



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO

INGENIERÍA QUÍMICA

RECICLADO POR GLICÓLISIS DE
RESIDUOS DE POLIURETANO.
ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE
OPERACIÓN.

Alumno/a MARTINEZ OZA, OLATZ

Fecha Junio 2014

Director/a
Jose Ignacio Gutierrez Ortiz
Itxaso Duque Ingunza

Curso Académico

2013/14

INDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1. RECICLADO DE PLÁSTICOS	1
1.1.1. Generalidades de los plásticos.....	1
1.1.2. Legislación sobre la gestión de residuos plásticos	3
1.2. RECICLADO DE POLIURETANO	3
1.2.1. Características generales del PU	4
1.2.2. Reciclado del PU	4
1.3. OBJETIVOS	8
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	9
2.1. EQUIPO EXPERIMENTAL	9
2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	10
2.2.1. Protocolo de reacción	10
2.2.2. Protocolo de separación	10
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS.....	10
2.3.1. Cromatografía de permeación en gel (GPC)	10
2.3.2. Viscosimetría.....	12
2.3.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	12
2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	13
2.3.5. Contenido en agua (Karl Fischer)	13
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	15
3.1. ESTUDIO Y SELECCIÓN DEL CATALIZADOR	15
3.2. ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN	19
3.3. CARACTERIZACIÓN DEL POLIOL RECUPERADO.....	22
4. CONCLUSIONES.....	28
5. NOMENCLATURA.....	30
6. BIBLIOGRAFÍA.....	31

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. RECICLADO DE PLÁSTICOS

1.1.1. Generalidades de los plásticos

Los plásticos son productos poliméricos de alto peso molecular, que son sólidos en su estado definitivo, pero que en alguna etapa del proceso de fabricación son suficientemente fluidos para que puedan deformarse hasta conseguir la forma deseada por medio de procesos como extrusión, moldeo o hilado, los cuales usan la acción de calor junto con la presión.

Las numerosas variantes posibles para la fabricación de plásticos tienen como resultado una gran disparidad de constitución de los plásticos obtenidos: homopolímeros, copolímeros, mezclas (“aleaciones”) de polímeros y sistemas reticulados. La clasificación más general es la que agrupa a los plásticos en tres categorías: termoplásticos, termoestables y elastómeros. Los primeros fluyen bajo tensión al ser calentados por encima de una cierta temperatura, mientras que los termoestables y los elastómeros, permanecen siempre insolubles y sin fluir hasta su temperatura de descomposición. La diferencia entre los elastómeros y termoestables estriba en que a temperatura ambiente, los elastómeros son flexibles y deformables y los termoestables son rígidos.

Las diferentes familias de plásticos son las siguientes, polietileno de baja densidad (PELD), polietileno de alta densidad (PEHD), polipropileno (PP), poli cloruro de vinilo (PVC), poliuretano (PU), poliestireno (PS) y tereftalato de polietileno (PET). La Figura 1 muestra los datos de consumo aparente de las diferentes familias de plásticos en el año 2013 (Plastics Europe, 2013).

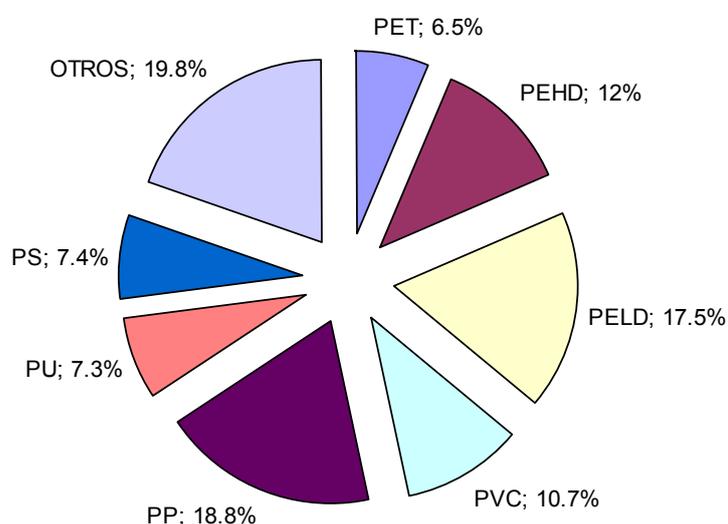


Figura 1. Consumo aparente de materiales plásticos. (Fuente: Plastic Europe).

Tanto el consumo como la producción de este tipo de materiales ha sufrido un incremento notable los últimos años, lo que conlleva un inevitable aumento de los residuos generados. Debido a lo cual, la nueva Directiva Marco de Residuos (Directiva Marco de Residuos, 2008) tiene como objetivo reducir la generación de residuos plásticos y para ello se basa en la jerarquía clásica de los cinco principios de gestión: prevención, preparación para la reutilización, reciclado, valorización energética y por último eliminación.

Reducir: reemplazar otros materiales por materiales plásticos conlleva, en muchos casos, la disminución del requerimiento energético, por ejemplo, en el sector del automóvil. Esta opción trata a su vez de la disminución de la cantidad de material necesario para un determinado uso, no obstante, corresponde a los diseñadores y productores de productos plásticos y no al consumidor final (Hopewell y cols, 2009).

Reutilizar: los plásticos son materiales idóneos para ser reutilizados por una serie de características, ya que son duraderos, lavables, resistentes, esterilizables, etc.

Reciclar: debido al aumento en el consumo de los plásticos en la sociedad moderna, surge el interés en el reciclaje de los plásticos, con objeto de eliminar su depósito en vertederos, donde su gran volumen y baja degradabilidad, originan problemas medio ambientales (Andrady, 1994).

Valorización energética: debido al elevado poder calorífico que presentan este tipo materiales una parte de éstos es destinada a la obtención de energía una vez finalizado su ciclo de vida útil.

El presente trabajo se centra en el reciclaje de un tipo de plástico ampliamente empleado, el poliuretano (PU). Existen diferentes rutas para el reciclado de materiales plásticos dependiendo del tipo, grado de pureza y requerimiento final del material. A continuación se describen brevemente las distintas opciones y para el reciclado de los materiales plásticos.

Reciclado primario

El reciclado primario es el que se lleva a cabo con los residuos pre-consumo del proceso productivo. Este material se re-introduce con el material virgen en el proceso de extrusión para obtener objetos del mismo material.

Reciclado secundario o mecánico

El reciclado mecánico consiste en el tratamiento de los plásticos por medio de presión y calor para volver a darles forma y conseguir otros objetos iguales o distintos a los iniciales. Cuanto más contaminado esté el plástico más dificultoso será el reciclado mecánico. Este proceso tiene dos inconvenientes principales, en primer lugar, es costoso tanto económicamente como energéticamente, ya que conlleva una serie de tratamientos previos antes del reciclado. En segundo lugar, se da una pérdida de la calidad del producto de origen, pérdida cada vez más notoria a medida que el material es sometido a consecutivos ciclos de reciclaje. Por lo tanto, el material final deberá ser destinado a un uso de menor calidad que el de partida (Zia y cols, 2007).

Reciclado terciario o químico

El reciclado químico agrupa una serie de procesos tecnológicos cuya finalidad es convertir los residuos plásticos en moléculas de menor tamaño, para su posterior utilización como materia prima en las síntesis de plásticos o en procesos petroquímicos.

Este proceso es más flexible en cuanto a la composición de residuos o impurezas, pero también requiere mayores costes y grandes cantidades de residuos para que el proceso sea rentable económicamente (Siddique y cols, 2008).

Reciclado cuaternario o aprovechamiento energético

Consiste en el calentamiento del plástico con el objeto de usar la energía térmica liberada de este proceso para llevar a cabo otros procesos, es decir el plástico es usado como combustible para recuperar su energía y emplear ésta en otros procesos. Las principales ventajas de este proceso son que necesita mucho menos espacio ocupado en los rellenos sanitarios, la recuperación de metales y el manejo de diferentes cantidades de desechos. Sin embargo, algunas de las desventajas es la generación de contaminantes gaseosos.

1.1.2. Legislación sobre la gestión de residuos plásticos

La concienciación ciudadana hacia los temas medioambientales ha sido un factor decisivo para que las administraciones redactaran una legislación para ordenar el tratamiento de los residuos sólidos urbanos, entre los que se encuentran los plásticos post-consumo. Junto con la Directiva Marco de Residuos, (2008) general para cualquier tipo de residuos, el consejo de Ministros aprobó en España el 24 de Abril de 1997 la Ley de Envases y Residuos de Envases (Ministerio de Medio Ambiente, 1997). Esta Ley tiene como objetivo reducir el impacto en el medio ambiente de los envases y de los residuos de envases.

1.2. RECICLADO DE POLIURETANO

El científico Otto Bayer inventó el poliuretano en la década de 1930, como parte de su investigación sobre fibras de polímero. El PU se forma a partir de la reacción de un polirol de un polímero de poliéster o un monómero que contiene grupos hidroxilo (por ejemplo, polipropilenglicol (PPG) o politetrametileno (PTMG)) con un diisocianato o un isocianato polimérico (por ejemplo, diisocianato de digenilmetano (MDI) o tolueno diisocianato (TDI)) en la presencia de catalizadores y aditivos, en especial extendedores de cadena.

La estructura de la unidad repetitiva del PU es la siguiente:

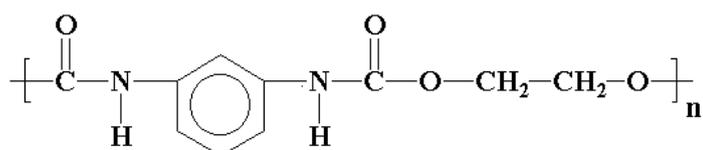


Figura 2. Estructura química de la unidad repetitiva del PU.

Los PU son uno de los grupos de polímeros más grandes dentro de la familia de los plásticos y tienen una amplia gama de propiedades de alto rendimiento. Debido a su gran versatilidad, está entre los productos más usados en nuestro día a día. Se puede encontrar en recubrimientos líquidos y pinturas, elastómeros duros como las ruedas de los patines, aislamiento rígido para edificios, espuma flexible para colchones y asientos de vehículos o como piezas en artículos de deporte y también en piezas de automóvil. Por lo tanto, teniendo en cuenta la cantidad de utilidades del PU y la cantidad de rutas de transformación química del mismo, hay numerosos materiales que pueden ser sintetizados que entran dentro de su definición.

1.2.1. Características generales del PU

Las características generales del PU son las siguientes:

- Gran tenacidad.
- Flexibilidad, alta capacidad de alargamiento.
- Excelente relleno de holgura.
- Buena resistencia química.
- Posee un coeficiente de transmisión de calor muy bajo lo cual permite usar espesores mucho menores en aislaciones equivalentes.
- Muy buena estabilidad dimensional entre rangos de temperatura desde -200 °C a 100 °C.

Los poliuretanos se dividen en dos grupos principales: Rígidos y flexibles.

Los poliuretanos flexibles son principalmente empleados en espumas resilientes, elastómeros durables, adhesivos y selladores de alto rendimiento, pinturas, fibra, sellos, juntas, partes automotrices, industria de construcción y del mueble. La resiliencia es la principal característica de este tipo de materiales y es la “capacidad de memoria” de un poliuretano flexible, es decir, la resistencia a la deformación por compresión mecánica.

Los poliuretanos rígidos o RIM, son rígidos y de densidad más elevada que los flexibles, pero tienen características y generalidades muy parecidas. Se pueden formar paneles que son usados ampliamente como aislantes. Una variedad de los poliuretanos rígidos son los poliuretanos Spray, que tiene formulaciones de alta velocidad de reacción y son usados en revestimientos sujetos a la fuerza de la gravedad, tales como aislantes de bodegas, estanques de almacenamiento o incluso tuberías o cañerías. Otra variedad de los poliuretanos rígidos son los PIR que son usados como revestimiento de cañerías en zonas extremadamente húmedas y además conducen fluidos a alta temperatura. Los poliuretanos rígidos de densidad más elevada son usados para elaborar partes estructurales de automóviles, yates, muebles decorados, etc.

1.2.2. Reciclado del PU

El reciclado del PU se puede llevar a cabo mediante diferentes métodos, reciclado físico, reciclado termoquímico y reciclado químico. Dentro de cada uno de los métodos hay diferentes procesos que se describirán más detalladamente a continuación (Alavi y cols, 2011).

Reciclado físico

El reciclaje físico puede realizarse por diferentes vías, como son la reconsolidación, trituración, moldeo por inyección, moldeo por compresión y el presionado adhesivo. A rasgos generales todas ellas consisten en moler los desechos del PU en polvos y volver a utilizar estos polvos mediante diferentes técnicas. Los desechos para estos procesos pueden provenir de fábricas (pre-consumo), así como de productos post-consumo.

Reconsolidación: en el proceso de reciclaje de PU, el producto final se moldea a partir de piezas de espuma de PU flexible unidas con un aglutinante. La reconsolidación de la espuma se puede llevar a cabo mediante lotes o moldeo continuo. El proceso sigue el siguiente orden: colecta, clasificación, trituración, recubrimiento con aglutinante, compresión de

conformación, activación del aglutinante adhesivo, curado del adhesivo aglutinante, producción de piezas de reconsolidación. La calidad del producto dependerá de varios factores, como los tipos y grados de las espumas utilizadas, tamaño de partícula, la uniformidad de piezas, densidad del aglutinante y la relación espuma/aglutinante.

Trituración: el proceso de trituración, a veces denominado pulverización, es un proceso para reutilizar los desechos de PU como relleno en espumas de poliuretanos o elastómeros. Este proceso con lleva dos pasos: el primero triturar el PU en un polvo fino y el segundo paso mezclar el polvo con el polioli para hacer PU.

Presionado adhesivo: es una ruta de reciclado rápida y fácil. Es este método, se recubre la superficie de las partículas de PU con un aglutinante adhesivo y se lleva a una presa caliente. Se ha sugerido como el método más antiguo para el reciclaje de espumas de PU flexibles.

Moldeo por compresión y moldeo por inyección: este método de compresión implica el moldeo de partículas de PU a 180°C y una presión de 350 bar, para fluir las partículas entre sí, sin ningún tipo de aglutinante. Este método se realiza con éxito para el reciclaje de PU para piezas de automóvil. El moldeo por inyección, es útil para mezclas de PU con otros plásticos. La presencia de termoplásticos ayudaría al proceso. Las principales ventajas de este método son, la mejora de las propiedades mecánicas y la forma de la superficie del producto.

Reciclado termoquímico

El reciclado termoquímico trata de utilizar el flujo de residuos como fuente de energía. Dentro del reciclaje termoquímico hay diferentes métodos: pirolisis, gasificación e hidrogenación (Alavi y cols, 2011).

Pirolisis: la pirolisis se lleva a cabo en un entorno climatizado y libre de oxígeno. Durante este proceso la pérdida de masa comienza a unos 250° C y se estabiliza en una pérdida de masa del 80% a 300° C, mientras que el 20% restante no se descompone hasta que la temperatura alcanza los 500° C. Los productos obtenidos con la pirolisis son entre un 5-25% en peso de carbón, 10-45% en peso de líquidos y menos de un 40% en peso de gases (López y cols, 2010 y López y cols, 2011b).

Gasificación: en este proceso, la corriente de residuos se calienta y luego se combina con aire/O₂. La gasificación es la tecnología más útil para los flujos de residuos mixtos y consiste en un proceso exotérmico que produce calor, cenizas y gas (gas de síntesis). La fracción de gas contiene gases combustibles como H₂ y CO. Gas de síntesis que puede ser utilizado en refinería para la producción de diferentes productos químicos, por ejemplo, amoniaco y alcoholes (Arena y Di Gregorio, 2014 y Narobe y cols, 2014).

Hidrogenación: la hidrogenación se emplea para producir mayor cantidad de gases y aceites puros a través de una combinación de calor, presión e hidrógeno. La viabilidad de este método requiere de la resolución de dos cuestiones importantes: la pureza de los gases y aceites obtenidos en el proceso y los costos asociados para la producción de productos funcionales acabados (Kazantseva y cols, 2011).

Reciclado químico

El objetivo principal del reciclado químico es la recuperación de los monómeros que componen el PU como productos principales de la rotura de los enlaces de uretano en

condiciones de reacción controlada. Este objetivo se puede cumplir mediante hidrólisis, aminólisis o glicólisis en función del agente de despolimerización empleado.

Algunas de las ventajas de este tipo de reciclado son un menor grado de clasificación respecto al reciclado mecánico, ya que puede ser empleado en el caso de mezclas de residuos plásticos y puede obtenerse monómeros muy puros. Las desventajas de este proceso están relacionadas en general con las consideraciones económicas. Las plantas químicas deben ser suficientemente grandes para reducir costos, sin embargo el abastecimiento continuo de grandes cantidades de residuos plásticos de calidad constante puede requerir una recolección más costosa.

Hidrólisis: la hidrólisis es la reacción del PU con agua (en medio ácido, básico o neutro) produciendo polioles y productos basados en aminas.

Los monómeros se recuperan como sus formas anteriores o como formas de interconversión de grupos funcionales. Después del reciclado del polioliol, una vez destilado y purificado, se puede utilizar como componente en nuevas formulaciones de PU.

Aminólisis: la aminólisis, es la reacción de los residuos de PU con aminas como dibutilamina y etanolamina bajo presión a temperaturas elevadas. En este proceso los catalizadores principales son el hidróxido de potasio y el hidróxido de sodio. Los polioles, aminas aromáticas y los carbamatos son los principales productos. Finalmente, los polioles son separados para poder utilizarlos en una nueva formulación de PU como polioliol virgen. El PU es reciclado con alcanolaminas sin catalizador a la temperatura de 150° C con la intención de recuperar los monómeros del polioliol y los componentes de la amina base. El producto se separa en dos fases. La fase líquida superior está contaminada por el polioliol de polieter y la fase líquida inferior es metil difenil amina (MDA) y derivados de alcanolaminas (Ge y cols, 1998). No obstante, existen pocos estudios en el campo del tratamiento con aminas para el reciclaje del PU.

Glicólisis: la glicólisis es el método más usado para el reciclaje químico de residuos de PU. Este método fue desarrollado durante 1980. En la Figura 3 se puede ver el mecanismo del proceso de glicólisis. El principal objetivo de este proceso es la recuperación de los monómeros (polioliol de partida) para la producción de nuevos materiales o utilizarlo nuevamente en la obtención de PU (Simon, 2013, Molero, 2005, Borda, 2000 y Sendjarevic, 2007).

La glicólisis consiste en la despolimerización del PU por acción de un glicol y tiene la ventaja de que los glicoles reaccionan con isocianatos para formar macromoléculas lineales que dan paso a la formación de componentes para la producción de poliuretanos. La glicólisis se realiza generalmente a temperaturas comprendidas entre 160-220° C y la reacción se puede llevar a cabo con la presencia de catalizador o sin catalizador. Los glicoles actúan como agentes de destrucción mediante la unión a los grupos funcionales de uretanos que surgieron por ruptura de los enlaces y la liberación de los polioles y aminas. El agente destructor suele ser generalmente el dietilenglicol (DEG) y el co-reactivo suele ser una amina, dietanolamina (DEA). A temperaturas por debajo de 160° C hay muy poca actividad catalítica; a temperaturas superiores a 220° C dan reacciones no deseadas hacia aminas (Simón, 2013 y Molero, 2008).

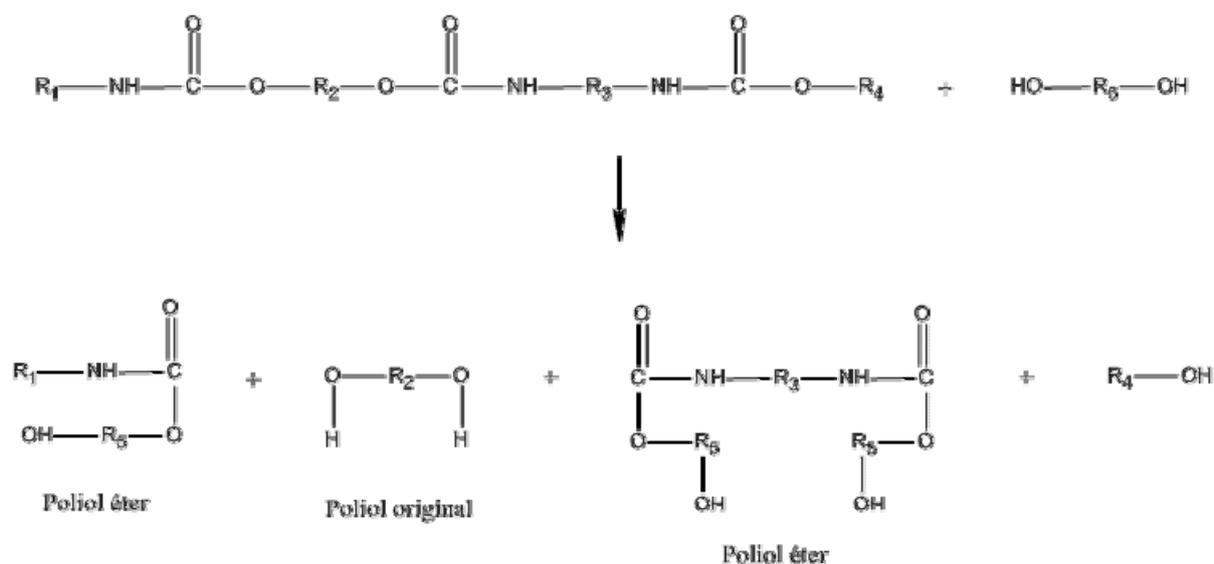


Figura 3. Química de la glicólisis del PU en la formación de otro polioli.

Uno de los inconvenientes más importantes de los reactivos es la aplicación de la amina como co-reactivo ya que causa algunos problemas en el uso final de los materiales procesados y recuperados. Las aminas actúan como catalizador que mejora la velocidad de reacción entre el polioli y el poliisocianato. Esto significa, que después del tratamiento de residuos de PU por agentes que contienen aminas, se tiene la necesidad de la reducción del contenido de amina en la parte del polioli con el fin de evitar reacciones no deseadas.

En condiciones de elevado exceso de glicol se obtiene un producto bifásico debido a la limitada solubilidad mutua de los glicoles de cadena corta (DEG) en los polioles de elevado peso molecular. La fase superior se compone principalmente del polioli recuperado con una alta pureza y la fase inferior por el exceso de glicol y por subproductos de reacción. El presente trabajo se centrará en el reciclado de PU en exceso de glicol a fin de obtener un sistema bifásico al concluir la reacción (Molero, 2008).

1.3. OBJETIVOS

El notable aumento de la generación de residuos plásticos ha impulsado un creciente interés sobre el desarrollo de estrategias eco-eficientes para su gestión. Teniendo en cuenta que el objetivo deseable es alargar el ciclo de vida de las materias primas de origen empleadas en la síntesis de los materiales plásticos, la opción de reciclado a los compuestos precursores, es decir la despolimerización, constituye la alternativa más atractiva. Alternativa seleccionada en este trabajo que se ha centrado en el reciclado químico de residuos de PU post-consumo mediante glicólisis.

El objetivo general de este trabajo ha sido el estudio del proceso de glicólisis de PU con dietilenglicol a escala de laboratorio para la definición de los protocolos de reacción y posterior separación del producto de reacción deseado, el polioliol constituyente del PU. Se ha llevado a cabo un análisis preliminar de las variables de operación más relevantes y se ha realizado una discriminación de catalizadores, a fin de encontrar un catalizador alternativo al empleado mayormente en bibliografía (dietilenamina) con cierto impacto ambiental e influencia negativa en las características de espumación del polioliol recuperado.

Además, se ha llevado a cabo una caracterización exhaustiva del producto de reacción con diferentes técnicas analíticas. Por último, se ha introducido el polioliol recuperado en un nuevo proceso de espumación de PU.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. EQUIPO EXPERIMENTAL

El estudio de la glicólisis del PU requiere la selección del equipo (reactor) y una metodología para realizar los ensayos. También es necesario disponer de un sistema de análisis que permita determinar el progreso de la reacción de forma rápida, sencilla y fiable. Para satisfacer estas necesidades se ha seleccionado el reactor a escala de laboratorio con los medios necesarios para operar en las condiciones requeridas del proceso.

El sistema de reacción consiste en un reactor de vidrio de mezcla perfecta con encamisado exterior por el que circula el aceite de calefacción, con una capacidad de 500 mL. El reactor dispone de cuatro bocas de entrada, una de ellas posibilita el control de la temperatura mediante un termopar, otra de las bocas está acoplada a un condensador, con el fin de condensar los posibles vapores de reacción, la tercera boca que es por la cual se alimenta el DEG junto con el catalizador previamente calentado en una placa calefactora con agitación mecánica y en la boca central se introduce el agitador.

El reactor está conectado a un baño de calefacción el cual recircula el fluido térmico al encamisado. El baño dispone de un controlador de temperatura que asegura el control de la temperatura de operación deseada. La Figura 4 muestra un esquema del sistema de reacción.

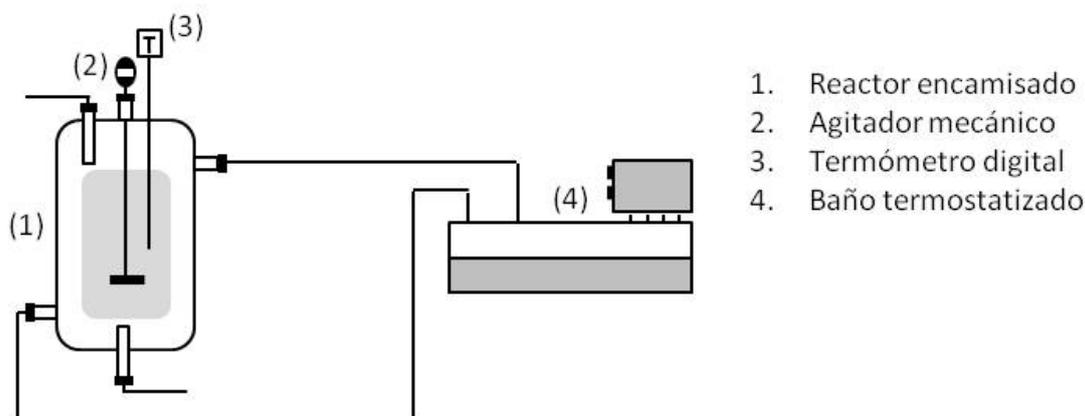


Figura 4. Sistema de reacción empleado en laboratorio.

En la Tabla 1 se muestran las variables estudiadas en los diferentes ensayos de glicólisis de residuos de poliuretano .

Tabla 1. Variables de operación de las reacciones de glicólisis.

Temperatura de operación (°C)	160-170-180-190
Tiempo de reacción (minutos)	5-15-30-40-60-90
Cantidad de DEG (g)	25
Cantidad de PU (g)	225
Catalizadores	DEA, KOH, NaOH, KAc, NaAc
Tamaño de partícula de PU(mm)	6

2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.2.1. Protocolo de reacción

La reacción de glicólisis se ha llevado a cabo de manera discontinua bajo las diferentes condiciones de operación estudiadas. En primer lugar se pesa la cantidad de PU necesaria, se introduce en el reactor y se comienza a calentar, mediante el aceite de la camisa calefactora, hasta la temperatura de operación. Esta temperatura se controla con el termopar introducido en una de las bocas del reactor. A continuación se pesa el catalizador, se le adiciona el DEG y se pone a calentar en una manta con agitación mecánica hasta alcanzar la temperatura deseada. Una vez alcanzada la temperatura, se adiciona el DEG con el catalizador al reactor y se da comienzo a la reacción. Ese momento es el considerado tiempo cero. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar, y se procede a la recuperación del polirol mediante el siguiente protocolo de separación.

2.2.2. Protocolo de separación

La mezcla de reacción final consta de dos fases: una de ellas, la fase inferior, está principalmente formada por el diol empleado como reactivo (en este trabajo el dietilenglicol), el catalizador y subproductos de reacción pesados, la segunda de las fases, la fase superior, está formada principalmente por el polirol recuperado. Esta fase superior es el producto de interés y por lo tanto se ha definido un procedimiento de separación que permita la adecuada separación de ambas fases para la recuperación del polirol.

El protocolo de separación ha consistido en una primera etapa de decantación y una posterior centrifugación de la fase superior recuperada por decantación. El tiempo de decantación ha sido 20 horas, con el fin de asegurar una correcta separación de las fases. Y la centrifugación se ha llevado a cabo durante 10 minutos a 700 rpm en una centrífuga modelo Mixtasel-BL de la casa comercial Selecta. Análisis realizados mediante GPC de las dos fases recuperadas, han confirmado la presencia de trazas despreciables de polirol en la fase inferior.

Tras la centrifugación, una alícuota de la misma se ha analizado mediante GPC a fin de determinar la cantidad de polirol presente.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS

2.3.1. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La selección de las técnicas y los equipos para analizar el progreso de la reacción es tan importante como la selección del tipo de reactor. En este trabajo se ha utilizado la cromatografía de permeación en gel (GPC).

La cromatografía de permeación en gel es una técnica separativa basada en la diferencia de tamaño molecular efectivo de las moléculas en disolución. La separación se lleva a cabo inyectando la muestra en una corriente de flujo continuo que pasa a través de un gel rígido, altamente poroso, formando por partículas empacadas en la columna. Las moléculas de mayor tamaño eluyen antes, mientras que las de tamaño menor permanecen más tiempo retenidas en los poros (Douglas y West, 1997).

La técnica GPC es muy valiosa tanto para fines analíticos como de preparación y tiene un amplio intervalo de aplicación, desde pesos moleculares bajos hasta muy altos. Para la obtención de resultados cuantitativos se requiere una calibración la cual únicamente será válida para un determinado polímero, disolvente, temperatura, flujo de eluyente y columna (Rosen, 1971).

Los análisis se han llevado a cabo en un cromatógrafo de permeación en gel de la casa Waters modelo 616, que consta de una bomba de HPLC de alta precisión (Waters 515), un inyector automático (Waters 717) y un horno donde se colocan las columnas, a fin de controlar la temperatura de análisis, y un detector de índice de refracción (Waters 2410).

En cuanto a las condiciones de análisis seleccionadas, el requisito prioritario es obtener una buena separación entre los diferentes compuestos de forma que el área integrada de cada pico corresponda a un único componente. En la Tabla 2 se muestran las condiciones de operación seleccionadas para el análisis de los productos de reacción.

Tabla 2. Condiciones de operación de la cromatografía de permeación en gel.

Parámetro	Características
Columna analítica	Styragel HR1 y HR4
Detector	Índice de refracción
Fase móvil	Tetrahidrofurano (THF)
Volumen inyección	100 μ L
Flujo por columna	1 mL min ⁻¹
Temperatura de la columna	35 °C
Tiempo de análisis	30 min

En cuanto a la calibración del GPC, la recta de la cuantificación de la concentración del PU es la siguiente:

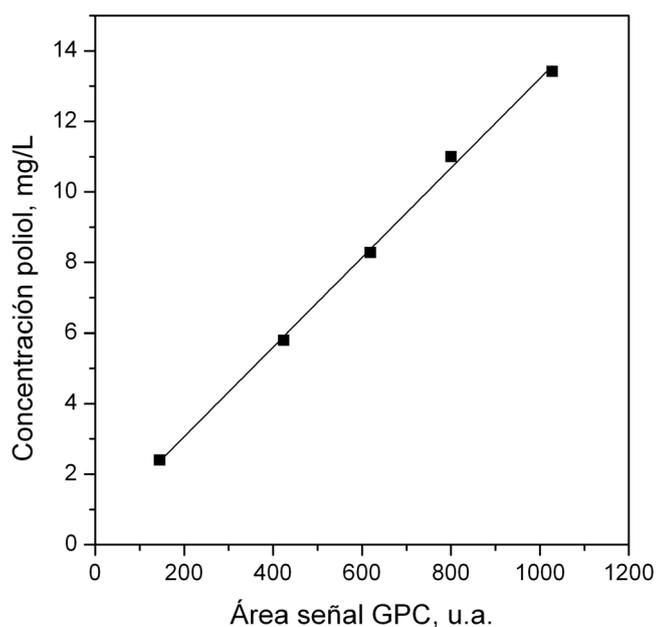


Figura 5. Recta de calibrado para la cuantificación de la concentración de PU.

Procedimiento experimental

Se ha realizado una toma de muestra de cada una de las reacciones a las distintas temperaturas y distintos tiempos de operación. Tras la centrifugación, 0,1 gr de esta muestra se han diluido en 10 ml de THF, y posteriormente analizado. La integración del pico correspondiente al polioliol, junto con la recta de calibrado, han permitido determinar la cantidad de polioliol recuperado en cada una de las reacciones.

2.3.2. Viscosimetría

La viscosidad es una propiedad de los fluidos que refleja la resistencia que oponen unas partes del fluido al desplazamiento relativo de otras. Es en definitiva, una manifestación de las fuerzas de rozamiento en el interior del fluido, que tiene su origen en las fuerzas intermoleculares del mismo (Katine Amashta y cols, 2010).

Procedimiento experimental

La viscosidad es una característica muy significativa en los materiales poliméricos y clave en los polioliol empleados en la formulación de PU, ya que tiene una influencia directa en el proceso de espumación y en las características finales del PU. Por lo tanto, se ha determinado la viscosidad de los diferentes polioliol recuperado mediante glicólisis.

El equipo utilizado para la medición de la viscosidad ha sido un viscosímetro modelo LVDV-I + de la marca Brookfield. El principio del funcionamiento del equipo es el de un viscosímetro rotacional, que consiste en conectar un husillo (que está sumergido en el fluido de prueba) a través de un muelle calibrado. La resistencia viscosa del fluido contra el husillo se mide con un transductor rotativo. El intervalo de medición de este equipo (en cP o mPa·s) está determinado por la velocidad de rotación del husillo, el tamaño y la forma de éste, el contenedor en el que gira y la torsión a escala completa del muelle calibrado. En definitiva, el equipo mide la deformación de un muelle en espiral cuando la tensión del mismo equilibra el esfuerzo de oposición que presenta el fluido a que un determinado husillo gire en su seno a una determinada velocidad. Dado que la viscosidad es una propiedad que varía con la temperatura, es fundamental realizar las medidas de viscosidad a temperatura constante. En este trabajo se ha medido la viscosidad a temperatura ambiente.

2.3.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Para el conocimiento de la naturaleza química de las especies presentes en los productos de reacción y en el polioliol original, se realizan análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Existen dos tipos esencialmente diferentes de métodos para determinar la tacticidad de un polímero, absolutos y semiempíricos. La espectroscopía infrarroja podría englobarse dentro de los métodos absolutos si se conociera la asignación de bandas y el análisis completo del espectro. Sin embargo, en la práctica, el problema es demasiado complejo. A efectos prácticos, lo que se hace es comparar espectros de las muestras a estudiar con polímeros de tacticidad conocida. De este modo, la espectroscopía es una técnica ampliamente empleada para la identificación de polímeros y los enlaces que los forman.

En este dispositivo la radiación primero golpea a un divisor o separador que escinde en el haz de luz en dos iguales (espejo semirreflejante). Estos dos haces de luz interfieren en el divisor después en su viaje de vuelta cuando son reflejados sobre otros dos espejos, uno dispuesto

frente a la trayectoria del haz original y el otro perpendicular. En esta trayectoria se dispone la muestra y a continuación el detector. La intensidad resultante de la superposición de los dos haces es medida como función del desfase del espejo móvil en su desplazamiento respecto la posición intermedia (Lynch, 2003).

Procedimiento experimental

Para llevar a cabo el análisis, se ha utilizado un espectrómetro modelo Spectrum 100 de la marca Perkin Elmer en el intervalo de números de onda 4.000 a 600 cm^{-1} , con una resolución de 8,0 cm^{-1} y 15 barridos. El análisis se ha llevado a cabo utilizando reflectancia total atenuada (ATR).

2.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica es una técnica que produce una imagen electrónicamente ampliada de la muestra y se emplea para el residuo de la materia a niveles nanométricos, ya que permite obtener imágenes de la muestra, información estructural del material e información sobre composición química y de la estructura electrónica (Daye, 2005).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización química local y textural para materiales sólidos, basada en la interacción de estos materiales con un haz de electrones con energías entre 0.5 y 35 kV. Las diferentes radiaciones emitidas bajo el impacto del haz de electrones (electrones secundarios, electrones dispersos y rayos X) son utilizados para formar las imágenes que muestran las diferentes propiedades de un material, topografía, heterogeneidad en la composición y composición elemental local, respectivamente. En el campo de los polímeros esta técnica aporta información valiosa sobre la orientación, el grado de purificación del entramado cristalino, la morfología y microestructura y la presencia de rugosidad y fracturas superficiales (Rabek, 1980).

Procedimiento experimental

Antes de la observación, las muestras se han fijado al portamuestras con cinta conductoras a base de carbono, recubiertas con 20 nm de una aleación de Au-Pd mediante *sputtering*, para hacerlas conductoras. Las imágenes de electrones secundarios se han tomado en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7000F, equipado con fuente de emisión de campo tipo Schottky como cátodo. Se ha trabajado a 5 kV, empleando una corriente de haz en torno a 1×10^{-10} A. Los experimentos se han llevado a cabo por el centro tecnológico Gaiker-IK4.

2.3.5. Contenido en agua (Karl Fischer)

El método Karl Fischer se utiliza como método de referencia para numerosas sustancias. Se trata de un procedimiento de análisis químico basado en la oxidación de dióxido de azufre con yodo en una solución de hidróxido metílico. En principio, tiene lugar la siguiente reacción química:



La valoración se puede realizar de forma volumétrica o coulométrica. En el método volumétrico se añade una solución Karl Fischer que contiene yodo hasta que se advierte la

primera traza de yodo sobrante. La cantidad de yodo convertido se determina a partir del volumen en bureta de la solución Karl Fischer con contenido en yodo. En el método coulométrico, el yodo que toma parte en la reacción se genera directamente en la célula de valoración por oxidación electroquímica de yoduro hasta que se detecta una traza de yodo sin reaccionar. Puede utilizarse la ley de Faraday para calcular la cantidad de yodo generado a partir de la cantidad de electricidad consumida.

Procedimiento experimental

La titulación de Karl Fischer se ha realizado en un titrador Metrohm AG CH-9101. Dicho titrador consta de un vaso de valoración, dos electrodos (uno de referencia y el otro específico) y una bureta que está conectada a una botella que contiene el reactivo Karl Fischer. Previamente al análisis de cada muestra, se realiza una titración del agua presente en el metanol, siendo utilizada dicha determinación como blanco. Posteriormente se introduce la muestra en el vaso de valoración, se cierra herméticamente a fin de evitar la absorción de humedad atmosférica por parte del metanol. Seguidamente se añade el reactivo de Karl Fischer a través de la punta de bureta mediante impulsos. El punto final de la titración tiene lugar cuando todo el yodo se ha reducido a yoduro. Dicho punto puede detectarse mediante potenciometría (disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos) o bien visualmente (viraje del color de la solución de amarillo a pardo-rojizo), siendo el método potenciométrico más preciso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. ESTUDIO Y SELECCIÓN DEL CATALIZADOR

La reacción de glicólisis del PU consiste en la degradación del polímero mediante un proceso de transesterificación entre el grupo uretano de la macromolécula de PU y un diol, habitualmente dietilenglicol (DEG), que muestra las siguientes características generales que deben tenerse en cuenta para la puesta a punto del equipo de reacción:

- ✓ En esta transformación se produce la ruptura de los enlaces uretano y el subsiguiente reemplazamiento por terminales hidroxilo, generándose mayoritariamente el polioliol de partida.
- ✓ Es un sistema de reacción heterogéneo sólido-líquido (PU-DEG) en el que existe una evolución del número de fases presentes en el medio de reacción, evolución que variará en función de las condiciones de operación seleccionadas.
- ✓ El dietilenglicol participa en la reacción de degradación como reactivo y como disolvente.
- ✓ El uso de DEG en exceso da lugar a un sistema bifásico y permite la separación de polioliol recuperado.
- ✓ La transformación puede acelerarse en presencia de catalizadores de transesterificación (normalmente sales metálicas).
- ✓ La separación de productos y reactivos presentes en la mezcla de reacción, así como la recuperación del catalizador, puede presentar ciertas dificultades o complejidades, principalmente si la mezcla es una fase líquida homogénea.

Por lo tanto, y como una primera etapa de aproximación al proceso de glicólisis de PU que permita conocer sus características macroscópicas, se ha realizado este estudio preliminar sobre las variables de operación más importantes.

Para el trabajo se ha empleado como materia prima PU post-consumo suministrado por Gaiker-IK4, que se ha adecuado el tamaño de partícula al necesario para los ensayos de glicólisis (6 mm). Esta reducción de tamaño se ha realizado mediante molienda criogénica. Se ha empleado un molino centrífugo con una capacidad de giro de 10000 rpm de la casa comercial Retsch modelo ZM200.

En primer lugar, se ha estudiado la efectividad de la dietilenamina como catalizador de la reacción de glicólisis de PU post-consumo y la influencia del tiempo de reacción, ya que la DEA es el compuesto químico mayoritariamente empleado en bibliografía como catalizador para esta reacción. Para dicho objetivo y basándose en antecedentes bibliográficos se han seleccionado las condiciones de operación recogidas en la Tabla 3 (Borda, 2000 y Molero, 2006b).

La determinación de la cantidad total de polioliol en el PU de partida resulta imposible ya que los fabricantes de este tipo de materiales poliméricos no desvelan la formulación exacta de los mismos. Además, al tratarse de un polímero flexible post-consumo se trata de mezclas de diferente composición. Estos factores hacen imposible la determinación del porcentaje de

recuperación del polioli total. Por lo tanto, en el presente trabajo se representará la cantidad de polioli recuperado sin hacer referencia a la recuperación máxima posible.

Tabla 3. Variables de operación para las reacciones sin catalizador y con DEA como catalizador.

T, °C	Tiempo, min	PU, g	DEG, g	Catalizador	Cat., g
170	90	25	225	--	--
180	90	25	225	--	--
180	15	25	225	DEA	5,43
180	30	25	225	DEA	5,43
180	40	25	225	DEA	5,43
180	60	25	225	DEA	5,43
180	90	25	225	DEA	5,43

En la Figura 6 se compara la evolución de la cantidad de polioli recuperado frente al tiempo de reacción, empleando DEA como catalizador y en ausencia de catalizador, a 180 °C.

Respecto a los resultados obtenidos en ausencia de catalizador cabe destacar que a temperaturas inferiores a 180 °C y tras 90 minutos de reacción la recuperación de polioli ha sido nula, mientras que en la reacción llevada a cabo a 180 °C se recuperan aproximadamente 5,5 g de polioli inicial tras 90 minutos. En cambio, con la adición de DEA, el proceso de glicólisis se acelera de un modo notable. Así, se recuperan 5,5 g de polioli tras únicamente 20 minutos. Una inspección visual ha permitido comprobar que la presencia de catalizador en el medio de reacción disminuye el tiempo de disolución del poliuretano. El cambio de un sistema heterogéneo a un sistema homogéneo de reacción da lugar a la desaparición de los controles difusionales y a la mejora de la reacción global.

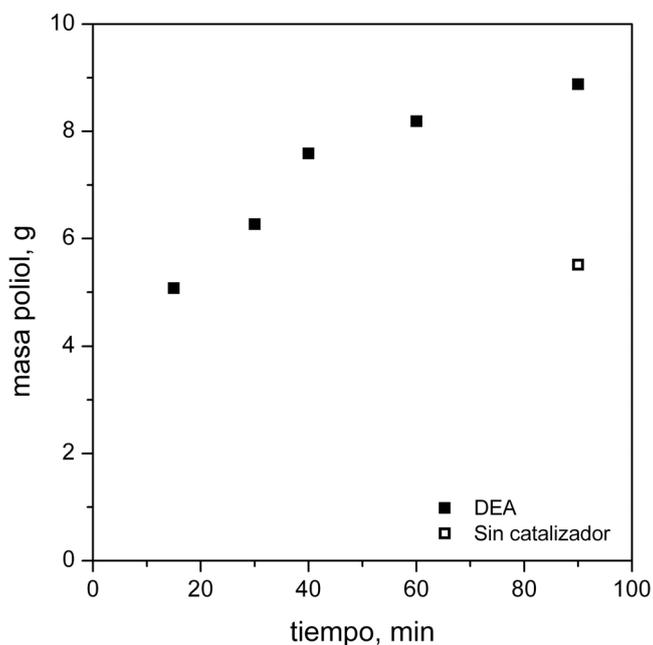


Figura 6. Evolución de la masa de polioli recuperada frente al tiempo de reacción en presencia de DEA y en ausencia de catalizador.

En base a la necesidad de un catalizador de transesterificación para llevar a cabo la reacción de glicólisis a más bajas temperaturas (180 °C) ya que altas temperaturas de reacción conllevan reacciones indeseadas y con objeto de reducir el impacto medioambiental asociado a la dietilenamina, resulta de interés un análisis de viabilidad de sales alternativas para el proceso de despolimerización. Además, la presencia de DEA interfiere negativamente en la posterior etapa de espumación en el proceso de reformulación del PU (Modesti, 1996).

Para este trabajo se han escogido dos sales de sodio (acetato de sodio e hidróxido sódico) y dos sales de potasio (acetato de potasio e hidróxido potásico). El estudio comparativo para estos catalizadores se ha realizado a 180° C y 5, 15, 30, 40, 60 y 90 minutos de reacción, 25 g de PU y 225 g de DEG. Las cantidades de cada catalizador utilizadas se muestran en la Tabla 4, que en todos los casos han sido 0,05 moles, a fin de mantener la misma relación molar PU:catalizador en todas las reacciones de despolimerización.

Tabla 4. Cantidad de los diferentes catalizadores usados en cada una de las reacciones.

Catalizador	Peso del catalizador, g
KAc	5,00
KOH	3,34
NaAc	4,15
NaOH	2,00

La Figura 7 muestra los perfiles de cantidad de polioli recuperado a lo largo del tiempo de reacción. Se observa que los hidróxidos tanto de sodio como de potasio presentan una mayor actividad catalítica a tiempos cortos de reacción superior incluso al catalizador DEA, mayoritariamente empleado en bibliografía. Sin embargo, tras 40 minutos de reacción la cantidad de polioli recuperado se iguala para todos los catalizadores estudiados.

Una inspección visual de la evolución de las fases en el medio de reacción ha permitido comprobar que los hidróxidos tanto de sodio como de potasio favorecen la disolución del PU, reduciendo el tiempo de disolución del mismo. Resultados que coinciden con los recogidos en bibliografía por Alavi (2006), que determinan los tiempos de disolución de diversas sales metálicas. Por lo tanto, la capacidad de disolución del polímero en el DEG es un requisito clave para la selección de un catalizador apropiado, ya que la presencia de dos fases en el medio de reacción ralentiza la reacción debido a limitaciones difusionales.

El hidróxido de sodio muestra mejores resultados que la sal de potasio a tiempos muy cortos de reacción (5 min), pese a que ésta se iguala tras 15 minutos de reacción. Por lo tanto en base a los resultados obtenidos, se ha seleccionado el NaOH como catalizador alternativo al DEA. Catalizador con una mayor actividad catalítica y un menor impacto ambiental.

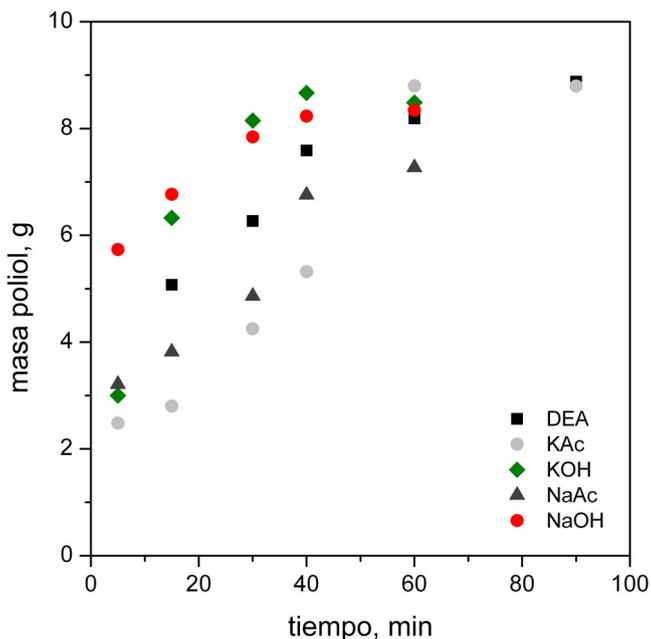


Figura 7. Recuperación de la cantidad de poliol en presencia de diferentes catalizadores.

La Figura 8 muestra la pureza en poliol de la fase superior recuperada representada como porcentaje másico de poliol. Se observa que en presencia de los hidróxidos, tanto de sodio como de potasio, la fase superior recuperada tiene la misma pureza a lo largo de todo el tiempo de reacción. Sin embargo, en presencia del resto de catalizadores la pureza inicialmente es inferior a la final, debido probablemente a la existencia de impurezas procedentes de reacciones secundarias o debido a una peor separación de la fase superior.

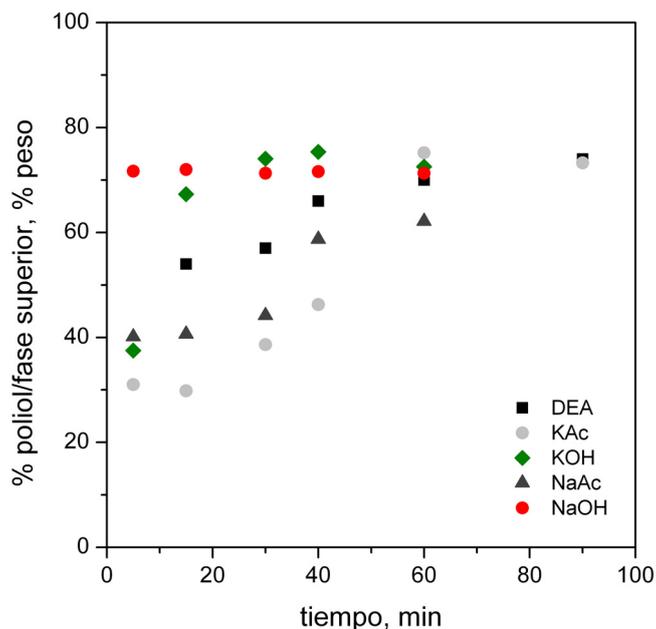


Figura 8. Porcentaje de masa del poliol en la fase superior en presencia de diferentes catalizadores.

3.2. ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

Tras confirmar la necesidad de un catalizador de transesterificación en la reacción de despolimerización del PU y seleccionar el NaOH como catalizador adecuado, se ha estudiado la influencia de la concentración de éste en el medio de reacción. A fin de determinar si la cantidad de catalizador seleccionada para la discriminación de catalizadores, que se ha basado en datos bibliográficos, se encuentra en exceso o es adecuada. Con este objetivo se han llevado a cabo dos reacciones con un tercio de la cantidad de catalizador empleado anteriormente. Las condiciones de operación empleadas se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de operación para las reacciones con menor cantidad de catalizador.

Temperatura, °C	Tiempo, min	PU, g	DEG, g	Peso NaOH, g
180	15,30,40,60,90	25	225	2,00
180	15,40	25	225	0,67

Las Figuras 9 y 10 muestran la cantidad de polirol recuperado a lo largo del tiempo y la riqueza de la fase superior en polirol, respectivamente. Atendiendo a la evolución del porcentaje de polirol en la fase superior, se puede concluir que la riqueza del mismo no varía a lo largo de la reacción, por lo tanto, se va recuperando cada vez más cantidad de fase superior pero siempre de una composición muy similar.

Se observa que la cantidad de polirol recuperado es notablemente superior empleando 2 g de NaOH por lo tanto cabe pensar que el catalizador no se encuentra en exceso y que la cantidad seleccionada anteriormente es adecuada. Será ésta la cantidad empleada en el estudio de la influencia de la temperatura y tiempo de reacción.

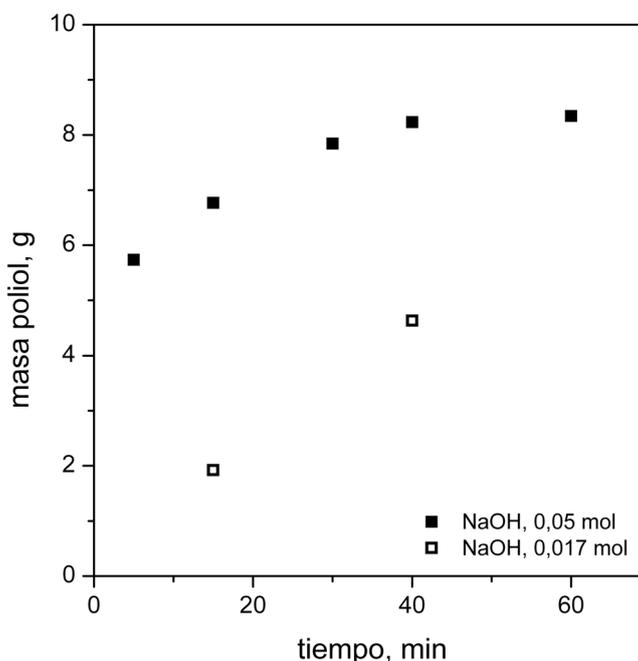


Figura 9. Cantidad de polirol recuperado con NaOH, 180° C y diferentes cantidades de catalizador.

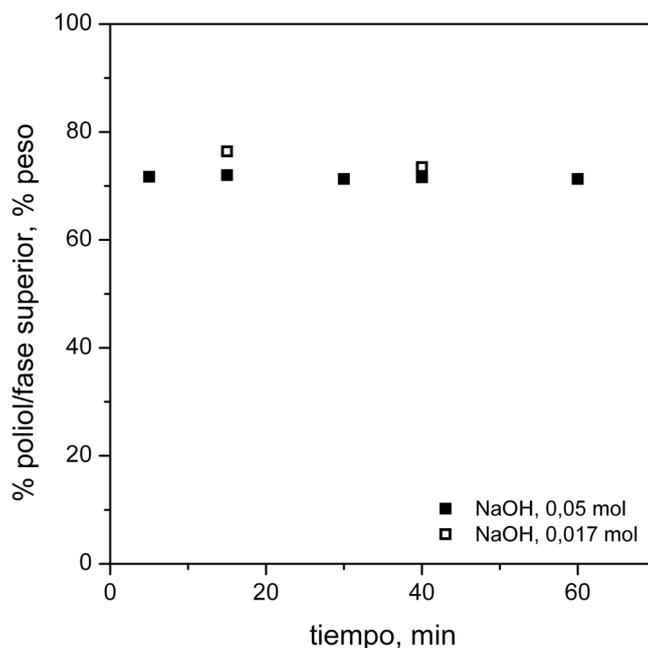


Figura 10. . Porcentaje de masa de polioli en la fase superior con NaOH, 180° C y diferentes cantidades de catalizador.

Posteriormente, se ha estudiado la influencia de la temperatura en el medio de reacción. El rango de temperaturas a estudiar se ha seleccionado en base a resultados bibliográficos donde se recoge que a temperaturas por debajo de 160° C hay muy poca actividad catalítica y a temperaturas superiores a 220° C se dan reacciones no deseadas hacia aminas (Simon, 2013 y Molero, 2088).

La Figura 11 y la Figura 12 recogen la influencia de la temperatura de reacción sobre la cantidad de polioli recuperado y el porcentaje másico de polioli en la fase superior, respectivamente. El intervalo seleccionado para este análisis está comprendido entre 160 y 190 °C manteniendo el resto de variables fijas. De este modo, se ha operado con una relación másica DEG:PU de 9, y una relación másica de PU:NaOH de 12,5, determinándose el polioli recuperado tras varios tiempos de reacción.

Se aprecia que la reacción se ve favorecida a mayores temperaturas, diferencia que se hace despreciable al aumentar la temperatura de 180 a 190 °C. Por lo tanto, se ha seleccionado 180 °C como temperatura óptima para la reacción de glicólisis de PU, ya que el aumento de esta en 10 °C no conlleva un aumento significativo de la cantidad de polioli recuperado.

Con respecto a la selección del tiempo de reacción óptimo se observa que la recuperación del polioli de partida se estabiliza tras 40 minutos y será este el tiempo seleccionado como óptimo bajo las condiciones de operación seleccionadas ya que el aumento del tiempo de reacción no conlleva ningún aumento de la cantidad del polioli recuperado y puede dar lugar a reacciones secundaria de degradación.

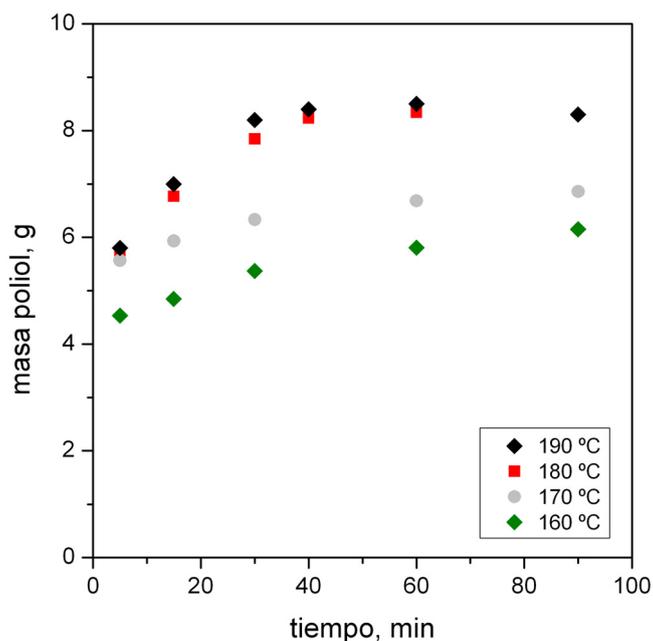


Figura 11. Cantidad de polioli recuperado a las diferentes temperaturas y tiempos.

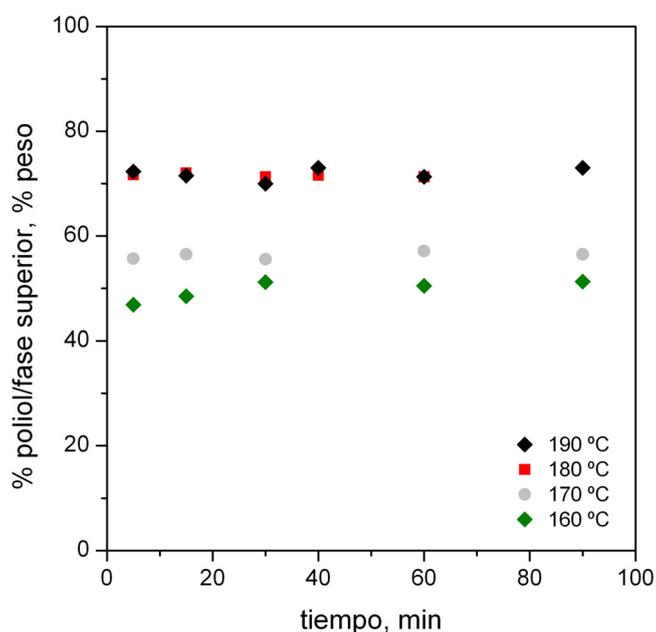


Figura 12. Porcentaje de masa de polioli en la fase superior a diferentes temperaturas y tiempos.

Diversos trabajos de glicólisis, aminólisis y hidrólisis de residuos de PU reflejan la evolución del aspecto físico de la superficie determinado mediante SEM del material plástico sometido al reciclado químico (Kurokawa, 2003, Collins, 2003 y Collins, 1991).. A fin de observar la evolución del aspecto del PU inicial sometido al proceso de glicólisis se han extraído muestras a diferentes tiempos de reacción (2, 4 y 8 minutos) y se han analizado mediante SEM. Las micrografías se recogen en la Figura 13. Se puede advertir que la superficie de la macromolécula de PU, inicialmente porosa va perdiendo porosidad a medida que comienza a despolimerizarse, hasta que tras un tiempo corto de reacción se disuelve en el DEG. Cabía esperar que se observara un aumento del tamaño de los poros o un resquebrajamiento de la

superficie, como ocurre con otros materiales plásticos, no obstante, y tratándose de un material flexible, su comportamiento difiere del esperado, obteniendo un material con una estructura que colapsa progresivamente.

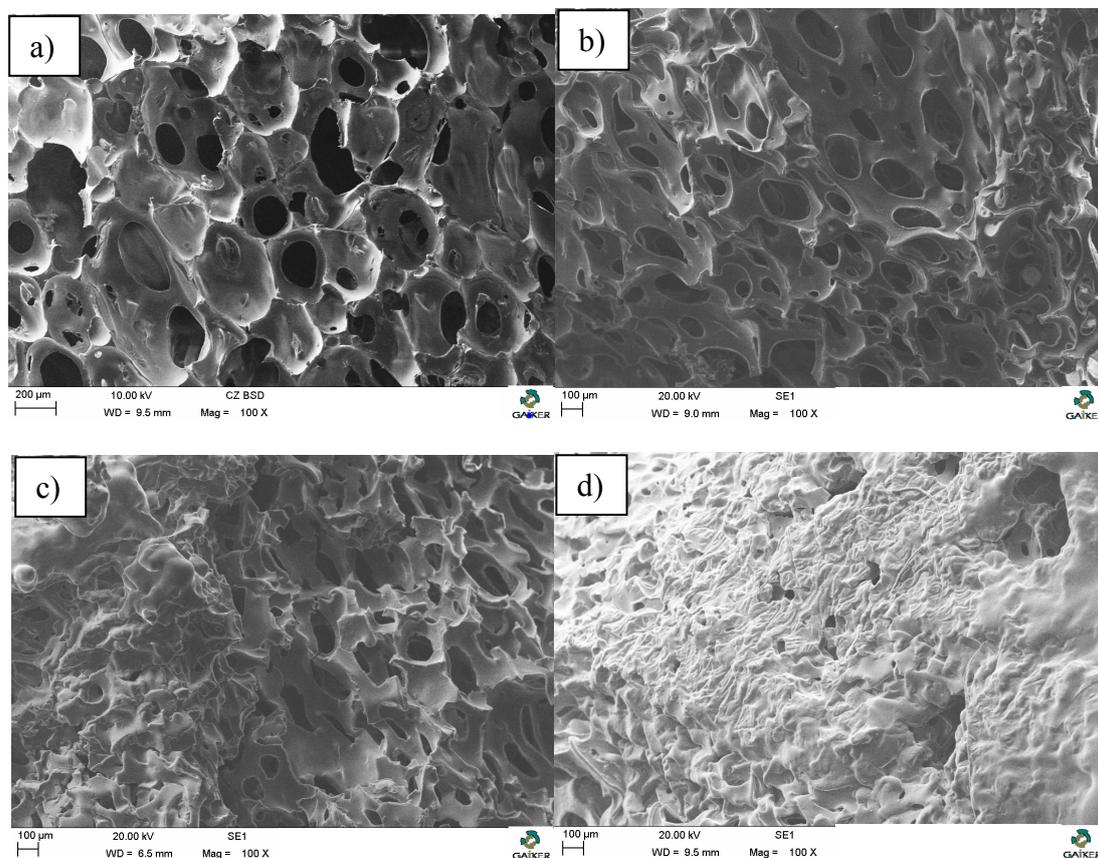


Figura 13. Micrografía de SEM de la superficie del PU. a) PU inicial, b) tras 2 minutos de reacción, c) tras 4 minutos y d) tras 8 minutos.

3.3. CARACTERIZACIÓN DEL POLIOL RECUPERADO

Con el fin de determinar la pureza del polirol recuperado mediante las etapas consecutivas de decantación y centrifugación, se ha sometido al producto final a diversas técnicas de caracterización para determinar las propiedades físico-químicas (densidad, viscosidad y contenido de agua), estructura química (FTIR) y presencia de impurezas (GPC). Los resultados obtenidos se han comparado con los de un polirol comercial.

La Figura 14 recoge los cromatogramas característicos del polirol comercial y los correspondientes a tres de las reacciones llevadas a cabo a 170 °C y diferentes tiempos. Se observa una gran similitud entre ellos, diferenciándose por la presencia de un hombro a un tiempo de elución aproximado de 16 minutos y un pico a 20 minutos en las muestras del polirol de glicólisis. El hombro corresponde a impurezas o productos secundarios de menor peso molecular que el polirol comercial, procedentes de reacciones secundarias. El pico que aparece a 20 minutos corresponde al DEG, pese a que este producto está mayoritariamente en la fase inferior también aparecen trazas en la fase superior, como cabe esperar de cualquier método de separación física.

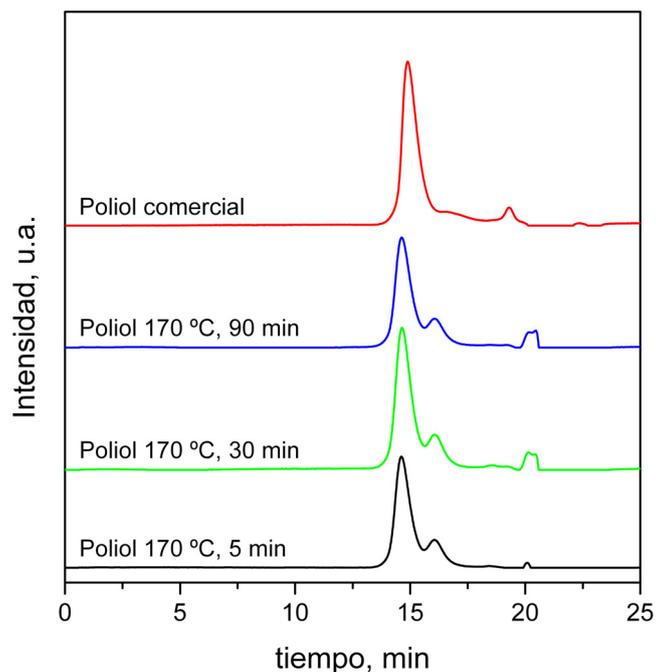


Figura 14. Cromatogramas del polio recuperado por glicólisis a 170° C y del poliol comercial.

Las Figuras 15 y 16 muestran los espectros de FTIR del poliol comercial y el poliol recuperado por glicólisis (180 °C, 60min, NaOH como catalizador), respectivamente. El estudio de la estructura química mediante FTIR confirma los resultados obtenidos por GPC, la estructura del poliol recuperado guarda gran similitud con la del poliol comercial. Los resultados obtenidos por FTIR para ambas muestras son muy similares y muestran las bandas características de este tipo de compuestos: una banda intensa a 1109 cm^{-1} correspondiente a los grupos éter alifáticos, banda que se superpone con la característica de la unión CO asociada a los grupos hidroxilo terminales, la banda a 3460 cm^{-1} característica de éstos grupos OH. Aparecen también bandas de absorción en la región $2970\text{-}2869\text{ cm}^{-1}$ propias de la vibración de los enlaces CH de los carbonos alifáticos, en la región $1455\text{-}1373\text{ cm}^{-1}$ de los grupos metileno de la cadena del poliol y en la región $1690\text{-}1749\text{ cm}^{-1}$ los enlaces uretano propios de este material (Molero y cols, 2006).



Figura 15. Espectro FTIR del polirol comercial.

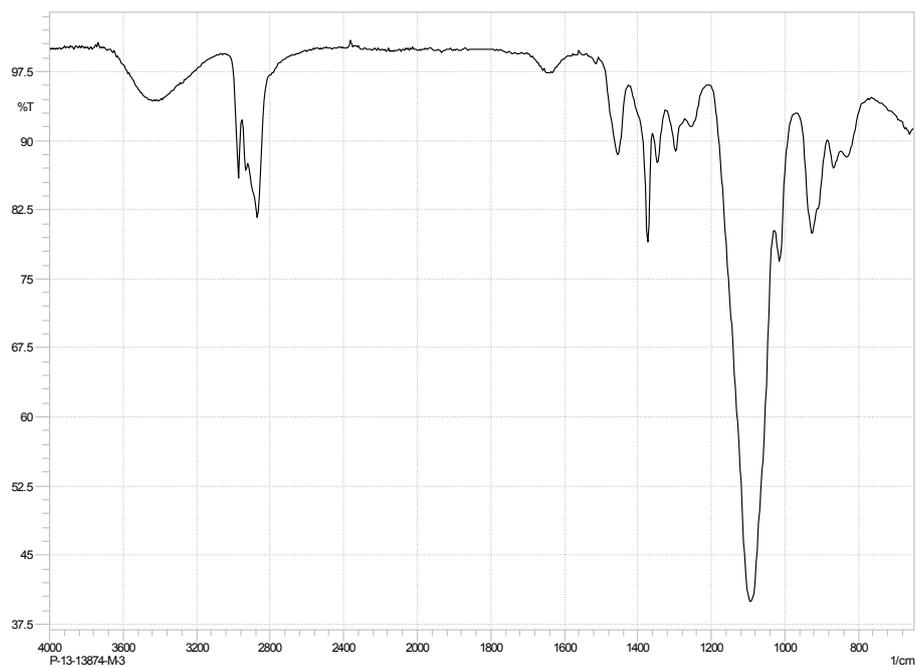


Figura 16. Espectro FTIR del polirol recuperado.

En cuanto a las propiedades físico-químicas, los datos obtenidos de la viscosidad se muestran en la Tabla 6. La viscosidad del polirol comercial es 3574 mPa·s.

Tabla 6. Datos de viscosidad del polirol recuperado a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

Temperatura, °C	Tiempo, min	Catalizador	Disolvente	Viscosidad, mPa·s
170	30	NaOH	DEG	1145
180	30	NaOH	DEG	1050
190	30	NaOH	DEG	1039
180	15	NaOH	DEG	1075
180	60	NaOH	DEG	1025

Todas las muestras analizadas han mostrado una viscosidad inferior a la del polirol comercial, debido a la presencia de DEG y productos procedentes de reacciones secundarias de degradación del polirol, compuestos de menor viscosidad que el polirol comercial empleado en este estudio. Los resultados mostrados en la Tabla 6 corresponden a muestras de fase superior que no han sido centrifugadas y los bajos valores de viscosidad obtenidos confirman la necesidad de esta segunda etapa de separación. La viscosidad del polirol recuperado debería ser estudiada en mayor medida, prestando atención a la influencia de éste en las características de espumación del producto final, ya que es una variable clave de este tipo de materiales.

Pese a que la tendencia no sea muy marcada puede intuirse que la viscosidad aumenta a medida que la temperatura es más baja y en tiempos de reacción más cortos. Lo que refleja la presencia de productos de mayor viscosidad en condiciones más suaves de reacción, ya que condiciones más severas dan lugar a una mayor cantidad de productos secundarios indeseados.

La cantidad de agua presente en el polirol final influye también en el proceso de reformulación del PU, por lo tanto, esta variable ha sido determinada mediante el método Karl Fischer. El polirol comercial ha presentado un 5,72 % de contenido de agua y el contenido de agua de los diferentes polioles recuperado se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Porcentaje de agua en el polirol recuperado.

Temperatura, °C	Tiempo, min	Catalizador	Disolvente	% H ₂ O
170	30	NaOH	DEG	1,22
180	30	NaOH	DEG	0,89
190	30	NaOH	DEG	0,85
180	15	NaOH	DEG	0,78
180	60	NaOH	DEG	0,28

Todas las muestras analizadas han presentado un contenido en agua inferior al polirol comercial, datos que concuerdan con los recogidos en bibliografía (Simon, 2013 y Alavi, 2006). Por lo tanto, se requerirá de una pequeña adición de agua en el polirol final. Respecto a la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción en el contenido de agua, se observa que una menor temperatura y un menor tiempo de reacción conllevan un mayor contenido de agua en el polirol recuperado.

La última de las propiedades físicas determinada ha sido la densidad. El polirol comercial tiene un densidad de $1021 \text{ kg}\cdot\text{m}^3$, los valores de las densidades de los polioles recuperados por glicólisis se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Densidad del polirol recuperado.

Temperatura, °C	Tiempo, min	Catalizador	Disolvente	Densidad, kg/m^3
170	30	NaOH	DEG	1019
180	30	NaOH	DEG	1019
190	30	NaOH	DEG	1020
210	30	NaOH	DEG	1020
180	15	NaOH	DEG	1018
180	30	NaOH	DEG	1020
180	60	NaOH	DEG	1018

Puede concluirse que los polioles procedentes de la reacción de glicólisis poseen, en todos los casos, una densidad muy similar a la del polirol comercial.

➤ **Ensayos de síntesis de PU con polirol recuperado por glicólisis**

Tras la determinación de las principales características de características del polirol recuperado por glicólisis, se ha introducido éste en un proceso de síntesis de PU típico. Los ensayos de espumación se han realizado en ausencia de aditivos (catalizador o aceleradores), se han formado espumas con polirol comercial, sustituyendo el 33% de este polirol comercial por polirol de glicólisis y sustituyendo el 50%. Las fotos de la Figura 17 muestran las espumas finales obtenidas, ordenadas de izquierda a derecha de menos a mayor porcentaje de polirol de glicólisis. La imagen muestra que la sustitución del polirol comercial en un 50% por el reciclado da lugar a una pasta que no ha espumado y un PU de muy baja calidad. Sin embargo, la disminución de la cantidad sustituida a un 33% da lugar a una espuma de PU similar a la obtenida con polirol comercial.

Obviamente, este procedimiento requiere de una optimización de la cantidad de polirol sustituida y del uso de aditivos (empleados en el proceso industrial real), ya que se trata de una prueba preliminar. No obstante, los resultados adicionando un 33% de polirol reciclado resultan prometedores tratándose de un porcentaje de sustitución elevado.

Agradecer al centro tecnológico Gaiker-IK4 su disposición para llevar a cabo los ensayos de espumación, campo en el que poseen una gran experiencia.



Figura 17. Imágenes del polirol tras la espumación a) polirol virgen, b) 33% de sustitución y c) 50% de sustitución.

4. CONCLUSIONES

Desde que en 1937 se descubrieron los poliuretanos, se han convertido en uno de los más importantes grupos de polímeros. Sin embargo, como consecuencia directa del éxito comercial se ha producido un incremento en la cantidad de residuos producidos y que deben ser gestionados. Tradicionalmente estos residuos encontraron en los vertederos su destino, pero la problemática medioambiental que esto conlleva apremia a encontrar soluciones basadas en el reciclaje mediante procesos físicos o químicos.

Los procesos físicos implican un reproceso del material, sin un cambio en la estructura interna del polímero y únicamente pueden ser aplicados en ciertos tipos de poliuretanos debido a su naturaleza termoestable. Por otro lado, los procesos químicos se basan en descomponer el producto en compuestos hidrocarbonados, con el objeto de recuperar una de las unidades constitucionales del poliuretano, el polioliol, un producto de elevado valor añadido. Entre los procesos químicos se engloba la hidrólisis, la aminólisis, la fosfólisis, la pirólisis y la glicólisis. Este último proceso consiste en el tratamiento del poliuretano con glicoles de bajo peso molecular, de tal manera que los grupos hidroxilo finales del glicol producen un intercambio en el enlace uretano, liberándose el polioliol al medio de reacción.

En el presente proyecto se ha llevado a cabo el estudio de la glicólisis catalítica del PU para la despolimerización. Esta reacción se realiza entre dos reactivos: uno en fase sólida (PU) y otro en fase líquida (dietilenglicol, DEG). El producto de reacción de interés es el polioliol de partida. En primer lugar se han estudiado las condiciones óptimas de reacción con el catalizador mayoritariamente utilizado para la glicólisis (dietilenamina) en un reactor discontinuo de tipo tanque agitado. Las variables estudiadas son: temperatura de reacción, tiempo de reacción y cantidad de catalizador empleado.

Debido al problema ambiental asociado al catalizador se ha llevado a cabo el estudio de diferentes catalizadores medioambientalmente más amigables. El estudio se ha realizado empleando las siguientes sales: hidróxido sódico, hidróxido potásico, acetato de sodio y acetato de potasio.

Se ha caracterizado el producto de reacción por cromatografía de permeación de gel (GPC), espectrometría infrarroja (FTIR) y se ha determinado el contenido de agua, la viscosidad y la densidad. Así mismo se ha llevado a cabo un ensayo de re-espumación de PU empleando el polioliol recuperado.

Las principales conclusiones extraídas del trabajo de investigación han sido:

- Se ha llevado a cabo la puesta a punto del equipo de reacción y de la metodología de separación. Se ha estudiado la actividad catalítica de la dietilenamina en la reacción de despolimerización, reduciendo el tiempo necesario para la recuperación de 5,5 g de polioliol desde 90 minutos en ausencia de catalizador hasta 20 minutos en presencia de DEA.
- Se ha encontrado en el hidróxido de sodio un posible sustituto medioambientalmente más amigable y sin influencia en el proceso de espumación del PU, ya que se han obtenido mayores valores de recuperación del polioliol que los obtenidos con el DEA.

- De la optimización de las condiciones de reacción con hidróxido de sodio como catalizador se ha concluido que las mejores condiciones de operación son: temperatura de 180 °C, tiempo de reacción de 40 minutos y una concentración del catalizador del 0,8% en peso. Con estas condiciones se han recuperado 8 g de polioliol y una fase superior de una riqueza del 72% en peso de polioliol.
- Mediante los análisis de cromatografía de permeación de gel (GPC) y espectrometría infrarroja (FTIR) se ha comparado un polioliol comercial con el producto de reacción, determinándose que ambos presentan una composición y estructura química similares. Los resultados de densidad y contenido en agua obtenidos muestran la posibilidad de emplear el polioliol recuperado en un posterior de síntesis de PU. Mientras que los análisis de viscosidad muestran una menor viscosidad del polioliol recuperado por glicólisis, debido a la presencia del reactivo, DEG y productos secundarios. Esta variable requiere de un estudio más exhaustivo.
- Se ha llevado a cabo una prueba preliminar de espumación de PU sustituyendo parte del polioliol inicial por polioliol recuperado por glicólisis obteniendo resultados prometedores cuando el 33% del polioliol virgen es sustituido por el polioliol recuperado de la glicólisis de PU post-consumo.

5. NOMENCLATURA

ATR	Reflectancia total atenuada
DEA	Dietanolamina
DEG	Dietilenglicol
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
GPC	Cromatógrafo de permeación en gel
MDA	Dimetil fenil amina
MDI	Digenilmetano
PET	Politereftalato de Etileno
PEHD	Poliétileno de Alta Densidad
PELD	Poliétileno de Baja Densidad
PIR	Poliisocianurato
PP	Polipropileno
PPG	Polipropilenglicol
PS	Poliestireno
PTMG	Politetrametileno
PU	Poliuretano
PVC	Policloruro de vinilo
RIM	Reaction Injection Moulding
SEM	Scanning Electronic Microscopy
TDI	Toluenodiisocianato

6. BIBLIOGRAFÍA

Alavi Nikje, M.M., Haghshenas, M., Bagheri Garmarundi, M., 2006. Glycolysis of waste polyurethane integral skin foams from steering wheel. *Polym. Plast. Technol.* 45, 569-573.

Alavi Nikje, M.M., Bagheri Gramarudi, A., Idris, A.B., Polyurethane waste reduction and recycling: from bench to pilot scales. *Des. Monomers. Polym.* 14, 395-421.

Andrady, A.L., 1994. Assesment of environmental biodegradation of synthetic polymers. *Polym. Rev.* 34, 25-76.

Arena, U., Di Gregorio, F., 2014. Energy generation by air gasification of two industrial plastics wastes in a pilot scale fluidized bed reactor. *Energy.* 68, 735-743.

An analysis of European latest plastics production, demand and waste data, 2013. *Plastics Europe*. <http://www.plasticseurope.es/>

Behrendt, G., Naber, B.W., 2009. The chemical recycling of polyurethanes. *J. Chem. Technol. Metall.* 44, 3-23.

Borda, J., Pásztor, G., Zsuga, M., 2000. Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. *Polym. Degrad. Stabil.* 68, 419-422.

Collins, M.J., Zerionan, S.H., 2003. The molecular weight distribution and oligomers of sodium hydroxide hydrolyzed poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 45, 797-804.

Collins, M.J., Zerionan, S.H., Marshall, M.L., 1991. Analysis of the molecular weight distributions of aminolyzed poly(ethylene terephthalate) by using gel permeation chromatography. *J. Macromol. Sci. Pure.* 28, 775-792.

Dayte, A.K., 2005. Electron microscopy of catalysts: recent achievements and future prospects. *J. Catal.* 216, 144-154.

Directiva 2008/98/CEE, Directiva Marco de Residuos.

Douglas, A.S., West, D.M., 1997. *Fundamentos de química analítica*. Reverte, Barcelona.

Ge, J.J., Kokki, S., 1998. Decomposition of polyurethane foams derived from condensed tannin II: hydrolysis and aminolysis of polyurethane foams. *J. Wood. Sci.* 44, 103-105.

Hopewell, J., Dvorak, R., Kosior, E., 2009. *Plastics recycling: Challenges and opportunities*. *Philos. T. Roy. So. B.* 364, 2115-2126.

Katime Amashta, I.A., Katime Trabanca, D. y Katime Trabanca, D., 2010. *Introducción a la ciencia de los materiales polímeros: Síntesis y caracterización*. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao.

Kazantseva, N.V., Mushnikov, N.V., Popv, A.G., Terent'ev, P.B., Pirugin, V.P., 2011. Severe plastic deformation and hydrogenation of the titanium aluminides. *J. Alloys. Compd.* 509, 9307-9311.

Kurokawa, H., Oshima, M., Sugiyama, K., Muira, H., 2003. Methanolysis of polyethylene terephthalate (PET) in the presence of aluminium tiisopropoxide catalyst to form dimethyl terephthalate and ethylene glycol. *Polym. Degrad. Stabil.* 79, 529-533.

- López, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., 2011. Pyrolysis of municipal plastics wastes: Influence of raw material composition. *Waste. Manage.* 30, 620-627.
- López, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., 2011b. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastics wastes in a semi-batch reactor. *Chem. Eng. J.* 173, 62-71.
- Lynch, J., 2003. *Physico-chemical analysis of industrial catalyst. A practical guide to characterization*, Editions Technip, Paris.
- Ministerio de Medio Ambiente. Ley 11/1997 de Envases y Residuos de Envases (BOE nº 99, 25-04-1997, 13270-13277) www.mma.es
- Molero, C., de Lucas, A., Rodríguez, J.F., 2006. Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by “split-phase” glycolysis with new catalysts. *Polym. Degrad. Stabil.* 91, 894-901.
- Molero, C., de Lucas, A., Rodríguez, J.F., 2006b. Purification by liquid extraction of recovered Polyols. *Solvent. Extr. Ion. Exc.* 24, 719-730.
- Molero C., de Lucas, A., Rodríguez, J.F., 2008. Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by “split-phase” glycolysis: Study on the influence of reaction parameters. *Polym. Degrad. Stabil.* 93, 353-361.
- Modesti, M., Simioni, F., *Chemical Recycling of reinforce Polyurethane from the automotive industry.* *Polym. Eng. Sci.* 36, 2173-2177.
- Narobe, M., Golob, J., Klinar, D., Francetic, V., Likozar, B., 2014. Co-gasification of biomass and plastics: Pyrolysis kinetics studies, experiments on 100 kW dual fluidized bed pilot plant and development of thermodynamic equilibrium model and balances. *Bioresour. Technol.* 162, 21-29.
- Rabek, J.F., 1980. *Experimental methods in polymer chemistry.* A Wiley-Interscience publication, John Wiley & sons, Nueva York.
- Rosen, S.R., 1971. *Fundamental principles of polymeric materials.* A Wiley-Interscience publication, John Wiley & sons, Nueva York.
- Sendijarevic, V., 2007. Chemical recycling of mixed polyurethane foam stream recovered from shredder residue into polyurethane Polyols. *Journal of plastics.* 43, 31-46.
- Siddique, R., Khatib, J., Kaur, I., 2008. Use of recycled plastics in concrete: A review. *Waste. Manage.* 28, 1835-1852.
- Simón, D., García, M.T., de Lucas, A., Borreguero, A.M., Rodríguez, J.F., 2013. Glycolysis of flexible polyurethane wastes using stannous actuate the catalyistiyst: Study on the influence of reaction parameters. *Polym. Degrad. Stabil.* 98, 144-149.
- Zia, K.M., Bhatti, H.M. y Bhatti, I.A., 2007. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *React. Funct. Polym.* 67, 675-692.