

**ESTUDIO DE LAS RUTAS DE SINTESIS DE POLIURETANOS A TRAVES DEL  
TRATAMIENTO QUIMICO DE POLI ETILEN TEREFTALATO, (PET) POST-  
CONSUMO**

**MONICA PATRICIA HERNANDEZ MORALES**

**MIGUEL ANDRES ORJUELA GOMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2004**

**ESTUDIO DE LAS RUTAS DE SINTESIS DE POLIURETANOS A TRAVES DEL  
RECICLAJE QUIMICO DE POLI ETILEN TEREFTALATO, (PET) POST-  
CONSUMO**

**MONICA PATRICIA HERNANDEZ MORALES**

**MIGUEL ANDRES ORJUELA GOMEZ**

**Trabajo de grado  
Presentado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Director  
EDGAR FERNANDO CASTILLO MONROY  
Ingeniero Químico. PhD**

**Codirector  
JOSE CARLOS GUTIERREZ  
Químico. MsC.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2004**

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>1. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO</b>	3
<b>2. OBJETIVOS</b>	5
2.1 OBJETIVO GENERAL.	5
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.	5
<b>3. MARCO TEÓRICO</b>	6
3.1 RESIDUOS SÓLIDOS.	6
3.1.1 Clasificación por estado.	6
3.1.2 Clasificación por origen.	6
3.1.3 Clasificación por tipo de manejo.	7
3.1.4 Reciclaje de residuos sólidos.	7
3.1.5 Reciclaje de Polímeros.	8
3.2 POLIETILEN TEREF TALATO (PET).	10
3.2.1 Generalidades del PET.	10
3.2.2 Características del PET.	11
3.3 RECICLAJE DE PET.	12
3.3.1 Metanólisis.	13
3.3.2 Glicólisis.	13
3.3.3 Hidrólisis.	14
3.3.4 Aminólisis.	15
3.3.5 Amonólisis.	16
3.3.6 Otros métodos de reciclaje de PET.	16
3.4 POLIURETANOS	17

3.4.1	Generalidades de los Poliuretanos	17
3.4.2	Química de los Poliuretanos.	18
3.4.3	Materias primas para la síntesis de Poliuretanos.	20
3.4.4	Fabricación de Poliuretanos.	29
3.5	PRODUCCIÓN DE POLIURETANOS (PU) A TRAVES DEL RECICLAJE QUÍMICO DE PET.	30
3.6	POTENCIAL REACTIVO TEÓRICO DEL PET POST-CONSUMO PARA LA PRODUCCIÓN DE POLIURETANOS	31
<b>4.</b>	<b>DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>33</b>
4.1	PRUEBA EXPERIMENTAL DE LA REACTIVIDAD DEL PET Y TDI.	34
4.2	EXPLORACIÓN PRELIMINAR DE LAS VARIABLES INVOLUCRADAS EN LA REACCIÓN PET - TDI	36
4.3	EXPLORACIÓN DE DIFERENTES MECANISMOS PARA LA DISMINUCIÓN DE TAMAÑO DEL PET.	38
4.3.1	Reducción de tamaño mediante mecanismo mecánico.	38
4.3.2	Reducción de tamaño mediante mecanismo fisicoquímico.	39
4.3.3	Reducción de tamaño por vía fisicoquímica y mecánica.	43
4.4	SÍNTESIS DE POLIURETANOS CON PET DE MENOR TAMAÑO.	44
4.4.1	Estudio preliminar.	44
4.4.2	Reacción PET – TDI adicionando Poliol.	44
4.4.3	Reacción TDI con disoluciones PET/Fenol.	46
4.5	EXPLORACIÓN DE LA REACCIÓN DEL PET HACIA UN MATERIAL NO ESPUMADO.	50
4.5.1	Adhesivos.	50
4.5.2	Baldosas.	52
4.5.3	Pinturas.	53
4.5.4	Recubrimientos Poliuretánicos.	55

<b>5.</b>	<b>DESARROLLO DEL RECUBRIMIENTO DE POLIURETANO SOBRE AGLOMERADOS MDF</b>	<b>56</b>
5.1	DETERMINACIÓN DEL MECANISMO DE APLICACIÓN.	57
5.2	DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR Y TIEMPO DE AGITACIÓN.	58
5.3	FORMULACIÓN FINAL DEL RECUBRIMIENTO.	59
5.4	MEDICIÓN DE LAS PRINCIPALES PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS DESARROLLADOS.	62
5.4.1	Cálculo del espesor de la capa de los recubrimientos.	62
5.4.2	Prueba de absorción de agua.	64
5.4.3	Prueba de resistencia al impacto.	65
5.4.4	Prueba de envejecimiento.	68
5.4.5	Prueba de adherencia.	69
5.5	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS ANTERIORES Y SELECCIÓN DE LA MEJOR FORMULACIÓN PARA LOS RECUBRIMIENTOS DE POLIURETANO.	70
5.6	EFFECTOS DEL PET SOBRE EL RECUBRIMIENTO.	71
5.7	CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO SELECCIONADO.	72
5.7.1	Resistencia a la temperatura.	72
5.7.2	Resistencia a sustancia y reactivos químicos.	73
5.7.3	Resistencia a sustancias usadas en el hogar.	74
5.7.4	Resistencia a detergentes.	75
5.7.5	Permisibilidad a ser maquin.....	76
5.7.6	Análisis Termogravimétrico (TGA).	77
5.7.7	Análisis de calorimetría diferencial (DSC).	77
5.7.8	Determinación de Fenol residual.	78
5.8	USOS Y APLICACIONES DEL RECUBRIMIENTO OBTENIDO.	80
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>88</b>
<b>7.</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>91</b>

**BIBLIOGRAFÍA**

92

**ANEXOS**

100

## LISTA DE TABLAS

		<b>Pág</b>
Tabla 3.1	Propiedades fisicoquímicas del PET	11
Tabla 4.1	Relación PET/TDI	36
Tabla 4.2	Estudio de las variables Temperatura y Catalizador	37
Tabla 4.3	Estudio de solventes a diferentes temperaturas	39
Tabla 4.4	Disolución PET/Fenol a diferentes temperaturas	40
Tabla 4.5	Relación PET/Poliol	45
Tabla 4.6	Síntesis de materiales con disoluciones PET/Fenol (2/7, P/V)	47
Tabla 4.7	Síntesis de materiales con disoluciones PET/Fenol (1/2, P/V)	48
Tabla 4.8	Resultados prueba de tensión para adhesivos	51
Tabla 4.9	Resultados de los adhesivos aplicados a otras superficies	51
Tabla 4.10	Solventes para la pintura desarrollada	53

Tabla 5.1	Determinación del mecanismo de aplicación del recubrimiento.	57
Tabla 5.2	Determinación de la cantidad de catalizador y tiempo de agitación de acuerdo a los porcentajes de absorción de agua	58
Tabla 5.3	Determinación de la cantidad de catalizador y tiempo de agitación de acuerdo con la viscosidad de la mezcla reaccionante.	59
Tabla 5.4	Matriz de experimentos para definir la formulación del recubrimiento.	60
Tabla 5.5	Cálculo del espesor de la capa de recubrimiento	63
Tabla 5.6	Prueba de absorción de agua	64
Tabla 5.7	Prueba de resistencia al impacto	66
Tabla 5.8	Prueba de envejecimiento	68
Tabla 5.9	Recopilación de los resultados obtenidos en las pruebas anteriores	70
Tabla 5.10	Prueba de resistencia a la temperatura	72
Tabla 5.11	Prueba de resistencia a sustancias y reactivos químicos	73
Tabla 6.12	Prueba de resistencia a sustancias usadas en el hogar	75

## LISTA DE FIGURAS

		<b>Pàg</b>
Figura 3.1	Monómero del PET.	10
Figura 3.2	Esquema del grupo Uretáno.	18
Figura 3.3	Monómero del Poliuretano.	18
Figura 3.4	Isocianatos comúnmente empleados en la fabricación de Poliuretános.	20
Figura 3.5	Macroglicoles utilizados en la síntesis de Poliuretános.	24
Figura 3.6	Extendedores de cadena.	27
Figura 4.1	Diagrama de flujo de la metodología del desarrollo Experimental.	33
Figura 4.2	Infrarrojo del PET post-consumo y PU obtenido.	35
Figura 5.1	Resultado del análisis Termogravimétrico TGA.	77
Figura 6.2	Resultado del análisis de Calorimetría Diferencial DSC.	78
Figura 6.3	Resultado del análisis Ultravioleta para la determinación de Fenol residual.	79

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

		<b>Pág</b>
Fotografía 3.1	Botellas de PET post-consumo.	12
Fotografía 4.1	Material obtenido después de reacción.	34
Fotografía 4.2	Disolución PET/Fenol.	41
Fotografía 4.3	Aglomeración de la disolución PET/Fenol	42
Fotografía 4.4	Espumas desarrolladas a partir de mezclas PET/Poliol.	45
Fotografía 4.5	Espuma resultante relación PET/Fenol (1/2, P/V) sin silicona.	49
Fotografía 4.6	Baldosas de Poliuretano.	53
Fotografía 5.1	Montaje para la síntesis del recubrimiento.	56
Fotografía 5.2	Recubrimientos espumados.	61
Fotografía 5.3	Recubrimientos que presentaron buena fluidez y fácil aplicación.	61
Fotografía 5.4	Piezas de MDF recubierto y sin recubrir después de ser sumergidas en agua.	65
Fotografía 5.5	Piezas de MDF recubiertas usando diversos tipos de plastificante sometidas a envejecimiento.	69

Fotografía 5.6	Piezas de MDF con recubrimiento sin PET.	71
Fotografía 5.7	Piezas de MDF recubiertas y sin recubrir después de ser expuestas a la acción de químicos.	74

## LISTA DE GRAFICOS

		<b>Pág</b>
Gráfico 4.1	Tiempo de curado con respecto a las variables temperatura y catalizador.	37
Gráfico 4.2	Tiempo de disolución con respecto a la relación PET/Fenol y temperatura.	41
Gráfico 5.1	Resistencia al impacto de acuerdo a cantidad y tipo de plastificante y cantidad de TDI.	67

## LISTA DE ANEXOS

		<b>Pág</b>
Anexo A	Infrarrojos.	93
Anexo B	Análisis Termogravimétrico (TGA) del Poliuretano sintetizado.	97
Anexo C	Análisis de Calorimetría Diferencial (DSC) del Poliuretano sintetizado.	98
Anexo D	Análisis Ultravioleta para determinación de Fenol residual.	99
Anexo E	Medidas de seguridad y precaución en la manipulación de sistemas de Poliuretano.	100

## RESUMEN

### TITULO:

ESTUDIO DE RUTAS DE SÍNTESIS DE POLIURETANOS (PU) A TRAVES DEL TRATAMIENTO QUÍMICO DE POLIETILEN TEREFALÁTO (PET) POST-CONSUMO\*.

### AUTORES:

Miguel Andrés Orjuela Gómez.  
Monica P. Hernández Morales\*\*.

### PALABRAS CLAVES

Poliuretano, Polietilen tereftalato, Recubrimiento, Reciclaje Químico.

### DESCRIPCIÓN

En búsqueda a contribuir con una solución al problema generado por los residuos sólidos en los rellenos sanitarios del mundo moderno, y más específicamente al problema generado por un polímero como lo es el Polietilen tereftalato (PET) el cual presenta corto tiempo de vida útil pero de largo tiempo de degradación, se presenta la alternativa de desarrollar nuevos materiales Poliuretánicos a partir del PET. Para este caso se aprovecha la difuncionalidad de este polímero en cuanto a sus grupos hidroxilo, para que reaccione con Toluen Diisociano (TDI), formulándose posteriormente un material que pueda ofrecer algún tipo de uso.

La investigación inicialmente se centró en corroborar y conocer preliminarmente la reacción entre el PET y el TDI, posteriormente se analizaron diferentes tipos de pretratamientos al PET post-consumo para acondicionarlo de la mejor manera posible para dicha reacción. A continuación se buscaron diferentes tipos de materiales entre los cuales se analizaron Espumas blandas, Espumas rígidas, Ahesivos, Baldosas, Pinturas y recubrimientos, escogiéndose este último por presentar mejores características. Posteriormente los recubrimientos fueron caracterizados y analizados tanto física como químicamente.

---

\* Trabajo de grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería Química.  
Director, Ph.D. Edgar Fernando Castillo

## ABSTRACT

### TITLE:

WAYS STUDY OF SINTESYS OF POLYURETANES THROUGH THE CHEMICAL TREATMENT OF WASTED POLY(ETHILENE TEREPHTHALATE)\* .

### AUTHORS

Miguel Andrés Orjuela Gómez.  
Mónica P. Hernández Morales\*\*.

### KEYWORDS

Polyurethanes, Poly(ethylene terephthalate), Coating, Chemical recycling.

### DESCRIPTION

Looking for giving an alternative solution to the problem made by the solid wastes within the landfills of the world and specifically by a polymer such Poly(ethylene terphthalate) (PET) which has a short util life and long degradation time. An alternative for developing Polyurethanic from PET wasted is shown. To get these Polyurethanes the hidroxil groups from PET are availed in order to react with the Isocianates from TDI and then a useful material is formulated.

At the beginning the research aimed to know the PET – TDI reaction, then different pretreatments to the wasted PET were analyzed in order to get it in the best conditions for the reaction, afterward materials such as flexible and rigid foams, adhesives, floors, paints and coatings were studied, because of its good properties coatings were chosen and characterized.

---

\* Degree project

\*\* Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director, Ph.D.  
Edgar Fernando Castillo

## INTRODUCCIÓN

Desde hace ya varias décadas la mayor parte de la sociedad a nivel mundial ha venido conociendo y haciendo uso de infinidad de productos hechos de materiales poliméricos. No en vano el siglo XX fue conocido como el siglo de los plásticos o polímeros, pues a lo largo de éste y hasta hoy, se han ido desarrollando una gran cantidad de productos los cuales se hacen cada vez más comunes y necesarios en nuestro diario vivir.

No obstante el uso de dichos materiales ha venido creando problemas y desórdenes ambientales al concluir su tiempo de vida útil, debido a que en la mayoría de los casos presentan un largo tiempo de degradación aumentado la carga de los conocidos rellenos sanitarios. Esto constituye una creciente preocupación para nuestra sociedad y más aún para las sociedades futuras.

Con el ánimo de plantear nuevas soluciones a este preocupante problema, tanto las ciencias básicas como ingenieriles han ido incrementando en forma significativa el interés por la reutilización de materiales poliméricos, dedicando parte de sus estudios al planteamiento de posibles y factibles procesos de reciclaje que den valor agregado al desecho y contribuyan con el problema de contaminación ambiental.

Entre la gran variedad de polímeros post-consumo de largo tiempo de degradación, nuestro interés se ha centrado en el Polietilen tereftalato, (PET), por ser un material de amplio uso en la actualidad. Con base en este hecho estudiaremos las vías para el reciclaje de este polímero que de manera económica y sencilla lleven a la producción de Poliuretanos.

El presente documento está dividido en 8 capítulos; el primero corresponde a la justificación del proyecto, el segundo a los objetivos, el tercero al marco teórico, el cuarto a la descripción del procedimiento experimental, el quinto al desarrollo del recubrimiento de Poliuretano, el sexto a las conclusiones, el séptimo a las recomendaciones y el octavo a la bibliografía.

## 1. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

No es un secreto el hecho que diariamente se producen miles de toneladas de desechos en todo el mundo; en cada casa del mundo occidental se produce aproximadamente 1 tonelada anual, de estos desechos los poliméricos y entre éstos el PET representa un significativo porcentaje del total. Este es un problema que cada vez genera más preocupación en la humanidad puesto que está creando una descompensación ambiental.

El consumo de PET a nivel mundial alcanzó en mil novecientos noventa y siete (1997) cantidades alrededor de los 13 millones de toneladas, de las cuales 9.5 millones de toneladas fueron procesadas para la industria textil, 2 millones de toneladas en la manufactura de audio y video cintas y 1.5 millones de toneladas para la producción de varios tipos de empaques como botellas y jarras.

En Bucaramanga, hoy en día se arrojan aproximadamente unas 700 toneladas diarias de residuos sólidos municipales al relleno sanitario El Carrasco, provenientes del área metropolitana y algunos municipios aledaños, de los cuales los plásticos representan el 14% en peso de estos desechos. Dentro de estos residuos plásticos, el 37.4% corresponde a los plásticos que actualmente se reciclan (PVC, PET, LDPE y HDPE), el 1.4% a los plásticos tóxicos y el 60.2% a los plásticos para los cuales todavía no se ha establecido un mecanismo de reciclaje. El vertido, aunque es el camino más frecuente, no es lo más aconsejable por lo cual se deben tomar vías alternativas.

Aunque el PET no crea peligro directo para el medio ambiente, su significativa presencia en las basuras sumada a la alta resistencia a los agentes biológicos y atmosféricos lo hacen ser un material nocivo.

A pesar que en la actualidad se están aplicando en todo el mundo e incluso en Colombia procesos para el reciclaje de PET con buenos resultados económicos, es importante resaltar que la mayoría de estos son de tipo mecánico los cuales dan poco valor agregado al nuevo producto y no son aplicados a todo tipo de PET post-consumo, puesto que el reciclaje físico no es aplicable con mayores beneficios al PET sucio o con demasiados colorantes, cargas o residuos de los contenidos de productos empacados.

Este tipo de procesos ayudan a aminorar el problema, sin embargo, no garantizan que sea totalmente solucionado, dejando la puerta abierta al estudio de nuevas y factibles alternativas para la reutilización de dicho desecho.

Por esta razón, el desarrollo del presente proyecto está encaminado a dar solución a este problema con el fin de disminuir la carga de PET post-consumo en los rellenos sanitarios, y evitar que se siga acumulando la cantidad de material no biodegradable que incrementa la contaminación ambiental, además a dar valor agregado al desecho al ser aprovechado en la síntesis de materiales Poliuretánicos, los cuales son de amplia aplicación y uso en el país. También es de gran importancia el hecho que el PET post-consumo sustituye los Polioles comúnmente usados en la síntesis de Poliuretanos disminuyendo de esta manera costos de producción.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar, Evaluar y Reproducir un procedimiento alternativo a escala laboratorio para el tratamiento químico de Polietilen tereftalato, (PET), post-consumo.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- 2.2.1** Realizar tratamientos preliminares al Polietilen tereftalato, (PET), post-consumo con el fin de acondicionarlo físicamente para la síntesis de Poliuretanos.
- 2.2.2** Seleccionar el mecanismo de polimerización adecuado que garantice buenas propiedades en el material poliuretánico a producir.
- 2.2.3** Determinar las condiciones de operación adecuadas (Tiempo, Temperatura, Agitación, Relación PET/TDI, Aditivos, Catalizador) para la síntesis de Poliuretanos a escala laboratorio.
- 2.2.4** Caracterizar el material Poliuretánico obtenido, evaluando sus principales propiedades fisicoquímicas y mecánicas tales como dureza, rigidez, resiliencia, resistencia al fuego, capacidad de aislante y resistencia a la compresión entre otros.

**2.2.5** Desarrollar un esquema de evaluación preliminar de la eficiencia del reciclaje químico del Polietilen tereftalato, (PET), teniendo en cuenta variables económicas, de proceso y ambientales.

### **3. MARCO TEORICO**

#### **3.1 RESIDUOS SÓLIDOS**

Un residuo sólido es un material que no representa utilidad o valor económico para el dueño. En general un residuo puede ser clasificado por estado, origen o característica.

**3.1.1 Clasificación por estado.** Un residuo es definido por estado según el estado físico en que se encuentre. Existe por lo tanto tres tipos de residuos desde este punto de vista, sólidos, líquidos y gaseosos, es importante notar que el alcance real de esta clasificación puede fijarse en términos puramente descriptivos o, como es realizado en la práctica, según la forma de manejo asociado: por ejemplo un tambor con aceite usado y que es considerado residuo, es intrínsecamente un líquido, pero su manejo va a ser como un sólido pues es transportado en camiones y no por un sistema de conducción hidráulica.

En general un residuo también puede ser caracterizado por sus características de composición y generación.

**3.1.2 Clasificación por origen.** Se puede definir el residuo por la actividad que lo origine, esencialmente es una clasificación sectorial. Esta definición no tiene en la práctica límites en cuanto al nivel de detalle en que se puede llegar en ella.

Tipos de residuos más importantes:

- **Residuos municipales.** La generación de residuos municipales varía en función de factores culturales asociados a los niveles de ingreso, hábitos de consumo, desarrollo tecnológico y estándares de calidad de vida de la población. Los sectores de más altos ingresos generan mayores volúmenes per cápita de los residuos, y estos residuos tienen un mayor valor incorporado que los provenientes de sectores más pobres de la población.
- **Residuos industriales.** La cantidad de residuos que genera una industria es función de la tecnología del proceso productivo, calidad de las materias primas o productos intermedios, propiedades físicas y químicas de las materias auxiliares empleadas, combustibles utilizados y los envases y embalajes del proceso.
- **Residuos mineros.** Los residuos mineros incluyen los materiales que son removidos para ganar acceso a los minerales y todos los residuos provenientes de los procesos mineros.

**3.1.3 Clasificación por tipo de manejo.** Se puede clasificar un residuo por presentar alguna característica asociada al manejo que se le debe dar, definiéndose desde este punto de vista tres grandes grupos:

- **Residuo peligroso.** Son residuos que por su naturaleza son inherentemente peligrosos de manejar y/o disponer y pueden causar enfermedad o la muerte; o que son peligrosos para la salud o el medio ambiente cuando son manejados en forma inapropiada.
- **Residuo inerte.** Residuo estable en el tiempo, el cual no producirá efectos ambientales apreciables al interactuar en el medio ambiente.
- **Residuo no peligroso.** Ninguno de los anteriores.

**3.1.4 Reciclaje de residuos sólidos.** El mundo entero moderno se enfrenta a un problema cada vez más importante y grave: como deshacerse del volumen creciente de los residuos que genera. La mayoría de los residuos terminan convirtiéndose en basura cuyo destino final es el vertedero o los rellenos sanitarios. Los vertederos y rellenos sanitarios son cada vez más escasos y plantean una serie de desventajas y problemas. Para ello el reciclaje se convierte en una buena alternativa, ya que reduce los residuos, ahorra energía y protege el medio ambiente.

La meta de cualquier proceso de reciclaje es el uso o reuso de materiales provenientes de residuos. De importancia en el proceso de reciclaje es que el procedimiento comienza con una separación. Desde un punto de vista de eficiencia del rendimiento de estos sistemas de separación favorece que se haga una separación en el origen.

Existen tres actividades principales en el proceso del reciclaje:

- **Recolección.** Se deben de juntar cantidades considerables de materiales reciclables, separar elementos contaminantes o no reciclables y clasificar los materiales de acuerdo a su tipo específico.
- **Manufactura.** Los materiales clasificados se utilizan como nuevos productos o como materias primas para algún proceso.
- **Consumo.** Los materiales de desperdicio deben ser consumidos. Los compradores deben demandar productos con el mayor porcentaje de materiales reciclados en ellos. Sin demanda, el proceso de reciclaje se detiene.

**3.1.5 Reciclaje de Polímeros.** Tanto en los residuos totales como en los de precedencia urbana, las Poliofelinas son el componente mayoritario. Le

siguen de cerca en importancia el Policloruro de Vinilo y el Poliestireno, en orden diferente según su origen el Polietilen Tereftalato.

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 energética hasta su transformación en productos más nobles y de mayor valor agregado mediante el reciclaje químico. La selección del procedimiento más adecuado para el reciclado de un determinado material no es fácil ni generalizada, 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 las materias vírgenes, entre otros. Dentro de las estrategias para el reciclaje tenemos a continuación las tres más significativas:

- **Reciclado Mecánico.** Dirigido a la recolección, clasificación, trituración, lavado y extrusión del material polimérico. A partir de este proceso se obtienen lentejas que mediante la acción del calor se utilizan para obtener nuevas piezas como carcasas, material de oficina, bolígrafos y mobiliario para jardín. Así mismo, estas lentejas se emplean en la mejora de suelos y como incorporación a otros materiales de construcción.
- **Recuperación energética.** Aquellos productos y materiales que no pueden ser reciclados de una forma económica y medio ambientalmente viable son generalmente incinerados bajo condiciones controladas para la obtención de energía. El Poliestireno presenta un poder calorífico de 16,000 BTU/lb, y sus productos de combustión son dióxido de carbono, vapor de agua y trazas de cenizas no tóxicas.
- **Reciclado Químico.** Se define como la ruptura de los residuos plásticos en fracciones utilizables para su posterior transformación en monómeros u

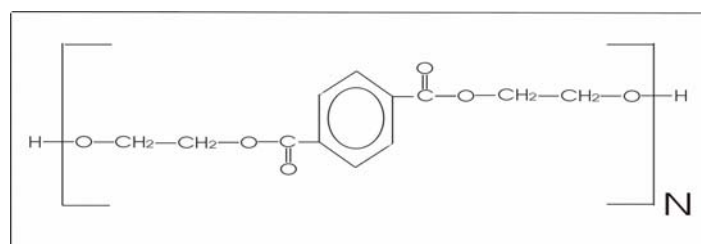
otros productos químicos. Entre los procesos químicos más utilizados tenemos: pirolisis catalítica, depolimerización, glicólisis, hidrogenación, disolución de polímeros, metanólisis, gasificación y otros tipos de tratamiento químico.

## 3.2 POLIETILEN TEREF TALATO (PET)

**3.2.1 Generalidades del PET.** El Polietilen tereftalato (PET), es un tipo de plástico termoplástico, que pertenece a la familia de los Poliésteres saturados o termoplásticos que tienen poco o nada que ver con los Poliésteres insaturados o termoestables. Son producidos por la policondensación de un ácido y un alcohol.

El poliéster se define técnicamente como un polímero de macromoléculas lineales cuya cadena contiene un 85% en peso de un éster de un diol y del ácido tereftálico, en el caso del PET el diol es el Monoetilenglicol. Tanto este último como el mencionado ácido tereftálico provienen del petróleo, lo que permite asegurar que el PET es casi en un 100% un producto petrolífero. A continuación se presenta el esquema del monómero del PET. (Ver figura 3.1)

**Figura 3.1 Monómero del PET**



En función del nivel de organización de las cadenas de moléculas se obtienen diferentes grados de cristalinidad. Así, el PET totalmente cristalino

presenta cadenas perfectamente ordenadas, lo que le confiere una elevada resistencia mecánica y térmica, mostrando un color blanco-marfil opaco. Por el contrario, el PET que presenta cadenas totalmente desordenadas se conoce como amorfo, cuya característica principal es su gran transparencia en detrimento de sus propiedades térmicas y mecánicas.

Existe un número muy amplio de aditivos y de procesos posteriores a la policondensación que se introducen en el proceso de fabricación, según el uso al que esté destinado el material, con el fin de mejorar sus propiedades y ampliar el número de aplicaciones.

Las más importantes líneas de productos de PET son tres: el PET de grado textil, el PET de grado botella y el PET de grado film.

### **3.2.2 Características del PET.**

- Excelente resistencia química, frente a ácidos, bases, sales, jabones, alcoholes y aceites.
- No transmite ningún tipo de olor o sabor a los alimentos (El material reciclado, no se recomienda como empaque de alimentos por factores higiénicos).
- Excelentes características de barrera, tanto para el agua como para el oxígeno y el anhídrido carbónico.
- Débil propagación a la llama con combustión lenta.
- Su incineración no da ningún residuo tóxico ni corrosivo.
- Admite esterilización con rayos gamma.
- No sufre blanqueamiento a la tracción o al pegado.
- Resistencia al impacto a cualquier temperatura.
- Sobresale por su gran transparencia y alto brillo.

- **Propiedades Físicoquímicas.** A continuación se presentan las principales propiedades físicoquímicas del PET. (Ver tabla 3.1)

**Tabla 3.1 Propiedades Físicoquímicas del PET**

Propiedad		Valor
Coeficiente de Volumen de Expansión	De 30 a 60 °C	$1.6 \cdot 10^{-4}$ grados <sup>-1</sup>
	De 90 a 190 °C	$3.7 \cdot 10^{-4}$ grados <sup>-1</sup>
Densidad Específica a 25 °C	Amorfo	1.335 g/cc
	Cristal orientado	1.390 g/cc
Temperatura de Transición Vítrea (Tg)	Amorfo	67 °C
	Cristalino	81 °C
	Cristalino y Orientado	125 °C
Punto de Derretimiento	PET comercial	265 °C
	PET puro	271 °C
Absorción de Humedad (Inmersión en agua a 25 °C durante 1 semana)		0.8 %
Resistividad	A 25 °C	$1 \cdot 10^{18}$ ohmios*cm
	A 150 °C	$1 \cdot 10^{13}$ ohmios*cm
Conductividad Térmica		$3.36 \cdot 10^{-4}$ cal/(cm*s*°C)

**Fuente: BARON W y PALACIOS J. 3**

### 3.3 RECICLAJE DE PET

En la actualidad los procesos de reciclaje de PET se dividen en tres grupos: aquellos que utilizan reciclaje mecánico, los que utilizan reciclaje químico y aquellos que aprovechan la capacidad calorífica de este polímero para utilizarlo como fuente de energía al ser quemado. (Ver fotografía 3.1)

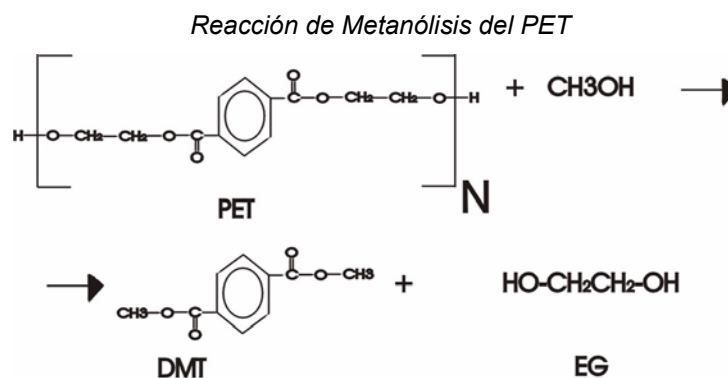
**Fotografía 3.1 Botellas de PET Post – consumo**



El reciclaje de tipo mecánico es uno de los más conocidos y desarrollados actualmente, presentando en la mayoría de los casos bondades económicas y facilidades de proceso. Consiste básicamente en la recolección, desintegración y granulación del polímero. Este PET reciclado puede ser usado para obtener gran variedad de productos los cuales no presentan altas cualidades estándar, además, esta vía no garantiza la reutilización del 100% del PET post-consumo debido a la presencia de aditivos como colorantes, pegantes, etc. exigiendo gran selectividad en el material a reciclar.

Otra vía es el reciclaje basado en procesos químicos. . Estos procesos están divididos en seis grandes grupos: Metanólisis, Glicólisis, Hidrólisis, Aminólisis, Amonolosis y otros métodos.

**3.3.1 Metanólisis.** La Metanólisis consiste en la degradación del PET con Metanol a altas condiciones de presión y temperatura. Los principales productos de la Metanólisis del PET son Dimetil Tereftalato (DMT) y Etilenglicol (EG) los cuales son las materias primas necesarias en la producción de este polímero.

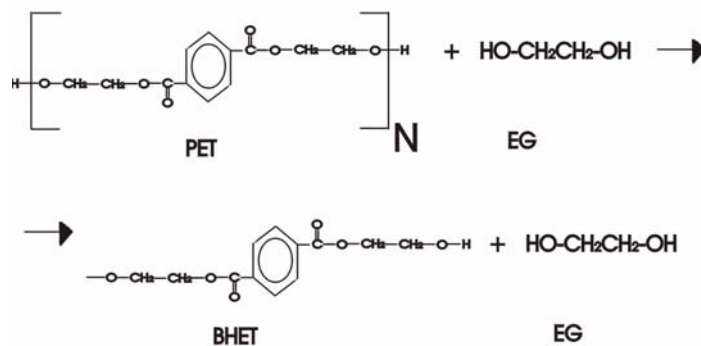


Los procesos de Metanólisis del PET presentan parámetros básicos similares como por ejemplo presiones entre 2 y 4 Mpa y temperaturas entre 180 y 280 °C. La degradación del polímero ocurre mientras se libera Etilenglicol (EG).

La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador típico de transesterificación como Acetato de Zinc, Acetato de Magnesio, Acetato de Cobalto y Dióxido de Plomo. Sin embargo, el más comúnmente usado es Acetato de Zinc, el cual al término de la reacción debe ser desactivado. El DMT obtenido se precipita de la mezcla de post – reacción mediante un previo enfriamiento de esta, centrifugado y cristalizado <sup>30</sup>.

**3.3.2 Glicólisis.** El segundo método más importante en el procesamiento de PET post-consumo es la Glicólisis, el cual es ampliamente usado a escala comercial. El resultado de la glicólisis del PET con Etilenglicol es primordialmente Bis(Hidroxí – Etíl) Tereftaláto, el cual similarmente al DMT es materia prima en la síntesis de PET

*Reacción de Glicólisis del PET*



Bajo condiciones adecuadamente seleccionadas también se puede llevar a cabo la glicólisis parcial del PET, de la cual se obtienen oligómeros de baja longitud de cadena.

La Glicólisis se lleva a cabo en la mayoría de los casos en presencia de Etilenglicol<sup>13</sup>, aunque también puede ser realizada con Dietilenglicol<sup>29</sup>, Propilenglicol<sup>46</sup> o dipropilenglicol<sup>16</sup>.

El proceso se desarrolla en un amplio rango de temperaturas entre 180–250 °C<sup>29</sup> durante periodos de tiempo que varían entre las 0.5 - 8 h, usualmente en presencia de 0.5 % en peso de catalizador (Comúnmente Acetato de Zinc) en relación con el contenido de PET adicionado.

Los productos de la Glicólisis son utilizados en la producción de resinas de poliéster insaturadas<sup>46</sup>, espumas de Poliuretano<sup>43</sup> o espumas de Poliisocianurato<sup>7</sup>.

**3.3.3 Hidrólisis.** El siguiente método de procesamiento de PET post-consumo es la Hidrólisis a Ácido Tereftálico (TPA) y Etilenglicol (EG). El proceso puede ser llevado a cabo por: Hidrólisis ácida, Hidrólisis básica, o Hidrólisis neutra.

- **Hidrólisis ácida.** Se realiza frecuentemente con ácido sulfúrico concentrado aunque también puede realizarse con ácido Nítrico o Fosfórico. Para el caso en que se lleva a cabo con la ayuda de ácido sulfúrico concentrado (no inferior al 87 % en peso), el proceso no exige elevadas presiones (atmosférica) ni temperaturas (25 - 90 °C)<sup>42</sup> y el tiempo de reacción es de 5 min<sup>6</sup>. En la primera etapa del proceso el PET se mezcla con el ácido sulfúrico obteniéndose como resultado un líquido viscoso de TPA y EG el cual posteriormente se introduce en una solución acuosa de Hidróxido de Sodio con el fin de neutralizar el TPA y aumentar el pH de 7.5 – 8.6, la mezcla posteriormente se enfría y se adiciona una base hasta pH 11<sup>6</sup>, la solución obtenida es oscura y contiene TPA en forma de sal de Sodio soluble en agua, Sulfato de Sodio, EG, Hidróxido de Sodio también como pequeñas cantidades de impurezas insolubles las cuales se filtran mediante mecanismos tradicionales. El siguiente paso es acidificar la muestra<sup>34</sup> con el fin de reprecipitar el TPA, filtrarlo, lavarlo y secarlo obteniéndose de esta forma TPA del 99% de pureza. El EG es recuperado con la ayuda de solventes orgánicos como Tricloroetileno.

- **Hidrólisis Básica.** Usualmente se lleva a cabo con el uso de soluciones acuosas de NaOH del 4 – 20 % en peso. La reacción procede lentamente durante 3 – 5 h a temperaturas entre 210 – 250 °C y presiones entre 1.4 – 2 Mpa<sup>32</sup>.

- **Hidrólisis Neutra.** Se desarrolla con el uso de agua o vapor de agua. El proceso se lleva a cabo a presiones entre 1–4 MPa a temperaturas de 200–300 °C<sup>21</sup> a una relación PET:Agua 1:12 en peso. Es posible la aplicación de catalizadores comunes de transesterificación; sin embargo, son más recomendados acetatos de álcali– metal<sup>19</sup>. Durante la hidrólisis del PET se forman monoésteres de glicol y Ácido Tereftálico. Estos presentan buena solubilidad en agua a temperaturas entre 95– 100 °C, mientras que a estas condiciones el TPA es prácticamente insoluble, lo que hace que la separación se pueda realizar de forma fácil, además si las condiciones límites de operación son controladas la producción de dichos ésteres no es superiores al 2 %<sup>24</sup>.

**3.3.4 Aminólisis.** La aminólisis del PET conduce a la formación de diamidas de TPA y EG. Hasta el momento no son conocidos procesos de este tipo a escala industrial para el reciclaje de PET. Sin embargo, es conocido que la Aminólisis parcial de PET contribuye significativamente en el mejoramiento de las propiedades del éster en la fabricación de fibras con propiedades definidas.

En la mayoría de las Aminólisis el PET se encuentra en forma de polvo o fibras. La reacción se lleva a cabo usualmente en solución acuosa de una amina terciaria, como Metilamina<sup>30</sup>, Etilamina<sup>12</sup>, o Etanolamina<sup>10</sup> a un rango de temperaturas entre 20 – 100 °C<sup>10</sup>.

**3.3.5 Amonólisis.** Una amida de TPA se produce por la acción del Amoníaco en el PET en presencia de EG. Muy buenos resultados se han obtenido a presiones aproximadas de 2 MPa y rangos de temperaturas entre 120 – 280 °C durante 1–7 horas. Cuando la reacción finaliza, la Amida producida se filtra, enjuaga con agua y se seca a 80 °C, El producto obtenido es del 99% de pureza y su producción es superior al 90%<sup>4</sup>.

**3.3.6 Otros Métodos de Reciclaje de PET.** En los últimos años se han desarrollado varios procesos basados en una nueva dirección de reciclaje químico de PET. La mayoría de estos procesos se usan en bajas producciones en la industria de los plásticos y los recubrimientos. Es posible obtener productos los cuales son competitivos en precio a los equivalentes realizados por métodos convencionales. Estas tecnologías generalmente no producen desechos y algunas veces son menos complejas que las tradicionales.

➤ Recubrimientos. El uso del reciclaje químico del PET en la manufactura de materiales de recubrimiento es cada vez más frecuente. La producción de éstos es basada primordialmente en la tranesterificación del PET por medio de Esteres de alto contenido de Glicoles y Ácidos carboxílicos, también como Esteres de Pentaeritritol con Ácidos grasos a temperaturas entre 200 – 300 °C<sup>17</sup>.

➤ El PET post-consumo también es usado en la manufactura de pinturas de agua<sup>34</sup>, esto se logra mediante la reacción del PET con una mezcla de Ácidos grasos en su mayoría linoléico y trimetiloetano, los cuales son usados en la separación de los recubrimientos solubles en agua. El Trimetiloetano reacciona con el PET a 230 °C durante 45 min, lo cual da una mezcla de oligómeros que son sometidos a reacción con Ácidos grasos y

posteriormente con Anhídrido trimetílico, la reacción se lleva a cabo sin la presencia de catalizador.

➤ El PET post-consumo también es usado en la producción de lacas electroaislantes. Para esto, el PET se calienta en una mezcla de Trioles y Glicoles a temperaturas entre 230–260 °C con el fin de obtener una solución homogénea, el proceso continua por condensación a reflujo hasta que la temperatura desciende suavemente a 60 °C. La siguiente etapa es la adición de un catalizador de transesterificación como Cloruro de zinc y un calentamiento a temperaturas entre 220–250 °C; posteriormente es requerida una destilación de los productos de bajo peso molecular y un enfriamiento lento hasta que el Poliéster alcance los 60–100 °C.

➤ Plastificantes: El Dioctil Tereftalato (DOT) se genera en la reacción de transesterificación del PET con 2-etilhexanol y es usado como plastificante para el PVC.

Existen algunos métodos de reciclaje de PET con miras a la obtención de Poliuretanos (PU) los cuales serán tratados más adelante.

### **3.4 POLIURETANOS.**

**3.4.1 Generalidades de los Poliuretanos.** El nombre Poliuretano se refiere a una extensa familia de polímeros que poseen como elemento estructural característico el grupo Uretano. Este grupo puede considerarse como un Éster de Ácido Carbámico o como un Éster– Amida del ácido carbónico, resultante en general de la reacción de un Isocianato y un Alcohol. Además, un material típico Poliuretánico pueden contener grupos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, ésteres, éteres, amidas y grupos úrea.

Los grupos Uretano tienen la siguiente configuración característica y se encuentran presentes significativamente en los Poliuretanos aunque no se repiten en un orden regular. (Ver figura 3.2)

**Figura 3.2 Esquema del grupo Uretano**

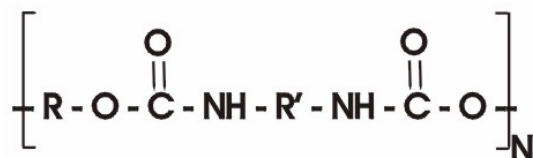


Es necesario aclarar que el etil carbamato, comúnmente conocido con el nombre de Uretano, no es el precursor de los Poliuretanos; de la misma forma, la depolimerización o hidrolización de los materiales Poliuretánicos no llevará a la obtención de estos compuestos.

**3.4.2 Química de los Poliuretanos.** La química del Poliuretano se basa en las reacciones de Isocianatos con productos que contengan dos o más Hidrógenos activos. Los Isocianatos contienen uno o más del altamente grupo reactivo NCO. Este último va a reaccionar rápidamente con átomos de Hidrógeno asociados a átomos más electronegativos que el Carbono.

Por ejemplo, la estructura general de un Poliuretano derivado de un compuesto dihidroxílico OH-R-OH y un diisocianato OCN-R'-NCO, puede ser representado por la siguiente fórmula. (Ver figura 3.3)

**Figura 3.3 Monómero de Poliuretano**



La funcionalidad de los grupos hidroxilo como también la de los isocianatos, puede ser incrementada a tres o más para formar polímeros entrecruzados. Otros cambios estructurales se dan según la naturaleza de la cadena R, que puede ser poliéter, poliéster o un simple glicol comprendidos en un amplio intervalo de peso molecular o también mezclas de compuestos polihidroxílicos. Similarmente la naturaleza de la cadena R' también puede variar como por ejemplo de un diisocianato de naftaleno a un diisocianato de hexametileno.

Dependiendo de la elección de los reactivos (Isocianato, Polirol y/o extendedor o entrecruzante) y la naturaleza de éstos, se puede obtener un número muy amplio de estructuras y propiedades del material Poliuretánico tales como fibras suaves y duras, espumas flexibles y rígidas, diversos aislantes y amplia variedad de plásticos entrecruzados.

La formación del Poliuretano es un complejo proceso donde compiten dos reacciones principales exotérmicas: la reacción de polimerización y la de formación de gas (para el caso de producción de espumas).

Podemos anotar que particularmente la formación de espumas es un fenómeno más complejo que cualquier otra aplicación de los Poliuretanos debido a que estos sistemas presentan características coloidales. Son relativamente pocos los conocimientos de tipo cuantitativo que se tienen acerca de la formación de espumas de Poliuretano. Sin embargo, por su importancia comercial se han realizado considerables investigaciones con el fin de comprender este fenómeno.

La preparación de espumas de Uretano involucra la formación de burbujas de gas en un sistema líquido el cual se está polimerizando; el crecimiento y estabilización de dichas burbujas se desarrolla mientras el polímero se forma

y cura. De ahí que el aspecto coloidal de nucleación de las burbujas, crecimiento y estabilidad son de principal importancia en el crecimiento de las espumas.

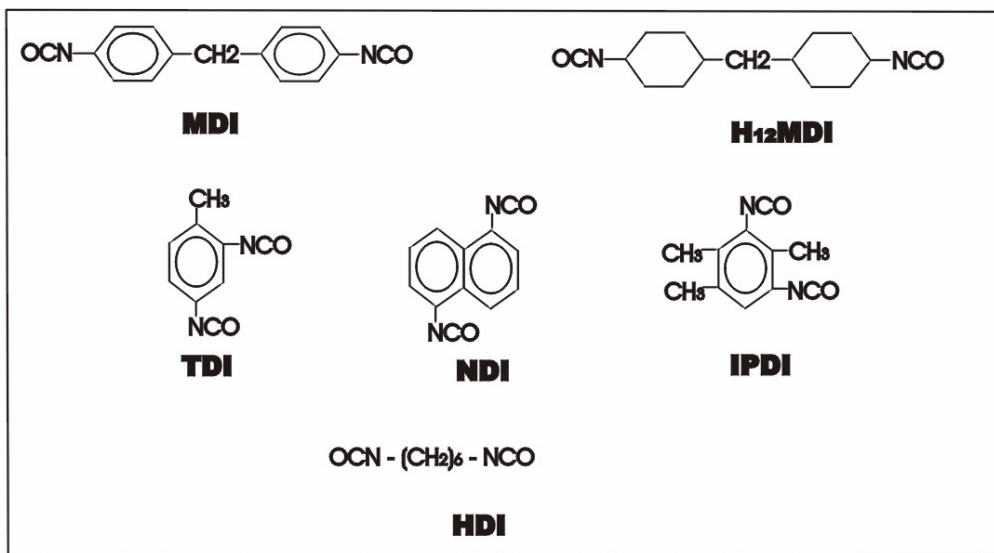
El desarrollo del curado como último paso en la formación de las espumas de Poliuretano involucra cambios en el peso molecular, grado de entrecruzamiento, elasticidad y viscosidad del polímero. De las propiedades más comúnmente medibles en las espumas, la compresibilidad es la última en estabilizar su valor.

Como es bien sabido los primeros 30 segundos después del mezclado de los componentes hacen la diferencia entre obtener una espuma o no, o menos dramáticamente entre la obtención del tamaño de celda deseado o no.

### **3.4.3 Materias primas para la síntesis de Poliuretanos**

- **Isocianatos.** Los isocianatos contienen el grupo altamente insaturado  $N=C=O$ , son altamente reactivos con otros compuestos y pueden incluso reaccionar con ellos mismos siendo los aromáticos en general, más reactivos que los alifáticos. La reacción puede ocurrir con casi cualquier compuesto que contenga un átomo de Hidrógeno que pueda ser reemplazado por sodio como también con algunos compuestos que contengan átomos de Hidrógeno no inmediatamente reemplazables por sodio. Los Isocianatos comúnmente empleados en la fabricación de Poliuretanos se muestran a continuación, siendo el MDI y el TDI, del tipo aromático los más importantes. (Ver figura 3.4)

**Figura 3.4** Isocianatos comúnmente empleados en la fabricación de Poliuretanos.

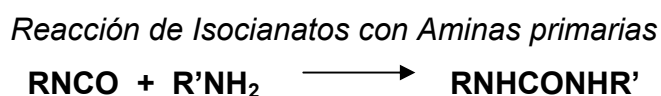


La reacción puede ocurrir con casi cualquier compuesto que contenga un átomo de Hidrógeno que pueda ser reemplazado por Sodio como también con algunos compuestos que contengan un átomo de Hidrógeno no inmediatamente reemplazables por Sodio.

Las principales reacciones de los Isocianatos son:

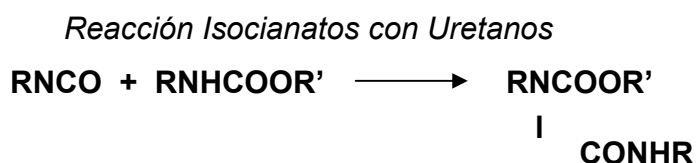
**a) Reacciones con compuestos que contienen el grupo N-H.**

➤ **Reacciones con Aminas:** Todos los compuestos que contienen el grupo NH son potencialmente reactivos con isocianatos, siendo los más básicos los más reactivos a menos que se presenten obstáculos estéricos en exceso. Así, las aminas alifáticas primarias son extremadamente reactivas entre 0 y 25°C, dando úreas disustituidas en alta producción:



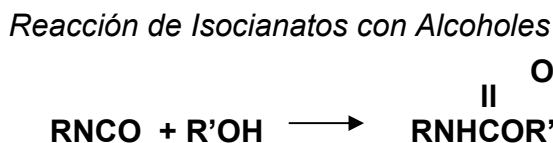


➤ **Reacciones con Uretanos.** Los Uretanos son por lo general menos reactivos con los isocianatos que las ureas. En sistemas no catalizados, son necesarias temperaturas entre 120 y 140 °C para obtener significantes velocidades de reacción. El producto obtenido de esta reacción es un alofanáto



**b) Reacciones con compuestos que contiene el grupo O-H.**

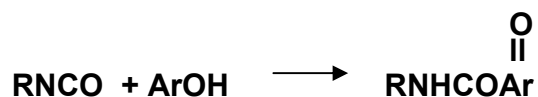
➤ **Reacciones con Alcoholes:** Esencialmente todos los compuestos que contienen un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno reaccionarán bajo condiciones apropiadas con un isocianato. La clase más reactiva de estos compuestos es la familia de los alcoholes. Con los alcoholes como con muchos otros compuestos los efectos de los obstáculos estéricos son pronunciados, así mientras los alcoholes primarios reaccionan inmediatamente a temperaturas entre 25 y 50 °C, los alcoholes secundarios reaccionan con una velocidad 0.3 veces la velocidad de los primarios y los terciarios reaccionan aun más lentamente, aproximadamente con 0.005 veces la velocidad de reacción de los primarios. La reacción normal entre un alcohol y un isocianato da un Uretano también llamado Carbamato:



➤ **Reacciones con Fenol.** Los fenoles siendo más ácidos o menos básicos que los alcoholes alifáticos reaccionan más lentamente con isocianatos que lo que estos últimos lo hacen con los alcoholes. La reacción

de la mayoría de los isocianatos con fenoles es tan lenta a temperaturas entre 50 y 75 °C que normalmente se utilizan catalizadores tales como, aminas terciarias o cloruro de aluminio para promover esta reacción.

*Reacción de Isocianatos con Fenoles*



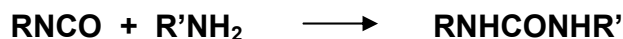
➤ **Reacciones con Agua.** El agua es usualmente similar a los alcoholes secundarios en su reactividad con los isocianatos si ambos son solubles en el medio de reacción, sin embargo la reacción no es tan simple como la formación de Uretanos. El primer producto no es usualmente estable, produciendo dióxido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

*Reacción Isocianatos con Agua*



La amina formada reacciona con el Isocianato más rápidamente que lo que lo hace con el agua.

*Reacción de Isocianato con amina proveniente de Isocianato Agua*



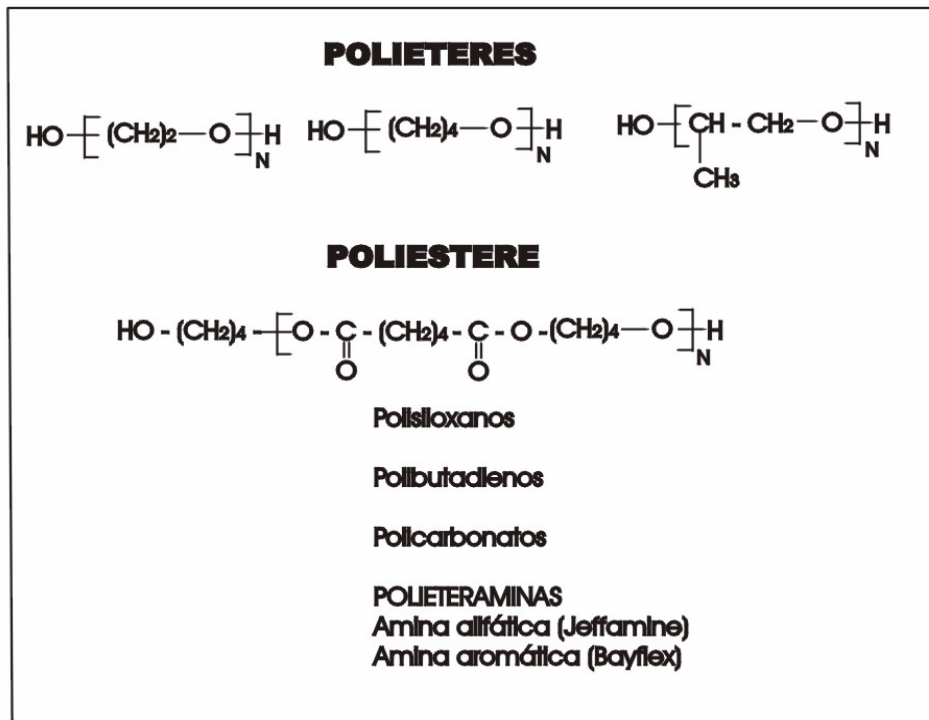
➤ **Reacciones con Ácidos Carboxílicos.** Los grupos hidroxilo contenidos en los ácidos carboxílicos reaccionan justamente con los Isocianatos. Puesto que los ácidos carbóxicos varían considerablemente en su grado de acidez, es de esperarse que de la misma forma también varíe su reactividad con los isocianatos. Los ácidos carboxílicos presentan menor reactividad que los alcoholes primarios y el agua, la reacción es catalizada por aminas terciarias, muchas otras bases y numerosos compuestos metálicos.

*Reacción Isocianatos con Ácidos Carboxílicos*



- **Macroglicoles.** Los Macroglicoles son en general Poliéteres o Poliésteres con un peso molecular comprendido entre 400 y 5000 daltons y según su longitud de cadena se puede obtener estructuras con diferentes flexibilidad. (Ver figura 3.5)

**Figura 3.5 Macroglicoles utilizados en la Síntesis de Poliuretanos**



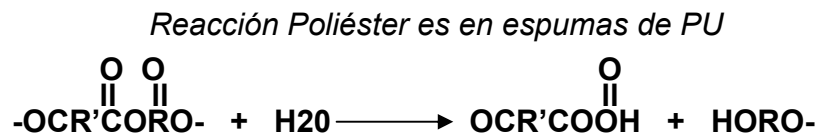
**a) Poliéteres.** Los Poliéteres usados en aplicaciones para Poliuretanos son líquidos viscosos no volátiles. Se considera que la mayoría son solubles en solventes orgánicos comunes como alcoholes, cetonas y solventes halogenados y su solubilidad en agua decrece a medida que aumenta el peso molecular,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

De las propiedades fisicoquímicas de los Poliéteres destinados a la formación de Poliuretanos, en las que más énfasis se ha hecho son

contenido de hidroxilos, insaturación, contenido de agua, acidez, contenido de carboxilos y peso molecular.

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

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



La oxidación de las cadenas de Poliéster podría ocurrir bajo condiciones extremas y particularmente si hay instauraciones presentes, grupos éter o grupos alquil adyacentes a un anillo aromático, aunque no son muy significantes.

**c) Aceite de Higuera.** Es un triglicérido conformado en un 90% de ácido ricinoléico y un 10% de ácido monohidroxicólico. Puede ser considerado desde el punto de vista de la reacción con Isocianatos como aproximadamente un 70% di y un 30% trifuncional. Debido a su larga cadena de ácidos grasos, el

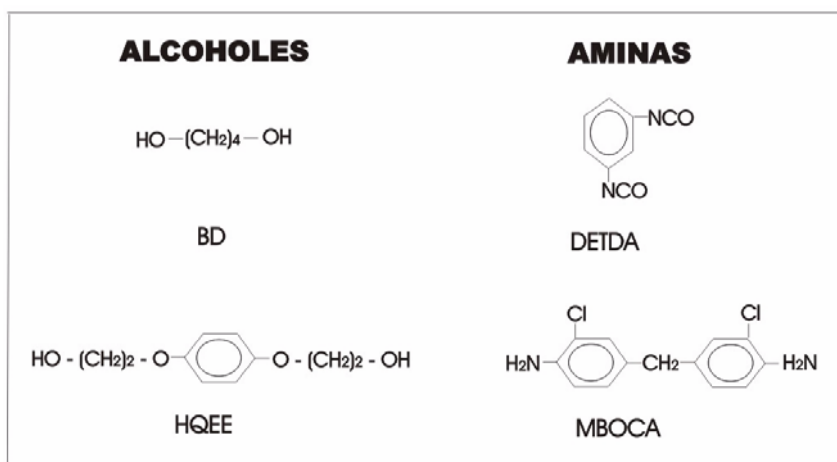
aceite de Higuera imparte características no polares a los Uretanos las cuales se ven reflejadas en algunas de las propiedades de los polímeros resultantes como resistencia al agua. Al mismo tiempo la estructura de triol del aceite de Higuera produce entrecruzamiento, reflejándose en producción de resinas termoestables. Aunque de momento los Polioles de poliéster aromático se usan principalmente en la fabricación de espumas rígidas, están tratando de ampliar su rango de aplicaciones. Los hay derivados del Ácido tereftálico, usualmente obtenidos a partir de material PET reciclado y del Ácido Ortoftálico.

**d) Otros.** Menos habituales, pero disponibles comercialmente, son los Polioles de butadieno y de Carbonato Alifático, y al menos a nivel de laboratorio, se encuentran polioles de Butadieno hidrogenado, de Poliamidas y de Silicona. Por último, un tipo de macroglicoles que están ampliando su uso son los denominados Polioles Poliméricos, estos Polioles pueden ser de base Éter o Éster.

- **Aditivos.** La función de los aditivos es controlar la reacción química asociada con la formación del Polímero y modificar las propiedades de los productos finales. Los más importantes son:

**a) Extendedores de cadena.** Entre los extendedores de cadena el 1,4 Butanodiol es el más utilizado y conduce a la formación de grupos Uretano, mientras que el uso de Diaminas forma grupos Úrea, lo cual lleva a Poliuretanos – Úrea. Prácticamente cualquier poliglicol o poliamina puede utilizarse como extendedor/entrecruzante, estando limitado su uso sobre todo por el precio, la toxicidad y la facilidad de procesado. (Ver figura 3.6)

**Figura 3.6** *Extendedores de cadena*



**b) Catalizadores.** Los catalizadores son útiles para conducir la reacción entre el prepolímero y el agua, o entre el isocianato, la resina y el agua a velocidades tales que permitan que la espuma crezca y que cure lo suficientemente rápido para prevenir el colapso de la misma. Las bases o impurezas metálicas, las cuales pueden estar presentes en las resinas, pueden también contribuir con los efectos catalíticos. Las impurezas ácidas en las resinas o en los isocianatos podrían servir para neutralizar una porción del catalizador reduciendo así ligeramente el efecto catalítico.

Se usan normalmente Aminas terciarias, cuya actividad catalítica depende de su basicidad y de su estructura, y compuestos órgano metálicos. Los factores que generalmente se consideran para la elección de la amina son: poder catalítico, olor, presión de vapor, solubilidad y costo. El poder catalítico se incrementa cuando se incrementa la basicidad de la amina y los efectos estéricos del grupo amino disminuyen. Es recomendable que las aminas usadas para fines catalíticos sean solubles en agua, presenten alta presión de vapor y su olor no permanezca en los materiales producidos. La tendencia actual se dirige a emplear Aminas terciarias y en general, catalizadores que sean reactivos y que por lo tanto se integren en la estructura polimérica.

Como catalizadores Órgano metálicos, tradicionalmente se han empleado Sales de Estaño (Octoato de estaño, oleato de estaño, dibutilín dioctoato y dibutilín dilauato). Estos tipos de catalizadores son mucho más poderosos para las reacciones entre isocianatos y grupos hidroxilo de lo que son las aminas terciarias, pero aparentemente no son tan buenos catalizadores para las reacciones entre agua e isocianatos. Así los catalizadores de estaño pueden ser usados para forzar las reacciones entre isocianatos y Poliésteres a velocidades tales que la viscosidad se incrementa rápidamente y el gas es atrapado satisfactoriamente.

A diferencia de muchas de las aminas terciarias, las cuales se evaporan de la espuma, los catalizadores de estaño permanecen lo cual puede generar algunos cambios químicos con el tiempo; por ejemplo oxidación del estaño de estañoso a estánico o la hidrólisis. Se debe entonces escoger un sistema catalítico que no presente en un futuro efectos adversos en las espumas.

Los sistemas comerciales de producción de espumas de Poliuretano, generalmente utilizan una mezcla de catalizadores; por ejemplo: un catalizador de estaño junto con una o más clases de aminas terciarias son escogidas para promover un conveniente balance en la reacción entre isocianato-hidroxilo e isocianato-agua. El catalizador de estaño ofrece un control inicial sobre la forma mientras que la amina provee un control posterior. La amina ayuda significativamente a asegurar un rápido desarrollo de las propiedades completas del polímero, incluyendo baja compresibilidad.

Las mezclas de catalizadores son una excelente opción para eliminar los problemas en las espumas de encogimientos y vacíos los cuales pueden ser el resultado de un inadecuado balance de la evolución del gas y las propiedades del polímero.

Otros catalizadores efectivos que pueden nombrarse son los de Zinc, Bismuto, Hierro y otros metales. Del mismo modo que estos catalizadores aceleran la reacción de formación de Poliuretanos, también aceleran su descomposición a altas temperaturas, por lo que se evita su uso en aplicaciones en las que el producto se someta a temperaturas relativamente altas. También se limita su empleo por su toxicidad en aplicaciones tales como contacto con alimentos o productos para uso médico.

**c) Agentes espumantes.** Obviamente su uso se restringe para la obtención de productos espumados. Aunque en formulaciones con Agua se aprovecha el Dióxido de Carbono generado para la producción de la espuma, se emplean comúnmente agentes espumantes físicos, que son líquidos de bajo punto de ebullición que se volatilizan con el calor que se desprende en la reacción de formación del polímero.

**d) Surfactantes.** Son esenciales para la fabricación de la mayoría de los productos Poliuretánicos, sobre todo son útiles en la fabricación de espumas, donde ayudan en el control del tamaño de las celdillas estabilizando las burbujas de gas y reduciendo las concentraciones de tensión en las paredes de las celdillas. Los más importantes son las Siliconas líquidas y copolímeros de injerto de Polisiloxano – Poliéter.

**e) Plastificantes.** Se emplean mucho en Poliuretanos masticables y termoplásticos tanto para ayudar al procesado como para controlar la dureza y el módulo del producto.

**3.4.4 Fabricación de Poliuretanos.** Los Poliuretanos pueden prepararse mediante dos procesos básicos en cuanto a la secuencia de adición de reactivos. El método más simple y económico consiste en mezclar todos los reactivos y verter la mezcla en un molde o en el caso de la espuma de bloque continuo en una banda transportadora donde tiene lugar el curado final.

El segundo método involucra la reacción del Macroglicol con un exceso de Isocianato para formar un polímero con grupos finales Isocianato denominado prepolímero que es un líquido viscoso o un sólido con bajo punto de fusión. El paso siguiente consiste en el agregado del extendedor de cadena para incrementar el peso molecular y/o formar entrecruzamientos, dependiendo de la funcionalidad del prepolímero y de la estequiometría de la reacción. En este último paso, lo mismo que en el método anterior, se pueden producir reacciones secundarias tales como la formación de Alofanátos (Reacción entre Isocianato y Uretano) o Biuret (Reacción entre Isocianato y Urea).

El método del prepolímero se usa cada vez más: primero, porque permite un mejor control de la reacción y del polímero final al separar la reacción de extensión de cadena y segundo, por razones de seguridad dado que es más probable que queden monómeros de Isocianatos libres sin reaccionar en el primer método.

Para conseguir que el polímero en formación consiga un alto peso molecular y, por lo tanto, las mejores propiedades posibles, la estequiometría entre los grupos Isocianato y los grupos alcohol (o amina) debe ser en teoría 1:1. Habitualmente se recurre en la industria a un pequeño desbalance de 1.05:1, lo que dejaría un ligerísimo exceso de Isocianato que puede reaccionar con los grupos Uretano y urea ya formados para dar entrecruzamientos de Alofanato y Biuret, mejorando así aun más las propiedades mecánicas.

### **3.5 PRODUCCIÓN DE POLIURETANOS (PU) A TRAVÉS DE RECICLAJE QUÍMICO DE PET.**

Son pocos los estudios reportados en la literatura acerca de la producción de Poliuretanos a través del tratamiento químico de PET post – consumo. Sin

embargo se reporta la fabricación de poli(éster polioles) estables obtenidos durante la Glicólisis del PET con Óxidos de Alquileno en presencia de catalizador. Estos Poli(éster polioles) son empleados luego en la producción de espumas de Poliuretano o Policianurato<sup>46</sup>.

También se ha propuesto un interesante método de reciclaje de PET post-consumo por medio de la degradación del polímero mediante la adición de breas de Alquitranses del Carbón. Los productos obtenidos son utilizados en la fabricación de Poliuretanos de baja calidad destinados a la industria de la construcción. En este proceso el PET pulverizado se mezcla en reactores tipo Batch con Breas de Alquitranses de Carbón los cuales hacen parte del 80 % en peso de la mezcla reaccionante y se calienta a temperaturas entre 130 – 330 °C, El calentamiento procede entre 15 – 60 min. Un gas inerte se pasa a través de la mezcla y al término de la reacción los productos se enfrían suavemente hasta alcanzar temperaturas entre los 30 – 230 °C<sup>35</sup>.

### **3.6 POTENCIAL REACTIVO TEORICO DEL PET POST-CONSUMO PARA PRODUCCION DE POLIURETANOS.**

Los Poliuretanos pueden ser sintetizados por una gran variedad de mecanismos, siendo los más comunes aquellos que involucran la reacción de un di o polifuncional Isocianato con un compuesto di o polifuncional del grupo hidroxilo; como por ejemplo Poliésteres o Polietéres con terminaciones OH.

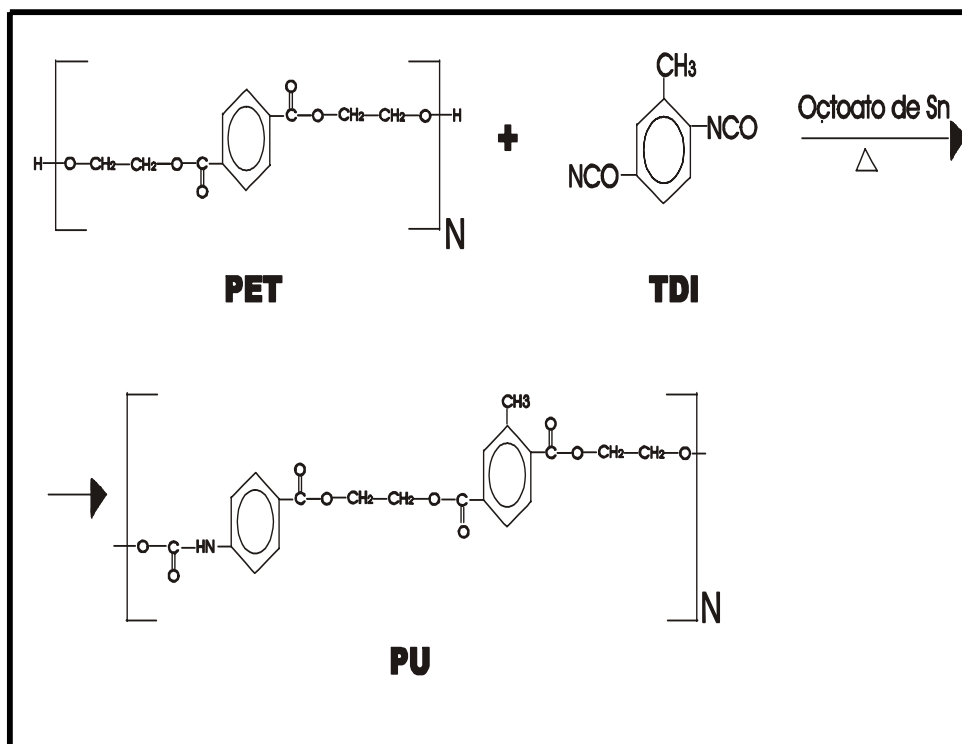
Para el caso del TDI, este es un Isocianato difuncional (Ver figura 3.4) , mientras que el Polietilen Tereftalato (PET) es un polímero que pertenece a la familia de los Poliésteres saturados producido por la policondensación de un ácido carboxílico y un alcohol, los cuales hacen de este un polímero

difuncional (en cuanto a contenido de Hidroxilos se refiere) bien sea por la terminación OH del grupo alcohol o del grupo ácido (Ver figura 3.1).

Aunque las reacciones entre Isocianatos e Hidroxilos presentan buenas velocidades de reacción, estas se ven notablemente favorecidas ante incrementos de temperatura, y/o el uso de distintos tipos de catalizadores siendo el Octoato de Estaño el más común y el de mejores propiedades.

Teniendo en cuenta lo citado anteriormente se planteó la síntesis de Poliuretanos mostrada a continuación a través de una reacción PET-TDI favorecida por aumentos en la temperatura y uso de Octoato de Estaño como catalizador. (Ver figura 3.7)

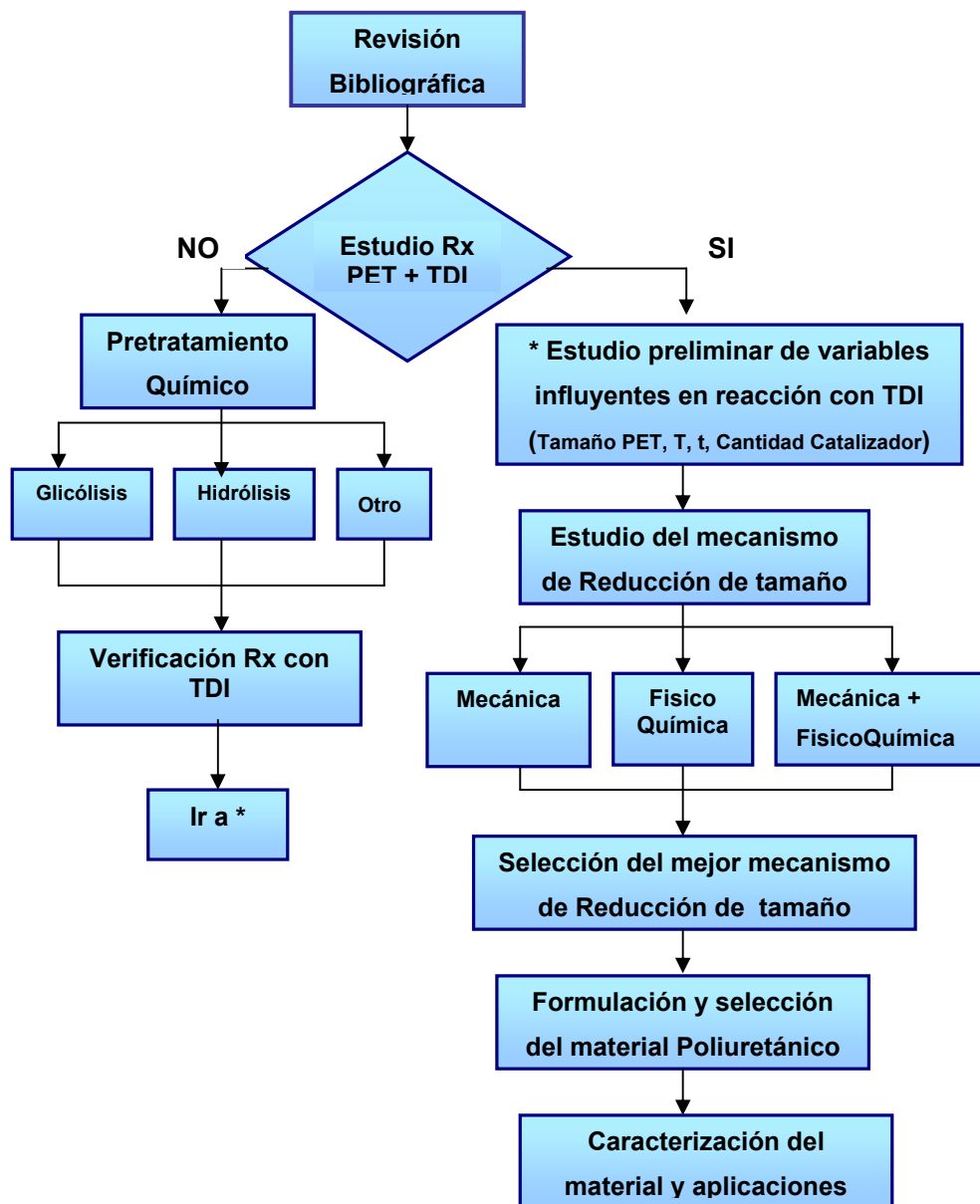
**Figura 3.7 Reacción entre PET y TDI para la síntesis de Poliuretanos**



#### 4. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La parte experimental del presente proyecto fue desarrollada de acuerdo con la siguiente metodología (Ver figura 4.1)

*Figura 4.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental*



#### 4.1 PRUEBA EXPERIMENTAL DE LA REACTIVIDAD DEL PET Y TDI.

Como primer paso, es de suma importancia corroborar que exista reacción entre el Polietilen tereftalato (PET) y el Toluen diisocianato (TDI), la cual conduzca a la síntesis de materiales Poliuretánicos. Con esta finalidad se desarrolló el siguiente experimento:

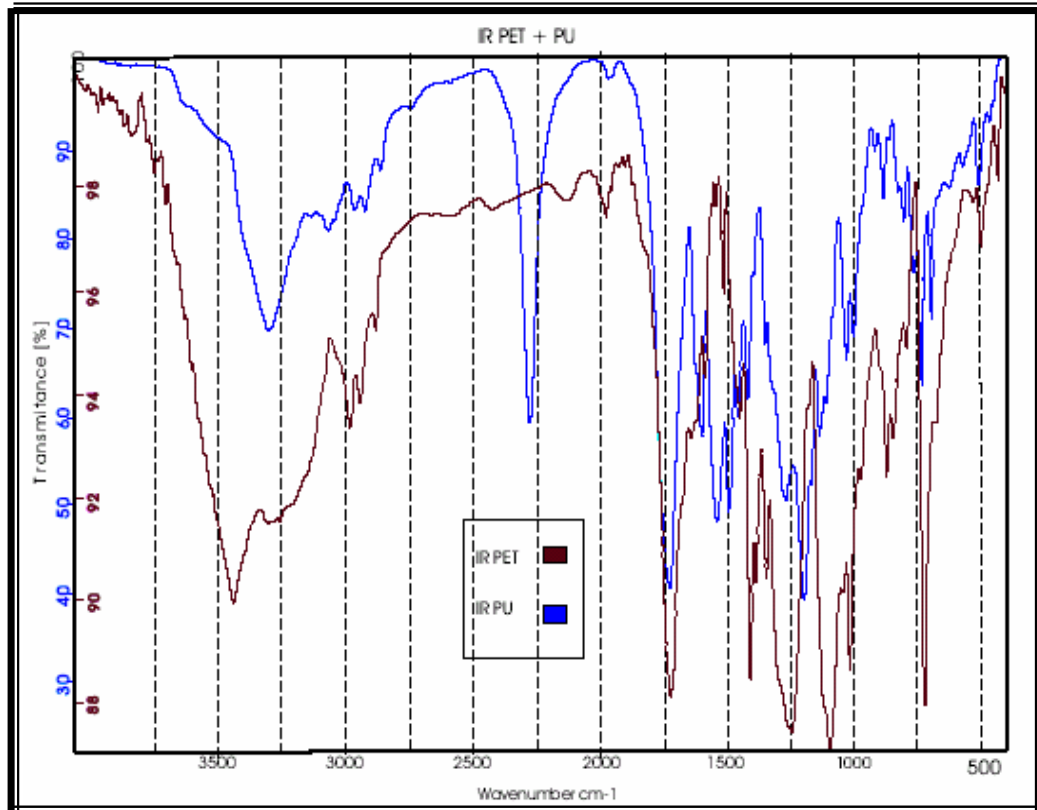
Se tomaron 7 g de PET (malla 8 – 18)<sup>1</sup> en 20 ml de TDI (relación que garantiza un exceso de grupos Isocianatos con respecto a grupos Hidroxilos permitiendo que el PET sea el reactivo límite) y se mezclaron en un recipiente a condiciones de Temperatura ambiente y Presión atmosférica, el cual fue agitado constantemente durante 45 minutos. Transcurridos los 45 minutos se dejó la mezcla en reposo durante 7 horas a temperatura ambiente obteniéndose como resultado una crema blanca bastante viscosa, de características notablemente diferentes al PET y además no se observaban partículas sobrantes de dicho polímero. (Ver fotografía 4.1).

**Fotografía 4.1** *Material obtenido después de reacción*



Además de comprobar la reacción de manera cualitativa, tanto el PET como el material obtenido fueron sometidos a un análisis infrarrojo, los cuales se muestran a continuación. (Ver figura 4.2)

|Figura 4.2 Infrarrojo del PET post-consumo y PU obtenido



\* Anexo A presenta este resultado a mayor escala

Los resultados fueron comparados para llegar a las siguientes conclusiones:

- **Conclusiones Preliminares.** El cambio total de apariencia del PET es una muestra de que algo está ocurriendo con el polímero al ser puesto en contacto con el TDI a las condiciones dadas. Sin embargo, esta es tan solo una apreciación cualitativa que pudo comprobarse con la comparación de los espectros infrarrojos donde se observan para la muestra obtenida después de la reacción los picos típicos correspondientes a los materiales Poliuretánicos y que no están presentes en el infrarrojo del PET como lo son:

---

<sup>1</sup> Se toma este tamaño de partícula debido a que este es el que suministran los diferentes puntos de reciclaje de la ciudad.

el grupo N-H a los  $3301.27\text{ cm}^{-1}$ , C=O a los  $1721.59\text{ cm}^{-1}$  y N=C=O a los  $2272.03\text{ cm}^{-1}$  al igual que, desaparece el grupo hidroxilo apreciable en el infrarrojo del PET a los  $3431.288\text{ cm}^{-1}$ .

El grupo N-H no debe confundirse con el grupo Hidroxilo puesto que las bandas de este último son amplias e intensas, contrario a lo que se aprecia en el infrarrojo de la muestra del PU y que corresponde al grupo N-H. El grupo C=O presente en el infrarrojo del PET a los  $1723.25\text{ cm}^{-1}$  aparece con un corrimiento en el infrarrojo del PU a los  $1721.59\text{ cm}^{-1}$  debido a que en cada caso el grupo Carbonilo está rodeado por diferentes grupos funcionales, y el grupo N=C=O demuestra el exceso de TDI en la muestra analizada.

#### **4.2 EXPLORACION PRELIMINAR DE LAS VARIABLES INVOLUCRADAS EN LA REACCION PET-TDI.**

Una vez comprobada la reacción entre PET (malla 8 – 18) y TDI, el paso siguiente es mejorar tanto las propiedades del material PU resultante como el tiempo de reacción y curado, puesto que este es superior a 7 horas. Para esto se realizaron varios experimentos trabajando a las mismas condiciones de operación citadas en el numeral 4.1 y manipulando variables como: Relación PET/TDI, Temperatura de reacción y cantidad de catalizador (Octoato de Estaño, que es el recomendado en la literatura para reacciones entre grupos Isocianato y grupos Hidroxilo). (Ver tabla 4.1)

***Tabla 4.1 Relación PET/TDI***

PET (g)	TDI (ml)	Relación (Peso/Volumen)	Observación
7	25	0.28	Insuficiente para cubrir el área superficial del PET y homogenizar la mezcla reaccionante
7	28	0.23	Insuficiente para cubrir el área superficial del PET y homogenizar la mezcla reaccionante
7	30	0.2	Adecuada para homogenizar la mezcla reaccionante y cubrir en su totalidad el área superficial del PET

**Fuente: Autores**

El desarrollo de esta matriz de experimentos nos conduce a escoger la relación 0.2 como la adecuada para continuar con el estudio de las variables Temperatura de reacción y Cantidad de catalizador, tomando como criterio de selección el tiempo (min) de curado a Temperatura ambiente del material. (Ver tabla 4.2)

**Tabla 4.2 Estudio de las variables temperatura y catalizador**

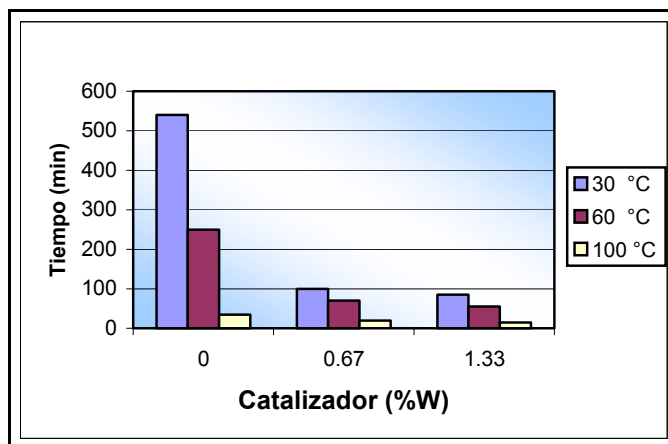
Estos experimentos fueron desarrollados trabajando en cada caso con 7 g de PET y 20 ml de TDI.

% W catalizador	0	0.67	1.33
T (°C)			
Ambiente	540	100	85
60	250	70	55
100	35	20	15

**Fuente: Autores**

Con el fin de analizar con mayor facilidad los resultados obtenidos en desarrollo experimental anterior, los datos se presentan a manera de gráfico. (Ver gráfico 4.1)

**Gráfico 4.1** *Tiempo de curado con respecto a las variables temperatura y catalizador*



Del gráfico se puede observar que la adición de catalizador disminuye notablemente el tiempo de curado; sin embargo, entre 0.67% y 1.33% de catalizador no existen grandes diferencias. En cuanto a la temperatura, esta influye considerablemente solo a condiciones en las cuales la mezcla reaccionante no presenta adición de catalizador.

- **Conclusiones preliminares.** La cantidad necesaria de TDI para cubrir en su totalidad el área superficial del PET y así permitir un mejor contacto entre los reactivos es demasiado alta, lo que lleva entonces a un exceso de TDI al final de la reacción lo cual se considera un gasto no conveniente de reactivo.

Por tanto, se encuentra que las condiciones más adecuadas para obtener un bajo tiempo de curado y menores costos son 0.67%W de catalizador y temperatura ambiente.

El material obtenido no presenta características que le permitan un amplio intervalo de aplicaciones puesto que no se logra completa uniformidad, flexibilidad, y resistencia.

Estas razones nos conducen a la necesidad de disminuir el tamaño de partícula del PET para mejorar la superficie de contacto con el TDI durante la reacción evitando excesos de este reactivo y buscando la posibilidad de obtener un material con mejores propiedades.

### **4.3 EXPLORACION DE DIFERENTES MECANISMOS PARA LA DISMINUCIÓN DE TAMAÑO DEL PET.**

**4.3.1 Reducción de tamaño mediante mecanismo Mecánico.** Se logra mediante el uso de un molino de cuchillas en el que se introduce el PET de diámetro de partícula aproximado entre 1.190 y 2.38 mm (malla 16 – 8) obteniéndose PET de diámetro de partícula aproximado entre 0.420 y 0.595 mm (malla 40 – 30).

- **Conclusiones preliminares.** Efectivamente se consigue una disminución considerable de tamaño. Sin embargo, el tiempo necesario para moler una pequeña cantidad de PET es alto incurriendo en altos consumos energéticos y observándose además un indiscutible desgaste de las cuchillas del molino debido a las propiedades mecánicas que presenta este polímero. Las desventajas de este método nos conducen al planteamiento de otras posibilidades para la disminución de tamaño.

**4.3.2 Reducción de tamaño mediante mecanismo Fisicoquímico.** Consiste en disolver el polímero y posteriormente agregar un agente precipitante que separe el polímero de menor tamaño del solvente y del agente precipitante usados. Para cumplir con este objetivo es necesario escoger tanto el solvente como el agente precipitante adecuados para el PET.

- **Elección del Solvente.** De acuerdo con la literatura consultada<sup>5</sup>, los posibles solventes recomendados para el PET son: Ortoclorofenol, Fenol, Acetona, Acido sulfúrico, Acido fórmico, Cresol<sup>2</sup>.

Con el fin de corroborar la efectividad de los solventes anteriormente propuestos se desarrolló una pequeña matriz de experimentos a diferentes temperaturas donde cada prueba se realizó con relación PET/Solvente de 1/10 (P/V) y durante 1 hora. (Ver tabla 4.3).

**Tabla 4.3 Estudio de solventes a diferentes temperaturas**

T (°C)	Tamb	50	75	100	125
<b>Solvente</b>					
Fenol	Solvente en cristales	Insoluble	Parcialmente soluble	soluble	Soluble
Acetona	Insoluble	Insoluble	Evaporación del solvente	Evaporación del solvente	Evaporación del solvente
Ortoclorofenol	Insoluble	Parcialmente Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Ácido Fórmico	Presenta reacción química				
Ácido Sulfúrico	Presenta reacción química				

**Fuente: Autores**

- **Conclusiones preliminares.** Las pruebas anteriores muestran claramente que el Fenol es el mejor solvente puesto que adicionado al PET en la relación y durante el tiempo predeterminados solubilizó parcialmente al polímero a 75 °C, encontrándose completa solubilidad a los 100 °C. Aunque el Ortoclorofenol también presentó buena solubilidad fue descartado por ser una sustancia poco comercial, de difícil adquisición y elevado costo.

Escogido el fenol como el mejor solvente para el polímero, se hizo necesario optimizar la cantidad de éste en proporción al peso de PET, tomando como variables la temperatura y el tiempo de disolución. Con este fin se hizo uso

<sup>2</sup> No se trabajo solubilidad con Cresol.

de una nueva pequeña matriz de experimentos, en la cual para varias relaciones Peso/Volumen de PET/Fenol y a diferentes temperaturas se tomaron los tiempos (min) que tardó en conseguirse la disolución. (Ver tabla 4.4).

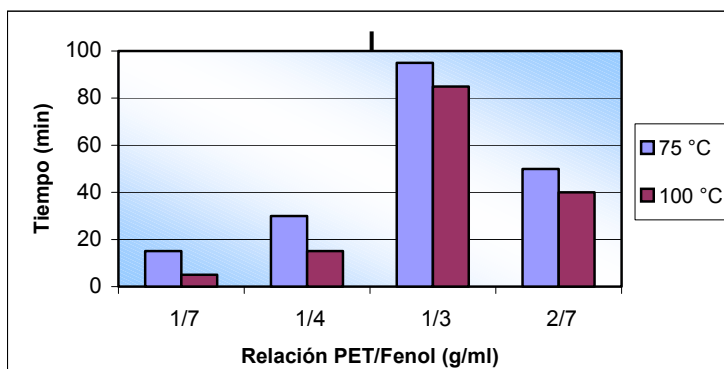
**Tabla 4.4 Disolución PET/Fenol a diferentes temperaturas**

PET/FENOL (P/V)	T (°C)	
	75	100
1/7	15	5
1/4	30	15
1/3	90	75
2/7	60	40

**Fuente: Autores**

Los datos anteriores se graficaron con el fin de ser analizados más fácilmente de la siguiente forma. (Ver gráfico 4.2)

**Gráfico 4.2 Tiempo de disolución con respecto a relación PET/Fenol y temperatura**



- **Conclusiones preliminares.** Considerando como lo más adecuado, la menor cantidad posible de fenol que pueda solubilizar el PET en poco tiempo

y dando como resultado una disolución bastante fluída, se optó por elegir la relación 2/7 a T de 100°C la cual se muestra en la siguiente fotografía. (Ver fotografía 4.2)

**Fotografía 4.2 Disolución PET/Fenol**



Siendo la fluidez una característica de gran importancia para el desarrollo de las reacciones, lo más recomendable es realizar pruebas de viscosidad a las disoluciones resultantes. Sin embargo, la falta de equipos apropiados para dichas mediciones a estas temperaturas no permitió cuantificar y considerar los valores de viscosidad de cada disolución.

Una vez elegido el solvente queda aún por encontrar el agente precipitante adecuado para completar el objetivo del mecanismo fisicoquímico para la disminución de tamaño.

- **Elección del Agente Precipitante.** El mecanismo consiste en adicionar un agente precipitante a la disolución PET-Fenol, con el fin de obtener PET de menor tamaño de partícula y una solución Fenol-Agente Precipitante que posteriormente será separada del PET.

Para estudiar este mecanismo se probó primero con Agua y posteriormente con Etanol como posibles agentes precipitantes; en ambos casos el polímero precipitó, sin embargo se presentó en forma de aglomerado.

- **Conclusiones Preliminares.** Debido a que no se consiguieron buenos resultados en la disminución de tamaño del polímero se optó por hacer uso de agitación mecánica simultánea a la adición del agente precipitante, pero aún así persistió la indeseable aglomeración del polímero con la diferencia que esta ocurre alrededor de la hélice utilizada tal como se muestra en la siguiente fotografía. (Ver fotografía 4.3)

***Fotografía 4.3 Aglomeración de la disolución PET/Fenol***



La siguiente alternativa consistió en mejorar el sistema de agitación, de manera que impida la aglomeración tanto en el fondo del recipiente como alrededor de la hélice; este tipo de reducción de tamaño fue considerado como una combinación entre la reducción fisicoquímica y la reducción mecánica.

**4.3.3 Reducción de tamaño por vía Fisicoquímica y Mecánica.** Este último tipo de mecanismo estudiado consiste en obtener la disolución de PET en Fenol a las condiciones predeterminadas y calificadas como las mejores en la prueba de reducción de tamaño mediante vía fisicoquímica como primer paso. Seguidamente agregar esta disolución sobre el agente precipitante (es importante tener en cuenta que de hacerlo de forma contraria, agente precipitante sobre PET/Fenol, se presenta aglomeración) mientras es fuertemente agitado con una hélice de cuchillas que se decide ubicar en el fondo del recipiente puesto que previamente se ha comprobado la formación de una masa que se precipita debido a su alta densidad. Como paso final se lleva a cabo una filtración simple para separar el PET obtenido de la solución Fenol-Agente precipitante; el filtrado resultante es almacenado para una posterior destilación y recuperación de cada una de las sustancias involucradas.

El agente precipitante escogido fue el Etanol, pues con el agua se sigue presentando aglomeración del polímero, además el Etanol presentó la ventaja de realizar una mejor extracción del Fenol.

- **Conclusiones Preliminares.** Luego de dejar secar el PET y someterlo a un proceso de tamizado, se obtuvo como resultado PET cuyo tamaño de partícula se encontró aproximadamente entre 0.210 y 0.297 mm (malla 50 – 70) dando solución al problema de reducción de tamaño. Además el filtrado resultante también fue debidamente recuperado y reutilizado para evitar pérdidas de reactivos y así incremento en los costos del material Poliuretánico resultante.

Se eligió entonces este mecanismo de reducción de tamaño como el que presenta más ventajas y mejores resultados en el cumplimiento de nuestros objetivos. El siguiente paso se encaminó entonces a retomar la reacción

entre el PET y el TDI, esta vez sin el impedimento del tamaño del PET y haciendo uso de aditivos y catalizadores con el fin de encontrar el mejor material Poliuretánico.

#### **4.4 SÍNTESIS DE POLIURETANOS CON PET DE MENOR TAMAÑO**

**4.4.1 Estudio Preliminar.** Como prueba preliminar se llevó a cabo la reacción de 5 gramos de PET (previamente acondicionado) con un exceso de TDI (44 ml) a condiciones ambiente de presión y temperatura, con agitación mecánica suave durante 15 minutos y catalizador.

- **Conclusiones Preliminares.** Como resultado de esta prueba se concluyó que el contacto entre PET y TDI aún se ve obstruido por la falta de homogeneidad en la mezcla de los reactivos.

Ante este inconveniente se hizo necesario buscar la forma de permeabilizar el PET sin interferir negativamente en la reacción con el TDI; se hizo uso entonces de una combinación PET/Poliol usando como Poliol el utilizado comúnmente en la fabricación de espumas de Poliuretano en diversas proporciones como se plantea a continuación y se observaron los resultados.

**4.4.2 Reacción PET-TDI adicionando Poliol.** Inicialmente se buscó una cantidad de Poliol suficiente para lograr una fácil homogenización de la mezcla y posteriormente disminuir esta cantidad tanto como fuera posible conservando las condiciones en dicha mezcla. Para esto se inicio con una relación 10% PET/Poliol Peso/Volumen.

Todas las mezclas se llevaron a reacción con TDI a condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica con agitación mecánica suave durante 15 minutos y en presencia de catalizador.

Los experimentos realizados y los resultados obtenidos se muestran a continuación. (Ver tabla 4.5)

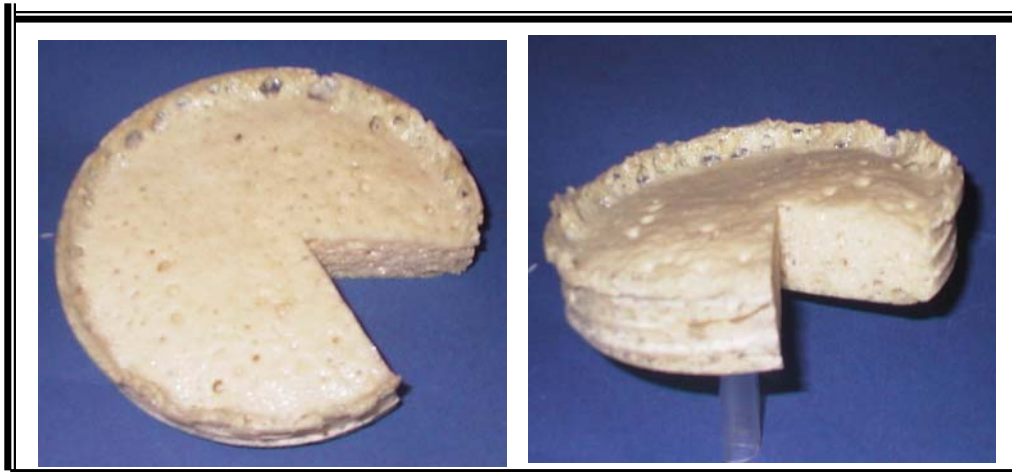
**Tabla 4.5 Relación PET/Poliol**

<b>PET (g)</b>	<b>POLIOL (ml)</b>	<b>Porcentaje (PET/POLIOL)</b>	<b>Observaciones</b>
3	30	10	Mezcla homogénea
3	20	15	Mezcla homogénea
3	15	20	Mezcla homogénea
3	12	25	Mezcla homogénea
3	10	30	Mezcla homogénea
3	8.6	35	Mezcla homogénea
3	7.5	40	Mezcla parcialmente homogénea

**Fuentes: Autores**

- **Conclusiones Preliminares.** Los resultados obtenidos anteriormente muestran que el porcentaje máximo permitido Peso/Volumen de PET/Poliol es del 35%, presentándose en este porcentaje y todos los inferiores, materiales Poliuretánicos homogéneos que crecen durante la reacción sin necesidad de adicionar ningún agente espumante, constituyendo espumas flexibles de porosidad uniforme y buenas cualidades de moldeo, como se muestra en la fotografía. (Ver fotografía 4.4)

**Fotografía 4.4 Espumas desarrolladas a partir de mezclas PET/Poliol**



Se debe tener en cuenta que cualquier cantidad de Polioliol que sea reemplazada por PET representa un ahorro energético, económico y ambiental, recordando que el PET es un material post-consumo que hasta el momento solo estaba provocando problemas en su disposición final. Sin embargo, debido a la necesidad de homogenizar la reacción, los porcentajes aquí reportados son bajos a nuestra consideración nuestra y no cumplen con la meta de reemplazar como mínimo el 50% del Polioliol; además presenta fallas a temperaturas cercanas a los 100°C, lo cual no permite que se use como aislante térmico el cual era el fin para el que pretendía ser desarrollado. Por lo tanto, este material Poliuretánico obtenido fue descartado y se dejará la profundización de esta vía como recomendación. Sin embargo, se continuó con la búsqueda de un material en el cual se reemplace mayor cantidad de reactivo (Polioliol). Debido a que estos experimentos llevaron a la obtención de espumas a continuación se optó por la búsqueda de éstas a partir de la reacción entre TDI y disoluciones PET/Fenol.

**4.4.3 Reacción TDI con disoluciones PET/Fenol.** En vista que el estado sólido del PET en combinación con el estado líquido de los demás reactivos es un obstáculo para la óptima reacción y síntesis de Poliuretanos, se intentó probar la reacción entre el PET disuelto en Fenol y el TDI, teniendo en cuenta que el Fenol presenta grupos OH que al igual que el PET reaccionarán con los grupos isocianato del TDI para dar como resultado Poliuretanos. Sin embargo, el Fenol presenta un solo grupo Hidroxilo por molécula lo cual impide la continuación de la cadena polimérica pudiendo acarrear deficiencias en el material.

- **Relación PET/Fenol (2/7, P/V).** Tomando como punto de partida la relación PET/Fenol 2/7 (P/V) se llevaron a cabo reacciones de 5 g de PET disueltos en 17.5 ml de Fenol con diferentes cantidades de TDI a Temperatura de 100°C en presencia de catalizador y algunos aditivos (Aceite de Higuera y Silicona) con los cuales se espera obtener espumas de Poliuretano. (Ver tabla 4.6)

**Tabla 4.6 Síntesis de materiales con disoluciones PET/Fenol (2/7, P/V)**

Aditivo (ml) TDI (ml)	Aceite de Higuera	Silicona
10	0.1	0
	0	0.1
	0.1	0.1
12	0.1	0
	0	0.1
	0.1	0.1
15	0.1	0
	0	0.1
	0.1	0.1

**Fuente: Autores**

- **Conclusiones Preliminares.** Para las diferentes cantidades de TDI, la presencia de Aceite de Higuera generó Poliuretanos rígidos, los cuales durante su tiempo de curado presentaron poco crecimiento conduciendo a la formación de celdas de tamaño y forma poco uniformes en el interior del material.

Por otra parte en el momento de la adición de Silicona se presentó un crecimiento inmediato que colapsa a los pocos segundos produciendo materiales sumamente frágiles en la superficie y rígidos en la parte inferior, esto sucede debido a que la Silicona no se logra incorporar uniformemente en la mezcla reaccionante.

Para el caso en que se adicionaron ambos aditivos, se presentó el mismo fenómeno ocurrido con la adición de solo Silicona. Ante estos resultados se determinó hacer uso de más aditivos igualmente apropiados en la producción de espumas tales como Amina (DDE) y Agua, también adicionar cierta cantidad de Polirol buscando mayor consistencia del material y disminuir la cantidad de Fenol necesaria para disolver el PET, aunque la disolución requiera más tiempo pues así se disminuye el efecto negativo de rompimiento de la cadena polimérica generado por éste.

- **Relación PET/Fenol (1/2, P/V).** Se llevaron a cabo reacciones de 5 g de PET disueltos en 10 ml de Fenol con diferentes cantidades de TDI a Temperatura de 100°C en presencia de catalizador y los aditivos mencionados anteriormente. (Ver tabla 4.7)

**Tabla 4.7 Síntesis de materiales con disoluciones PET/Fenol (1/2, P/V)**

Aditivo(ml) TDI (ml)	Poliol	Aceite de Higuerilla	Amina	Silicona	Agua
10	0	0.1	0.1	0.1	0.1
	2	0	0.1	0.1	0.1
	2	0.1	0	0.1	0.1
	2	0.1	0.1	0	0.1
	2	0.1	0.1	0.1	0
	2	0.1	0.1	0.1	0.1
12	0	0.1	0.1	0.1	0.1
	2	0	0.1	0.1	0.1
	2	0.1	0	0.1	0.1
	2	0.1	0.1	0	0.1
	2	0.1	0.1	0.1	0
	2	0.1	0.1	0.1	0.1
15	2	0.1	0.1	0.1	0.1
	2	0	0.1	0.1	0.1
	2	0.1	0	0.1	0.1
	2	0.1	0.1	0	0.1
	2	0.1	0.1	0.1	0
	2	0.1	0.1	0.1	0.1

**Fuente: Autores**

- **Conclusiones preliminares.** Al igual que en el experimento anterior no se encontraron diferencias notorias en los resultados para las diferentes cantidades de TDI.

En todos los casos en que se hizo uso de Silicona como agente surfactante se presentó el fenómeno descrito en el numeral anterior a pesar de la presencia de los otros aditivos; por esta razón no se valoraron los materiales obtenidos pues se consideran como experimentos fallidos.

Para el caso en el que no se adicionó Silicona, se obtuvo una espuma de tamaño de celda uniforme, pero poco reproducible y bastante frágil como la mostrada a continuación. (Ver fotografía 4.5)

**Fotografía 4.5** *Espuma resultante relación PET/Fenol (1/2, P/V) sin silicona*



- **Relación PET/Fenol (5/7, P/V).** Buscando mejorar la fragilidad de la espuma obtenida en el numeral anterior (Sin Silicona) y aumentar su reproductibilidad, se disminuyó nuevamente la relación PET/Fenol sin importar que para este fin fuese necesario aumentar la temperatura, teniendo como punto máximo 180 °C que corresponde al punto de ebullición del Fenol.

Se realizó un experimento en el que se tomaron 5 g de PET disueltos en 7 ml de Fenol a 160 °C, posteriormente se adicionaron 0.5 ml de Polioliol, 10 ml de TDI combinados con 0.1 ml de Aceite de Higuera, 0.1 ml de Amina y 0.1 ml de Agua pero aún así no se pudo mejorar la calidad de la espuma.

Después de haber realizado diferentes experimentos en los que se hizo uso o no de diferentes aditivos se concluyó que son las propiedades inherentes al PET las que no permiten la obtención de espumas de buena calidad, por lo cual se prosigue con la búsqueda de un nuevo material.

#### **4.5 EXPLORACION DE LA REACCION DEL PET HACIA UN MATERIAL NO ESPUMADO.**

Durante el desarrollo de los anteriores experimentos se observaron diversas características del Poliuretano obtenido las cuales nos dieron una pista en la búsqueda del nuevo material.

**4.5.1 Adhesivo.** En vista que durante las reacciones llevadas a cabo en el numeral anterior se obtenían materiales que presentaban gran adherencia a diferentes superficies, se optó por encaminar la búsqueda del nuevo material a la obtención de adhesivos.

Se llevaron a cabo reacciones de disolución PET/Fenol (5/7, P/V) con 10 ml de TDI a 160 °C y agitación. Mientras la mezcla reaccionante permanecía fluida se aprovechaba este estado para aplicarla sobre la superficie, inicialmente se hizo un estudio preliminar con aglomerado de madera MDF de 4 mm de espesor y superficie lisa al cual se le midió su resistencia a la tensión para después probar con otro tipo de sustratos. (Ver tabla 4.8)

- **Prueba de Tensión:**

**Tabla 4.8 Resultados prueba de tensión para adhesivos**

Muestra	Resistencia a tensión (Kgf)	Promedio (Kgf)
Blanco 1	90	85
Blanco 2	80	
Traslajo 1	30	31
Traslajo 2	32	

**Fuente: Autores**

$$\varepsilon_p = \frac{P_p}{P_o} = 0.36$$

Donde:  $\varepsilon_p$  = Eficiencia del pegamento  
 $P_p$  = Resistencia a la tensión del pegamento  
 $P_o$  = Resistencia a la tensión del blanco

El valor calculado de la eficiencia del pegamento es superior a 0.3 lo cual indica que es mayor a la tercera parte de la resistencia a la tensión que presenta una probeta del material sin ningún tipo de pegamento considerando a este un buen resultado para materiales adhesivos.

Debido a que el pegamento resultó ser de buena calidad se prosiguió con la determinación de otras posibles superficies. (Ver tabla 4.9)

**Tabla 4.9 Resultado de los adhesivos aplicados a otras superficies**

<b>Superficies</b>	<b>Resultado preliminar</b>
Cerámica – Cerámica	Adhiere
Vidrio – Vidrio	Adhiere
Cuero – Cuero	Adhiere
Suela de PU - suela de PU	Adhiere
Neolite – Neolite	No Adhiere
Cuerina – Cuerina	No Adhiere

**Fuente: Autores**

Antes de continuar con análisis más rigurosos como lo son las pruebas de resistencia a la tensión de las superficies anteriores era necesario determinar la factibilidad de fluidización del pegamento debido a que a temperatura ambiente este material Poliuretánico se encuentra en estado sólido. Para dicho análisis se tomaron muestras del material que fueron calentadas a diferentes temperaturas a partir de los 80 °C, encontrándose que para temperaturas entre 80 y 100 °C el material no fluidizó y a temperaturas superiores comenzaba a volatilizar.

El anterior resultado es un impedimento para comercializar este pegamento pues se hace difícil la venta de un pegante el cual deba ser aplicado durante reacción in situ bajo condiciones específicas de Temperatura y cantidad de reactivos. Esto nos conduce a descartar este material y plantear la búsqueda de otro.

**4.5.2 Baldosas.** Debido a que en la producción de espumas desarrollada en el numeral 4.4.3 no se lograron materiales con tamaño y forma de celda homogénea, de buenas propiedades mecánicas y reproducibles, se optó por probar la producción de materiales Poliuretánicos compactos tipo baldosa.

Con este fin se llevaron a cabo reacciones de PET/Fenol (5/7, P/V) utilizando 80 g de PET disueltos en 112 ml de Fenol para reaccionar con 60 ml de TDI a Temperatura de 160 °C en presencia de 1ml de catalizador y sin ningún

tipo de aditivo. El resultado fue la obtención de un material compacto, de permeabilidad nula, buena resistencia a los químicos y cuya fractura muestra un aspecto liso y brillante. Sin embargo dicho material fue descartado debido a que su resistencia al impacto y a la compresión no eran lo suficientemente altas (esto tan solo se constato de forma cualitativa) para ser usado como baldosa y además el consumo de reactivos era bastante alto para la producción de 1 m<sup>2</sup> del material. La siguiente fotografía muestra el material obtenido. (Ver fotografía 4.6)

**Fotografía 4.6 Baldosas de Poliuretano**



**4.5.3 Pinturas.** Se optó por aprovechar las propiedades de color, textura y brillo que presenta el material obtenido anteriormente buscando desarrollar pinturas de buena calidad.

Para cumplir con este objetivo se produjeron baldosas a las mismas condiciones que el numeral 4.5.2 y se maceraron hasta pulverización con el fin de ser sometidas posteriormente a la acción de diferentes solventes y poder ser aplicadas. Los solventes utilizados en relación 1/40 P/V a

temperatura ambiente y los resultados obtenidos en cada caso son presentados a continuación. (Ver tabla 4.10)

**Tabla 4.10 Solventes para la pintura desarrollada**

<b>Solvente</b>	<b>Resultado</b>
Ciclohexanona	Parcialmente soluble
Acetona	Insoluble
Tolueno	Insoluble
Benceno	Insoluble
Propanol	Insoluble
<b>Solvente</b>	<b>Resultado</b>
Isopropanol	Insoluble
Tetracloruro de carbono	Insoluble
Pentano	Insoluble
Heptano	Insoluble
Tinner	Insoluble
Tinner acrílico	Insoluble
Acido Ortofosfórico 85%	Insoluble
Acido clorhídrico 2N	Insoluble
Acido Sulfúrico 98%	Reacciona
NaOH 2N Insoluble	Reacciona
Acido Acético 96%	Insoluble
Acido Nítrico 70%	Reacciona
Acido Glacial	Insoluble
Acido Fórmico 85%	Insoluble
Amoniaco 25%	Insoluble
Gasolina	Insoluble

**Fuente: Autores**

Debido a que la ciclohexanona presentó indicios de disolver el polímero, se procedió a realizar dicha disolución conservando la relación (1/40, P/V) a temperatura de 100 °C ante lo cual se obtuvo que el polímero sigue siendo parcialmente soluble.

- **Conclusiones preliminares.** Puesto que ninguno de los solventes incluidos en el estudio anterior cumplió con los resultados esperados, se abandonó la búsqueda de pinturas. No obstante, a partir del estudio realizado se concluye que el material es altamente resistente a una gran variedad de sustancias químicas y puede ser aprovechado como recubrimientos de superficies que necesiten protección.

**4.5.4 Recubrimientos Poliuretánicos.** El desarrollo de estos recubrimientos se basa en polimerizaciones in situ; para llevar a cabo este objetivo se tomó como la superficie base a recubrir madera, específicamente aglomerados MDF, aunque el material también mostró buena adherencia en otras superficies como cartón, papel, tela, cerámica, ladrillo, vidrio, PVC, Poliestireno, Polietileno, PET, hierro galvanizado y acero 1020, se realizaron experimentos preliminares en los que se varió la cantidad de TDI, conservando la relación PET/Fenol (5/7 P/V):

Se tomaron 15 ml de disolución y se agregaron 5, 10 y 15 ml de TDI en presencia de 0.1 ml de catalizador a temperatura de 160 °C y agitación en todos los casos, la mezcla reaccionante se aplicó a probetas de MDF con ayuda de una brocha.

- **Conclusiones Preliminares.** Se encontró que la adición de 25% (V) de TDI es insuficiente dificultando la aplicación uniforme del recubrimiento sobre la superficie; para 50% (V) de TDI aunque el recubrimiento se aplica fácilmente, después de 24 horas algunas partes presentan un leve

espumado. En cambio, para 40% (V) de TDI se observó que el recubrimiento obtenido presenta buenas características de aplicación, impermeabilidad, resistencia a químicos, adherencia al MDF, uniformidad y brillo.

Estos resultados nos conducen a profundizar el desarrollo de este material para encontrar las mejores condiciones de operación y desarrollo.

## 5. DESARROLLO DEL RECUBRIMIENTO DE POLIURETANO SOBRE AGLOMERADOS MDF

Con el fin de desarrollar adecuadamente el recubrimiento Poliuretánico se diseñó el siguiente montaje a escala laboratorio con el objeto de controlar las condiciones de proceso. (Ver fotografía 5.1)

**Fotografía 5.1 Montaje para la síntesis del recubrimiento**



El montaje consta de dos baños de aceite termostatados y aislados que permitieron mantener la temperatura de operación con una variación de  $\pm 5$  °C. En uno de ellos fueron llevadas a cabo las disoluciones PET/Fenol, mientras que en el otro, provisto de un agitador mecánico, se desarrolló la síntesis del material Poliuretánico. El montaje fue ubicado dentro de una cabina extractora de gases debido a la alta toxicidad de algunas de las sustancias utilizadas. (Fenol, TDI y Octoato de Estaño)

## 5.1 DETERMINACION DEL MECANISMO DE APLICACIÓN

Se planteó el uso de brochas, rodillos o espátulas. Para definir el mecanismo más apropiado de aplicación se diseñó la matriz presentada a continuación en la cual cada experimento se reprodujo 4 veces:

Todos los experimentos fueron llevados a cabo tomando 15 ml de disolución PET/Fenol (relación 5/7, P/V) en reacción con 10 ml de TDI, en presencia de 0.2 ml de catalizador, temperatura de 160 °C y 1 minuto de agitación de la mezcla teniendo como criterio de elección la uniformidad y facilidad de aplicación. (Ver tabla 5.1)

**Tabla 5.1 Determinación del mecanismo de aplicación del recubrimiento**

Mecanismo de aplicación	Observaciones
Brocha	<ul style="list-style-type: none"><li>• Uniforme pero con surcos</li><li>• El recubrimiento se adhiere a la brocha</li></ul>
Rodillo	<ul style="list-style-type: none"><li>• No presenta uniformidad</li><li>• Mayor espesor de la capa del recubrimiento</li></ul>
Espátula	<ul style="list-style-type: none"><li>• Uniforme</li><li>• Permite controlar más fácilmente el espesor de la capa de recubrimiento</li></ul>

**Fuente: Autores**

Mediante el análisis de esta matriz de experimentos se concluye que la forma más sencilla de aplicación que garantiza uniformidad y permite mayor control en el espesor de la capa de recubrimiento es la espátula, además evita gasto innecesario de reactivo como sucede en el caso de la brocha.

## 5.2 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR Y TIEMPO DE AGITACIÓN.

Una vez definida la forma de aplicación del recubrimiento el siguiente paso es determinar la cantidad óptima de catalizador y el tiempo adecuado de agitación para lo cual se planteó el diseño de experimentos presentado a continuación que igualmente se desarrolló haciendo uso de 15 ml de disolución PET/Fenol (5/7, P/V), 10 ml de TDI y ningún tipo de plastificante.

Cada experimento se realizó por duplicado y se tomó como criterio de selección la impermeabilidad de la superficie según la norma ASTM D-1037 de absorción de agua para maderas, reportando como resultado el porcentaje en peso de agua absorbido. (Ver tabla 5.2)

**Tabla 5.2 Determinación de la cantidad de catalizador y tiempo de agitación de acuerdo a los porcentajes de absorción de agua**

Cantidad de catalizador (ml)	Tiempo de agitación (min)	
	0.1	0.2
1	0	0
	0	0
3	0	X
	0	X

Los experimentos marcados con X presentaron la particularidad de no permanecer fluidos en el momento de la aplicación. Esto se explica debido a que al adicionar gran cantidad de catalizador y permanecer alto tiempo en agitación ha ocurrido mayor porcentaje de la reacción alcanzando mayor viscosidad e impidiendo llevar a cabo la aplicación.

Como se presentaron 3 casos donde el porcentaje de agua absorbido es cero, se hizo necesario tomar otro criterio con el fin de seleccionar la cantidad de catalizador y tiempo de agitación óptimos. Este criterio fue la viscosidad de la mezcla en el momento de la aplicación, la cual se evaluó según observación directa.

**Tabla 5.3 Determinación de la cantidad de catalizador y tiempo de agitación de acuerdo a la viscosidad de la mezcla reaccionante**

Cantidad de catalizador (ml)	0.1	0.2
Tiempo de agitación (min)		
1	Viscosidad baja Poca Reproductibilidad	Viscosidad baja Reproducible
3	Viscosidad media Reproducible	El material no fluye

*Fuente: Autores*

El cuadro anterior muestra dos posibilidades de baja viscosidad, sin embargo se escogió el experimento de tiempo de agitación de 1 minuto y cantidad de catalizador de 0.2 ml debido a que presentó mayor reproducibilidad.

### **5.3 FORMULACIÓN FINAL DEL RECUBRIMIENTO.**

Luego de haber seleccionado las variables de operación (cantidad de catalizador, tiempo de agitación y temperatura de reacción) y el mecanismo de aplicación, se procedió a evaluar la posibilidad de mejorar las propiedades del recubrimiento adicionando plastificantes y optimizando la cantidad de TDI. Se probaron tres tipos diferentes de plastificante: uno clásico como lo es el Dioctil-phtalato (DOP) y otros dos alternativos recomendados en la

literatura como lo son el Aceite de Higuierilla y el Aceite mineral. Además de estos, también se probó el material sin ningún tipo de plastificante.

Se diseñó una matriz de experimentos en la cual se tomaron tres cantidades de TDI (8, 10 y 12.5 ml) en combinación con los tres plastificantes, cada uno por separado y evaluados a tres niveles (0, 0.5 y 1 ml). La matriz fue diseñada de esta manera debido a que estos plastificantes bien sea por los grupos Hidroxilo o por los grupos Phtalato presentes interactúan químicamente con el TDI. Cada experimento se desarrolló por duplicado tomando 15 ml de disolución PET/Fenol (5/7, P/V) a condiciones de temperatura de 160 °C, 0.2 ml de catalizador y 1 minuto de agitación.

A continuación se presenta la matriz de experimentos desarrollada mostrando las características observadas durante la reacción, aplicación y tiempo de curado. (Ver tabla 5.4)

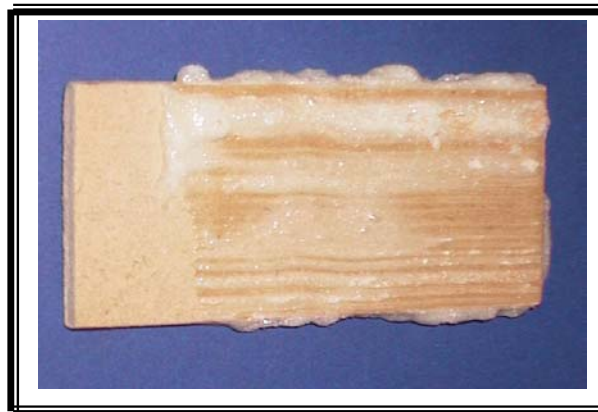
**Tabla 5.4 Matriz de experimentos para definir la formulación del recubrimiento**

Plastificante TDI (ml)	Sin Plastifi cante	Aceite de Higuierilla		Aceite Mineral		DOP	
		0.5 ml	1 ml	0.5 ml	1 ml	0.5 ml	1 ml
8	<b>1</b> Fluidez baja	<b>7</b> Fluidez media	<b>13</b> Fluidez baja	<b>19</b> Fluidez media	<b>25</b> Fluidez Media	<b>31</b> Fluidez media	<b>37</b> No hay fluidez
	<b>2</b> Fluidez baja	<b>8</b> Fluidez media	<b>14</b> Fluidez baja	<b>20</b> Fluidez media	<b>26</b> Fluidez Media	<b>32</b> Fluidez media	<b>38</b> No hay fluidez
10	<b>3</b> Fluidez Media	<b>9</b> Fluidez media	<b>15</b> Fluidez media	<b>21</b> Fluidez media	<b>27</b> Fluidez alta	<b>33</b> Fluidez media	<b>39</b> No hay fluidez
	<b>4</b> Fluidez media	<b>10</b> Fluidez media	<b>16</b> Fluidez media	<b>22</b> Fluidez media	<b>28</b> Fluidez alta	<b>34</b> Fluidez media	<b>40</b> No hay fluidez
12.5	<b>5</b> Espuma después de 24 horas	<b>11</b> Espuma después de 24 horas	<b>17</b> Espuma después de 24 horas	<b>23</b> Espuma después de 24 horas	<b>29</b> Espuma después de 24 horas	<b>35</b> Espuma después de 24 horas	<b>41</b> No hay fluidez

	6	12	18	24	30	36	42
	Espuma después de 24 horas	Espuma después de 24 horas	Espuma después de 24 horas	Espuma después de 24 horas	Espuma después de 24 horas	Espuma después de 24 horas	No hay fluidez

Las pruebas 5, 6, 11, 12, 17, 18, 23, 24, 29, 30, 35, 36 son formulaciones que fueron descartadas por presentar espumado después del tiempo de curado. Las pruebas 37, 38, 39, 40, 41 y 42 igualmente fueron descartadas por no presentar fluidez impidiendo así la aplicación del recubrimiento. La fotografía presentada a continuación muestra los casos donde los recubrimientos presentaron espumado. (Ver fotografía 5.2)

**Fotografía 5.2 Recubrimientos espumados**



Las demás pruebas presentaron buenas propiedades de fluidez y facilidad de aplicación y son las que se caracterizaron mediante las pruebas mencionadas y cuyos resultados se presentan a continuación. (Ver fotografía 5.3)

**Fotografía 5.3 Recubrimientos que presentaron buena fluidez y fácil aplicación**



La fotografía permite ver la diferencia entre el MDF sin recubrimiento y con este. Se pueden apreciar, las propiedades decorativas de brillo que el recubrimiento proporciona a la pieza.

#### **5.4 MEDICION DE LAS PRINCIPALES PROPIEDADES DE LOS DIFERENTES RECUBRIMIENTOS DESARROLLADOS.**

Con el fin de elegir la mejor formulación desarrollada para el recubrimiento de poliuretano se midieron las siguientes propiedades:

- Espesor según norma ASTM D-2691
- Absorción de agua para maderas según norma ASTM D-1037
- Resistencia al impacto según norma ASTM D-2794
- Envejecimiento según norma ASTM G-53
- Adherencia según norma ASTM D-2197

**5.4.1 Cálculo del espesor de la capa de los recubrimientos.** Esta prueba se realizó en el laboratorio de Operaciones Unitarias de la UIS, de acuerdo con la norma ASTM D-2691 para la medición del espesor de recubrimientos con la ayuda de un micrometro.

El objetivo de esta prueba es determinar el espesor en  $\mu\text{m}$  de cada capa de recubrimiento de poliuretano aplicado a las piezas de MDF midiendo el espesor de la pieza antes y después de aplicar el recubrimiento. (Ver tabla 5.5)

**Tabla 5.5 Cálculo del espesor de la capa de recubrimiento**

Muestra	Sin PU $\mu\text{m}$	Sin PU $\mu\text{m}$	Promedio $\mu\text{m}$	Con PU $\mu\text{m}$	Con PU $\mu\text{m}$	Con PU $\mu\text{m}$	Promedio $\mu\text{m}$	Espesor PU ( $\mu\text{m}$ )
1	415	413	414	463	476	465	468	27
2	408	409	408.5	453	435	435	441	16.25
3	425	422	423.5	450	447	457	451.33	13.92
4	414	415	414.5	476	469	475	473.33	29.42
7	415	422	418.5	457	469	458	461.33	21.42
8	413	409	411	476	453	435	454.67	21.83
9	416	415	415.5	471	473	476	473.33	28.92
10	411	412	411.5	480	475	475	476.67	32.58
13	416	416	416	465	462	457	461.33	22.67
14	412	413	412.5	462	459	462	461.00	24.25
15	409	411	410	459	449	441	449.67	19.83
16	412	415	413.5	449	442	447	446.00	16.25
19	415	413	414	451	460	452	454.33	2017
20	414	414	414	450	467	754	557.00	71.50
21	414	413	413.5	425	425	427	425.67	6.08
22	415	415	415	424	424	426	424.67	4.83
25	412	411	411.5	438	448	430	438.67	13.58
26	409	411	410	425	427	431	427.67	8.83
27	410	412	411	443	443	440	442.00	15.50
28	412	414	413	439	447	445	443.67	15.33
31	414	413	413.5	435	449	443	442.33	14.42
32	414	415	414.5	450	451	452	451.00	18.25
33	413	413	413	441	450	447	446.00	16.50
34	414	414	414	450	441	440	443.67	14.83

**Fuente: Autores**

- **Conclusiones Preliminares.** Los datos anteriores muestran claramente que no hay completa uniformidad en el espesor de la capa de recubrimiento aplicado sobre las piezas de MDF como tampoco la hay entre las capas de una pieza y otra a pesar de haber sido recubiertas bajo las mismas condiciones. Este fenómeno se presenta debido a que la aplicación se realiza

manualmente y no mediante mecanismos automatizados que garanticen la misma presión tanto en todas las partes de una misma pieza como entre diferentes piezas.

**5.4.2 Prueba de absorción de agua.** Esta prueba se realizó en el laboratorio de Físicoquímica de la UIS de acuerdo con la norma ASTM D1037 para determinar la cantidad de agua absorbida por piezas de madera. El objetivo de esta prueba es determinar la cantidad de agua absorbida por piezas de MDF recubiertas con laca de poliuretano y por piezas de MDF sin ningún tipo de recubrimiento mediante el aumento de peso después de ser sumergidas en agua destilada. (Ver tabla 5.6)

**Tabla 5.6 Prueba de Absorción de agua**

MUESTRA	Peso Inicial (g)	Peso 2 horas (g)	Peso 24 horas (g)	Agua total absorbida (g)	Porcentaje absorbido del peso inicial (%)
BLANCO 1	6.15	6.64	8.35	2.2	7.97
BLANCO 2	6.12	6.62	8.60	2.48	8.17
1	7.37	7.37	7.44	0.07	0.95
2	6.86	6.86	6.98	0.12	1.75
3	7.14	7.14	7.14	0	0
4	7.33	7.33	7.33	0	0
7	7.17	7.17	7.17	0	0
8	7.25	7.25	7.25	0	0
9	7.49	7.49	7.49	0	0
10	7.28	7.28	7.28	0	0
13	7.00	7.00	7.14	0.14	2
14	7.09	7.13	7.39	0.3	4.23
15	6.94	6.94	6.94	0	0
16	7.04	7.04	7.04	0	0
19	7.27	7.27	7.27	0	0
20	6.79	6.80	6.80	0	0
21	6.94	6.94	6.94	0	0
22	6.76	6.76	6.76	0	0
25	7.02	7.02	7.02	0	0
26	7.21	7.21	7.21	0	0
27	6.73	6.73	6.78	0.05	0.74
28	6.91	6.92	7.16	0.25	3.62
31	6.98	6.98	6.98	0	0
32	6.99	7.00	6.99	0	0
33	6.71	6.71	6.71	0	0
34	6.97	6.97	6.97	0	0

**Fuente: Autores**

- **Conclusiones Preliminares.** Como se muestra en la tabla anterior, la aplicación del material Poliuretánico impermeabiliza en su totalidad las piezas de MDF en la mayoría de los casos. La falla en las muestras 1, 2 y 13, 14 son causa de la difícil aplicación de la laca debido a que la formulación correspondiente a estas muestras da como resultado lacas viscosas que no permiten cubrimiento total y uniforme de la superficie y para los casos 27 y 28 se presentan lacas demasiado fluidas que cubren con una capa muy fina la superficie de la pieza permitiendo la filtración de agua.

La fotografía que se presenta a continuación muestra la diferencia entre una pieza de MDF recubierto y una pieza sin recubrir después de ser sometidas a la prueba de absorción de agua. Además vale la pena recalcar que la muestra de MDF que se encontraba sin recubrimiento después de 24 horas de ser probada presentó ataque por hongos. (Ver fotografía 5.4)

**Fotografía 5.4** Piezas de MDF recubierta y sin recubrir después de ser sumergidas en agua



**5.4.3 Prueba de resistencia al impacto.** Esta prueba se realizó en el laboratorio de operaciones unitarias de la UIS de acuerdo con la norma ASTM D 2794 – 90.

El objetivo de la prueba es someter todas las muestras de MDF recubierto con las diferentes formulaciones de poliuretano al impacto y determinar cuales de ellas presentan la mayor resistencia.

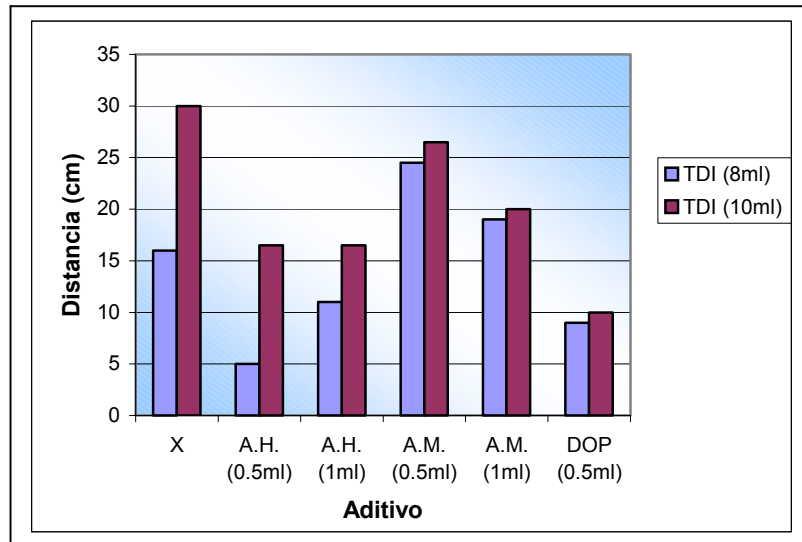
Para el desarrollo de esta prueba se hizo uso de un cilindro de 28.38 g y 5.16 pulg de diámetro el cual fue dejado caer sobre cada muestra de MDF recubierto a diferentes distancias hasta que el material falla. (Ver tabla 5.7)

**Tabla 5.7 Prueba de Resistencia al impacto**

Muestra	Distancia (cm)	Promedio (cm)
1	20	16
2	12	
3	28	30
4	32	
7	5	5
8	5	
9	18	16.5
10	15	
13	10	11
14	12	
15	18	16.5
16	15	
19	25	24.5
20	24	
21	28	26.5
22	25	
25	20	19
26	20	
27	20	20
28	18	
31	10	9
32	10	
33	8	10
34	10	

Con el fin de analizar más fácilmente los resultados obtenidos, los datos anteriores se presentan a manera de gráfico. (Ver gráfico 5.1)

**Gráfico 5.1 Resistencia al impacto de acuerdo a cantidad y tipo de plastificante y cantidad de TDI**



• **Conclusiones preliminares.** Mediante el gráfico anterior es posible analizar que, tanto para las muestras que contienen Aceite de Higuierilla como para las muestras hechas sin plastificante se presenta una notable diferencia entre la resistencia al impacto entre las desarrolladas con 8 ml de TDI y las desarrolladas con 10 ml de TDI siendo mejores esas últimas, lo cual conduce a pensar que la cantidad de TDI está ejerciendo alguna influencia en la resistencia al impacto del recubrimiento mientras que, para las muestras formuladas con Aceite mineral y con DOP como plastificantes no existe mayor diferencia entre los resultados de las muestras de 8 ml con las muestras de 10 ml de TDI pero sí en la cantidad y tipo de plastificante. Además, entre las muestras que contienen Aceite de Higuierilla a 10 ml de TDI no se presenta ninguna diferencia entre las que contienen 0.5 ml y las que contienen 1 ml de dicho plastificante, lo cual indica que la cantidad de Aceite de Higuierilla no presenta influencia en la resistencia al impacto del recubrimiento

Mediante la prueba impacto, se determina que la muestra de mayor resistencia es la 3 y 4 las cuales no contienen en su formulación ningún tipo

de plastificante. Sin embargo las muestras 19, 20 y 21,22 que contienen aceite mineral también son de alta resistencia.

**5.4.4 Prueba de Envejecimiento.** Esta prueba se realizó en el laboratorio del CEIAM UIS de acuerdo a la norma ASTM G 53-88 “ Práctica estándar para la exposición de piezas no metálicas a radiación fluorescente ultravioleta” utilizando una cámara de luz ultravioleta tipo C.

El objetivo de esta prueba es exponer durante un periodo de tiempo las piezas de MDF recubiertas que arrojaron los mejores resultados en las dos pruebas anteriores a radiaciones ultravioleta tipo C que simulen los efectos de la intemperie (luz solar) y el paso del tiempo y determinar cambios de color, textura, brillo y resistencia al impacto. La prueba se llevó a cabo sometiendo piezas recubiertas con cada tipo diferente de Poliuretano (sin plastificante, con 0.5 ml aceite de Higuierilla, con 0.5 ml aceite mineral y con 0.5 ml DOP, todas a 10 ml de TDI) durante intervalos de 150 horas hasta completar 900 horas. (Ver tabla 5.8)

**Tabla 5.8 Prueba de Envejecimiento**

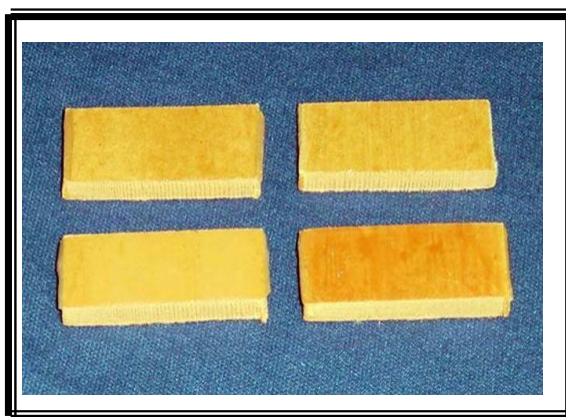
<b>Muestra</b>	<b>X</b>	<b>Aceite de Higuierilla</b>	<b>Aceite Mineral</b>	<b>DOP</b>
<b>Tiempo (h)</b>				
150	No hay cambios	No hay cambios	No hay cambios	No hay cambios
300	No hay cambios	No hay cambios	No hay cambios	No hay cambios
450	No hay cambios	No hay cambios	No hay cambios	No hay cambios
600	No hay cambios	No hay cambios	No hay cambios	Enrojecimiento Rugosidad Pierde brillo
750	No hay cambios	No hay cambios	No hay cambios	Enrojecimiento Rugosidad Pierde brillo
900	No hay cambios	No hay cambios	No hay cambios	Enrojecimiento Rugosidad Pierde brillo

**Fuente: Autores.**

La siguiente fotografía muestra los cambios sufridos por las piezas recubiertas con PU con DOP en comparación con las otras piezas

recubiertas, así como también se puede apreciar la resistencia que estas últimas tuvieron ante la radiación. (Ver fotografía 5.5)

**Fotografía 5.5 Piezas de MDF recubiertas usando diversos tipos de plastificante sometidas a envejecimiento**



**5.4.5 Prueba de Adherencia.** Con el fin de evaluar la adherencia entre el MDF y el recubrimiento se intentó desarrollar la norma sugerida para este tipo de análisis (ASTM D 2197). Sin embargo, no fue posible llevarla a cabo debido a que estos materiales en particular reaccionan entre sí en el momento de la polimerización in situ por la presencia de los grupos Isocianato presentes en el TDI y los grupos Hidroxilo presentes en el material celulósico del MDF.

## **5.5 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS ANTERIORES Y SELECCIÓN DE LA MEJOR FORMULACIÓN PARA LOS RECUBRIMIENTOS DE POLIURETANO.**

Para elegir la mejor formulación para el recubrimiento de poliuretano, se realizó un análisis recopilando las pruebas de absorción de agua, resistencia al impacto y envejecimiento. La prueba de espesor y adherencia no se tomó

como criterio de selección de la formulación por las razones que fueron explicadas anteriormente. (Ver tabla 5.9)

**Tabla 5.9 Recopilación de los resultados obtenidos en las pruebas anteriores**

Muestra	Formulación		Resistencia al impacto	Absorción de agua	Envejecimiento
	%(P/V) Plastificante	TDI			
1 Y 2	0	8	16	Absorbe	No hay cambios
3 Y 4	0	10	30	No absorbe	No hay cambios
7 Y 8	2.13 A.H.	8	5	No absorbe	No hay cambios
9 Y 10	1.96 A.H.	10	16.5	No absorbe	No hay cambios
13 Y 14	4.08 A.H.	8	11	Absorbe	No hay cambios
15 Y 16	3.85 A.H.	10	16.5	No absorbe	No hay cambios
19 Y 20	2.13 A.M.	8	24.5	No absorbe	No hay cambios
21 Y 22	1.96 A.M.	10	26.5	No absorbe	No hay cambios
25 Y 26	4.08 A.M.	8	19	No absorbe	No hay cambios
27 Y 28	3.85 A.M.	10	20	Absorbe	No hay cambios
31 Y 32	2.13 DOP	8	9	No absorbe	No hay cambios
33 Y 34	1.96 DOP	10	10	No absorbe	Presenta cambios

**Fuente: Autores**

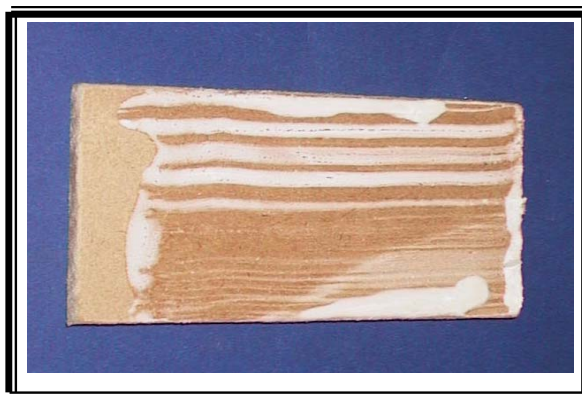
Ante estos resultados la mejor opción es escoger aquella formulación que no incluye el uso de plastificante, puesto que presenta excelente bloqueo a la filtración de agua y buena resistencia tanto al impacto como al envejecimiento y además beneficia los costos de desarrollo del material al evitar el consumo de este reactivo. Se debe tener en cuenta que al disolver el PET en Fenol y utilizar directamente esta disolución para la síntesis del poliuretano se permite la presencia de los plastificantes que trae incluidos el PET post-consumo.

## **5.6 EFECTOS DEL PET SOBRE EL RECUBRIMIENTO.**

Con el fin de determinar la influencia del PET sobre las propiedades del recubrimiento seleccionado se realizó una prueba bajo las mismas condiciones de temperatura, presión, cantidad de TDI, Fenol y catalizador, tiempo de agitación y curado elegidas como óptimas pero sin incluir PET.

El resultado obtenido fue una mezcla bastante fluida que al ser aplicada a las piezas de MDF fue absorbida por este, además después del tiempo de curado presentó espumado como se muestra en la siguiente fotografía. (Ver fotografía 5.6)

*Fotografía 5.6 Piezas de MDF con recubrimiento sin PET*



## **5.7 CARACTERIZACION DEL RECUBRIMIENTO SELECCIONADO.**

Una vez determinada la formulación correspondiente a la muestra 3 y 4 como la de mejores propiedades y óptimas condiciones de desarrollo se procedió a caracterizarla más a fondo con el fin de dar las recomendaciones más adecuadas para su uso y comercialización.

Con este fin, piezas de MDF recubiertas con dicho PU se sometieron a las siguientes pruebas:

**5.7.1 Resistencia a la Temperatura.** Esta prueba se realizó en el laboratorio del CEIAM UIS de acuerdo con la norma ASTM D 2485 – 84 “Método estándar para la evaluación de recubrimientos diseñados para resistir elevadas temperaturas durante el tiempo de vida útil” con ayuda de una estufa termostataada. El objetivo de esta prueba es determinar la temperatura en grados centígrados en la cual falla el recubrimiento Poliuretánico. (Ver tabla 5.10)

**Tabla 5.10 Prueba de Resistencia a la temperatura**

Temperatura (°C)	Observación
40	No hay deterioro ni cambios en las propiedades
50	No hay deterioro ni cambios en las propiedades
60	No hay deterioro ni cambios en las propiedades
70	No hay deterioro ni cambios en las propiedades
80	No hay deterioro ni cambios en las propiedades
90	No hay deterioro ni cambios en las propiedades
100	El material comienza a fallar

**Fuente: Autores**

**5.7.2 Resistencia a sustancia y reactivos químicos.** Esta prueba se realizó en el laboratorio de Fisicoquímica de la UIS de acuerdo con la norma ASTM D 3023 – 88 “Práctica estándar para determinar la resistencia a reactivos y tintes de recubrimientos aplicados sobre piezas de maderas” exponiendo las piezas de MDF recubiertas y sin recubrir a diversos químicos durante 24 horas para observar los efectos causados.

El objetivo de esta prueba es determinar cuáles reactivos y sustancias químicas corroen o producen cambios en el color, textura, brillo, adherencia y

otras propiedades afines al recubrimiento de poliuretano elegido y aplicado a piezas de MDF, además mostrar los efectos que producen las mismas sustancias en piezas no recubiertas y comparar los resultados.

Después de 24 horas de ser sometidas las piezas de MDF recubiertas a las diferentes sustancias se obtuvieron los siguientes resultados. (ver tabla 5.11)

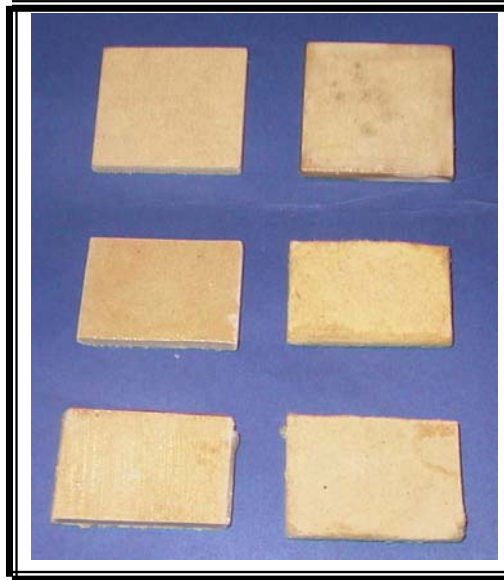
**Tabla 5.11 Prueba de Resistencia a sustancias y reactivos químicos**

<b>Sustancia Química</b>	<b>MDF con Recubrimiento</b>	<b>MDF sin Recubrimiento</b>
Etanol	No hay deterioro ni cambios	Presenta absorción dejando mancha
HCl 2N	No hay deterioro ni cambios	Presenta absorción dejando mancha, deterioro total del MDF
Acido Acético 96%	Produce una mancha blanca	Presenta absorción dejando mancha, deterioro total del MDF
Acido Acético diluído	No hay deterioro ni cambios	Presenta absorción dejando mancha, deterioro total del MDF
Acido Láctico	No hay deterioro ni cambios	Presenta absorción dejando mancha, deterioro parcial del MDF
Amoniaco 34%	No hay deterioro ni cambios	Presenta absorción dejando mancha, deterioro parcial del MDF
Urea 6%	Presenta una pequeña burbuja sobre el material	Mancha y deterioro parcial

**Fuente: Autores**

Los resultados demuestran que el recubrimiento además de mejorar el aspecto físico de las piezas de MDF proporcionando características como brillo y textura lisa, crea una capa protectora ante gran variedad de agentes químicos altamente corrosivos que destruyen las piezas que no son recubiertas tal como se muestra en la siguiente fotografía. (Ver fotografía 5.7)

**Fotografía 5.7 Piezas de MDF recubiertas y si recubrir después de ser expuestas a la acción de químicos**



**5.7.3 Resistencia a sustancias usadas en el hogar.** Esta prueba se realizó en el laboratorio de Físicoquímica de la UIS de acuerdo con la norma ASTM D 1308 – 87 “Método estándar para determinar los efectos de sustancias químicas típicas del hogar sobre superficies orgánicas pintadas o naturales” dejando actuar diversas sustancias durante 24 horas sobre el recubrimiento de poliuretano.

El objetivo de esta prueba es determinar los efectos que puedan llegar a causar sustancias comúnmente usadas en el hogar al ser derramadas sobre las piezas recubiertas y así mismo comparar el efecto que produce en las piezas sin recubrir. (Ver tabla 5.12)

**Tabla 5.12 Prueba de Resistencia a sustancias usadas en el hogar**

Sustancia	MDF con Recubrimiento	MDF sin Recubrimiento
Aceite Vegetal	Se retira fácilmente, sin dejar mancha ni perder brillo	Mancha la superficie del material, no puede limpiarse
Salsa de tomate	Se retira fácilmente, sin dejar mancha ni perder brillo	Mancha la superficie del material, no puede limpiarse
Café	Se retira fácilmente, sin dejar mancha ni perder brillo	Absorbe y mancha la superficie del material
Chocolate	Se retira fácilmente, sin dejar mancha ni perder brillo	Absorbe y mancha la superficie del material
Cera para pisos	Si se retira rápidamente no causa efectos, después de 24 horas se retira con dificultad	Mancha la superficie del material, no puede limpiarse
Limpiavidrios color azul	Se retira fácilmente, sin dejar mancha ni perder brillo	Absorbe y mancha la superficie del material
Jugo de naranja	Se retira fácilmente, sin dejar mancha ni perder brillo	Absorbe y mancha la superficie del material.
Jugo de limón	Se retira fácilmente, sin dejar mancha ni perder brillo	Absorbe y mancha la superficie del material.
Labial color rojo	Deja una pequeña mancha roja en el recubrimiento	Absorbe y mancha la superficie del material

**Fuente: Autores**

Ante los resultados anteriores se concluye que el recubrimiento no solo es resistente a sustancias químicas si no también a una gran variedad de sustancias que aunque no son corrosivas son sustancias coloreadas que fácilmente podrían causar manchas en cualquier tipo de material y que de hecho manchan las piezas de MDF sin recubrir en el momento de su contacto.

**5.7.4 Resistencia a Detergentes.** Esta prueba se realizó en el laboratorio de Fisicoquímica de la UIS de acuerdo con la norma ASTM D 2248-89 “Práctica estándar para determinar la resistencia a detergentes de superficies orgánicas”

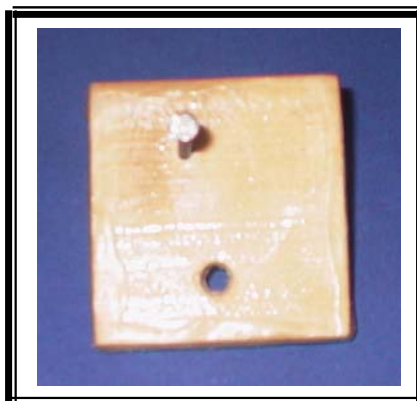
El objetivo de esta prueba es determinar el efecto que se produce sobre piezas de MDF recubiertas y sin recubrir al ser sumergidas en una solución acuosa de detergente durante 24 horas continuas.

Transcurridas las 24 horas, mientras las piezas no recubiertas presentaron absorción de la solución y consecuente deterioro de las superficies, las piezas de MDF recubiertas con poliuretano permanecieron intactas, sin ningún tipo de deterioro ni absorción de la solución. Estas piezas se enjuagan con agua fría y se conservan sin ningún daño.

**5.7.5 Permisibilidad a ser maquinado.** Esta prueba se realizó en el laboratorio de Operaciones Unitarias de la UIS de acuerdo con la norma ASTM D-1666 “Prueba para maquinado de maderas” mediante el uso de un taladro, clavos, martillo y caladora.

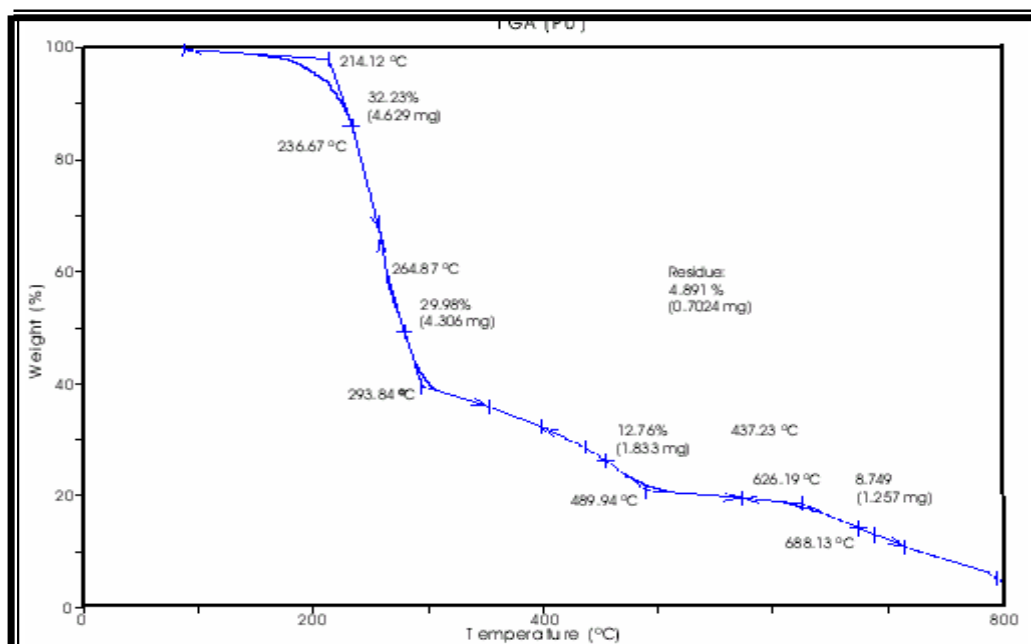
El objetivo de esta prueba es someter las piezas de MDF recubiertas a acciones como: hacer agujeros con taladros, cortar con segueta, clavar puntillas, entre otros con el fin de comprobar la capacidad para permitir que se lleven a cabo dichas acciones sin presentar daños. A continuación se observa una pieza sometida a las acciones nombradas anteriormente, no exhibiendo ningún tipo de daño. (Ver fotografía 5.8)

**Fotografía 5.8** Pieza de MDF recubierta sometida a diferentes acciones de maquinado



**5.7.6 Análisis Termogravimétrico (TGA).** El objetivo de este análisis es determinar la temperatura a la cual el material poliuretánico desarrollado comienza a descomponerse. A continuación se presentan los resultados obtenidos en esta prueba. (Ver figura 5.1)\*

**Figura 5.1** Resultado del Análisis Termogravimétrico (TGA)

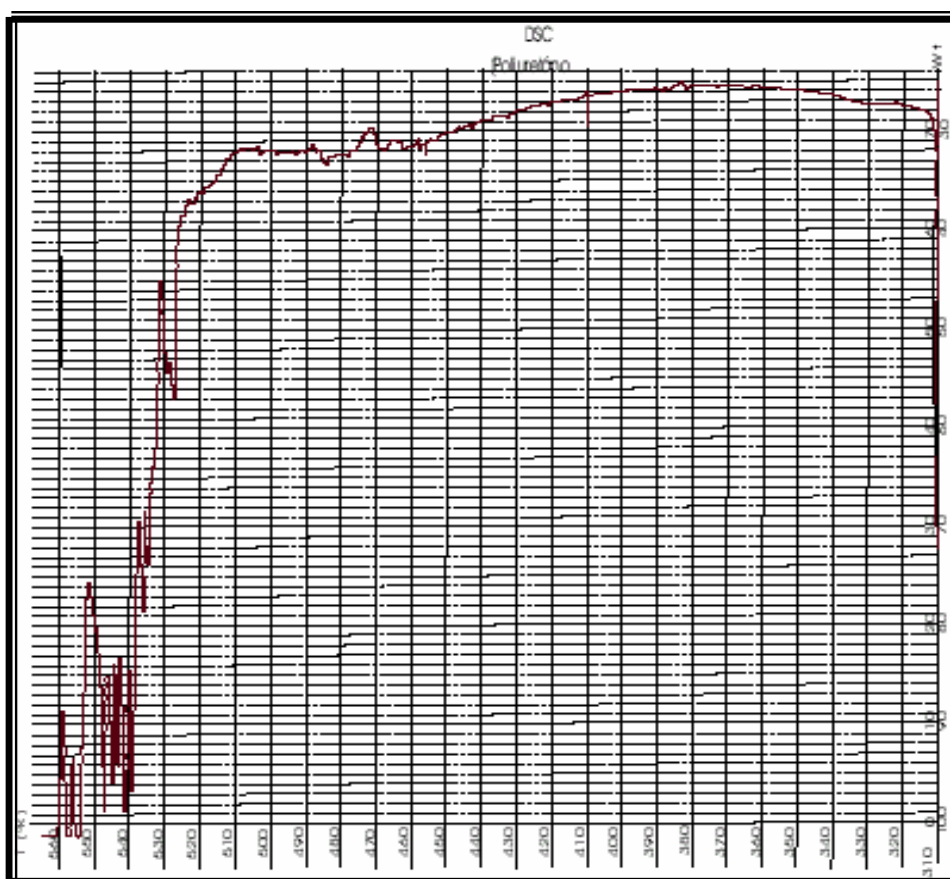


\* El anexo B presenta este resultado a mayor escala

De los resultados anteriores se concluye que el material comienza a descomponerse a Temperatura de 214 °C perdiendo 30% de su peso entre 214 °C y 294 °C, lo cual corrobora lo observado previamente cuando se intentó desarrollar los adhesivos.

**5.7.7 Análisis de calorimetría diferencial (DSC).** El objetivo de este análisis es determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) del material poliuretánico. A continuación se presentan los resultados obtenidos. (Ver figura 5.2)\*

**Figura 5.2 Resultado del Análisis de calorimetría diferencial (DSC).**



\* El anexo C presenta este resultado a mayor escala

Del gráfico anterior se concluye que el material obtenido es un polímero termoestable que no presenta Temperatura de transición vítrea y además se corroboran los resultados obtenidos en el TGA de descomposición del material.

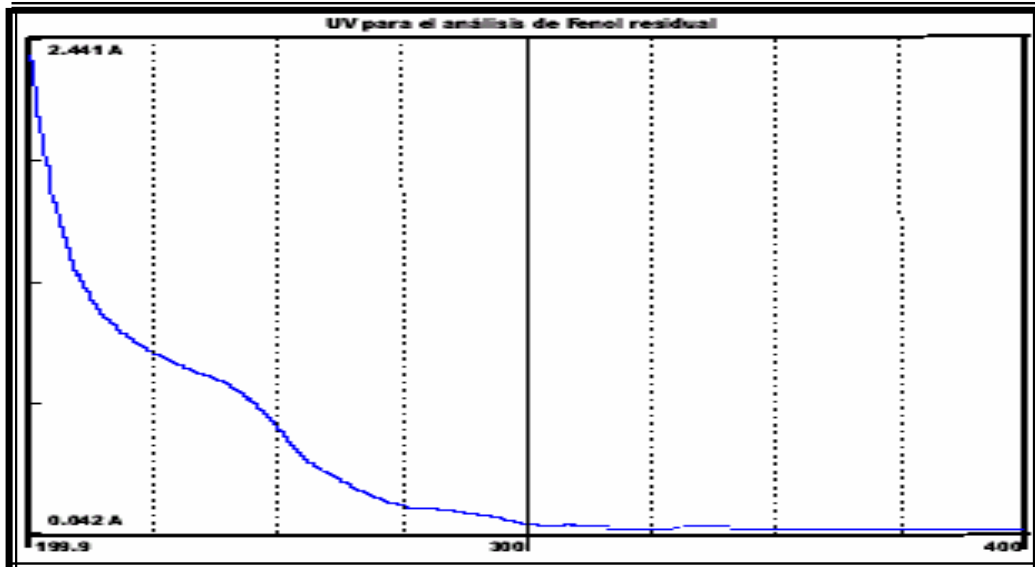
**5.7.8 Determinación de Fenol Residual.** El objetivo de esta prueba es determinar inicialmente de manera cualitativa la presencia de Fenol residual en el material Poliuretánico y en caso de la existencia de este, desarrollar una prueba de carácter cuantitativo que indique la cantidad del mismo.

Para el análisis cualitativo se diseñó un procedimiento en el que se tomaron 5 gramos del material Poliuretánico macerado para ser lavados con 50 ml de Etanol analítico en un vaso de precipitados agitado fuertemente durante 10 minutos con el fin de extraer el posible Fenol presente en el material ya que el Etanol funciona como agente extractor del Fenol y el polímero obtenido es insoluble en este.

Transcurridos 10 minutos se procedió a filtrar la solución, desechando el polímero y sometiendo el filtrado a calentamiento a 90 °C para concentrar el posible Fenol presente hasta alcanzar un volumen de 5 ml.

Seguidamente se sometió una alícuota de 2 ml a un análisis UV con el fin de determinar grupos aromáticos los cuales indicarían la presencia de Fenol en la muestra. A continuación se presentan los resultados obtenidos. (Ver figura 5.3)\*

**Figura 5.3 Resultado del Análisis Ultravioleta para determinación de Fenol Residual**



\* El anexo D presenta este resultado a mayor escala

Como se puede observar el Ultravioleta no arrojó picos que indiquen la presencia de grupos aromáticos en la muestra (estos se deberían encontrar a los  $270\text{ cm}^{-1}$ ) con lo cual se concluye que no se encuentran restos de Fenol en el recubrimiento desarrollado. Ante este resultado no hay necesidad de realizar la prueba de tipo cuantitativo.

### **5.8 USOS Y APLICACIONES DEL RECUBRIMIENTO OBTENIDO.**

Después de haber caracterizado el material y determinado sus principales propiedades se presentan a continuación algunas de sus aplicaciones:

- Como recubrimiento de piezas de madera que deseen ser usadas en ambientes de alta humedad dando una alternativa a los materiales típicos puesto que este protege y actúa como inmunizante.
- En uso doméstico, para piezas de madera que vayan a ser expuestas a sustancias típicas de la cocina, aseo, entre otros como gabinetes y mesones.

- Como recubrimiento de materiales celulósicos que de no tener esta protección no podrían ser usados en ambientes exteriores y sometidos a la inclemencia del clima.
- En la industria de la construcción, para dar mejores propiedades de resistencia, impermeabilización, envejecimiento, aspecto y mayor tiempo de vida útil a materiales como Guadua, Madera de Roble, Pino, Bambú, Mimbre, Machimbre, entre otros y que de esta forma puedan llegar a reemplazar un mayor porcentaje de los materiales tradicionales. Además para impermeabilización de azoteas y terrazas.
- Como agente protector de piezas que se encuentren en ambientes altamente corrosivos.
- Aprovechando su brillo, textura y adherencia puede considerarse como una buena alternativa a los barnices y lacas comerciales usados como recubrimientos decorativos de piezas de madera.
- Para pisos de gimnasios y otras superficies que requieran frecuentemente ser lavadas con detergentes.
- En canchas de bolos, basketball, volleyball, microfútbol y otros deportes de salón.
- Como recubrimiento de paredes de cajas o recintos donde se almacenen sustancias altamente higroscópicas.
- Como recubrimiento para maderas que vayan a ser utilizadas en barcos y botes.

## 6. CONCLUSIONES

- Se demostró mediante espectros infrarrojos que es posible la obtención de materiales Poliuretánicos a partir del reciclaje químico de Poli(etilentereftalato), (PET) post consumo, a través de la reacción de polimerización con Toluen diisocianato (TDI).
- Se encontró que el mejor estado del PET para reaccionar con TDI y producir PoliUretanos es disuelto en Fenol en relación 5/7 (P/V) a 160 °C.
- De los diferentes materiales poliuretánicos obtenidos se eligieron los recubrimientos por ser los que presentaron las mejores propiedades y condiciones de proceso.
- El recubrimiento desarrollado presentó buena adherencia en superficies tales como cartón, papel, tela, cerámica, ladrillo, vidrio, PVC, Poliestireno, Polietileno, PET, hierro galvanizado y acero 1020.
- El mejor mecanismo de aplicación de los recubrimientos demostró ser la polimerización in situ con ayuda de una espátula que homogenice el espesor de la capa.
- Debido a que el mecanismo de aplicación del recubrimiento fue de forma manual y no automática no se pudo controlar en su totalidad el espesor de la capa.

- Se establecieron como mejores condiciones de operación en la producción de los recubrimientos temperatura de 160 °C, cantidad de catalizador (Octoato de Estaño) de 0.2 ml y tiempo de agitación de un minuto.
- Los recubrimientos desarrollados mediante la formulación y condiciones de operación escogidas presentaron excelentes propiedades de impermeabilización, envejecimiento, maquinado, resistencia a químicos, solventes, sustancias del hogar y detergentes.
- Se encontró que la temperatura máxima a la cual pueden ser sometidos los recubrimientos sin perder sus propiedades es de 95 °C, que es un valor adecuado para sus posibles usos.
- El recubrimiento desarrollado es un polímero termoestable que no presenta temperatura de transición vítrea y que comienza a descomponerse a 214 °C.
- A pesar del uso de Fenol, el espectro Ultravioleta demuestra que este no está presente en el material final debido a que sus grupos Hidroxilo reaccionan en su totalidad con los grupos Isocianato del TDI.
- Se demostró que las propiedades del material final son altamente influenciadas por las características inherentes del PET como materia prima.
- Se concluye por último que con las propiedades que presentan los recubrimientos Poliuretánicos desarrollados con PET post-consumo se hace posible su aceptación y comercialización en muchos sectores de la industria reemplazando materiales tradicionales.

- En cuanto al aspecto ambiental, el proceso no presentó ningún tipo de subproducto ni desecho, además contribuye a la disminución de la carga de residuos sólidos puesto que la materia prima utilizada es un polímero post-consumo de corta vida útil y largo tiempo de degradación.

## 7. RECOMENDACIONES

- Automatizar el mecanismo de aplicación de manera que se ejerza una presión constante y de igual magnitud en los diferentes puntos de las superficie a recubrir homogenizando así el espesor de la capa de recubrimiento.
- Estudiar la posibilidad de reemplazar el Toluen diisocianato (TDI) por un compuesto de menor toxicidad y menor riesgo de manipulación como el Metilen difenil Diisocianato (MDI).
- Continuar el estudio a una mayor escala para determinar con mayor claridad las condiciones óptimas de operación y posibilidades económicas del proceso a escala comercial.
- Llevar a cabo un análisis para determinar la posibilidad de utilizar el recubrimiento como barrera anticorrosiva para diversos metales.
- Realizar un estudio analítico de la cantidad de grupos Hidroxílo presentes en la disolución PET/Fenol, con el fin de determinar la cantidad exacta de grupos Isocianatos que deben ser utilizados para la reacción.

## BIBLIOGRAFÍA

1. ABRAHAM, G. Y MARCOS, A. Materiales Poliuretánicos: Características generales y situaciones de su investigación y desarrollo en España. En: Plásticos modernos. Vol 79, No 528 (Oct, 2000); p 688.
2. BALIGA, S. y WONG, W. Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) recycled from post-consumer soft-drink bottles. En: J. Polym. Sci., Parta A: Polym. Chem. 1989, 27, 2071.
3. BARON, W. Y PALACIOS, J. Obtención de productos a partir del PET reciclado obtenido de los residuos sólidos urbanos domésticos de Bucaramanga. Bucaramanga, 2001, 83 – 92. Trabajo de grado (Ingeniero Químicos). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
4. BLACKMON, K.; FOX, D. SHAFER, S. Process for converting PET scrap to the amide monomers. Eur. Patent 365 842, 1988.
5. BRANDRUP J.; IMMERGUT E.H, Polymer Handbook. New York. Wiley Interscience, 1989, II –15, III-84, V – 96.
6. BROWN G. and O' BRIENR. Method for recovering terephthalic acid and ethylene glycol from polyester materials U. S. Patent 3 952 053, 1976.
7. CARLSTROM, W.; STOEHR, R.; SVOVODA, G. Waste PET is turned into useful PUR polyols. En: Mod. Plast. 1985, 62, 100.

- 8.** CHEN, J; OU, Y; LIN, C. Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) resin under pressure. En: J. Appl. Polym. Sci. 1991, 42, 1501
  
- 9.** COGÁN, A. M; RODRÍGUEZ, I. C.(2000) Diagnostico, análisis y planteamiento de alternativas ambientales para minimizar la contaminación originada por los residuos tóxicos y peligrosos en el vertedero municipal El Carrasco. Tesis de grado UIS.
  
- 10.** COLLINS, M; ZERONIAN, S; MARSHALL, M. Analysis of the molecular weight distributions of aminolyzed poly(ethylene terephthalate) by using gel permeation chromatography. J. Macromol. Sci; En: Chem. 1991, A28, 775.
  
- 11.** DEBRUIN, B; NAUJOKAS, A; GAMBLE, W. Process for recovering components from polyester resins. US patent 5 432 203, 1995; CA 123:229404r.
  
- 12.** ELLISON M; et al. Physical properties of Polyester fibres degraded by aminolys and alkaline hydrolysis. En: J. Appl. Polym. Sci. Vol 27, No. 3 (6,1982); p. 247
  
- 13.** FUJITA, A; SATO, M; MURAKAMI, M. Process for depolymerization of poliéster scrap. US patent 4 609 680,1986.
  
- 14.** GRIGSBY, R; SPERANZA, G; BRENNAN, M.; YEAKEI, E. Polyols and rigid poliurethane foam from thiodialkilene glycols. US patent 4 536 522, 1985; CA 104: 6585g.
  
- 15.** HALLMARK, R; SKOWRONSKI, M; STEPHENS, W. Digestion products of Poly(alkylene terephthalate) Polymers and polycarboxylic acid, containing

polyols and polymer foams obtained from them. EUR patent 152 915, 1985; CA 104: 35078z.

**16.** JOHNSON, P; TEETERS, D. A kinetic study of depolymerization of poly(ethylene terephthalate) recycled from soft-drink bottles. En: Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem) 1991, 32, 144.

**17.** KAPELANSKI, A; KUREK, P; ROZANSKI, A; Production and recycling of PET in "Elana" S.A. proceedings of the national conference on polymers environment recycling, Szczecin-Miedzyzdroje, 1995 (in Polish).

**18.** KIM, J; LEE, D; PARK, T; KIM, J; KIM, K. Preparation and viscosity of unsaturated polyester resins based on recycled poly(ethylene terephthalate). En Polimo 1995, 19, 353; CA 123: 84 719c.

**19.** KOZLOV N; et al. Preparation of terephthalic and benzoic acid by simultaneous alkaline hydrolysis of wastes from PET and methyl benzoate. Vesti akad nauk BSSR, ser. Khim. Nauk 1984, 5, 91; CA 102: 113984s.

**20.** EE, S. C.; SZE, Y. W.; LIN, C. C. Polyurethanes synthesized from polyester polyols derived from PET waste. (I) Synthesis and reaction kinetics. J. Chin. Inst. Chem. Eng. 1995, 26, 289 CA 123: 201608m

**21.** LOTZ, R.; WICK, G.; NEUHAUS, C. Process for the recovery of Dimethyl Terephthalate. U.S. patent 3 321 510, 1967.

**22.** MANDOKI J. Depolymerization of condensation polymers. U. S. Patent 4 605 762, 1986.

- 23.** MARATHE, M. N.; DABHOLKAR, D. A.; JAIN, M. K. Process for the recovery of Dimethyl Terephthalate from Polyethylene terephthalate. GB Patent 2 041 916, 1980.
- 24.** MICHALSKI A. Hydrolysis of Poly (ethylene terephthalate) waste to obtain terephthalic acid En: Wl. Chem. Vol 49, No 5 (9,197); 144
- 25.** MICHEL, R. E, Recovery of Methyl Esters of Aromatic Acids and Glycols from Thermoplastic Polyester Scrap Using Methanol Vapor. Eur. Patent 484 963 , 1992.
- 26.** MIKOLAJCZYK, B.; LUBAWY, A.; DEJEWSKA, M.; SMOCZYNSKI, P.; POZNIAK, A.; BOEBEL, H. Separation of Dimethyl Terphthalate and Ethylene Glycol. Polish Patent 126 009, 1992.
- 27.** MUSH, P.; PLAGE, A.; SCHUMANN, H.D. Recycling PET bottles by Depolymerization. En: Kunststoffe 1992, 82, 289
- 28.** NEVREKAR, N.; SHETH, N. S. Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate).- a study. Man-Made text. India 1990, 33, 7; CA 114: 104132h.
- 29.** OSTRYSZ, R. Unsaturated Block Copolyester with Thixotropic properties. Polymery 1969, 14, 203 (In Polish).
- 30.** OSTRYSZ, R.; et al. Method of Preparation of Unsaturated Terephthalic Polyester Resins. Polish Patent 150 126, 1990.
- 31.** OVERTON J. and HAYNES S. Determination of crystalline fold period in Poly (ethylene terephthalate) En: J. Polym. Sci. Symp. Vol 9, No. 1 (2,1973); p.43

- 32.** PASZUN D and SPYCHAJ T. Chemical Recycling of Poly(ethylene Terephthalate) En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol 36, (5,1997); p. 1373-1383
- 33.** PEPPER, T. P. Styrene-soluble Unsaturated Polyester Resins from polyethylene terephthalate incorporating Dicyclopentadiene for Gel Coats, Casting Marble, Bath Fixtures, Auto Parts, etc. U.S. Patent 5 380 793, 1995; CA 123: 34414m.
- 34.** PILATI F. et al. Preparation of alkid resins for air-curable high-solid paints. En: Polym recycl. Vol 2, No. 3, (10,1996) p.27
- 35.** POLACZEK J. et al. Method of thermal degradation of Poly(ethylene Terephthalate). Polish Patent 151 346, 1987
- 36.** PUSZTASZERI S. Method for recovery of Terephthalic acid from Polyester Scrap. U.S. Patent 4 355 175, 1982
- 37.** RAYMOND, B. S. Mercados para las Espumas Poliméricas. En: Plast. Mod. 1984, 338, 154.
- 38.** REBEIZ, K. S. Structural Use of Polymer Composites Using Unsaturated Polyester Resins Based on Recycled poly(ethylene terephthalate). En: Diss. Abstr. Int. B 1993, 53, 4269; CA 120: 246841m.
- 39.** REBEIZ, K. S.; Time-Temperature Properties of Polymer Concrete Using Recycled PET. Cem. Concr. Compos. 1995, 17, 119; CA 123: 11142g.
- 40.** REBEIZ, K.S.; FLOWER, D. W.; PAUL, D. R. Polymer Concrete and Polymer Mortar Using Resins Based on Recycled poly(ethylene terephthalate). En: J. Appl. Polym. Sci. 1192, 44, 1659.

- 41.** REVEIZ, K. S.; FLOWER, D. W.; PAUL, D. R. High-performance polymer composites Using Recycled Plastics. En: Trends Polym. Sci. 1993, 1, 315; CA 120: 324729x.
- 42.** RODRÍGUEZ, J. A. Polioles a Medida para Asientos en la Industria del Automóvil. En: Rev. Plast. Mod. 1999, 78, 152.
- 43.** TOSHIKI, Y.; TSUKOMU, M.; AKITSUGU, G. Kinetics of Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) Powder in Sulfuric Acid by a Modified Shrinking-core Model. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 75.
- 44.** SHARMA N; VAIDYA A and SHARMA P. Recovery of pure terephthalic acid from Polyester materials. Ind. Patent 163 385, 1985: CA 112: 76613d
- 45.** SOCRATE, C.; VOSA, R. Continuous Process for the Recovery of Terephthalic Acid from Waste or Used Polyethylene Terephthalate Polymer. Eur. Patent 662 466, 1995; CA 123: 257959u.
- 46.** SPERANZA, G. P.; GRIGSBY, R. A.; Jr.; BRENNAN, M. E. Liquid Phase Polyols which are Alkylene Oxide Adducts of Terephthalic Esters from Recycled Polyethylene Terephthalate. US. Patent 4 485 196, 1984.
- 47.** TERSAC, G.; LAURENCON, G.; ROUSSEL, H. Synthesis of Insulating Foams from poly(ethylene terephthalate). En: Caoutch. Plast. 1991, 68, 81.
- 48.** VAIDYA, U. R.; NADKARNI, V. M. Unsaturated Polyester Resins from PET Waste. 1. Synthesis and Characterization. En: Ind. Eng. Chem. Res. 1987a, 26, 194.

- 49.** VAIDYA, U. R.; NADKARNI, V. M. Polyester Polyols for Polyurethanes from PET Waste: Kinetics of Polycondensation. En: J. Appl. Polym. Sci. 1988, 35, 775.
- 50.** VAIDYA, U. R.; NADKARNI, V. M. Polyester Polyols from Glycolized PET Waste: Effect of Glycol Type on Kinetics of Polyestirication. En: J. Appl. Polym. Sci. 1989, 38, 1179.
- 51.** VAIDYA, U. R.; NADKARNI, V. M. Unsaturated Poliéster Resins and Polyurethane Elastomers and non-CFC Rigid Foams from PET Waste. En: Polym. Mater. Sci. Eng. 1990, 63, 1029.
- 52.** AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Operating light and water exposure apparatus (fluorescent UV-condensation type) for exposure of nonmetallic materials. Philadelphia. 1988. 6 P. (ASTM G-53)
- 53.** AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for detergent resistance of organic finishes. Philadelphia. 1988. 2 P. (ASTM D-2248).
- 54.** AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Effect of Household chemicals on clear and pigmented organic finishes. Philadelphia. 1987 2 P. (ASTM D-1308).
- 55.** AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for evaluating coatings designed to be resistant to elevated temperature during their service life. Philadelphia. 19884. 2 P. (ASTM D-2485)

**56.** AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Standard practice for determination of resistance of factory-applied coatings on wood products to Stain and reagents. Philadelphia. 1988. 2 P. (ASTM D-3023).

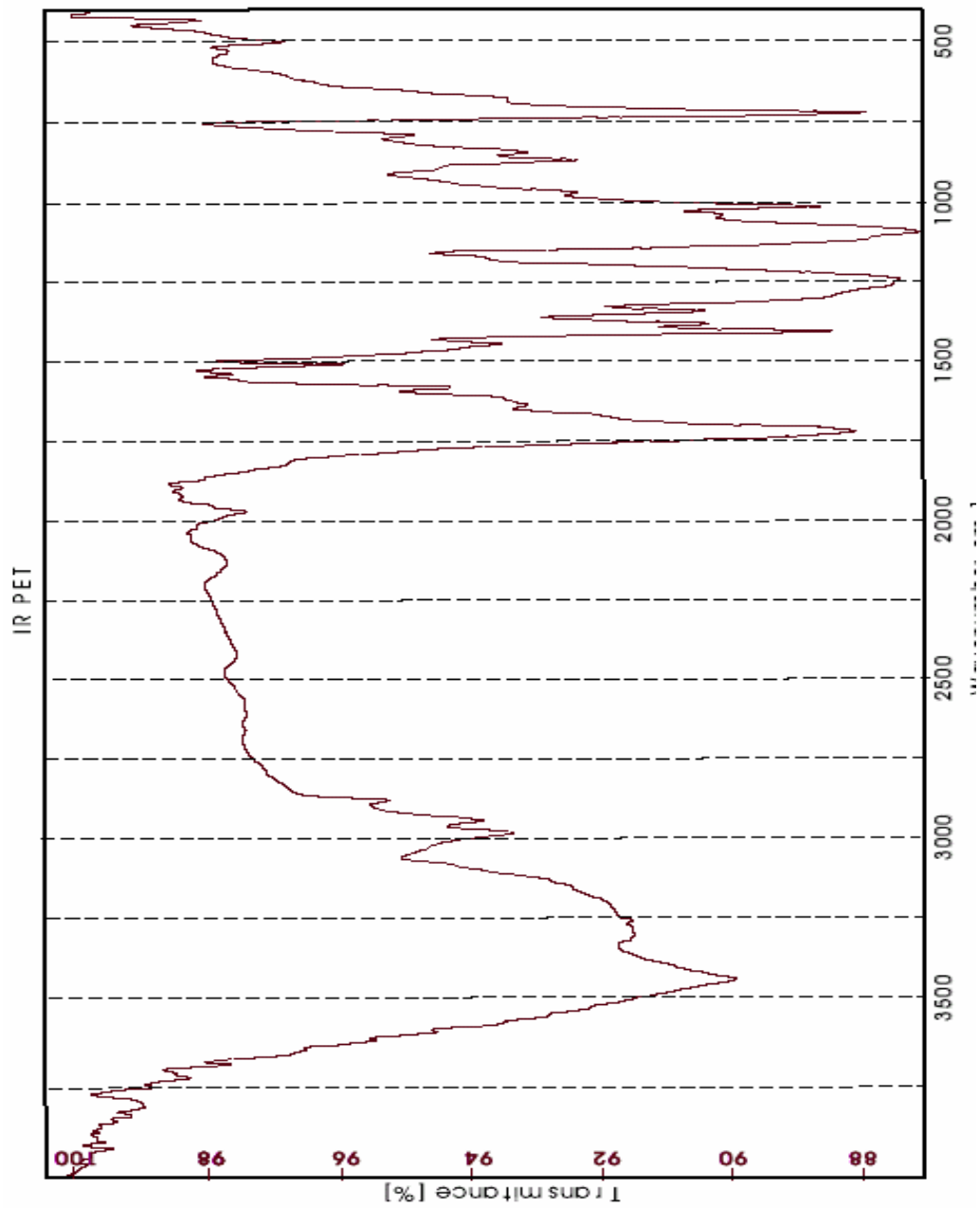
**57.** AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Standard test method for determining the effect of overbaking on organic coatings. Philadelphia. 1984. 2 P. (ASTM D-2454).

**58.** AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Standard test method for adhesion of organic coatings by scrape adhesion. Philadelphia. 1986. 2 P. (ASTM D-2197).

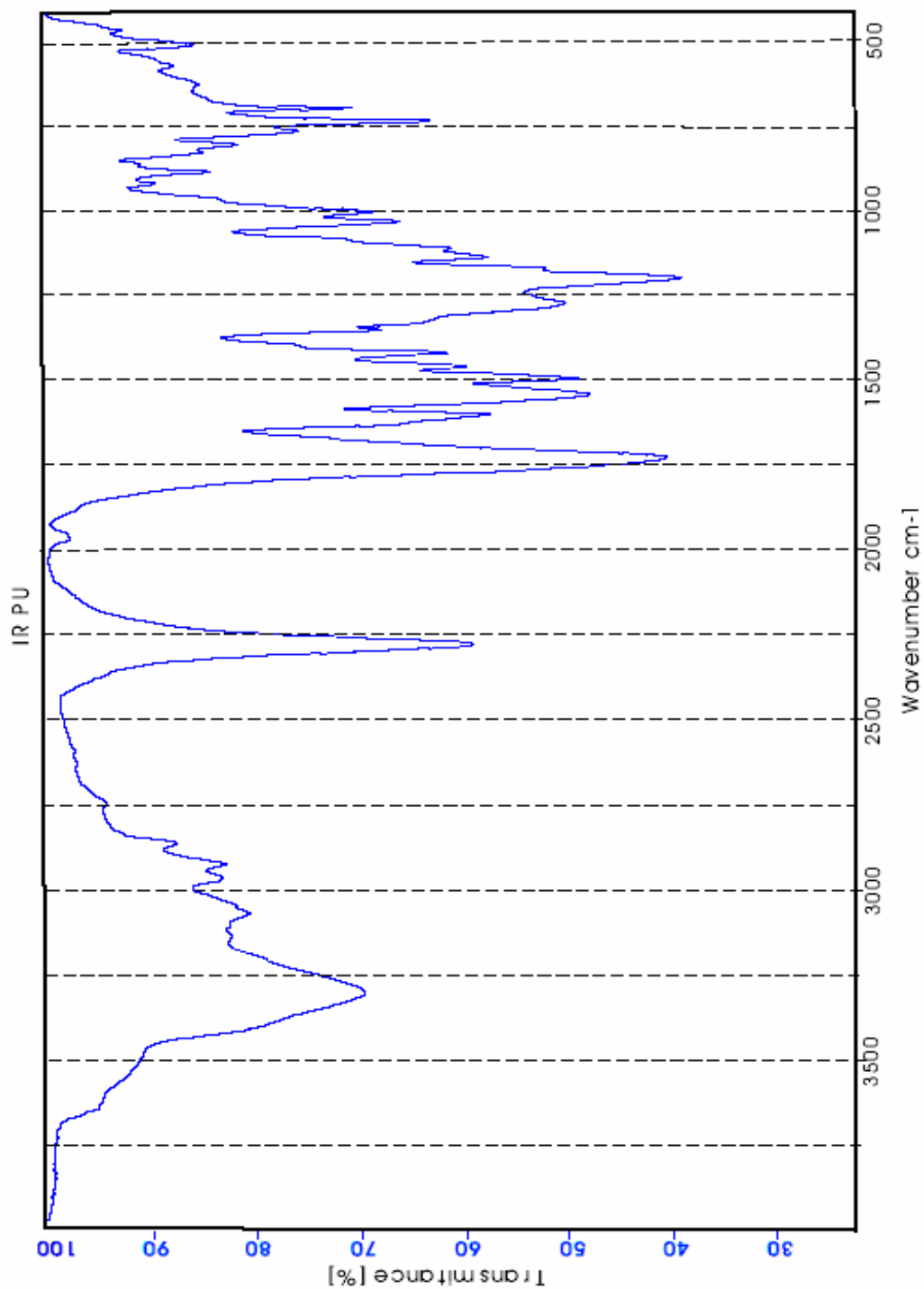
**59.** AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for microscopical measurement of dry film thickness of coatings on wood products. Philadelphia. 1988. 3 P (ASTM D-2691).

# ANEXO A

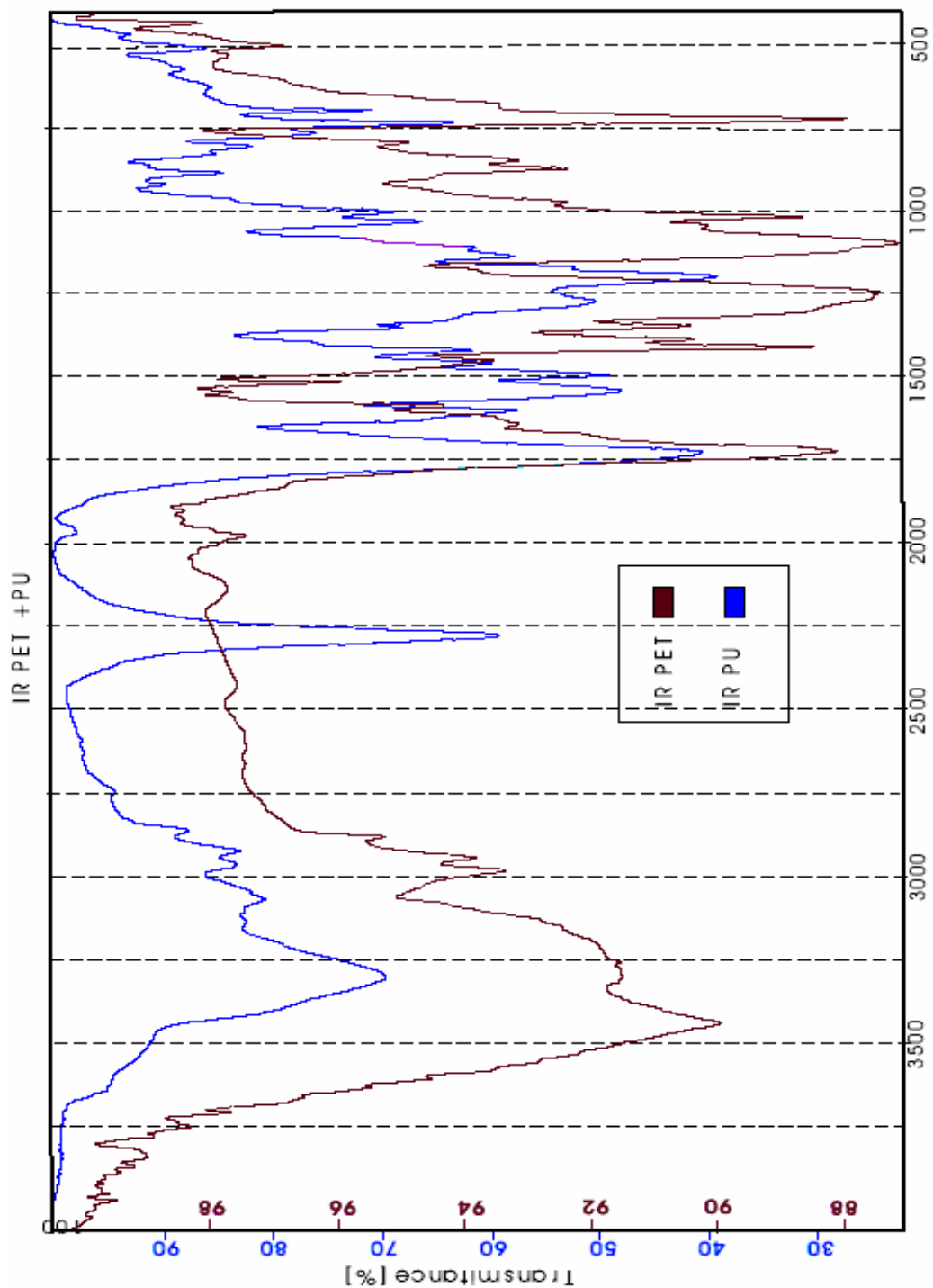
## INFRARROJO DEL PET POST – CONSUMO



# INFRARROJO DEL POLIURETANO SINTETIZADO



# INFRARROJO PET POST - CONSUMO Y POLIURETANO SINTETIZADO

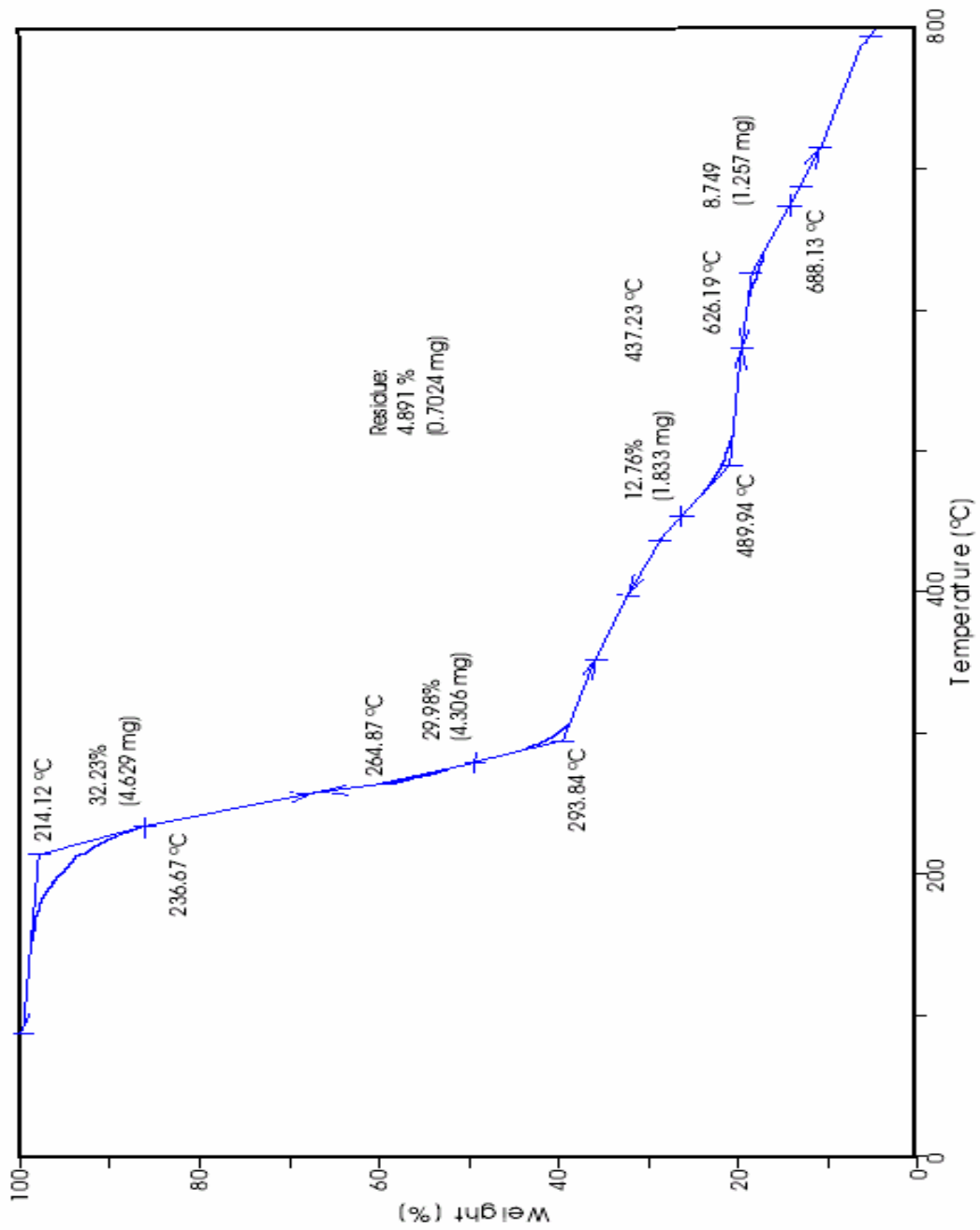


**TABLA DE FRECUENCIAS PARA LOS GRUPOS FUNCIONALES MARCADOS  
EN LOS INFRARROJOS DEL PET POST-CONSUMO Y DEL POLIURETANO  
SINTETIZADO**

<b>PET post-consumo</b>	<b>PU obtenido</b>
3787.626	3301.27
3431.288	2922.60
2961.721	2272.03
1955.531	1721.59
1723.254	1592.87
1579.614	1536.55
1504.155	1489.77
1445.722	1451.38
1407.823	1410.26
1384.281	1264.55
1343.779	1194.19
1244.446	1128.21
1096.074	1021.67
1016.084	992.74
871.914	871.62
726.347	792.44
500.975	752.23
432.980	686.70
	497.35

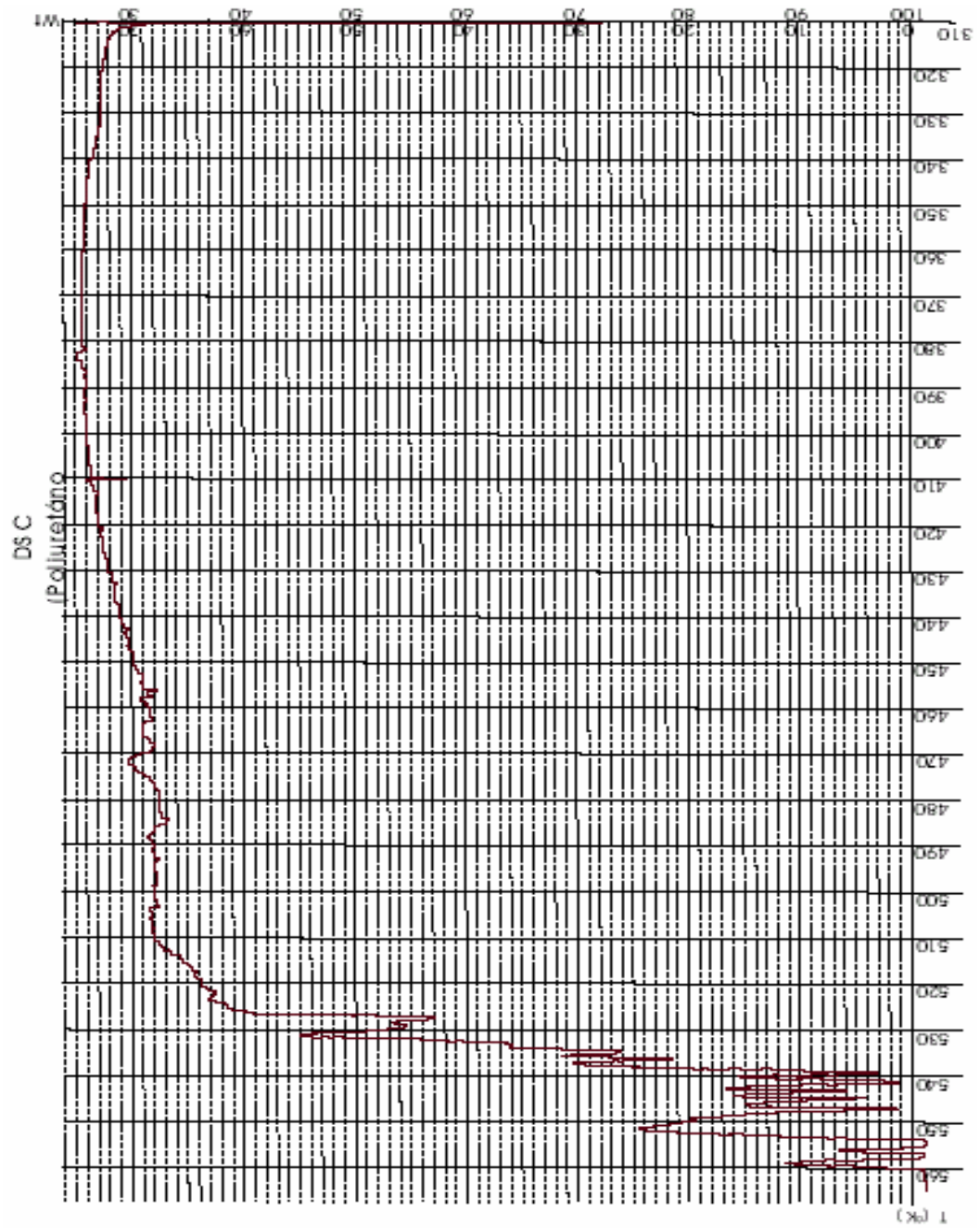
## ANEXO B

### ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL POLIURETANO SINTETIZADO



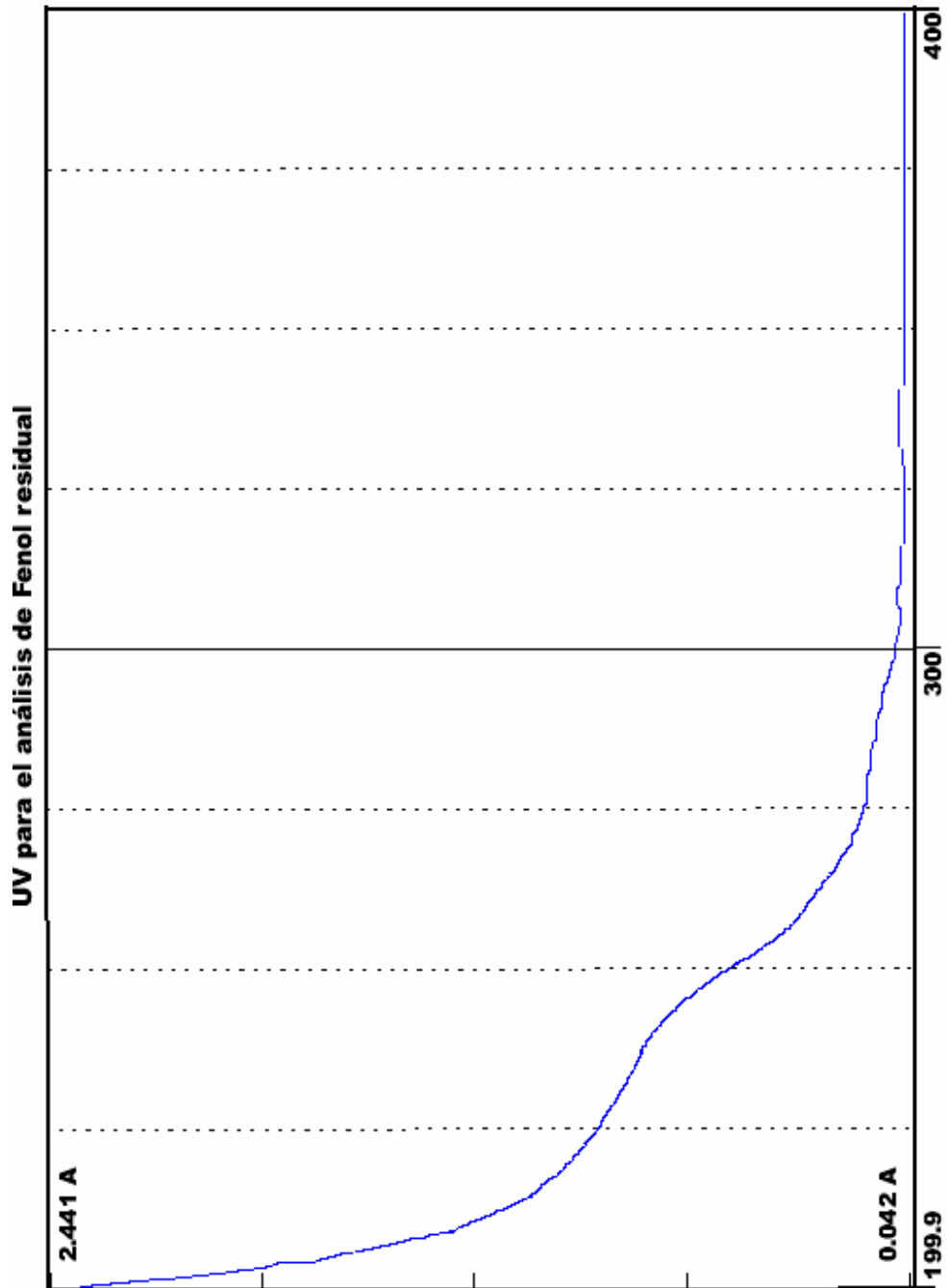
## ANEXO C

### ANÁLISIS CALORIMÉTRICO DIFERENCIAL DSC DEL POLIURETANO SINTETIZADO



## ANEXO D

### ANÁLISIS ULTRAVIOLETA PARA DETERMINACIÓN DE FENOL RESIDUAL.



## ANEXO E

### MEDIDAS DE SEGURIDAD Y PRECAUCIÓN EN LA MANIPULACIÓN DE SISTEMAS DE POLIURETANO

Desde hace muchos años, el procesado de Sistemas de Poliuretano para elaborar una extensa gama de productos se ha convertido prácticamente en una rutina. La experiencia nos ha demostrado que, si se tienen en cuenta las siguientes medidas de seguridad, este proceso puede llevarse a cabo sin riesgos ni efectos adversos para el entorno.

Aquellas lesiones o accidentes que aún ocurren, son casi siempre causados por ignorancia o despreocupación. Es, por ello, importante que todas las personas empleadas en la planta estén bien informadas sobre las medidas de precaución, instruidas en el uso de equipos de seguridad y motivadas continuamente en el uso de las mismas. Así mismo, la información facilitada en las Hojas de Seguridad de los productos debe ser tenida en cuenta. Los sistemas de poliuretano se componen, normalmente, de dos componentes: componente Polioliol y componente Isocianato. En los Estados Unidos y en algunos otros países se designa el Isocianato como componente A y el Polioliol como componente B. En Europa, las designaciones A y B están invertidas. Al fin de evitar confusiones, hemos abandonado la nomenclatura A-13 adoptando las de componente Polioliol y componente Isocianato. Además de estos componentes, hay también aditivos como, p. ej., catalizadores, espumantes, ignífugos, colorantes y cargas, que habitualmente están contenidos en los mismos componentes, aunque excepcionalmente se pueden suministrar por separado. Ambos componentes y los aditivos son completamente diferentes en sus propiedades y por ello, en su

potencial de peligrosidad. Por este motivo son tratados por separado.

#### Manipulación de Componente POLIOLIOL

La manipulación de componente Polioliol implica relativamente poco riesgo. Las salpicaduras en la piel pueden lavarse fácilmente con agua caliente y jabón. Disolventes orgánicos, como la acetona, el cloruro de metileno u otros similares, no se deben emplear para limpieza porque pueden dañar la piel.

Los componentes Polioliol contienen, en la mayoría de los casos, aminas terciarias como catalizadores. Estas sustancias fuertemente básicas irritan áreas sensibles de la piel, aún estando diluidas, y pueden, tras una exposición prolongada, causar inflamación de la córnea de los ojos. Algunas de estas aminas son corrosivas. Aunque el Polioliol no contenga aditivos, también puede causar irritación si está en contacto con la piel durante mucho tiempo.

Para el manejo del componente Polioliol se han de usar siempre gafas y guantes de protección. En caso de salpicaduras de Polioliol o componente Polioliol en los ojos, hay que lavar inmediatamente con abundante agua corriente. La irrigación debe mantenerse durante 10-15 minutos. A continuación, debe ser examinado por un médico. Se recomienda una buena ventilación debido al olor de algunos de los catalizadores que pueden contener los componentes Polioliol. Este olor molesto pero, a las concentraciones en que normalmente se encuentran, no es peligroso para la salud. Cuando los bidones que contienen agentes

espumantes volátiles se exponen al sol o en zonas calientes, puede llegar a producirse una sobrepresión en su interior. Enfriando los mismos vuelve a descender esta presión. Si se producen escapes o derrames de componente Polioliol se pueden recoger usando un material absorbente adecuado, o bien, con arena seca. El residuo recogido debe enviarse a un gestor de residuos autorizado. ¡Precaución! Las superficies mojadas de Polioliol constituyen, al igual que los charcos de aceite, un peligro serio de resbalamiento. Pequeñas cantidades de Polioliol se pueden limpiar con detergentes comunes y agua caliente.

Debido a que el componente Polioliol es sólo biodegradable con dificultad, no está permitido su vertido en desagües, colectores, cloacas, ni en el suelo. Los puntos de inflamación de Polioliol y componentes Polioliol se encuentran normalmente por encima de los 100°C. Esta significa que no presentan un riesgo especial de inflamación. En algunos casos, los componentes Polioliol pueden contener hidrocarburos fácilmente inflamables, tales como pentano como agente espumante o como disolvente.

En estos casos, se pueden alcanzar puntos de inflamación inferiores a 21°C. Dependiendo de la viscosidad y solubilidad en agua, tales componentes pueden pertenecer a diferentes clasificaciones de peligro de inflamación. Esta clasificación se ha de tener en cuenta para el almacenamiento y manipulación (protección contra explosión), En caso de incendios implicando Poliols, se pueden usar los medios de extinción habituales como agua pulverizada, espuma, dióxido de carbono o polvo químico. Algunos componentes Poliols pueden contener disolventes, como el xileno, a fin de facilitar su procesabilidad. En lo que respecta a disolventes y agentes espumantes, deben tenerse en cuenta las medidas de Seguridad y Salud y observarse los niveles de exposición en el puesto de trabajo.

#### **Manipulación de Componente ISOCIONATO**

El componente isocianato consta básicamente de diisocianato altamente reactivo, o bien, preparados de diisocianato (prepolimeros). El TDI (toluen diisocianato) y el MDI (difenilmetano diisocianato) son considerados como sustancias peligrosas en la Unión Europea.

La primera consideración de seguridad se refiere al riesgo más elevado, que es la inhalación de vapores de Isocianato, aerosoles o niebla. Los límites de exposición en el puesto de trabajo a nivel nacional deben tenerse en cuenta. La manipulación correcta y la reducción de la concentración del ambiente de trabajo por debajo de estos límites de exposición protegerá a los empleados de daños en la salud a causa del isocianato. El componente Isocianato utilizado en la mayoría de los sistemas de Elastogran es en base MDI. El MDI tiene baja volatilidad, de manera que hasta una temperatura de 20°C no se supera una concentración de 0,05 mg/m<sup>3</sup> en el

puesto de trabajo. A temperaturas elevadas, en aplicaciones por spray o durante el soplado de cabezales de mezcla, es necesario disponer de extracción de aire o de un protector respiratorio. En estos casos es posible la formación de MDI en aerosol.

#### **Manipulación de TDI**

Para algunas aplicaciones especiales y, en concreto, para algunos sistemas de espumas flexibles se utiliza el TDI, principalmente en forma de prepolimero. La manipulación de componentes Isocianato que contienen TDI requiere el uso de medidas especiales de precaución.

El TDI puro tiene una presión de vapor a temperatura ambiente de 3 x 10<sup>-2</sup> mbar. Esto significa que, en caso de un derrame de TDI, la concentración de vapores de Isocianato en el ambiente puede alcanzar rápidamente concentraciones perjudiciales para la salud. Cuando se percibe el olor típico irritante del TDI, la concentración máxima permitida ha sido ya superada. Inmediatamente, se han de tomar contramedidas, p.ej., mejorar la ventilación o eliminar los posibles derrames. Todas las personas no implicadas en la toma de dichas medidas deben alejarse de la zona. El ascenso de la concentración de TDI en el aire puede reducirse significativamente si el derrame de TDI es cubierto con espuma de extinción, p.ej.: de un equipo de extinción de fuego. Por este motivo, es conveniente disponer de equipos de extinción adicionales reglamentarios para la extinción de fuego. Al trabajar con TDI es imprescindible una extracción intensiva de aire. Se aconseja controlar continuamente la concentración de Isocianato en el aire del puesto de trabajo. Para este fin, son útiles unos registradores gráficos existentes en el mercado que avisan mediante alarma cuando se rebasan los valores límite.

#### **Efectos sobre la salud causados por Isocianatos**

En principio, cualquier problema de salud debería ser examinado por un médico. Los vapores de Isocianato irritan las mucosas nasales, de la garganta y del pulmón y pueden conducir a sequedad de garganta y presión pectoral, a menudo acompañadas de dificultades respiratorias y dolor de cabeza.

Los síntomas pueden aparecer con un retraso de varias horas después de la exposición y, bajo ciertas circunstancias, pueden ser confundidos con síntomas de gripe.

De aparecer una fuerte tos irritante y síntomas asmáticos, es necesario tratamiento médico inmediato. Las dificultades leves desaparecen, casi siempre, al respirar durante algún tiempo aire fresco. La repetida exposición a concentraciones de TDI por encima del límite de exposición puede llevar al desarrollo de reacciones alérgicas. En casos aislados se han observado reacciones alérgicas en la piel. Las personas propensas a enfermedades de las vías respiratorias o alérgicas a otros factores ambientales no deben realizar trabajos de espumación. Los trabajadores de nueva contratación deben realizar un examen médico preventivo (El Instituto Internacional de isocianato recomienda un examen clínico que incluye un historial médico y tests de la función respiratoria).

#### **Medidas de protección**

Los isocianatos altamente reactivos colorean ligeramente la piel al entrar en contacto con la misma. Este contacto debe ser evitado con todos los isocianatos. Hay que llevar guantes y, sobre todo, gafas de seguridad cuando se trabaje con Isocianatos. Investigaciones han demostrado que guantes y otra ropa de protección fabricada de caucho de butilo ofrecen la mejor resistencia al TDI. El caucho de nitrilo también es eficaz. Para trabajar con MDI (que es mucho

menos crítico que el TDI), además de los anteriores, el neopreno y el PVC dan también una buena protección. Los guantes se han de utilizar también en la manipulación de espumas recién fabricadas. Hasta algunas horas después de su fabricación, las espumas pueden contener trazas de Isocianato libre (que podrían causar alergias en la piel) y restos de catalizadores amínicos. Las espumas que han estado ya almacenadas algunos días no contienen monómeros libres de Isocianato. Por este motivo, y debido a que fuertes olores de compuestos pueden desaparecer por evaporación, se recomienda almacenar la espuma recién fabricada durante, al menos, 48 horas a 20°C en un área bien ventilada. Si hay contacto del Isocianato con la piel, hay que limpiar enseguida y después aclarar con abundante agua caliente y jabón. En ningún caso se debe eliminar el Isocianato de la piel con disolventes, p.ej, acetona. La ropa impregnada con Isocianato hay que cambiarla inmediatamente. Las salpicaduras en los ojos deben ser lavadas inmediatamente con abundante agua. Algunos expertos recomiendan lavar como mínimo durante 15 minutos con agua corriente. A continuación, debe ser examinado por un médico. En todas las áreas de trabajo, incluidos los almacenes, donde se trasvase componente Isocianato se debería instalar: - agua corriente, a ser posible caliente, con un grifo que pueda ser utilizado con el brazo o la mano. - jabón y toallas de papel o rollos de celulosa. - lavaojos. Los Isocianatos reaccionan lentamente con agua liberando CO<sub>2</sub> y formando compuestos de poliurea insolubles. Por esta razón, hay que evitar bajo cualquier circunstancia la entrada de agua y humedad atmosférica a los recipientes de Isocianato, manteniendo los bidones herméticamente cerrados. La formación de gases, resultante de la entrada de agua, puede conducir a la explosión de los envases. Bidones de Isocianato con el fondo o la tapa hinchadas indican presión interior causada por la

reacción con la humedad. Se pueden despresurizar desenroscando lenta y cuidadosamente el tapón o taladrando un pequeño agujero (usar protección personal máxima y señalar con placa de protección)

### Eliminación de Isocianatos

La reacción de los isocianatos con el agua puede aprovecharse para convertir los residuos de Isocianato en productos inofensivos (principalmente poliureas aromáticas). Para ello, se puede usar una solución neutralizante compuesta de 99 partes de agua y 1 parte de tensioactivo (sirven los detergentes comunes). Para eliminar pequeñas cantidades de Isocianato (menores de 2 Kg), se añade el Isocianato poco a poco (en finos chorros) sobre la solución neutralizante (nunca en orden inverso) y se agita al mismo tiempo energicamente. La cantidad a usar de producto neutralizante ha de ser, al menos, 5 veces la del Isocianato a destruir. Otras soluciones neutralizantes o descontaminantes, que conducen a la rápida inertización del Isocianato, son las comprendidas por 90-95% de agua, 3-8% de solución concentrada de amoníaco o carbonato sódico y 0,2-0,5% de detergente, o bien, por 50% de alcohol (etanol o propanol), 45% de agua y 5% de solución concentrada de amoníaco o carbonato sódico (todos los porcentajes son en peso). ¡Precaución!: El amoníaco es irritante y contamina el agua; y la solución que *contiene alcohol* es inflamable. *Si existen grandes cantidades de Isocianato para reaccionar debe tenerse en cuenta que si se utiliza una solución de amoníaco, la reacción podría descontrolarse debido a la subida de la temperatura, para información sobre la neutralización y reciclado de bidones vacíos, por favor, consulten el folleto de ISOPA «Guidelines for the Responsible Management of Empty Diisocyanate Drums», el cual puede ser obtenido también a través de Elastogran en varios idiomas. El*

Isocianato derramado, bien durante el transporte, almacenaje o procesado, debe ser neutralizado enseguida. Para reducir la emisión, el TDI debe ser inmediatamente cubierto con espuma de extinción. Si la cantidad de líquido derramado es grande, si es posible, se hace contener y bombear por los bomberos o servicios especiales de gestión de residuos. Para pequeñas cantidades se puede cubrir con absorbente (o en caso de emergencia con tierra u otro material absorbente). En las áreas de producción hay que disponer de la adecuada cantidad de este tipo de productos absorbentes para su utilización en caso de necesidad. Los materiales de absorción ya empleados se deben guardar en bidones abiertos durante algunos días antes de ser enviados a un gestor de residuos autorizado (los bidones no deben quedar totalmente sellados, si es preciso se perforará la tapa. Se deben etiquetar con el nombre Isocianato). Únicamente los ligantes secos aseguran una mejor absorción mecánica de los diisocianatos. Los últimos residuos podrían no estar completamente reaccionados y podrían provocar emisiones. El área afectada por el derrame de

Isocianato se debe tratar, después de retirar el producto absorbente, con la solución neutralizante, repetidamente si es necesario, hasta que no queden trazas remanentes de Isocianato libre. Absorbentes que hayan absorbido humedad, tras ser introducidos en los bidones, pueden provocar incremento considerable de la temperatura a temperatura debido a la reacción del Isocianato con el agua. Esto puede dar lugar a un desprendimiento de Isocianato en forma de vapor y explosión de los bidones cerrados debido a la formación de CO<sub>2</sub> y alta temperatura. Los bidones que contienen mezcla de Isocianato, absorbente y solución sólo deben llenarse hasta el 60-70% de su capacidad, debido a que esta mezcla puede expandir. Estos bidones no deben cerrarse herméticamente. Si la mezcla es almacenada a más de

20°C y agitada ocasionalmente, la reacción de los diisocianatos es completa en aproximadamente 14 días. En el

caso de derrame de TDI, el personal responsable de la limpieza debe ir equipado, además de gafas y guantes, de un equipo respiratorio autónomo o máscara respiratoria de presión positiva de aire fresco. Una mascarilla filtrante de aire sólo se puede utilizar para períodos cortos. A continuación de la operación de limpieza, todo el equipo contaminado se ha de limpiar, sin demora, usando la solución descontaminante. Esto es de aplicación especialmente a la ropa que ha estado en contacto con el isocianato). Asimismo, todo el equipo que ha sido usado en el trabajo diario con isocianato, tal como, embudos, agitadores, etc, no deben permanecer al aire libre, sino que se deben limpiar inmediatamente después de su uso, depositarse en un baño limpiador o verse en un recipiente de desechos tapado.

En ningún caso, debe limpiarse el isocianato derramado utilizando únicamente agua. Si éste llegara a penetrar en los desagües, habría que añadir grandes cantidades de agua. Si en un accidente se derramase gran cantidad de isocianato, deberá informarse rápidamente al suministrador (Elastogran o BASIF). El lugar del accidente debe ser acordonado. Las áreas de almacenamiento de bidones y tanques deben ser diseñados con suficiente capacidad de contención para prevenir la extensión del producto derramado. Los isocianatos no se deben calentar excesivamente, ya que podrían descomponerse con formación de CO<sub>2</sub> y, en caso extremo, pueden llegar a reventar los bidones. Por ello, el isocianato que se haya podido quedar cristalizado por el efecto del frío debe fundirse con mucho cuidado, siguiendo las indicaciones de la información técnica de cada sistema. La mayoría de isocianatos empleados para la fabricación de poliuretanos tienen el punto de inflamación por encima

de 100°C. No son fácilmente inflamables. La combustión de isocianatos debe ser apagada mediante CO<sub>2</sub>, espuma, polvo o agua (en caso de espuma o agua, utilizar grandes cantidades). Todo el personal que participe en los trabajos de extinción debe llevar un equipo respiratorio autónomo de presión positiva. Los residuos resultantes de la extinción hay que tratarlos con un preparado neutralizante, como los descritos anteriormente.

#### **Aditivos**

Los sistemas de poliuretano tienen la ventaja de que, por lo general, todos los componentes están ya incorporados, y por lo tanto no son necesarias medidas especiales de precaución en el manejo de los diversos ingredientes de la fórmula. Sin embargo, puede darse el caso de que, para adaptarse a determinadas circunstancias del proceso del cliente, se suministren uno o más productos adicionales por separado. Por lo que hay que diferenciar entre:

#### **Mezcla de catalizadores (Aditivos KX)**

Se trata principalmente de aminas terciarias, las cuales pueden producir daños en contacto con los ojos o la piel. Aminas tóxicas y sensibilizantes son también utilizadas. Hay que llevar gafas y guantes de protección al manipular estos productos. En caso de salpicaduras a los ojos, hay que lavar inmediatamente con abundante agua y acudir al médico. Algunos de los catalizadores son fácilmente inflamables, por lo que han de estar almacenados en lugares separados de otros componentes. Asimismo, la información facilitada en las Hojas de Seguridad de los productos debe ser tenida en cuenta.

#### **Agentes espumantes y disolventes**

La nueva generación de agentes espumantes físicos son

hidrocarburos (tales como pentano y ciclopentano), los cuales no tienen efecto ODP (Ozone Depletion Potential). Estos agentes espumantes tienen en común altos límites de exposición, es decir baja toxicidad. Estos límites de exposición se encuentran en las Hojas de Seguridad de cada uno de los productos. Como consecuencia de su alta presión de vapor, estos límites de exposición se pueden alcanzar rápidamente en circunstancias desfavorables. Por lo tanto, se requiere un sistema de ventilación efectivo, preferentemente a nivel del suelo, puesto que sus vapores son más pesados que el aire. Los agentes espumantes son también buenos disolventes y pueden penetrar fácilmente en la piel. Por ello, durante su manipulación hay que usar guantes y gafas de protección. Hay que tener en cuenta también que los componentes que contienen halógenos pueden formar gases tóxicos y corrosivos en contacto con llamas, hilos eléctricos (calefactores eléctricos) y con motores de explosión (carretillas elevadoras). En contraste con los HCFC, algunos de los nuevos agentes espumantes son inflamables (p.ej. los hidrocarburos) o pueden formar mezclas con aire que en condiciones extremas son explosivas (p.ej. los HCFCs 141 o y 142b). Las instrucciones de los proveedores han de seguirse estrictamente.

El producto de limpieza más apropiado para los cabezales de mezcla de máquinas de baja presión es el agua debido a su incuestionable inocuidad y ecología. Para obtener resultados óptimos, el agua debe calentarse hasta 60°-70°C y contener una pequeña cantidad de tensioactivo (detergentes comunes del hogar). En el caso de sistemas PUR sensibles al agua (coatings, piezas moldeadas vistas) se pueden utilizar disolventes de baja volatilidad como el Solvenon DPM (Glicóler, marca registrada por BASF) que posee un bajo potencial contaminante del agua. Para

determinadas aplicaciones se necesita aún el cloruro de metileno. Como consecuencia de su bajo valor límite de exposición (en Alemania 100 ppm) y a su clasificación como potencialcancerígena, es necesario tomar precauciones especiales (ventilación, eliminación de residuos del disolvente). Se recomienda, por ello, evitar en lo posible el uso de cloruro de metileno.

### **Pastas Colorantes**

Las pastas colorantes para poliuretano son pigmentos orgánicos o inorgánicos dispersados en un Polioliol. Son relativamente inocuas y no requieren ninguna medida especial de protección.

### **Cargas y Materiales de refuerzo**

Como cargas de relleno para poliuretano se utilizan, p.ej., carbonato cálcico, talco y sulfato de bario. No son necesarias medidas especiales de precaución al manejar estos productos, pero hay que eviten lo posible la formación de polvo en el aire. El «valor de polvo máximo general» a nivel nacional no debe ser sobrepasado (en Alemania es de 6 mg/m<sup>3</sup> Talco, fibra de vidrio y mica son, entre otros, materiales usados para el refuerzo de poliuretano. Se deben observar las recomendaciones de seguridad para cada uno de estos materiales.

### **Desmoldeantes**

Son disoluciones o dispersiones de ceras en agua o disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición. Algunos desmoldeantes, principalmente ceras aplicables con brocha, son fácilmente inflamables. Por lo menos, durante la aplicación por spray del desmoldeante se debe prever la adecuada extracción del aire. Para evitar que se deposite desmoldeante en los conductos de extracción (riesgo de incendios), el aire aspirado debería ser conducido a través de filtros de vellón, una

cortina de agua o medidas similares para eliminar las gotitas de desmoldeante. Se deben utilizar guantes de protección para la manipulación de desmoldeantes.

### **Almacenamiento**

Los componentes Polioliol e Isocianato, así como la mayor parte de los aditivos, son líquidos con un potencial de contaminación del agua. Los respectivos peligros, o grados de contaminación del agua, se pueden encontrar en la Hoja de Seguridad de cada producto. Las leyes de protección del agua de la mayor parte de países regulan la construcción de los servicios en los que se manipulan tales productos. Se debe evitar una alteración de la calidad del agua de superficie o subterránea. En el caso de cortos periodos de almacenamiento, p.ej., en una obra, hay que garantizar la protección de las aguas mediante la adecuada protección del subsuelo. Esta superficie debe ser impenetrable para los líquidos almacenados y evitar cualquier derrame hacia las aguas superficiales, cloacas o tierra.

### **Fabricación de poliuretano y procesado**

Durante el trasvase o manipulación de Polioliol e Isocianatos se debe llevar, en todo momento, gafas y guantes de protección. En el área de trabajo donde tenga lugar la reacción de la mezcla (espumado), se deberá realizar una extracción eficaz del aire con el fin de mantenerse por debajo de los límites de exposición. Esta medida de protección es absolutamente necesaria durante la elaboración de TDI o mezclas que contengan TDI. En la mayoría de casos, esto también es recomendable para el MDI y mezclas que contengan MDI, especialmente trabajando a temperaturas elevadas o cuando se forman vapores por spray (máquinas de baja presión). Normalmente, durante el procesado de MDI no se superan los límites de exposición. Cuando se procesan

sistemas PUR por la técnica de spray, serán necesarias medidas de protección especiales. Se requiere una máscara con toma de aire fresco (las máscaras de filtro para polvo son insuficientes), y además, llevar vestimenta de trabajo cerrada para impedir el contacto de la piel o el cabello con el spray. En caso de viento, es necesario colocar una pantalla para proteger o cubrir las superficies de riesgo. Más conveniente que una máscara con filtro, solamente eficaz en un tiempo limitado, es un casco protector (capucha) con suministro de aire fresco. Proyectando en salas cerradas debe llevarse obligatoriamente un equipo de aire autónomo, o con suministro de aire fresco. En caso de trabajos de recubrimiento de pequeñas superficies, en puestos fijos, ha de proveerse una cabina especial con suficiente extracción de aire. En este caso basta con llevar gafas, guantes y ropa de trabajo normal. Por razones de salud esta prohibido fumar y comer en el puesto de trabajo.

### **Como reaccionar en caso de accidente durante el procesado de sistemasde poliuretano**

**Salpicaduras en los ojos** Lavar inmediatamente con lavajos o con agua, durante unos minutos. Consultar a un oculistas si el componente líquido ha entrado en contacto con los ojos.

**Salpicaduras sobre la piel** Eliminar enseguida con un trapo seco y lavar la piel a fondo con agua y jabón. La ropa contaminada con Isocianato (bidón rojo) se debe cambiar inmediatamente.

**Dificultades de respiración,ataques asmáticos, dolor de pecho** Salir enseguida al aire fresco, permanecer tranquilo, no fumar. Si los síntomas son causados por el componente Isocianato consultar médico. Isocianato derramado Cubrir el derrame con absorbente o arena y depositarlo en bidones, Estos bidones no deben cerrarse herméticamente, tapón aflojado (peligro degeneración deCO2 que puede hacer explotar el bidón). Echar agente neutralizante (solución de agua con un 1 % de detergente común) sobre los residuos del suelo. Hay que usar máscaras respiratorias en caso de accidentes involucrando Isocianatos.

**Durante la manipulación de los Componentes Polioli e Isocianato debe llevarse guantes y gafas de seguridad continuamente. En caso de emergencia, pueden llamar a los teléfonos siguientes para pedir ayuda o información: Elastogran S.A. (España): 936806100 Elastogran GmbH (Alemania): (49) (5443) 12-2441 Bomberos BASF (Alemania): (49) (621) 60-43333 (24 horas)**