

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
AGROINDUSTRIA**

**SÍNTESIS DE UN MATERIAL ELASTOMÉRICO A PARTIR DE LA  
DEPOLIMERIZACIÓN DE RESIDUOS DE ESPUMAS DE  
POLIURETANO**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA  
QUÍMICA**

**MARÍA CRISTINA AGUIRRE SÁNCHEZ  
(cristy2505@hotmail.com)**

**DIRECTOR: ING. LAURO VLADIMIR VALLE ALVAREZ  
(vladimir.valle@epn.edu.ec)**

**Quito, febrero 2017**

©Escuela Politécnica Nacional (2017)  
Reservados todos los derechos de reproducción

## **DECLARACIÓN**

Yo, María Cristina Aguirre Sánchez, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

---

María Cristina Aguirre Sánchez

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por María Cristina Aguirre Sánchez, bajo mi supervisión.

---

Ing. Vladimir Valle  
**DIRECTOR DE PROYECTO**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi Dios, por ser la fuerza que guía mi vida y permitirme llegar a la cima de esta meta. No sólo por permitirme culminar este proyecto de investigación sino conquistar el día a día.

A mi amigo y director de tesis, MSc. Vladimir Valle, por el asesoramiento y ayuda incondicional durante cada una de las etapas del desarrollo de esta investigación.

A las personas quienes conforman el CIAP: Elizabeth Venegas, Miguel Aldás, Ing. Quiroz, Director del Departamento, por su disposición a colaborar en este proyecto. A Iván Chango, infinitas gracias por el asesoramiento en esta tesis, por brindarme siempre una palabra de aliento y principalmente por demostrarme que podemos ser grandes amigos.

A mis amigos con quienes compartí esta experiencia única en la universidad. A Andrés Urquizo, Andrea Mallitasig, Antony Ramos, David Yáñez por su tiempo e infinita paciencia y locura, Diana Morales, Gustavo Ortiz, Hugo Calderón, Mario Calle, Luis Gálvez, Valeria Pillajo.

A mis amigos del CIAP, Valeria Viteri, Pablo Jácome, Katherine Pazmiño, Juan Bustamante, Sonia Iles, Jessica Santiana y Carlos Loyo, quienes estuvieron presentes en el desarrollo de esta tesis. Sin ustedes, esta travesía no hubiera sido la misma. Los quiero mucho.

A cada una de las personas que confiaron en la realización de este proyecto, gracias de todo corazón.

## DEDICATORIA

*A mis padres por su apoyo incondicional y por demostrarme la gran fe que tienen en mí para no rendirme y perseverar hasta alcanzar el éxito. Papi y mami, los amo.*

*A mis hermanas, Andrea y Lizeth, de quienes me separa la distancia entre tres continentes, pero nos une el deseo de abrazarnos de nuevo.*

*A mi abuelita por los lindos momentos que vivimos y a la más chiquita, mi querida Amelia.*

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
<b>RESUMEN</b>	<b>ix</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>xi</b>
<b>1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>1</b>
1.1 Reciclaje químico de espumas de poliuretano	1
1.1.1 Métodos de reciclaje químico para espumas de poliuretano	3
1.1.1.1 Hidrólisis	3
1.1.1.2 Aminólisis	4
1.1.1.3 Glicólisis	5
1.1.2 Empleo de aceites vegetales en la glicólisis de espumas de poliuretano	6
1.1.3 Caracterización de polioles obtenidos por glicólisis de espumas de poliuretano	9
1.1.3.1 Peso molecular	9
1.1.3.2 Índice de hidroxilo, funcionalidad y peso equivalente	10
1.1.3.3 Viscosidad	11
1.1.3.4 Color	12
1.1.3.5 Estructura química	12
1.2 Empleo de polioles en la síntesis de elastómeros	14
1.2.1 Procesos para producir polioles oleoquímicos	17
1.2.1.1 Epoxidación	17
1.2.1.2 Hidroformilación	18
1.2.1.3 Ozonólisis	19
1.2.2 Propiedades de elastómeros a base de polioles oleoquímicos	19
1.2.2.1 Mecánicas	19
1.2.2.2 Químicas	20
1.2.2.3 Térmicas	21
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>23</b>
2.1 Caracterización de la espuma de poliuretano proveniente de residuos de colchones	23
2.1.1 Grado de dureza a la compresión	24
2.1.2 Densidad o clase	25
2.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA)	25
2.1.4 Análisis químico-estructural	25
2.2 Depolimerización de los residuos de espumas de poliuretano	26
2.2.1 Acondicionamiento de las espumas de poliuretano	26
2.2.2 Depolimerización de los residuos de espumas de poliuretano (REP)	26
2.2.3 Análisis químico-estructural del producto de depolimerización	28

2.2.4	Determinación de la viscosidad del producto de depolimerización	28
2.3	Síntesis de un material elastomérico a partir del producto obtenido en la depolimerización	29
2.4	Caracterización del material elastomérico obtenido	31
2.4.1	Análisis químico-estructural	31
2.4.2	Evaluación de las propiedades mecánicas	31
2.4.3	Evaluación de las propiedades térmicas	32
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>33</b>
3.1	Resultados de la caracterización de la espuma de poliuretano proveniente de residuos de colchones	33
3.1.1	Grado de dureza a la compresión	33
3.1.2	Densidad o número de clase	34
3.1.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	34
3.1.4	Análisis químico-estructural	36
3.2	Depolimerización de los REP	39
3.2.1	Acondicionamiento de los REP	39
3.2.2	Resultados de las condiciones de la depolimerización de los REP	42
3.2.3	Evaluación de la estructura química del producto de depolimerización	46
3.2.4	Viscosidad del producto de depolimerización (PD)	51
3.3	Resultados de las condiciones de síntesis del material elastomérico a partir del producto obtenido en la depolimerización	53
3.4	Caracterización del material elastomérico obtenido	59
3.4.1	Análisis químico-estructural	59
3.4.2	Evaluación de las propiedades mecánicas	60
3.4.2.1	Tensión a la rotura	61
3.4.2.2	Elongación a la rotura	63
3.4.3	Evaluación de las propiedades térmicas	66
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>71</b>
4.1	Conclusiones	71
4.2	Recomendaciones	73
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>74</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>82</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

		<b>PÁGINA</b>
<b>Tabla 1.1.</b>	Propiedades de los polioles según su aplicación	9
<b>Tabla 1.2.</b>	Bandas características de absorción en el espectro infrarrojo	13
<b>Tabla 1.3.</b>	Tipos de polioles usados en la síntesis de poliuretanos	16
<b>Tabla 1.4.</b>	Comparación de propiedades mecánicas de los elastómeros de poliuretano según el tipo de polioliol	20
<b>Tabla 2.1.</b>	Condiciones de la reacción de depolimerización	28
<b>Tabla 2.2.</b>	Niveles de las variables del diseño experimental en la síntesis del poliuretano	29
<b>Tabla 2.3.</b>	Condiciones de procesamiento en la síntesis del poliuretano	31
<b>Tabla 3.1.</b>	Grado de dureza a la compresión de los residuos de espumas de poliuretano	33
<b>Tabla 3.2.</b>	Densidad de los residuos de espumas de poliuretano	34
<b>Tabla 3.3.</b>	Condiciones de la reacción de depolimerización para determinar la influencia del tamaño de partícula de los REP	39
<b>Tabla 3.4.</b>	Área de la banda ( $3\ 634,74 - 3\ 115,55\ \text{cm}^{-1}$ ) de los grupos -NH y -OH libre del producto de depolimerización de los REP a diferentes tamaño de partícula	41
<b>Tabla 3.5.</b>	Altura relativa del pico centrado en $1537,49\ \text{cm}^{-1}$ del producto de depolimerización a diferentes tiempos de reacción una vez añadidos los REP	45
<b>Tabla 3.6.</b>	Altura del pico ( $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ ) del grupo éter en los fluidos mediante el análisis por FTIR	51
<b>Tabla 3.7.</b>	Viscosidad aparente de los tipos de polioliol	52
<b>Tabla 3.8.</b>	Altura relativa del pico del grupo diisocianato en los materiales de poliuretano sintetizados a partir de PD mediante el análisis por FTIR	58
<b>Tabla 3.9.</b>	Propiedades mecánicas del poliuretano sintetizado a diferentes composiciones de MDI:PD y tiempos de curado	61

<b>Tabla 3.10.</b>	Análisis de varianza del diseño experimental para la síntesis de un material tipo poliuretano con respecto a la tensión a la rotura	63
<b>Tabla 3.11.</b>	Análisis de varianza del diseño experimental para la síntesis de un material tipo poliuretano con respecto a la elongación a la rotura	66
<b>Tabla AII. 1.</b>	Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,2 (MDI:PD) y curado de 50 min	85
<b>Tabla AII. 2.</b>	Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,2 (MDI:PD) y curado de 15 min	85
<b>Tabla AII. 3.</b>	Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,7 (MDI:PD) y curado de 50 min	86
<b>Tabla AII. 4.</b>	Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,7 (MDI:PD) y curado de 15 min	86
<b>Tabla AII. 5.</b>	Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 3,2 (MDI:PD) y curado de 50 min	86
<b>Tabla AII. 6.</b>	Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 3,2 (MDI:PD) y curado de 15 min	87
<b>Tabla AII. 7.</b>	Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 1:4 (MDI:PD) y 50 min a 90 ° C	87
<b>Tabla AII. 8.</b>	Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 1:4 (MDI:PD) y 50 min a 80 ° C	88

## ÍNDICE DE FIGURAS

		<b>PÁGINA</b>
<b>Figura 1.1.</b>	Técnicas de reciclaje de poliuretanos	2
<b>Figura 1.2.</b>	Estructura química del aceite de ricino	7
<b>Figura 1.3.</b>	Reacción de depolimerización de espuma de poliuretano con poliol olequímico	8
<b>Figura 1.4.</b>	Estructura química de la amida como parte del grupo uretano	13
<b>Figura 1.5.</b>	Reacción de polimerización de poliuretano en dos etapas	15
<b>Figura 1.6.</b>	Reacción de epoxidación de un aceite en dos etapas	18
<b>Figura 1.7.</b>	Reacción del hidroformilación de una olefina	18
<b>Figura 1.8.</b>	Mecanismo de la degradación térmica de las espumas de poliuretano	21
<b>Figura 2.1.</b>	Residuos de espuma de poliuretano (REP)	23
<b>Figura 2.2.</b>	Ensayo de dureza a la compresión de la muestra compuesta por tiras de REP apiladas	24
<b>Figura 2.3.</b>	Sistema de reacción para la depolimerización de los REP	27
<b>Figura 2.4.</b>	Sistema de reacción para el proceso de polimerización del material de poliuretano	30
<b>Figura 3.1.</b>	Termograma por TGA de los residuos de espumas de poliuretano (REP) y su primera derivada	35
<b>Figura 3.2.</b>	Espectro por FTIR – HATR de los REP	37
<b>Figura 3.3.</b>	Espectro por FTIR – HATR del poliol comercial de los REP y el propilenglicol	38
<b>Figura 3.4.</b>	Espectro por FTIR – HATR de la depolimerización de REP a dos tamaños de partícula	40
<b>Figura 3.5.</b>	Espectro por FTIR – HATR del producto de depolimerización a diferentes tiempos de reacción, una vez añadidos todos los REP	43

<b>Figura 3.6.</b>	Ampliación del espectro del producto de depolimerización a diferentes tiempos de reacción una vez añadidos todos los REP en el intervalo de $3\ 661 - 3\ 161\ \text{cm}^{-1}$	43
<b>Figura 3.7.</b>	Ampliación del espectro del producto de depolimerización a diferentes tiempos de reacción una vez añadidos todos los REP en el intervalo de $1\ 679 - 1\ 405\ \text{cm}^{-1}$	44
<b>Figura 3.8.</b>	Espectro por FTIR – HATR del PD y los REP sobrepuestos	47
<b>Figura 3.9.</b>	Espectro por FTIR – HATR del PD	48
<b>Figura 3.10.</b>	Ampliación del espectro del PD en el intervalo de $3\ 740 - 3\ 086\ \text{cm}^{-1}$	49
<b>Figura 3.11.</b>	Espectro por FTIR – HATR del PD y del AR	50
<b>Figura 3.12.</b>	Curvas de deformación del producto de depolimerización	53
<b>Figura 3.13.</b>	Láminas del material polimérico con las diferentes técnicas desmoldantes: a) Ácido Estéarico sobre la placa b) Papel aluminio c) Papel Cera d) Ácido Estéarico en la mezcla	54
<b>Figura 3.14.</b>	Espectros de poliuretanos sintetizados en la composición de 1:3,2 (MDI:PD) y diferentes tiempos de curado	55
<b>Figura 3.15.</b>	Espectros de poliuretanos sintetizados en la composición 1:2,7 (MDI:PD) y diferentes tiempos de curado	56
<b>Figura 3.16.</b>	Espectros de poliuretanos sintetizados en la composición 1:2,2 (MDI:PD) y diferentes tiempos de curado	57
<b>Figura 3.17.</b>	Láminas del material polimérico a diferentes tiempos de curado: a) 50 min b) 15 min	58
<b>Figura 3.18.</b>	Espectro del poliuretano sintetizado en la composición en peso 1:3,2 (MDI:PD) y 50 min de curado	60
<b>Figura 3.19.</b>	Tensión a la rotura de los poliuretanos sintetizados a diferentes composiciones de (PD:MDI) y 15 min de curado	62
<b>Figura 3.20.</b>	Tensión a la rotura de los poliuretanos sintetizados a diferentes composiciones de (PD:MDI) y 50 min de curado	62
<b>Figura 3.21.</b>	Curva de esfuerzo-deformación de los poliuretanos sintetizados a diferentes composiciones de (MDI:PD) y 15 min de curado	64

<b>Figura 3.22.</b>	Curva de esfuerzo-deformación de los poliuretanos sintetizados a diferentes composiciones de (PD:MDI) y 50 min de curado	65
<b>Figura 3.23.</b>	Termograma por TGA del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,2 (MDI:PD), curado de 15 min y su primera derivada	67
<b>Figura 3.24.</b>	Termograma por TGA del aceite de ricino y su primera derivada	68
<b>Figura 3.25.</b>	Termograma por TGA del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 3,2 (MDI:PD), cura de 15 min y su primera derivada	69
<b>Figura 3.26.</b>	Termograma por TGA del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 3,2 (MDI:PD), curado de 50 min y su primera derivada	69
<b>Figura AI.1.</b>	Espectro del difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI)	83
<b>Figura AI.2.</b>	Espectros de las repeticiones de las láminas del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 3,2 (MDI:PD) y curado de 50 min	84
<b>Figura AIII.1.</b>	Termograma por TGA del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,2 (MDI:PD), curado de 50 min y su primera derivada	89
<b>Figura AIII.2.</b>	Termograma por TGA del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,7 (MDI:PD), curado de 15 min y su primera derivada	90
<b>Figura AIII.3.</b>	Termograma por TGA del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,7 (MDI:PD), curado de 50 min y su primera derivada	90
<b>Figura AIV. 1.</b>	Diagrama de Pareto estandarizado para la tensión a la rotura	91
<b>Figura AIV. 2.</b>	Diagrama de Pareto estandarizado para la elongación a la rotura	91
<b>Figura AIV. 3.</b>	Efectos principales para la tensión a la rotura	92
<b>Figura AIV. 4.</b>	Efectos principales para la elongación a la rotura	92

**ÍNDICE DE ANEXOS**

	<b>PÁGINA</b>
<b>ANEXO I</b> Resultados del análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier	83
<b>ANEXO II</b> Resultados del análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier	85
<b>ANEXO III</b> Resultados del análisis termogravimétrico del material de poliuretano sintetizado	89
<b>ANEXO IV</b> Resultados del análisis termogravimétrico del material de poliuretano sintetizado	91

## RESUMEN

La presente investigación tuvo como objetivo desarrollar un material elastomérico a partir de la depolimerización de residuos de espumas de poliuretano. Considerando el alto grado de desecho de residuos de espumas de poliuretano, su reciclaje químico constituye una alternativa útil. Por consiguiente, se buscó fomentar el aprovechamiento de los polioles procedentes de la descomposición química de las espumas de poliuretano y su aplicación en la síntesis de elastómeros. Así como, a reemplazar el uso de combustibles fósiles en la industria polimérica por materias primas renovables.

La metodología experimental se compuso de cuatro etapas. Se inició con la caracterización de los residuos de espumas de poliuretano (REP) en términos de grado de dureza a la compresión, densidad o clase, estructura-química mediante espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA). Los REP se clasificaron como 9 en el grado de dureza a la compresión y de clase 20 en términos de densidad según especificaciones de la norma INEN 2021 “Plásticos. Espumas Flexibles de Poliuretano para usos generales. Requisitos”. El ensayo por FTIR confirmó la presencia de grupos uretano en la estructura de los REP. Así como, el análisis por TGA permitió determinar la temperatura de inicio de degradación térmica (265 °C).

Posteriormente, el proceso de depolimerización implicó dos fases. Primero, se procedió al acondicionamiento de los REP. Después, se realizó el proceso de reacción catalizado por hidróxido de sodio, entre los REP y el aceite de ricino, a 220 °C durante 10 min. Adicionalmente, el producto de depolimerización (PD) fue caracterizado en términos de estructura-química mediante FTIR, y viscosidad. El ensayo por FTIR evidenció la reducción de las bandas características del grupo uretano ya sea por la depolimerización de los REP o por dilución del PD con aceite de ricino. De igual manera, este estudio permitió establecer la presencia de un poliol mediante la confirmación de grupos hidroxilo en el PD; sin embargo, no se determinó su proporción debido al solapamiento de bandas de absorción del grupo NH. La viscosidad del PD fue de 26 000 cP, alta en comparación con polioles tipo

poliéter y poliéster. Esta alta viscosidad limitó el proceso de mezcla en la síntesis del elastómero.

La tercera etapa se basó en el proceso de síntesis del material elastomérico a partir del producto de depolimerización (PD), el mismo que se sometió a reacción de polimerización con difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) y posterior proceso de curado. Con el fin de evaluar la influencia de las variables MDI:PD (proporciones: 1:2,2; 1:2,7 y 1:3,2) y tiempo de curado (15 min y 50 min) en la síntesis y curado del material final sobre sus propiedades mecánicas y térmicas, se realizó un diseño experimental 3 x 2 con tres repeticiones.

Por último, la caracterización del material sintetizado se llevó a cabo en términos químico-estructurales mediante FTIR, comportamiento mecánico y TGA. Sobre la base de los resultados del ensayo por FTIR se evidenció la polimerización del poliuretano por la presencia de bandas atribuidas a grupos uretano en los espectros. Las pruebas de tracción-deformación evidenciaron que el incremento del PD en la relación MDI:PD, aumentó el porcentaje de elongación a la rotura mientras su resistencia a la rotura disminuyó. Las láminas de relación 1:2,2 (MDI:PD) y 15 min de curado presentaron la mayor resistencia a la rotura ( $12,4 \pm 1$  MPa), pero la menor elongación a la rotura ( $8,7 \pm 1,9$  %). Finalmente, el análisis por TGA reveló tres pasos de descomposición en las láminas de poliuretano; específicamente, la temperatura *onset* de los materiales sintetizados a partir de PD se encontró en el rango de 190 - 210 °C.

## INTRODUCCIÓN

El poliuretano es uno de los polímeros de amplia versatilidad por su diversidad en términos de propiedades mecánicas, térmicas y químicas. Entre sus principales aplicaciones se encuentran las espumas flexibles, espumas rígidas, revestimientos, adhesivos, elastómeros, sellantes, entre otros. Sin embargo, el grupo más representativo de sus aplicaciones pertenece a las espumas rígidas y flexibles. Las espumas rígidas son empleadas en la industria del frío, del calzado, de la construcción, como aislantes térmicos y acústicos, entre otras industrias (ATEPA, 2016, p. 6). Por otra parte, las espumas flexibles frecuentemente son usadas en colchones, muebles, tapicería y en conjunto constituyen aproximadamente el 29 % del total de la producción mundial de poliuretanos. La proyección de la demanda mundial de los poliuretanos para el año 2020 es de 20 millones de toneladas, con un crecimiento anual del 6 % (Bain & Company y Gas Energy, 2014, p. 6). Como resultado de esta creciente demanda, se generará un importante volumen de residuos. En el caso de las espumas flexibles, los residuos generados constituyen aproximadamente el 10 % de la producción total (Molero, de Lucas y Rodríguez, 2006, pp. 719 - 720). Dichos residuos son reutilizados para la producción de colchones ortopédicos en Ecuador. No obstante, el ciclo de vida de los colchones termina en los rellenos sanitarios sin ningún tipo de valorización.

Dentro de este contexto, una interesante alternativa para el tratamiento de estos residuos constituye el reciclaje químico, puesto que otorga un extenso espectro de posibles aplicaciones. En este sentido, se ha reportado que la descomposición química de espumas de poliuretano por glicólisis es ampliamente empleada debido a la alta calidad del producto (poliol de materia prima) que confiere en comparación con otros métodos químicos (Molero, et al., 2006, p. 720; Nikje y Nikrah, 2007, p. 412).

A pesar del destacado desarrollo de los mecanismos de depolimerización, los estudios referidos al empleo de recursos renovables como agentes de ruptura de enlaces uretano y en la síntesis de elastómeros de poliuretanos aún son escasos. Investigaciones recientes exhiben a los aceites vegetales como materia prima

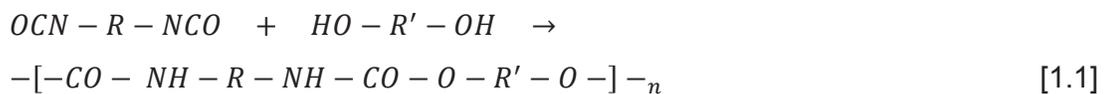
renovable de potencial uso en la síntesis de elastómeros, así como en la depolimerización de espumas de poliuretano (Beneš, Černá, Ďuračková y Látalová, 2012, p. 176). Concretamente, el aceite de ricino es una interesante alternativa debido a que contiene entre el 84 - 91 % de ácido ricinoleico, componente que proporciona elevada reactividad (Szycher, 2013, p. 62; Yeganeh y Mehdizadeh, 2004, p. 1 233).

La relevancia de esta investigación se fundamenta en la necesidad de disponer de alternativas para la valorización de los residuos de espumas de poliuretano, con el objetivo de mitigar la problemática ambiental entorno a este tipo de desechos. En este sentido, el presente estudio contribuye a potenciar el aprovechamiento de los polioles procedentes de la descomposición química de las espumas de poliuretano y su aplicación en la síntesis de elastómeros. Específicamente, se propende a reemplazar el uso de glicoles provenientes de combustibles fósiles por materias primas renovables como agentes de depolimerización.

# 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 RECICLAJE QUÍMICO DE ESPUMAS DE POLIURETANO

El poliuretano es un polímero que proviene del crecimiento de la cadena mediante la reacción continua del grupo hidroxilo e isocianato. La reacción de polimerización de los compuestos (diol y diisocianato) se esquematiza en la Ecuación 1.1 (Oertel, 1994, pp. 11 y 15 - 16).



El remanente de poliisocianato que no ha reaccionado en la producción de poliuretanos concede toxicidad al producto; por ello, la búsqueda de técnicas de reciclaje de este material es imprescindible para mitigar el impacto ambiental.

La etapa previa al reciclaje de un material plástico o polimérico es generalmente su clasificación según su historial de empleo. De acuerdo con la normativa ASTM D5033 “*Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics*”, los residuos plásticos se pueden clasificar en cuatro grupos (ASTM, 2000, p. 2).

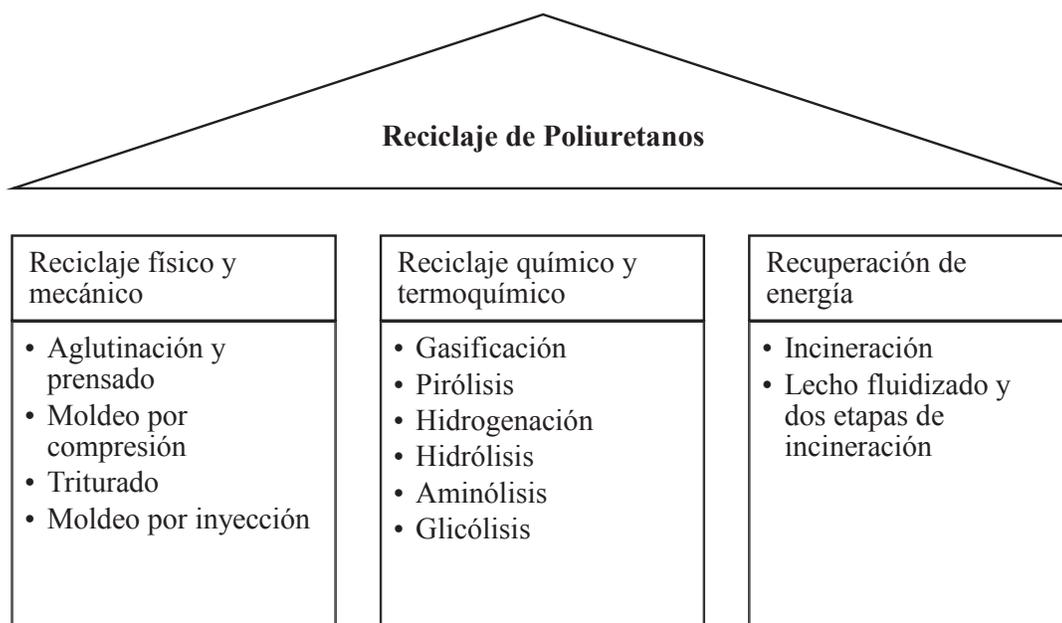
*Primario:* Este reciclaje se basa en reprocesar los residuos que posean características similares a las del producto original, en otros términos residuos sin uso doméstico previo.

*Secundario:* Este grupo aloja a residuos cuyas características son diferentes a las del producto inicial, es decir materiales ya utilizados domésticamente.

*Terciario:* Referido al proceso termoquímico, en el cual se producen nuevos compuestos químicos y/o combustibles.

*Cuaternario*: Esta categoría en el reciclaje permite recuperar energía a partir de la combustión de los residuos y producir vapor y/o electricidad.

Los dos últimos grupos no describen el historial de empleo, sino que mencionan el tratamiento para disminuir el volumen del plástico. Por esta razón, Zevenhoven (2004) expone una clasificación enfocada en las posibles técnicas de reciclaje de los poliuretanos. Este criterio de clasificación se presenta en la Figura 1.1 (p. 24).



**Figura 1.1.** Técnicas de reciclaje de poliuretanos  
(Zevenhoven , 2004, p. 24)

Las principales técnicas empleadas en el tratamiento de residuos de poliuretano son: el reciclaje mecánico y químico. El reciclaje mecánico de los poliuretanos consume alrededor del 1 % del total producido mundialmente (Behrendt y Naber, 2009, p. 4). Este porcentaje impulsó la búsqueda de nuevas alternativas para el tratamiento de espumas de poliuretano.

Por otra parte, el reciclaje químico puede aprovechar el total de residuos de poliuretano y producir un monómero (materia prima) de alta pureza. En un proceso subsiguiente, este monómero puede emplearse en la producción de nuevos productos. No obstante, este tipo de reciclaje requiere mayor tecnología en

términos de control del proceso de reacción y seguridad industrial (Yang, Dong, Liu, Xie, Liu y Li, 2012, p. 170).

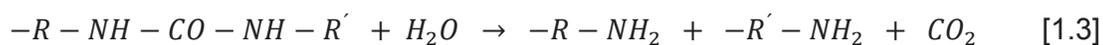
### 1.1.1 MÉTODOS DE RECICLAJE QUÍMICO PARA ESPUMAS DE POLIURETANO

Las principales técnicas de reciclaje químico para las espumas de poliuretano que han sido estudiadas son:

#### 1.1.1.1 Hidrólisis

El método de hidrólisis permite la descomposición química de espumas de poliuretano por acción de agua y un catalizador. Un hidróxido de un metal alcalino como hidróxido de sodio (NaOH), o triptófano desaminasa (TDA), puede acelerar esta reacción. El vapor de agua a alta presión, cuya temperatura se encuentra entre 250 – 340 °C, permite la hidrólisis del poliuretano para producir diaminas aromáticas primarias, polioliol y dióxido de carbono a alta presión. Sin embargo, el grado de hidrólisis de espumas de poliuretano depende del contenido de agua absorbida en su estructura, el cual varía del 0,5 % al 5,0 % (Behrendt y Naber, 2009, p. 11; Yang, et al., 2012, p. 173).

Las Ecuaciones 1.2 y 1.3 muestran las reacciones de hidrólisis del grupo uretano y urea, respectivamente.

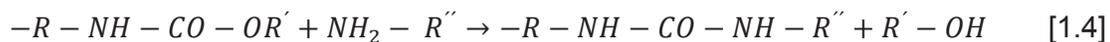


Las poliureas pueden estar presentes en los poliuretanos debido a la reacción entre un diisocianato y una diamina (Simón, Borreguero, de Lucas, Gutiérrez, Rodríguez, 2014, p. 7).

Este método de reciclaje químico permite reducir el volumen de las espumas de poliuretano en un factor de 30 (96,67 %). Sin embargo, la purificación del polioliol recuperado (monómero) no es sencilla ni eficiente. Parte de subproductos como el caso de las diaminas permanecen en el polioliol, reduciendo la pureza del producto (Zevenhoven, 2004, pp. 29 - 30).

### 1.1.1.2 Aminólisis

La aminólisis es un proceso de depolimerización de poliuretanos que involucra varios tipos de aminas, amoniaco o alcanolaminas. Particularmente, el empleo de aminas reduce el tiempo de aminólisis y las condiciones de reacción son menos drásticas en términos de temperatura y presión. Entre las principales aminas utilizadas se encuentran: dietilentriamina, trietilentetramina, dipropilentriamina (Behrendt, Stoychev, Lehmann, 2005, p. 86 - 88). Según Yang et al. (2012), la aminólisis del grupo uretano produce ureas disustituidas y se encuentra representada en la Ecuación 1.4 (p. 170).

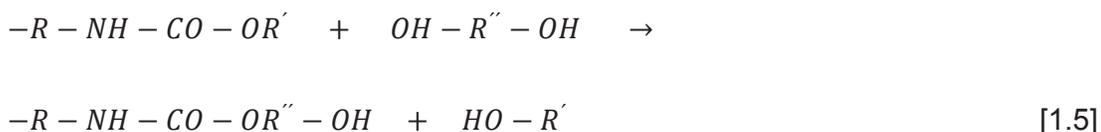


Este método permite obtener dos fases en el producto. Básicamente, la fase superior es el polioliol que se pretende recuperar. Mientras que, la fase inferior está constituida por metileno difenil amina (MDA) y compuestos derivados del agente de descomposición. El MDA es un monómero empleado en la producción de poli (p-difenilmetilentereftalamida), polímero consumido en la industria textil para la fabricación de Nylon® 6 y/o Kevlar® (Kanaya y Takahashi, 1994, p. 675; Simón et al., 2014, pp. 254 - 255).

En el caso de la aminólisis, se requieren monoaminas alifáticas y poliaminas para obtener un polioliol de alta pureza. Sin embargo, estas aminas poseen menos concurrencia en el mercado que los alcoholes para una glicólisis (Behrendt y Naber, 2009, p.13).

### 1.1.1.3 Glicólisis

La glicólisis es el método más usado en el reciclaje químico del poliuretano, especialmente para espumas de poliuretano. La reacción química de glicólisis se basa en el intercambio del grupo éster en el uretano, con el grupo hidroxilo del glicol que actúa como agente de ruptura de enlaces. Esto se evidencia en la Ecuación 1.5 (Simón et al., 2014, p. 246).



Zevenhoven (2004) afirma que este proceso debe llevarse a cabo en un rango de temperatura entre 180 – 220 °C. Si la temperatura es superior a 220 °C, se producen aminas aromáticas como subproductos (p. 30). Esto se debe a la presencia de grupos urea en las espumas de poliuretano, que también son susceptibles al proceso de glicólisis y forman aminas aromáticas y carbamatos de bajo peso molecular (Simón et al., 2014, p. 246). Por otra parte, si la temperatura es inferior a 180 °C, la reacción posee una actividad catalítica baja (Zevenhoven, 2004, p. 30).

Así también, Molero et al. (2006) señalan que la glicólisis es la técnica de depolimerización de las espumas de poliuretano que confiere productos de mejor calidad y pureza en presencia de un exceso de glicol. No obstante, se requiere una purificación posterior debido a la formación de un producto bifásico por el bajo peso molecular de los glicoles (p. 720). Behrendt y Naber (2009) afirman que existen tres tipos generales de glicólisis (p. 11):

- Glicólisis no catalizada

Se lleva a cabo por la acción de un glicol de bajo peso molecular, como es el caso del etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol o dipropilenglicol. Molero (2007) considera que el dietilenglicol es el glicol más efectivo como agente de ruptura de

enlaces uretano. Por otro lado, los glicoles propilénicos provocan una mayor solubilidad en el producto y puede llegar a formarse una sola fase. Mientras que, el monoetilenglicol implica mayores tiempos de reacción (p. 139).

- Glicólisis catalizada

Esta reacción se efectúa de manera similar al caso anterior, pero con la adición de un catalizador. Entre los principales catalizadores se encuentran: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, dietanolamina (DEA), compuestos organometálicos, acetatos, etc. (Valero, 2013, p. 657; Simón et al., 2014, p. 11).

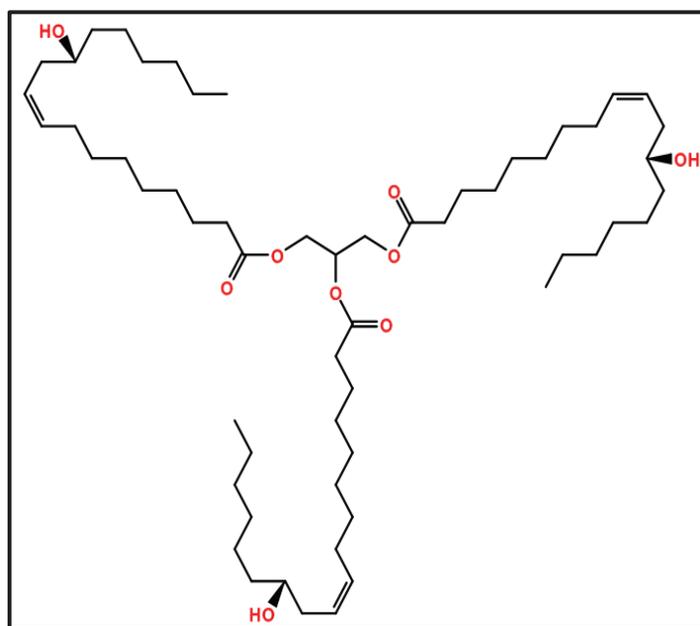
- Glicólisis con el uso de un poliol poliéter

Para este caso, la glicólisis se desarrolla en presencia o ausencia de un catalizador. No obstante, la baja reactividad de los polioles poliéter obliga al uso de catalizadores para disminuir los tiempos de reacción (Behrendt y Naber, 2009, p. 11).

### **1.1.2 EMPLEO DE ACEITES VEGETALES EN LA GLICÓLISIS DE ESPUMAS DE POLIURETANO**

Los aceites vegetales han tomado gran importancia en los métodos empleados para la descomposición de residuos de espumas de poliuretano. Esta nueva línea de investigación continúa en proceso de desarrollo debido a la reducción de reservas de petróleo y con el fin de sustituir glicoles provenientes de la petroquímica por recursos renovables como los aceites vegetales (Beneš et al., 2012, p. 175). Existen diferentes tipos de aceites vegetales con un alto grado de insaturación, que han llamado aún más la atención en comparación a otros, como es el caso del aceite de soya, ricino, cártamo, maíz, lino, girasol, oliva, entre otros. Esto se debe a la facilidad de transformación de los dobles enlaces en grupos hidroxilo (Ionescu, 2005, p. 455).

Específicamente, el aceite de ricino es el único que contiene aproximadamente el 90 % de un solo ácido graso (ácido ricinoleico); mientras que, el ácido oleico y linoleico constituyen en conjunto el 10 % de su estructura. La cadena del ácido ricinoleico presenta un doble enlace entre los carbonos 9 y 10, y además un grupo hidroxilo en el carbono 12, éste último proporciona aproximadamente un 80 % de trifuncionalidad y 20 % de difuncionalidad. En conjunto, la funcionalidad del aceite de ricino es de aproximadamente 2,8 OH/mol (Karak, 2012, p. 152; Ristić et al., 2012, p. 2). En particular, la estructura del triglicérido más abundante en el aceite de ricino se presenta en la Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Estructura química del triglicérido más abundante en el aceite de ricino (Ristić et al., 2012, p. 1 084)

Sobre la base de investigaciones recientes, el aceite de ricino sometido a reacción de glicólisis puede actuar como reactivo de quimiólisis de residuos de poliuretanos. La diferencia del aceite de ricino con un usual agente de ruptura de enlaces (glicol) radica en su menor reactividad. Esta particularidad es originada por dos fenómenos. El primero, debido a la presencia de un solo grupo hidroxilo secundario, menos reactivo que el primario, en el ácido ricinoleico. El segundo, por el impedimento estérico provocado por el tamaño de la cadena de los ácidos grasos en la molécula del triglicérido. Con el fin de compensar los fenómenos descritos, la relación en



### 1.1.3 CARACTERIZACIÓN DE POLIOLES OBTENIDOS POR GLICÓLISIS DE ESPUMAS DE POLIURETANO

Existen varios parámetros que permiten caracterizar adecuadamente el polirol recuperado de la descomposición de las espumas de poliuretano. Entre ellos se encuentran: el peso molecular, el índice hidroxilo, funcionalidad, peso equivalente, viscosidad, color y estructura química.

#### 1.1.3.1 Peso molecular

El peso molecular es una característica importante para diferenciar los oligopolioles o polioles de bajo peso molecular. La cromatografía de permeación en gel permite determinar el peso molecular de los polioles (Okotore, 1998, p. 40). El peso molecular está relacionado con la funcionalidad del polirol para su respectiva aplicación. Los polímeros que requieren de una mayor flexibilidad son producidos a base de polioles con menor funcionalidad pero con mayor longitud de cadena y peso molecular. Complementariamente, en el sentido inverso se producen materiales más rígidos (Ionescu, 2005, p. 39). En la Tabla 1.1 se presentan algunas de sus propiedades, según la aplicación.

**Tabla 1.1.** Principales propiedades de los polioles según su aplicación

Propiedad	Aplicación del polirol	
	Elastómeros, Recubrimientos, Espumas flexibles	Elastoplástico, Recubrimientos rígidos, Espumas rígidas
Peso molecular (Da)	1 000 – 6 500	150 – 1 000
Funcionalidad	2 – 3	3 – 8
Índice de hidroxilo	28 – 160	250 – 1 000

(Szycher, 2013, p. 141)

### 1.1.3.2 Índice de hidroxilo, funcionalidad y peso equivalente

El índice de hidroxilo es la característica más común de los polioles en la producción de poliuretanos debido a su facilidad para determinarla. Esa propiedad se define como el valor cuantitativo de los grupos hidroxilo (–OH), disponibles para reaccionar con los grupos isocianato (Ionescu, 2005, p. 32).

La funcionalidad de los polioles se define como la relación entre el número de grupos hidroxilos y el número de moléculas del poliol. No obstante, la funcionalidad de un poliol no se puede determinar fácil, ni directamente. El método usual para la determinación de la funcionalidad se basa en el peso molecular, que aplica a polioles con peso molecular menor a 10 000 Da, en conjunto con el índice de hidroxilo. La funcionalidad se calcula mediante la Ecuación 1.6 (Ionescu, 2005, p. 34 - 35).

$$f = \frac{M_n \times \# OH}{56\ 100} \quad [1.6]$$

Donde:

$f$ :	Funcionalidad, número de grupos OH/ mol
$M_n$ :	Peso molecular promedio en número
$\# OH$ :	Índice de hidroxilo, mg KOH/g muestra
$56\ 100$ :	Peso equivalente de KOH, miligramos

El peso equivalente (PEq) de los polioles es otra característica importante y se interpreta como la relación entre el peso molecular promedio en número y la funcionalidad (Ionescu, 2005, pp. 40). En la Ecuación 1.7 se presenta la relación mencionada.

$$PEq = \frac{56100}{\# OH} \quad [1.7]$$

En el caso de los poliuretanos, un peso equivalente del diisocianato reacciona con un peso equivalente del polioliol. El peso equivalente del diisocianato se obtiene de la división del peso molecular del isocianato para el número de grupos uretano ( $-NCO$ ) (Ionescu, 2005, pp. 41).

### 1.1.3.3 Viscosidad

La viscosidad se encuentra relacionada con el peso molecular y es significativa en el procesamiento de polioles. Un polioliol de baja o intermedia viscosidad representa una ventaja en la producción de poliuretanos (Ionescu, 2005, p. 47). En este sentido, Valero, Pulido, Ramírez, Camargo y Navas (2009) señalan que la presencia de grupos polares en el polioliol y la interacción entre sus moléculas ocasionan el incremento de la viscosidad en los polioles (p. 295).

Según Lim, Seo y Youn (2004) los polioles puros presentan un comportamiento newtoniano (p. 48). Sin embargo, los polioles producidos a partir de aceites o de la glicólisis de espumas de poliuretano poseen un comportamiento diferente al newtoniano. Por ello, se han clasificado a los fluidos según la ley de potencia descrita en la Ecuación 1.8. Esta expresión se obtiene a partir de la gráfica del esfuerzo cortante con la velocidad de deformación del fluido (Rao, 2007, p. 29).

$$\tau = k (\dot{\gamma})^n \quad [1.8]$$

Donde:

- $\tau$ : Esfuerzo cortante, Pa
- $n$ : índice de comportamiento
- $k$ : índice de consistencia
- $\dot{\gamma}$ : Velocidad de deformación, 1/s

El valor del índice de comportamiento indica si el fluido es newtoniano ( $n=1$ ) o no newtoniano ( $n \neq 1$ ). Los fluidos no newtonianos se pueden clasificar en

pseudoplásticos ( $n < 1$ ) o dilatantes ( $n > 1$ ) según la ley de potencia. El fluido pseudoplástico experimenta disminución de la viscosidad con el aumento del esfuerzo cortante. En sentido contrario, la naturaleza dilatante en un fluido indica el aumento de su viscosidad con el incremento del esfuerzo cortante (Méndez, Pérez, Paniagua, 2010, p. 239).

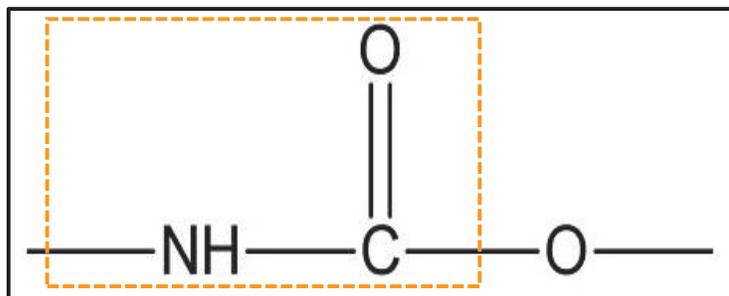
#### **1.1.3.4 Color**

El color es una propiedad física característica de la degradación en el proceso de glicólisis. La determinación del color de un poliol se obtiene mediante la escala Gardner o la APHA. La escala de color Gardner se emplea para polioles con un color más intenso, amarillo a marrón. Mientras que la escala de color APHA se utiliza para polioles incoloros o con color muy ligero. El valor comercial de los polioles incrementa cuando su color es más claro ya que un color más intenso indicaría la degradación del producto (Ionescu, 2005, p. 48).

#### **1.1.3.5 Estructura química**

La estructura química de los polioles y poliuretanos se puede identificar mediante espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR). La vibración por deformación y/o estiramiento de los grupos funcionales está representada por bandas de específica intensidad y longitud de onda.

En los polioles, los principales grupos para reconocimiento son los grupos hidroxilo ( $-OH$ ), propios de un alcohol. Así como, los grupos alquilo  $-CH_3$  y  $-CH_2$  del resto de su cadena. Sin embargo, los polioles pueden presentar una banda adicional de un grupo éter o éster que indica la naturaleza del poliol. Por otra parte, la unidad de repetición (uretano) de la cadena polimérica de los poliuretanos, involucra en su estructura otros grupos, tales como: amidas, aminas y carbonilos. En la Figura 1.4 se presenta la estructura química desarrollada del grupo uretano y de su amida como principal grupo de reconocimiento del uretano.



**Figura 1.4.** Estructura química de la amida como parte del grupo uretano

En la Tabla 1.2 se presenta un resumen de las bandas características requeridas para identificar la presencia de polioles y poliuretanos. De igual manera se detallan las bandas para identificar el proceso de depolimerización de espumas de poliuretano por glicólisis.

**Tabla 1.2.** Bandas características de absorción en el espectro infrarrojo

Grupo Funcional	Enlace	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
Alcoholes, Fenoles	O-H, hidroxilo libre	3 670 – 3 580
	O-H, hidroxilo asociado	3 300
	O-H fenol, estiramiento, hidroxilo libre	3 645 – 3 610
	O-H fenol, hidroxilo asociado	3 400 – 3 300
	C-O estiramiento	1 300 – 1 000
Amidas primarias	NH <sub>2</sub> , estiramiento asimétrico	3 360 – 3 340
	NH <sub>2</sub> , estiramiento simétrico	3 190 – 3 170
	C=O, estiramiento	1 680 – 1 660
	NH <sub>2</sub> , flexión	1 650 – 1 620
Amidas secundarias	N-H estiramiento	3 300 – 3 250
	C=O alargamiento	1 680 – 1 640
	N-H deformación, C-N estiramiento	1 560 – 1 530
Amida I	C=O	1 630 – 1 750
Amida II	C=O	1 540
Aminas	NH y NH <sub>2</sub> , estiramiento	3 335
	1° Amina , N-H enlace	1 650 – 1 580
	Alifática, C-N, estiramiento	1 220 – 1 020
	Aromática, C-N, estiramiento	1 360 – 1 250
	Aminas primarias, -NH <sub>2</sub>	1 620 – 1 595

**Tabla 1.2.** Bandas características de absorción en el espectro infrarrojo (continuación...)

Grupo Funcional	Enlace	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
Aminas	Aminas secundarias, -NH	3 300 – 3 280
	NH <sub>2</sub> , estiramiento	2 780
Alquenos	=C-H estiramiento	3 100 – 3 300
Aromáticos	C-H estiramiento	3 100 – 3 000
Carbamatos		1 695 y 1 540
Carbonilos en general	C=O estiramiento	1 760 – 1 665
CH <sub>3</sub>	Deformación antisimétrica	1 460
	Deformación simétrica	1 378
	Estiramiento antisimétrico	2 956
	Estiramiento simétrico	2 870
CH <sub>2</sub>	Estiramiento antisimétrico	2 920
	Estiramiento simétrico	2 850
Ésteres	C=O alifáticos, estiramiento	1 750 – 1 730
	C=O aromáticos, estiramiento	1 730 – 1 705
	C-O alifáticos, estiramiento	1 300 – 1 100
	C=O alifáticos, estiramiento	1 310 – 1 250
Éter	C-O-C	1 100
Ureas derivadas	NH <sub>2</sub> asociada, antisimétrica	3 435
	NH <sub>2</sub> asociada, simétrica	3 330
	C=O, estiramiento	1 645 – 1 635
Isocianatos	N=C=O, alifáticos	2 275
	N=C=O, aromáticos	2 265

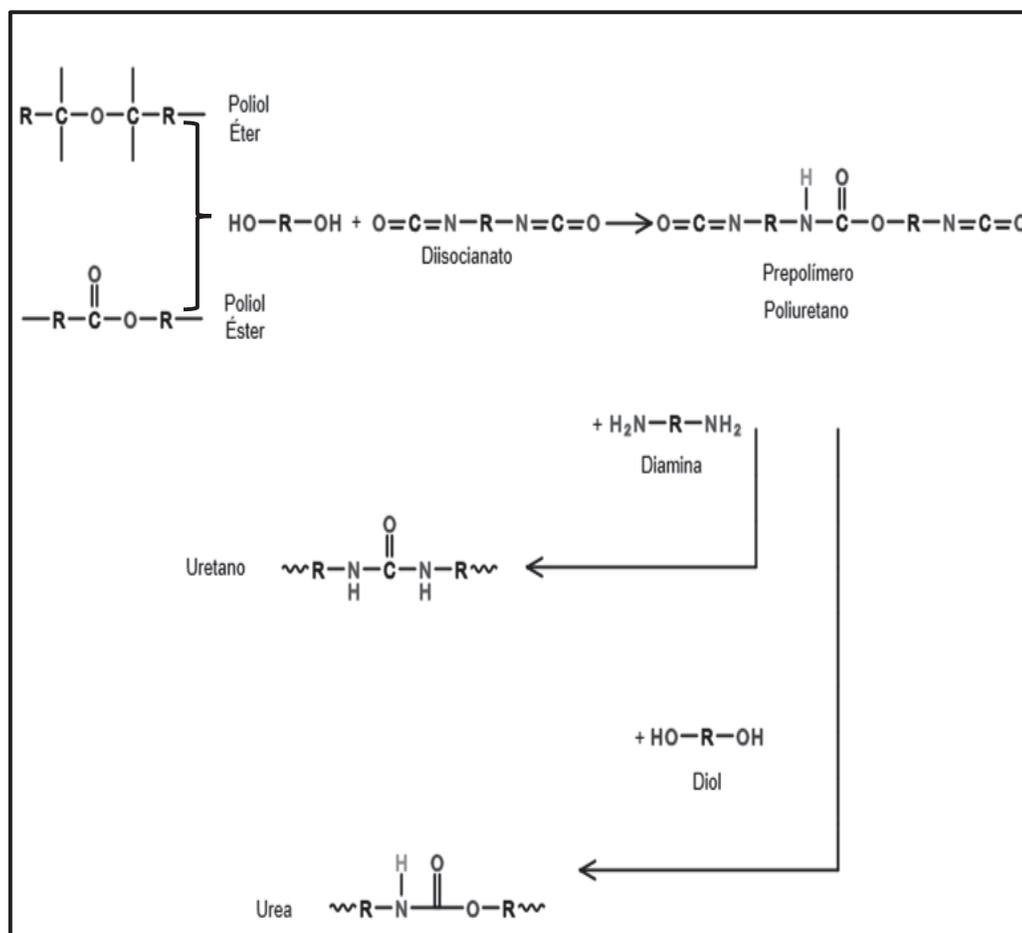
(Beneš, et al., 2012, p. 178; Hummel, 2002, pp. 21, 27, 33 y 40; Stuart, 2004, pp. 72, 76, 77, 80, 81 y 174)

## 1.2 EMPLEO DE POLIOLES EN LA SÍNTESIS DE ELASTÓMEROS

Los elastómeros son polímeros que presentan una rápida y reversible deformación como respuesta a un esfuerzo mecánico. Esta característica se atribuye a que las largas cadenas de sus moléculas no se encuentran estiradas completamente. Una vez que se aplica un esfuerzo, éste obliga a las moléculas a ordenarse cuando se estiran. De igual manera, el grado de encadenamiento transversal de las moléculas

es una particularidad importante para diferenciar a los elastómeros de los materiales termoestables. Cuando el grado de encadenamiento en los elastómeros, dado en el proceso de curado es más alto que en un termoestable, el material sintetizado se vuelve más rígido (Groover, 1997, pp. 208 - 209).

La síntesis de elastómeros se puede llevar a cabo en un proceso de una o varias etapas. Un proceso de una sola etapa es más simple, económico y rápido; en éste se mezclan los componentes desde el principio. Sin embargo, para mantener el control sobre la reactividad, toxicidad, y propiedades del producto final, es conveniente trabajar en un proceso de 2 o 3 etapas. Específicamente, la síntesis de elastómeros de poliuretano requiere un proceso mínimo de 2 etapas. El detalle de las etapas mencionadas anteriormente se exhibe en la Figura 1.5.

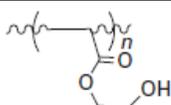


**Figura 1.5.** Reacción de polimerización de poliuretano en dos etapas (Szycher, 2013, pp. 51 - 52)

La primera fase pertenece a la formación de un prepolímero. Este producto intermedio se forma de la reacción entre un poliol o la mezcla de los mismos, y un poliisocianato en exceso. La reacción se lleva a cabo hasta que el contenido de isocianatos libres se encuentre entre el 1 – 15 % en peso. La etapa subsiguiente produce el alargamiento o extensión de la cadena del prepolímero mediante un catalizador, con el fin de producir un polímero de alto peso molecular (Szycher, 2013, p. 51 - 52).

La naturaleza de los tres componentes (poliol, extendedor de cadena y diisocianato) en la síntesis de elastómeros de poliuretano otorga las características finales del material. La Tabla 1.3 exhibe los diferentes tipos de poliol empleados en la síntesis de poliuretanos.

**Tabla 1.3.** Tipos de polioles usados en la síntesis de poliuretanos

Tipo de poliol	Estructura
Poliéster	$\text{HO}-\text{R}\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{R}\right]_n-\text{OH}$
Poliéter	$\text{HO}\left[\left(\text{CH}_2\right)_x-\overset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{O}\right]_n-\text{H}$
Policaprolactona	$\text{HO}\left[\left(\text{CH}_2\right)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}\right]_n-\text{H}$
Policarbonato	$\text{HO}-\left(\text{CH}_2\right)_6\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_6\right]_n-\text{OH}$
Polihidrocarbon	$\text{HO}\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\right]_n-\text{OH}$
Poliacrilato	
Polialquileno	$\left(\text{HO}-\text{C}\left(\text{R}'\right)_2-\text{CH}_2\right)_n-\text{OH}$

(Karak, 2012, p. 151)

En términos generales, los polioles industriales poseen una baja viscosidad y alto índice de hidroxilo. No obstante, polioles producidos a partir del tratamiento químico de aceites vegetales o polioles procedentes del reciclaje químico de espumas de poliuretano pueden ser una alternativa de sustitución de polioles que provienen de componentes petroquímicos (Gu, Konar, Sain, 2012, p. 2 104).

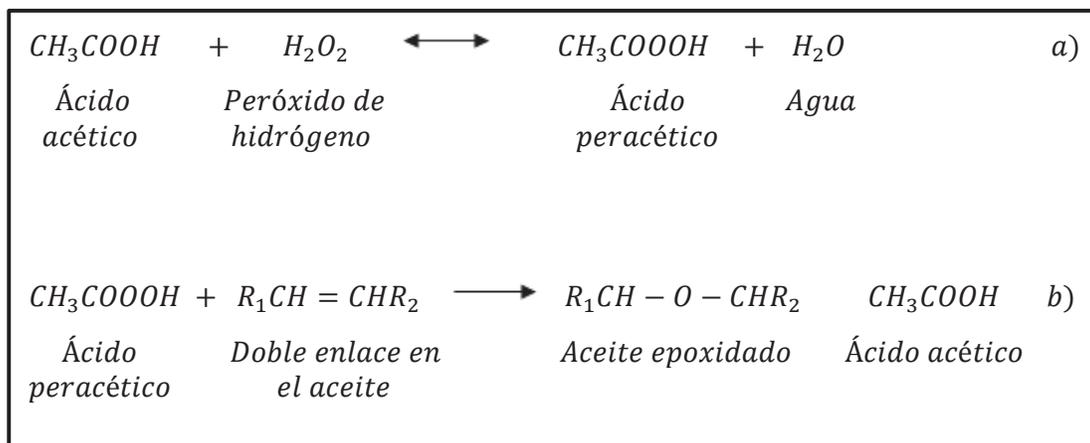
Por otra parte, los extendedores de cadena tienen la función de expandir la longitud de la cadena del segmento rígido (grupo uretano) y el peso molecular del poliuretano. Entre los extendedores de cadena empleados para la síntesis de elastómeros de poliuretanos se encuentran los dioles, diaminas y aminoalcoholes (Karak, 2012, p. 157).

### **1.2.1 PROCESOS PARA PRODUCIR POLIOLES OLEOQUÍMICOS**

Los polioles a base de aceites vegetales o más conocidos como polioles oleoquímicos se diferencian por su amplia distribución de peso molecular y considerable grado de ramificación. Estos polioles oleoquímicos pueden ser producto de reacciones como: epoxidación, hidroformilación, ozonólisis, etc.

#### **1.2.1.1 Epoxidación**

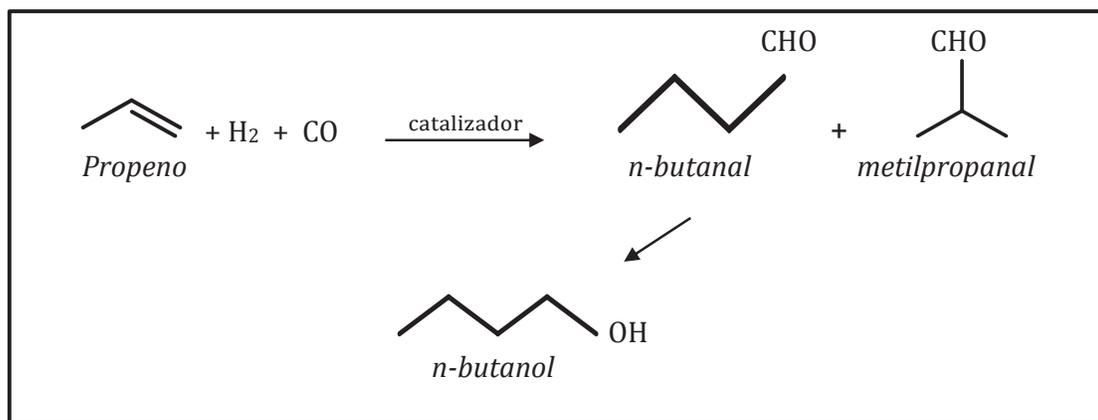
Esta reacción permite la formación de un aceite epoxidado (contiene anillos oxiranos) y se lleva a cabo en dos etapas. La primera consiste en la adición de un agente altamente oxidante (peróxido de hidrógeno) y un ácido carboxílico (ácido acético) para producir perácidos o peroxiácidos en fase acuosa; esta reacción es catalizada por un ácido fuerte como el ácido sulfúrico. En la segunda etapa, el perácido entra en contacto con los dobles enlaces del aceite hasta formar anillos oxiranos y permitir la liberación del ácido acético. La reacción de epoxidación es exotérmica y se cumple hasta formar el aceite epoxidado (Campanella y Baltanás, 2005, p. 210; Zuleta, Mantilla, Avendaño y Díaz, 2013, p. 237). En la Figura 1.6, se observa la reacción de epoxidación de un aceite.



**Figura 1.6.** Reacción de epoxidación de un aceite en dos etapas  
(Zuleta et al., 2013, p. 237)

### 1.2.1.2 Hidroformilación

Este método se basa en la reacción de triglicéridos con el monóxido de carbono e hidrógeno, seguido de la conversión de los grupos aldehídos a grupos hidroxilos primarios por hidrogenación en presencia de rodio o cobalto como catalizador. Los grupos hidroxilo se ubican sobre la estructura del triglicérido para formar un polihidroxlado. En la Figura 1.7 se muestra la hidroformilación de una olefina, con el fin de visualizar de manera general esta reacción con los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados (Paba y González, 2009, p. 6).



**Figura 1.7.** Reacción de hidroformilación de una olefina  
(Crespi, 2007, p. 4)

### 1.2.1.3 Ozonólisis

Este método involucra la ruptura del doble enlace C=C, presente en las cadenas de los ácidos grasos para producir ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos y alcoholes de cadena corta. La ozonólisis se puede llevar a cabo en dos pasos. En el primero, un ozonizado se forma a través del burbujeo de una solución de aceite vegetal con ozono. La solución de aceite vegetal se encuentra en contacto con alcoholes, lo que conlleva a la formación de hidroperóxidos. Posteriormente, el ozonizado se reduce con zinc para formar un aldehído y después se vuelve a reducir con níquel Raney a un alcohol primario. Este último producto permite la producción de poliuretanos, resinas termoestables a base de aceites vegetales insaturados (Madbouly, Zhang y Kessler, 2016, p. 23; Omonov, Kharraz y Curtis, 2011, p. 690).

## 1.2.2 PROPIEDADES DE ELASTÓMEROS A BASE DE POLIOLES OLEOQUÍMICOS

La síntesis de elastómeros de poliuretanos a partir de un poliol oleoquímico proporciona materiales cuyas propiedades provienen de ramificaciones no polares de ácidos grasos del aceite vegetal. Estas propiedades varían por la diversidad en el grado de insaturación de los ácidos grasos y la composición de los mismos en el aceite vegetal. Además, otros grupos funcionales pueden estar presentes en la síntesis de polímeros como es el caso de hidroxilos, epoxi, cetónicos, los cuales también influyen en las propiedades mecánicas, térmicas, químicas, entre otras.

### 1.2.2.1 Mecánicas

En la Tabla 1.4 se presenta un cuadro comparativo de la resistencia a la tensión y elongación a la rotura cuando el elastómero se sintetiza con diferentes tipos de poliol.

**Tabla 1.4.** Comparación de propiedades mecánicas de los elastómeros de poliuretano según el tipo de polioliol

<b>Tipo de Polioliol</b>	<b>Polioliol</b>	<b>Resistencia a la tensión (MPa)</b>	<b>Elongación a la rotura (%)</b>
Poliéster	Polietileno adipato (PEA)	33 - 45	450 - 750
Poliéter	Polioxilenglicol	25 - 40	500 - 600
Polioliol oleoquímico		8 - 10	180 - 200

(Hepburn, 1992, pp. 54 - 55; Prisacariu, 2011, p. 104; Páez, Granados y Valero, 2016, p. 8)

En lo referente al polioliol oleoquímico, los rangos de propiedades mecánicas del poliuretano no se consiguen generalizar debido a la influencia de la naturaleza del aceite vegetal del cual proviene, así como al método de obtención del polioliol (Páez et al., 2016, p. 8).

#### 1.2.2.2 Químicas

Los elastómeros de poliuretanos indudablemente poseen alta estabilidad a los hidrocarburos en comparación a los cauchos convencionales. Esta resistencia química permite que los elastómeros de poliuretano sean empleados en aplicaciones industriales, tales como en el campo minero, petrolero, entre otras (Satheesh, Manjula y Siddaramaiah, 2006, p. 3 154).

Los poliuretanos a base de aceite exhiben una resistencia química más baja en comparación a un poliuretano sintetizado por un polioliol petroquímico. Esto corrobora la susceptibilidad a la hidrólisis por la presencia de ésteres formados. Sin embargo, las cadenas de hidrocarburos y anillos aromáticos adyacentes al grupo éster pueden brindar protección contra el deterioro debido al carácter hidrófobo de las cadenas de los hidrocarburos, los mismos que impiden la difusión del agua a través de la red polimérica. Consecuentemente, los factores estéricos pueden contribuir a una mayor estabilidad hidrolítica (Ionescu, 2005, p. 276).



mientras que, para los segmentos rígidos (enlace uretano) es de 50 °C. A diferencia de los elastómeros de poliuretano comerciales, los poliuretanos a base de aceite de ricino presentan una primera Tg de los segmentos suaves a una temperatura de aproximadamente -2 °C. La segunda Tg que pertenece a los segmentos rígidos se encuentra alrededor de los 60 °C (Mothé y Araújo, 2000, pp. 323 - 324).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ESPUMA DE POLIURETANO PROVENIENTE DE RESIDUOS DE COLCHONES

Los residuos de espumas de poliuretano (REP) a partir de los cuales se realizó la depolimerización resultaron del proceso de corte de las espumas de poliuretano de los colchones del lote de mayor comercialización de la empresa Chaide & Chaide S.A. Los REP se presentaron en forma de tiras largas de color blanco de aproximadamente 1 cm de espesor. Dichos residuos fueron donados por la empresa mencionada y se muestran en la Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Residuos de espumas de poliuretano (REP)

La caracterización física de la materia prima se realizó en términos de grado de dureza a la compresión y densidad mediante la norma NTE INEN 2020 “Plásticos. Espumas flexibles de poliuretano. Métodos de ensayo” (INEN, 1995), la cual hace referencia a espumas de poliuretano flexibles tipo poliéter.

Adicionalmente, para la apropiada caracterización de los REP, se procedió a realizar un análisis térmico y estructural. El análisis térmico permitió determinar las condiciones de procesamiento en la reacción de depolimerización. Mientras que el

análisis estructural por espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) determinó los grupos funcionales presentes en los REP.

### 2.1.1 GRADO DE DUREZA A LA COMPRESIÓN

Para evaluar el grado de dureza a la compresión de los REP se empleó una máquina de ensayos, Lloyd, modelo 1000s. Este ensayo se ejecutó por triplicado y la información de sus resultados se procesó mediante el software Lloyd, versión 1.1.

Según las especificaciones de la norma NTE INEN 2020 (1995), la muestra de espumas de poliuretano debe cumplir las dimensiones de  $380 \times 380 \times 50$  cm (p. 4). Por ello, las tiras de espumas se apilaron sin ningún tipo de adhesivo, con el fin de eliminar la interferencia en el incremento del espesor de la muestra. En la Figura 2.2 se muestra una foto del ensayo de dureza a la compresión de la muestra de los REP, una vez apilados.



**Figura 2.2.** Ensayo de dureza a la compresión de la muestra compuesta por tiras de REP apiladas

### 2.1.2 DENSIDAD O CLASE

Con la finalidad de determinar la densidad de la muestra se consideraron las especificaciones estipuladas en la norma NTE INEN 2 020. Para tal efecto, la norma establece que la muestra de ensayo debe garantizar una forma regular y un volumen mínimo de 500 cm<sup>3</sup> (INEN, 1995, p. 2). El ensayo se realizó por triplicado y las muestras tuvieron dimensiones de: 50 cm × 10 cm × 1 cm, aproximadamente. La densidad (g/cm<sup>3</sup>) de la muestra se calculó sobre la base de los datos de masa (g) y volumen (cm<sup>3</sup>). Para registrar los datos de masa, se empleó una balanza marca Metter Toledo, modelo PG5002-S, capacidad 5 100 g, apreciación 0,01 g.

### 2.1.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico de los REP se realizó según normativa ASTM E1131 “*Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*” para materiales termoestables (ASTM, 2014, p. 1). Específicamente, las condiciones de trabajo de este ensayo fueron: rango de temperatura de 20 °C a 600 °C, velocidad de calentamiento de 10 °C/min, atmósfera de nitrógeno con flujo volumétrico de 50 mL/min. La información obtenida se procesó mediante el software TA50-WSI Program, versión 1.10.

### 2.1.4 ANÁLISIS QUÍMICO - ESTRUCTURAL

El análisis estructural de los REP se realizó por medio de espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), bajo normativa ASTM E1252 “*Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*” (ASTM, 2013, p. 1). Los espectros se obtuvieron mediante el uso de un espectrómetro, Perkin Elmer, modelo Spectrum One y un accesorio de reflectancia total atenuada horizontal (HATR) con un elemento de reflexión interna de seleniuro de zinc y un ángulo de 45°. El intervalo estudiado fue de 4 000 cm<sup>-1</sup> a 650 cm<sup>-1</sup> y

con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de absorción de los espectros se analizaron por medio del software Spectrum, versión 3.02.01.

## **2.2 DEPOLIMERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE ESPUMAS DE POLIURETANO**

### **2.2.1 ACONDICIONAMIENTO DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO**

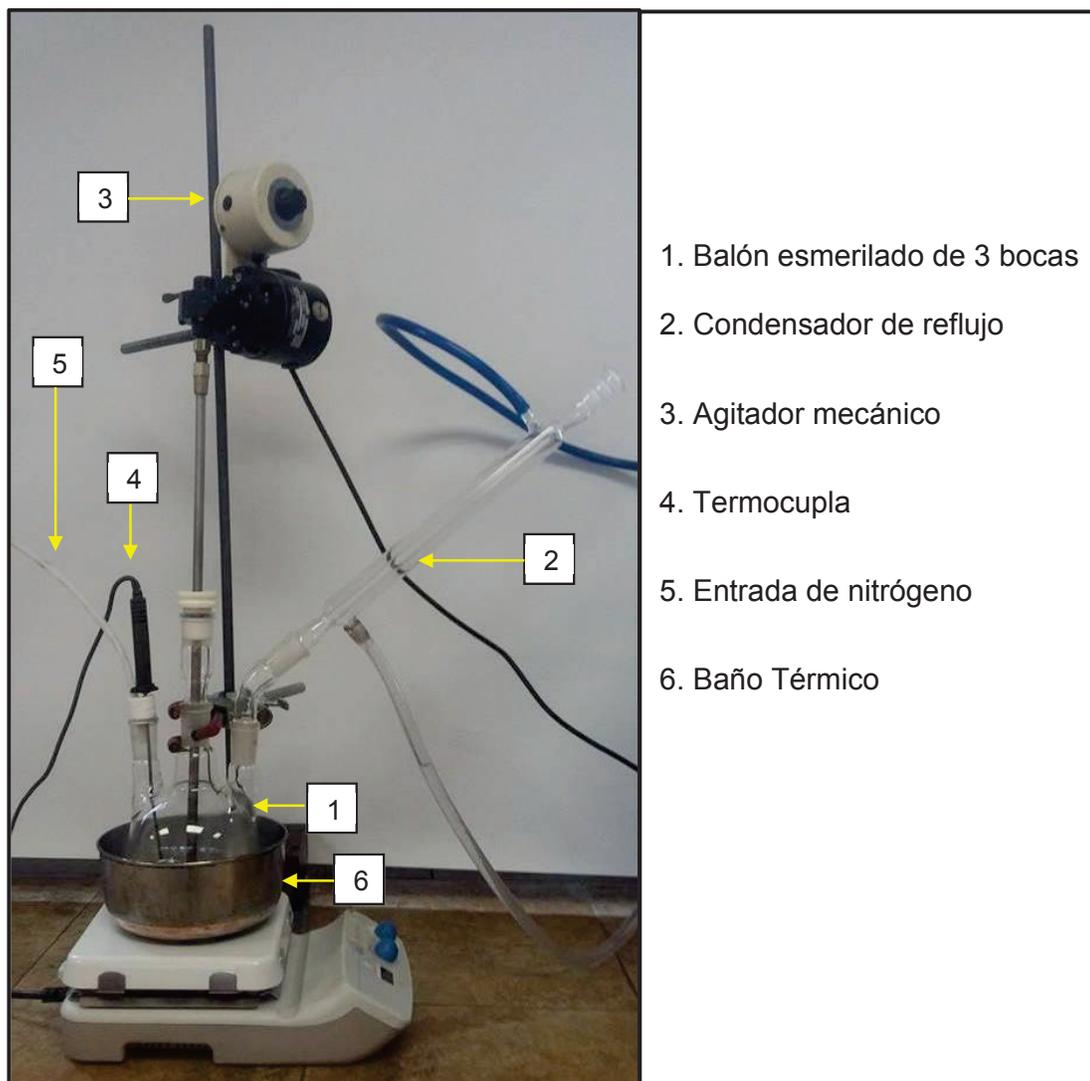
Con base en pruebas preliminares, el acondicionamiento de los residuos de espumas de poliuretano (REP), en términos de disminución de tamaño, garantizó la introducción de éstos al reactor. En este contexto, se optó por reducir el tamaño de partícula de los REP a través de un molino de cuchillas, Shini, modelo SG-2348E, 150 – 180 Kg/h. Este tratamiento facilitó el procesamiento de los REP en la reacción de depolimerización.

Los REP se procesaron en cargas de 200 g durante 2 min; posteriormente, se procedió con la separación de los REP por su tamaño mediante una malla de 1 pulgada. Este proceso permitió dividir a los REP molidos en dos porciones y después, determinar la influencia del tamaño de partícula de las espumas de poliuretano en la reacción de depolimerización. Subsiguientemente, se usaron REP de 5 cm debido a su facilidad de manipulación.

### **2.2.2 DEPOLIMERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE ESPUMAS DE POLIURETANO (REP)**

El proceso de depolimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio equipado con atmósfera de nitrógeno, sensor de temperatura (termocupla tipo k con un microprocesador, Control Company, modelo 502002), agitación mecánica y sistema de condensación por reflujo. Los dos primeros ítems compartieron una entrada al reactor.

Para el proceso de reacción, se utilizó un balón de vidrio de tres bocas de 1000 mL de capacidad, como reactor. El balón se sumergió en un baño térmico de aceite calentado por medio de una plancha calefactora, Cimarec, modelo SP131327, 540 °C, 5 °C. El sistema descrito anteriormente se presenta en la Figura 2.3.



**Figura 2.3.** Sistema de reacción para la depolimerización de los REP

Una vez armado el sistema de reacción, se introdujo el agente de descomposición, aceite de ricino (AR), al reactor en calentamiento. Durante el proceso, el nitrógeno gaseoso, 99,9 %, The Linde Group, desplazó al oxígeno presente en la atmósfera del reactor. Para el experimento, se dispuso de un aceite de ricino, grado USP, Oleaginosas del Puerto.

Consecutivamente, se añadió hidróxido de sodio, 99 %, Mallinckrodt Baker S.A., como catalizador en un 1 % (w cat /w REP). Mientras tanto, la agitación de la mezcla se mantuvo a velocidad constante de 220 rpm por medio de un agitador mecánico, Talboys Engineering Corp., modelo TR-102, 750 rpm, 50 de rpm. Finalmente, los REP se introdujeron al reactor por el refrigerante debido a su flexibilidad y se dio inicio al proceso de descomposición de los mismos. Las condiciones de reacción de la depolimerización se encuentran detalladas en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Condiciones de la reacción de depolimerización

Parámetro	Valor	Unidades
REP:AR	1:3	(w/w)
Temperatura	220	°C
Tiempo	20	min
Agitación	220	rpm

(Aguado, Martínez, Moral, Feroso, & Irusta, 2011, p. 2; y pruebas preliminares)

### 2.2.3 ANÁLISIS QUÍMICO-ESTRUCTURAL DEL PRODUCTO DE DEPOLIMERIZACIÓN

La caracterización del producto de la depolimerización (PD) se ejecutó mediante el análisis funcional de los grupos asociados al grupo uretano. Complementariamente, este análisis se basó en el estudio del grupo hidroxilo en su estructura, por medio de FTIR-HATR, bajo normativa ASTM E168 “*Standard Practices for General Techniques of Infrared Quantitative Analysis*” (ASTM, 2004, p. 1). Los espectros se analizaron en concordancia con los parámetros establecidos en la sección 2.1.4.

### 2.2.4 DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD DEL PRODUCTO DE DEPOLIMERIZACIÓN

El ensayo de la viscosidad del producto obtenido se llevó a cabo según la norma ASTM D2196 “*Standard Test Methods for Rheological Properties of Non Newtonian*

*Materials by Rotational Viscometer*” (ASTM, 2015, p. 1), mediante el uso de un viscosímetro, BROOKFIELD, modelo RVTDV-II y aguja número 7.

Con la finalidad de determinar el comportamiento del PD, se realizó un análisis reológico mediante el uso de un reómetro, TA INSTRUMENT, modelo AR2000 y accesorio cono – plato de 40 mm y 2°. Los datos se procesaron mediante el software Advantage.

### 2.3 SÍNTESIS DE UN MATERIAL ELASTOMÉRICO A PARTIR DEL PRODUCTO OBTENIDO EN LA DEPOLIMERIZACIÓN

La síntesis del material de poliuretano se efectuó a partir del PD. Además, la muestra se sometió a reacción de polimerización con difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) y posterior proceso de curado. Con el fin de evaluar la influencia de los parámetros de reacción y del curado, sobre las propiedades mecánicas y térmicas del material final, se realizó un diseño experimental 3 x 2 con tres repeticiones, el mismo que se evaluó mediante el programa Statgraphics Centurion XVI y versión 16.1.03. Los niveles de las variables del diseño experimental se presentan en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Niveles de las variables del diseño experimental en la síntesis del poliuretano

Muestra	Variables	Niveles
Material polimérico	Relación MDI:PD (w/w)	1:2,2
		1:2,7
		1:3,2
	Tiempo de curado (min)	15
		50

Se pesó la cantidad de PD con relación con el MDI, descrita en la Tabla 2.2 y se vertió el PD en el contenedor que se muestra en la Figura 2.4. Adicionalmente, se utilizó un agente desmoldante (ácido esteárico, grado reactivo, Merck) en la mezcla a reaccionar, en una proporción de 1,5 % (w desmoldante/ w mezcla). El ácido

esteárico y el PD (mezcla) se sometieron a 70 °C, en la plancha calefactora, con la finalidad de fundirlo en el PD.

Una vez que se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente, se agitó a 250 rpm mientras se permitió el ingreso de nitrógeno gaseoso durante 10 min antes del proceso de mezclado con MDI. Esta etapa permitió eliminar la humedad del aire.



**Figura 2.4.** Sistema de reacción para el proceso de polimerización del material de poliuretano

El segundo componente para la polimerización del poliuretano (MDI, 30 %, Huntsman) se añadió en la proporción descrita en la Tabla 2.2, y se aumentó la velocidad de agitación para toda la mezcla. Una mayor agitación permitió la mayor incorporación entre los reactantes. Las condiciones de procesamiento de la reacción de polimerización se encuentran en la Tabla 2.3.

La mezcla homogénea se vació entre placas rectangulares de 150 x 150 x 2 mm para su posterior curado a 90 °C en una prensa calefactada, Carver, modelo 2 112 - 2, 7 000 psi, 500 psi. La compresión del material se realizó a 2 500 psi.

**Tabla 2.3.** Condiciones de procesamiento en la síntesis del poliuretano

Parámetro	Valor	Unidades
Temperatura	25	°C
Tiempo	45	s
Agitación	750	rpm

(Duarte y Valdivieso, 2004, p. 32 y 33 y pruebas preliminares)

## 2.4 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ELASTOMÉRICO OBTENIDO

El material polimérico obtenido se caracterizó en términos químico-estructurales, mecánicos, y térmicos con el fin de realizar un análisis en conjunto de las propiedades mencionadas.

### 2.4.1 ANÁLISIS QUÍMICO - ESTRUCTURAL

El material polimérico obtenido se analizó mediante la norma ASTM E1252 “*Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*” (ASTM, 2015, p. 1), en el espectrómetro de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR-HATR). Los espectros se analizaron en concordancia con los parámetros establecidos en la sección 2.1.4.

### 2.4.2 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

El comportamiento mecánico de los poliuretanos sintetizados se evaluó de acuerdo con la norma ASTM D412-15a “*Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and*

*Thermoplastic Elastomers— Tension*” (ASTM, 2015, p. 1) en una máquina universal de ensayos, Instron, modelo 1 011.

Las muestras del material polimérico sintetizado se troquelaron de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D412-15a. Las probetas normalizadas fueron de tipo C con dimensiones: largo de 115 mm, ancho de 25 mm y espesor de 6 mm. El proceso de troquelado se llevó a cabo en una máquina troqueladora, Instron, modelo 6054.000.

Las probetas estandarizadas fueron sometidas a ensayos de tracción–deformación y se procesó la información del comportamiento mecánico mediante el Software Instron Bluehill LE3, versión 3.62.

### **2.4.3 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS**

La estabilidad térmica del material polimérico se analizó a través del estudio termogravimétrico (TGA) según normativa ASTM E1131-08 “*Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*” (ASTM, 2014). Las condiciones de trabajo de este ensayo se estudiaron en conformidad con los parámetros establecidos en la sección 2.1.3. Este análisis se llevó a cabo con el fin de encontrar la temperatura de degradación del elastómero obtenido.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA ESPUMA DE POLIURETANO PROVENIENTE DE RESIDUOS DE COLCHONES

La descomposición química de espumas de poliuretano permite reutilizar residuos generados por la industria de fabricación de colchones. Esta práctica constituye una alternativa ecológica de reciclaje y brinda como resultado la obtención de polioles, útiles en la síntesis de elastómeros. Para proceder a la caracterización de los residuos de espumas de poliuretano (REP) se consideraron las propiedades de grado de dureza a la compresión y densidad. Además, se realizaron los análisis termogravimétrico y químico–estructural de la muestra de REP. Primordialmente, los ensayos de grado de dureza a la compresión y densidad permitieron clasificar a los REP conforme a las especificaciones de la norma INEN 2 021 “Plásticos. Espumas flexibles de poliuretano para usos generales. Requisitos”.

##### 3.1.1 GRADO DE DUREZA A LA COMPRESIÓN

Para la caracterización de la dureza a la compresión de los REP se realizó el proceso mediante tres ensayos. Como resultado, se obtuvo que el grado de dureza a la compresión promedio fue de 9,01. Sobre la base de las especificaciones de la norma INEN 2 021 (INEN, 1995, p. 4), se concluyó que los REP presentaron un grado de dureza de 9 (rango 7,2 – 10,8). Los resultados se detallan en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Grado de dureza a la compresión de los residuos de espumas de poliuretano

Nº ensayo	Grado de dureza	Grado de dureza
1	9,08	9,01 ± 0,72
2	8,26	
3	9,69	

$\bar{x} \pm \sigma (n = 3)$

### 3.1.2 DENSIDAD O NÚMERO DE CLASE

De manera análoga al ensayo de dureza a la compresión, la determinación de la densidad de los REP se realizó mediante un ensayo por triplicado. Consecuentemente, se obtuvo que la densidad promedio del ensayo triplicado fue de 19,14 kg/m<sup>3</sup>. Con base en la norma INEN 2021 (1995), para la categorización de las espumas de poliuretano, esta densidad promedio se sitúa en el rango de 18,6 – 21 kg/m<sup>3</sup>. Por lo tanto, se concluye que la densidad de los REP pertenece a la clase 20 (p. 2). Los resultados se muestran en la Tabla 3.2.

De igual manera, la norma INEN 2 021 clasifica a las espumas de poliuretano de acuerdo con el color de su número de clase o densidad. Particularmente, el color amarillo corresponde a la clase 20. Sin embargo, la empresa que donó los REP no se rige por esta norma y los REP presentaron un color blanco.

**Tabla 3.2.** Densidad de los residuos de espumas de poliuretano

Nº ensayo	Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )	Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )
1	19,05	19,14 ± 0,09
2	19,23	
3	19,14	

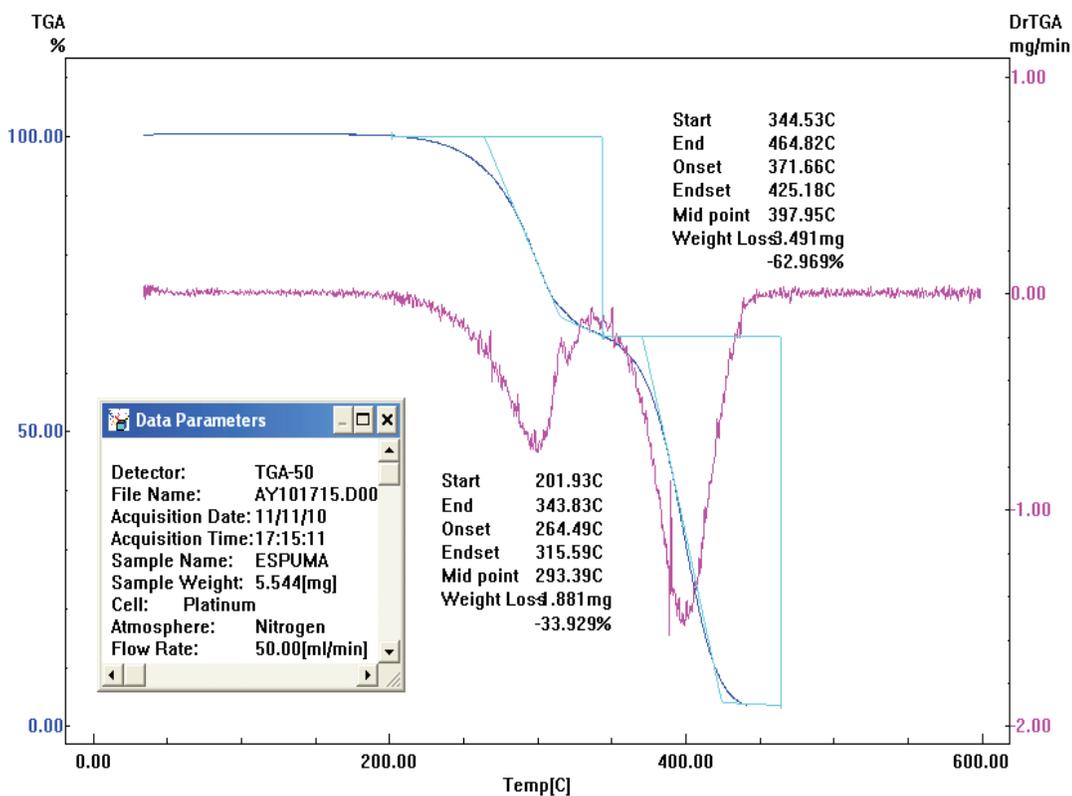
$$\bar{x} \pm \sigma (n = 3)$$

### 3.1.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico de los REP permitió determinar los pasos de descomposición térmica y la influencia de la temperatura de inicio (*onset*) de degradación en la descomposición química de los REP. En la Figura 3.1 se observa el termograma de los REP, y su primera derivada.

La descomposición por efecto de la temperatura de los REP inicia a los 265 °C. Por debajo de los 200 °C, no existe pérdida de peso o es insignificante. Este último rango equivale a la degradación de los componentes altamente volátiles o del agua.

Por lo tanto, la espuma de poliuretano no absorbe humedad ambiental notablemente.



**Figura 3.1.** Termograma de termogravimetría (TGA) de los residuos de espumas de poliuretano (REP) y su primera derivada

Sá e Sant'Anna, Arlindo de Souza, Marques de Araujo, de Freitas y Yoshida (2008) aseveran que una típica descomposición térmica de espumas de poliuretano presenta dos pasos de descomposición (p. 435). Particularmente, el cambio de peso en función del tiempo (mg/min), es decir la primera derivada permitió diferenciar los dos pasos de descomposición en el termograma de los REP.

El primer paso de descomposición inicia a los 265 °C y termina a los 316 °C, permitiendo el 34 % de pérdida de material. Este rango se puede asociar a la descomposición térmica de los segmentos rígidos (grupos uretano). La estructura del grupo uretano se divide para generar sus respectivos precursores (diisocianato y polioli); así como, aminas y dióxido de carbono (Zou, Chen, Liang y Zou, 2015, p. 7 – 8). La segunda sección representa una pérdida de peso de la muestra, mayor

que la primera. Para este paso de descomposición, se establece un rango de temperatura entre 372 °C y 425 °C. En esta zona se pueden degradar los segmentos blandos (cadenas del polioli) del poliuretano y las poliureas (Zou, et al., 2015, p. 7 – 8; Gu et al., 2012, p. 2 109). Las poliureas se producen en las espumas debido a la adición de agua como agente de expansión. Por lo tanto, el peso de los REP está compuesto, en mayor proporción, por segmentos blandos que rígidos.

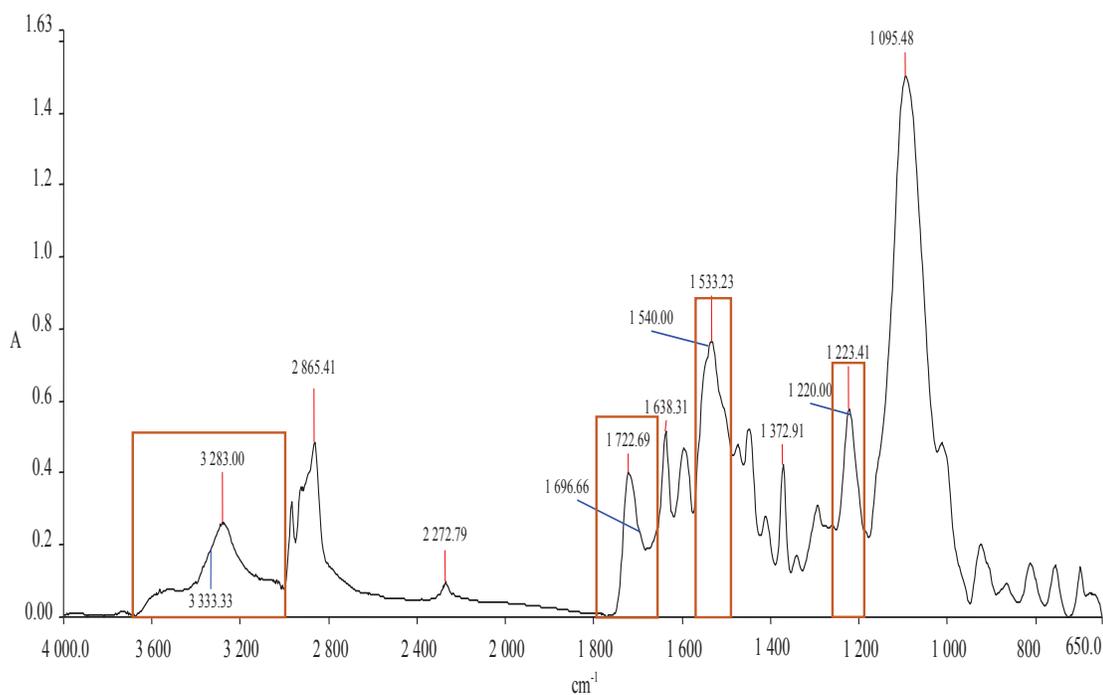
Por otra parte, la temperatura *onset* (265 °C) del análisis termogravimétrico de los REP indica que la descomposición química, llevada a cabo a 220 °C, no es parte de una degradación térmica.

### 3.1.4 ANÁLISIS QUÍMICO - ESTRUCTURAL

El análisis químico – estructural de los REP permitió confirmar la presencia de un material poliuretano e identificar el tipo de polioli comercial utilizado como materia prima en la producción de los REP. Este análisis cualitativo se basó en la comparación teórica de las bandas características de los grupos funcionales en una región de longitud de onda específica e intensidad particular.

La identificación de las bandas características de los REP se efectuó de acuerdo a las principales regiones de vibración de los poliuretanos (3 330; 1 695; 1 540; 1 220  $\text{cm}^{-1}$ ) (Scheirs, 2000, p. 152). En la Figura 3.2 se presenta al espectro infrarrojo correspondiente a los REP con las bandas de poliuretano mencionadas.

La primera banda en estudio (3 333  $\text{cm}^{-1}$ ) se puede observar en el espectro de los REP. Sin embargo, esta banda se encuentra desplazada a los 3 283  $\text{cm}^{-1}$ . Oprea (2010) menciona que entre el intervalo de 3 200 – 3 500  $\text{cm}^{-1}$ , una banda aguda es característica de la vibración por estiramiento del grupo N–H (p. 2 253). Por lo tanto, la primera banda se puede asociar a la presencia del grupo N–H. La relación de este grupo con la estructura del poliuretano es que el grupo N–H constituye parte del grupo uretano, como se muestra en la Figura 1.4.



**Figura 3.2.** Espectro infrarrojo de los REP

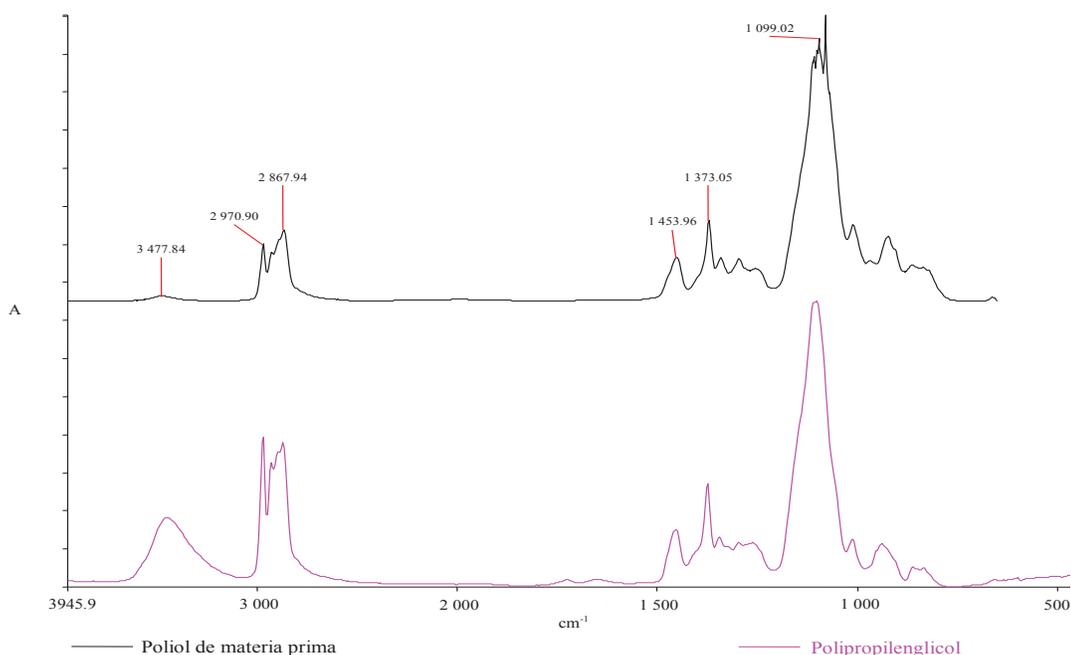
La segunda banda distintiva del poliuretano se encuentra a los  $1\,722\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda corresponde a la vibración por estiramiento del grupo carbonilo (C=O) en una amida I, debido a su región de absorción en el infrarrojo ( $1\,630 - 1\,750\text{ cm}^{-1}$ ) (Oprea, 2010, p. 2 253). La pertinencia de una amida I en el poliuretano se debe a su presencia en la estructura del uretano. Por otra parte, Stuart (2004) señala que una banda entre los  $1\,705 - 1\,730\text{ cm}^{-1}$  es característica del estiramiento del grupo carbonilo aromático (p. 77). Es notable esta última afirmación debido a que el poliuretano contiene grupos aromáticos en su estructura provenientes de una de sus materias primas (MDI). Después del análisis realizado, se concluyó que la segunda banda pertenece al carbonilo de una amida en el grupo uretano.

Adicionalmente, la tercera banda ( $1\,533\text{ cm}^{-1}$ ) que se observa en el espectro infrarrojo de los REP pertenece a la deformación del grupo N-H de una amida II. Este grupo presenta una banda característica en la región del infrarrojo entre los  $1\,560 - 1\,530\text{ cm}^{-1}$  (Stuart, 2004, p. 81). Finalmente, la banda aguda a los  $1\,223\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir al estiramiento del grupo C-N que concierne a aminas alifáticas en el grupo uretano. La absorción de esta banda es reportada por Stuart (2004)

entre los  $1\ 220 - 1\ 020\ \text{cm}^{-1}$  (p. 80). El resultado de la presencia de las cuatro bandas mencionadas, características del poliuretano, permite afirmar que los REP corresponden a un material tipo poliuretano.

En conjunto con las bandas analizadas anteriormente, el espectro de los REP presenta otras bandas adicionales. La primera, es la banda a los  $2\ 272\ \text{cm}^{-1}$ . Esta banda corresponde al grupo isocianato libre, es decir sin reaccionar (Hummel, 2002, p. 33). Consecuentemente, se confirma que la reacción de polimerización para producir los REP no se ha completado. Asimismo, se exhibe otra banda a los  $1\ 095\ \text{cm}^{-1}$ . Esta banda se puede asignar al grupo éter (C–O–C), pues su absorción en el infrarrojo se espera a  $\sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  (Stuart, 2004, p. 76). La alta intensidad de esta banda demuestra que los REP pertenecen a una espuma de poliuretano tipo éter, es decir el polioliol del cual provienen es un poli (éter).

En la Figura 3.3, se visualizan los espectros del polioliol empleado como materia prima para la producción de los REP (donado por Chaide & Chaide S.A.), y del polipropilenglicol (base de datos del software Spectrum). Con base en estos espectros se permitió la comparación de las bandas características y su intensidad.



**Figura 3.3.** Espectro infrarrojo del polioliol comercial de los REP y el propilenglicol

El resultado de esta comparación indicó que el poliol de materia prima se asemeja en estructura a un polipropilenglicol, debido a la similitud de las bandas absorbidas por el infrarrojo. A pesar de ello, la diferencia en la intensidad de las bandas no permite aseverar que los dos espectros pertenecen al mismo compuesto. Claramente, se puede observar que la intensidad de la banda a los  $3\,477\text{ cm}^{-1}$  es diferente. Esta banda se puede atribuir a la vibración del enlace O–H de moléculas de alcohol asociadas en estado líquido ( $3\,500 - 2\,500\text{ cm}^{-1}$ ), rango distinto al usual ( $3\,700 - 3\,600$ ) (Stuart, 2004, p. 50). Esto indica una mayor concentración de los grupos hidroxilo en el espectro del polipropilenglicol respecto al poliol empleado como materia prima.

## 3.2 DEPOLIMERIZACIÓN DE LOS REP

### 3.2.1 ACONDICIONAMIENTO DE LOS REP

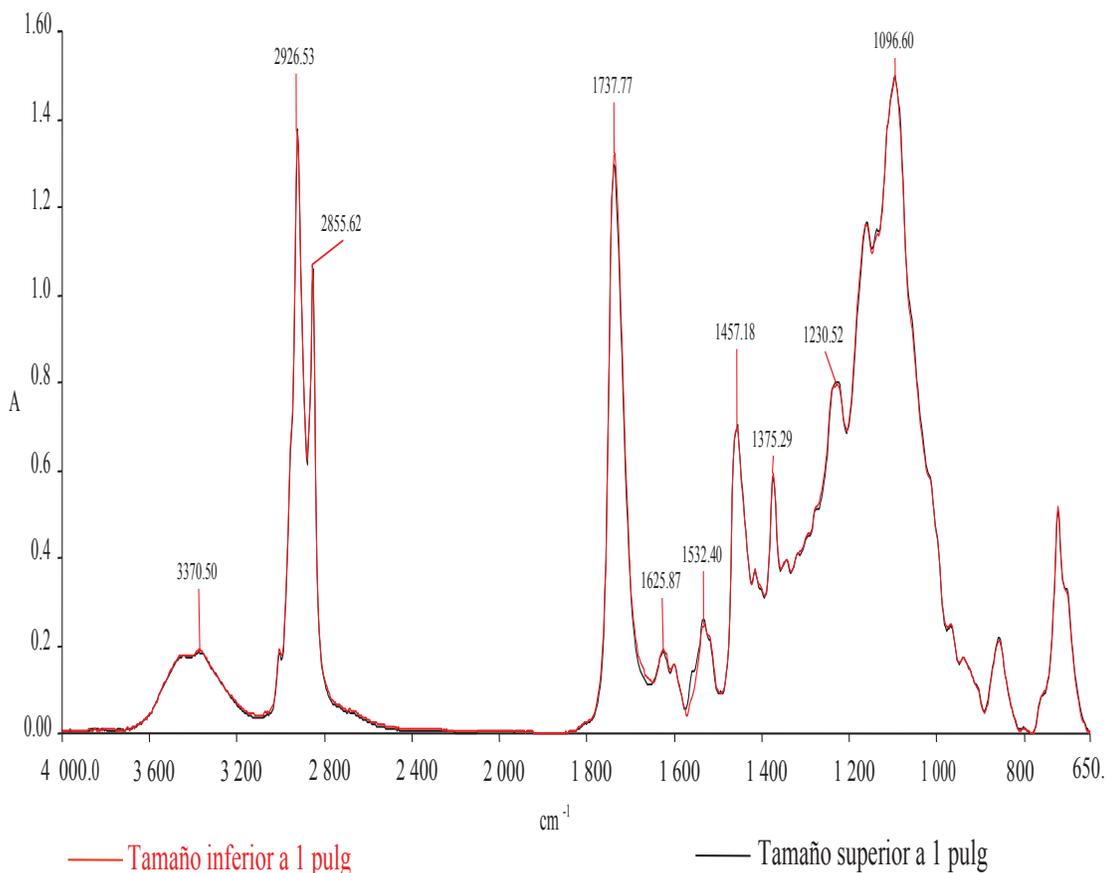
Los REP exhibieron una alta carga estática en el proceso de disminución de tamaño de partícula en el molino de cuchillas, por lo que fue difícil su separación por medio de un tamiz para su posterior clasificación a un determinado tamaño de partícula. Por lo tanto, se estableció la influencia del tamaño de partícula de los REP en la reacción de depolimerización para comprobar la necesidad de disminuir su tamaño. Las condiciones de trabajo para la reacción de depolimerización que Beneš, et al. (2012) sugieren en su investigación se encuentran detalladas en la Tabla 3.3 y éstas fueron empleadas para este análisis (p. 181).

**Tabla 3.3.** Condiciones de la reacción de depolimerización para determinar la influencia del tamaño de partícula de los REP

Parámetro	Valor	Unidades
REP:AR	1:2,1	(w/w)
Temperatura	230	°C
Tiempo	10	min
Agitación	220	rpm
Catalizador (NaOH)	1	% ( $\frac{W_{NaOH}}{W_{REP}}$ )

(Beneš et al., 2012, p. 181)

En la Figura 3.4, se presentan los espectros por FTIR-HATR de los productos de depolimerización de los REP a diferentes tamaños de partícula. Los dos espectros exhiben la misma estructura química y similar intensidad en las bandas características de los productos de descomposición.



**Figura 3.4.** Espectro infrarrojo de la depolimerización de REP a dos tamaños de partícula

Debido a la similitud de sus bandas en el infrarrojo, fue necesario considerar un análisis semicuantitativo para diferenciarlos entre sí. El análisis de la influencia del tamaño de partícula en la depolimerización de REP se fundamentó en la diferencia de la banda que pertenece al grupo ( $-NH$ ) en términos de área, calculado por FTIR – HATR. Este grupo es significativo en las amidas y aminas presentes en el grupo uretano. La disminución de esta banda indica una menor proporción del grupo uretano o a su vez que la reacción de depolimerización se está llevando a cabo. Adicionalmente, es importante considerar que la banda aguda de los grupos  $N-H$  ( $3\ 500 - 3\ 200\ cm^{-1}$ ) puede solaparse con la banda ancha del grupo  $-OH$  ( $3\ 670 -$

3 580  $\text{cm}^{-1}$ ), grupo funcional que reacciona para formar el grupo uretano (Oprea, 2010, p. 2 253; Hummel, 2002, p. 21). Por lo tanto, la observación del área de la banda que representa a los grupos  $-\text{NH}$  y  $-\text{OH}$  libre se llevó a cabo mediante los espectros normalizados de la Figura 3.4.

La normalización de los espectros permitió llevar las bandas a un tamaño estándar y compararlos en la región de 3 634,74 – 3 115,55  $\text{cm}^{-1}$ . En la Tabla 3.4, se muestran los resultados de esta comparación.

**Tabla 3.4.** Área de la banda (3 634,74 - 3 115,55  $\text{cm}^{-1}$ ) de los grupos  $-\text{NH}$  y  $-\text{OH}$  fenólico libre del producto de depolimerización de los REP a diferentes tamaño de partícula

Producto de descomposición	Tamaño de partícula	Área de la banda ( $\text{A cm}^{-1}$ )	Variación (%)
1	Superior a 1 pulg	41,9897	1,2952
2	Inferior a 1 pulg	42,5407	

La variación del área de la banda de los grupos  $-\text{NH}$  y  $-\text{OH}$  en el producto de depolimerización cuando se trabaja con los dos tamaños de partícula de los REP es menor al 2 %. Consecuentemente, se pueden emplear todos los tamaños de partícula que produjo el molino de cuchillas. No obstante, a nivel operativo en el laboratorio, la depolimerización permitió una mayor eficacia al manipular tamaños de aproximadamente 5 cm, es decir superiores a 1 pulg. Esto se debe a la facilidad con la cual caen los REP sobre la mezcla reaccionante mientras se encuentra en agitación; así como, en la introducción de los REP al reactor.

Conforme se analiza en la sección 3.2.2, el tiempo de depolimerización fue relativamente corto, aproximadamente de 10 – 30 min. Mientras más rápido fue el contacto de los REP con el aceite de ricino (AR) y el catalizador, la descomposición de los REP fue más eficaz.

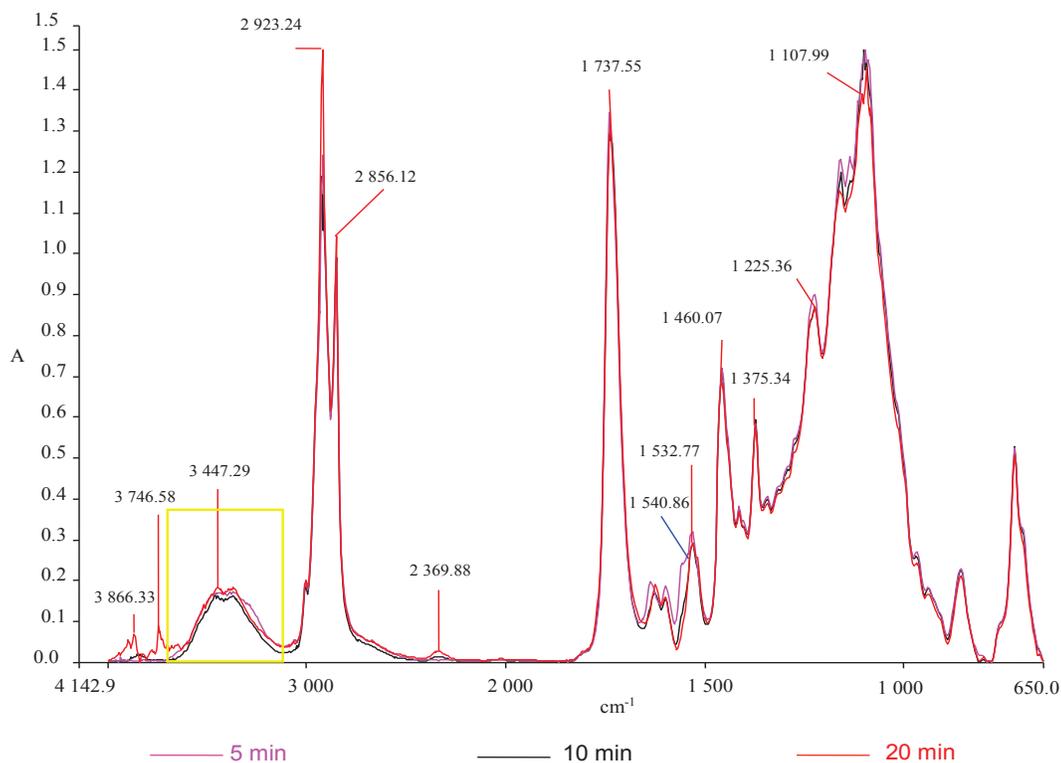
### 3.2.2 RESULTADOS DE LAS CONDICIONES DE LA DEPOLIMERIZACIÓN DE LOS REP

Los parámetros significativos a partir de los cuales se llevó a cabo la depolimerización de los REP fueron: la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y la relación en peso de AR: REP. A partir de las condiciones de estos parámetros, la depolimerización se evidenció cuando los REP se disolvieron en la mezcla reaccionante.

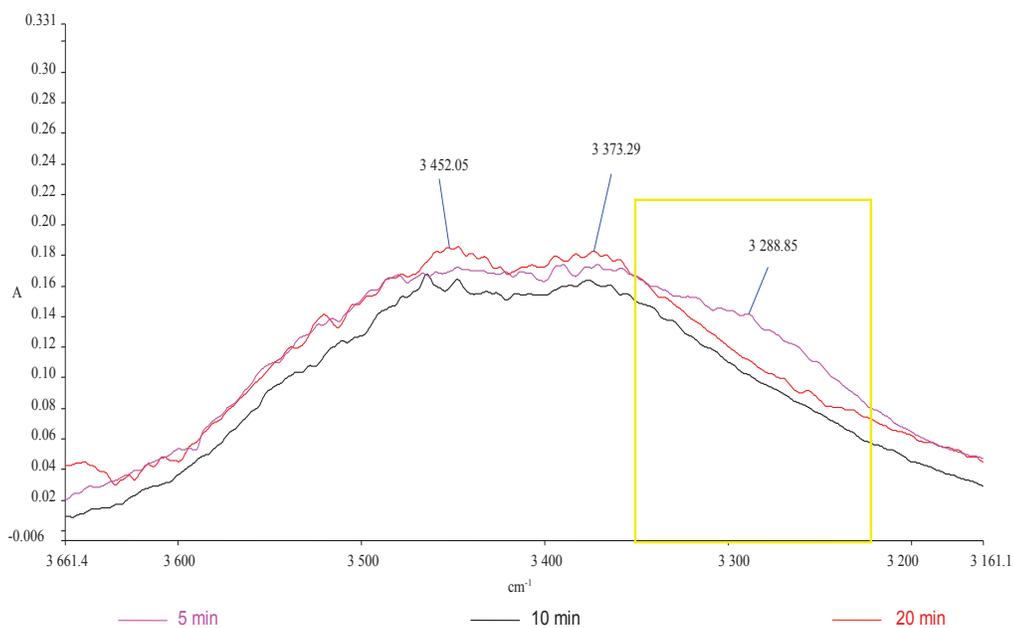
La temperatura de descomposición de los REP en presencia de aceite de ricino e hidróxido de sodio como catalizador según Beneš et al. (2012) es de 230 °C (p. 181). Sin embargo, Molero et al. (2006) afirman que la temperatura para descomponer la espuma de poliuretano debe estar entre 180 – 220 °C (p. 724). Por lo tanto, la temperatura seleccionada para esta investigación fue el límite superior (220 °C), con el objetivo de que no se formen subproductos durante el proceso de reacción, y se acelere la reacción.

Dado el empleo del equipo que consta en la Figura 2.3, al realizar la carga en el reactor de los REP se encontró que la adición de los REP no se pudo completar de inmediato, realizándose en un tiempo promedio de 10 minutos. Por lo mencionado anteriormente, fue necesario realizar un estudio del tiempo de reacción una vez añadidos todos los REP (5, 10, 20 min), considerando constante al tiempo de carga (10 min).

Los espectros de los tres productos de depolimerización a distintos tiempos de reacción una vez añadidos todos los REP se presentan en la Figura 3.5. Estos espectros exhiben una estructura química absorbida por el infrarrojo similar. Sin embargo, a pesar de esta clara similitud, se pueden distinguir dos diferencias. La primera, es una banda significativa en los polioles por la absorción de los grupos O–H ( $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ ) (Stuart, 2004, p. 76). No obstante, esta banda ancha puede estar solapada por la absorción de los grupos N–H ( $3\ 500 - 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ ) (Oprea, 2010, p. 2 253). Con el fin de visualizar la primera sección diferente ( $3\ 300 - 3\ 250\ \text{cm}^{-1}$ ), se realizó la ampliación de los espectros de los tres productos de depolimerización en el intervalo de  $3\ 661 - 3\ 161\ \text{cm}^{-1}$ , que se muestra en la Figura 3.6.



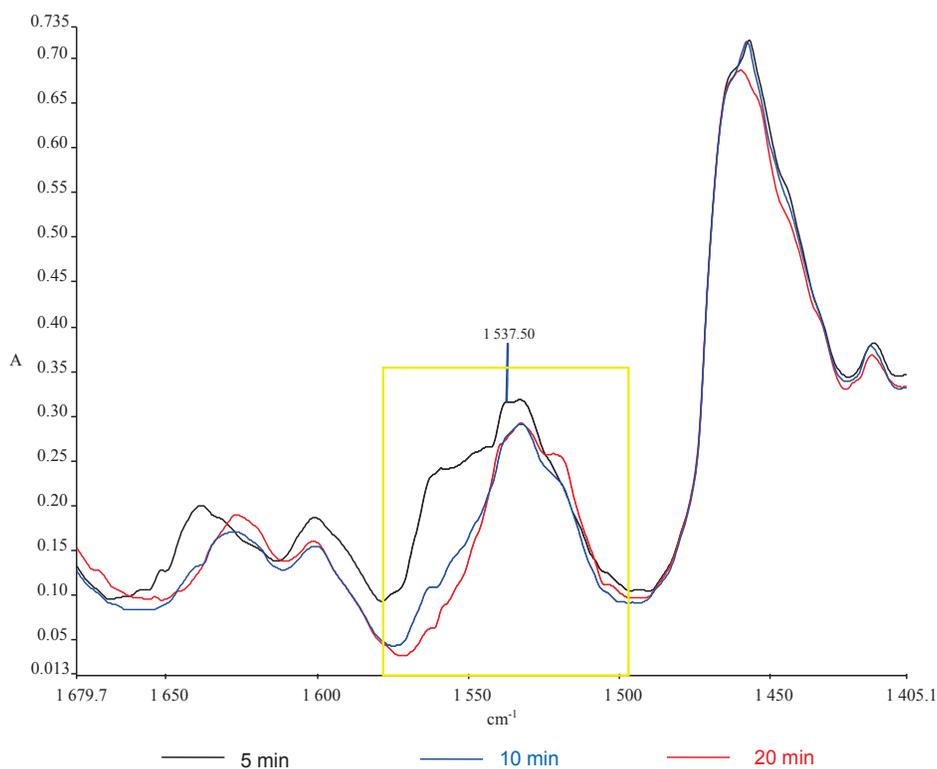
**Figura 3.5.** Espectro infrarrojo del producto de descomposición a diferentes tiempos de reacción, una vez añadidos todos los REP



**Figura 3.6.** Ampliación del espectro del producto de descomposición a diferentes tiempos de reacción una vez añadidos todos los REP en el intervalo de 3 661 – 3 161  $\text{cm}^{-1}$

La región señalada en la Figura 3.6 representa el estiramiento del N–H de las aminas y amidas. Específicamente en la depolimerización, la reducción de la banda señalada puede ser un indicativo de la ruptura de los grupos uretano. Sin embargo, este análisis se realizará en la sección 3.2.3.

La segunda región ( $1\ 560 - 1\ 530\ \text{cm}^{-1}$ ) que se diferencia en los espectros de los tres productos de depolimerización, se muestra en la Figura 3.7. Esta región pertenece al acoplamiento de la flexión del grupo N–H y el estiramiento del grupo C–N de una amida II para una amida secundaria (Stuart, 2004, p. 81). Particularmente, la reducción de esta región en el infrarrojo también puede indicar la ruptura de los grupos uretano; por ende, la depolimerización de los REP. En la Figura 1.4 se presentó la estructura química del grupo uretano, en la cual se puede visualizar la estructura de una amida asociada al uretano.



**Figura 3.7.** Ampliación del espectro del producto de depolimerización a diferentes tiempos de reacción una vez añadidos todos los REP, en el intervalo de  $1\ 679 - 1\ 405\ \text{cm}^{-1}$

Además de las dos diferencias citadas, existen bandas que sólo están presentes en el espectro del producto de depolimerización a 20 min de agitación. La primera, es una banda a los  $2\,369\text{ cm}^{-1}$  que se debe a la descompensación atmosférica (cambios en la concentración de dióxido de carbono y vapor de agua en la atmósfera). Por otro lado, otras bandas a los  $3\,893$  y  $3\,740\text{ cm}^{-1}$  pueden corresponder a movimientos rotacionales de humedad en el ambiente.

Con el fin de escoger el tiempo de agitación adecuado en esta investigación, se ejecutó una comparación de la altura relativa del pico ubicado a los  $1\,537,50\text{ cm}^{-1}$ , que concierne a la deformación del grupo N-H de las amidas II de los poliuretanos (Stuart, 2004, p. 81). Así, la menor altura podría mostrar que existe una mayor ruptura de los enlaces uretano.

Esta comparación considera una línea base entre la región de absorción en el infrarrojo de  $1\,578,78 - 1\,490,18\text{ cm}^{-1}$ . La altura relativa fue calculada con respecto a la altura de la banda de los  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  entre los  $1\,490,40$  y  $1\,425,23\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla 3.5.** Altura relativa del pico centrado en  $1537,49\text{ cm}^{-1}$  del producto de depolimerización a diferentes tiempos de reacción una vez añadidos los REP

Tiempo de reacción (min)	Altura del pico (A)		Altura relativa (A)
	Amidas	$\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3$	
5	0,2137	0,4833	0,4422
10	0,2055	0,4780	0,4299
20	0,2035	0,4226	0,4226

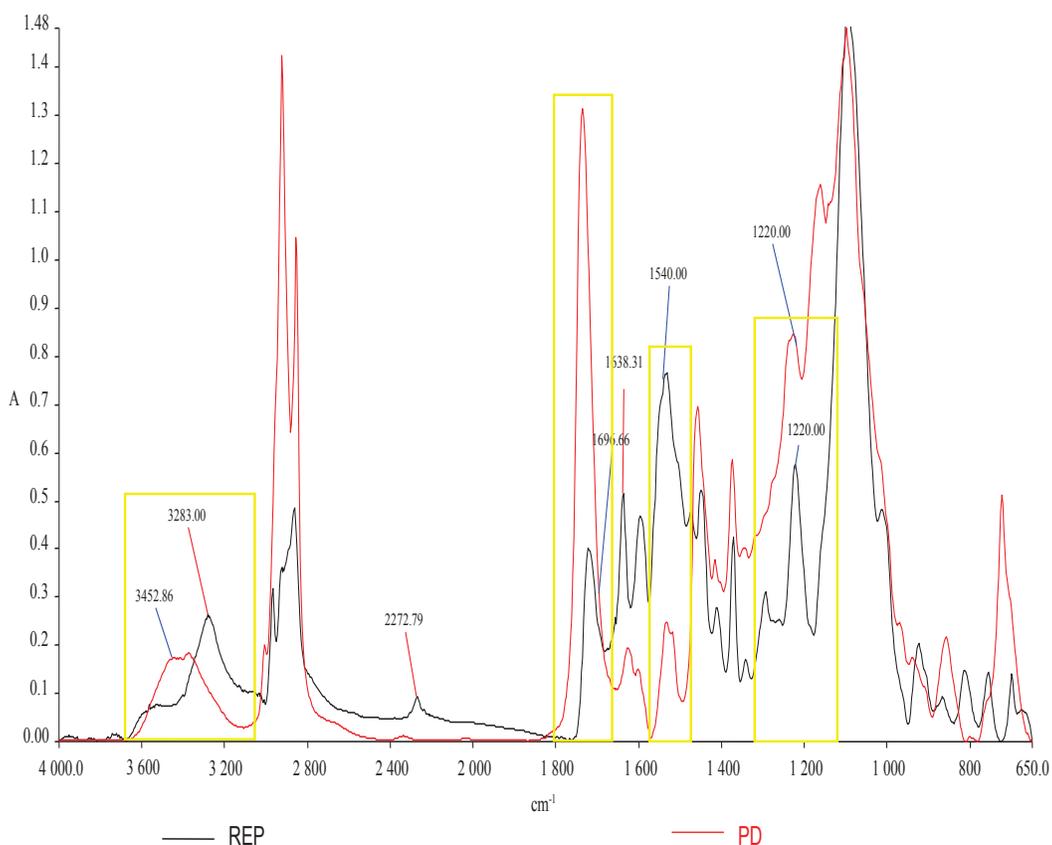
El tiempo de reacción una vez añadidos los REP que permitió la mayor descomposición de los REP fue de 20 min, ya que la altura relativa del pico que representa a las amidas II fue menor. A pesar de esta conclusión, la diferencia en porcentaje de las alturas relativas de los tiempos: 10 y 20 min es de 1,70 %. Sin embargo, no se pueden asociar las alturas relativas obtenidas a valores de concentración de los grupos amida II, sin antes comparar con estándares de concentración conocida; esto con el fin de realizar una curva de calibración. Por otra parte, emplear un tiempo de reacción una vez añadidos los REP de 20 min en lugar de uno de 10 min representa mayores costos de producción a escala

industrial. Por lo tanto, se escogió un tiempo de reacción para la depolimerización de los REP de 10 min, en el cual se disolvieron los REP, en conjunto con un tiempo de carga al reactor de los REP de 10 min.

### **3.2.3 EVALUACIÓN DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DEL PRODUCTO DE DEPOLIMERIZACIÓN**

En esta sección se realizará la evaluación química-estructural del producto de depolimerización (PD) obtenido a partir de la reacción de depolimerización de los REP a 220 °C, 10 min de carga al reactor y 10 min de reacción una vez añadidos todos los REP. Las características estructurales del PD se evaluaron mediante la presencia o ausencia de bandas absorbidas por FTIR – HATR y/o sus cambios en términos de intensidad. Adicionalmente, se evaluó en conjunto el proceso de descomposición química de los REP.

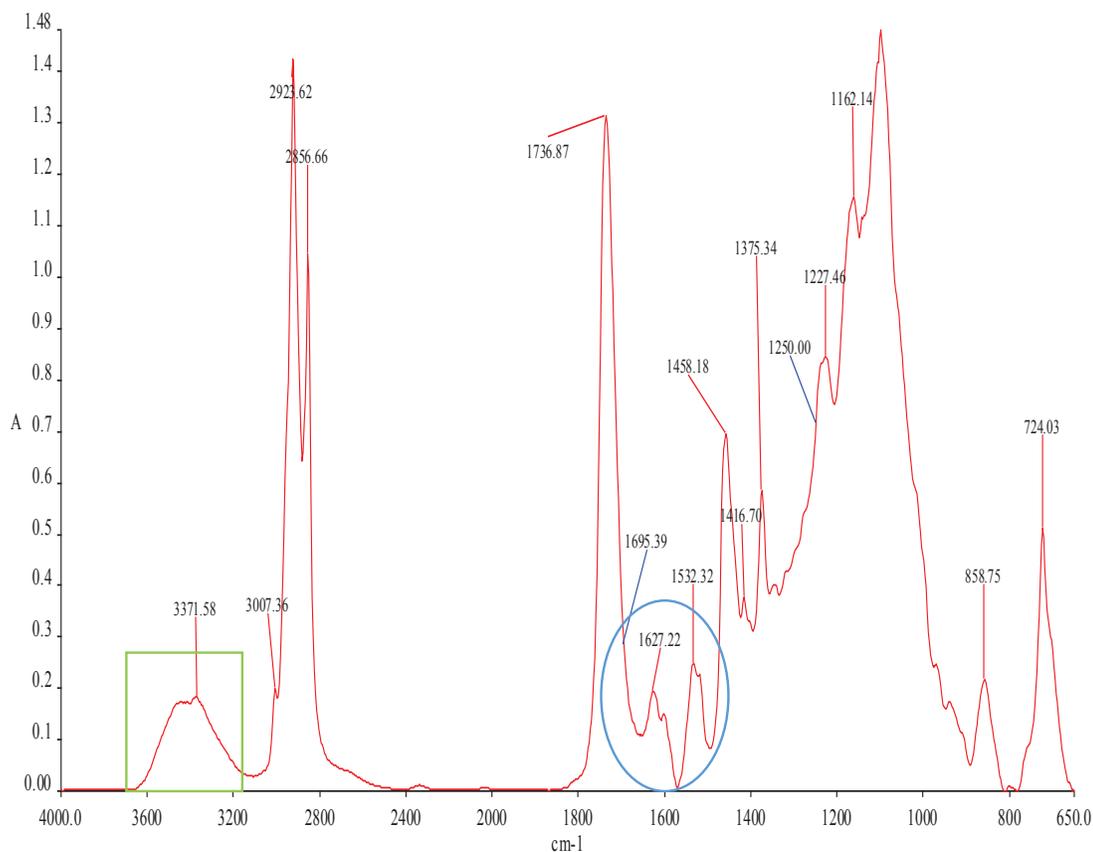
La intensidad de las bandas de absorción en el infrarrojo del poliuretano mencionadas por Scheirs (2000) (3 330; 1 695; 1 540; 1 220  $\text{cm}^{-1}$ ) disminuyó en el espectro del PD con respecto a las mismas bandas en el espectro de los REP (p. 152). Sin embargo, la banda a los 1 695  $\text{cm}^{-1}$  fue la excepción. Esta banda pertenece al grupo carbonilo (análisis realizado en la sección 3.1.4.) y su intensidad pudo aumentar debido a que el PD contiene aceite de ricino en exceso. Por eso, el aumento de esta banda no se va considerar en la depolimerización de los REP. Por todo lo argumentado, se puede considerar que la depolimerización de los REP tuvo lugar. No obstante, la eficacia de este proceso no se valoró en esta investigación ni la cinética de reacción de depolimerización. Los espectros por FTIR – HATR del PD y los REP se localizan sobrepuestos en la Figura 3.8.



**Figura 3.8.** Diferencias más relevantes en el espectro infrarrojo del PD y los REP sobrepuestos

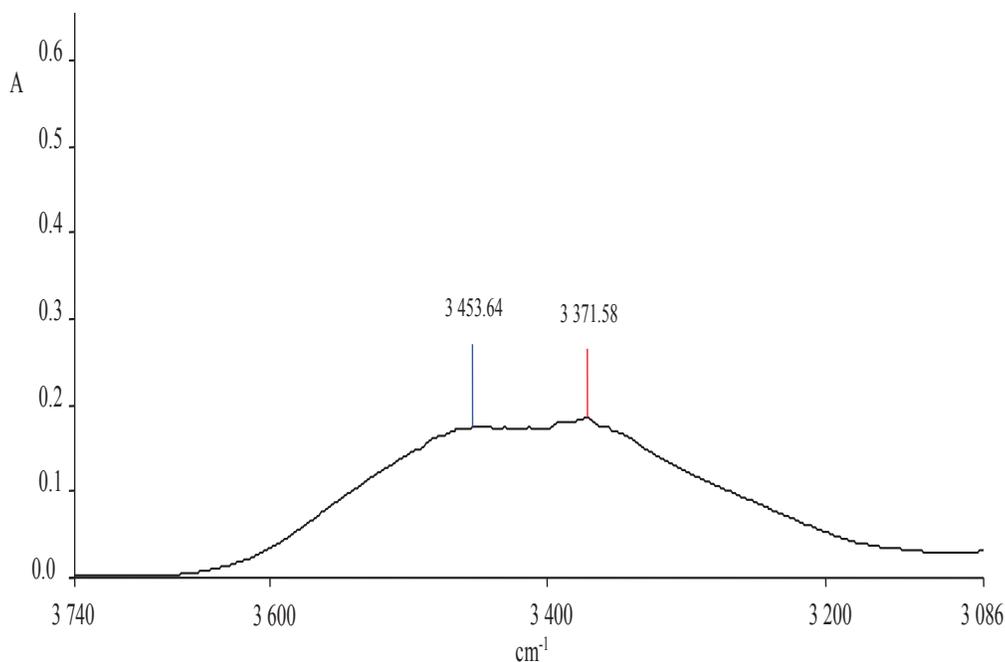
Adicionalmente, la banda en  $2\ 272\ \text{cm}^{-1}$  que pertenece al grupo isocianato libre ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) redujo su intensidad en el PD en comparación con los REP (Hummel, 2002, p. 33). La disminución de esta banda pudo darse por la disolución del PD con aceite de ricino en exceso. Así como, por la formación de dímeros (reacción entre dos isocianatos), isocianuratos (trimerización de los grupos isocianato), alofanatos (reacción entre el uretano e isocianato) o biuret (reacción entre urea e isocianato) (Szycher, 2013, p. 3).

Según Beneš et al. (2012) la descomposición química de las espumas de poliuretano proporciona un polioliol, materia prima del poliuretano, y subproductos como aminas y carbamatos (p. 181). Sobre la base de esta investigación, se estudiaron las bandas de los compuestos mencionados con anterioridad en el PD. En la Figura 3.9 se presenta el espectro infrarrojo del PD.



**Figura 3.9.** Espectro infrarrojo del PD

Stuart (2004) asegura que un alcohol produce dos bandas características debido al estiramiento del O–H ( $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ ) y al estiramiento del C–O ( $1\ 300 - 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ) (p. 76). La primera banda se amplió en el intervalo de  $3\ 740 - 3\ 086\ \text{cm}^{-1}$  y se encuentra en la Figura 3.10. Esta banda entre los  $3\ 200 - 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$  presenta dos picos ya que podría estar solapada por otros grupos funcionales como: aminas primarias o secundarias por el estiramiento del N–H ( $3\ 335\ \text{cm}^{-1}$ ) o amidas primarias por el estiramiento antisimétrico del  $\text{NH}_2$  ( $3\ 360 - 3\ 340\ \text{cm}^{-1}$ ) (Stuart, 2004, p. 80). Adicionalmente, la base de datos del software Spectrum del espectrómetro indica que una banda entre los  $3\ 450 - 3\ 225\ \text{cm}^{-1}$  corresponde a un alcohol alifático de cadena larga.



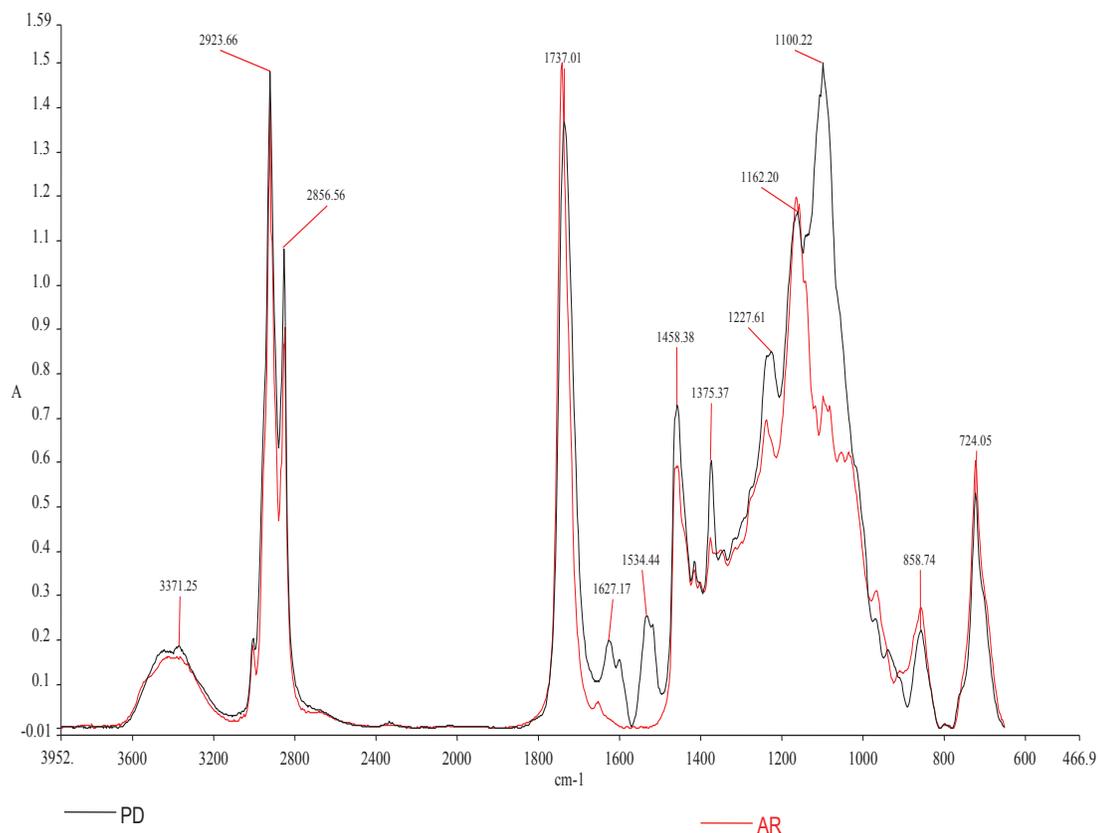
**Figura 3.10.** Ampliación del espectro del PD en el intervalo de 3 740 – 3 086  $\text{cm}^{-1}$

La segunda banda característica de un alcohol se encuentra en el rango de 1 300 – 1 000  $\text{cm}^{-1}$  (Stuart, 2004, p. 76). Esta banda se puede visualizar claramente en la Figura 3.9 por su gran intensidad. Consecuentemente, el PD se puede constituir de un poliol (alcohol con varios grupos hidroxilo de cadena larga).

Beneš et al. (2012) afirman que el PD contiene subproductos del proceso de depolimerización (p. 180). Entre los cuales se encuentran las aminas aromáticas (1 360 – 1 250  $\text{cm}^{-1}$ ) (Stuart, 2004, p. 80). En la Figura 3.9 no se evidenció la presencia de la banda mencionada. Posiblemente, debido al solapamiento de las bandas de las aminas aromáticas con las bandas correspondientes al AR que se encuentran en exceso. Además, la región de esta banda se encuentra en la zona de la huella digital (1 500 – 600  $\text{cm}^{-1}$ ) (Stuart, 2004, p. 46) y no se puede asociar a un específico grupo funcional. Por otra parte, se puede confirmar la presencia de un poliol carbamato en el PD, ya que se observa una banda entre los 1 695 y 1 540  $\text{cm}^{-1}$  del grupo carbamato (círculo azul) (Bower y Maddams, 1989, p. 214).

La depolimerización de los REP se efectuó con un exceso de aceite de ricino (AR). Por lo tanto, la comparación en términos de estructura química del PD con el AR es

necesaria para la caracterización del PD. En la Figura 3.11, se observan los espectros del PD y del AR superpuestos.



**Figura 3.11.** Espectro infrarrojo del PD y del AR

Los dos espectros superpuestos presentan similitud en sus bandas características. A pesar de esto, la diferencia se localiza en los siguientes picos:  $1\ 627\ \text{cm}^{-1}$ ;  $1\ 534\ \text{cm}^{-1}$ ;  $1\ 458\ \text{cm}^{-1}$ ;  $1\ 375\ \text{cm}^{-1}$  y  $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ . El pico a los  $1\ 627\ \text{cm}^{-1}$  presenta intensidades diferentes en los dos espectros. Este pico pertenece a la vibración por deformación del grupo  $-\text{NH}_2$  ( $1\ 620 - 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ ), correspondiente a una amida primaria (Stuart, 2004, p. 81). La presencia de una amida puede corresponder a que la descomposición química de los REP no se completó y los grupos amida del uretano aún fueron detectados por el FTIR. La segunda banda a los  $1\ 534\ \text{cm}^{-1}$  del espectro del PD concierne a la deformación del grupo  $-\text{NH}$  de la amida secundaria ( $1\ 560 - 1\ 530\ \text{cm}^{-1}$ ) de los poliuretanos (Stuart, 2004, p. 81). Es así que esta banda apareció sólo en el espectro del PD debido a la descomposición de los REP, y no en el AR.

Por otra parte, los picos en  $1\,458\text{ cm}^{-1}$  y  $1\,375\text{ cm}^{-1}$ , representan la deformación antisimétrica y simétrica de los grupos  $\text{CH}_3$ , respectivamente (Hummel, 2002, p. 27; Stuart, 2004, p. 139). En los picos mencionados, la intensidad fue mayor en el PD con respecto al AR debido a la posible recuperación del polioliol de materia prima en el PD. La cadena de este polioliol probablemente presenta un incremento de grupos  $\text{CH}_3$  terminales en el PD. Finalmente, el pico en los  $1\,100\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del PD representa al grupo éter ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) (Stuart, 2004, p. 76). Este pico se incrementó, ya que el PD se compone de un polioliol tipo éter, materia prima en la producción comercial de los REP. Por esta razón, la altura relativa del pico del grupo éter fue analizado mediante FTIR – HATR y se presenta en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6.** Altura del pico ( $1\,100\text{ cm}^{-1}$ ) del grupo éter en los fluidos mediante el análisis por FTIR

Fluido	Altura (A)
Producto Depolimerización (PD)	1,4999
Aceite de Ricino (AR)	0,7467

La altura del pico del grupo éter se refiere a la altura absoluta y no la relativa. Se considera la altura absoluta debido a la similitud en altura de las demás especies químicas en el PD y AR. Como se observa en la Tabla 3.6, la altura del grupo éter del producto de depolimerización es casi el doble de la del AR. Es así que el incremento de los grupos éter en el PD se debe a la presencia de un polioliol tipo éter de la materia prima de la cual provienen los REP.

### 3.2.4 VISCOSIDAD DEL PRODUCTO DE DEPOLIMERIZACIÓN (PD)

El estudio de la viscosidad del PD se procedió con el fin de determinar la influencia de esta propiedad física en el proceso de síntesis del material de poliuretano posterior. Como resultado de este proceso, se encontró que el PD adquirió una viscosidad aparente de  $26\,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Esta viscosidad es alta cuando se compara con polioles de tipo éter y éster, lo cual es un indicativo de su alto peso molecular.

En la Tabla 3.7, se encuentra la viscosidad de los diferentes tipos de polioliol mencionados.

**Tabla 3.7.** Viscosidad aparente de los tipos de polioliol

Tipo de polioliol	Polioliol	Temperatura	Viscosidad (mPa.s)
Éter	Propilenglicol	25	11 000 – 15 000
Éster	Dietilenglicol con trimetilolpropano	75	925 – 1 075
-	Producto de descomposición	25	26 000

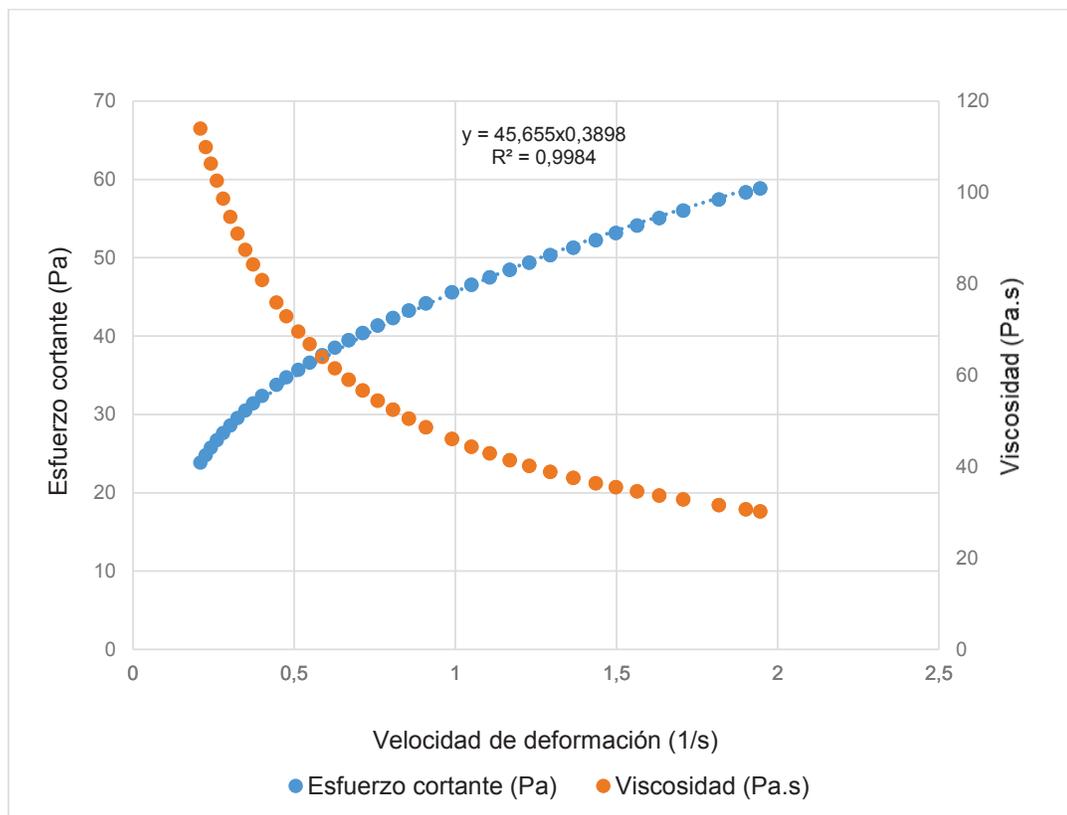
(Oertel, 1994, pp. 64 y 70)

Ionescu (2005) afirma que una alta viscosidad limita el proceso de síntesis de un poliuretano (p. 47). Por lo tanto, la disminución de la viscosidad del PD mediante el aumento de la temperatura permitiría mejorar su procesabilidad con el MDI (diisocianato) en el posterior proceso de síntesis del material de poliuretano. Sin embargo, la reacción de polimerización de los poliuretanos es rápida y exotérmica, es decir libera energía. Este aumento de temperatura no favorece al moldeo de los poliuretanos. Como consecuencia de este análisis, la temperatura del PD en la mezcla fue la ambiental (~25 °C).

Adicionalmente, el análisis reológico del PD permitió revelar la naturaleza del fluido. En la Figura 3.12 se muestra la curva de deformación del PD. Conjuntamente, la ecuación de la curva entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación para el PD se muestra en la Ecuación 3.2, que sigue la ley de potencia para fluidos no newtonianos.

$$y = 45,655 \times 0,3898 \quad [3.2.]$$

Como el valor del índice de comportamiento (n) es inferior a 1, se confirma que el fluido exhibe una naturaleza pseudoplástica.

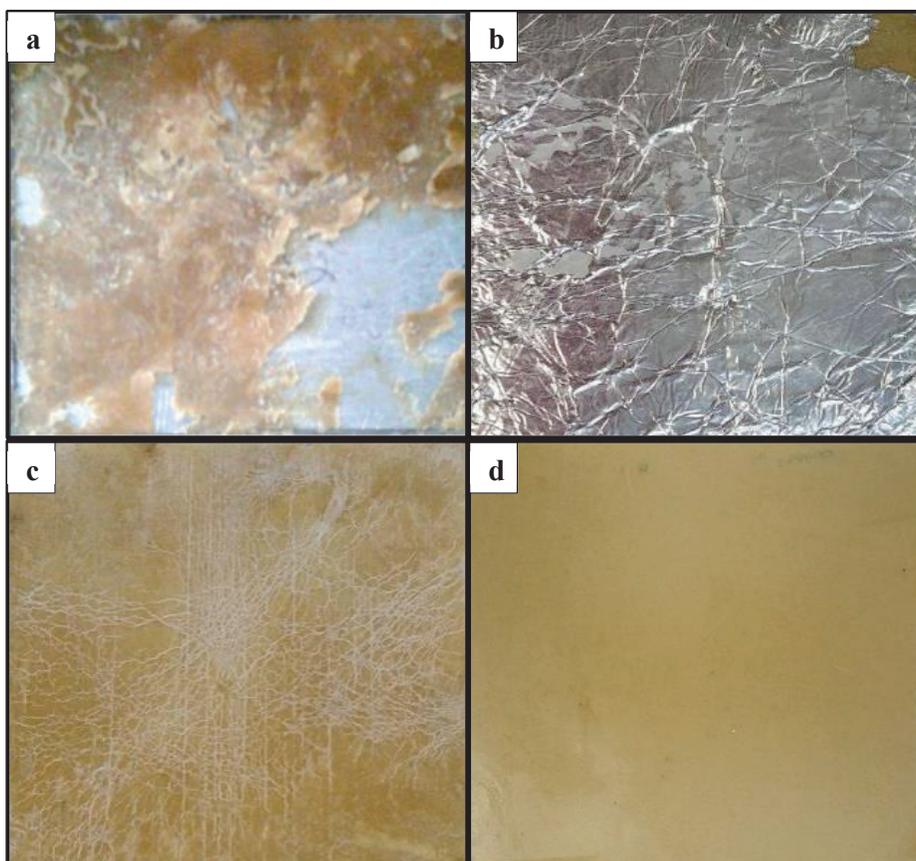


**Figura 3.12.** Curvas de deformación del producto de depolimerización

### 3.3 RESULTADOS DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS DEL MATERIAL ELASTOMÉRICO A PARTIR DEL PRODUCTO OBTENIDO EN LA DEPOLIMERIZACIÓN

La síntesis del elastómero de poliuretano se realizó a partir del PD, el mismo que se sometió a reacción de polimerización con difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) y posterior proceso de curado térmico. Las condiciones del proceso de síntesis del material de poliuretano que fueron estudiadas son: la relación MDI:PD (w/w) y el tiempo de curado. Sin embargo, la temperatura de curado fue un factor importante a tomar en cuenta en este proceso. Con el fin de disminuir los parámetros del diseño experimental, se fijó la temperatura de curado en 90 °C mediante la evaluación previa de las propiedades mecánicas del material de poliuretano que se presentan en el Anexo II.

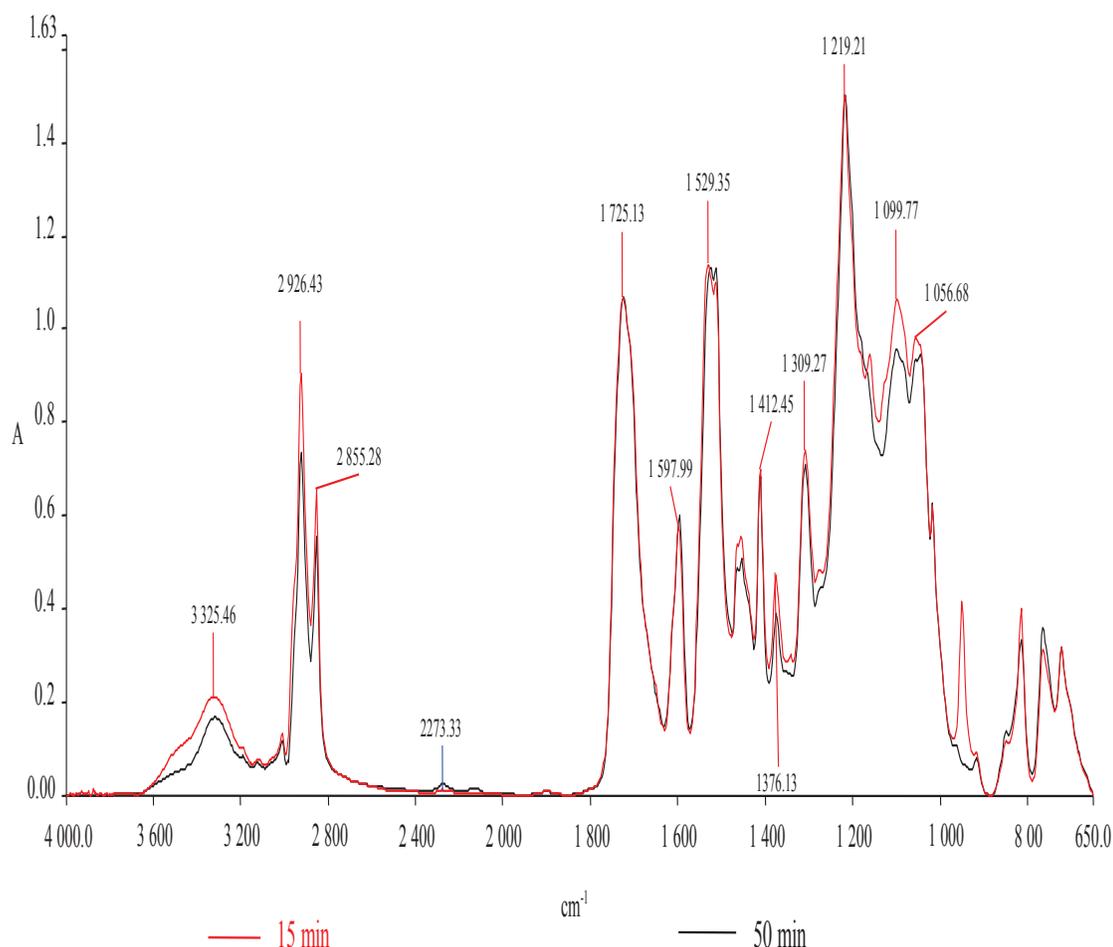
Previo al análisis de cada una de las variables experimentales, es necesario indicar la dificultad de obtener láminas del producto final, debido a su alto poder adhesivo. Por ello, se requirió de un agente desmoldante. Se ensayó con ácido esteárico, papel aluminio y papel cera como desmoldantes sobre las láminas de acero. No se encontró un resultado exitoso debido a inconvenientes al despegar la lámina del molde. Por lo tanto, la opción más idónea fue añadir ácido esteárico a la mezcla de PD y MDI en una proporción de 1,5 % w/w (ácido esteárico) con respecto a la mezcla total y funcionó. En la Figura 3.13, se muestran las láminas sintetizadas con los diferentes tipos de desmoldantes usados.



**Figura 3.13.** Láminas del material polimérico con las diferentes técnicas desmoldantes: a) Ácido esteárico sobre la placa b) Papel aluminio c) Papel cera d) Ácido esteárico en la mezcla

Las Figuras 3.14, 3.15 y 3.16 muestran los espectros correspondientes a los poliuretanos sintetizados en diferentes composiciones de MDI:PD y tiempos de

curado para su posterior comparación. En la Figura 3.14, se presentan los espectros de los poliuretanos sintetizados en la composición 1:3,2 (MDI:PD) y diferentes tiempos de curado.

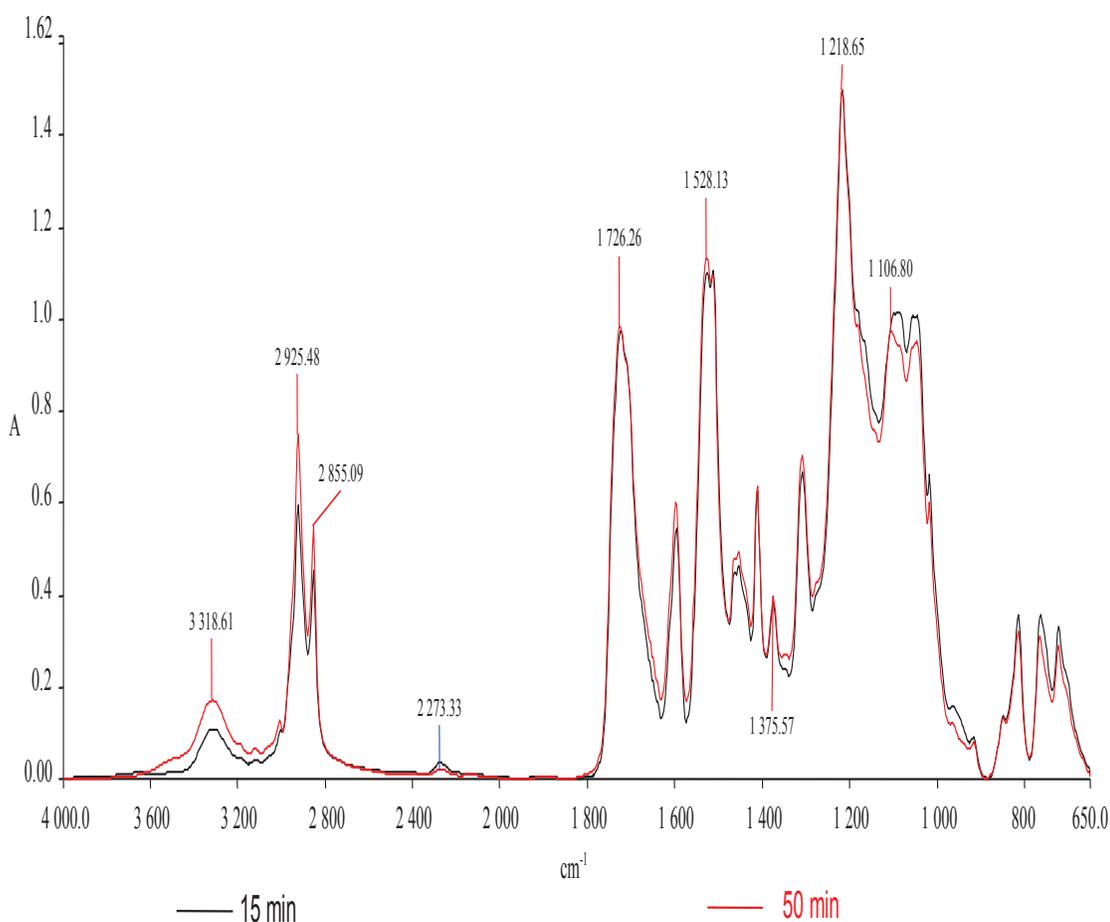


**Figura 3.14.** Espectros infrarrojos de poliuretanos sintetizados en la composición de 1:3,2 (MDI:PD) y diferentes tiempos de curado

El poliuretano curado a 50 min presenta una menor altura en la banda de absorción a los  $3\,325\text{ cm}^{-1}$ , que pertenece al grupo  $\text{-NH}$  con hidrógeno enlazado, propio de los poliuretanos, cuando se compara con el poliuretano curado a 15 min (Stuart, 2004, p. 128). La menor altura de este pico a los 50 min de curado podría ser efecto de una degradación térmica y volver a descomponerse en sus materias primas (diisocianato y polioli). Es así que la banda a los  $3\,325\text{ cm}^{-1}$  disminuyó su intensidad y la banda a los  $2\,273\text{ cm}^{-1}$  (grupo isocianato) aumentó a los 50 min. Adicionalmente, los dos espectros de la Figura 3.14 se diferencian en la banda a

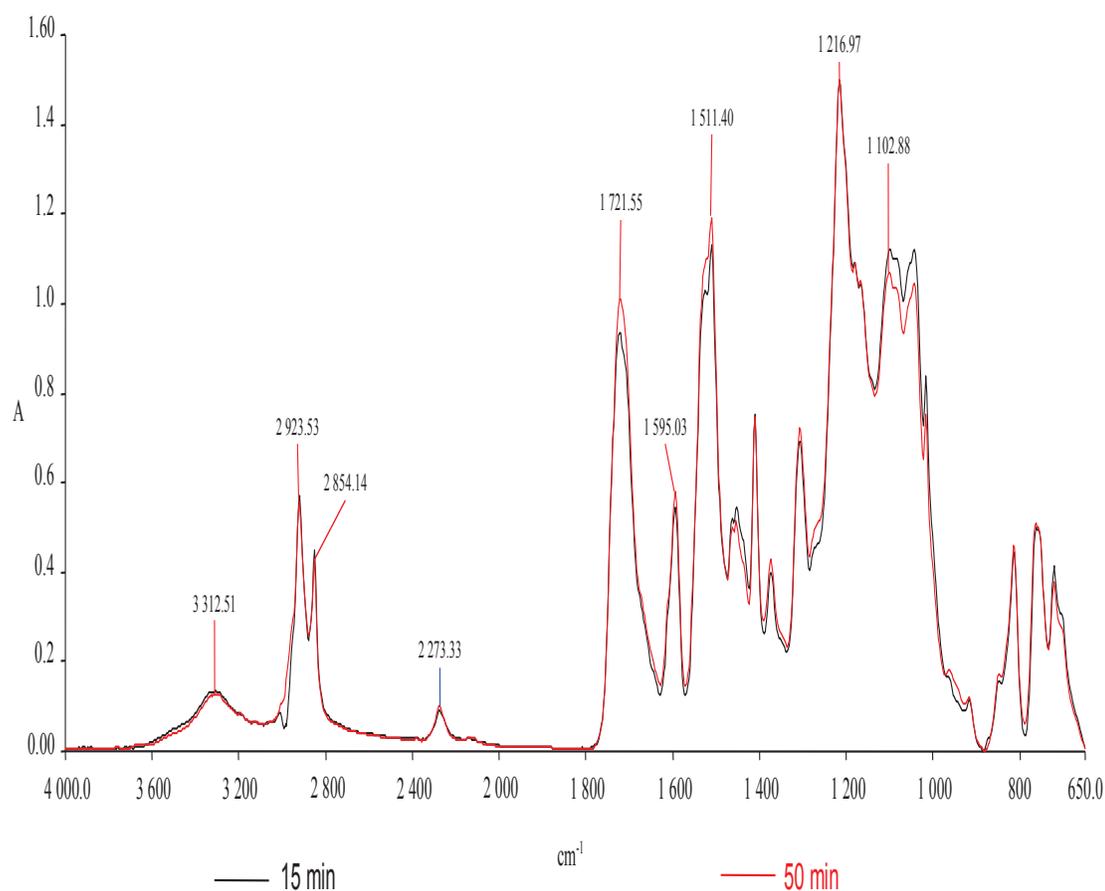
los  $1\,099\text{ cm}^{-1}$ , característica del grupo éter del polioli. El poliuretano curado a los 15 min posee esta banda en mayor intensidad ya que esta composición de 1:3,2 (MDI:PD) puede tener grupos  $-\text{OH}$  en exceso.

Los espectros de poliuretanos sintetizados en la composición de 1:2,7 (MDI:PD) y diferentes tiempos de curado se muestran en la Figura 3.15. Cuando el tiempo de curado aumenta, se incrementa el área de la banda centrada en  $3\,318\text{ cm}^{-1}$  que indica que el proceso de curado está progresando al aumentar los enlaces uretano. Además, la banda en  $2\,273\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye al isocianato, es ligeramente mayor cuando el tiempo de reacción es de 15 min ya que necesita un mayor tiempo para completar el proceso de curado. El resto de bandas mantienen la misma intensidad, por lo que no hay diferencia entre ellas.



**Figura 3.15.** Espectros de poliuretanos sintetizados en la composición 1:2,7 (MDI:PD) y diferentes tiempos de curado

En la Figura 3.16, se presentan los espectros de poliuretanos sintetizados en la composición de 1:2,2 (MDI:PD) y diferentes tiempos de curado. La composición de 1:2,2 (MDI:PD) otorga un poliuretano que a medida que aumenta el tiempo de curado ya no se incrementa la banda del grupo  $\text{-NH}$  del poliuretano ( $3\,312\text{ cm}^{-1}$ ).



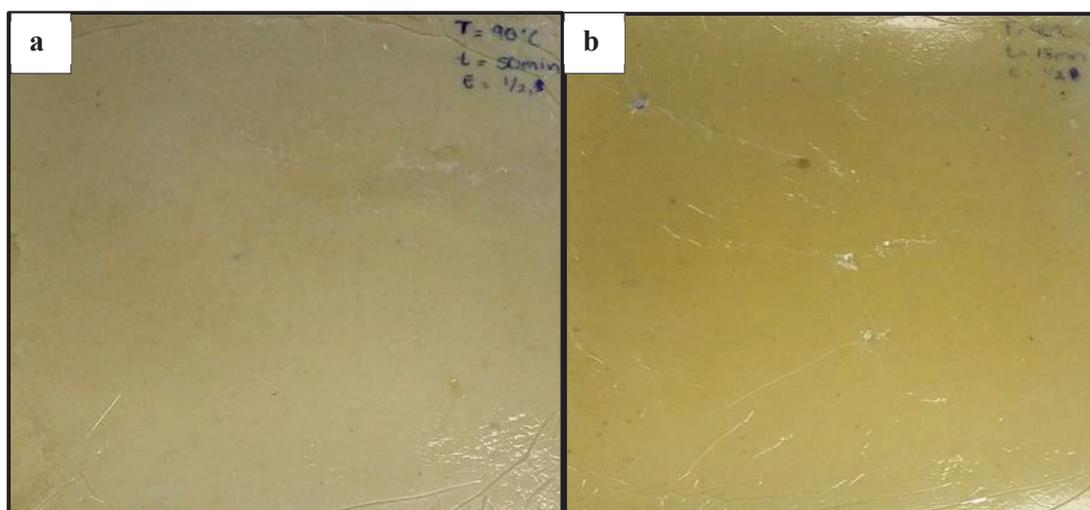
**Figura 3.16.** Espectros de poliuretanos sintetizados en la composición 1:2,2 (MDI:PD) y diferentes tiempos de curado

Mediante la altura del pico a los  $2\,273\text{ cm}^{-1}$  (diisocianato libre), se pueden comparar las láminas del material de poliuretano sintetizado a partir de diferentes composiciones de MDI:PD en peso y tiempos de curado. Estos datos se encuentran en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.8.** Altura relativa del pico del grupo diisocianato en los materiales de poliuretano sintetizados a partir de PD mediante el análisis por FTIR

MDI/PD (g/g)	Tiempo de curado (min)	Altura (A)
1:2,2	15	0,0960
	50	0,0884
1:2,7	15	0,0637
	50	0,0574
1:3,2	15	0,0208
	50	0,0185

La altura relativa del pico del grupo diisocianato libre en los materiales de poliuretano sintetizados a partir de PD, se normalizó con respecto a la altura del pico del grupo carbonilo a  $1724,46\text{ cm}^{-1}$ . Sobre la base de los datos de la Tabla 3.6, la altura del grupo isocianato disminuyó cuando la cantidad del PD aumentó. Este pico pudo haber disminuido por la dilución con el exceso del PD. Así como, en la composición de 1:3,2 (MDI/PD), los grupos OH son suficientes para reaccionar con los grupos diisocianato. Por otra parte, el tiempo de curado de las láminas del material sintetizado puede influir en el color de las láminas. Las láminas que se presentan en la Figura 3.17 poseen un color amarillo pálido.



**Figura 3.17.** Láminas del material polimérico a diferentes tiempos de curado: a) 50 min b) 15 min y sintetizadas a una relación de 1:3,2 (MDI/PD)

Según Ionescu (2005), se puede considerar una degradación térmica, si el material exhibe un color café o negro (p. 48). Por lo tanto, se puede considerar que las láminas sintetizadas a 50 min y 15 min a la temperatura de 90 °C no se degradaron térmicamente.

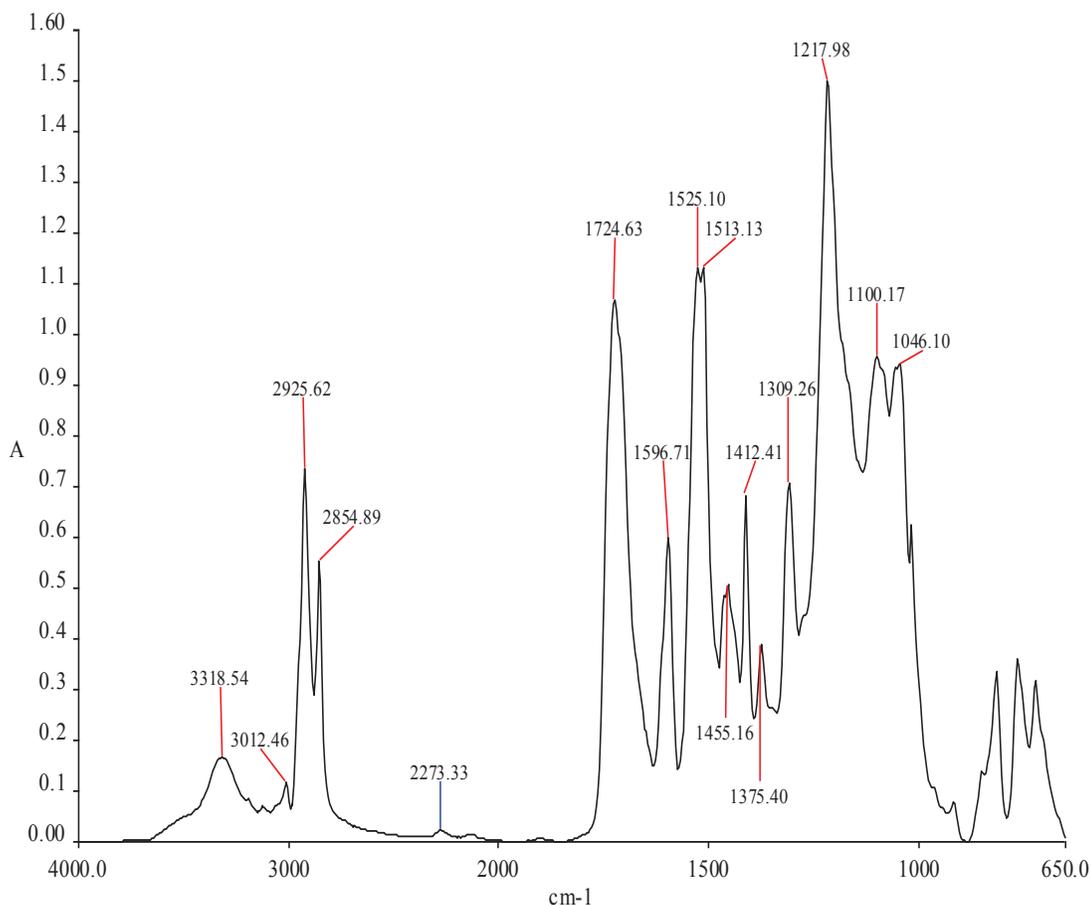
### **3.4 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ELASTOMÉRICO OBTENIDO**

#### **3.4.1 ANÁLISIS QUÍMICO – ESTRUCTURAL**

Este análisis permitió confirmar la reacción de polimerización del poliuretano por el reconocimiento del grupo funcional uretano. En la Figura 3.18 se presenta el espectro del poliuretano sintetizado en la composición 1:3,2 (MDI:PD) y 50 min de curado. Este material sintetizado presentó una banda con intensidad insignificante a los 2 274  $\text{cm}^{-1}$  (grupo isocianato). La baja intensidad de esta banda puede ser efecto de la dilución con el PD; aunque también, podría ser indicativo de un mayor grado de reacción entre el isocianato y el poliol. Por otra parte, se puede visualizar la banda del grupo uretano en 3 318  $\text{cm}^{-1}$ , la cual pertenece al alargamiento del –NH con hidrógeno enlazado (Stuart, 2004, p. 128).

Además, se presenta una banda en 2 925  $\text{cm}^{-1}$  y otra en 2 854  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden al estiramiento antisimétrico y simétrico de los grupos –CH<sub>2</sub>, respectivamente. Estos grupos –CH<sub>2</sub> pertenecen a las cadenas de los ácidos grasos del aceite de ricino en exceso y del poliol poliéter recuperado. Sin embargo, en este espectro sólo se puede visualizar la banda a los 1 375  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la deformación simétrica del grupo –CH<sub>3</sub> (1 378  $\text{cm}^{-1}$ ), pero no las bandas por alargamiento antisimétrico y simétrico de este grupo (2 956  $\text{cm}^{-1}$  y 2 870  $\text{cm}^{-1}$ ) (Stuart, 2004, p. 139).

Según Beneš et al. (2012) las ureas disustituidas presentan dos bandas en 1 662 y 1 510  $\text{cm}^{-1}$  y en el espectro de la Figura 3.18 (p. 180). Se puede visualizar la banda centrada en 1 513  $\text{cm}^{-1}$ , que asegura la presencia de estas especies químicas.



**Figura 3.18.** Espectro del poliuretano sintetizado en la composición en peso 1:3,2 (MDI:PD) y 50 min de curado

### 3.4.2 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

La evaluación del comportamiento mecánico del material de poliuretano sintetizado a partir del PD se realizó sobre dos propiedades: la tensión a la rotura y el porcentaje de elongación. Estas propiedades mecánicas varían en el material de acuerdo con la relación en peso de MDI:PD y al tiempo de curado en la síntesis del poliuretano. Con el fin de evaluar la influencia de los parámetros de síntesis sobre las propiedades mecánicas, se empleó un diseño experimental factorial mixto-multinivel. El mismo que se basó en tres niveles para la relación en peso MDI:PD (1:3,2; 1:2,7 y 1:2,2) y dos para el tiempo de curado (15 min y 50 min). En la Tabla 3.9, se exhiben los resultados de las propiedades del diseño experimental.

**Tabla 3.9.** Propiedades mecánicas del poliuretano sintetizado a diferentes composiciones de MDI:PD y tiempos de curado

MDI:PD (g/g)	Tiempo de curado (min)	Tensión a la rotura (MPa)	Elongación a la rotura (%)
1:2,2	15	12,4 ± 1,0	8,7 ± 1,9
	50	11,7 ± 0,6	6,9 ± 1,0
1:2,7	15	10,0 ± 2,0	16,2 ± 2,0
	50	7,2 ± 1,6	15,9 ± 6,9
1:3,2	15	4,8 ± 0,6	24,0 ± 0,7
	50	4,8 ± 0,1	24,7 ± 3,5

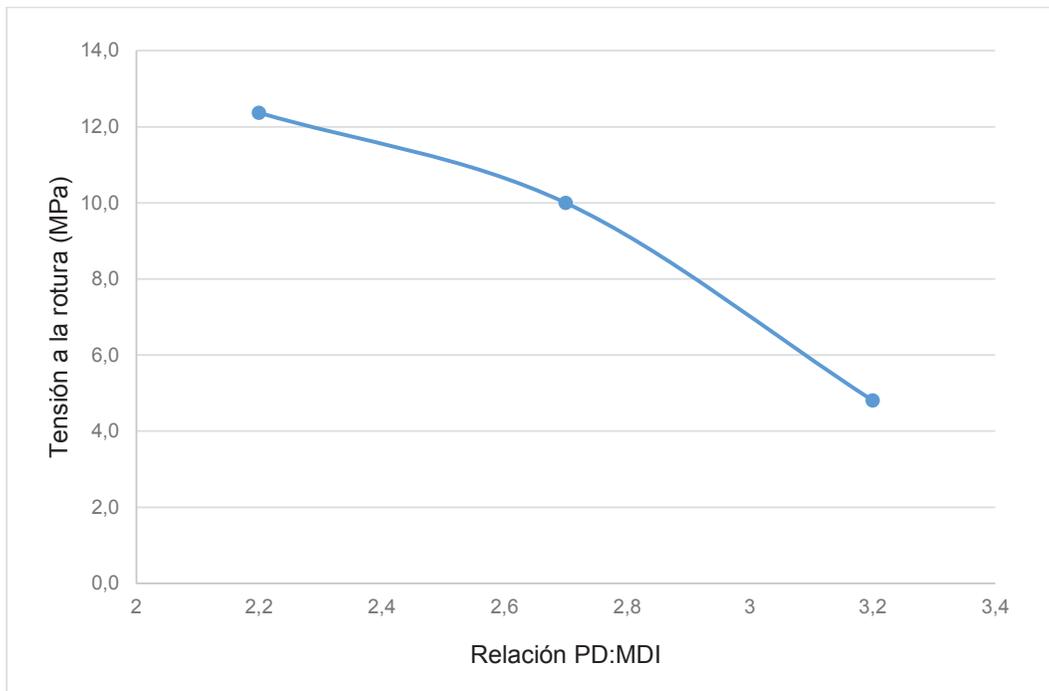
$\bar{x} \pm \sigma$  ( $n = 3$ )

El alto índice de la desviación estándar de la tensión a la rotura y elongación a la rotura obtenido hizo necesario el empleo del criterio Q o criterio Dixon para excluir datos extremos. El poliuretano producido a partir de una composición de 1:2,7 (MDI:PD) y 50 min de curado presentó la mayor desviación (6,9) en elongación a la rotura. Esta dispersión de datos pudo deberse a la distribución de temperatura no uniforme en las placas bases de la prensa hidráulica debido a que la niquelina se encontraba centrada en las placas.

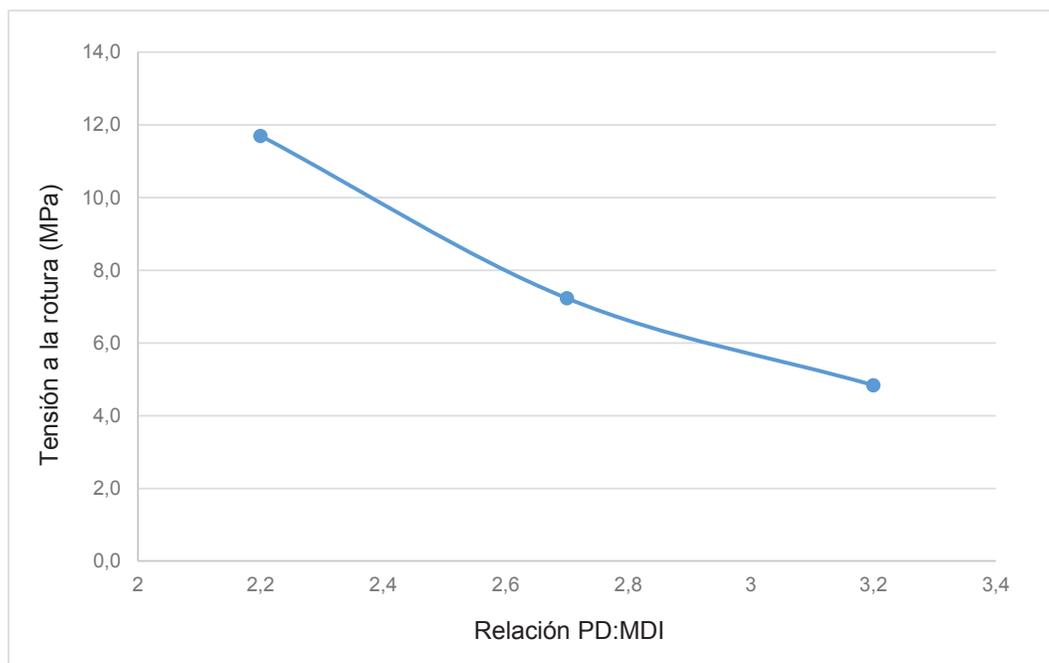
El material obtenido no posee una elongación a la tracción alta. Sin embargo, el material puede mejorar esta propiedad si se profundiza a otros niveles de relación (MDI:PD) y tiempo de curado.

### 3.4.2.1 TENSIÓN A LA ROTURA

La tensión a la rotura disminuye cuando la relación PD:MDI aumenta, es decir la cantidad de PD se incrementa. Así, los grupos hidroxilos presentes en el PD se pueden encontrar en exceso, una vez que todos los grupos isocianato hayan reaccionado. Como resultado, no se forman más grupos uretano, los cuales otorgan mayor resistencia en términos de tensión a la rotura. En las Figuras 3.19 y 3.20, se presenta la tendencia de la curva de la tensión a la rotura versus la relación PD:MDI a diferentes tiempos de curado.



**Figura 3.19.** Tensión a la rotura de los poliuretanos sintetizados a diferentes composiciones de (PD:MDI) y 15 min de curado



**Figura 3.20.** Tensión a la rotura de los poliuretanos sintetizados a diferentes composiciones de (PD:MDI) y 50 min de curado

Esta propiedad mecánica se ve fuertemente influenciada por la relación en peso (MDI:PD). Una disminución de 1:3,2 a 1:2,2, permitió el aumento de la tensión a la rotura en un 158 %. Por otro lado, la disminución de esta propiedad mecánica con el aumento del tiempo de curado (15 min a 50 min) en los poliuretanos sintetizados a una relación (MDI:PD) de 1:2,2 y 1:2,7, puede ser resultado de una excesiva reticulación. Sin embargo, a los 50 min se puede empezar la ruptura de los enlaces uretano.

El modelo estadístico utilizado para este diseño experimental fue el factorial mixto, en el cual se estudió el efecto individual y la interacción de los factores sobre las variables de respuesta. Los dos factores son cuantitativos y se realizaron tres repeticiones (Gutiérrez y de la Vara, 2008, p. 157). El análisis de varianza del diseño experimental sobre la tensión a la rotura se muestra en la Tabla 3.10.

**Tabla 3.10.** Análisis de varianza del diseño experimental para la síntesis de un material tipo poliuretano con respecto a la tensión a la rotura

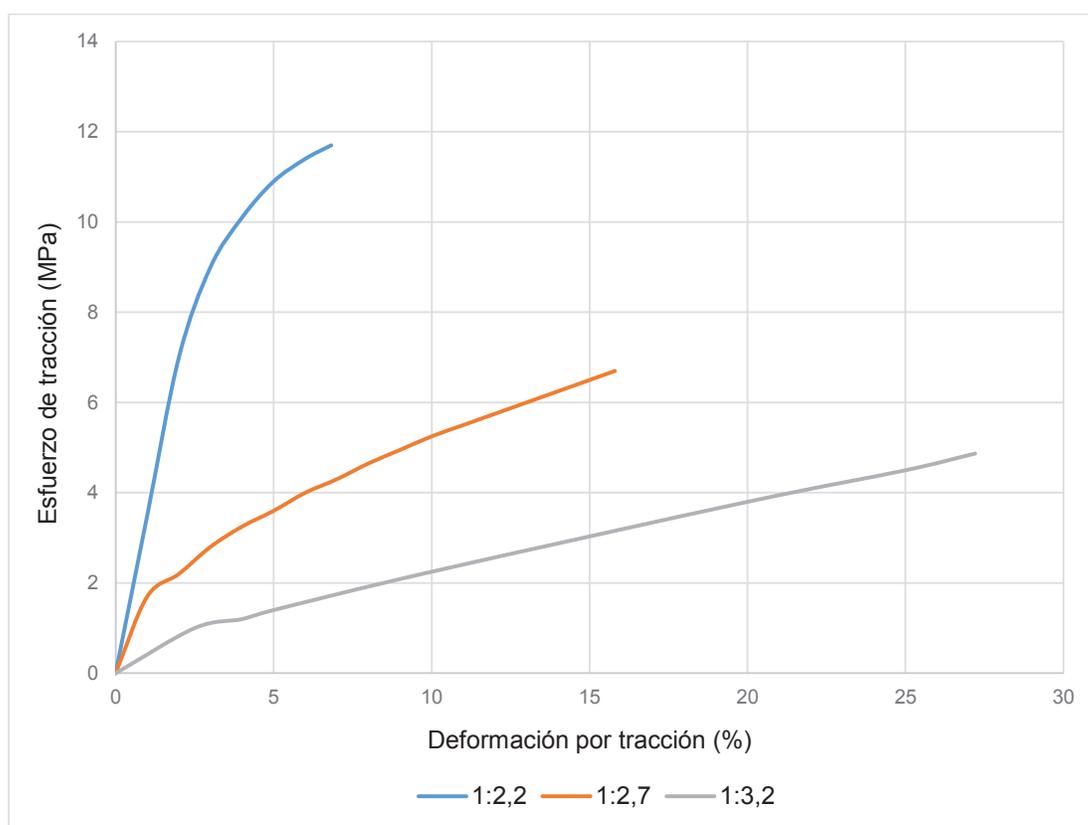
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón-F	Valor -P
A: MDI/PD	52,5625	1	52,5625	26,27	0,1227
B:Tiempo de curado	2,0416	1	2,0416	1,02	0,4968
AA	0,0408	1	0,0408	0,02	0,9097
AB	0,1225		0,1225	0,06	0,8456
Error	2,0008	1	2,0008		
Total	56,7683	5			

Los valores -P mayores a 0,0050 presentan una diferencia significativa en el análisis de varianza. Es así que tanto la relación de los reactantes MDI/PD, como el tiempo de curado influyen significativamente en la tensión a la rotura.

### 3.4.2.2 ELONGACIÓN A LA ROTURA

El porcentaje de elongación a la rotura, a diferencia de la tensión a la rotura aumenta cuando se incrementa la cantidad de PD, esto se evidencia en la Tabla

3.9. Según Oprea (2010), el porcentaje de elongación para los elastómeros de poliuretano de su investigación se encuentra en un rango de 85 a 670 % (p. 317). Sin embargo, en el presente estudio, el porcentaje de elongación para los poliuretanos sintetizados a partir de PD se encuentra en un rango de 9 a 25 %. Este rango probablemente se debe al alto grado de entrecruzamiento e interacción intermolecular entre los segmentos rígidos. Por otro lado, en la Tabla 3.9 se observa que la variación del tiempo de curado afecta a esta propiedad de elongación en una proporción menor que el parámetro de relación (MDI:PD). En la Figura 3.21, se muestra la curva de deformación de los poliuretanos a diferentes relaciones en peso de (MDI:PD).

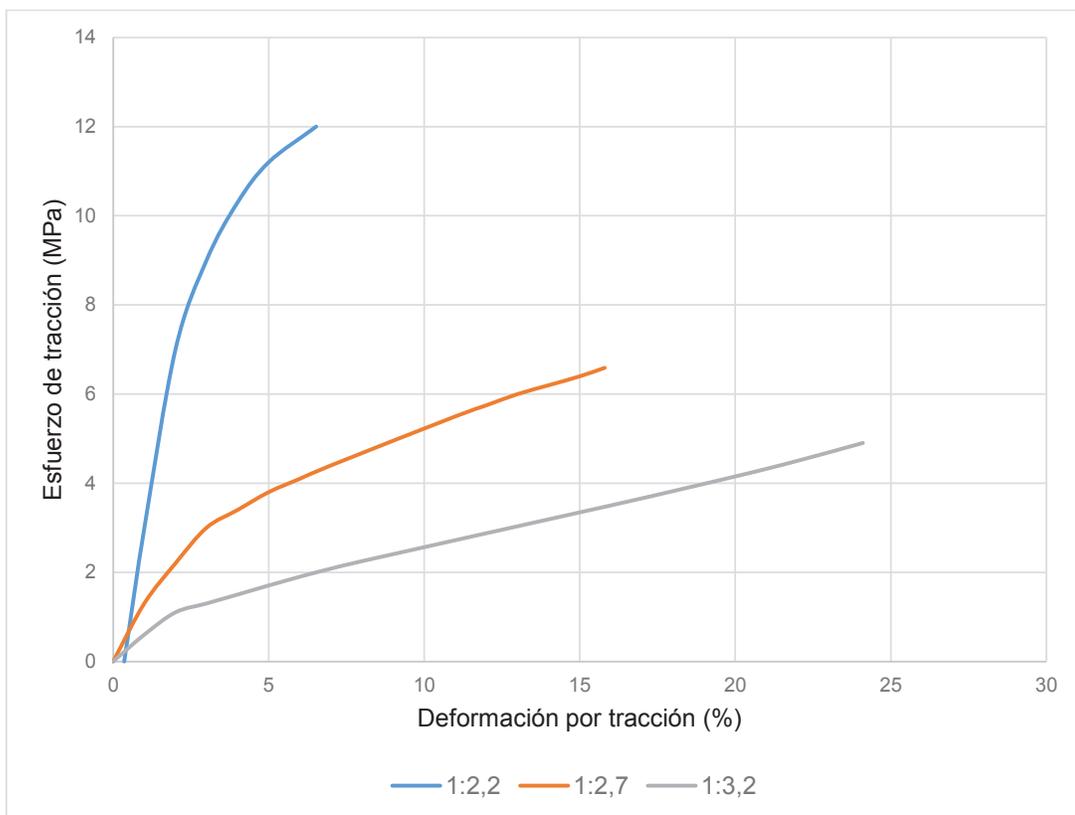


**Figura 3.21.** Curva de esfuerzo-deformación de los poliuretanos sintetizados a diferentes composiciones de (MDI:PD) y 15 min de curado

La curva de deformación cuando el poliuretano es sintetizado en una relación (MDI:PD) de 1:2,2 y 15 min de curado indica que el material es duro, rígido y resistente a la tensión, según la tendencia de la curva de deformación. El

poliuretano sintetizado cuya relación (MDI:PD) es de 1:2,7 y 15 min de curado pertenece a un material duro, tenaz y resistente. Finalmente, el poliuretano sintetizado en una relación (MDI:PD) de 1:3,2 y 15 min de curado corresponde a un material con mayor tenacidad que los demás y menos rígido que el primer poliuretano (Hibbeler, 2006, p. 96 - 97).

En la Figura 3.22, se exhiben las curvas de esfuerzo-deformación de los poliuretanos cuando su tiempo de curado es de 50 min. Estas curvas presentan la misma tendencia que las curvas de la Figura 3.21. Por lo tanto, el tiempo de curado no afecta significativamente al tipo de material que se produce.



**Figura 3.22.** Curva de esfuerzo-deformación de los poliuretanos sintetizados a diferentes composiciones de (PD:MDI) y 50 min de curado

El análisis experimental de las variables de estudio y su interacción sobre la elongación a la rotura se presenta en la Tabla 3.11.

**Tabla 3.11.** Análisis de varianza del diseño experimental para la síntesis de un material tipo poliuretano con respecto a la elongación a la rotura

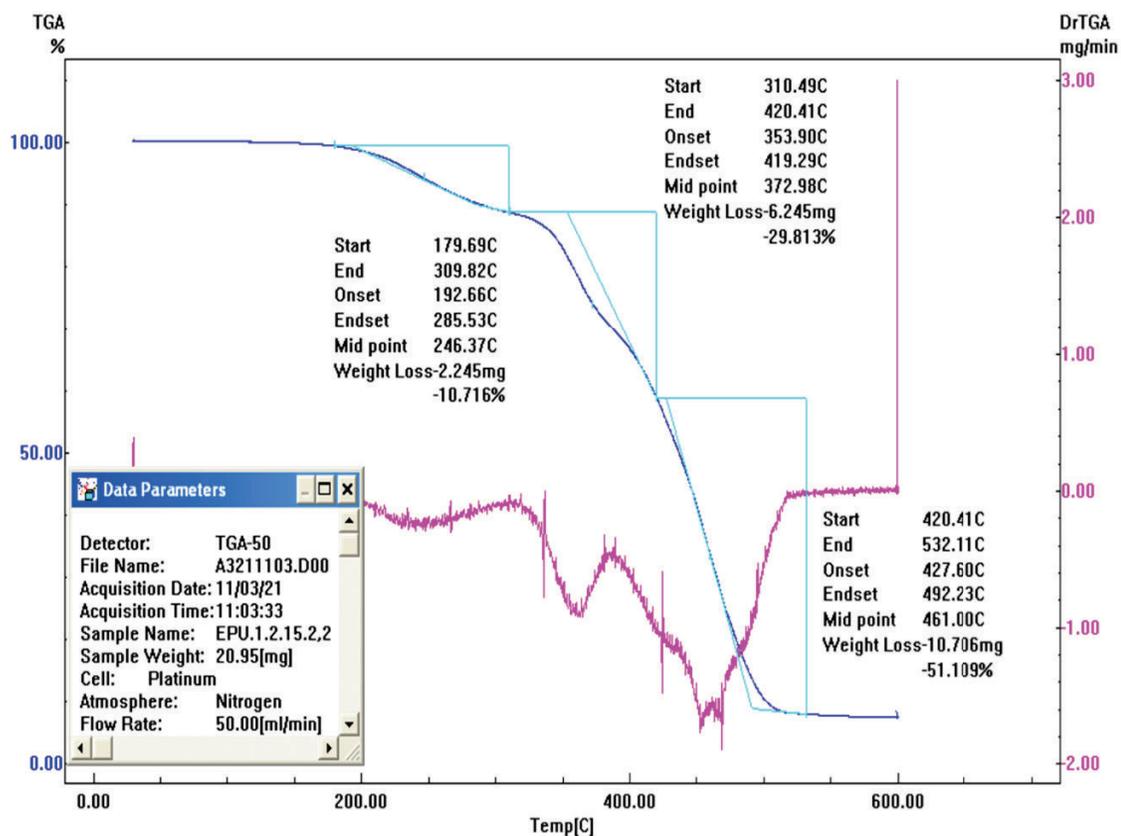
Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Razón-F	Valor -P
A: MDI/PD	273,9030	1	273,9030	13147,32	0,0056
B:Tiempo de curado	0,3266	1	0,3266	15,68	0,1575
AA	0,0008	1	0,0008	0,04	0,8743
AB	1,5625		1,5625	75,00	0,0732
Error	0,0208	1	0,0208		
Total	275,8130	5			

Por otra parte, el valor -P de la relación MDI/PD es muy cercano a 0,0050; así que se puede considerar que no presenta diferencia significativa. No obstante, el tiempo de curado, así como las interacciones entre las variables sí presentan diferencia significativa; por lo que, no se puede despreciar su variación entre sus niveles experimentales.

### 3.4.3 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS

La evaluación del comportamiento térmico del material de poliuretano sintetizado a partir del PD sobre un diseño experimental (3 x 2) con tres repeticiones no se completó debido al daño del equipo de termogravimetría. Sin embargo, se realizó una determinación por unidad experimental con el fin de estudiar los pasos de descomposición del material.

El análisis termogravimétrico del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,2 (MDI:PD) en un tiempo de curado de 15 min, se presenta en la Figura 3.23. El termograma muestra tres zonas de degradación entre los 200 a 600 °C. La primera región inició a los 193 °C, y se descompuso hasta alcanzar una pérdida de peso del 10 %. Esta zona de descomposición puede pertenecer a la volatilización de compuestos sin reaccionar y a la degradación de oligómeros formados durante el proceso de síntesis del poliuretano (Pulido et al, 2007, p. 8).

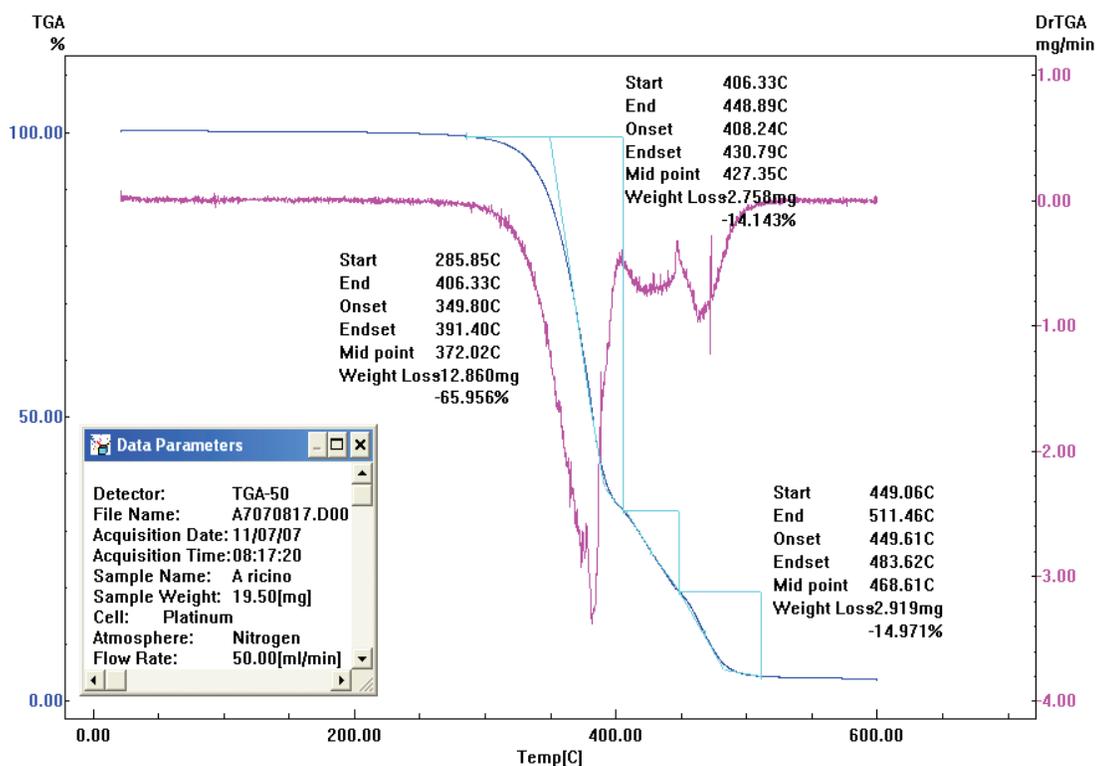


**Figura 3.23.** Termograma por TGA del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,2 (MDI:PD), curado de 15 min y su primera derivada

Conjuntamente, Pulido et al. (2007), señalan que la degradación del aceite en un poliuretano sintetizado a base de aceite de ricino corresponde a la primera zona de descomposición del poliuretano (193 – 286 °C) (p. 8). Sin embargo, el termograma del aceite de ricino que se muestra en la Figura 3.4, indica recién un inicio de degradación a los 350 °C. Específicamente, la descomposición térmica del aceite de ricino presenta tres zonas de degradación. La primera zona empieza a los 350 °C y representa la máxima degradación (65 %) que puede pertenecer a las cadenas de los ácidos grasos. Sin embargo, todo el proceso de degradación termina a los 483 °C.

En la Figura 3.23, la segunda zona (350 – 420 °C) presenta una velocidad de degradación más rápida que la primera. Esto se debe al pico más intenso de la curva de la primera derivada de la masa con respecto a la temperatura en el termograma. Así también, esta zona contiene una pérdida de peso del 30 % aproximadamente, que puede pertenecer al aceite de ricino. Por otra parte, la

tercera zona de degradación (428 – 493 °C) contiene el mayor porcentaje de degradación (51 %) y no se encuentra en el mismo rango que la tercera zona de la degradación del aceite de ricino (450 – 483 °C). Este último paso de degradación puede relacionarse a parte de la degradación del aceite de ricino. Así mismo, a la descomposición de las redes uretano (Valero et al., 2010, p. 853).



**Figura 3.24.** Termograma por TGA del aceite de ricino y su primera derivada

En las Figuras 3.25 y 3.26, se presentan los termogramas del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 3,2 (MDI:PD) en un tiempo de curado de 15 min y 50 min, respectivamente.

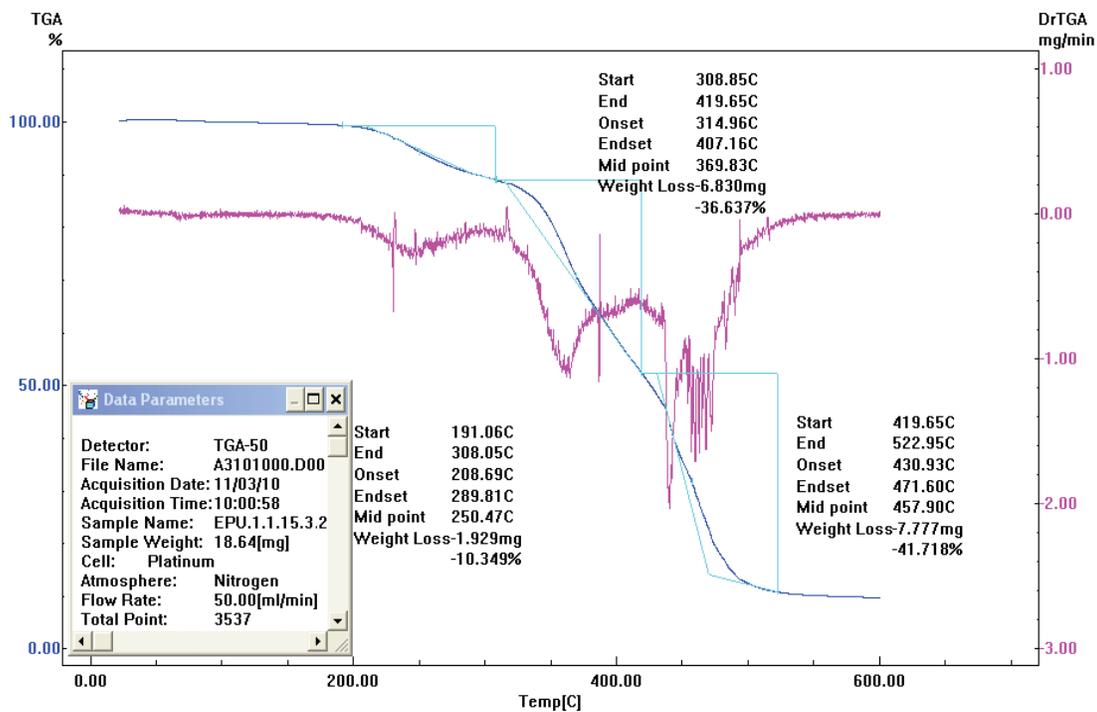


Figura 3.25. Termograma por TGA del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 3,2 (MDI:PD), curado de 15 min y su primera derivada

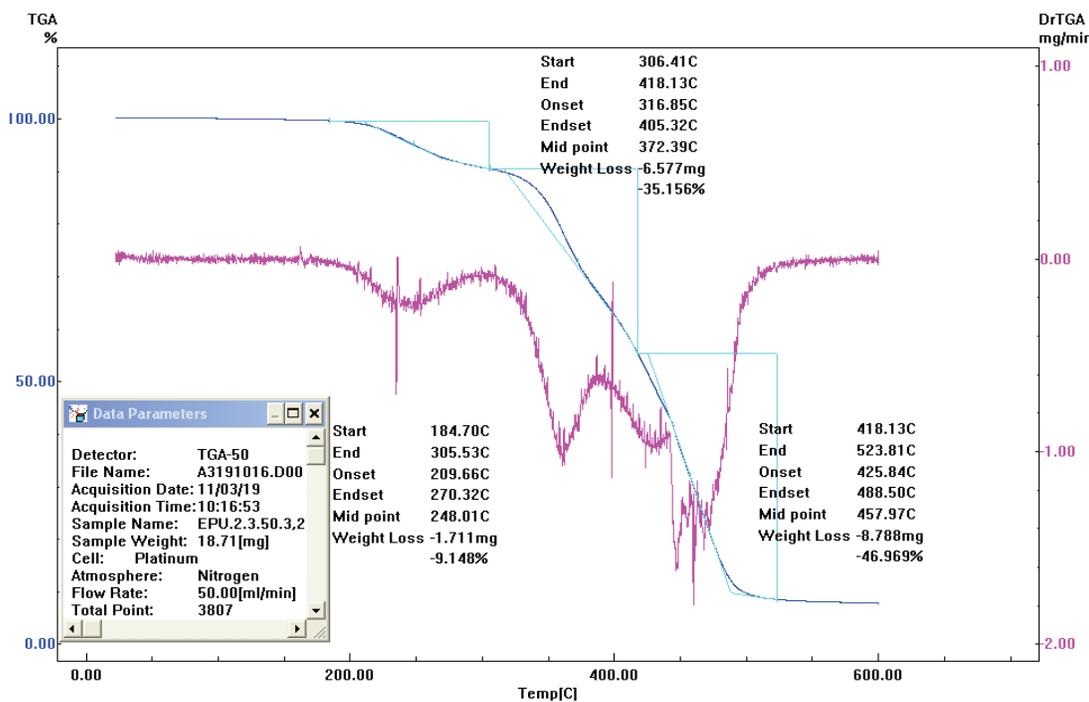


Figura 3.26. Termograma por TGA del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 3,2 (MDI:PD), curado de 50 min y su primera derivada

El tiempo de curado en el análisis termogravimétrico representa una diferencia en la tercera etapa, cuando se compara el poliuretano a los 15 min y 50 min de curado. En el caso de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 3,2 (MDI:PD), el porcentaje de pérdida de material aumenta en un 11 % cuando el tiempo de curado es de 50 min. Esto se puede deber al aumento del entrecruzamiento de las redes de poliuretano en el curado.

En el Anexo III, se muestran los termogramas de los poliuretanos del diseño experimental. En su comparación, se demuestra que mientras mayor es el grado de reticulación (mayor cantidad de MDI), se incrementa el porcentaje de pérdida de masa en la tercera zona. Esta zona puede pertenecer a la degradación de las redes uretano, ya que los grupos diisocianato se entrelazan para formar los enlaces uretano. Por otra parte, la temperatura de degradación de inicio (on set) del material se encuentra entre los 190 °C – 210 °C. Es así que la estabilidad del material se establece hasta alcanzar este rango de temperatura.

## 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1 CONCLUSIONES

- Los residuos de los colchones de espuma de poliuretano (REP) empleados para esta investigación se pueden clasificar como grado de dureza a la compresión de 9 y de clase 20 kg/m<sup>3</sup> según especificaciones de la norma INEN 2021. Adicionalmente, su análisis químico–estructural comprobó la presencia de grupos uretano en los REP.
- El análisis termogravimétrico reportó una temperatura de inicio de degradación (*onset*) de los REP de 265 °C. Por lo tanto, el proceso de degradación térmica de los REP no interfirió en su descomposición química llevada a cabo a los 220 °C.
- El tiempo de reacción en la depolimerización de los REP después de su completa adición fue de 10 min sin considerar el tiempo de adición de los REP al reactor que también fue de 10 min.
- El análisis semicuantitativo a través de FTIR–HATR del producto de depolimerización (PD) no permitió determinar la proporción de los grupos hidroxilo debido al solapamiento de las bandas de absorción de los grupos –OH y –NH. Sin embargo, este análisis permitió reconocer un poliol, en conjunto con exceso de aceite de castor en el PD.
- El análisis químico-estructural a través de FTIR–HATR del PD permitió evidenciar la disminución de las bandas características del poliuretano debido a la depolimerización de los REP o a la dilución del PD con aceite de ricino.
- La relación MDI:PD influyó significativamente sobre las propiedades mecánicas del material de poliuretano, el mismo que sintetizado en una relación de 1:2,2 (MDI:PD) presentó la mayor tensión a la rotura ( $12,4 \pm 1$  MPa), pero la menor

elongación a la rotura ( $8,7 \pm 1,9$  %). Mientras que un material sintetizado en una relación de 1:3,2 (MDI:PD) obtuvo una tensión a la rotura de  $4,8 \pm 0,6$  MPa y a su vez una elongación del  $24 \pm 0,7$  %. Los dos materiales mencionados se curaron durante 15 min. Por lo tanto, el aumento del PD incrementó el porcentaje de elongación a la rotura en tanto que la tensión a la rotura disminuyó.

- El tiempo de curado no presentó una diferencia significativa en las propiedades mecánicas del material de poliuretano sintetizado a partir del producto de depolimerización. Sin embargo, a los 50 min de reacción, la tensión a la rotura se incrementó, mientras que su elongación a la rotura disminuyó.
- El análisis termogravimétrico de los materiales de poliuretano sintetizados a partir del producto de depolimerización tuvieron tres pasos de descomposición. La mayor degradación se efectuó en la tercera zona y ésta se relaciona con las redes de poliuretano debido a que el aumento del tiempo de curado permitió un mayor porcentaje de pérdida del material.

## 4.2 RECOMENDACIONES

- Realizar un seguimiento de la reacción de depolimerización mediante cromatografía de permeación en gel, con el fin de determinar la completa depolimerización de la espuma de poliuretano y el peso molecular del producto de depolimerización.
- Analizar las propiedades mecánicas del material de poliuretano sintetizado con una mezcla de polioliol virgen y producto de depolimerización.
- Realizar un análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) desde una temperatura de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  para poder distinguir la temperatura de transición vítrea y sus procesos reversibles e irreversibles.
- Efectuar un ensayo de resistencia química sobre las láminas del material de poliuretano sintetizado para obtener un rango amplio de aplicaciones.
- Estudiar la aplicación del producto de depolimerización en otras áreas como adhesivos, sellantes, resinas, entre otras.
- Depolimerizar los residuos de espumas de poliuretano dentro de un mayor tiempo de reacción, es decir sobre la hora de reacción y comparar la viscosidad del producto de depolimerización.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aguado, A., Martínez, L., Moral, A., Feroso, J., & Irusta, R. (2011). Chemical recycling of polyurethane foam waste via glycolysis. *Chemical Engineering Transactions*, 24, 1069–1074. doi:10.3303/CET1124179.
2. ASTM D412-15a. (2015). *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers— Tension. Annual Book of ASTM Standards*, 1–14. doi:10.1520/D0412-06AE02.2.
3. ASTM D2196. (2015). *Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational Viscometer*. 1-5. doi:10.1520/D2196-10.2.
4. ASTM D5033. (2000). *Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics*, 1–6. doi: 10.1520/D5033-00.
5. ASTM E168. (2004). *Standard Practices for General Techniques of Infrared Quantitative Analysis*. 99 (Reapproved 2004). 1-16. doi: 10.1520/E0168-06.2
6. ASTM E1131-08. (2014). *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*. 08 (Reapproved 2014). 1-6. doi:10.1520/E1131-08R14.2
7. ASTM E1252. (2013). *Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*. 03(Reapproved 2013), 1–13. doi:10.1520/E1252-98R13.2
8. ATEPA. (2016). *Libro blanco del poliuretano proyectado e inyectado: Guía de ventajas y soluciones de espuma rígida de poliuretano proyectado e*

*inyectado para aislamiento térmico, acústico e impermeabilización, conforme al CTE.* (4ta ed.). Madrid, España: Asociación de Instaladores de Aislamiento (AISLA).

9. Bain & Company y Gas Energy. (2014). *Potencial de diversificação da indústria química Brasileira. Relatório 4.* Recuperado de [http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep\\_fep/chamada\\_publica\\_FEPprospec0311\\_Quimicos\\_Relat4\\_Poliuretanos\\_e\\_intermediarios\\_v51.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Relat4_Poliuretanos_e_intermediarios_v51.pdf) (Septiembre, 2016)
10. Behrendt, G., Stoychev, V. y Lehmann, D. (2005). Chemisches Recycling von Polyurethan-Blockweichschaumstoffen, *Wissenschaftliche Beiträge. Forschung, Lehre, Technologietransfer*, 1-117.
11. Behrendt, G., Naber, B.W. (2009). The Chemical Recycling of Polyurethanes. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 44 (1), 3-23.
12. Beneš, H., Černá, R., Ďuračková, A. & Látalová, P. (2012). Utilization of Natural Oils for Decomposition of Polyurethanes. *Journal of Polymers and the Environment*, 20, 175-185. doi: 10.1007/s10924-011-0339-8.
13. Bower, D.I. y Maddams, W. F. (1989). *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*. Cambridge, Inglaterra: Cambridge University Press.
14. Campanella, A., Baltanás, M. A, (2005) Degradation of the Oxirane Ring of Epoxidized Vegetable Oils with Hydrogen Peroxide using an Ion Exchange Resin, *Catalysis Today*, 107, 208- 214.
15. Crespi, L. (2007). *Hidroformilación asimétrica de olefinas con catalizadores de rodio y difosfitos metalamacrocíclicos.* (Tesis doctoral en Ciencias

Químicas publicada). Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, España.

16. Duarte, D. M., y Valdivieso, M. (2004). *Obtención y Caracterización de Elastómeros de Poliuretano a partir de aceite de higuera modificado* (Trabajo presentado como requisito para optar al título de Ingeniero Químico publicado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
17. Groover, M. (1997). *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas.* , Naucalpan de Juárez, México: Prentice-Hall Hispanoamericana S.A.
18. Gu, R., Konar, S. & Sain, M. (2012) Preparation and Characterization of Sustainable Polyurethane Foams from Soybean Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89, 2103–2111, doi: 10.1007/s11746-012-2109-8.
19. Gutiérrez, H. y de la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (2da ed.). México D.F, México: Mc Graw Hill Interamericana.
20. Hepburn, C. (1992). *Polyurethane Elastomers.* (2da ed.). Londres, Inglaterra: Elsevier Applied Science.
21. Hibbeler, R. (2006). *Mecánica de materiales.* (6ta ed.). México D.F., México: Pearson Education Inc.
22. Hummel, D. (2002) Atlas of Plastics Additives. *Analysis by Spectrometric Methods.* Berlin, Alemania: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
23. Ionescu, M. (2005) Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Shawbury, United Kingdom: Rapra Technology Limited.

24. Kanaya, K. y Takahashi, S. (1994). Decomposition of Polyurethane Foams by Alkanolamines. *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 675-682.
25. Karak, N. (2012). *Vegetable Oil-Based Polymers: Properties, Processing and Applications*. Cambridge, United Kingdom: Woodhead Publishing Limited.
26. Lim, Y., Seo, D. y Youn, J. (2004). Rheological behavior of dilute bubble suspensions in polyol. *Korea-Australia Rheology Journal*, 16 (1), pp. 47-54.
27. Madbouly, S., Zhang, C. y Kessler, M. (2016). *Biobased polyurethanes prepared from different vegetable oils*. Oxford, United Kingdom: Elsevier Inc.
28. Méndez, A., Pérez, L. y Paniagua A. (2010). Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (una revisión del viscosímetro de Couette) *Latin-American Journal of Physics Education*, 4(1), 237-245.
29. Molero, C., de Lucas, A., Rodríguez, J.F. (2006). Purification by liquid extraction of recovered Polyols. Solvent. Extraction and Ion Exchange. *Taylor & Francis Group*, 24, 719-730.doi: 10.1080/07366290600762587.
30. Molero, C., (2007). *Recuperación de polioles a partir de espumas flexibles de poliuretano mediante glicólisis*. (Tesis doctoral en Ciencias Químicas publicada), Universidad Castilla- La Mancha, Castilla- La Mancha, España.
31. Mothé, C.G., Araújo, C.R. (2000). Properties of polyurethane elastomers and composites by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 14, 321-325.

32. Nikje, A. & Nikrah, M. (2007). Glycerin as a new glycolysing agent for chemical recycling of cold cure polyurethane foam wastes in "split-phase" condition. *Polymer Bulletin Journal*, 58(2), 411–423. doi: 10.1007/s00289-006-0683-3.
33. NTE INEN 2 020. (1995). *Plásticos. Espumas flexibles de poliuretano. Métodos de ensayo*. Ecuador. 1- 19.
34. NTE INEN 2 021. (1995). *Plásticos. Espumas flexibles de poliuretano para usos generales. Requisitos*. Ecuador. 1-11.
35. Oertel, G. (1994). *Polyurethane Handbook: Chemistry- Raw Materials- Processing- Application- Properties* (2da ed.). Munich, Alemania: Hanser Publications, Inc.
36. Okotore, R.O. (1998). *Basic Separation Techniques in Biochemistry*. New Delhi, India: New Age International (P) Limited.
37. Omonov, T. Kharraz, E. y Curtis, J. (2011). Ozonolysis of Canola Oil: A study of Product Yields and Ozonolysis Kinetics in Different Solvent Systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88, 689–705 doi: 10.1007/s11746-010-1717-4
38. Oprea, S. (2010). Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomers with Castor Oil as Crosslinker. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87, 313-320. doi: 10.1007/s11746-009-1501-5.
39. Páez, J., Granados, L. y Valero, M. (2016) Síntesis y Caracterización Térmica de poliuretanos obtenidos a partir de polioles derivados del aceite de higuera y diferentes aditivos retardantes de llama. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 36 (2), 1-10.

40. Pielichowski, K. y Njuguna, J. (2005). *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, Shawbury, Inglaterra, Rapra Technology Limited.
41. Prisacariu, C. (2011). *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*. Rumania: Springer Wien New York.
42. Pulido, J., Cabrera, J., Navas, J. y Valero, M. (2007). Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de poliol-suspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca. *Revista de Investigación, Optimización y Nuevos procesos en Ingeniería*, 39(1), 100-111.
43. Rane, A., Abitha, V., Sabnis, A., Kathalewar, M., Jamdar, V., Patil, S. y Jayaja, P. (2015). A greener and sustainable approach for converting polyurethane foam rejects into superior polyurethane coatings. *Chemistry International*, 1(4), 184-195.
44. Rao, M. (2007). *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods. Principles and Applications*. (2da ed.). Geneva, USA: Springer Science+Business Media, LLC.
45. Ristić, I., Bjelović, Z., Holló, B. Mészáros, K., Budinski-Simendić, J., Lazić, N. & Kićanović, M. (2012). Thermal stability of polyurethane materials based on castor oil polyol component. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-9, doi: 10.1007/s10973-012-2497-x.
46. Sá e Sant'Anna, S., Arlindo de Souza, D., Marques de Araujo, D., de Freitas, C. y Yoshida, M. (2008). Physico-chemical Analysis of Flexible Polyurethane Foams Containing Commercial Calcium Carbonate. *Materials Research*, 11 (4), 433-438.
47. Satheesh, M. N., Manjula K.S. y Siddaramaiah. (2006). Castor Oil-Based Polyurethane–Polyester Nonwoven Fabric Composites: Mechanical Properties, Chemical Resistance, and Water Sorption Behavior at

Different Temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 3153–3161, doi: 10.1002/app.24481

48. Scheirs, J. (2000). *Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach*. West Sussex, Inglaterra: John Wiley & Sons.
49. Simón, D., Borreguero, A.M., de Lucas, A. Gutiérrez, C. & Rodríguez, J.F. (2014). Sustainable Polyurethanes: Chemical Recycling to Get It, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 32, 229–260, doi: 10.1007/698\_2014\_275.
50. Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Sydney, Australia: John Wiley & Sons.
51. Szycher, M. (2013). *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. New York, United States of America: Taylor & Francis Group.
52. Valero, M. F., Pulido, J.E., Ramírez, A., Camargo, C. y Navas, D. (2009). Caracterización Físico-mecánica, Térmica y Morfológica de Polímeros de Redes Interpenetradas con Base en Poliuretano Obtenido a partir de Aceite de Ricino y Almidón Modificados/Polimetilmetacrilato (PMMA). *Polímeros*, 21(4), 293-298, doi: 10.1590/S0104-14282011005000050
53. Valero, M. F., Pulido, J.E., Ramírez, A., Higuera, L.E., Arias, S.M., Gonzáles, C.S. y Ruiz, L.J. (2010). Poliuretanos elastoméricos obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón de yuca original y modificado con anhídrido propiónico: síntesis, propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas. *Química Nova*, 33(4), 850-854.
54. Valero, M. F. (2013). Adhesivos tipo poliuretano obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón químicamente modificados. *Química Nova*, 36(5), 657-662.

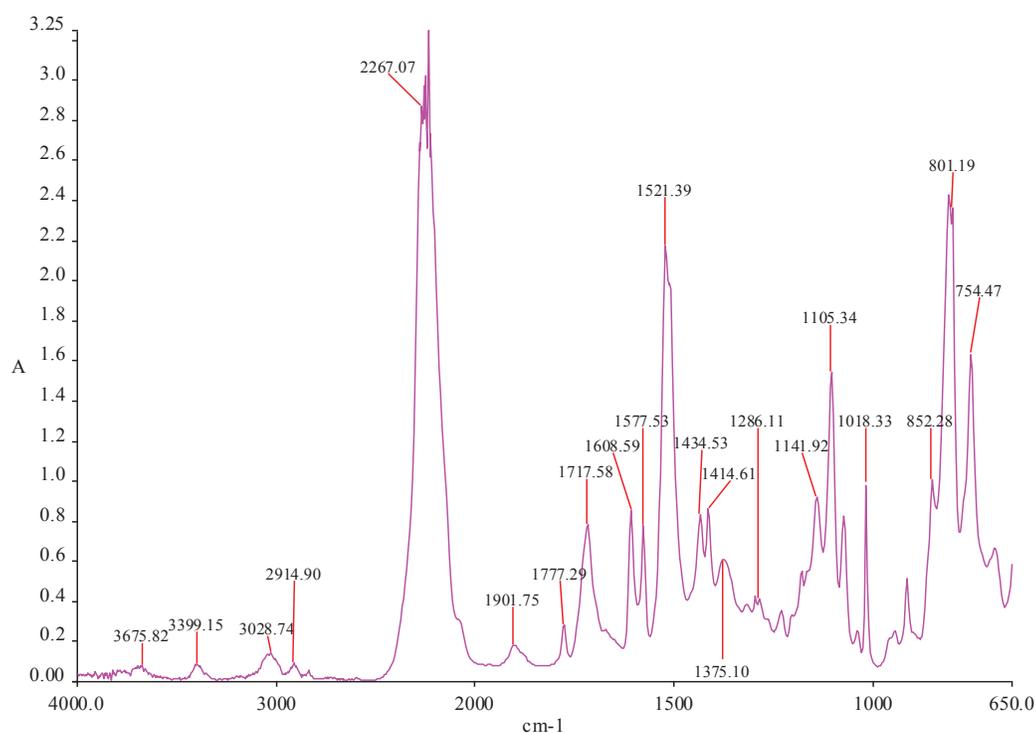
55. Yang, W., Dong, Q., Liu, S., Xie, H., Liu, L., y Li, J. (2012). Recycling and disposal methods for polyurethane foam wastes. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 167-175. doi: 10.1016/j.proenv.2012.10.023.
56. Yeganeh, H. y Mehdizadeh, M. (2004). Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. *European Polymer Journal*, 40, 1233 – 1238. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2003.12.013.
57. Zevenhoven, R. (2004), Treatment and Disposal of Polyurethane Wastes: Options for Recovery and Recycling. *Energy Engineering and Environmental Protection Publications*, 1-50.
58. Zou, J., Chen, Y., Liang, M. & Zou, H. (2015). Effect of hard segments on the thermal and mechanical properties of water blown semi-rigid polyurethane foams. *Journal of Polymer Research*, 22, 1-10, doi: 10.1007/s10965-015-0770-y.
59. Zuleta, E., Mantilla, M., Avendaño y I. Díaz, L. (2013). Epoxidación de oleína de palma con ácido peroxiacético formado in situ. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 11(1), 235- 244.

## **ANEXOS**

## ANEXO I

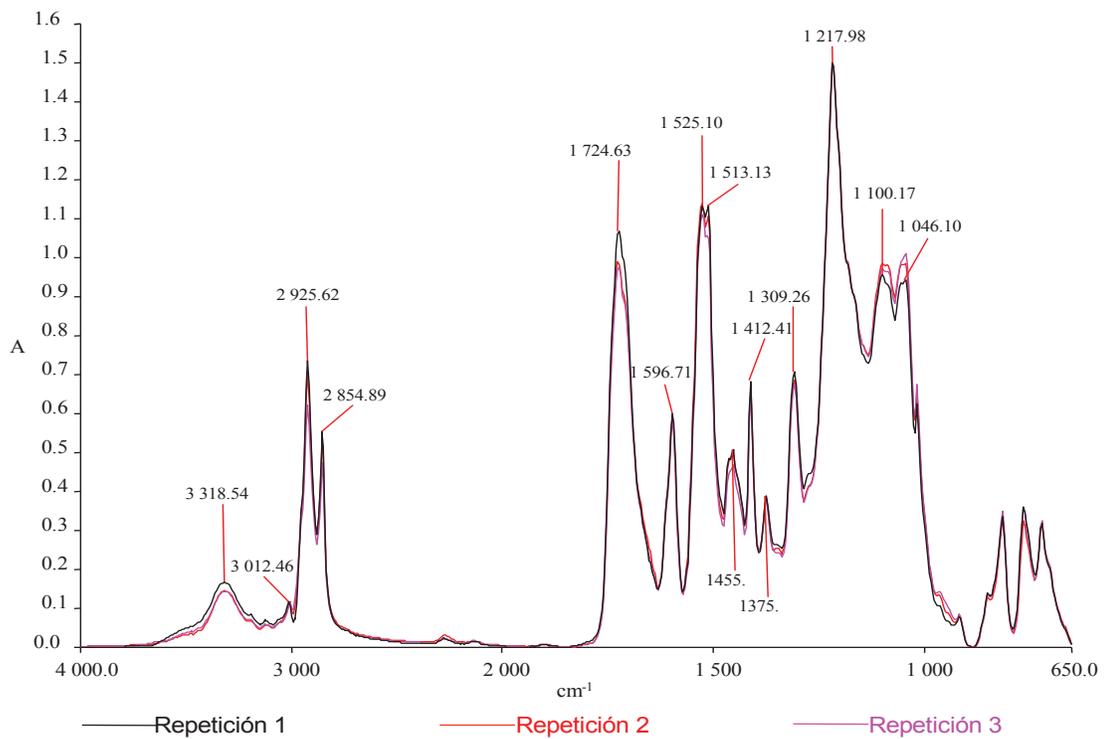
### RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADAS DE FOURIER

Los resultados del análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier del difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI) que se utilizó en esta investigación se muestra en la Figura AI.1.



**Figura AI.1.** Espectro del difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI)

Los espectros de las repeticiones del análisis por FTIR de las láminas del material de poliuretano sintetizado a base del producto de depolimerización de los residuos de espumas de poliuretano y MDI se observan en la Figura AI.2.



**Figura AI.2.** Espectros de las repeticiones de las láminas del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 3,2 (MDI:PD) y curado de 50 min

Este último análisis se realizó con el fin de comparar la repetitividad del análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier.

## ANEXO II

### RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL MATERIAL DE POLIURETANO SINTETIZADO

En las siguientes tablas se muestran los resultados de los ensayos de tracción-deformación de las láminas del material de poliuretano sintetizado a base del producto de descomposición de la depolimerización de los residuos de espumas de poliuretano y MDI.

**Tabla AII. 1.** Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,2 (MDI:PD) y curado de 50 min

Repetición	Tensión a la rotura (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Módulo (MPa)	Módulo secante 1% (MPa)
1	11,20	8,00	459,00	316,00
2	12,30	6,10	585,00	380,00
3	11,60	6,70	544,00	350,00
Media	11,70	6,93	529,33	348,67
S.D.	0,56	0,97	64,27	32,02

**Tabla AII. 2.** Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,2 (MDI:PD) y curado de 15 min

Repetición	Tensión a la rotura (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Módulo (MPa)	Módulo secante 1% (MPa)
1	11,40	6,65	515,00	344,00
2	13,40	9,06	585,00	391,00
3	12,30	10,50	428,00	313,00
Media	12,37	8,74	509,33	349,33
S.D.	1,00	1,95	78,65	39,27

**Tabla AII. 3.** Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,7 (MDI:PD) y curado de 50 min

Repetición	Tensión a la rotura (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Módulo (MPa)	Módulo secante 1% (MPa)
1	9,01	23,10	142,00	139,00
2	6,89	15,50	158,00	135,00
3	5,79	9,24	201,00	163,00
Media	7,23	15,95	167,00	144,92
S.D.	1,64	6,94	30,51	63,64

**Tabla AII. 4.** Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,7 (MDI:PD) y curado de 15 min

Repetición	Tensión a la rotura (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Módulo (MPa)	Módulo secante 1% (MPa)
1	13,50	17,60	303,00	264,00
2	3,67	32,20	22,10	34,50
3	6,49	14,80	142,00	123,00
Media	7,89	21,53	140,95	140,50
S.D.	5,06	9,34	140,95	115,75

**Tabla AII. 5.** Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 3,2 (MDI:PD) y curado de 50 min

Repetición	Tensión a la rotura (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Módulo (MPa)	Módulo secante 1% (MPa)
1	4,78	27,50	36,70	48,80
2	4,97	25,80	42,10	53,90
3	4,77	20,70	70,00	72,30
Media	4,84	24,67	49,60	58,33
S.D.	0,11	3,54	17,87	12,36

**Tabla AII. 6.** Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 3,2 (MDI:PD) y curado de 15 min

Repetición	Tensión a la rotura (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Módulo (MPa)	Módulo secante 1% (MPa)
1	5,37	24,50	52,20	63,50
2	4,86	23,50	45,40	54,50
3	4,19	13,10	94,10	82,70
Media	4,81	20,37	63,90	66,90
S.D.	0,59	6,31	26,37	14,40

En las tablas AII.7 y AII. 8 se presentan los resultados de los ensayos de tracción-deformación de las láminas de poliuretano sintetizadas a partir del PD en una relación en peso de 1:4 (MDI:PD) y un curado de 50 min, a 90 °C y 80°C, respectivamente.

**Tabla AII. 7.** Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 1:4 (MDI:PD) y 50 min a 90 °C

Repetición	Tensión a la rotura (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Módulo secante 3% (MPa)
1	2,02	49,00	16,30
2	1,09	40,00	7,91
3	1,56	46,00	13,80
4	2,38	22,00	17,30
5	1,88	40,00	14,00
Media	1,78	39,00	13,90
S.D.	0,49	10,38	3,65

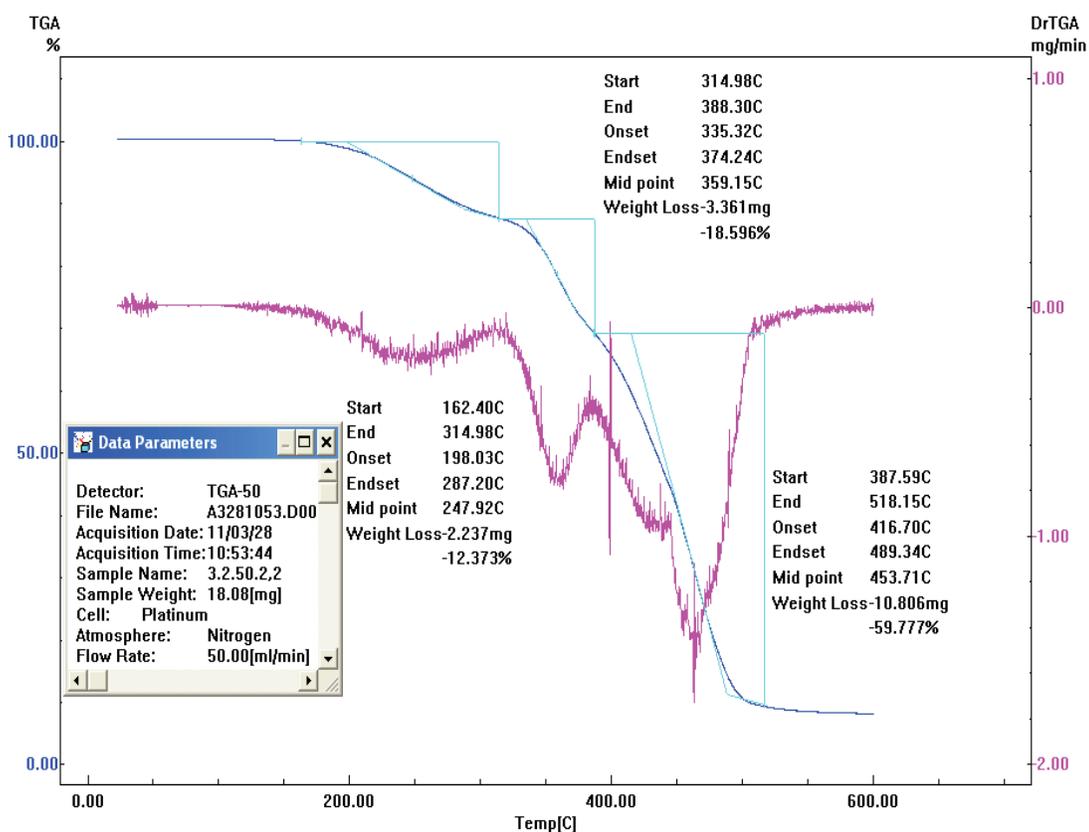
**Tabla AII. 8.** Resultados del ensayo tracción-deformación del material de poliuretano sintetizado en una relación en peso de 1:4 (MDI:PD) y 50 min a 80 ° C

<b>Repetición</b>	<b>Tensión a la rotura (MPa)</b>	<b>Elongación a la rotura (%)</b>	<b>Módulo secante 3% (MPa)</b>
1	7,46	30,00	7,46
2	8,42	32,00	8,42
3	7,28	30,00	7,28
4	8,94	110,00	8,94
5	2,94	54,00	2,94
Media	7,01	51,00	7,01
S.D.	2,44	11,70	2,44

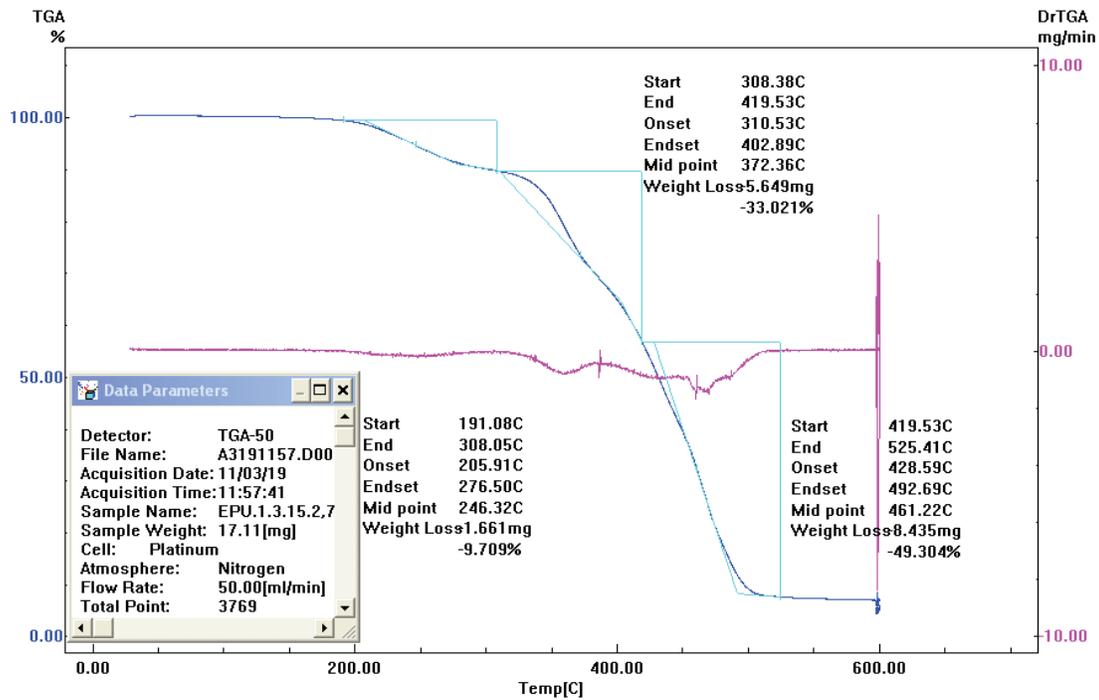
## ANEXO III

## RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL MATERIAL DE POLIURETANO SINTETIZADO

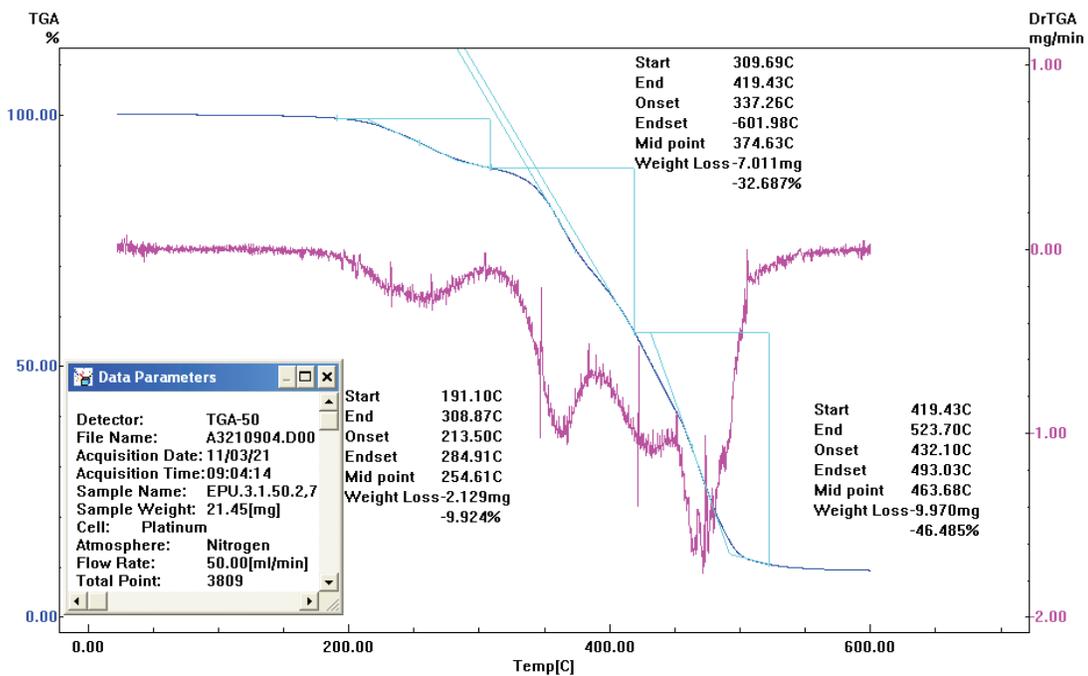
En las siguientes figuras de esta sección se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de las láminas del material de poliuretano sintetizado a base del producto de descomposición de la depolimerización de los residuos de espumas de poliuretano y MDI.



**Figura AIII.1.** Termograma por TGA del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,2 (MDI:PD), curado de 50 min y su primera derivada



**Figura AIII.2.** Termograma por TGA del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,7 (MDI:PD), curado de 15 min y su primera derivada



**Figura AIII.3.** Termograma por TGA del poliuretano sintetizado en una relación en peso de 2,7 (MDI:PD), curado de 50 min y su primera derivada

## ANEXO IV

## ANÁLISIS ESTADÍSTICO CON STATGRAPHICS

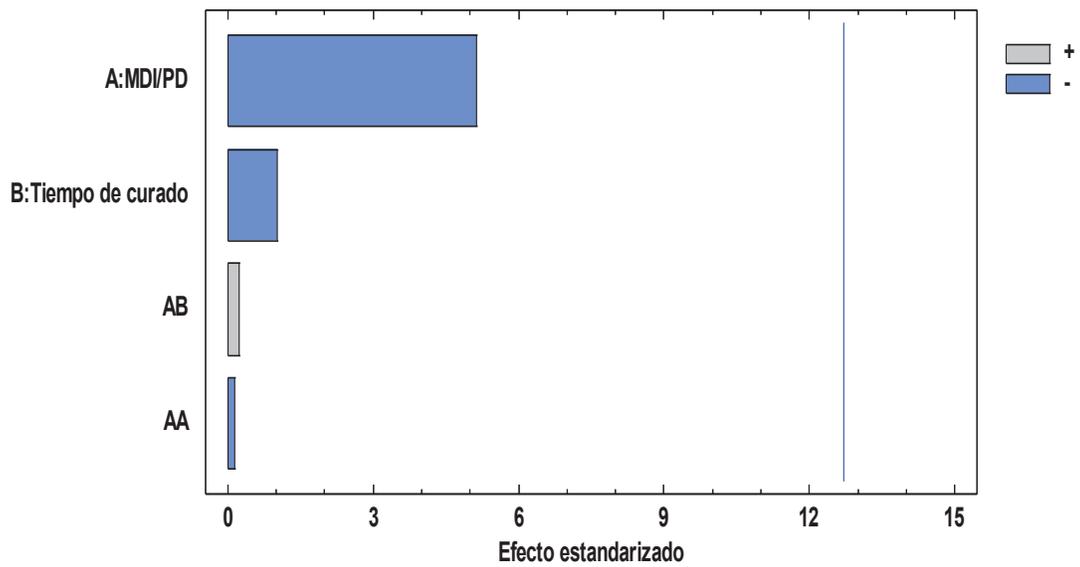


Figura AIV.1. Diagrama de Pareto estandarizado para la tensión a la rotura

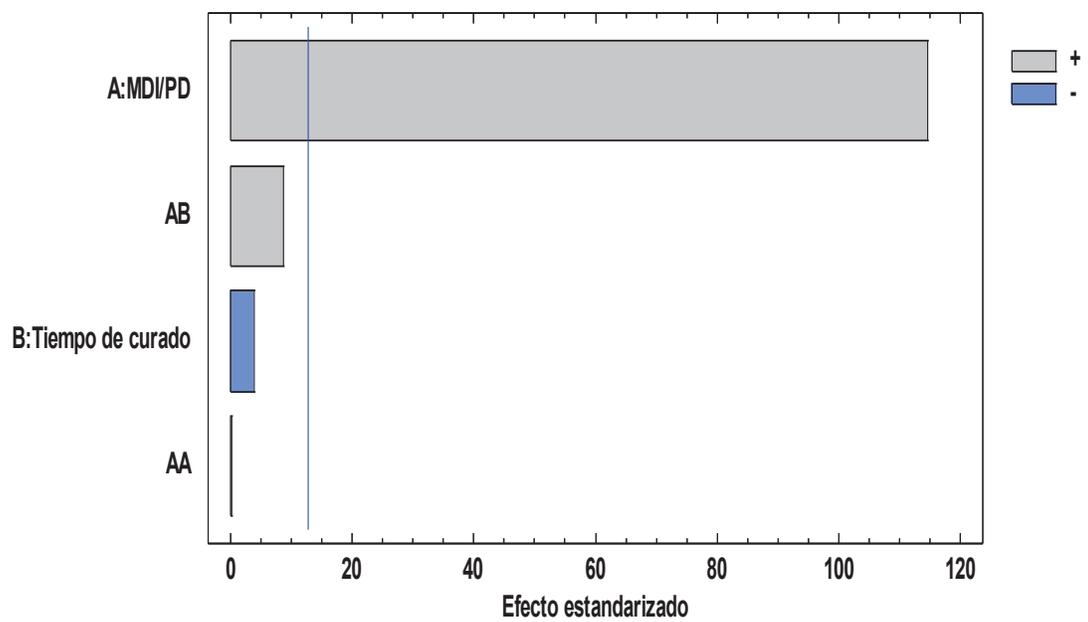


Figura AIV.2. Diagrama de Pareto estandarizado para la elongación a la rotura

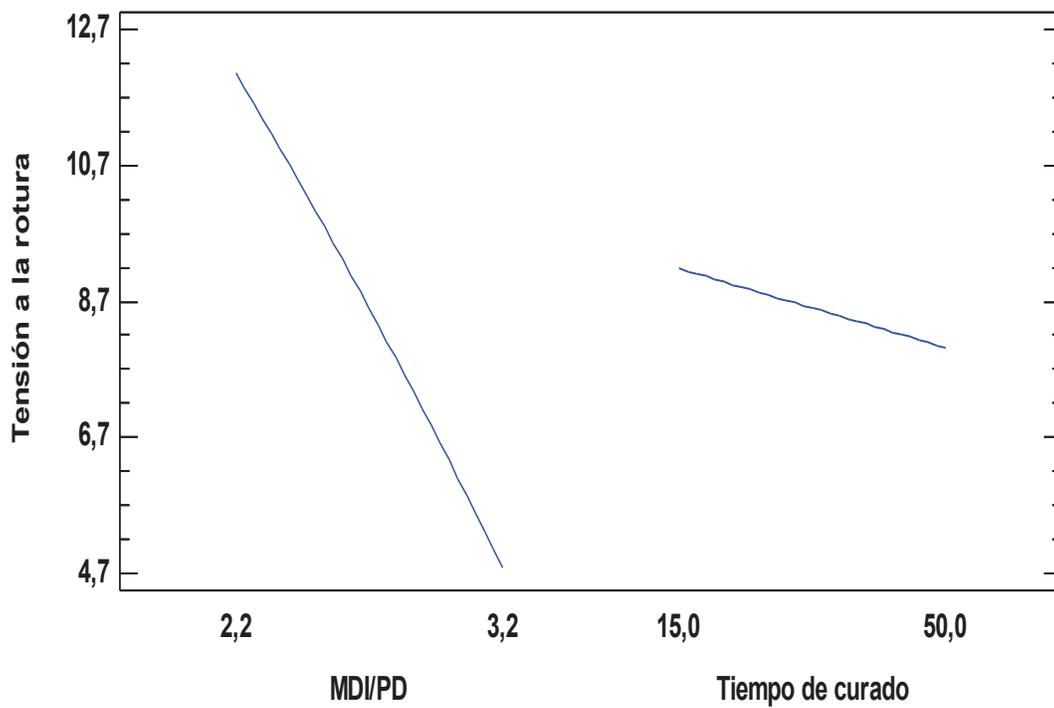


Figura AIV.3. Efectos principales para la tensión a la rotura

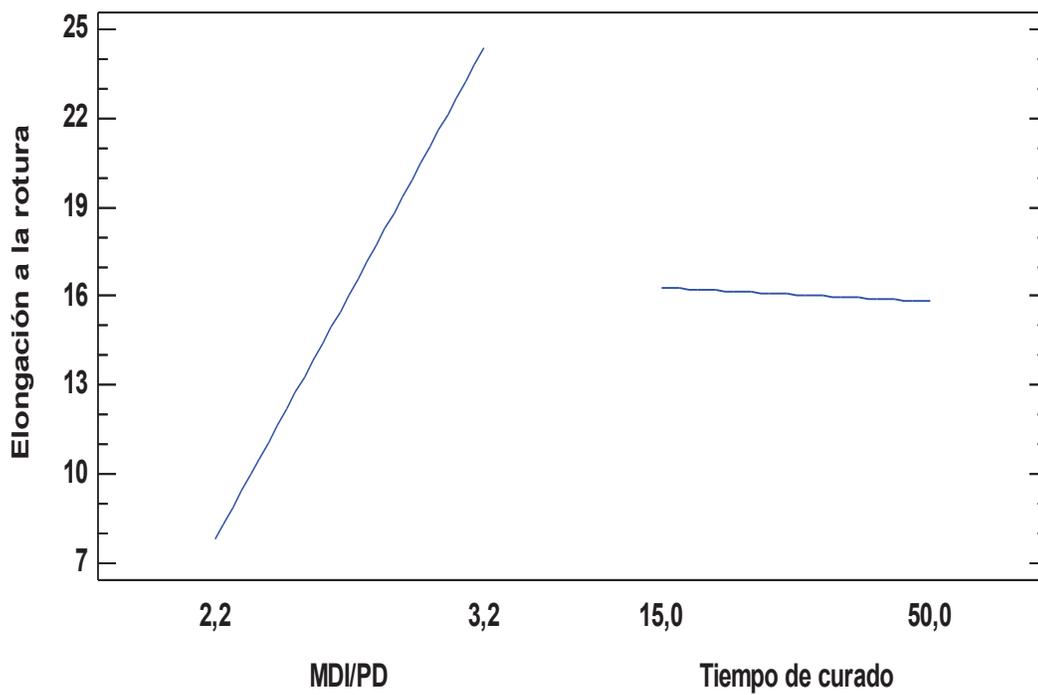


Figura AIV.4. Efectos principales para la elongación a la rotura