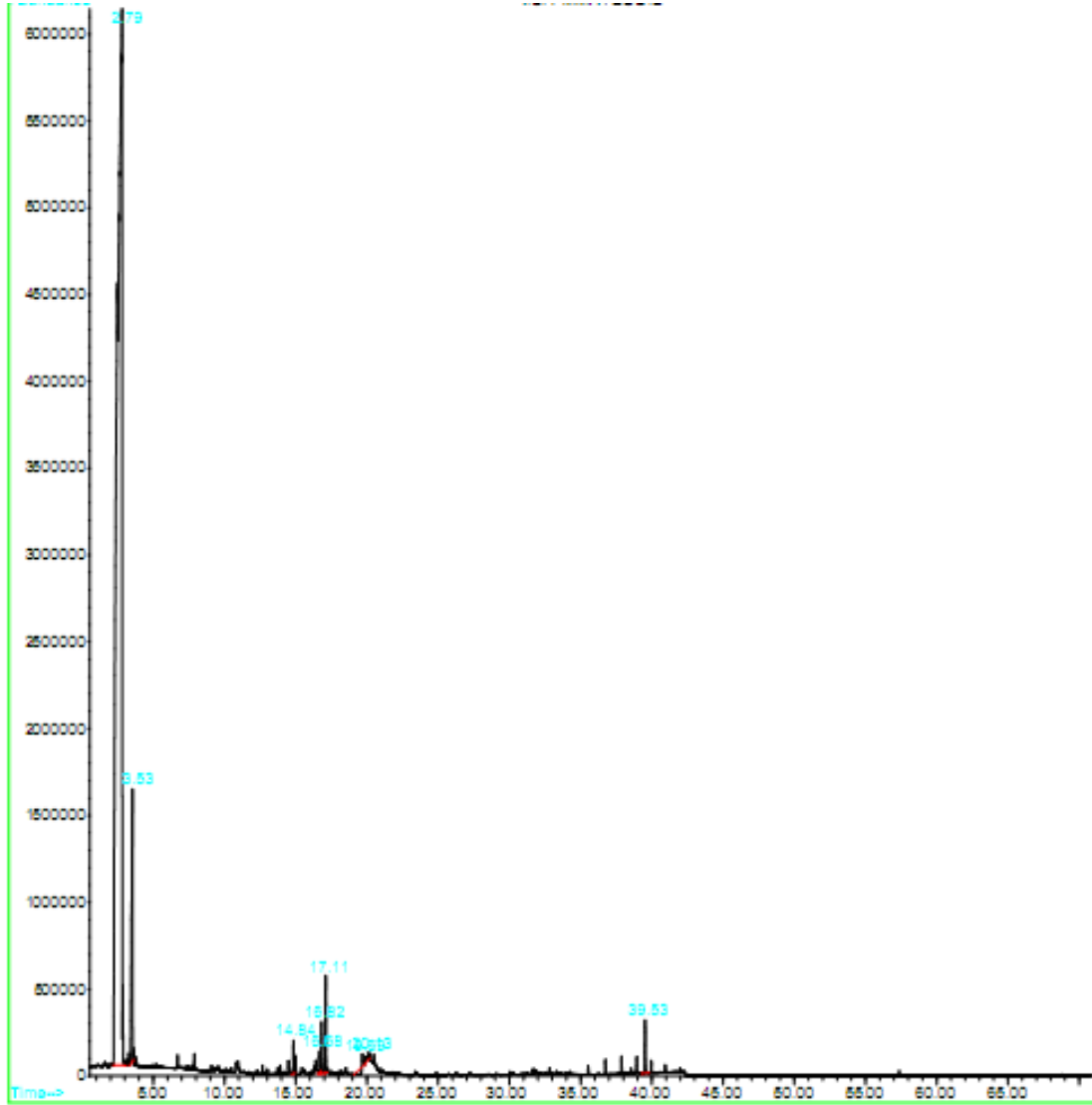
Materias que deben evitarse

Oxidantes, Peróxidos, Aminas, Bases, Ácidos, Agentes reductores, Halógenos

Productos de descomposición peligrosos

Productos de descomposición peligrosos formados en condiciones de incendio.
Óxidos de carbono

ANEXO C
CROMATOGRAMA DE MMA



Peak Number: 1 at 2.79 min Area: 1505311166 Area % 92.84