



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Evaluación de polioles obtenidos a partir de la depolimerización de PET para la formulación de espumas rígidas de poliuretano**

**Josué Hernández Chinchilla**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental  
Bogotá, Colombia

2024



# **Evaluación de polioles obtenidos a partir de la depolimerización de PET para la formulación de espumas rígidas de poliuretano**

**Josué Hernández Chinchilla**

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería Química**

Director (a):

I.Q Luis Alejandro Boyacá Mendivelso M.Sc.

Línea de Profundización:

Polímeros y Materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos.

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2024



*Al Señor Jesús, el autor y consumidor de la fe, a mis padres y familia.*



## Declaración de obra original

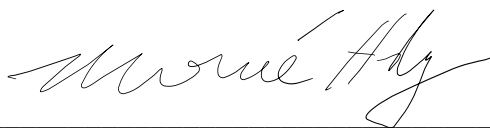
Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



---

I.Q Josué Hernández Chinchilla

Fecha 30/01/2024

## Agradecimientos

- Primeramente, le agradezco al Señor Jesús, es el mi guía cada día y la piedra angular de la existencia misma.
- Le agradezco al profesor Luis Alejandro Boyacá por ser un apoyo incondicional como director de este proceso de la maestría, por todo su conocimiento y dirección.
- Le agradezco a mis padres por brindarme todo el apoyo durante esta etapa de mi vida, a mi familia en especial a mis hermanos David, Olga y Leidy.
- Le agradezco a la Universidad Nacional de Colombia y al departamento de Ingeniería Química y ambiental por brindarme las herramientas necesarias para poder concluir el desarrollo de mi maestría.
- A ESPUMLATEX S.A. por el apoyo en la evaluación de pruebas finales del proyecto, sin ellos no fuese posible culminar este trabajo de grado; en especial le agradezco a Esteban García, Federico Forero y Karina Palacios por su apoyo.
- Le agradezco a mis compañeros de maestría Diana Guzmán, Elma Naranjo, Miguel Flórez, Liliana Ávila, Laura Nájera. A Ricardo Cortes por su disposición y apoyo en los laboratorios y equipos.



## Resumen

### **Evaluación de polioles obtenidos a partir de la depolimerización de PET para la formulación de espumas rígidas de poliuretano**

En este trabajo se evalúa el proceso de reciclaje químico del tereftalato de polietileno (PET) por medio de la depolimerización por glicólisis con dietilenglicol (DEG) asistido por microondas a escala de laboratorio con el fin de ser usados en la industria de poliuretano. Como primera etapa se realizó el estudio de diferentes catalizadores para el proceso entre los cuales el acetato de zinc tiene los mejores resultados llegando a una concentración de 1,2% en peso del sistema de reacción.

En la segunda etapa se produjeron polioles poliéster usando el acetato de zinc como catalizador y variando la relación de peso entre PET y DEG. Se llegaron a cuatro relaciones diferentes 1:2, 1:1, 1,2;1 y 1,6:1 en peso entre PET:DEG con los siguientes promedios de número de hidroxilo: 952 , 495, 484, 387 mg KOH/g respectivamente; con la relación 1:1 en peso entre el PET:DEG se hizo el análisis de curvas de calentamiento para observar el comportamiento el avance de reacción junto al análisis de datos de la prueba de termogravimetría (TGA).

En la tercera etapa se realizó la formulación y producción de poliuretanos rígidos y poliisocianuratos usando los polioles poliéster producidos. La inclusión de los polioles poliésteres producidos se realizó en distintos porcentajes del polioliol formulado. Se evaluaron las propiedades mecánicas de las piezas producidas como la resistencia a la compresión, deformación creep, estabilidad dimensional y factor k (el cual indica que tan eficiente es el producto para el aislamiento térmico la cual es una de las principales aplicaciones del poliuretano rígido) teniendo resultados positivos sobre las propiedades de resistencia a la compresión en una mejora del 9.5% y en el factor k en un 9.8% con respecto a los datos de la pieza de poliuretano de referencia sin polioliol poliéster producido. Estos resultados indican que es posible el uso de polioles poliésteres producidos en la

X Evaluación de polioles obtenidos a partir de la depolimerización de PET para la formulación de espumas rígidas de poliuretano

---

formulación de poliuretanos y ayudan a la reducción de costos en la fabricación de poliuretanos.

**Palabras Clave: Depolimerización, PET, glicólisis, Polioles poliéster, Poliuretano.**

## Abstract

### **Evaluation of polyols obtained from PET depolymerization for the formulation of rigid polyurethane foams.**

This work evaluates the process of chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET) by means of depolymerization by glycolysis with diethylene glycol (DEG) assisted by microwaves at laboratory scale in order to be used in the polyurethane industry.

As a first stage, the study of different catalysts for the process was carried out, among which zinc acetate has the best results reaching a concentration of 1.2% by weight of the reaction system.

In the second stage, polyester polyols were produced using zinc acetate as catalyst and varying the weight ratio between PET and DEG. Four different ratios 1:2, 1:1, 1.2:1 and 1.6:1 by weight between PET:DEG were reached with the following hydroxyl number averages: 952, 495, 484, 387 mg KOH/g respectively; with the 1:1 ratio by weight between PET:DEG, the analysis of heating curves and establishing reaction kinetics was done together with the analysis of thermogravimetry test data (TGA).

In the third stage, the formulation and production of rigid polyurethanes and polyisocyanurates using the produced polyester polyols was performed. The inclusion of the polyester polyols produced was carried out in different percentages of the formulated polyol. The mechanical properties of the produced parts were evaluated, such as compressive strength, creep deformation, dimensional stability and k-factor (which indicates how efficient the product is for thermal insulation, one of the main applications of rigid polyurethane), with positive results on the compressive strength properties with an improvement of 9.5% and on the k-factor by 9.8% with respect to the data of the reference polyurethane part without the produced polyester polyol. These results indicate that the use

of produced polyester polyols in the formulation of polyurethanes is possible and help to reduce costs in the manufacture of polyurethanes.

**Keywords: Depolymerization, PET, glycolysis, Polyester polyols, Polyurethane.**

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>XI</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XVI</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XX</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>1</b>
<b>General</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Capítulo 1: Depolimerización de PET</b> .....	<b>3</b>
1.1 Tereftalato de polietileno (PET) .....	3
1.2 Reciclaje de materiales poliméricos .....	4
1.3 Depolimerización de PET .....	5
1.3.1 Alcohólisis.....	5
1.3.2 Hidrólisis .....	6
1.3.3 Aminólisis .....	7
1.3.4 Glicólisis .....	8
1.4 Desarrollo del proceso de reacción en la glicólisis de PET .....	9
1.4.1 Catalizadores.....	9
1.5 Reacción Microondas.....	10
1.5.1 Efectos microondas .....	12
1.5.2 Glicólisis asistida por microondas .....	13
1.6 Materiales .....	15
1.6.1 Reactivos.....	15
1.6.2 Equipos: Reactor microondas .....	17
1.7 Metodología .....	20
1.7.1 Curvas de calentamiento .....	21
1.7.2 Estudio y selección de catalizador .....	22
1.7.3 Optimización de la producción de polioles DPZ .....	24
1.8 Resultados y discusión.....	24
1.8.1 Curvas de calentamiento .....	24
1.8.2 Estudio y selección de catalizador .....	31
1.8.3 Optimización de la producción de polioles DPZ .....	33
1.9 Conclusiones.....	34

<b>2. Capítulo 2: Caracterización de polioles poliéster base PET</b>	<b>35</b>
2.1 Metodología	35
2.1.1 Densidad	35
2.1.2 Viscosidad	36
2.1.3 Contenido de agua	36
2.1.4 Número de Hidroxilo	36
2.1.5 Espectroscopía FTIR	36
2.1.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)	36
2.2 Resultados y discusión	37
2.2.1 Densidad	37
2.2.2 Viscosidad	38
2.2.3 Contenido de agua	40
2.2.4 Número de hidroxilo	41
2.2.5 Espectroscopia FTIR	44
2.2.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)	49
2.3 Conclusiones	54
<b>3. Capítulo 3: Formulación de Poliuretano rígido con Polioles poliéster base PET</b>	<b>55</b>
3.1 Poliuretano	55
3.2 Espumas Flexibles	56
3.3 Espumas Rígidas	57
3.4 Materias Primas para PUR	57
3.4.1 Isocianatos	58
3.4.2 Polioliol	59
3.4.3 Agentes de Soplado	60
3.4.4 Catalizadores	61
3.4.5 Agentes de Actividad Superficial	64
3.4.6 Aditivos	65
3.5 Formulación de Poliuretano rígido	66
3.5.1 Polioliol formulado	67
3.5.2 Cálculos de formulación	68
3.6 Materiales	70
3.7 Metodología	71
3.7.1 Formulación de poliuretano con polioles obtenidos DPZ	72
3.7.2 Evaluación de formulaciones de poliuretano	75
3.8 Resultados y discusión	83
3.8.1 Evaluación de reactividad Manual	83
3.8.2 Densidad mínima de llenado y sobreempaque en el molde Brett	85
3.8.3 Distribución de densidad	88
3.8.4 Resistencia a la compresión	90
3.8.5 Conductividad Térmica	91
3.8.6 Estabilidad Dimensional	93
3.8.7 Deformación Creep	94
3.8.8 Inflamabilidad	94
3.8.9 Evaluación de reactividad Manual	96
3.8.10 Densidad mínima de llenado y sobreempaque en el molde Brett	99
3.8.11 Distribución de densidad	101
3.8.12 Resistencia a la compresión	102
3.8.13 Conductividad Térmica	104

---

3.8.14 Estabilidad Dimensional.....	104
3.8.15 Deformación Creep.....	105
3.8.16 Inflamabilidad .....	105
3.9 Conclusiones.....	106
<b>4. Conclusiones.....</b>	<b>108</b>
4.1 Conclusiones.....	108
4.1.1 Desarrollo Exitoso del Proceso de Depolimerización .....	108
4.1.2 Caracterización de los Polioles .....	108
4.1.3 Formulación Efectiva de Espumas Rígidas de Poliuretano .....	109
<b>A. Anexo: Graficas y datos análisis termogravimétrico.....</b>	<b>110</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>118</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1.</b> Estructura química del PET.....	3
<b>Figura 1-2.</b> Reacción de Metanólisis de PET (Sheel & Pant, 2019).....	5
<b>Figura 1-3.</b> Reacción de Hidrólisis alcalina de PET (Sheel & Pant, 2019). ....	6
<b>Figura 1-4.</b> Reacción de Aminólisis de PET (Sheel & Pant, 2019).....	7
<b>Figura 1-5.</b> Reacción de depolimerización de PET glicólisis (Elgegren et al., n.d.).....	8
<b>Figura 1-6.</b> Tipos de calentamientos (Kappe, 2004). ....	12
<b>Figura 1-7.</b> Influencia de la temperatura en la conversión del PET (Achilias et al., 2010) .....	15
<b>Figura 1-8.</b> Material PET usado para la reacción.....	16
<b>Figura 1-9.</b> Magnetrón Galanz M24FB-610. ....	17
<b>Figura 1-10.</b> Equipo Microondas modificado exterior.....	18
<b>Figura 1-11.</b> Equipo Microondas modificado interior.....	18
<b>Figura 1-12.</b> Equipo microondas acoplado al sistema de destilación.....	19
<b>Figura 1-13.</b> Reactor de 500mL con baffles, boca de toma de temperatura (A), boca de salida de vapores (B). ....	20
<b>Figura 1-14.</b> Etapas de proceso glicólisis de PET: (a) Carga de materiales al reactor, (b) Ensamble del montaje, (c) Reacción en curso, (d) Filtración del producto, (e) Producto final.....	21
<b>Figura 1-15.</b> Curvas de calentamiento DEG a 50 y 100% de potencia. ....	25
<b>Figura 1-16.</b> Reacción de depolimerización relación 1:1 (PET: DEG) (1%w/w catalizador): (a) minuto 0, (b) minuto 3, (c) minuto 6, (d) minuto 9, (e) minuto 12, (f) minuto 15, (g) minuto 18, (h) minuto 21, (i) fin de reacción. ....	26
<b>Figura 1-17.</b> Curvas de calentamiento diferentes catalizadores: (a) Bicarbonato de sodio, (b) Acetato de zinc, (c) Acetato de manganeso, (d) Acetato de plomo .....	27
<b>Figura 1-18.</b> Curvas de calentamiento ensayos polioles DPZ: (a) relación 1:1 (PET: DEG), (b) relación 1,2:1 (PET: DEG) .....	28
<b>Figura 1-19.</b> Reacción de depolimerización relación 1,2:1 (PET: DEG) (1%w/w catalizador): (a) PET sin reaccionar fondo del reactor (minuto 36).....	28
<b>Figura 1-20.</b> Curvas de calentamiento ensayos polioles DPZ relación 1,6:1 (PET: DEG): (a, c) Ensayos primera carga de PET al reactor, (b, d) Ensayos segunda carga de PET al reactor. ....	30
<b>Figura 1-21.</b> Ensayo DPC (carbonato de sodio 1%): (a) Ensayo DPC 2, (b) Masa de PET sin depolimerizar DPC 2. ....	31



<b>Figura 1-22.</b> Separación de fases ensayos DPC: (a) Bicarbonato de sodio, (b) Bicarbonato de sodio, (c) Acetato de Manganeso, (d) Acetato de manganeso.....	32
<b>Figura 1-23.</b> Ensayo DPC3 Acetato de Zinc. ....	32
<b>Figura 1-24.</b> Separación de fases ensayos DPC con acetato de plomo.....	33
<b>Figura 2-1.</b> Estudio de viscosidad polioles DPZ a diferente relación (PET: DEG). ....	40
<b>Figura 2-2.</b> Análisis de tipo de fluido polioles DPZ. ....	40
<b>Figura 2-3.</b> Número de hidroxilo polioles DPZ a diferentes relaciones PET: DEG.....	42
<b>Figura 2-4.</b> Seguimiento del Número de hidroxilo en la reacción: (a) DPZ 12 y repetición, (b) DPZ 13 y repetición.....	44
<b>Figura 2-5.</b> Prueba de medición de Número de hidroxilo. ....	44
<b>Figura 2-6.</b> Análisis FTIR DPC.....	45
<b>Figura 2-7.</b> Estructura ácidos carboxílicos aromáticos. ....	45
<b>Figura 2-8.</b> Estructura tipo tereftalato.....	46
<b>Figura 2-9.</b> Análisis FTIR polioles DPZ a diferente relación PET: DEG (2000-600cm <sup>-1</sup> ). 47	47
<b>Figura 2-10.</b> Análisis FTIR polioles DPZ a diferente relación PET: DEG (4100-2000cm <sup>-1</sup> ). ....	47
<b>Figura 2-11.</b> Análisis FTIR seguimiento reacción DPZ 12. ....	48
<b>Figura 2-12.</b> Análisis TGA muestras DPZ 12 y 13 durante la reacción (0 -28 minutos)..	49
<b>Figura 2-13.</b> Análisis TGA muestras DPZ 12 y 13 durante la reacción (28-50 minutos). 50	50
<b>Figura 2-14.</b> Variación de la Concentración fase líquida: (a) DPZ 12, (b) DPZ 13.....	51
<b>Figura 2-15.</b> Filtración y secado de PET sin reaccionar. ....	52
<b>Figura 2-16.</b> Variación de las concentraciones en el reactor: (a) DPZ 12, (b) DPZ 13. ..	53
<b>Figura 3-1.</b> Estructura química del Poliuretano. ....	56
<b>Figura 3-2.</b> Reacciones secundarias entre materias primas en la formación de poliuretano. ....	62
<b>Figura 3-3.</b> Composición básica de polioliol formulado.....	68
<b>Figura 3-4.</b> Molde Brett. ....	75
<b>Figura 3-5.</b> Espuma cargada en molde Brett. ....	77
<b>Figura 3-6.</b> Esquema de corte para piezas de espuma rígida molde Brett. ....	77
<b>Figura 3-7.</b> Determinación de masa de probetas molde Brett. ....	78
<b>Figura 3-8.</b> Determinación de densidad por inmersión en agua. ....	79
<b>Figura 3-9.</b> Máquina Universal de ensayos INSTRON.....	79
<b>Figura 3-10.</b> Equipo de medición de Factor K.....	80
<b>Figura 3-11.</b> Prueba de estabilidad dimensional. (a) Puntos de medición, (b) Medición de cuerpos de prueba .....	80
<b>Figura 3-12.</b> Equipos para prueba de Estabilidad dimensional: (a) Horno 70°C, (b) Congelador -30°C.....	81
<b>Figura 3-13.</b> Cámara de presión para prueba de deformación Creep. ....	82
<b>Figura 3-14.</b> Cámara de inflamabilidad. ....	83
<b>Figura 3-15.</b> Reactividades Manuales de formulaciones F-DPZ con polioles poliéster DPZ : (a) DPZ2, (b) DPZ4, (c) DPZ 5, (d) DPZ 7, (e) DPZ 8, (f) DPZ 9, (g) DPZ 10, (h) DPZ 11. ....	84
<b>Figura 3-16.</b> Piezas tipo Brett formulas F-DPZ 5 y 8.....	86

<b>Figura 3-17.</b> Distribución de densidad de fórmulas F-DPZ: (a) de F-DPZ 1:1 (PET: DEG), (b) de F-DPZ 1,2:1 (PET: DEG), de F-DPZ 1,6:1 (PET: DEG) .....	89
<b>Figura 3-18.</b> Distribución de densidades promedios F-DPZ.....	89
<b>Figura 3-19.</b> Resistencia a la compresión Fórmulas F-DPZ.....	90
<b>Figura 3-20.</b> Resistencia a la compresión de promedios F-DPZ.....	91
<b>Figura 3-21.</b> Conductividad térmica fórmulas F-DPZ.....	92
<b>Figura 3-22.</b> Conductividad Térmica promedios fórmulas F-DPZ.....	92
<b>Figura 3-23.</b> Inflamabilidad promedio formulas F-DPZ.....	95
<b>Figura 3-24.</b> Ensayo de envejecimiento fórmula F-DPZ 8 (12,82%) en horno 50°C: (a) Tiempo de Crema, (b) Tiempo de gel, (c) Tiempo de tacto libre.....	99
<b>Figura 3-25.</b> Cambio de densidad libre en ensayo de envejecimiento F-DPZ 8 (12,82%). .....	99
<b>Figura 3-26.</b> Distribución de densidad fórmulas F-DPZ fase 2: (a) F-DPZ 8, (B) F-DPZ. ....	102
<b>Figura 3-27.</b> Resistencia a la compresión fórmulas F-DPZ fase 2.....	103
<b>Figura 3-28.</b> Inflamabilidad fórmulas F-DPZ fase 2.....	106



## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1-1.</b> Diferentes catalizadores usados en los procesos de depolimerización PET en la glicolisis (Sheel & Pant, 2019), (Raheem et al., 2019), (Shukla & Kulkarni, 2002).....	10
<b>Tabla 1-2.</b> Influencia del tiempo de reacción sobre la conversión de PET (Tayone et al., 2016). .....	14
<b>Tabla 1-3.</b> Propiedades físicas del Dietilenglicol .....	16
<b>Tabla 1-4.</b> Condiciones de proceso estudio de catalizadores. ....	23
<b>Tabla 1-5.</b> Ensayos de Estudio de catalizadores. ....	23
<b>Tabla 1-6.</b> Condiciones de proceso producción de polioles poliéster DPZ. ....	24
<b>Tabla 1-7.</b> Condiciones finales de proceso producción de polioles DPZ. ....	29
<b>Tabla 2-1.</b> Densidad ensayos DPC.....	37
<b>Tabla 2-2.</b> Densidad ensayos DPZ .....	38
<b>Tabla 2-3.</b> Viscosidad ensayos DPC.....	39
<b>Tabla 2-4.</b> Viscosidad ensayos DPZ.....	39
<b>Tabla 2-5.</b> Contenido de agua polioles DPZ .....	41
<b>Tabla 2-6.</b> Número de hidroxilo polioles DPZ.....	42
<b>Tabla 2-7.</b> Datos de variación de concentración fase líquida DPZ12 .....	51
<b>Tabla 2-8.</b> Datos de variación de concentración fase líquida DPZ13 .....	52
<b>Tabla 2-9.</b> Conversión de PET en diferentes tiempos de reacción.....	53
<b>Tabla 3-1.</b> Iniciadores de Polioles poliéter .....	60
<b>Tabla 3-2.</b> Propiedades de MDI polimérico. ....	70
<b>Tabla 3-3.</b> Composición Polioliol sistema TRG-REF. ....	71
<b>Tabla 3-4.</b> Tabla Características de polioles producidos DPZ.....	72
<b>Tabla 3-5.</b> Formulación polioles F-DPZ Fase 1, Polioliol poliéster DPZ (12,81%).....	73
<b>Tabla 3-6.</b> Formulación de polioles F-DPZ Fase 2, Polioliol poliéster DPZ (16%).....	74
<b>Tabla 3-7.</b> Formulación de polioles F-DPZ Fase 2, Polioliol poliéster DPZ (20%).....	74
<b>Tabla 3-8.</b> Tiempos de reactividad fórmulas F-DPZ. ....	84
<b>Tabla 3-9.</b> Masa mínima de llenado fórmulas F-DPZ.....	85
Para evaluar el impacto de los polioles poliéster DPZ en las propiedades mecánicas se empaquetaron las F-DPZ a una densidad de 40 kg/m <sup>3</sup> . Los resultados de las pruebas físicas realizadas en esta fase se presentan a continuación ( <b>Tabla 3-10</b> ), siendo estos el promedio de dos piezas tipo Brett por cada formulación F-DPZ. <b>Tabla 3-10.</b>	
Propiedades físicas ensayos Fase 1 con formulaciones F-DPZ.....	86

---

<b>Tabla 3-11.</b> Fórmulas F-DPZ Similares. ....	87
<b>Tabla 3-12.</b> Comparación de Conductividad térmica. ....	93
<b>Tabla 3-13.</b> Estabilidad dimensional promedio fórmulas F-DPZ. ....	93
<b>Tabla 3-14.</b> Deformación Creep promedio fórmulas F-DPZ.....	94
<b>Tabla 3-15.</b> Fórmulas F-DPZ Fase 2.....	96
<b>Tabla 3-16.</b> Tiempos de reactividad fórmulas F-DPZ Fase 2.....	97
<b>Tabla 3-17.</b> Masa mínima de llenado fórmulas fase 2. ....	100
<b>Tabla 3-18.</b> Propiedades físicas ensayos Fase 2 formulaciones F-DPZ.....	101
<b>Tabla 3-19.</b> Comparación Conductividad térmica fórmulas F-DPZ fase 2. ....	104
<b>Tabla 3-20.</b> Estabilidad dimensional fórmulas F-DPZ fase 2. ....	105
<b>Tabla 3-21.</b> Deformación Creep fórmulas F-DPZ fase 2.....	105



# Introducción

La producción mundial de plásticos en 2019 fue de 370 millones de toneladas, de estos 17,4 millones de toneladas corresponden a la recolección de residuos de envases plásticos en Europa de los cuales solo el 42% se reciclan (Plastics Europe, 2020). Según este informe europeo la producción de plástico se duplicará para el año 2050.

Principalmente los envases plásticos se producen con la resina de tereftalato de polietileno (PET), según el portal Statista que maneja cifras mundiales de producción actualmente se producen 30,5 millones de toneladas al año (Statista Research Department, 2023), en este informe se menciona que actualmente en el mundo se recicla el 30% del PET usado en botellas plásticas. En Colombia según el informe “Situación actual de los plásticos en Colombia y su impacto en el medio ambiente” en Bogotá se generan 6.265 Toneladas/día de residuos sólidos de los cuales el 56% corresponden a residuos plásticos, también menciona que el consumo de material plástico es de 1.250.000 Ton/año (Clínica Jurídica de Medio Ambiente y Salud Pública, 2021). La producción de botellas plásticas en el país es de 50.000 Ton/año y de 10 botellas que se producen solo se llegan a reciclar tres botellas (Dinero, 2019), empresas como ENKA y APROPET se especializan en transformar los residuos de PET para reciclaje, actualmente entre las dos empresas en promedio reciclan el 30% de las botellas plásticas en el país.

Según un estudio el reciclaje de polietileno de alta densidad (HDPE) y PET evaluado mediante un análisis de ciclo de vida (LCA) muestra que tiene un impacto ambiental menor en comparación de la producción de estas resinas vírgenes. La reducción se puede ver las

emisiones de gases de efecto invernadero y consumos de energía para la producción de mismas (Bataineh, 2020).

La razón de uso de los materiales termoplásticos son sus propiedades fisicoquímicas, resistencia a la corrosión, baja densidad, alta resistencia y su fácil procesamiento; esto ha incitado su alta producción a través del tiempo. Una de las soluciones a los problemas ambientales es el reciclaje de los termoplásticos el cual busca un mejor aprovechamiento de los residuos para darles un mayor valor agregado.

El reciclaje primario de materiales termoplásticos consiste en la recuperación y reutilización de materiales recién producidos que tengan defectos antes de que llegue al usuario final. El Reciclaje secundario de los materiales termoplásticos implica el uso de materiales ya usados por el consumidor y tiene las siguientes etapas:

- Recolección
- Limpieza y secado
- Molienda
- Clasificación
- Extrusión y peletizado
- Manufactura

Las desventajas de este método son la heterogeneidad de los residuos sólidos debido a la degradación de sus propiedades debido al uso de resina usada de menor peso molecular (Grigore, 2017).

Los residuos termoplásticos pueden ser reciclados químicamente, por ejemplo, el PET se puede procesar químicamente por diferentes tratamientos (Tabla A. Tratamientos de depolimerización del PET) mediante la depolimerización parcial o total en oligómeros en otros productos (Jankauskaitė et al., 2008). Estos pueden ser utilizados como materias primas para nuevos productos y se pueden mezclar con otros materiales para ser procesados para la producción de PET, poliuretanos, cloruro de vinilo y poliésteres.



**Tabla A.** Tratamientos de depolimerización del PET

<b>Proceso</b>	<b>Reactante</b>	<b>Producto</b>
<b>Hidrólisis</b>	Agua	ácido tereftálico y etilenglicol
<b>Metanolisis</b>	Metanol	Dimetil tereftalato y etilenglicol
<b>Aminólisis</b>	Aminas	Tereftalamida
<b>Glicólisis</b>	EG o DEG	bis (2-hidroxietyl) tereftalato, BHET

La metanolisis del PET tiene lugar a altas temperaturas y presiones y como productos principales se obtienen dimetiltereftalato y etilenglicol. El primer producto debe purificarse y se puede usar para la síntesis de PET nuevo. La aminólisis del PET se utilizan aminas como la alilamina, la morfolina, las poliamidas y la hidracina. El principal producto de esta reacción es la Tereftalamida.

Usando la reacción de glicólisis en la depolimerización de PET se usan varios tipos de glicoles como agentes de escisión como el etilenglicol (EG) o el Dietilenglicol (DEG) en presencia de catalizadores de transterificación (principalmente acetatos metálicos para romper los enlaces de los ésteres). Los productos generados en este proceso pueden ser dioles y polioles oligoméricos como el tereftalato de bis(2-hidroxietyl) o el tereftalato de dimetilo.(Jankauskait et al., 2009); estos productos se pueden utilizar en la síntesis de PET nuevo y otro tipo de polímeros como también en la aplicación de estos polioles tipo poliéster para la formulación de espumas de poliuretano (PU).



# Objetivos

## General

Obtener y caracterizar polioles generados por depolimerización de PET a partir de diferentes condiciones de reacción para la formulación de espumas rígidas de poliuretano.

## Específicos

- Desarrollar el proceso de depolimerización de PET a escala de laboratorio.
- Caracterizar fisicoquímicamente los polioles obtenidos en la depolimerización de PET.
- Formular espumas rígidas de poliuretano con los polioles obtenidos.

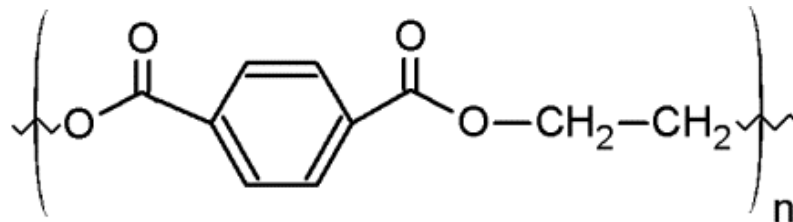


# 1. Capítulo 1: Depolimerización de PET

## 1.1 Tereftalato de polietileno (PET)

El tereftalato de polietileno (PET) es un material polimérico clasificado como un poliéster termoplástico que posee múltiples aplicaciones, tales como en la producción de fibras textiles, botellas, películas y otros productos. Alrededor del 60% de la producción de PET se utiliza en fibras sintéticas, mientras que un 30% de la demanda mundial se destina a la producción de botellas (Statista Research Department, 2023).

La versatilidad del PET radica en su capacidad para generar una amplia gama de productos con diferentes pesos moleculares. Además, dependiendo de su procesamiento y su historia térmica, puede presentarse en estado amorfo o semicristalino. Este polímero puede obtenerse mediante la reacción de esterificación del ácido tereftálico y el etilenglicol, con agua como subproducto, o por la reacción de transesterificación entre el etilenglicol y el dimetil (Plasctics Europe, 2020).



**Figura 1-1.** Estructura química del PET

## 1.2 Reciclaje de materiales poliméricos

La reutilización de polímeros es necesaria debido a que la mayoría tienen baja degradabilidad, lo que genera una gran cantidad de desechos que pueden ocasionar significativos problemas ambientales. Estos polímeros pueden reciclarse para la producción de materias primas utilizadas en la formulación de otros polímeros, entre los que se encuentra el poliuretano. Este tipo de reciclaje puede resultar en ahorros significativos en términos de energía y materias primas.

En la producción de poliuretano (PU) se usan dos principales materias primas: poliol e isocianato; dependiendo de los diferentes tipos de polioles e isocianatos es posible obtener una variedad de este polímero. Mediante la incorporación de aditivos, alargadores de cadena, reticulantes, catalizadores y espumantes (Simón et al., 2018) es posible abarcar un amplio espectro de desempeño. Según su aplicación, estos pueden clasificarse en espumas rígidas o flexibles.

Existe una normativa para el reciclaje de este tipo de material, la norma ASTM D5033 (ASTM D5033-00, 2007) que clasifica los procesos de reciclaje de la siguiente manera (Simón et al., 2018):

- Reciclado primario: Este se refiere a "la transformación de la chatarra de plástico en un producto con características similares a las del producto original".
- Reciclado secundario: Se refiere a "el tratamiento de la chatarra de plástico en un producto que tiene características diferentes a las del producto original".
- Reciclado terciario: Este involucra "la producción de productos químicos básicos o combustibles a partir de chatarra o material plástico separado, que forme parte de un flujo de residuos municipales u otra fuente".

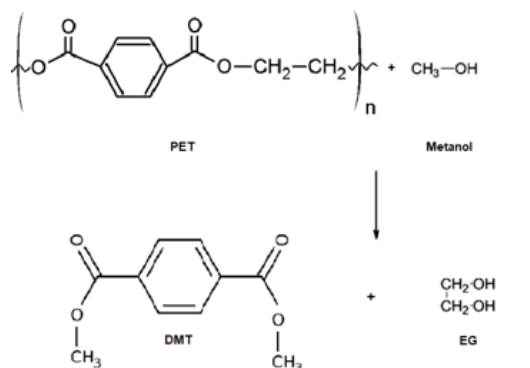
- Reciclado cuaternario: Este se enfoca en "la recuperación útil de la energía contenida en la chatarra de plástico a través de su uso como combustible para la fabricación de productos como vapor, electricidad, entre otros".

## 1.3 Depolimerización de PET

El reciclaje químico de materiales poliméricos implica la conversión del material a través de la depolimerización de la cadena polimérica; esta cadena se fragmenta en unidades monoméricas y junto a oligómeros (partes mas grandes de la estructura polimérica), existen varios procesos químicos por los cuales se puede hacer depolimerización de PET:

### 1.3.1 Alcohólisis

La reacción que ocurre es la transterificación de PET con el alcohol, esta ocurre a temperaturas de entre 180 y 280°C y a presiones altas de alrededor de entre 20 y 40 atm que usa como catalizador un compuesto organometálico y como producto de la reacción tenemos tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG) en forma de monómeros. Una de las desventajas de este procedimiento es su complejidad, además de los altos costos asociados con la refinación y separación de los componentes; además se debe realizar una purificación después de la reacción porque puede ocurrir la transterificación de DMT con el EG en tereftalato de dietilenglicol y PET (Raheem et al., 2019).

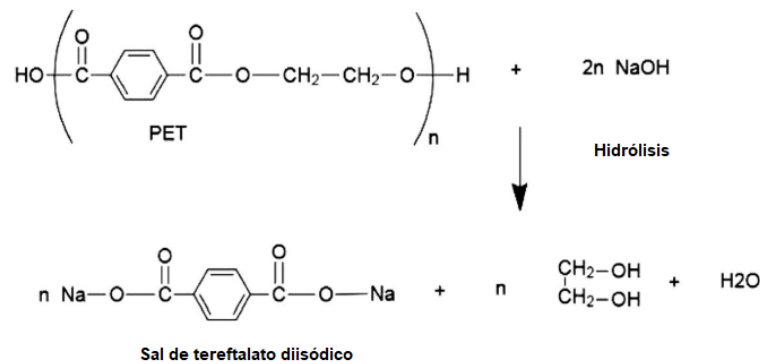


**Figura 1-2.** Reacción de Metanólisis de PET (Sheel & Pant, 2019).

El agua puede dañar este proceso pues puede desactivar el catalizador y formar varios azeótropos.

### 1.3.2 Hidrólisis

En el proceso de hidrólisis de PET se puede realizar con agua en un medio alcalino, ácido o neutro; este proceso se realiza a alta presión y temperatura. El resultado de esta reacción produce monómeros de ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG) (Sheel & Pant, 2019), mientras la reacción avanza se generan subproductos como el ácido carboxílico y un alcohol. Cuando se realiza la hidrólisis neutra se realiza con los residuos de PET con agua a una temperatura de entre 200 y 300°C y la presión puede variar de entre las 20 y 40 atm, se usan catalizadores de acetatos alcalinos y la relación entre el agua y el PET es de 5:1 en peso. Si la hidrólisis es alcalina se debe realizar la reacción con una solución alcalina usando NaOH del 4-20% en peso con un rango de temperatura de 200 a 250°C bajo presión de entre 10 a 40 atm, este proceso puede durar varias horas y se produce una solución salina que luego por acidificación se puede obtener el TPA por precipitación.



**Figura 1-3.** Reacción de Hidrólisis alcalina de PET (Sheel & Pant, 2019).

En la hidrólisis ácida se usa un medio con un ácido fuerte, este medio se puede hacer con ácidos como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{HNO}_3$  en diferentes proporciones. Esta mezcla depolimeriza el PET en TPA y EG, este proceso no requiere presiones y temperaturas altas, pero presenta como principal problema la corrosión y que el EG en presencia de excesos de  $\text{HNO}_3$  se oxida a ácido oxálico; esto último es positivo porque el ácido oxálico tiene mayor valor que el TPA y el EG (Raheem et al., 2019).

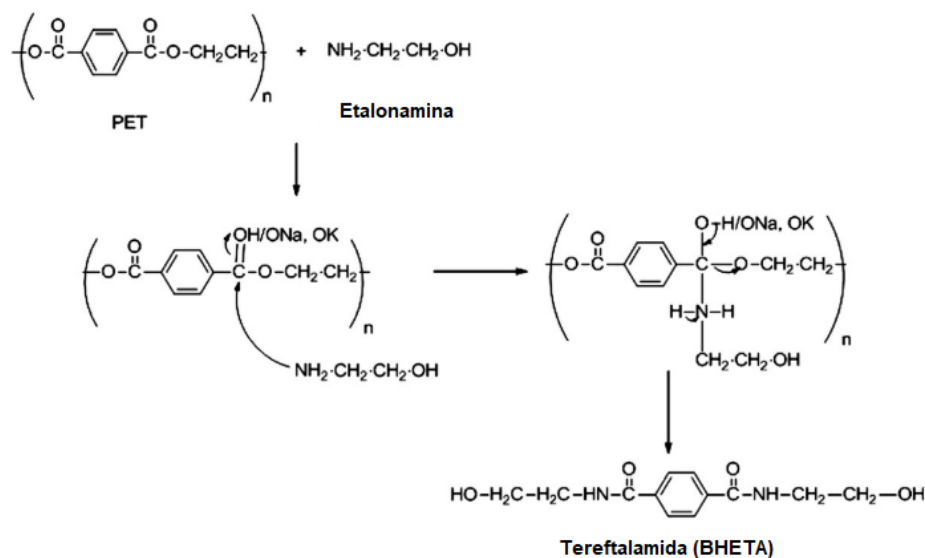
En resumen, este proceso puede presentar varias dificultades por las altas presiones y temperaturas de proceso y los problemas relacionas a la corrosión cuando se maneja en



medio ácido (Jankauskaitė et al., 2008), comúnmente los tiempos de reacción pueden estar entre 3 a 5 horas.

### 1.3.3 Aminólisis

La Aminólisis es un proceso que se puede utilizar para la depolimerización del PET. Para llevarlo a cabo, se utilizan aminas como la morfolina, la hidracina, la alilamina e incluso poliaminas. Las presiones que se emplean en este proceso son aproximadamente de 20 atm.

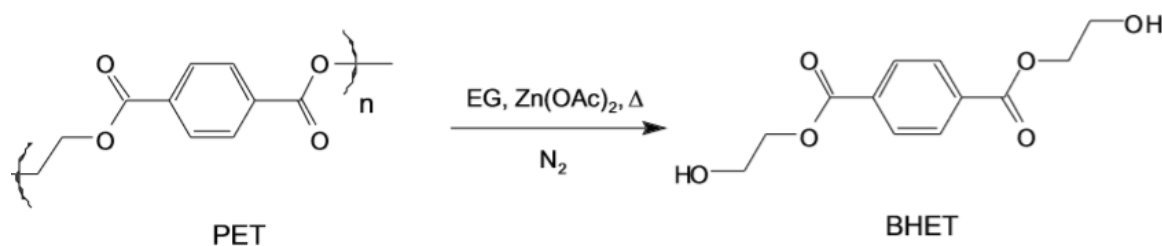


**Figura 1-4.** Reacción de Aminólisis de PET (Sheel & Pant, 2019).

La reacción puede realizarse con una relación molar de 1:6 entre el PET y la etanolamina, y puede hacer uso de catalizadores como el ácido acético, el acetato de sodio y el sulfato de potasio. Los tiempos de reacción pueden variar hasta las 8 horas, y después de la reacción es necesario realizar lavados con exceso de agua destilada para precipitar el producto, que es la tereftalamida (BHETA) (Shukla & Harad, 2006).

### 1.3.4 Glicólisis

La glicólisis es un proceso en el cual se somete el PET a una reacción de transesterificación con un exceso de glicol. Este proceso generalmente opera a temperaturas que oscilan entre los 180-240°C y a altas presiones, todo ello en presencia de catalizadores. El producto resultante es el tereftalato de bis-hidroxiethyl (BHET), que es el monómero a partir del cual se forma el PET. Como agentes de escisión, se utilizan glicoles como el etilenglicol (EG) o el dietilenglicol (DEG), en presencia de catalizadores, principalmente acetatos metálicos. Los productos generados en el proceso pueden ser dioles y polioles oligoméricos, como el tereftalato de bis-hidroxiethyl (BHET) o el dimetil tereftalato (Jankauskaitė et al., 2008).



**Figura 1-5.** Reacción de depolimerización de PET glicólisis (Elgegren et al., n.d.).

Los catalizadores más comúnmente utilizados son de tipo organometálico, como los acetatos de zinc, cobalto y magnesio. Grandes empresas del sector químico, como DuPont, Dow Chemicals y Shell Polyester, han explorado estos procesos (Raheem et al., 2019).

## 1.4 Desarrollo del proceso de reacción en la glicólisis de PET

En el proceso de glicólisis de PET es importante considerar diversos parámetros, el tipo de glicol que utiliza, el catalizador y las condiciones de proceso como la temperatura, la presión del sistema y tiempo de reacción. Se debe tener en cuenta la relación entre el glicol y la resina (Glicol : PET), la relación del catalizador en el medio (Catalizador : Glicol). La mayoría de los estudios de la glicólisis usa como agente de escisión el etilenglicol (EG) (Raheem et al., 2019), también se puede usar agentes como el dietilenglicol (DEG). En la literatura se encuentra el uso de diferentes catalizadores como lo son: acetato de zinc, acetato de plomo, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio entre otros (Shukla & Kulkarni, 2002). Las relaciones más comunes entre el agente de escisión y la resina son altas, pues se busca un exceso del glicol para facilitar la degradación de la resina en el medio; la relación más usada es de 4:1 y 6:1 (Glicol: PET).

### 1.4.1 Catalizadores

La reacción que se lleva a cabo en la depolimerización es la transterificación y puede usar distintos catalizadores para este fin; como se mencionó anteriormente los más comunes los catalizadores organometálicos y sales metálicas como el acetato de zinc, acetato de magnesio, acetato de cobalto y acetato de plomo (Sheel & Pant, 2019).

La importancia del uso de los catalizadores viene dada por la ayuda en el desarrollo de esta y la reducción de tiempos de reacción, en este proceso lo más común es tiempos de reacción de 8 a 5 horas y con el uso de los catalizadores se puede reducir a las 2 horas (Sheel & Pant, 2019).

La proporción de uso de estos catalizadores depende de la relación entre el glicol y la resina, a continuación, se muestra los diferentes catalizadores que se han usado en los diferentes estudios (**Tabla 1-1**).

**Tabla 1-1.** Diferentes catalizadores usados en los procesos de depolimerización PET en la glicolisis (Sheel & Pant, 2019), (Raheem et al., 2019), (Shukla & Kulkarni, 2002).

<b>Catalizador usado</b>	<b>Relación (Glicol : PET)</b>	<b>Relación (PET: Catalizador) w/w</b>
Acetato de Zinc	EG : PET (5:1) w/w	0,01
Acetato de Zinc, Fosfato de titanio	EG : PET (2,77:1) (mol/mol)	0,003
Acetato de Zinc	EG: PET (4:1) w/w	0,003
Acetato de plomo, Carbonato de sodio, ácido acético	EG : PET (6:1) (mol/mol)	0,005
Ácido acético, Hidróxido de litio, Sulfato de sodio, Sulfato de potasio	EG : PET (6:1) (mol/mol)	0,005
Acetato de potasio	DEG : PET (9:1)	0,001
Acetato de cobre	EG : PET (6:1) (mol/mol)	3
Acetato de Zinc, Acetato de plomo, Carbonato de sodio, Bicarbonato de sodio	EG : PET (6:1) (mol/mol)	0,0005; 0,001

## 1.5 Reacción Microondas

En los procesos industriales es importante aprovechar de manera óptima la energía utilizada para tener un buen funcionamiento en el área de costos, es decir en la parte económica; se busca tener el consumo necesario de energía para llevar a cabo el proceso y con esto no tener sobre costos.

Desde la década de los ochenta se han venido probando reactores de microondas con el fin de optimizar procesos; algunas de estas áreas han sido en la síntesis orgánica la cual, ha reportado buenos resultados, las ventajas de este calentamiento son las siguientes:

- Calentamiento rápido (Kappe, 2004):
- Reducción de reacciones secundarias (Kappe, 2004):

Cuando se quiere utilizar ondas microondas para un proceso se debe tener en cuenta las características de los materiales a calentar. La capacidad de una sustancia de convertir la energía suministrada por la irradiación microondas a calor se le llama “el factor de pérdida  $\text{Tan}\delta$ ”, este factor es igual a la relación entre la pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) que indica la eficiencia de la transformación de la energía microondas a calor y la constante dieléctrica que indica la capacidad de las moléculas para polarizarse en el campo eléctrico ( $\epsilon'$ ) (Kappe, 2004).

La clasificación de las sustancias según su  $\text{tan}\delta$  se tiene como alta, media y baja

- Alto:  $\text{Tan}\delta > 0,5$
- Medio:  $0,5 < \text{Tan}\delta < 1$
- Bajo:  $\text{Tan}\delta < 0,1$

Algunas veces se ha comentado que este factor no es tan importante debido a que algunas sustancias que por ejemplo tengan su movimiento dipolar permanente y con bajo  $\text{tan}\delta$  son poco sensibles al calentamiento por microondas, pero esto no impide que sean utilizadas en los procesos con irradiación microondas porque puede que en el sistema de reacción haya otros compuestos o catalizadores que sean polares. También se podrían añadir aditivos polares para mejorar la absorción de las ondas microondas en el sistema de reacción (Kappe, 2004).

El calentamiento por conducción presenta eficiencia baja comparada con el calentamiento por microondas. Este último se distingue por su capacidad de calentar de manera más uniforme y eficiente. En los métodos convencionales, el calor se transfiere desde la capa más externa hacia el centro de la sustancia, dependiendo en gran medida de la conductividad térmica de los materiales utilizados. Por el contrario, el calentamiento por microondas actúa directamente sobre las moléculas de la sustancia, lo que permite un perfil térmico más estable y reduce significativamente el tiempo de calentamiento (**Figura 1-6**). Esta diferencia clave hace que el calentamiento por microondas no solo sea más rápido, sino también más eficaz.

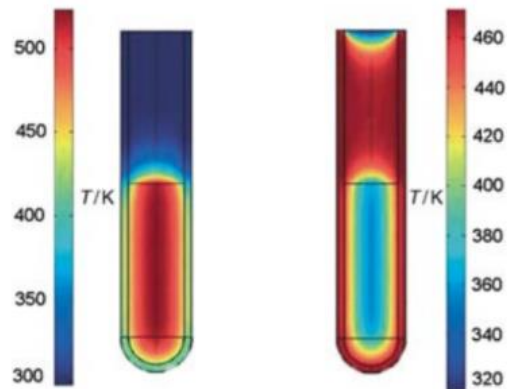


Figura 1-6. Tipos de calentamientos (Kappe, 2004).

### 1.5.1 Efectos microondas

El calentamiento por microondas influye en la velocidad del calentamiento. Este proceso, si no está debidamente controlado, puede llevar a la descomposición de algunos materiales debido a sobrecalentamiento y provocar cambios de fase en ciertas sustancias. Por ejemplo, el metanol tiene una temperatura de ebullición de 68°C a presión atmosférica. Si se utiliza en un proceso que involucra energía de microondas, puede cambiar rápidamente de fase con un uso mínimo de dicha energía.

Es esencial considerar ciertos efectos que pueden producirse al utilizar energía de microondas. Algunos de estos pueden ser perjudiciales y requieren medidas de precaución para minimizarlos o controlarlos, mientras que otros pueden ser beneficiosos. Al entender estos efectos y cómo manejarlos, se puede llegar a controlar un proceso de calentamiento por microondas más seguro y eficiente. A continuación, se muestran algunos de estos efectos:

- Sobrecalentamiento de los solventes.
- Calentamiento selectivo de sustancia o catalizadores.
- Puntos calientes en el reactor.
- Eliminación de efectos de la pared debido al gradiente invertido de la temperatura.

Para mitigar los efectos adversos de los puntos calientes, se puede recurrir al uso de un agitador que asegure la homogeneización del medio de reacción. Esta técnica es especialmente efectiva cuando ciertos componentes del sistema, como los catalizadores u otras sustancias, tienden a calentarse más que el medio en sí. Mediante la correcta homogeneización del medio, es posible controlar y mantener uniforme la temperatura de todos los componentes presentes en la reacción, minimizando así el riesgo de sobrecalentamiento en zonas específicas.

Otra estrategia para controlar el calentamiento mediante energía de microondas es implementar intervalos de calentamiento. Esto implica proporcionar períodos de calentamiento seguidos de períodos de descanso, lo que ayuda a evitar un aumento brusco de la temperatura. Estos intervalos, combinados con la homogeneización del medio, permiten un control más efectivo de la temperatura. Al ajustar el tiempo y la intensidad del calentamiento, se puede asegurar un calentamiento más uniforme y evitar el sobrecalentamiento, de esta manera, se puede garantizar que se mantiene la temperatura adecuada, sin exceder los límites que podrían provocar una degradación o transiciones de fase abruptas de los materiales utilizados. Esto se traduce en un control más preciso del proceso, evitando daños potenciales a los materiales y asegurando la eficacia del método empleado.

### **1.5.2 Glicolisis asistida por microondas**

Se ha evidenciado que las cinéticas de la reacción de glicólisis son influenciadas por la aplicación de energía de microondas, resultando en una disminución de la energía de activación ( $E_a$ ) y un incremento en la velocidad de la reacción. Este fenómeno conlleva a una reducción significativa en el tiempo de reacción (Raheem et al., 2019). Los tiempos de reacción de la glicólisis pueden variar considerablemente en función de los catalizadores empleados y las proporciones de los reactantes. Sin embargo, el uso de energía microondas puede permitir reducciones notables en estos tiempos, disminuyendo de 8 horas a solo 35 minutos sin afectar la producción del monómero BHET (Sheel & Pant, 2019).

En estudios realizados, se logró una depolimerización completa de residuos de PET utilizando una potencia de microondas de 150W durante 2 minutos y, en otro ensayo, una

potencia de 100W durante 5 minutos. En ambos casos, se empleó una relación de 10:1 (DEG: PET) y se utilizó acetato de zinc (0,5% w/w) como catalizador, manteniendo una temperatura superior a los 180° (Achilias et al., 2010).

En otros estudios, se utilizó una relación de 5:1 (EG: PET) con 1% de acetato de zinc, aplicando una potencia de 500W a una temperatura por encima de 190°C (F. Chen et al., 2013). Se encontró que, bajo estas condiciones de proceso, es posible obtener un rendimiento de BHET del 78% en tan solo 135 minutos de reacción, demostrando la eficiencia de la cinética de reacción bajo el uso de microondas.

El progreso de la reacción está fuertemente influenciado por la duración total de la exposición del material polimérico a la energía de las microondas. Por ejemplo, en un sistema de reacción donde la relación es de 4:1 (EG: PET), y el material se expone a una radiación de 600W en un rango de temperatura de entre 200 y 250°C durante distintos intervalos de tiempo, se observó un incremento significativo en el porcentaje de reacción del PET. Este aumento continuó hasta alcanzar una conversión cercana al 100% (Tayone et al., 2016).

**Tabla 1-2.** Influencia del tiempo de reacción sobre la conversión de PET (Tayone et al., 2016).

<b>Tiempo de Glicólisis (minutos)</b>	<b>Porcentaje de Conversión %</b>
9	45,15%
12	81,80%
15	100%

La temperatura es un factor crucial en el sistema de reacción, un aumento de esta tiene el efecto de acelerar la reacción y favorecer la conversión completa del PET. En un estudio que exploró una gama de temperaturas, desde 150°C hasta 200°C, se descubrió que la conversión del PET podía incrementarse del 20% al 100% a medida que aumentaba la temperatura (**Figura 1-7**). Además, se evidenció que los tiempos de reacción disminuían significativamente, pasando de alrededor de una hora a tan solo 10 minutos (Achilias et al., 2010). Esto se logró en un sistema de reacción asistido por microondas con una relación de 10:1 (DEG: PET), utilizando acetato de magnesio como catalizador en una concentración del 0,5% (w/w).



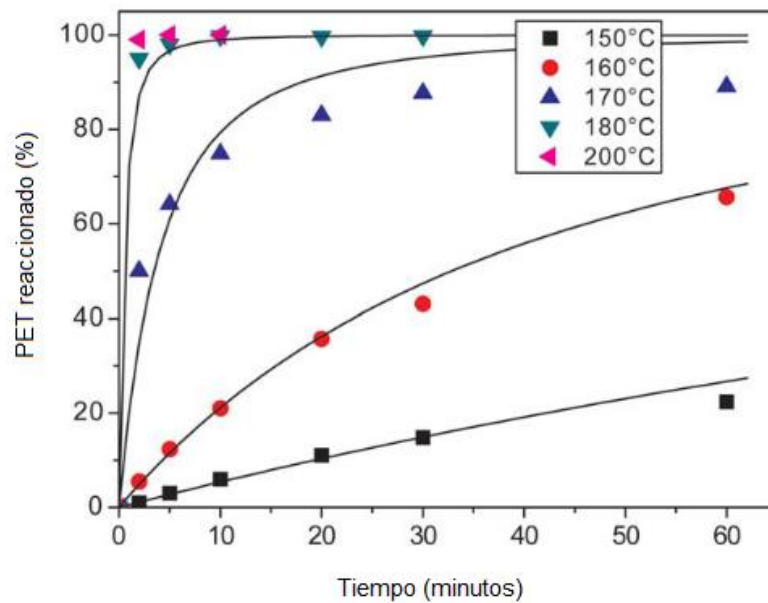


Figura 1-7. Influencia de la temperatura en la conversión del PET (Achilias et al., 2010)

## 1.6 Materiales

### 1.6.1 Reactivos

Para la depolimerización del PET, se optó por el método de glicólisis asistida por microondas, empleando dietilenglicol (DEG) como agente de escisión. Se adaptó un microondas doméstico de la marca Whirlpool para la ejecución de este proceso.

El PET utilizado provino de botellas plásticas, las cuales fueron sometidas a un proceso de molienda para la reducción de su tamaño. Posteriormente, se realizó un tamizado para determinar el tamaño promedio de las partículas de PET, resultando en un tamaño medio de 0,354mm.



**Figura 1-8.** Material PET usado para la reacción.

El dietilenglicol utilizado para este proyecto fue suministrado por la empresa **Gomafina S.A.S** y tiene las siguientes propiedades

**Tabla 1-3.** Propiedades físicas del Dietilenglicol

Color	Incoloro
Olor	Inodoro
Punto de fusión	6,5 °C
Punto de ebullición	244,9°C
Densidad	1,115-1,120 g/cm <sup>3</sup> a 20°C
Viscosidad dinámica	30 mPa s a 25°C

Para el estudio de la reacción de glicólisis asistida por microondas, se seleccionaron los siguientes catalizadores:

- Acetato de Zinc
- Bicarbonato de Sodio
- Acetato de Magnesio
- Acetato de Plomo
- Carbonato de Sodio

Estos catalizadores fueron proporcionados por el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia (LIQ), y la etapa de depolimerización del PET se llevó a cabo en sus instalaciones.

### 1.6.2 Equipos: Reactor microondas

El equipo central utilizado para proporcionar energía de microondas fue un microondas doméstico Whirlpool, modificado para cumplir y garantizar una buena homogenización del sistema y recuperación gases que se generan en la reacción. Este microondas estaba equipado con un magnetrón Galanz M24FB-610, que es el componente responsable de la generación de las microondas, y tiene una potencia de salida de 750W.



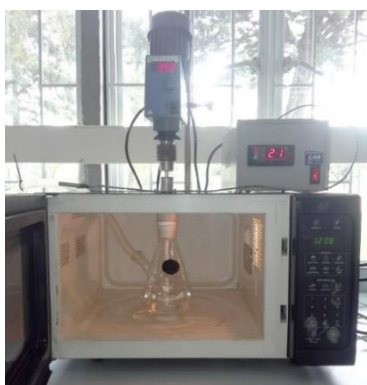
**Figura 1-9.** Magnetron Galanz M24FB-610.

Las modificaciones realizadas en el microondas fueron las siguientes:

- Incorporación de un Agitador: En la parte superior del microondas, se acopló un agitador de teflón vinculado a un motor externo. Esta modificación fue esencial para asegurar una homogeneización efectiva del sistema durante la reacción.

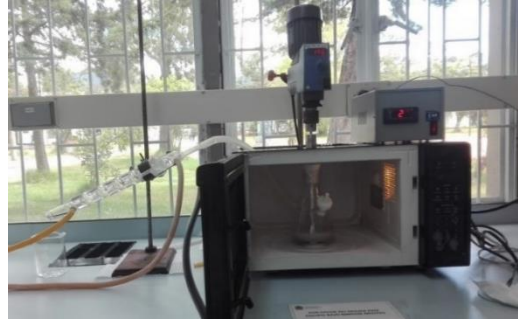


**Figura 1-10.** Equipo Microondas modificado exterior.



**Figura 1-11.** Equipo Microondas modificado interior.

- Sistema de destilación: Se introdujo una apertura en el equipo para la evacuación de volátiles, la cual se conectó a un condensador. Este arreglo permite recuperar cualquier material volátil que pudiera evaporarse durante el proceso.



**Figura 1-12.** Equipo microondas acoplado al sistema de destilación.

- **Control de Temperatura:** Para el monitoreo preciso de la temperatura, se integró una termocupla tipo J en el reactor. Este sensor permitía realizar lecturas directas de la temperatura dentro del matraz de reacción. Además, se instaló un controlador que limita el funcionamiento del magnetrón si la temperatura supera los 230°C, evitando así el sobrecalentamiento del sistema.

El reactor utilizado para las pruebas fue un matraz Erlenmeyer de 500mL con dos bocas. Una de las bocas se utilizó para la inserción de la termocupla, mientras que la otra facilitaba la evacuación de productos volátiles hacia el sistema de destilación. Este diseño permitió un control eficiente tanto de la temperatura como de la presión dentro del reactor.

El reactor cuenta con baffles internos. Estos baffles, junto con el agitador de teflón, ayudaron a mejorar la homogeneización del sistema. Los acoplamientos del reactor se fabricaron en teflón, seleccionado por su transparencia a las microondas y su resistencia a la degradación bajo estas condiciones de reacción.



**Figura 1-13.** Reactor de 500mL con baffles, boca de toma de temperatura (A), boca de salida de vapores (B).

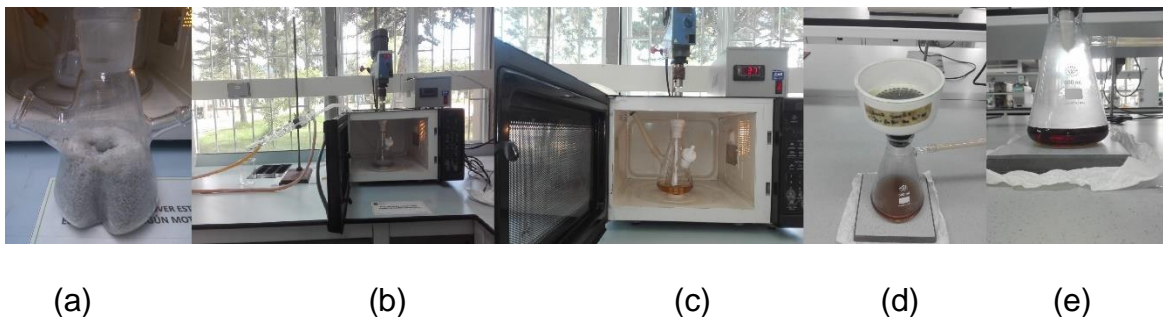
## 1.7 Metodología

La metodología implementada en este estudio se enfocó en optimizar las condiciones de reacción y seleccionar el catalizador más efectivo para la depolimerización del PET. Este proceso experimental se desarrolló en distintas fases, comenzando con la validación de curvas de calentamiento del DEG, seguido por un análisis comparativo de varios catalizadores y culminando con la optimización del proceso de reacción para incrementar la proporción de PET respecto al DEG.

El proceso de glicólisis del PET en el reactor microondas diseñado implica una serie de etapas, tanto para el montaje y comienzo de la reacción como para la fase final de envasado del producto (**Figura 1-14**). Este protocolo es el que usó para los ensayos:

- Carga de PET: El pesaje de la cantidad precisa de PET en el reactor
- Carga de DEG: Pesaje del DEG en el reactor, en la proporción correcta con respecto al PET.

- Carga de Catalizador: introducción de la cantidad específica del catalizador a usar en la reacción.
- Montaje del Reactor: Ensamble del reactor, asegurando que todos los componentes se encuentren en su lugar y que el sistema este herméticamente cerrado para comenzar el proceso de glicólisis junto con el sistema de destilación.
- Proceso de reacción: durante la reacción se monitorea y registra los datos como el tiempo y la temperatura, para mantener las condiciones del proceso.
- Filtración para eliminación de Impurezas: al finalizar la reacción se procede a filtrar el producto con ayuda de una bomba de vacío para separar cualquier impureza sólida presente, asegurando así la pureza del poliol resultante.
- Envasado del Producto: Se envasa el producto para las siguientes etapas de la investigación.



**Figura 1-14.** Etapas de proceso glicólisis de PET: (a) Carga de materiales al reactor, (b) Ensamble del montaje, (c) Reacción en curso, (d) Filtración del producto, (e) Producto final.

### 1.7.1 Curvas de calentamiento

El primer paso consistió en validar las curvas de calentamiento del sistema de reacción. Se realizaron mediciones del calentamiento del DEG a dos niveles de potencia del magnetrón: 100% y 50%. La variación de la potencia permite controlar el calentamiento de

una mejor manera. Las temperaturas se registraron con una termocupla tipo j, tomando mediciones cada 60 segundos para luego continuar con el proceso de calentamiento.

Para asegurar la consistencia y la eficacia del proceso, se realizaron curvas de calentamiento en todas las etapas del experimento. Esto incluyó la fase de estudio y selección de catalizadores, así como la producción final de los polioles poliéster (denominados DPZ). Durante estas etapas, se utilizó una variedad de relaciones PET: DEG, ajustando el procedimiento de calentamiento para adaptarse a las necesidades específicas de cada ensayo y composición.

### **1.7.2 Estudio y selección de catalizador**

Para el estudio de catalizadores en la glicólisis, se seleccionó una relación específica de 2:1 DEG:PET, esta decisión se basó en la literatura, donde se observan relaciones más altas (Raheem et al., 2019), siendo una de las más altas la de 4:1 DEG: PET (J. W. Chen et al., 1999). La concentración del catalizador se estableció en el 1%, alineándose con otros estudios que utilizan entre 0,5% y 1% en peso (Achilias et al., 2010). Se requiere mantener altas temperaturas en sistemas de microondas para favorecer el avance de la reacción y una mayor conversión. Por ello, se buscó alcanzar un rango de temperatura de entre 200-220°C, considerado óptimo para lograr la depolimerización completa del PET (Sheel & Pant, 2019).

Se incluyeron para el estudio de catalizadores los siguientes (Sheel & Pant, 2019), (Raheem et al., 2019), (Shukla & Kulkarni, 2002):

- Bicarbonato de Sodio
- Carbonato de Sodio:
- Acetato de Zinc
- Acetato de Manganeso
- Acetato de Plomo



Se definieron las siguientes condiciones experimentales (**Tabla 1-4**):

**Tabla 1-4.** Condiciones de proceso estudio de catalizadores.

<b>Condiciones de proceso</b>	
Potencia magnetrón (%)	50%
Relación W/W (PET: DEG)	1:2
Agitación rpm	300
Masa PET (gramos)	50g
Masa DEG (gramos)	100g
% de Catalizador	1%
Intervalo de calentamiento (minutos)	1min
Intervalo de reposo (minutos)	1min

En el intervalo de reposo, se hace la medición de temperatura, ahora los ensayos planteados para el estudio de catalizadores son los siguientes (**Tabla 1-5**).

**Tabla 1-5.** Ensayos de Estudio de catalizadores.

<b>Ensayos</b>	<b>Catalizadores</b>
DPC 0	Blanco
DPC 1	Bicarbonato de Sodio
DPC 2	Carbonato de Sodio:
DPC 3	Acetato de Zinc
DPC 4	Acetato de Manganeso
DPC 5	Acetato de Plomo
DPC 6	Bicarbonato de Sodio
DPC 7	Carbonato de Sodio:
DPC 8	Acetato de Zinc
DPC 9	Acetato de Manganeso
DPC 10	Acetato de Plomo

Cada ensayo de diferente catalizador se hace por duplicado, es decir el ensayo DPC1 es igual al DPC6.

### 1.7.3 Optimización de la producción de polioles DPZ

Tras identificar el catalizador más eficiente, se procedió a ajustar la proporción de PET en la mezcla. Inicialmente, se empleó una relación de 1:1 entre PET y DEG ajustando la cantidad de catalizador en un 20%, pasando del 1% al 1,2%. Para evaluar el impacto de estos cambios en la depolimerización, se experimentó con tres diferentes proporciones de PET a DEG. Los detalles de estas condiciones de proceso se detallan en la **Tabla 1-6**.

**Tabla 1-6.** Condiciones de proceso producción de polioles poliéster DPZ.

Condiciones de proceso	Ensayos		
	1:1	1,2;1	1,6:1
Relación W/W (PET: DEG)	1:1	1,2;1	1,6:1
Numero de ensayos	4	3	3
Agitación rpm	300	300	600
Potencia magnetrón (%)	50%	50%	50%
Masa PET (gramos)	150g	180g	240g
Masa DEG (gramos)	150g	150g	150g
% de Catalizador	1,2%	1,2%	1,2%
Intervalo de calentamiento (minutos)	2min	3min	3min
Intervalo de reposo (minutos)	1min	1min	1min

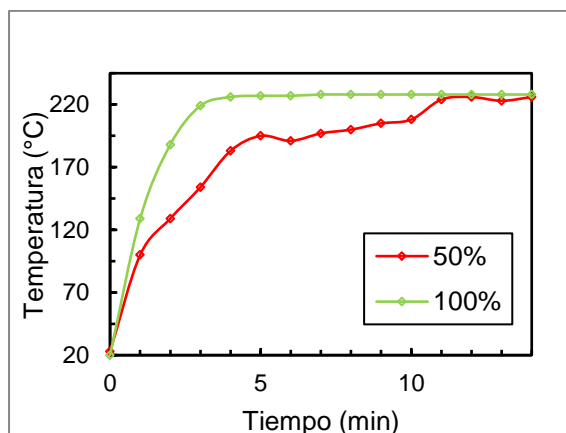
Estas variaciones permitieron observar cómo la proporción de los reactantes y la cantidad de catalizador influyen en la depolimerización del PET, proporcionando datos valiosos para la optimización del proceso.

## 1.8 Resultados y discusión

### 1.8.1 Curvas de calentamiento

El estudio de las curvas de calentamiento se realizó inicialmente con dietilenglicol (DEG) en el reactor de microondas. El objetivo principal fue entender la dinámica del calentamiento del sistema, lo cual es crítico para el proceso de depolimerización.

Para este propósito, se varió la potencia del magnetrón entre dos configuraciones: 50% y 100%. Se optó por un procedimiento que consistía en calentar la muestra (200 gramos de DEG) en el reactor microondas durante 60 segundos, seguido de un intervalo de 60 segundos de reposo para la medición de la temperatura.

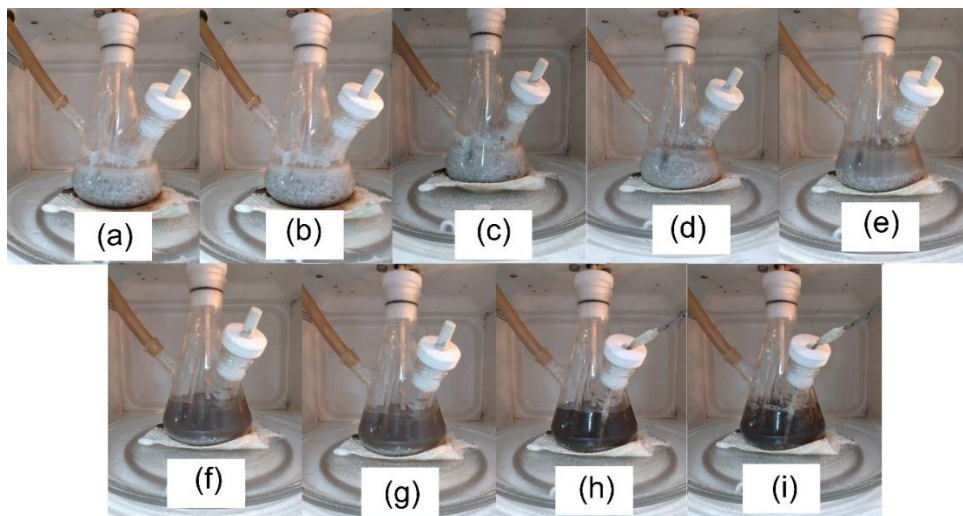


**Figura 1-15.** Curvas de calentamiento DEG a 50 y 100% de potencia.

Después de evaluar ambas potencias, se seleccionó el 50% para los ensayos subsiguientes. Esta decisión se basó en la observación de que, a esta potencia, el incremento de la temperatura era menos abrupto y más manejable en comparación con el 100%, estos ensayos se hicieron por duplicado.

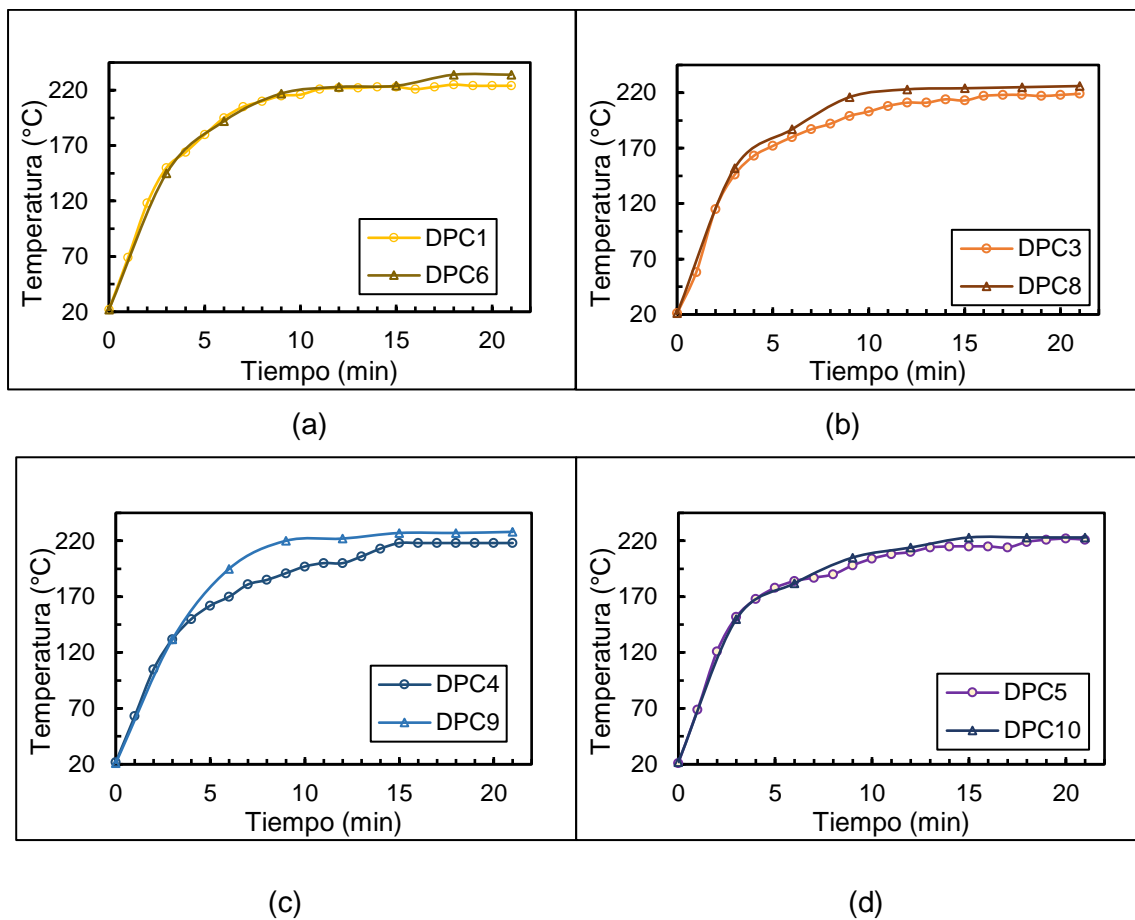
Posteriormente, se midieron las curvas de calentamiento para el estudio de los catalizadores, manteniendo las mismas condiciones de calentamiento y reposo, y utilizando un 1% de catalizador en la mezcla (ver condiciones en **Tabla 1-4**). Como punto de referencia, se realizó primero la medición con solo DEG, para luego comparar las diferencias al incluir el PET en el sistema (**Figura 1-15**, 50%).

Es importante destacar que, al incorporar el catalizador en la mezcla de PET y DEG, se inicia la reacción de depolimerización. Esto provoca que el PET sólido comience a desaparecer, transformándose en oligómeros que se integran a la fase líquida del sistema y se combinan con el DEG. A medida que avanza la reacción, la muestra adquiere un tono caramelo. En los ensayos con catalizadores, la reacción concluye a los 21 minutos, momento en el cual el PET sólido se ha depolimerizado completamente (**Figura 1-16**).



**Figura 1-16.** Reacción de depolimerización relación 1:1 (PET: DEG) (1%w/w catalizador): (a) minuto 0, (b) minuto 3, (c) minuto 6, (d) minuto 9, (e) minuto 12, (f) minuto 15, (g) minuto 18, (h) minuto 21, (i) fin de reacción.

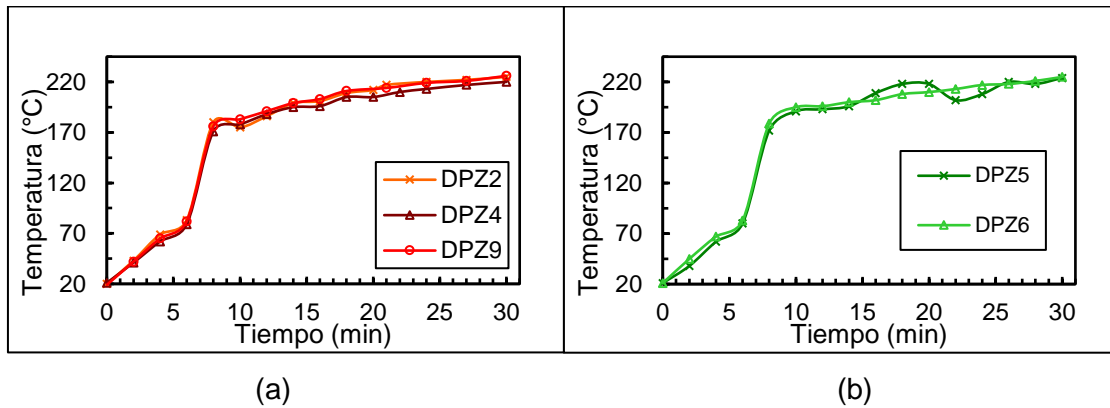
En total, se realizaron dos muestras para cada tipo de catalizador. Al compararlas con la curva de referencia, se observó que la velocidad de calentamiento disminuyó en la fase inicial, hasta aproximadamente el minuto 8 en todos los casos. Sin embargo, a partir de la novena medición, es decir, desde el minuto 9 de calentamiento, las curvas de calentamiento se alinearon con la referencia (**Figura 1-17**), excepto en el caso de las muestras con carbonato de sodio. Durante la evaluación de este último, se formó una masa fundida que no mostró signos de depolimerización, lo que llevó al descarte de ambas muestras (DPC 2 y 7) y al enfoque en el análisis de las restantes.



**Figura 1-17.**Curvas de calentamiento diferentes catalizadores: (a) Bicarbonato de sodio, (b) Acetato de zinc, (c) Acetato de manganeso, (d) Acetato de plomo

Tras identificar el catalizador más efectivo, se inició la producción de polioles poliéster, denominados DPZ. En esta etapa, se aumentó la proporción de PET para obtener polioles con una mayor carga de oligómeros de PET. Este aumento de carga conllevó a ajustes en las condiciones del proceso. Originalmente, con los ensayos de catalizador, se manejaba una relación de 2:1 (DEG: PET). Posteriormente, se experimentó con tres nuevas proporciones:

- PET: DEG 1:1
- PET: DEG 1,2:1
- PET: DEG 1,6:1



**Figura 1-18.** Curvas de calentamiento ensayos polioles DPZ: (a) relación 1:1 (PET: DEG), (b) relación 1,2:1 (PET: DEG)

Con una relación de 1:1 (PET: DEG), no se presentaron inconvenientes al añadir la carga total al reactor (PET, DEG y catalizador), pero se incrementó el tiempo de reacción a 30 minutos para que la reacción concluyera. Al incrementar la relación a 1,2:1, el tiempo de reacción resultó insuficiente para lograr que todo el PET reaccionara y se integrara completamente en la fase líquida, como se observó en los ensayos DPZ 5 y 6. A los 30 minutos de reacción, todavía quedaba material sólido de PET en la mezcla (**Figura 1-19**), lo que indicó la necesidad de extender el tiempo de calentamiento a un total de 40 minutos.



**Figura 1-19.** Reacción de depolimerización relación 1,2:1 (PET: DEG) (1%w/w catalizador): (a) PET sin reaccionar fondo del reactor (minuto 36)

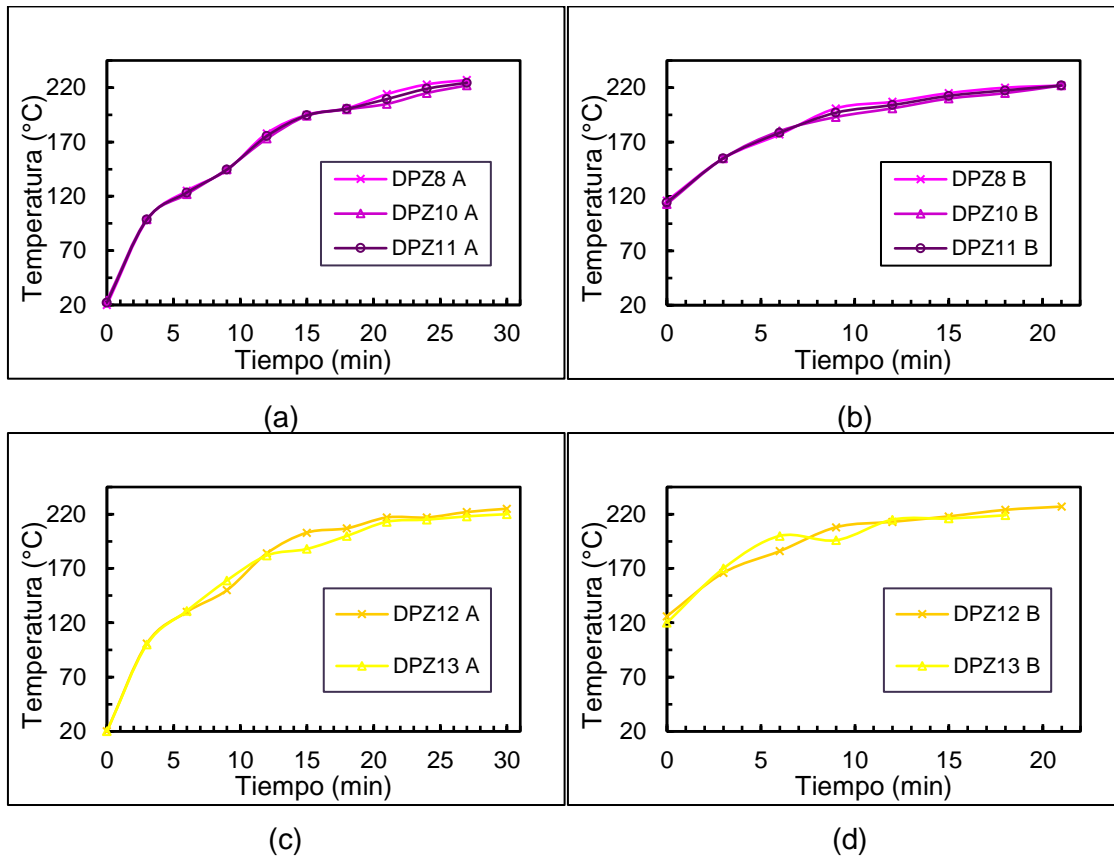
Para solucionar este problema, se decidió implementar la carga al reactor en dos etapas. En el ensayo DPZ 7 con una relación de 1,2:1, y en los ensayos de relación 1,6:1, se realizó una carga inicial de PET y DEG similar a los ensayos 1:1 (**Tabla 1-6**). Una vez finalizada la reacción inicial (30 minutos de calentamiento) y habiendo pasado todos los oligómeros de PET a la fase líquida, se agregó una segunda carga de este para alcanzar la proporción

deseada. Una descripción más detallada de este procedimiento se encuentra en la **Tabla 1-7**.

**Tabla 1-7.** Condiciones finales de proceso producción de polioles DPZ.

Ensayos	Relación w/w PET: DEG	% w/w Catalizador (%)	Cargas al reactor	Primer Carga		Segunda Carga
				Masa PET(g)	Masa DEG(g)	Masa PET(g)
DPZ 1	1:2	1,2	1	75	150	-
DPZ 2	1:1	1,2	1	150	150	-
DPZ 3	1:1	1,2	1	150	150	-
DPZ 4	1:1	1,2	1	150	150	-
DPZ 5	1,2:1	1,2	1	150	150	-
DPZ 6	1,2:1	1,2	1	180	150	-
DPZ 7	1,2:1	1,2	2	150	150	30
DPZ 8	1,6:1	1,2	2	150	150	90
DPZ 9	1:1	1,2	1	150	150	-
DPZ 10	1,6:1	1,2	2	150	150	90
DPZ 11	1,6:1	1,2	2	150	150	90
DPZ 12	1,6:1	1,2	2	150	150	90
DPZ 13	1,6:1	1,2	2	150	150	90

Para los ensayos con la relación más alta entre PET y DEG (1,6:1), se tomó la decisión de incrementar el intervalo de calentamiento. Este ajuste buscaba alcanzar más rápidamente las temperaturas óptimas para la depolimerización. Adicionalmente, se aumentaron las revoluciones por minuto (rpm) del sistema con el fin de mejorar la mezcla y asegurar que los puntos calientes de la mezcla se homogenizaran de manera eficiente. Estos cambios resultaron en un calentamiento del sistema más rápido y uniforme.



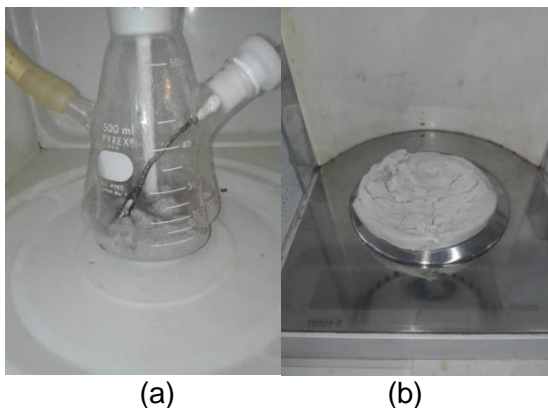
**Figura 1-20.** Curvas de calentamiento ensayos polioles DPZ relación 1,6:1 (PET: DEG): (a, c) Ensayos primera carga de PET al reactor, (b, d) Ensayos segunda carga de PET al reactor.

Se observó que las curvas de calentamiento con los ajustes mencionados mostraron una mejor homogeneidad (**Figura 1-20**). No obstante, durante la realización de la segunda carga de PET en el reactor, se registró una disminución de la temperatura. Este descenso se debió al tiempo necesario para desmontar el reactor y al efecto de la nueva carga de PET a temperatura ambiente, que, al entrar en contacto con la mezcla caliente, redujo su temperatura. El tiempo que tomó para que el PET adicional reaccionara fue de 21 minutos. Una vez realizada una inspección visual y comprobado que no quedaba material sólido, se dio por concluido el ensayo.



## 1.8.2 Estudio y selección de catalizador

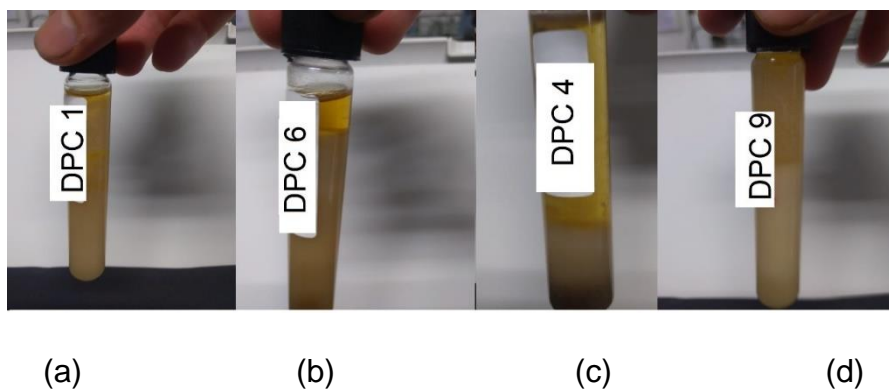
En el proceso de glicólisis del PET, la elección del catalizador es crucial para la estabilidad a largo plazo de los polioles, ya que la separación de fases puede comprometer seriamente la aplicación de este en un producto final. Los ensayos DPC que usa diferentes catalizadores ( **Tabla 1-5**) demostraron que el carbonato de sodio, aunque utilizado en otros procesos de depolimerización, no es el más eficiente para el avance de la reacción, resultando en una masa fundida de PET que no lograba depolimerizarse. Al llevar a cabo la repetición se obtuvo los mismos resultados y se descartó su uso (**Figura 1-21**).



**Figura 1-21.** Ensayo DPC (carbonato de sodio 1%): (a) Ensayo DPC 2, (b) Masa de PET sin depolimerizar DPC 2.

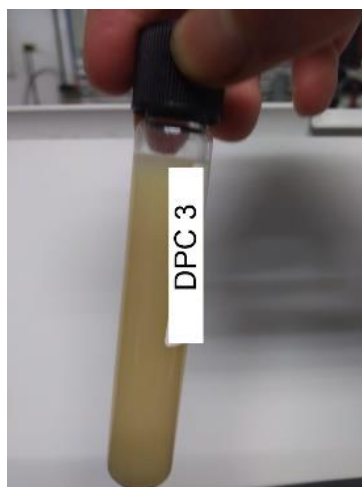
A su vez, el bicarbonato de sodio, el acetato de manganeso y el acetato de plomo mostraron separación de fases (**Figura 1-22**), a diferencia del acetato de zinc que produjo mezclas homogéneas y estables (**Figura 1-23**).

La evidencia visual de los ensayos indica que los oligómeros producidos con catalizadores distintos al acetato de zinc sufren separación, lo que implica la necesidad de métodos de purificación adicionales. Esta separación puede ser causada por una variedad de factores, incluyendo la solubilidad diferencial de los oligómeros en el DEG o en otros subproductos de la reacción, así como posibles interacciones químicas entre los catalizadores y los oligómeros.



**Figura 1-22.** Separación de fases ensayos DPC: (a) Bicarbonato de sodio, (b) Bicarbonato de sodio, (c) Acetato de Manganeso, (d) Acetato de manganeso.

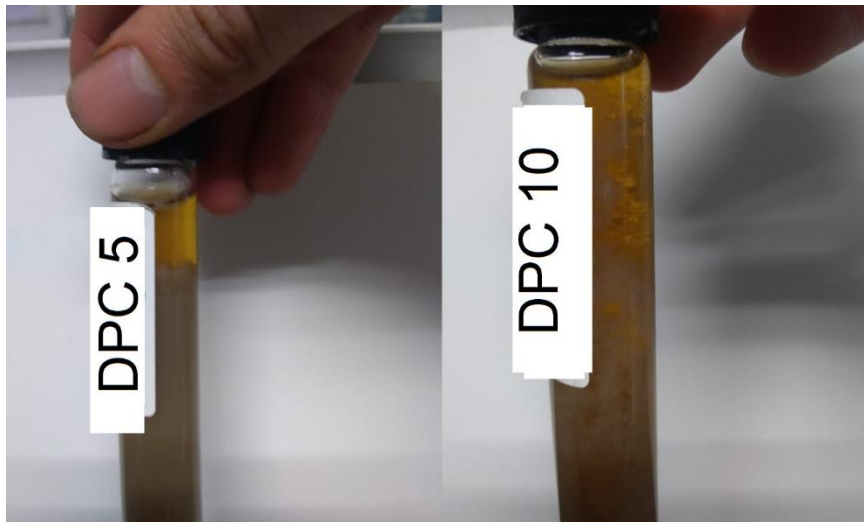
La literatura sugiere la posibilidad de mezclar los productos glicolizados con aceites como el de ricino, aumentando así la compatibilidad para las formulaciones de poliuretano. Además, se destaca la importancia de reaccionar estos glicolizados con ácidos alifáticos para mejorar la calidad de los polioles poliéster resultantes (Paberza et al., 2015).



**Figura 1-23.** Ensayo DPC3 Acetato de Zinc.

En los ensayos DPC 3 y 8, por ejemplo, demuestra una sola fase en comparación con los demás, sugiriendo una mejor interacción entre el PET y el DEG en presencia de acetato de zinc, según Mohammadi, el acetato de zinc produce una mejor estabilidad de los oligómeros en el medio y es más estable que otros catalizadores (Mohammadi et al., 2023). Esta homogeneidad en la mezcla es crucial, ya que reduce la necesidad de etapas de

purificación posteriores, simplificando el procesamiento y potencialmente reduciendo los costos de producción.



**Figura 1-24.** Separación de fases ensayos DPC con acetato de plomo.

Por otro lado, muestras como DPC 5 y 10 presentaron una notable separación de fases, lo que implica la necesidad de etapas de purificación, como lavados con agua caliente para eliminar el exceso de glicol, estabilizar el producto y posterior retirar un proceso de secado para separar el agua (Xin et al., 2021). La elección del acetato de zinc, por tanto, se justifica tanto por la calidad del producto como por su viabilidad operativa y económica.

### 1.8.3 Optimización de la producción de polioles DPZ

Para optimizar la producción de polioles poliéster, denominados DPZ, y tras seleccionar el acetato de zinc como el mejor catalizador, se incrementaron las proporciones de PET y DEG en la reacción. Estos ensayos se detallan en la **Tabla 1-7**.

Durante esta fase, se aumentó la cantidad de catalizador para obtener oligómeros más homogéneos en la mezcla final. Las condiciones específicas de estos experimentos se describen en la **Tabla 1-6**. Para las relaciones de 1,6:1 (PET: DEG) en el reactor, la reacción

se llevó a cabo en dos etapas, como se mencionó anteriormente, inicialmente a una relación de 1:1 durante 30 minutos, seguida de una carga adicional de PET para alcanzar la proporción deseada. Todos los polioles producidos fueron evaluados mediante pruebas fisicoquímicas, como se detalla en el **Capítulo 2**.

## 1.9 Conclusiones

- El proceso de glicólisis asistido por energía de microondas demostró ser efectivo para la depolimerización del PET, utilizando el dietilenglicol (DEG) como agente de escisión.
- La selección del catalizador adecuado es crucial para la eficiencia y estabilidad de los polioles resultantes. Entre los catalizadores probados, el acetato de zinc fue identificado como el más efectivo en promover reacciones homogéneas y estables sin separación de fases, lo cual es beneficioso para la calidad y la viabilidad operativa y económica de la producción de poliol.

## 2. Capítulo 2: Caracterización de polioles poliéster base PET.

En este capítulo, se enfoca en la caracterización detallada de los polioles poliéster obtenidos a través de la glicólisis del PET. Dada su aplicación planificada en la formulación de poliuretanos, es crucial comprender sus propiedades fisicoquímicas. Los polioles, denominados DPZ, fueron evaluados en varios parámetros clave, incluyendo densidad, viscosidad, contenido de agua, espectroscopía FTIR, número de hidroxilo y análisis termogravimétrico (TGA).

Además, se realizó un análisis diferenciado de las muestras DPZ 12 y 13, preparadas con una relación de 1,6:1 (PET: DEG) utilizando acetato de zinc, evaluando distintos tiempos de la reacción. Este enfoque permite entender cómo evoluciona la composición de los productos de la glicólisis durante el proceso en función de estos cambios.

### 2.1 Metodología

Todas las muestras DPC (muestras de estudio de catalizadores) y DPZ (polioles poliéster producidos con acetato de zinc) se les realizaron las siguientes pruebas.

#### 2.1.1 Densidad

La toma de datos de la densidad se realizó con un picnómetro de crudos marca NOC de la **Universidad Nacional de Colombia**, este picnómetro tiene un volumen de 25,075ml, las evaluaciones se realizaron acondicionando las muestras a 25°C.

### 2.1.2 Viscosidad

Para la medida de viscosidad se utilizó el reómetro Bohlin C-VOR (Malvern Instruments) con el sistema de control de temperatura Peltier y la geometría de Cono 4°-Plato (40mm). En la medición se usó aproximadamente 3 ml de cada poliol poliéster y se realizaron las pruebas a 25°C.

### 2.1.3 Contenido de agua

Usando un equipo de titulación volumétrica Karl Fischer HI 933 Hanna Instruments, se realizaron las medidas de contenido de agua de las muestras a 25°C en los laboratorios de **Espumlátex S.A.** siguiendo un procedimiento estándar (ASTM D4672-18, 2018).

### 2.1.4 Número de Hidroxilo

El análisis de número de hidroxilo se realizó siguiendo el procedimiento estándar de acetilación (ASTM D4274-16, 2016), este ensayo se realizó en los laboratorios del LIQ de la **Universidad Nacional de Colombia**.

### 2.1.5 Espectroscopía FTIR

El análisis FTIR fue medido por medio del equipo IR Prestige-21 Shimadzu del LIQ de la **Universidad Nacional de Colombia**. Las pruebas se realizaron con el módulo de ATR (reflectancia total atenuada).

### 2.1.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En análisis termogravimétrico de los polioles poliéster producidos se obtuvo por medio del equipo TGA1 (METTLER TOLEDO) del laboratorio de polímeros de LIQ de la **Universidad Nacional de Colombia**. En las pruebas se utilizaron muestras de aproximadamente 20 y 23 mg y se programó una rampa de 10 K/min, empezando con una temperatura de 30°C y culminando en 600°C, bajo una atmosfera de nitrógeno. Finalmente, con el software STARe V.11 se analizaron los datos de degradación de la muestra.

## 2.2 Resultados y discusión

Se evaluaron los polioles producidos mediante la depolimerización de PET, en primer lugar, en el estudio de catalizadores (Polioles DPC) y los polioles con diferentes relaciones entre PET y DEG con acetato de zinc (DPZ).

### 2.2.1 Densidad

Los resultados obtenidos de la densidad de los ensayos con diferentes catalizadores muestran variaciones en la densidad de los polioles poliéster producidos. En los ensayos DPC en comparación con el blanco que solo contenía DEG la densidad se incrementa, esto indica la presencia de la estructura de los oligómeros por la depolimerización del PET en el glicol, estas cadenas van incrementando la densidad de los polioles obtenidos (**Tabla 2-1**).

**Tabla 2-1.** Densidad ensayos DPC.

Ensayos	Catalizadores	Densidad (g/ml)
DPC 0	Blanco - DEG	1,12
DPC 1	Bicarbonato de Sodio	1,20
DPC 3	Acetato de Zinc	1,19
DPC 4	Acetato de Manganeso	1,19
DPC 5	Acetato de Plomo	1,19
DPC 6	Bicarbonato de Sodio	1,20
DPC 8	Acetato de Zinc	1,19
DPC 9	Acetato de Manganeso	1,19
DPC 10	Acetato de Plomo	1,20

Por otro lado, los ensayos DPZ reflejan un crecimiento en la densidad que aumenta a medida que la relación de PET: DEG incrementa, esto indica que la molécula se hace un poco más pesada por las cadenas de oligómeros presentes en las muestras. En cambio, la densidad homogénea en las mezclas con la misma relación sugiere que la muestras

tienen homogeneidad de sus cadenas de oligómeros presente como también puede ser un mismo grado de depolimerización (**Tabla 2-2**).

**Tabla 2-2.** Densidad ensayos DPZ

Ensayos	Relación w/w PET: DEG	Densidad (g/ml)
DPZ 1	1:2	1,19
DPZ 2	1:1	1,20
DPZ 3	1:1	1,22
DPZ 4	1:1	1,23
DPZ 5	1,2:1	1,22
DPZ 6	1,2:1	1,24
DPZ 7	1,2:1	1,23
DPZ 8	1,6:1	1,24
DPZ 9	1:1	1,25
DPZ 10	1,6:1	1,22
DPZ 11	1,6:1	1,24

## 2.2.2 Viscosidad

La viscosidad de los polioles refleja un incremento consecuente con la integración de oligómeros en la formación de la matriz poliéster; los ensayos DPC revelan una consistencia en los resultados cuando se utiliza acetato de zinc como catalizador. La estabilidad proporcionada por el acetato de zinc podría favorecer la formación de oligómeros uniformes, lo que justifica su selección como el catalizador óptimo (**Tabla 2-3**).



**Tabla 2-3.** Viscosidad ensayos DPC

Ensayos	Catalizadores	Viscosidad (Pa.s)
DPC 0	Blanco - DEG	0,016
DPC 1	Bicarbonato de Sodio	0,272
DPC 3	Acetato de Zinc	0,179
DPC 4	Acetato de Manganeso	0,170
DPC 5	Acetato de Plomo	0,179
DPC 6	Bicarbonato de Sodio	0,499
DPC 8	Acetato de Zinc	0,178
DPC 9	Acetato de Manganeso	0,391
DPC 10	Acetato de Plomo	0,236

En los ensayos DPZ (**Tabla 2-4**) se evidencia que mayores proporciones de PET con respecto al DEG resultan en polioles más viscosos, lo que indica una directa correlación entre la cantidad de PET glicolizado y la viscosidad del polirol. Estos ensayos se realizaron a 25°C.

**Tabla 2-4.** Viscosidad ensayos DPZ

Ensayos	Relación w/w PET: DEG	Viscosidad (Pa.s) (g/ml)
DPZ 1	1:2	0,78
DPZ 2	1:1	1,18
DPZ 3	1:1	1,35
DPZ 4	1:1	1,00
DPZ 5	1,2:1	2,50
DPZ 6	1,2:1	2,11
DPZ 12	1,6:1	13,80
DPZ 13	1,6:1	19,74

la **Figura 2-1** proporciona una representación gráfica de cómo la viscosidad aumenta con la relación de reacción PET: DEG, mostrando visualmente la tendencia observada en la tabla anterior.

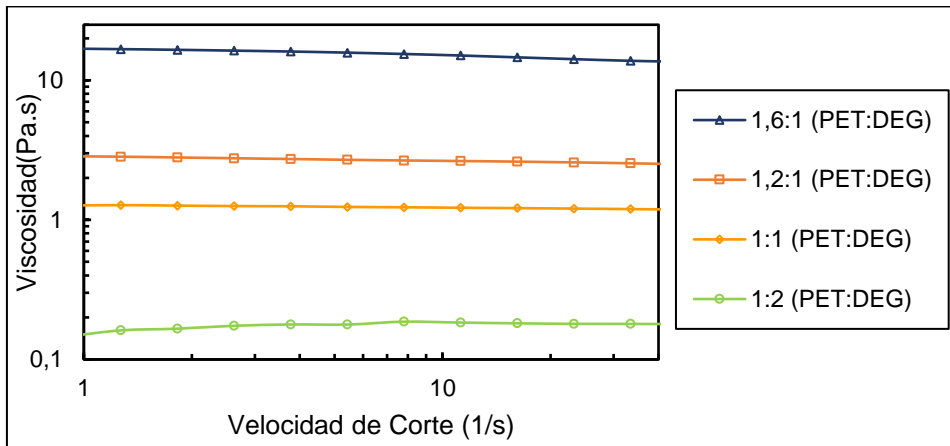


Figura 2-1. Estudio de viscosidad polioles DPZ a diferente relación (PET: DEG).

El análisis del tipo de fluido de los polioles DPZ indica un comportamiento newtoniano (Figura 2-1 y Figura 2-2). Utilizando un modelo newtoniano, se calcularon con el software asociado al reómetro Bohlin C-VOR, permitiendo la obtención de datos precisos de viscosidad para todas las muestras, estos datos son presentados en las tablas anteriores (Tabla 2-1, Tabla 2-3, Tabla 2-3., Tabla 2-4.)

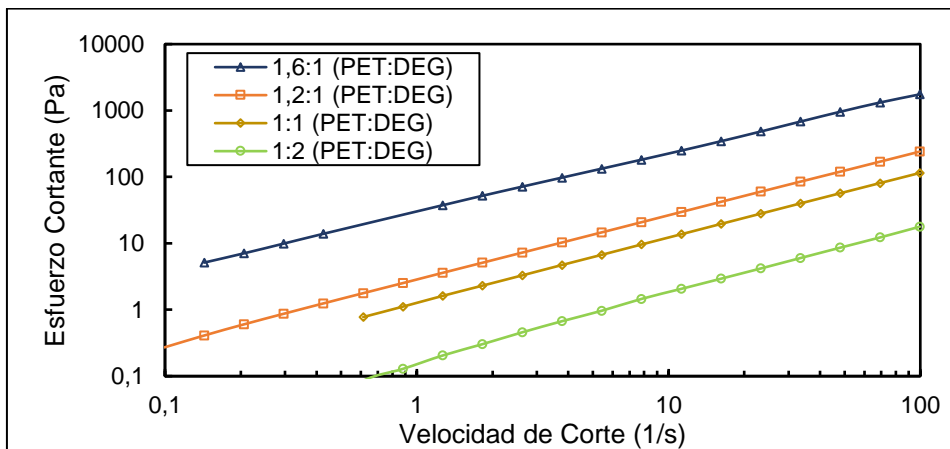


Figura 2-2. Análisis de tipo de fluido polioles DPZ.

### 2.2.3 Contenido de agua

Los polioles derivados de la glicólisis del PET son higroscópicos, por lo cual se debe tener cuidado en su producción y en el almacenamiento como materias primas para la

fabricación de poliuretano, pues el contenido de agua puede afectar la reactividad del poliol con isocianatos durante la formación de poliuretanos, así como las propiedades del producto final. Por esta razón, los polioles DPZ fueron evaluados por medio de la prueba de Karl Fischer. Los resultados del contenido de agua se encuentran en la

**Tabla 2-5.**

**Tabla 2-5.** Contenido de agua polioles DPZ

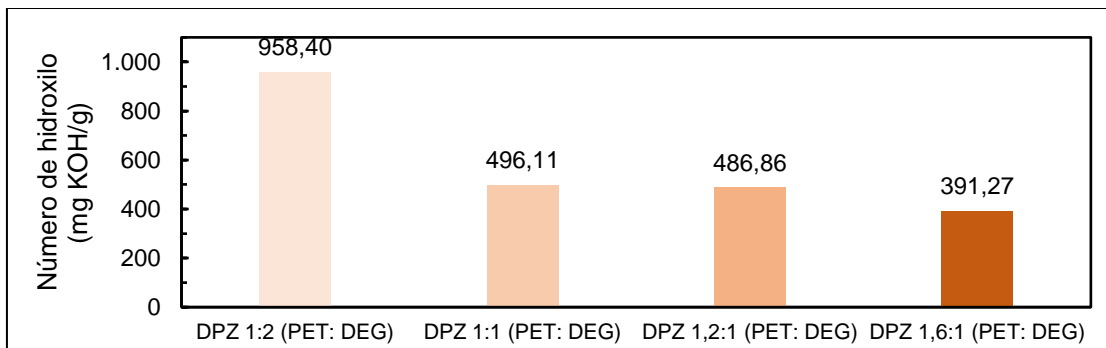
Ensayos	Relación w/w PET: DEG	Contenido de agua (%)
DPZ 1	1:2	0,17%
DPZ 2	1:1	0,58%
DPZ 3	1:1	0,21%
DPZ 4	1:1	0,39%
DPZ 5	1,2:1	0,26%
DPZ 6	1,2:1	0,59%
DPZ 7	1,2:1	0,31%
DPZ 8	1,6:1	0,23%
DPZ 9	1:1	0,84%
DPZ 10	1,6:1	0,70%
DPZ 11	1,6:1	0,47%
DPZ12	1,6:1	0,37%
DPZ13	1,6:1	0,28%

Los resultados de contenido de agua en los polioles DPZ no evidencian una correlación directa con la proporción de PET: DEG. Las variaciones observadas en el contenido de agua no parecen seguir una tendencia uniforme que se pueda atribuir a la relación molar de los componentes. Esto podría indicar que la variabilidad está más influenciada por factores externos como las condiciones ambientales, el almacenamiento o variaciones en la síntesis y purificación, más que por la composición inicial de PET y DEG.

## 2.2.4 Número de hidroxilo

La relación entre el número de hidroxilo en polioles y la formulación de poliuretanos es fundamental, debido a que el número de hidroxilo se tiene en cuenta en la reacción con el

isocianato y debe tener un balance químico (**Cálculos de formulación**). La disminución observada del número de hidroxilo al aumentar la proporción de PET frente al DEG puede explicarse por la mayor incorporación de segmentos de PET, los cuales no contribuyen con grupos OH al poliol. Dado que el DEG es el componente que aporta estos grupos, un mayor contenido de PET diluye la concentración de hidroxilos disponibles (**Figura 2-3**).



**Figura 2-3.** Número de hidroxilo poliols DPZ a diferentes relaciones PET: DEG.

Por tanto, la proporción PET: DEG es un parámetro que permite ajustar el número de hidroxilo requerido del poliol para diferentes aplicaciones de poliuretano.

**Tabla 2-6.** Número de hidroxilo poliols DPZ.

Ensayos	Relación w/w PET: DEG	Número de hidroxilo (mg KOH/g)
DPZ 1	1:2	958,40
DPZ 2	1:1	500,64
DPZ 4	1:1	512,45
DPZ 5	1,2:1	475,24
DPZ 7	1,2:1	498,47
DPZ 8	1,6:1	394,84
DPZ 9	1:1	475,24
DPZ 10	1,6:1	391,27
DPZ 11	1,6:1	387,70

Se considera importante monitorear el cambio de esta propiedad en tiempo real, por lo cual se implementó el seguimiento del número de hidroxilo durante la reacción en las muestras DPZ 12 y 13, que presentan una relación PET:DEG de 1,6:1. Dado que la síntesis de estos poliols se realiza mediante dos cargas de PET al reactor (iniciando con una relación 1:1

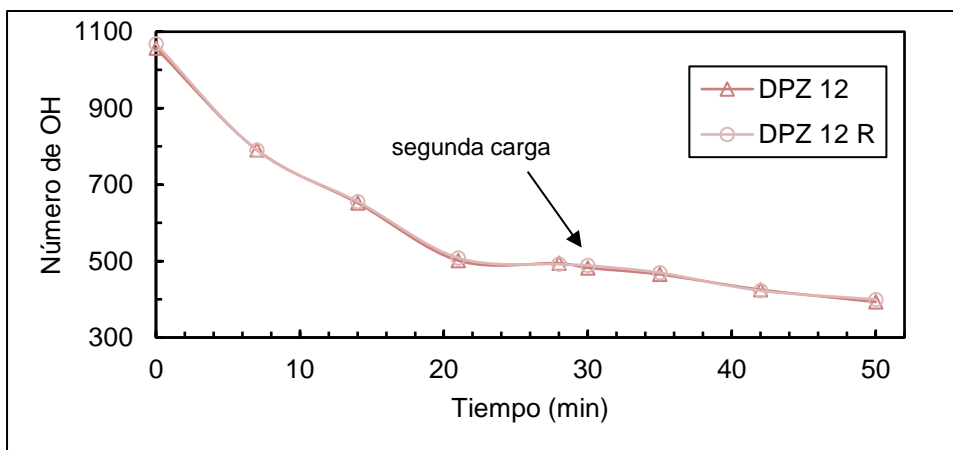
y completando la reacción a los 28 minutos con una carga adicional para alcanzar la relación final), se tomó la decisión de extraer muestras en distintos momentos para analizar la variación del número de OH, en la primera carga de PET se analizaron la muestras en:

- Minuto 0
- Minuto 7
- Minuto 14
- Minuto 21
- Minuto 28 (fin de la reacción)

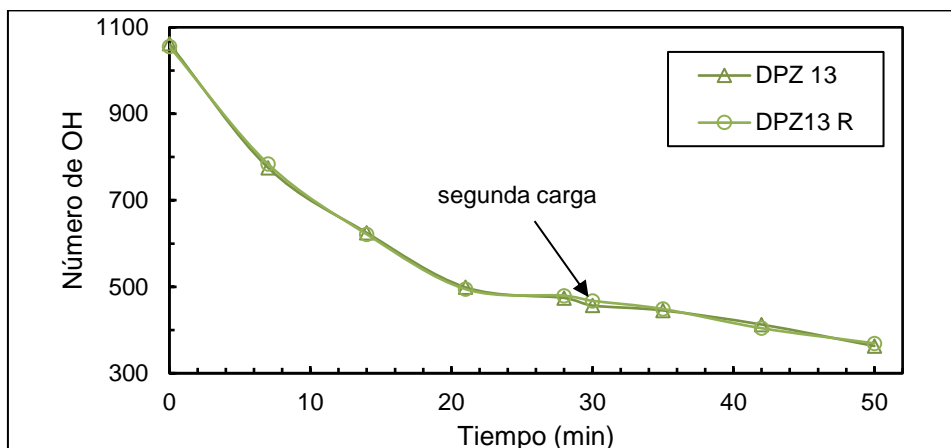
En la segunda carga de PET:

- Minuto 35
- Minuto 42
- Minuto 50 (fin de la reacción)

La medición del número de hidroxilo a lo largo de la reacción en los polioles DPZ 12 y 13 muestra cómo estos se modifican con el avance del proceso (**Figura 2-4, Figura 2-5**). La disminución gradual del número de OH es un indicador de la integración de los oligómeros del PET en el polirol poliéster en formación, lo cual es clave para entender la evolución funcional durante la glicólisis y su impacto en las propiedades finales del polirol.



(a)



(b)

**Figura 2-4.** Seguimiento del Número de hidroxilo en la reacción: (a) DPZ 12 y repetición, (b) DPZ 13 y repetición.



**Figura 2-5.** Prueba de medición de Número de hidroxilo.

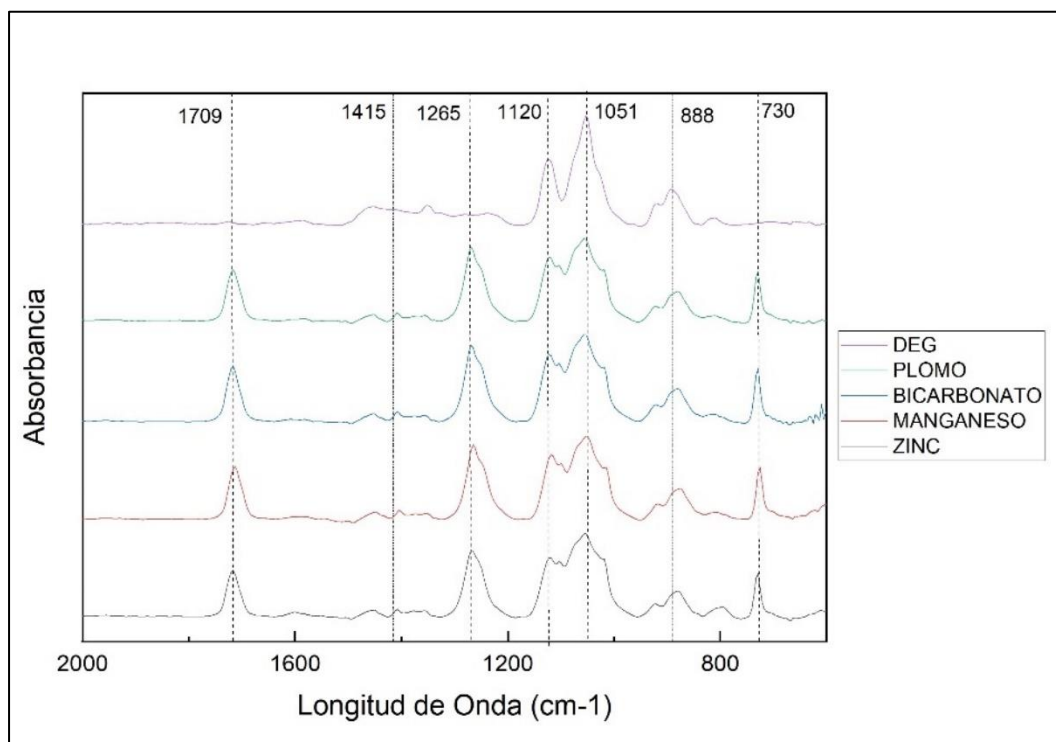
## 2.2.5 Espectroscopia FTIR

En la producción de polioles poliéster se usó la espectroscopía FTIR con el fin de ver su estructura y como se ve influenciada por aspectos claves como:

- la influencia del catalizador utilizado en la estructura
- la variación en las proporciones de PET: DEG
- Diferentes momentos de la reacción.

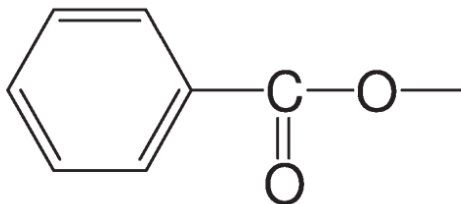
## Influencia del Catalizador

El análisis FTIR de las muestras DPC, comparado con un blanco de DEG, revela cambios significativos en la estructura química debido a la reacción de glicólisis del PET. En el espectro del DEG puro se observan picos entre 1050 y 1120  $\text{cm}^{-1}$ , un rango asociado a la presencia de enlaces C-O, lo que cambia en las muestras DPC (**Figura 2-6**).



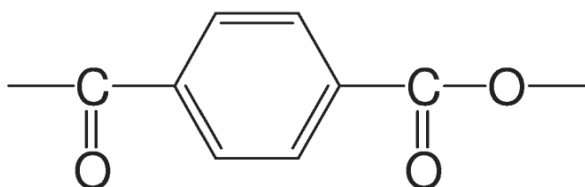
**Figura 2-6.** Análisis FTIR DPC.

La aparición de picos en 1709, 1265, 1051 y 730  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras DPC sugiere la presencia de ácidos carboxílicos aromáticos (**Figura 2-7**).



**Figura 2-7.** Estructura ácidos carboxílicos aromáticos.

Los picos en 1415, 1120 y 888  $\text{cm}^{-1}$  indican la formación de estructuras tipo tereftalato, característico de los esteres carboxílicos. Estos picos son indicativos de que la depolimerización está ocurriendo en presencia de todos los catalizadores y que los oligómeros del PET se están incorporando efectivamente en el poliol en formación (**Figura 2-8**).

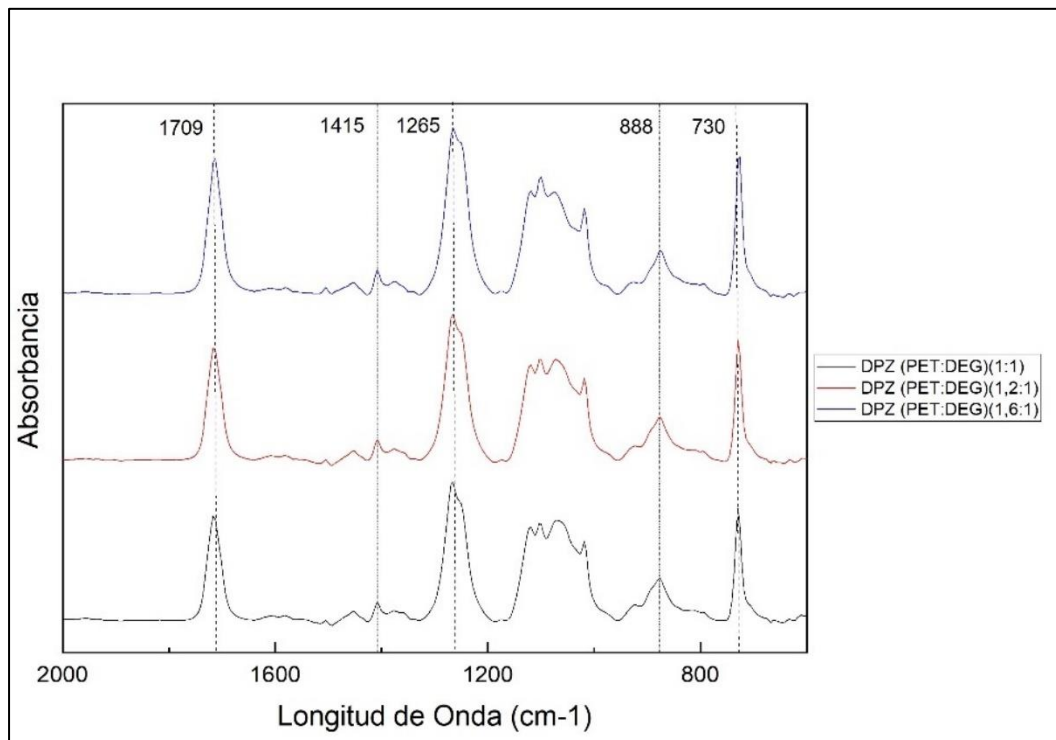


**Figura 2-8.** Estructura tipo tereftalato.

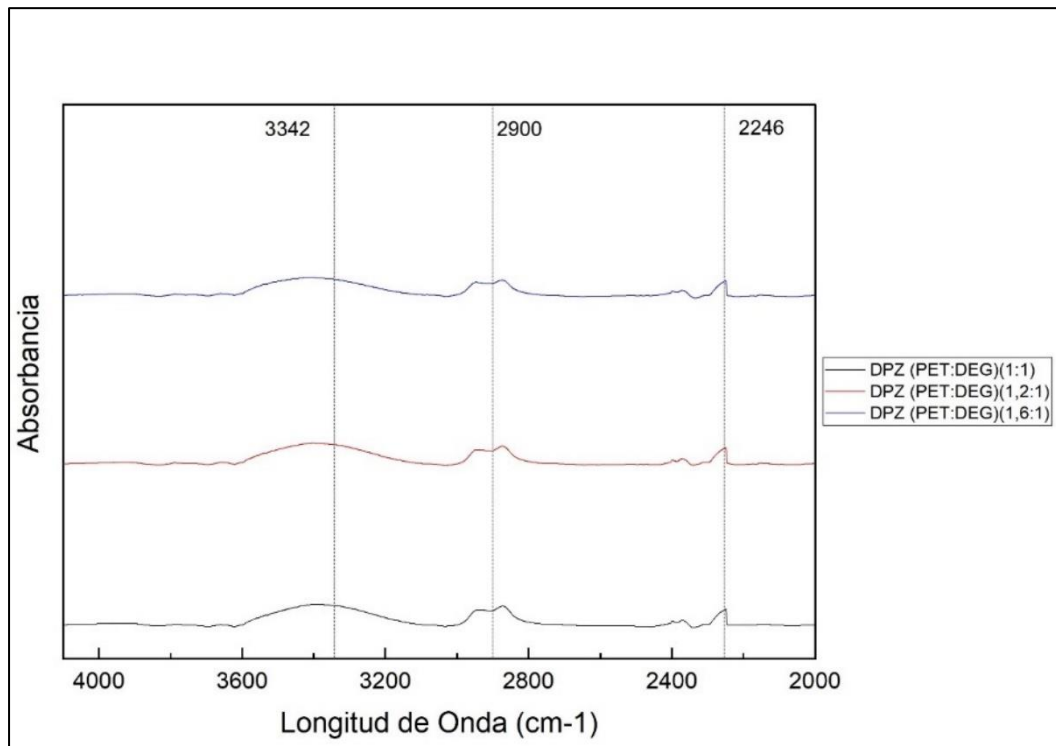
### Variación relación PET: DEG

En el análisis FTIR de los polioles DPZ, las similitudes en los picos comparados con las muestras DPC, en el rango de 2000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  (**Figura 2-9**), confirman la presencia de estructuras comunes en ambos tipos de muestras. El aumento en la relación PET: DEG conduce a un incremento en la intensidad de los picos, reflejando un mayor contenido de estructuras aromáticas y éster carboxílico tipo tereftalato propias de un poliol poliéster de base PET. Adicionalmente, la región entre 3600 y 3200  $\text{cm}^{-1}$  muestra un pico atribuible a los grupos hidroxilo -OH, mientras que un pico en 2900 y 2246  $\text{cm}^{-1}$  señala la presencia de enlaces C-H (**Figura 2-10**).





**Figura 2-9.** Análisis FTIR polioles DPZ a diferente relación PET: DEG (2000-600cm<sup>-1</sup>).

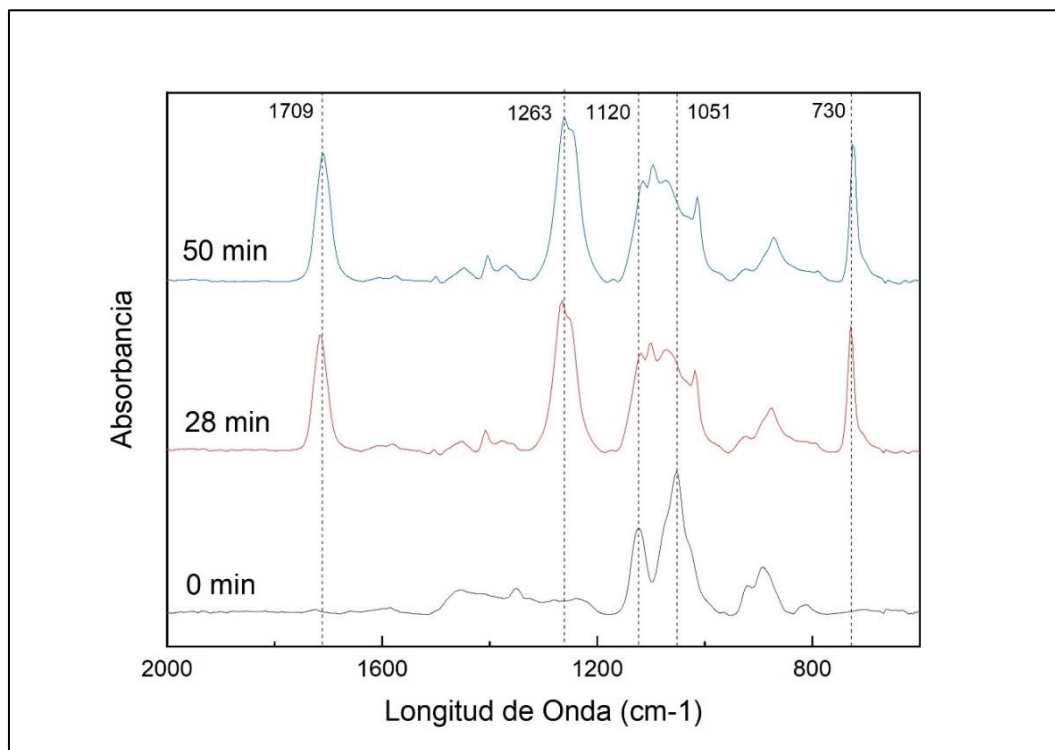


**Figura 2-10.** Análisis FTIR polioles DPZ a diferente relación PET: DEG (4100-2000cm<sup>-1</sup>).

### Seguimiento de reacción

Se realizó el análisis FTIR en la reacción del ensayo DPZ 12 a diferentes momentos, al inicio, al intermedio y al finalizar.

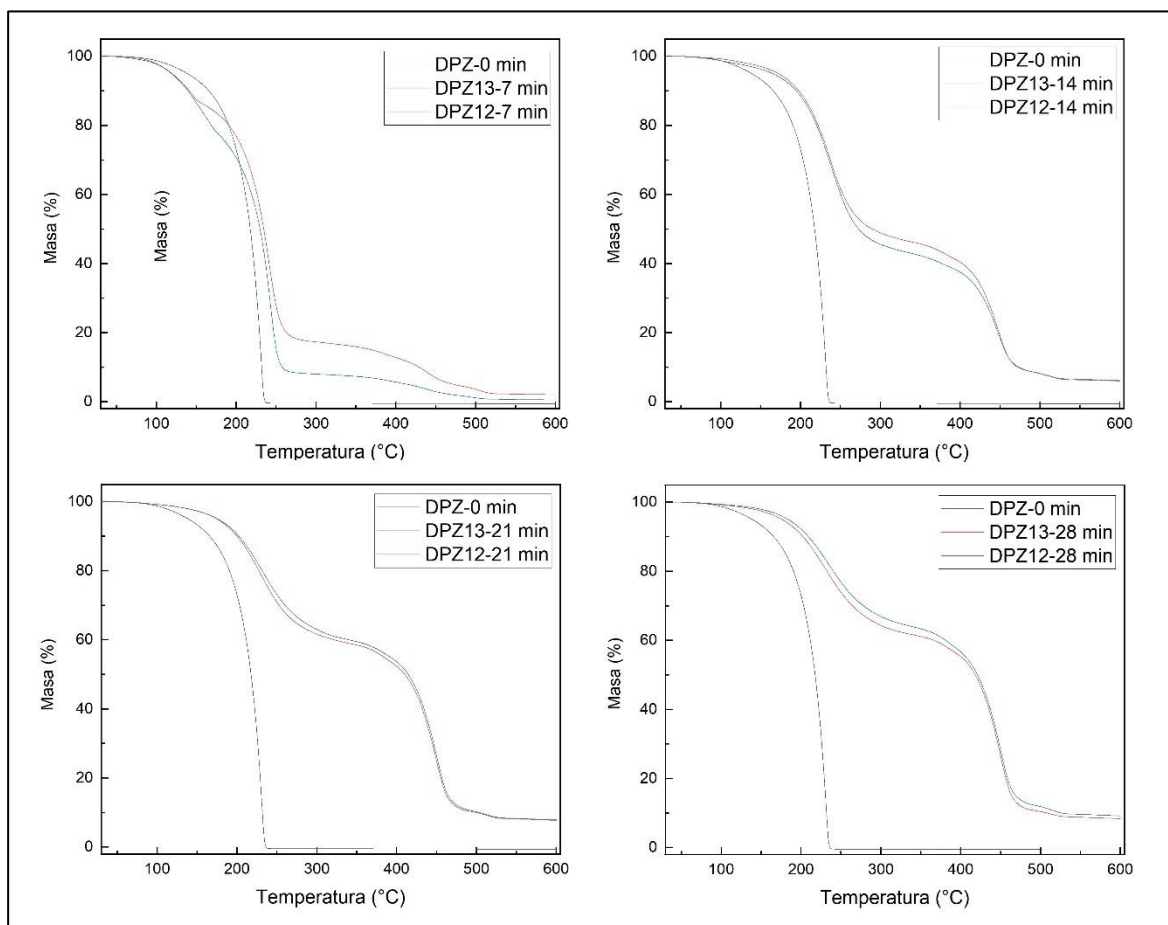
A lo largo de la reacción, se observa un aumento en la definición y en la intensidad de los picos asociados con las estructuras aromáticas y los ésteres carboxílicos tipo tereftalato. Esto demuestra cómo la matriz del poliol se enriquece en estos grupos funcionales a medida que la reacción avanza, lo cual es indicativo de la formación exitosa de los polioles poliéster con las características estructurales deseadas para aplicaciones en la síntesis de poliuretano.



**Figura 2-11.** Análisis FTIR seguimiento reacción DPZ 12.

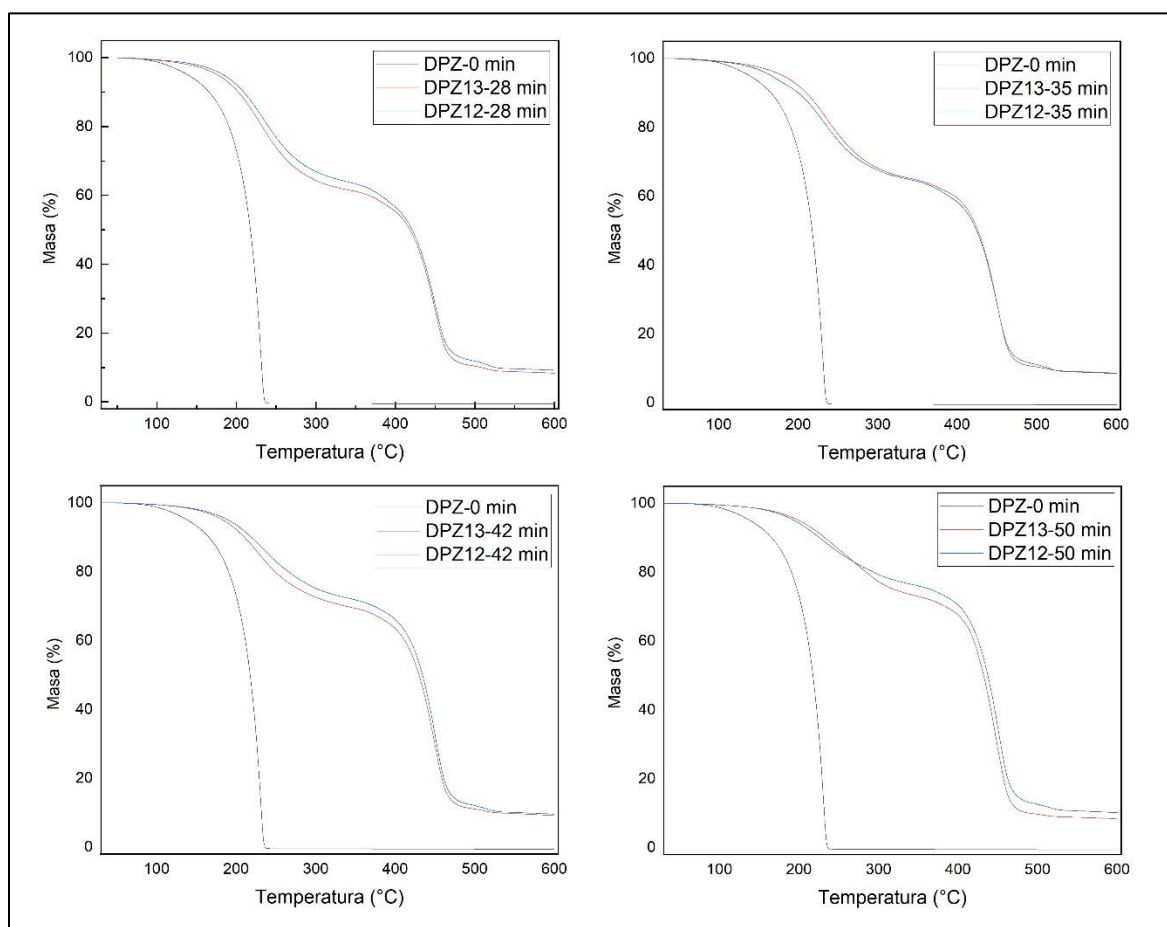
## 2.2.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En el seguimiento de la reacción a diferentes momentos en los ensayos DPZ 12 y 13 en el minuto cero (**Figura 2-12**), se aprecia la pérdida de masa atribuible al DEG, indicando que la reacción aún no ha comenzado. Conforme avanza el tiempo, emergen dos transiciones térmicas claras en las curvas TGA; la primera corresponde al DEG (por la temperatura de degradación observada, que varía entre 227-234°C (**Anexo A**), coincidiendo con el rango esperado para este compuesto) y la segunda a los oligómeros producto de la glicólisis del PET. Hacia el final de la reacción, el perfil TGA muestra un incremento de la fracción correspondiente a los oligómeros y una disminución del DEG.



**Figura 2-12.** Análisis TGA muestras DPZ 12 y 13 durante la reacción (0 -28 minutos).

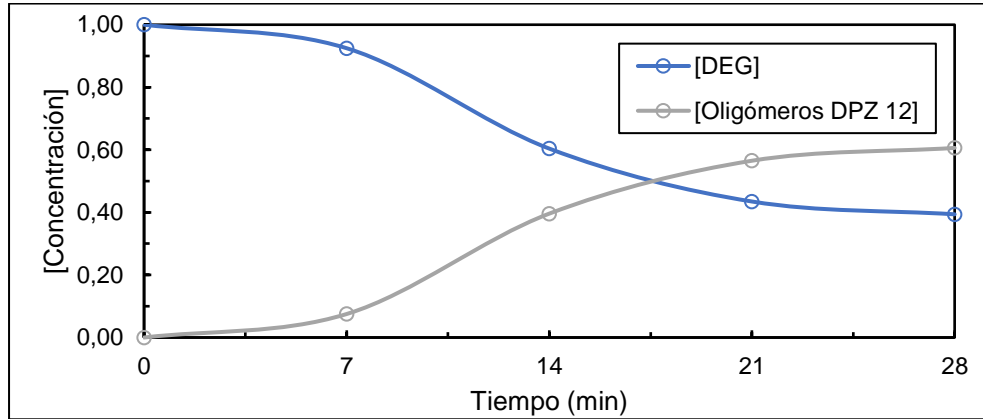
En la segunda carga de PET al reactor, a medida que transcurre la reacción se puede notar el aumento de poliol poliéster siguiendo la tendencia conversión del PET y el DEG (**Figura 2-13**). También a la par que avanza la reacción se observa un incremento en la temperatura de descomposición del poliol poliéster (Anexo A). Este fenómeno puede deberse a la formación de estructuras más estables a nivel molecular a medida que se integran los oligómeros de PET en la matriz del poliol, incrementando así la resistencia térmica del material.



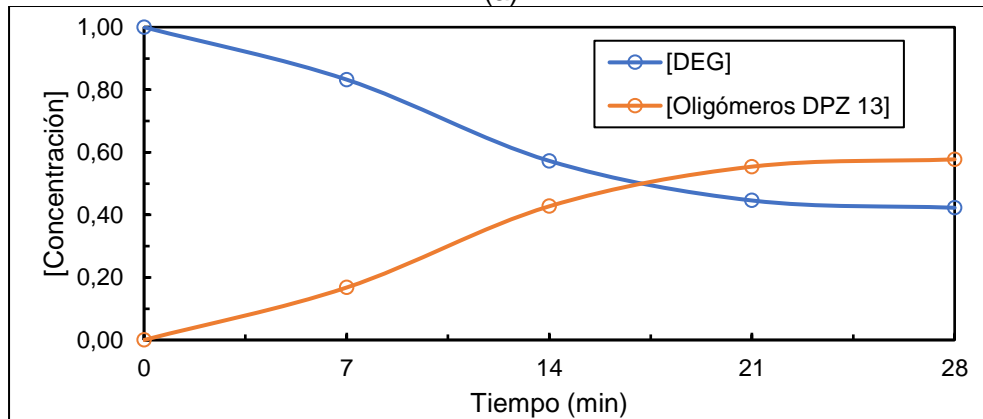
**Figura 2-13.** Análisis TGA muestras DPZ 12 y 13 durante la reacción (28-50 minutos).

Para profundizar en la variación de la composición de la fase líquida durante la reacción,

se utilizaron los datos de TGA centrándose en los primeros 28 minutos donde la relación es 1:1 de PET: DEG (Figura 2-14), se evidencia como se va incrementando la concentración de oligómeros en el tiempo (Tabla 2-7 y Tabla 2-8).



(a)



(b)

**Figura 2-14.** Variación de la Concentración fase líquida: (a) DPZ 12, (b) DPZ 13

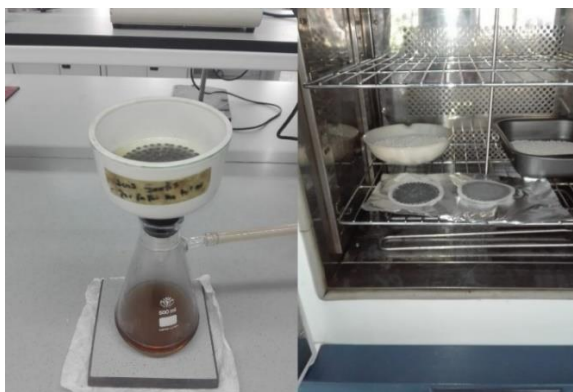
**Tabla 2-7.** Datos de variación de concentración fase líquida DPZ12

Ensayo	minutos	[DEG]	[Oligómeros DPZ 12]
DPZ 12	0	1,00	0,00
	7	0,92	0,08
	14	0,60	0,40
	21	0,43	0,57
	28	0,39	0,61

**Tabla 2-8.** Datos de variación de concentración fase líquida DPZ13

Ensayo	minutos	[DEG]	[Oligómeros DPZ 13]
DPZ 13	0	1,00	0,00
	7	0,83	0,17
	14	0,57	0,43
	21	0,45	0,55
	28	0,42	0,58

Aunque el TGA revela cambios en la concentración en la fase líquida, no especifica la tasa de conversión del PET. Por ello, se realizaron pruebas complementarias de depolimerización de PET, suspendiendo la reacción a los intervalos de 7, 14, 21 y 28 minutos. Tras cada intervalo, se filtró el producto para separar el PET que no había reaccionado del polirol poliéster formado (**Figura 2-15**). Luego, el PET filtrado se sometió a lavados con agua a 70°C para retirar el exceso de glicol y secó en un horno a 80°C por 24 horas para medir su masa y calcular la conversión a lo largo de la reacción (cada ensayo se realizó por duplicado). Promediando los datos obtenidos, se calculó la conversión del PET a través del tiempo que se puede encontrar en la **Tabla 2-9**.

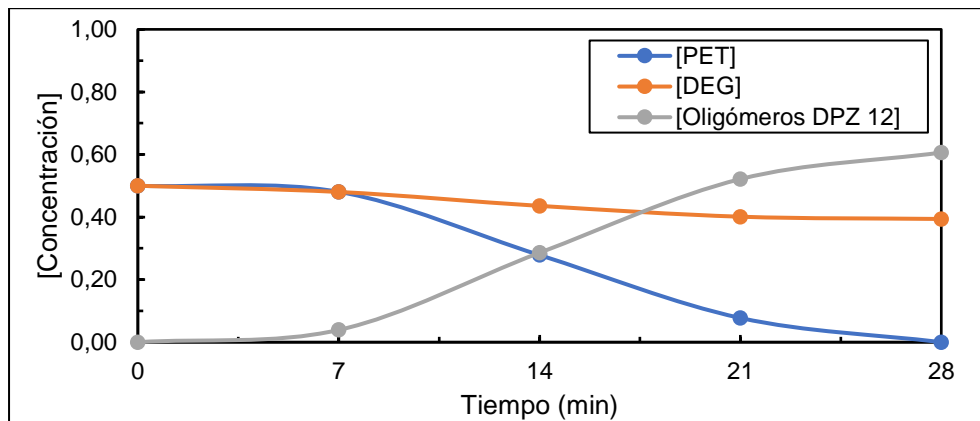


**Figura 2-15.** Filtración y secado de PET sin reaccionar.

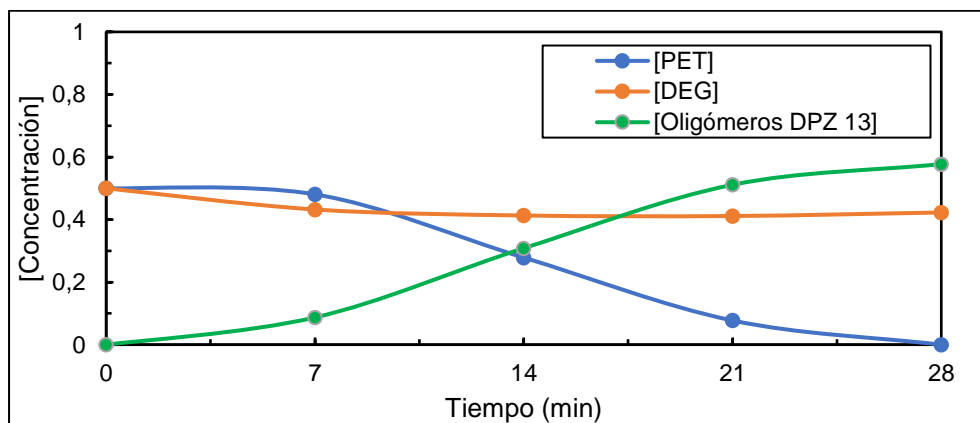
**Tabla 2-9.** Conversión de PET en diferentes tiempos de reacción.

Minutos	Conversión de PET (%)
0	0,00%
7	3,86%
14	44,30%
21	84,53%
28	98,00%

Integrando los datos de conversión del PET en los distintos intervalos de tiempo con las mediciones de TGA correspondientes, se pudo trazar un perfil detallado sobre cómo evolucionan las concentraciones de los reactivos y los productos en la reacción (**Figura 2-16**). Esta metodología permitió una comprensión de la dinámica de la reacción de depolimerización del PET, reflejando el avance y la eficiencia del proceso.



(a)



(b)

**Figura 2-16.** Variación de las concentraciones en el reactor: (a) DPZ 12, (b) DPZ 13.

## 2.3 Conclusiones

- La densidad y viscosidad de los polioles poliéster variaron en función de los catalizadores utilizados y las relaciones de PET: DEG, demostrando la influencia directa de estas variables en las propiedades fisicoquímicas del producto final.
- El análisis FTIR confirmó la presencia de estructuras aromáticas y ésteres carboxílicos en los polioles, y los cambios observados en la intensidad de los picos FTIR con diferentes relaciones PET: DEG indicó cómo la composición del poliol evoluciona durante la glicólisis.
- Los estudios TGA ofrecieron una perspectiva valiosa sobre composición de la fase líquida de la reacción, la estabilidad térmica y la composición de los polioles a lo largo del tiempo de reacción, y los ensayos complementarios de conversión de PET permitieron correlacionar los datos de TGA con las tasas de conversión de la reacción de depolimerización.



# 3. Capítulo 3: Formulación de Poliuretano rígido con Polioles poliéster base PET

## 3.1 Poliuretano

El poliuretano (PU) es un polímero descubierto en el año de 1937 por Otto Bayer. Este polímero se empezó a utilizar en la década de. Actualmente el poliuretano tiene muchos usos en el sector industrial y una gran gama de aplicaciones en la vida cotidiana, por ejemplo:

- Colchonería: como relleno.
- Carrocería: volantes, asientos, alerones.
- Fabricación de muebles
- Industria de aislamiento térmico

Existen dos grandes denominaciones del poliuretano, que son las espumas flexibles y las espumas rígidas y su producción total es de aproximadamente de 18 millones de toneladas al año en 2016 (Simón et al., 2018).

El poliuretano es un polímero que cuenta con una heterocadena compuesta por la estructura del grupo uretano, que es un éster del ácido carbámico. Este grupo uretano se puede sintetizar a través de varios métodos, pero el más común es mediante la reacción de dos materias primas: el isocianato y el polioliol (Mihail Ionescu, 2005).

La combinación de estas dos materias primas en condiciones específicas y adecuadas da lugar al poliuretano. Las propiedades del poliuretano resultante dependen de la estructura de cada cadena y de los aditivos que se incorporan en el proceso (Mihail Ionescu, 2005).

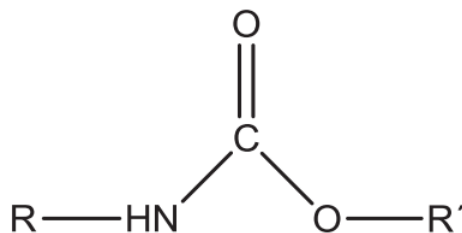


Figura 3-1. Estructura química del Poliuretano.

## 3.2 Espumas Flexibles

Las espumas flexibles de poliuretano (PU) constituyen aproximadamente el 45% de la producción total de PU, que es de cerca de 7,9 millones de toneladas al año (Simón et al., 2017). Se clasifican en espumas convencionales, viscoelásticas y de alta resistencia. Las espumas convencionales se producen usando únicamente un poliol poliéter y diisocianato de tolueno (Simón et al., 2018). En cambio, las espumas de alta resistencia se fabrican a partir de cadenas largas de poliol poliéter, una proporción de óxido de etileno y se emplea difenilisocianato de metileno polimérico como isocianato.

Por otro lado, las espumas viscoelásticas se producen mediante la mezcla de dos tipos de polioles: un poliéter de alto peso molecular y un poliol poliéter de cadena corta. Esta combinación se utiliza para que la matriz del PU tenga una baja resiliencia (energía de deformación que puede recuperar el material al ser sometido a un esfuerzo). La principal ventaja de este tipo de espuma es la distribución de presión en el material, por lo cual, se utiliza comúnmente para colchonería.

### **3.3 Espumas Rígidas**

Este tipo de espumas se usa principalmente para el aislamiento de edificios y en la refrigeración comercial. La síntesis de estas espumas se realiza utilizando polioles de cadena corta (Simón et al., 2018) empleando MDI polimérico como isocianato. La producción en pequeña escala de espumas rígidas de poliuretano (PUR) comenzó a finales de la década de 1940. Posteriormente, se estableció que la técnica más eficaz consiste en usar gases como agentes de soplado para el PUR, asegurando una baja viscosidad del polioliol y utilizando MDI polimérico.

### **3.4 Materias Primas para PUR**

Las propiedades del poliuretano (PUR) pueden modificarse para satisfacer las necesidades específicas lo que permite obtener diferentes propiedades mecánicas, modificar su densidad, fluidez y estabilidad dimensional frente a los cambios térmicos.

Además de los polioles y los isocianatos, que son las materias primas fundamentales para la formación del poliuretano, existen otras sustancias que se utilizan en la producción de PUR. Estas materias primas, aunque no son tan determinantes como los polioles y los isocianatos, también influyen en las propiedades finales del polímero. Algunos de estos ingredientes adicionales pueden incluir catalizadores, surfactantes, retardantes de llama, colorantes, entre otros (Gunter Oertel, 1994).

### 3.4.1 Isocianatos

Los isocianatos utilizados principalmente en la fabricación de poliuretano (PUR) son el diisocianato de tolueno (TDI) y el diisocianato de difenilmetano polimérico (MDI). El isocianato es un compuesto químico esencial en la producción de poliuretano, caracterizado por la presencia del grupo NCO. Su característica más importante es el número de grupos isocianato, que es usado para determinar la proporción polioliol/isocianato (Thomson, 2005).

La cantidad de grupos isocianato disponible se calcula haciéndolo reaccionar con una amina alifática, lo que convierte los grupos NCO en urea. El exceso se titula con ácido nítrico para determinar cuánta amina reaccionó, permitiendo así calcular la cantidad de grupos isocianato.

Existen diferentes tipos de MDI polimérico dependiendo de la aplicación del PUR, cada uno con diferentes características. Estos incluyen un porcentaje de NCO que varía entre 27 a 33% y una funcionalidad que varía entre 2,5 a 3,2. Este último determina la interacción con el polioliol; los niveles más altos resultan en mejores propiedades mecánicas (Gunter Oertel, 1994).

Debido a la reactividad de los isocianatos, se deben tomar ciertas precauciones durante su almacenamiento. Debe evitarse el contacto con agua para prevenir la producción de urea y dióxido de carbono. Asimismo, se debe tener en cuenta su almacenamiento a bajas temperaturas, ya que la exposición a altas temperaturas puede causar la dimerización del material.

Finalmente, los dos tipos principales de isocianatos son los alifáticos, usados en la producción de recubrimientos, y los aromáticos, usados en la producción de espumas, como TDI y MDI polimérico.

### 3.4.2 Polioli

Los polioles empleados para la formulación de espumas de uretano son oligómeros líquidos o compuestos poliméricos con al menos dos grupos hidroxilo. Estos polioles pueden ser de dos tipos: poliéter y poliéster (Kaneyoshi Ashida, 2006)

- Polioli poliéter: Este tipo de polioli es el más utilizado en la producción de espumas de poliuretano. Se dividen en tres grupos: polioles de polioxialquileno, polioles poliméricos y polioles politetrametilenglicol.
- Polioli poliéster: En la producción de espumas de poliuretano, los polioles de poliéster incluyen poliésteres alifáticos y aromáticos.

Desde una perspectiva estructural, los polioles usados en la fabricación de poliuretano se dividen en dos grupos. El primer grupo contiene polioles de bajo peso molecular, como propilenglicol, etilenglicol, dipropilenglicol, trietanolamina y otros. Estos se utilizan como extensores de cadena y como reticulantes.

El segundo grupo comprende polioles poliéster con un peso molecular más alto, hasta un máximo de 10.000 daltons (Mihail Ionescu, 2005). Estos polioles poseen características específicas que se determinan por métodos analíticos. Para la producción de polioles poliéter se usan iniciadores. Estos son compuestos de hidrógeno con funcionalidades (

**Tabla 3-1)** entre 2 y 8, dependiendo de su estructura (Kaneyoshi Ashida, 2006).

**Tabla 3-1.** Iniciadores de Polioles poliéter

Iniciador	Funcionalidad
Propilenglicol	2
Etilenglicol	2
Dietanolamina	2
Glicerina	3
Trimetilpropano	3
Trietanolamina	3
Etilendiamida	4
Toluenodiamida	4
Dietilentriaminda	5
Sorbitol	6
Sucrosa	8

### 3.4.3 Agentes de Soplado

Los agentes de soplado desempeñan un papel crucial en la fabricación de espumas de poliuretano, ya que son responsables de crear burbujas de gas que resultan en una estructura celular que ayuda a soplar y expandir la espuma, la cual puede ser abierta o cerrada dependiendo de la aplicación. Estos agentes de soplado se pueden clasificar en dos tipos principales: físicos y químicos (Gunter Oertel, 1994).

Los agentes de soplado físicos son líquidos con un bajo punto de ebullición que, al reaccionar en la matriz del poliuretano, cambian de estado de líquido a gaseoso debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. Esto contribuye a la expansión del material. Los agentes de soplado físicos pueden ser de varios tipos, como los hidrofluorocarbonados (HFCs), hidrocarburos (pentano o ciclopentano) e hidrofluorolefinas (HFOs)(Kaneyoshi Ashida, 2006).

A través del tiempo se han usado los siguientes agentes de soplado físicos:

- CFC: Cloroflorurocarbonados
- HCFC: HidroCloroFloruroCarbonados

- HFC: HidroFluoroCarbonados
- PFCs: Perfluorocarbonados
- HFCs: Hidrofluorocarbonados
- HFOs: HidroFluorOlefinas

El criterio para la selección de estos agentes de soplado es que tengan un bajo índice de agotamiento de la capa de ozono (ODP) y un bajo potencial de calentamiento global (GWP)(Kaneyoshi Ashida, 2006). Actualmente, el país está en una transición de uso de agentes de soplado físicos de la tercera generación (HFCs), que tienen un ODP de cero y un alto GWP, a los de la cuarta generación (HFOs), que tienen un ODP y un GWP de cero.

Por otro lado, los agentes de soplado químicos son aquellos que se generan debido a una reacción química. Por ejemplo, el agua al reaccionar con el isocianato genera dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), el cual se libera en la matriz del poliuretano, ayudando en la expansión del material (Gunter Oertel, 1994).

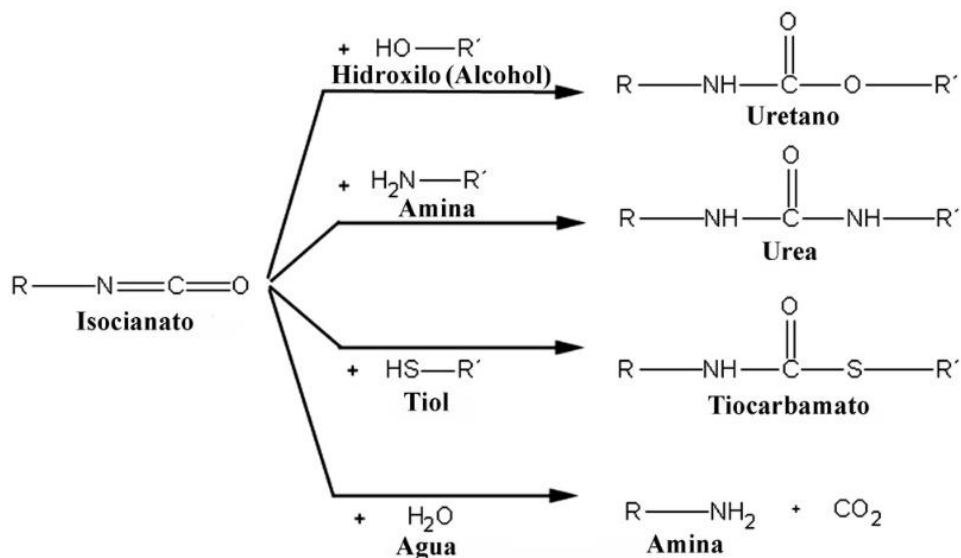
#### 3.4.4 Catalizadores

La reacción de formación de poliuretano implica varias etapas, cada una de las cuales tiene un impacto significativo en las propiedades del material resultante. Estas etapas dependen de las reacciones e interacciones entre las diferentes materias primas (**Figura 3-2**), que incluyen:

- Isocianato - Polioliol: Esta es la reacción principal para la producción de espumas de poliuretano. En esta reacción, los grupos hidroxilo e isocianato interactúan para producir uretano. Esta reacción se caracteriza por ser exotérmica.
- Isocianato - Agua: El resultado de esta reacción es una amina y dióxido de carbono. El principal producto es el ácido carbónico que se descompone en dióxido de

carbono y una amina primaria. Esta reacción se utiliza en la producción de espuma de poliuretano como agente de soplado pues genera dióxido de carbono.

- Isocianato – Aminas: Esta reacción produce ureas de diferentes tipos. Las aminas se utilizan en el proceso de poliuretano como agentes de curado, es decir, estas ureas incrementan el potencial de entrecruzamiento en la matriz del polímero.



**Figura 3-2.** Reacciones secundarias entre materias primas en la formación de poliuretano.

La formación de poliuretano pasa por varias etapas, las cuales se pueden medir por medio de tiempos de reacción y cada uno de ellos representa un fenómeno propio de la reacción:

- Tiempo de Crema: Es el período transcurrido desde que se mezclan los componentes hasta que la mezcla cambia de color, indicando el inicio de la reacción de formación de espuma. La mezcla se vuelve cremosa y comienza a expandirse. Esta etapa es fuertemente influenciada por la reacción entre el isocianato y el agua presente en la fórmula.
- Tiempo de Gelificación (hilo): Este es el tiempo que se necesita para que la mezcla pase de un estado líquido a un estado sólido o semisólido. En esta etapa, la viscosidad del líquido aumenta rápidamente debido a las reacciones de



reticulación, y se solidifica lo suficiente como para soportar su propia estructura sin colapsar. Este proceso implica principalmente la reacción entre el polioliol y el isocianato. Una forma de verificar este proceso de gelificación es tocar la espuma con una espátula y observar la formación de un hilo.

- Tiempo de Tacto libre: Este es el tiempo después del cual la espuma ya no es pegajosa al tacto, lo que indica que las reacciones químicas se han completado.

En cada una de las etapas de la formación de poliuretano, existen catalizadores que ayudan a impulsar y facilitar las reacciones:

- Catalizadores Amínicos: Estos catalizadores ayudan a acelerar la reacción del isocianato con el agua, favoreciendo así el proceso de soplado. Aunque también catalizan la reacción entre el isocianato y el polioliol, lo hacen en menor medida.
- Catalizadores Organometálicos: Estos favorecen principalmente la reacción entre el isocianato y el polioliol. Las sales de estaño son los catalizadores organometálicos más utilizados en este contexto.

A continuación, se muestra una lista de los principales catalizadores utilizados en la producción de poliuretano:

- Dimetil ciclohexilamina: Este es un catalizador de propósito general utilizado en varias aplicaciones de fabricación de poliuretano.
- N, N dimetiletanolamina: Este es un catalizador de reactividad media, adecuado para una variedad de reacciones de formación de poliuretano.
- Bis (N, N dimetil- 3amino propil) amina: Este catalizador se utiliza específicamente para facilitar el soplado con agua en la fabricación de poliuretano.

- Octoato de Potasio en glicol: Este es un catalizador especial utilizado en la producción de espumas de poliisocianurato.(PIR).
- Octoato de dibutil estaño: Este catalizador se utiliza para el curado de espuma de poliuretano en aerosol.

Estos catalizadores desempeñan un papel crucial en la producción de poliuretano. Además de los mencionados anteriormente, existen muchos otros tipos de catalizadores que se pueden utilizar en diferentes contextos y aplicaciones. Por ejemplo, los catalizadores a base de bismuto son una opción que se utiliza en algunas circunstancias. Este tipo de catalizador es conocido por su resistencia a la humedad y su capacidad para catalizar eficientemente la formación de enlaces de uretano y urea.

Además, hay catalizadores especiales disponibles para mejorar la estabilidad del poliol cuando se utilizan agentes de soplado de cuarta generación. Estos catalizadores pueden ayudar a asegurar que la formación de la espuma se produzca de manera uniforme y predecible, lo cual es especialmente importante cuando se utilizan agentes de soplado de cuarta generación que pueden tener propiedades distintas a las de los agentes de soplado más tradicionales. Cada catalizador tiene su uso específico y puede ser más o menos adecuado dependiendo de la aplicación específica y las materias primas que se estén utilizando. Por lo tanto, es importante seleccionar cuidadosamente el catalizador adecuado para cada proceso de fabricación de poliuretano y tener en cuenta las recomendaciones de los fabricantes.

### **3.4.5 Agentes de Actividad Superficial**

Los agentes de actividad superficial, también conocidos como surfactantes o tensioactivos, juegan un papel vital en la fabricación del poliuretano. Uno de sus roles más importantes es estabilizar la mezcla de componentes que, en condiciones normales, no serían compatibles. Esto es especialmente crítico durante las primeras etapas de formación de la

espuma de poliuretano, cuando diferentes componentes necesitan ser mezclados de manera efectiva.

Otra función crucial de los tensioactivos es estabilizar las burbujas producidas por los agentes de soplado. Esto se logra reduciendo la tensión superficial, lo que facilita la formación de burbujas y ayuda a mantener su integridad a medida que la espuma se forma y cura.

La utilización de tensioactivos en la fabricación de poliuretano se remonta a finales de 1950. Este desarrollo fue un avance importante que permitió la producción de espumas flexibles de poliuretano basadas en poliéteres. En términos de su estructura química, los tensioactivos utilizados en la fabricación de poliuretano suelen ser copolímeros de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO). Estos dos compuestos tienen propiedades tensioactivas, lo que los hace adecuados para su uso en este contexto (Kaneyoshi Ashida, 2006).

Además, los tensioactivos usados en la producción de poliuretano a veces se especializan según las materias primas que se están utilizando. Por ejemplo, pueden requerirse diferentes tipos de tensioactivos dependiendo de si el agente de soplado es químico o físico. En resumen, los tensioactivos son una parte integral de la fabricación de poliuretano, ayudando a asegurar que el proceso sea eficiente y que el producto final tenga las propiedades deseadas.

### **3.4.6 Aditivos**

Los aditivos son utilizados en la industria del poliuretano para satisfacer necesidades específicas o para mejorar el rendimiento de la espuma. Entre estos se encuentran los

extensores de cadena, que actúan como agentes reticulantes y ayudan a entrecruzar las moléculas del polímero, mejorando así las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica del material (Kaneyoshi Ashida, 2006).

Otro ejemplo importante son los retardantes de llama. Estos aditivos son cruciales para mejorar la seguridad del poliuretano, estos disminuyen su inflamabilidad, una característica vital en contextos industriales y domésticos donde el riesgo de incendio puede ser una preocupación (Gunter Oertel, 1994).

Además, se pueden agregar colorantes a la mezcla de poliuretano para adaptarla a diversas aplicaciones. Por ejemplo, los colorantes pueden utilizarse para cambiar el color de la espuma de poliuretano para aplicaciones estéticas, o para distinguir diferentes tipos de espumas en aplicaciones técnicas como los filtros de automóviles o las pieles integrales de poliuretano.

### **3.5 Formulación de Poliuretano rígido**

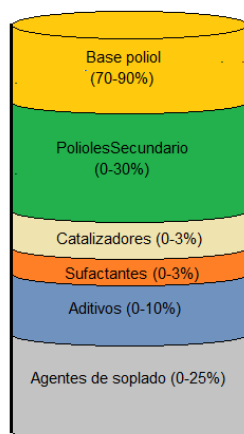
La formulación de poliuretanos requiere la consideración cuidadosa de ciertos parámetros y características de las materias primas. Aunque la reacción fundamental que genera el poliuretano implica al isocianato y al polioliol, hay ciertos criterios de formulación que deben cumplirse para obtener el producto deseado.

Para el caso de los poliuretanos rígidos, el índice, que es una medida de la relación molecular entre los grupos isocianato (NCO) y los grupos hidroxilo (OH) y otros componentes que pueden tener estos grupos, generalmente debe estar entre 110 y 120. Este índice toma en cuenta todos los componentes que contienen grupos OH en la formulación, incluyendo poliols primarios y secundarios, surfactantes, catalizadores, aditivos, y agentes de soplado. De esta manera, se puede ajustar la formulación para lograr las propiedades deseadas del poliuretano resultante (Kaneyoshi Ashida, 2006).

### 3.5.1 Polioli formulado

La composición del lado polioli en la formulación de poliuretano es diversa y cada componente tiene un papel específico. Aquí está una descripción más detallada de los componentes (**Figura 3-3**):

- Base polioli (70-90%): Esta es la base principal del sistema de poliuretano. Los polioles primarios en esta base son los que le otorgan las características principales al poliuretano resultante.
- Polioles Secundario (0-30%): Estos son otro tipo de polioles que se utilizan en las formulaciones de poliuretano, generalmente para ajustar o modificar las propiedades de la espuma de poliuretano.
- Catalizadores (0-3%): Los catalizadores juegan un papel crucial en la formulación de poliuretano ya que facilitan la reacción entre el isocianato y el polioli y las reacciones secundarias
- Aditivos (0-10%): Estos pueden incluir una variedad de materiales como extensores de cadena (reticulantes), retardantes de llama y pigmentos, que se utilizan para mejorar o modificar ciertas características del poliuretano.
- Surfactantes (0-3%): Los surfactantes son esenciales para la formación de espuma, estos ayudan a emulsionar los componentes incompatibles y proporcionan soporte y estructura a las burbujas de la espuma.
- Agentes de soplado (0-25%): Estos pueden ser físicos o químicos, y son los responsables de la expansión de la espuma de poliuretano, generando una estructura celular mediante la creación de burbujas de gas.



**Figura 3-3.** Composición básica de poliol formulado.

Todos estos compuestos tienen un número de OH que se usan en los cálculos de formulación y pueden ser ajustado para obtener las propiedades específicas deseadas en la espuma de poliuretano final.

### 3.5.2 Cálculos de formulación

En la formulación de poliuretano, es esencial tener en cuenta el índice, que se refiere a la relación entre los grupos isocianato (NCO) y los grupos hidroxilo (OH) presentes en los poliols. Este índice se expresa en porcentaje y proporciona una referencia para el cálculo de la reacción de poliuretano. Dependiendo de la aplicación, los valores del índice pueden variar. Por ejemplo, en los poliuretanos flexibles, este índice puede oscilar entre 70 y 105, mientras que en los poliuretanos rígidos (PUR), este índice puede variar desde 110 hasta 120. En el caso de las espumas de poliisocianurato (PIR), el índice puede oscilar entre 250 y 600 (Gunter Oertel, 1994).

$$\text{Índice de poliuretano} = \frac{\text{Equivalentes totales de Isocianato}}{\text{Equivalentes totales de Poliols}} \quad (3.1)$$

El índice indica la proporción estequiométrica entre los componentes. Si el valor del índice es 100, significa que hay una cantidad estequiométrica igual de grupos NCO y OH, es

decir, cada grupo NCO tiene un correspondiente grupo OH para reaccionar. Los valores del índice por encima o por debajo de 100 implican un exceso de isocianato o de polioliol respectivamente, y esto puede afectar las propiedades finales del poliuretano (Mihail Ionescu, 2005).

Para calcular los equivalentes totales, tenemos en cuenta las siguientes consideraciones:

- Isocianato: el porcentaje grupo isocianato (%NCO):

$$P.E = \text{Peso equivalente isocianato} = \frac{(42.02)(100)}{\%NCO} \quad (3.2)$$

$$\text{Eq. totales de Isocianato} = \sum \frac{\text{Masa de isocianato}}{P.E} \quad (3.3)$$

- Polioliol: Número de OH (#OH) de todas las materias primas que componen el polioliol formulado:

$$P.E = \text{Peso equivalente polioliol} = \frac{56100}{\text{Número de OH}} \quad (3.4)$$

$$\text{Eq. totales de polioliol} = \sum \frac{\text{Masa de polioliol (o materias primas del polioliol formulado)}}{P.E} \quad (3.5)$$

La relación de masa entre el isocianato y el polioliol es otro factor crítico para considerar durante la formulación del poliuretano. Esta relación indica la proporción en la que deben mezclarse los dos componentes. El equilibrio correcto de estos dos componentes es esencial para lograr las propiedades deseadas en el poliuretano final. Un ajuste incorrecto de la relación de masa puede resultar en un producto final con propiedades no deseadas, como una resistencia mecánica inadecuada, una densidad incorrecta o un tiempo de

curado no óptimo y es relacionada directamente con el cálculo del índice (Gunter Oertel, 1994).

### 3.6 Materiales

Para la formulación de poliuretano rígido con los polioles poliéster DPZ se usaron los siguientes materiales:

- Sistema de referencia: TRG-REF, sistema de poliuretano rígido de la empresa **ESPUMLÁTEX S.A.** de dos componentes, poliol TRG-REF, el cual es un poliol formulado y un isocianato de MDI polimérico (descrito más adelante).
- Polioles Poliéster: Los polioles DPZ.
- Isocianato: diisocianato-difenilmetano (MDI) que contiene algunos isocianatos de mayor funcionalidad. La funcionalidad promedio es de aproximadamente 2,6-2,7. Es un líquido a temperatura ambiente. A continuación, se presenta la **Tabla 3-2** de propiedades físicas y químicas de este material

**Tabla 3-2.** Propiedades de MDI polimérico.

<b>Propiedades físicas y químicas típicas</b>	
Aspecto	líquido marrón oscuro
Peso específico a 25°C	1.22-1.25
Viscosidad a 25°C	150-250 mPa.S
Porcentaje de NCO (%)	30.2-32.0 %
Contenido de ácido (HCL)	≤0,05%



### 3.7 Metodología

Para evaluar el rendimiento de los poliols poliéster producidos (DPZ) en la formulación de poliuretano, se implementó una metodología basada en la sustitución parcial del poliol poliéster en el sistema de referencia TRG-REF. Este fue empleado como base de comparación en todo el proceso de evaluación que se llevó a cabo en el laboratorio de Investigación y Desarrollo de la compañía. La composición exacta del sistema TRG-REF se puede consultar en la **Tabla 3-3**.

**Tabla 3-3.** Composición Poliols sistema TRG-REF.

<b>Componentes</b>	<b>PPHP</b>	<b>Porcentaje</b>
<b>Poliol Poliéster 1</b>	70,00	44,87%
<b>Poliol Poliéster 2</b>	20,00	12,82%
<b>Poliol Poliéster amínico</b>	10,00	6,41%
<b>Catalizadores de poliuretano</b>	2,88	1,85%
<b>Surfactante</b>	2,34	1,50%
<b>Aditivos</b>	20,00	12,82%
<b>Agente de soplado físico</b>	28,00	17,95%
<b>Agente de soplado químico</b>	2,80	1,79%
<b>Total</b>	156,02	100,00%

Las Partes Por Cien de Poliols (PPHP) es un método de cálculo comúnmente utilizado en la formulación de poliuretano. Este método se basa en la premisa de que la cantidad total de masa de poliols se considera como cien. De esta forma, todas las demás materias primas y aditivos en la mezcla se calculan en relación con esta cantidad de base. Es importante notar que esta es una forma tradicional y ampliamente aceptada de formular y describir las proporciones de componentes en la industria del poliuretano.

### 3.7.1 Formulación de poliuretano con polioles obtenidos DPZ

En la primera fase de evaluación se elaboraron 8 formulaciones diferentes, cada una incorporando uno de los polioles DPZ producidos. Se reemplazó un porcentaje de los polioles poliéster por 20 partes por cien de polirol (PPHP) del polirol DPZ, esto equivale al 12,81% de masa en la fórmula total. A continuación, se proporciona una descripción detallada de cada polirol (**Tabla 3-4**).

**Tabla 3-4.** Tabla Características de polioles producidos DPZ.

<b>Polirol Poliéster DPZ</b>	<b>Número de OH (mg KOH/g)</b>	<b>Relación PET: DEG</b>
<b>DPZ 2</b>	500,6	(1:1)
<b>DPZ 4</b>	512,5	(1:1)
<b>DPZ 5</b>	475,2	(1,2:1)
<b>DPZ 7</b>	498,5	(1,2:1)
<b>DPZ 8</b>	394,8	(1,6:1)
<b>DPZ 9</b>	475,2	(1:1)
<b>DPZ 10</b>	391,3	(1,6:1)
<b>DPZ 11</b>	387,7	(1,6:1)

Las formulaciones obtenidas en esta primera fase de experimentación son las siguientes, considerando la relación de mezcla y calculando su índice correspondiente (manteniendo su valor entre 110-120) (**Tabla 3-5**).

**Tabla 3-5.** Formulación polioles F-DPZ Fase 1, Polioli poliéster DPZ (12,81%).

<b>Ensayo</b>	<b>TRG-REF</b>	<b>F-DPZ 2</b>	<b>F-DPZ 4</b>	<b>F-DPZ 5</b>	<b>F-DPZ7</b>
<b>Componentes</b>	<b>PPHP</b>	<b>PPHP</b>	<b>PPHP</b>	<b>PPHP</b>	<b>PPHP</b>
<b>Polioli Poliéter 1</b>	70	62	62	62	62
<b>Polioli Poliéter 2</b>	20	10	10	10	10
<b>Polioli Polieter amínico</b>	10	8	8	8	8
<b>Polioli poliéster PET (DPZ)</b>	0	20	20	20	20
<b>Catalizadores de poliuretano</b>	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88
<b>Surfactante</b>	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34
<b>Aditivos</b>	20	20	20	20	20
<b>Agente de soplado físico</b>	28	28	28	28	28
<b>Agente de soplado químico</b>	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
<b>Total</b>	156,02	156,02	156,02	156,02	156,02
<b>Relación (Polioli/Isocianato) w/w</b>	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92
<b>Índice</b>	115,15	111,31	110,9	112,21	111,39

Continuación **Tabla 3-5.**

<b>Ensayo</b>	<b>F-DPZ8</b>	<b>F-DPZ 9</b>	<b>F-DPZ10</b>	<b>F-DP11</b>
<b>Componentes</b>	<b>PPHP</b>	<b>PPHP</b>	<b>PPHP</b>	<b>PPHP</b>
<b>Polioli Poliéter 1</b>	62	62	62	62
<b>Polioli Poliéter 2</b>	10	10	10	10
<b>Polioli Polieter amínico</b>	8	8	8	8
<b>Polioli poliéster PET (DPZ)</b>	20	20	20	20
<b>Catalizadores de poliuretano</b>	2,88	2,88	2,88	2,88
<b>Surfactante</b>	2,34	2,34	2,34	2,34
<b>Aditivos</b>	20	20	20	20
<b>Agente de soplado físico</b>	28	28	28	28
<b>Agente de soplado químico</b>	2,8	2,8	2,8	2,8
<b>Total</b>	156,02	156,02	156,02	156,02
<b>Relación (Polioli/Isocianato) w/w</b>	0,92	0,92	0,92	0,92
<b>Índice</b>	115,15	112,21	115,28	115,42

En la Fase 2 del experimento, se incrementó la cantidad de polioli poliéster (DPZ) en la formulación con el objetivo de observar las variaciones en las propiedades del poliuretano resultante. Para esta etapa, se seleccionaron polioles con una relación PET: DEG 1,6:1.

Las formulaciones se ajustaron para incluir una cantidad mayor de poliol poliéster, específicamente a 25 y 31,3 partes por cien de poliol (PPHP). Los ajustes en las formulaciones permitieron una comparación más detallada del impacto de la cantidad de poliol poliéster en las propiedades finales del poliuretano. A continuación, se presentan las formulaciones utilizadas en Fase 2 del experimento (**Tabla 3-6**, **Tabla 3-7**).

**Tabla 3-6.** Formulación de poliols F-DPZ Fase 2, Poliols poliéster DPZ (16%).

<b>Componentes</b>	<b>PPHP</b>	<b>Porcentaje</b>
<b>Poliol Poliéster 1</b>	58,00	37,17%
<b>Poliol Poliéster 2</b>	10,00	6,41%
<b>Poliol Poliéster amínico</b>	7,00	4,49%
<b>Poliol poliéster PET (DPZ)</b>	25,00	16,02%
<b>Catalizadores de poliuretano</b>	2,88	1,85%
<b>Surfactante</b>	2,34	1,50%
<b>Aditivos</b>	20,00	12,82%
<b>Agente de soplado físico</b>	28,00	17,95%
<b>Agente de soplado químico</b>	2,80	1,79%
<b>Total</b>	156,02	100,00%

**Tabla 3-7.** Formulación de poliols F-DPZ Fase 2, Poliols poliéster DPZ (20%).

<b>Componentes</b>	<b>PPHP</b>	<b>Porcentaje</b>
<b>Poliol Poliéster 1</b>	51,70	33,14%
<b>Poliol Poliéster 2</b>	10,00	6,41%
<b>Poliol Poliéster amínico</b>	7,00	4,49%
<b>Poliol poliéster PET (DPZ)</b>	31,30	20,06%
<b>Catalizadores de poliuretano</b>	2,88	1,85%
<b>Surfactante</b>	2,34	1,50%
<b>Aditivos</b>	20,00	12,82%
<b>Agente de soplado físico</b>	28,00	17,95%
<b>Agente de soplado químico</b>	2,80	1,79%
<b>Total</b>	156,02	100,00%

### 3.7.2 Evaluación de formulaciones de poliuretano

Para evaluar las distintas formulaciones de poliuretano rígido, se ha establecido un protocolo empleando el molde Brett (**Figura 3-4**), reconocido como un estándar en la industria del poliuretano para la evaluación de propiedades mecánicas. Este molde tiene unas dimensiones de 2,00X0,20X0,05m que equivale a un volumen de 0,02 m<sup>3</sup>:



**Figura 3-4.** Molde Brett.

#### **A. Preparación de las Formulaciones:**

En esta etapa, se procede a la meticulosa preparación de todas las muestras a evaluar. Para cada formulación de polioliol, se pesan con precisión 2 kilogramos, asegurando así la uniformidad en todas las muestras, en este punto se usa una balanza con una precisión de 0,01g.

#### **B. Evaluación Manual de Reactividad para Cada Formulación:**

Esta fase implica medir meticulosamente los tiempos de reacción del poliuretano, enfocándose en los siguientes aspectos críticos:

- I. **Tiempo de Agitación:** Se cronometra el tiempo de mezcla de los componentes para asegurar una homogenización adecuada.

- II. **Tiempo de Crema:** Se mide el tiempo hasta que la mezcla comienza a espesar, indicando el inicio de la formación de la espuma.
  
- III. **Tiempo de Gel:** Se registra el tiempo necesario para que la mezcla alcance una fase semisólida, un indicador crucial de la progresión de la reacción de formación de poliuretano.
  
- IV. **Tiempo de Tacto Libre:** Se determina el momento en que la espuma ya no es adherente al tacto, lo que sugiere la finalización del proceso de curado.

**C. Evaluación de Densidad mínima de llenado en molde Brett:**

En esta fase crucial, se determinó la masa mínima necesaria para llenar adecuadamente el molde Brett para cada formulación. Este paso es fundamental para establecer la densidad adecuada de sobreempaque para cada fórmula. En la industria, es común utilizar un sobreempaque que varía entre el 15% y el 20% de la masa mínima de llenado. Este proceso asegura que la espuma tenga suficiente material para expandirse adecuadamente sin exceder el volumen del molde.

**D. Sobreempaque del molde Brett:**

Se mantuvo una densidad constante en las piezas sobreempacadas, generalmente recomendada en 40 kg/m<sup>3</sup>. Tras mezclar el isocianato y el polioliol formulado con una agitación de 15 segundos (tiempo esencial para una homogeneización adecuada y para promover la reacción de polimerización del poliuretano) se inyectó la mezcla en el molde y se cerró. El molde se mantuvo en posición vertical durante un minuto y medio antes de cambiarlo a la posición horizontal. Este procedimiento ayuda a evaluar la fluidez de la formulación a través de la distribución de densidades en la pieza.



**Figura 3-5.** Espuma cargada en molde Brett.

**E. Evaluación de propiedades físicas de la espuma:**

Siguiendo un esquema de corte específico (**Figura 3-6**), la pieza se dividió en 18 probetas para medir sus propiedades mecánicas, estas propiedades se miden siguiendo normas ASTM.

5 cm			
10 cm	17	17 DD	DD: distribución de densidades.
10 cm	16	16 DD	Dimensiones: 20X10X5cm
10 cm	15	15 DD, IN	
10 cm	14	14 DD, RC	IN: Inflamabilidad
10 cm	13	13 DD	Dimensiones: 1X1X10cm
10 cm	12	12 DD, ED	
10 cm	11	11 DD	RC: Resistencia a la compresión.
10 cm	10	10 DD, RC	Dimensiones: 5X5X2,54cm
10 cm	9	9 DD, ED	
10 cm	8	8 DD	ED: Estabilidad dimensional.
10 cm	7	7 DD, RC	Dimensiones: 9X9X2,54cm
10 cm	6	6 DD, DC	
10 cm	5	5 DD	DC: Deformación Creep.
10 cm	4	4 DD, RC	Dimensiones: 4X4X10cm
20 cm	Factor K	FK	FK: Factor K.
10 cm	3	3 DD, RC	Dimensiones: 20X20X2,54cm
10 cm	2	2 DD	
10 cm	1	1 DD	
5 cm			

**Figura 3-6.** Esquema de corte para piezas de espuma rígida molde Brett.

Las pruebas que se realizaran a las piezas se describen a continuación:

- I. Distribución de densidades: Este procedimiento mide la densidad de las 18 piezas en las que se dividió la espuma, lo que permite evaluar el perfil de densidades de la formulación (ASTM D 1622-20, 2020), Se emplea una balanza de precisión para pesar las probetas (de la 1DD a la 17DD), y a partir de sus dimensiones, se calcula la densidad de cada probeta.



**Figura 3-7.** Determinación de masa de probetas molde Brett.

- II. Densidad de núcleo: Esta medición es para determinar la densidad interna de la espuma (ASTM D 1622-20, 2020), Para ello, se corta una muestra específica de la espuma y se mide su densidad mediante la técnica de inmersión (**Figura 3-8**), calculando el volumen de agua desplazada en un recipiente. Este procedimiento se realiza utilizando la probeta número 6, destinada a la prueba de deformación Creep.





**Figura 3-8.** Determinación de densidad por inmersión en agua.

- III. Resistencia a la compresión: Para evaluar la resistencia a la compresión del poliuretano, se emplea la Máquina Universal de Ensayos Mecánicos INSTRON, Modelo 3367 (**Figura 3-9**). Esta prueba (ASTM D 1621-16, 2023), mide la fuerza que el material puede soportar sin deformarse. Se realizan mediciones a lo largo de la pieza utilizando las probetas 3, 4, 7, 10 y 14. De cada probeta, se extraen tres cuerpos de prueba, sumando un total de 15 mediciones. Luego, se calcula un promedio para obtener un valor representativo de la resistencia a la compresión. En la industria del poliuretano, se considera que un valor aceptable para esta medida no debe ser inferior a 120 kPa.



**Figura 3-9.** Máquina Universal de ensayos INSTRON.

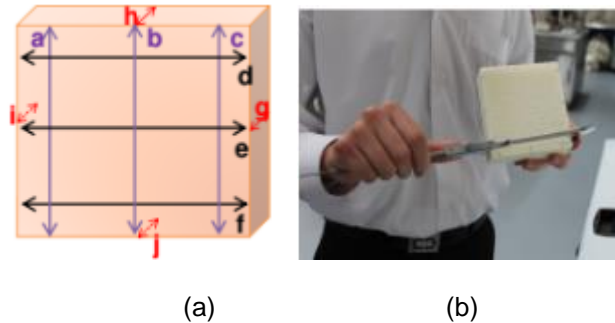
- IV. Conductividad térmica: La conductividad térmica se mide utilizando el equipo LaserComp, Modelo 1206 (**Figura 3-10**). Esta prueba indica el valor de la constante

de conductividad térmica del poliuretano, una medida vital para aplicaciones de aislamiento térmico (ASTM C518-21, 2021), cuanto menor sea este valor, mejor será el rendimiento del poliuretano como aislante térmico.



**Figura 3-10.** Equipo de medición de Factor K.

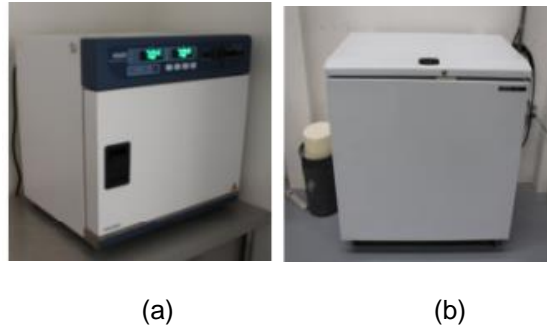
- V. Estabilidad dimensional: Esta se evalúa inicialmente midiendo 10 dimensiones diferentes en las probetas número 6 y 9 (cortándolas a las dimensiones mencionadas en el esquema de corte), utilizando un calibrador o pie de rey para obtener mediciones precisas (**Figura 3-11**). Estas dimensiones se registran cuidadosamente para su posterior análisis.



**Figura 3-11.** Prueba de estabilidad dimensional. (a) Puntos de medición, (b) Medición de cuerpos de prueba

Luego, dos probetas se someten a un tratamiento térmico en un horno a 70°C durante 24 horas, y otras dos se colocan en un congelador a -30°C por el mismo período de tiempo (**Figura 3-12**). Tras este tratamiento, las probetas se dejan reposar durante 30 minutos antes de medir nuevamente sus dimensiones. Este

procedimiento permite evaluar la expansión o contracción de las muestras debido a la exposición a diferentes temperaturas. El poliuretano se utiliza comúnmente para aislamiento térmico, por lo tanto, es crucial que mantenga su estabilidad dimensional bajo estas condiciones (ASTM D 2126-09, 2015), el cambio en las dimensiones no debe superar el 3% para considerarse aceptable.



**Figura 3-12.** Equipos para prueba de Estabilidad dimensional: (a) Horno 70°C, (b) Congelador - 30°C.

$$\% \text{ de Estabilidad dimensional} = \frac{\text{Dimensión inicial} - \text{Dimensión final}}{\text{Dimensión inicial}} * 100 \quad (3.6)$$

- VI. Deformación Creep: Esta prueba evalúa la estabilidad dimensional del poliuretano bajo cambios de presión, un factor relevante para productores de paneles de poliuretano que distribuyen sus productos a diferentes zonas con variaciones en la presión atmosférica. A partir de la probeta 6, se cortan dos cuerpos de prueba, que se miden inicialmente por inmersión en agua para determinar su volumen. Luego, se someten a una presión de 10 psia en una cámara de presión (**Figura 3-13**), simulando las condiciones de alta presión que podrían experimentar en zonas costeras. Tras 10 minutos de prueba, se mide nuevamente el volumen para calcular la deformación Creep. Idealmente, esta deformación no debería superar el 5% para garantizar la estabilidad y confiabilidad del material en diversas condiciones ambientales.



**Figura 3-13.** Cámara de presión para prueba de deformación Creep.

El cálculo de la deformación creep se realiza de la siguiente manera:

$$\% D. Creep = \frac{\text{Masa desplazada final de agua} - \text{Masa desplazada inicial de Agua}}{\text{Masa desplazada inicial de Agua}} * 100 \quad (3.7)$$

- VII. Inflamabilidad: La prueba de inflamabilidad se realiza con la probeta número 15, la cual se divide en 10 cuerpos de prueba. Estos se someten a una prueba en la cámara de inflamabilidad (**Figura 3-14**) para determinar la rapidez con la que el poliuretano se quema y se propaga la llama. Esta prueba es esencial para evaluar la seguridad del poliuretano en situaciones de riesgo de incendio, proporcionando información valiosa sobre su comportamiento en presencia de fuego. El objetivo es que el material cumpla con ciertos estándares de seguridad contra incendios, minimizando los riesgos en aplicaciones donde la resistencia al fuego es crucial. (ASTM D635, 2022).



Figura 3-14. Cámara de inflamabilidad.

#### F. Reporte de propiedades físicas:

Como último paso, se procede a la compilación y análisis detallado de los datos obtenidos en las mediciones de las propiedades físicas.

## 3.8 Resultados y discusión

### Fase 1

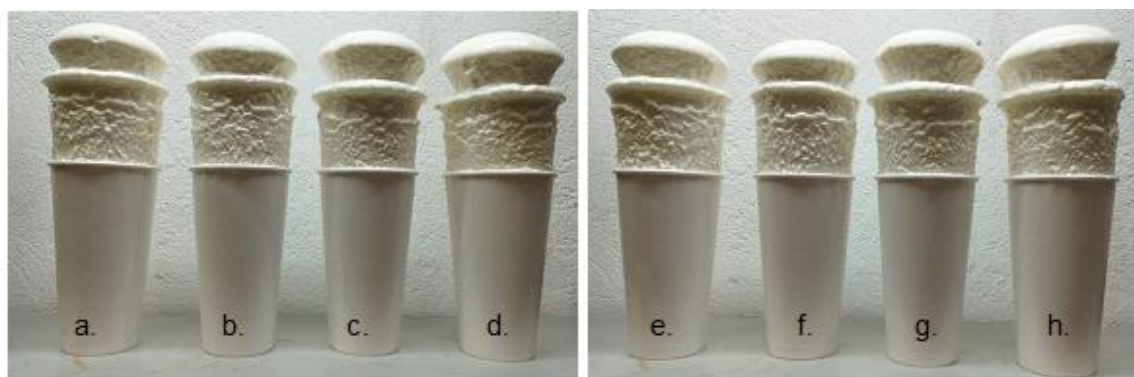
#### 3.8.1 Evaluación de reactividad Manual

Durante la primera fase, las 8 formulaciones (Tabla 3-5) se sometieron a la reactividad manual a una temperatura ambiente de 19°C y una humedad relativa entre el 62 y el 65%.

Se utilizó MDI polimérico, manteniendo una relación de peso a peso entre polioli e isocianato de 0,92, lo cual es habitual en las formulaciones de poliuretano rígido de *Espumlátex S.A.*, asegurando un índice entre 110 y 120. Para iniciar la reacción, se

mezclaron los reactivos en proporciones precisas usando una balanza de alta precisión en un recipiente de cartón de 980 mL.

Después de registrar los tiempos de reacción de las reactividades (**Figura 3-15**), las muestras se dejaron reposar durante 20 minutos antes de cortar la parte superior del copo de espuma para eliminar la piel y medir la densidad libre utilizando el método de inmersión en agua. Los datos son presentados en la **Tabla 3-8**.



**Figura 3-15.** Reactividades Manuales de formulaciones F-DPZ con poliols poliéster DPZ : (a) DPZ2, (b) DPZ4, (c) DPZ 5, (d) DPZ 7, (e) DPZ 8, (f) DPZ 9, (g) DPZ 10, (h) DPZ 11.

**Tabla 3-8.** Tiempos de reactividad fórmulas F-DPZ.

Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 2	F-DPZ 4	F-DPZ 5	F-DPZ7
Relación (Masa poliol/Masa Isocianato)	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920
Índice	115,15	111,31	110,90	112,21	11,39
Tiempo de Crema (s)	33	19	17	16	16
Tiempo de Gel (s)	133	56	60	57	57
Tiempo de Tacto Libre (s)	185	85	87	90	90
Temperatura ambiente (°C)	19	19	19	19	19
Densidad Libre (kg/m3)	22,5	20,78	21,4	21,4	21,66

Continuación **Tabla 3-8**.

Ensayos	TRG-REF	F-DPZ8	F-DPZ 9	F-DPZ10	F-DP11
<b>Relación (Masa polioli/Masa Isocianato)</b>	0,920	0,920	0,920	0,920	0,920
<b>Índice</b>	115,15	115,15	112,21	115,28	115,42
<b>Tiempo de Crema (s)</b>	33	19	17	17	18
<b>Tiempo de Gel (s)</b>	133	72	56	62	68
<b>Tiempo de Tacto Libre (s)</b>	185	109	90	102	107
<b>Temperatura ambiente (°C)</b>	19	19	19	19	19
<b>Densidad Libre (kg/m<sup>3</sup>)</b>	22,5	22,31	21,56	22,02	21,89

Los resultados presentados en la **Tabla 3-8** son el promedio de tres repeticiones. Se observó una reducción considerable en los tiempos de reacción en todos los casos, lo cual puede atribuirse a la presencia de dietilenglicol en los poliols poliéster, que actúa como agente catalítico y entrecruzante. Además, se notó una reducción en la densidad libre en todas las formulaciones, posiblemente debido al contenido de agua en cada polioliol y a la acción catalítica que favorece la expansión del material. Este efecto es significativo, considerando que todas las formulaciones contienen la misma cantidad de agentes de soplado físicos y químicos.

### 3.8.2 Densidad mínima de llenado y sobreempaque en el molde Brett.

En la industria del poliuretano, para densidades libres de 22-23 kg/m<sup>3</sup>, se espera que la masa mínima de llenado en un molde Brett (con un volumen de 0,02 m<sup>3</sup>) sea entre 700-725 gramos. Basándonos en este estándar, se llevó a cabo un ensayo para determinar la cantidad precisa de mezcla de polioliol e isocianato necesaria para llenar el molde adecuadamente (**Tabla 3-9**).

**Tabla 3-9.** Masa mínima de llenado fórmulas F-DPZ.

Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 2	F-DPZ 4	F-DPZ 5	F-DPZ7
Masa mínima de llenado (g)	715	686	683	690	692
Ensayos	TRG-REF	F-DPZ8	F-DPZ 9	F-DPZ10	F-DP11
Masa mínima de llenado (g)	715	688	683	690	687

Los resultados de esta evaluación indicaron una reducción en la masa mínima de llenado, lo que sugiere una mejora en las propiedades de fluidez del material (**Figura 3-16**). Esto, junto con la reducción en los tiempos de reacción y la densidad de llenado, es un resultado positivo. Específicamente, se observó una reducción de entre el 3,35% y el 4,47% masa. Esto representa un ahorro significativo de material para los productores de poliuretano, por ejemplo, para un panel de dimensiones 6x1x0,05 m que es común en la industria, se requiere aproximadamente 12,80 kg de material, el uso de estos polioles podría ahorrar entre 428 y 572 gramos. A largo plazo, este ahorro tiene un impacto económico considerable.



**Figura 3-16.** Piezas tipo Brett formulas F-DPZ 5 y 8.

Para evaluar el impacto de los polioles poliéster DPZ en las propiedades mecánicas se empaclaron las F-DPZ a una densidad de 40 kg/m<sup>3</sup>. Los resultados de las pruebas físicas realizadas en esta fase se presentan a continuación (**Tabla 3-10**), siendo estos el promedio de dos piezas tipo Brett por cada formulación F-DPZ.



**Tabla 3-10.** Propiedades físicas ensayos Fase 1 con formulaciones F-DPZ.

Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 2	F-DPZ 4	F-DPZ 5	F-DPZ 7
Densidad global (kg/m <sup>3</sup> )	39,60	39,00	39,40	39,00	39,20
Densidad interna (kg/m <sup>3</sup> )	36,30	34,80	36,20	34,70	34,50
Factor K (mW/m.K a 24°C)	23,52	21,29	21,52	21,21	21,57
Inflamabilidad (mm/min)	187	181	185	200	194
Resistencia a la Compresión (kPa)	168,71	170,65	173,61	171,46	169,61
Est. Dimens. 70°C 24h	-0,41%	-0,45%	-0,55%	-0,55%	-0,21
Est. Dimens. -30°C 24h	-0,06%	-0,38%	-0,20%	-0,31%	-0,07%
Deformación Creep (% , 10 psig)	-0,60%	-0,60%	-0,30%	-2,90%	-2,50%

Continuación **Tabla 3-10.**

Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 8	F-DPZ 9	F-DPZ 10	F-DPZ 11
Densidad global (kg/m <sup>3</sup> )	39,60	39,90	39,60	38,40	40,00
Densidad interna (kg/m <sup>3</sup> )	36,30	35,40	35,50	34,80	35,90
Factor K (mW/m.K a 24°C)	23,52	21,63	21,5	21,23	21,57
Inflamabilidad (mm/min)	187	251	214	254	221
Resistencia a la Compresión (kPa)	168,71	178,78	169,06	174,59	178,02
Est. Dimens. 70°C 24h	-0,41%	-0,16%	-0,51%	-0,13%	-0,54%
Est. Dimens. -30°C 24h	-0,06%	-0,16%	-0,12%	-0,13%	-0,31%
Deformación Creep (% , 10 psig)	-0,60%	-0,90%	-0,30%	-1,90%	-1,30%

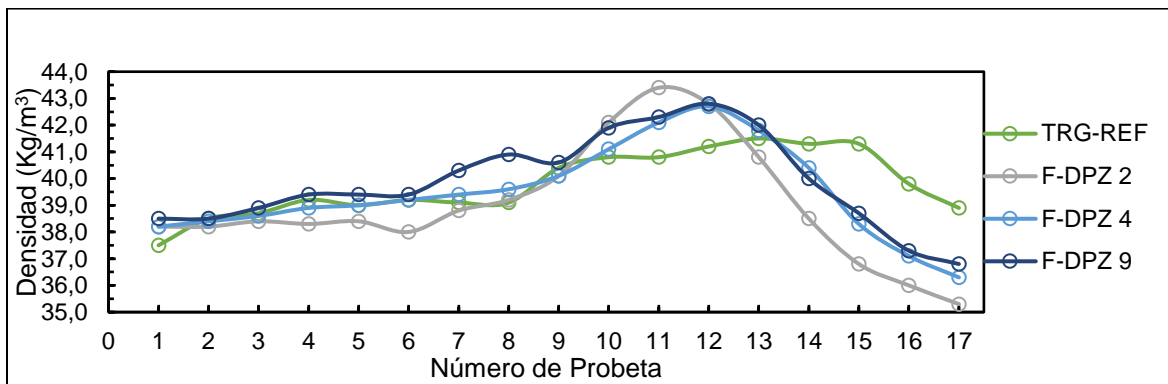
El análisis de datos se realizó en los promedios de formulaciones similares (**Tabla 3-11**), esto para entender como el aumento de la relación entre PET: DEG afecta las propiedades de la espuma producida.

**Tabla 3-11.** Fórmulas F-DPZ Similares.

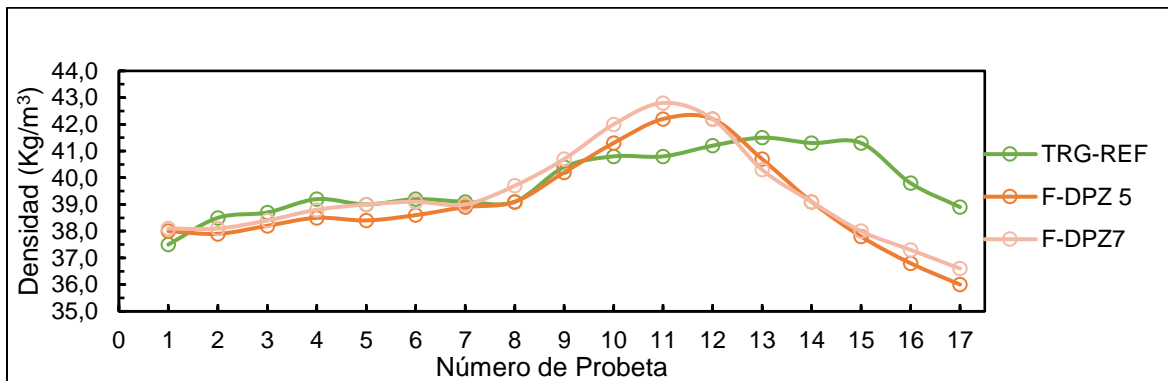
Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 1:1 (PET: DEG)	F-DPZ 1,2:1 (PET: DEG)	F-DPZ 1,6:1 (PET: DEG)
descripción	REFERENCIA	F-DPZ 2 F-DPZ 4 F-DPZ 9	F-DPZ 5 F-DPZ 7	F-DPZ 8 F-DPZ 10 F-DPZ 11

### 3.8.3 Distribución de densidad

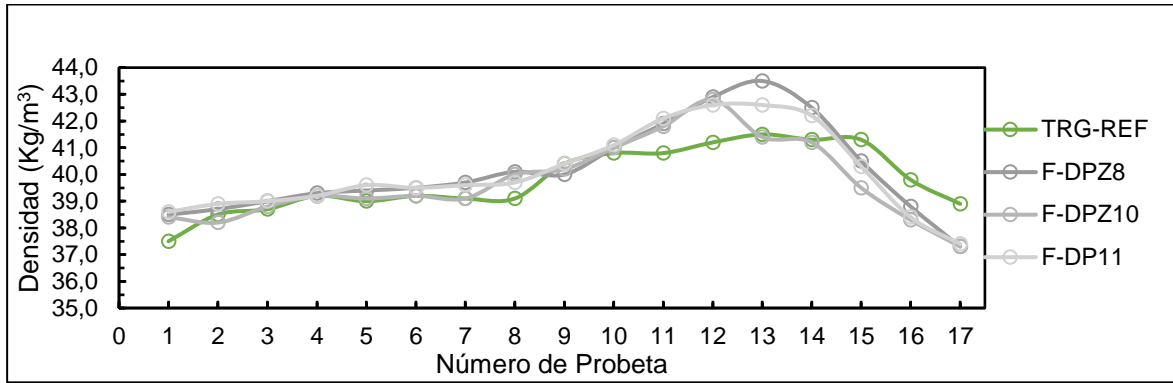
En las formulaciones F-DPZ 1:1 (PET: DEG), la distribución de densidad es similar a la de la fórmula de referencia desde la primera hasta la novena probeta. Sin embargo, entre las probetas 10 y 13 se observa un aumento en la densidad, mientras que en las últimas probetas (15, 16 y 17), la densidad disminuye a menos de  $38 \text{ kg/m}^3$ , en contraste con la fórmula de referencia que mantiene una densidad de entre  $41$  y  $39 \text{ kg/m}^3$  en estas secciones finales (**Figura 3-17 a**). Estas probetas con densidades menores a  $38 \text{ kg/m}^3$  podrían sufrir colapsos y contracciones dimensionales a lo largo del tiempo debido a cambios abruptos de temperatura o a la acción de la presión atmosférica.



(a)



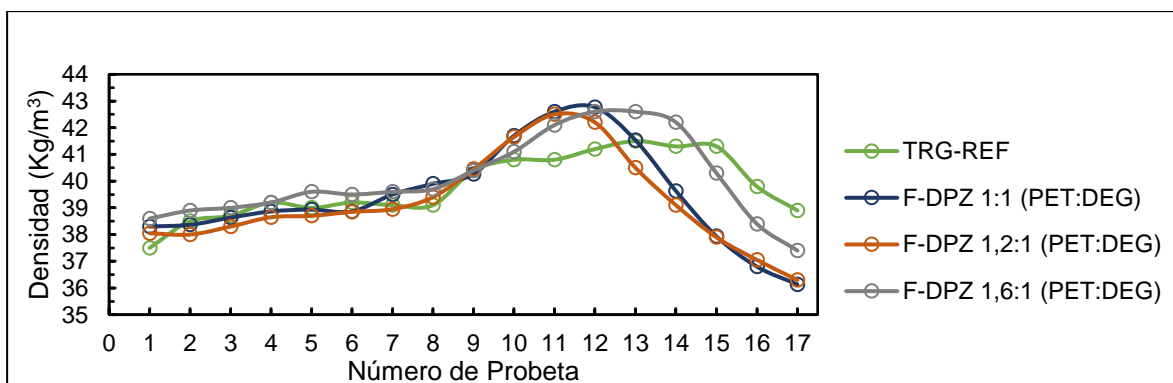
(b)



(c)

**Figura 3-17.** Distribución de densidad de fórmulas F-DPZ: (a) de F-DPZ 1:1 (PET: DEG), (b) de F-DPZ 1,2:1 (PET: DEG), de F-DPZ 1,6:1 (PET: DEG)

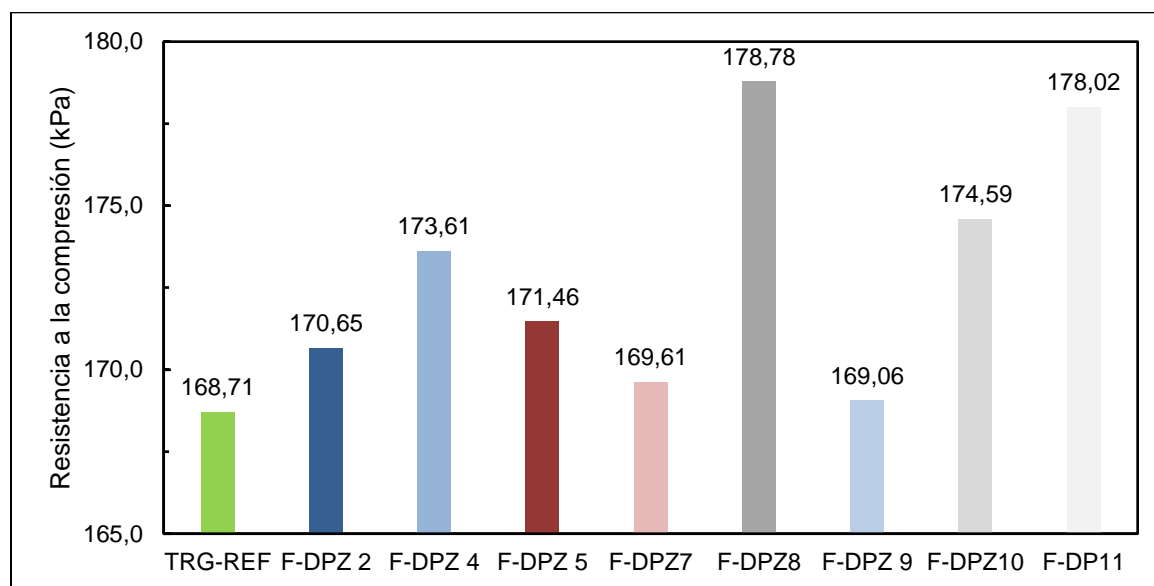
Para las formulaciones F-DPZ 1,2:1 (PET: DEG), se observa un patrón similar al anterior (**Figura 3-17 b**). En cambio, las formulaciones F-DPZ 1,6:1 (PET: DEG) muestran un comportamiento más cercano a la fórmula de referencia, con distribuciones de densidad más similares (**Figura 3-17 c**). Estas últimas formulaciones podrían ser las más adecuadas para el uso de polioles poliéster en aplicaciones específicas. La **Figura 3-18** proporciona una comparación clara entre los promedios de las formulaciones (1:1, 1,2:1 y 1,6:1) y la fórmula de referencia, destacando que las formulaciones F-DPZ 1,6:1 son las que más se asemejan a la fórmula de referencia en términos de distribución de densidades.



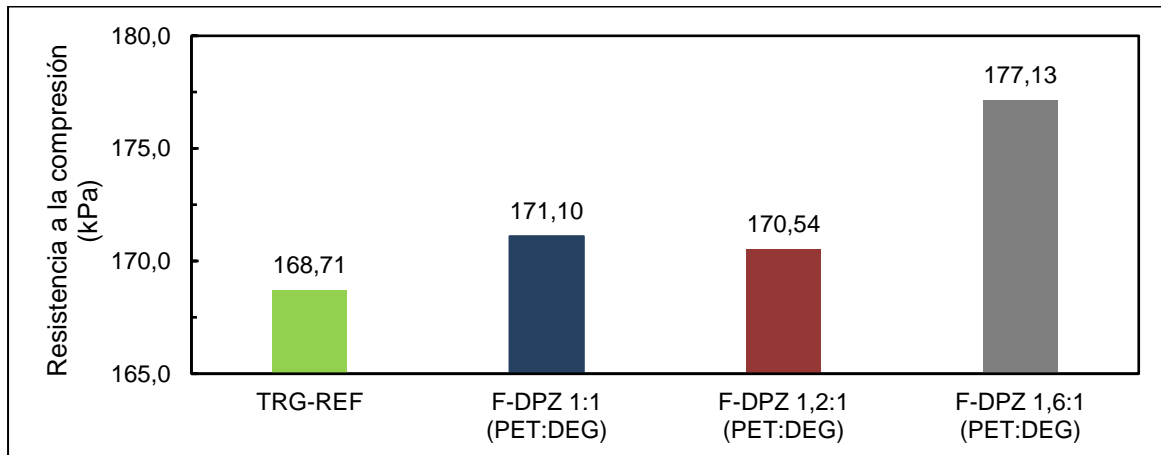
**Figura 3-18.** Distribución de densidades promedios F-DPZ.

### 3.8.4 Resistencia a la compresión

Los datos de cada formulación F-DPZ se pueden ver en la **Figura 3-19**. El análisis se centró en los promedios de las formulaciones F-DPZ de diferente relación entre (PET: DEG). Se observó que a medida que aumenta la relación de PET respecto a DEG la estructura del poliuretano formulado tiende a fortalecerse. Esto se refleja en los resultados (**Figura 3-20**).



**Figura 3-19.** Resistencia a la compresión Fórmulas F-DPZ.

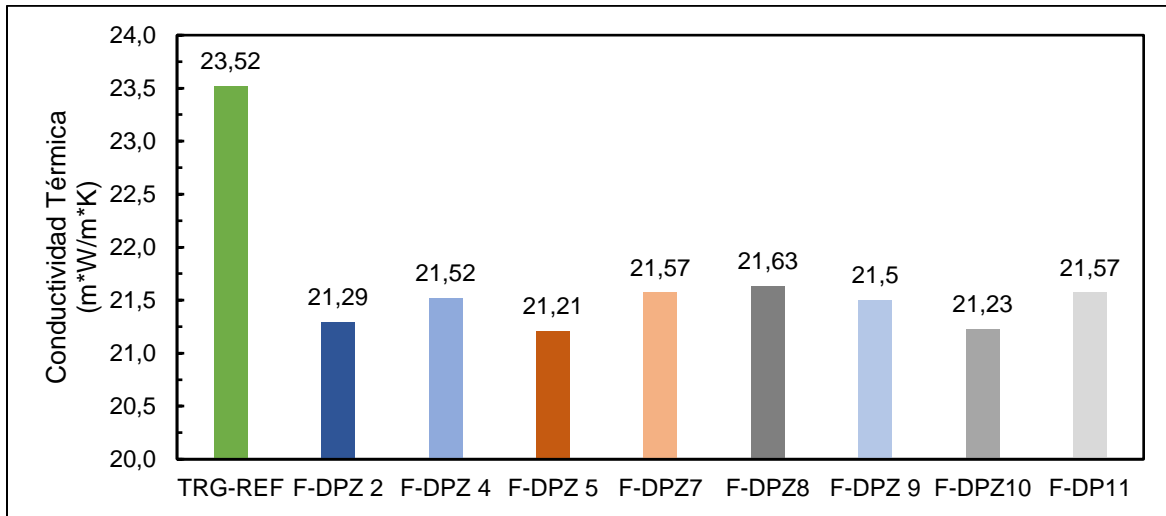


**Figura 3-20.** Resistencia a la compresión de promedios F-DPZ.

Cuando se incluyen polioles poliéster DPZ con una relación 1,6:1 de PET a DEG en la formulación, la resistencia a la compresión aumenta en un 5% en comparación con la fórmula de referencia. Este aumento es significativo, ya que mejora la capacidad del poliuretano para soportar mayores cargas y esfuerzos.

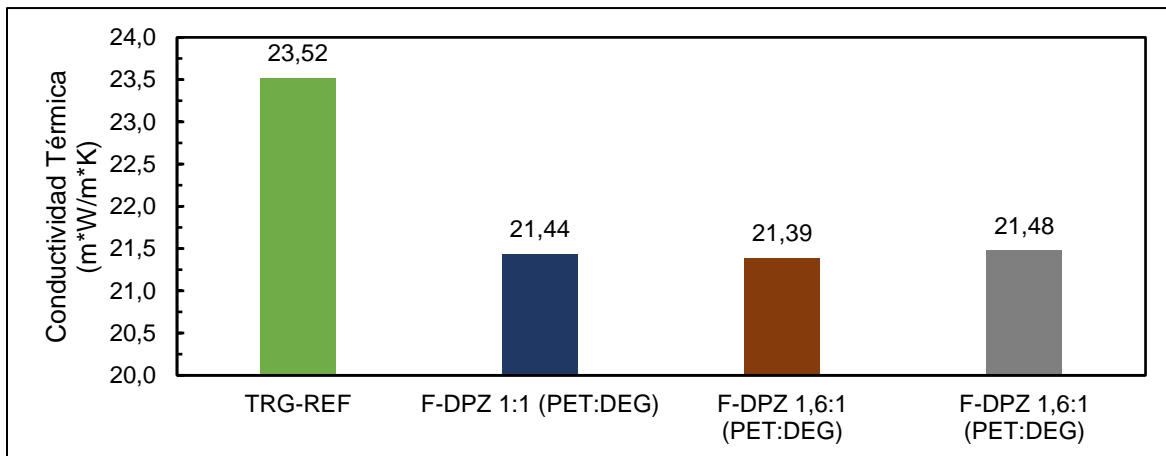
### 3.8.5 Conductividad Térmica

La conductividad térmica generalmente varía entre 20 y 25 mW/m.K a 24°C para poliuretanos rígidos. Los ensayos revelan que al incorporar polioles poliéster DPZ en las formulaciones F-DPZ, la conductividad térmica disminuye significativamente en comparación con la fórmula de referencia (**Figura 3-21**). Este descenso en la conductividad térmica es beneficioso para la eficiencia energética en aplicaciones de refrigeración que emplean poliuretano como aislante, tanto en el ámbito comercial como doméstico.



**Figura 3-21.** Conductividad térmica fórmulas F-DPZ.

La inclusión de polioles DPZ en las formulaciones parece mejorar la eficiencia del efecto aislante del agente de soplado físico, probablemente debido a la estructura aromática del PET, conocido por su buena retención de CO<sub>2</sub>. Esta característica del PET contribuye en el poliuretano a una mejor barrera contra los gases, reduciendo así su conductividad térmica.



**Figura 3-22.** Conductividad Térmica promedios fórmulas F-DPZ.

Al analizar el promedio de las formulaciones que incorporan polioles poliéster DPZ con

distintas relaciones de peso entre PET y DEG, se observa que no hay cambios (**Figura 3-22**). Todas las formulaciones presentan una reducción porcentual en la conductividad térmica en comparación con la fórmula de referencia TRG-REF, oscilando entre un 8,86% y un 9,06%, según se detalla en la **Tabla 3-12**.

**Tabla 3-12.** Comparación de Conductividad térmica.

Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 1:1 (PET: DEG)	F-DPZ 1,2:1 (PET: DEG)	F-DPZ 1,6:1 (PET: DEG)
Factor K (mW/m.K a 24°C)	23,52	21,44	21,39	21,48
Cambio Porcentual	0,00%	-8,86%	-9,06%	-8,69%

### 3.8.6 Estabilidad Dimensional

Los datos obtenidos de las pruebas reflejan la variación porcentual en las dimensiones de las muestras de poliuretano tras estar sometidas a temperaturas de 70°C y -30°C durante 24 horas. Al observar la **Tabla 3-13**, podemos ver que todas las formulaciones experimentaron una contracción cuando se expusieron a 70°C y -30°C, lo cual es esperable debido a la respuesta térmica del material.

**Tabla 3-13.** Estabilidad dimensional promedio fórmulas F-DPZ.

Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 1:1 (PET: DEG)	F-DPZ 1,2:1 (PET: DEG)	F-DPZ 1,6:1 (PET: DEG)
Est. Dimens. 70°C 24h	-0,41%	-0,51%	-0,38%	-0,28%
Est. Dimens. -30°C 24h	-0,06%	-0,23%	-0,19%	-0,20%

En la prueba realizada a 70°C, se observó que al usar poliols poliéster DPZ con mayor relación de PET: DEG, la contracción de estas disminuye. Contrariamente, durante el ensayo a -30°C, se registró un leve incremento en la contracción de las espumas. el impacto en la estabilidad dimensional de los poliols DPZ en la espuma es mínimo, ya que la variación observada no excede el 3%.

### 3.8.7 Deformación Creep

Al incorporar los polioles poliéster DPZ en las formulaciones, se observó un incremento en la variación de volumen, lo cual podría considerarse como una desventaja. No obstante, este aumento no excede el límite del 5%, manteniéndose dentro de los parámetros aceptables. Específicamente, las fórmulas F-DPZ con una relación 1,6:1 (PET: DEG) registra una variación de sólo el 1,28% (**Tabla 3-14**). Este valor se encuentra bien dentro del rango aceptable para la estabilidad dimensional en poliuretanos, lo que respalda su viabilidad para aplicaciones industriales.

**Tabla 3-14.** Deformación Creep promedio fórmulas F-DPZ.

Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 1:1 (PET: DEG)	F-DPZ 1,2:1 (PET: DEG)	F-DPZ 1,6:1 (PET: DEG)
Deformación Creep (% , 10 psig)	-0,60%	-0,33%	3,50%	1,28%

### 3.8.8 Inflamabilidad

Los resultados indicaron que al incluir los polioles DPZ con una proporción de 1,6:1 (PET: DEG) en las formulaciones F-DPZ, la velocidad de combustión del material aumentó significativamente (**Figura 3-23**), este incremento significa un valor de 29,35%. Este hallazgo representa un desafío ya que sugiere una disminución en la resistencia al fuego del poliuretano, un factor de suma importancia en ciertas aplicaciones industriales donde la seguridad contra incendios es primordial.



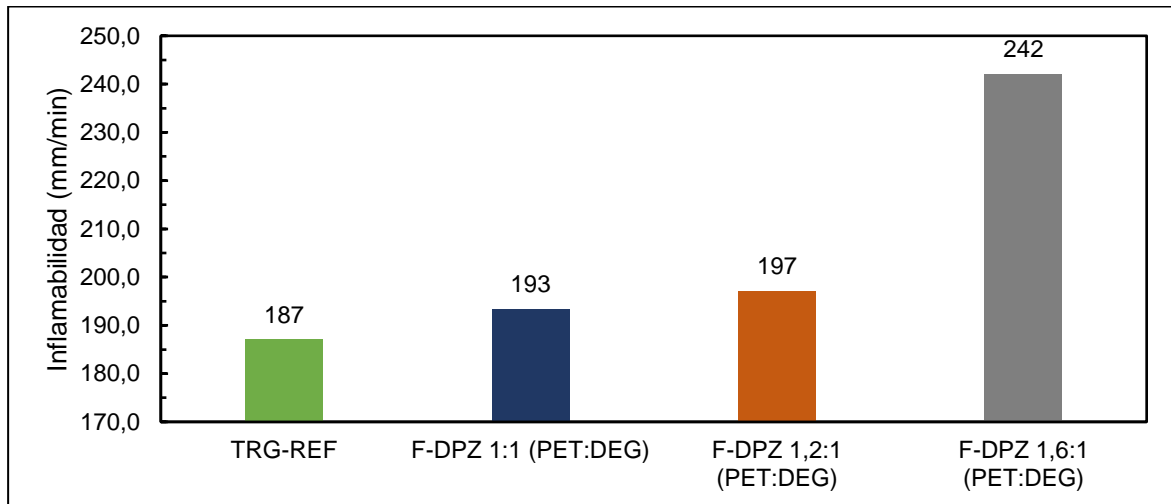


Figura 3-23. Inflamabilidad promedio formulas F-DPZ.

## Fase 2

En la segunda fase la investigación, se enfocó el análisis en las formulaciones de poliuretano que utilizan exclusivamente polioles poliéster DPZ con una relación 1,6:1 (PET: DEG). Esta elección se basa en los resultados prometedores obtenidos en la fase anterior, donde esta formulación demostró ser superior en varios parámetros clave. En esta etapa, explora el impacto de incrementar la concentración de estos polioles DPZ, evaluando concentraciones de 16% y 20%, en comparación con el 12,82% utilizando solo los polioles DPZ 8 y DPZ 10. Manteniendo una densidad de empaque de 40 kg/m<sup>3</sup> y una relación de peso de 0,92 entre polioli e isocianato, con un índice de entre 110 y 120. Esta fase de estudio busca no solo confirmar la viabilidad de la formulación seleccionada, sino también optimizarla para lograr un equilibrio entre rendimiento y eficiencia en la producción de poliuretanos.

En esta etapa del proyecto, se realizaron ajustes en la composición catalítica de las formulaciones de poliuretano, con el objetivo de ralentizar los tiempos de reacción. En la fase anterior se observó una aceleración considerable en estos tiempos, el objetivo es tener tiempos de reacción cercanos con la fórmula de referencia TRG-REF. Estos cambios se implementaron de manera única, ya que los polioles DPZ 8 y DPZ 10 eran limitados y no se tenía opción de producirlos de nuevo. Teniendo la experiencia previa en la formulación de poliuretanos, se buscó alcanzar los tiempos de reacción objetivo de la

fórmula TRG-REF. Este ajuste resulta ser especialmente beneficioso desde el punto de vista económico, dado que los catalizadores representan uno de los mayores costos en la formulación de poliuretanos. Al reducir su uso mejora la rentabilidad en la producción de formulaciones de poliuretano. en la **Tabla 3-15** se muestran las fórmulas finales.

**Tabla 3-15.** Fórmulas F-DPZ Fase 2.

Ensayo	F-DPZ 8 (12,8%)	F-DPZ 8 (16,0%)	F-DPZ 8 (20,0%)	F-DPZ10 (12,8%)	F-DPZ10 (16,0%)	F-DPZ10 (20,0%)
<b>Componentes</b>	PPHP	PPHP	PPHP	PPHP	PPHP	PPHP
<b>Poliol Poliéter 1</b>	62,00	58,00	51,70	62,00	58,00	51,70
<b>Poliol Poliéter 2</b>	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
<b>Poliol Poliéter amínico</b>	8,00	7,00	7,00	8,00	7,00	7,00
<b>Poliol poliéster PET (DPZ)</b>	20,00	25,00	31,30	20,00	25,00	31,30
<b>Catalizadores de poliuretano</b>	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88
<b>Surfactante</b>	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34	2,34
<b>Aditivos</b>	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
<b>Agente de soplado físico</b>	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00
<b>Agente de soplado químico</b>	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80	2,80
<b>Total</b>	156,02	156,02	156,02	156,02	156,02	156,02
<b>Relación de uso (Poliol/Isocianato)w/w</b>	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92
<b>Índice</b>	115,28	114,90	115,53	115,28	115,10	115,75

### 3.8.9 Evaluación de reactividad Manual

A pesar de los ajustes catalíticos realizados, los tiempos de reacción obtenidos todavía no alcanzan los de la fórmula de referencia TRG-REF. Se observaron variaciones en los tiempos de reacción entre las fórmulas F-DPZ 8 y F-DPZ 10 (

**Tabla 3-16**), aunque ambas utilizan polioles con una proporción de 1,6:1 (PET: DEG). Esta discrepancia podría deberse a pequeñas diferencias en el proceso de producción de los polioles, aunque las diferencias en tiempo no son significativas.

**Tabla 3-16.** Tiempos de reactividad fórmulas F-DPZ Fase 2.

Ensayos	F-DPZ 8 (12,8%)	F-DPZ 8 (16,0%)	F-DPZ 8 (20,0%)
Relación (Masa poliol/Masa Isocianato)	0,920	0,92	0,92
Índice	115,28	114,90	115,53
Tiempo de Crema (s)	19	16	18
Tiempo de Gel (s)	72	80	77
Tiempo de Tacto Libre (s)	109	125	140
Temperatura ambiente (°C)	19	19	20
Densidad Libre (kg/m3)	22,31	21,75	23,5

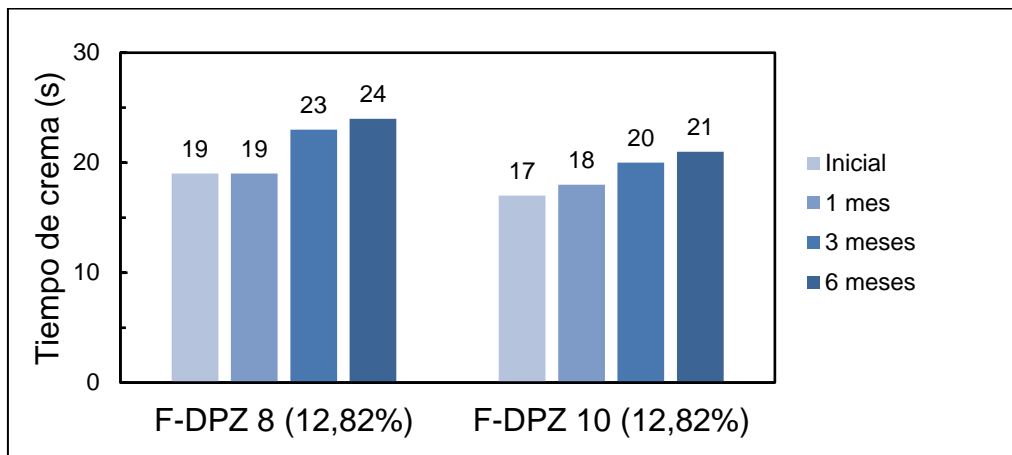
Continuación **Tabla 3-16.**

Ensayos	F-DPZ 10 (12,8%)	F-DPZ 10 (16,00%)	F-DPZ 10 (20,0%)
Relación (Masa poliol/Masa Isocianato)	0,920	0,920	0,920
Índice	115,28	115,10	115,75
Tiempo de Crema (s)	17	17	16
Tiempo de Gel (s)	62	65	65
Tiempo de Tacto Libre (s)	102	133	120
Temperatura ambiente (°C)	20	18	19
Densidad Libre (kg/m3)	22,02	23,81	23,15

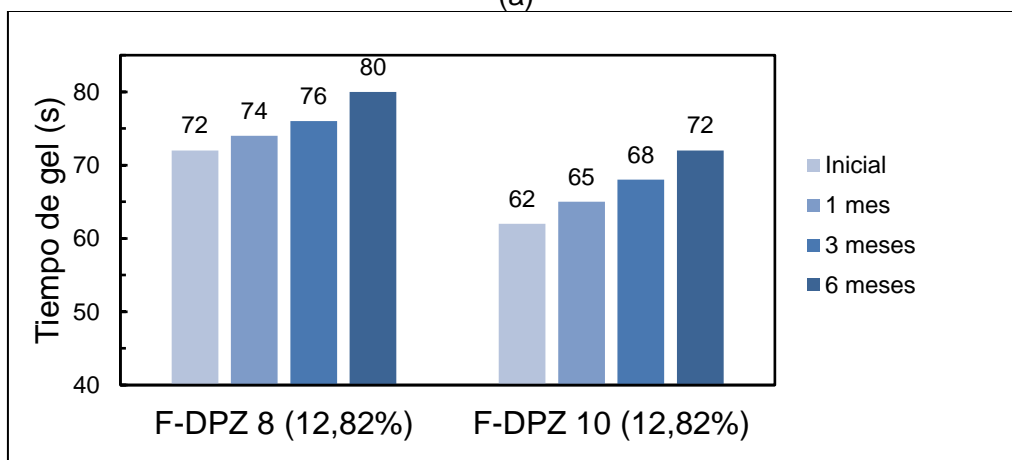
Para evaluar la estabilidad química a largo plazo, **Espumlátex S.A.** emplea un procedimiento de envejecimiento acelerado en hornos a 50°C. Este método simula el paso del tiempo, permitiendo estimar la degradación química de las fórmulas. Se considera que una semana en horno a 50°C equivale a un mes y medio en condiciones ambientales normales. En los ensayos realizados con las fórmulas F-DPZ de la segunda fase, para simular 1, 3 y 6 meses, se encontró que la inclusión de los polioles poliéster DPZ no influye negativamente en la degradación química de las fórmulas, lo cual es un resultado prometededor para su uso en poliuretanos.

Como es de esperar conforme avanza el envejecimiento, los tiempos de reacción varían. Por ejemplo, en la fórmula F-DPZ 8 (12,82%) (**Figura 3-24 a**), el tiempo de tacto libre se redujo en lugar de aumentar, lo que se atribuye a la pérdida progresiva del agente de

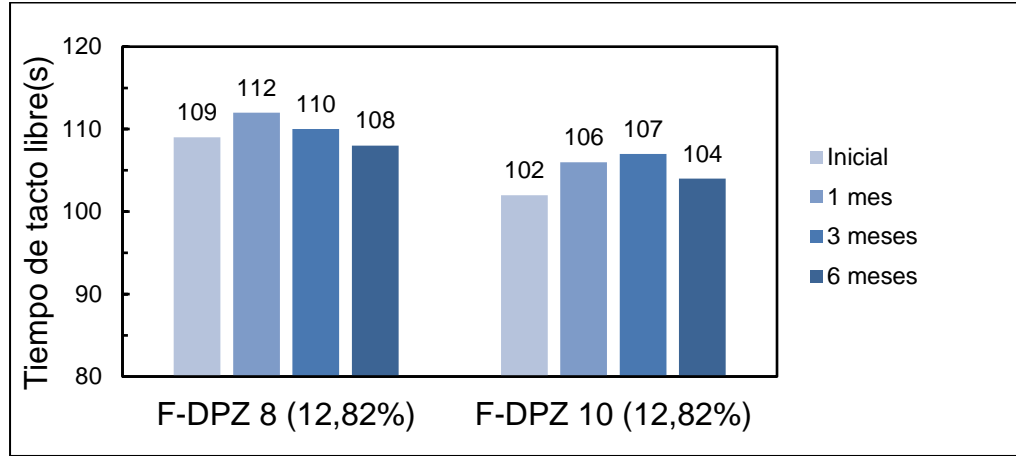
soplado físico debido a la alta temperatura. Esta tendencia también se reflejó en un aumento de la densidad libre (**Figura 3-25**), un fenómeno consistente en todos los ensayos.



(a)

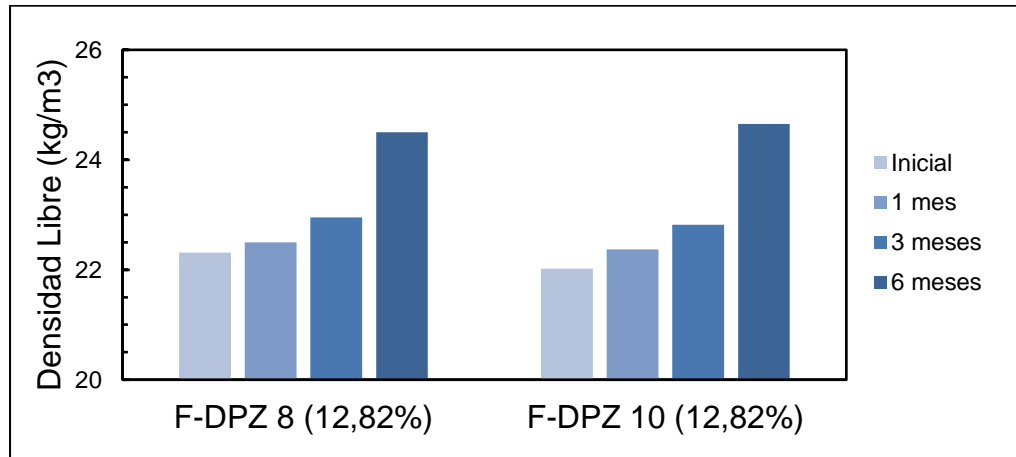


(b)



(c)

**Figura 3-24.** Ensayo de envejecimiento fórmula F-DPZ 8 (12,82%) en horno 50°C: (a) Tiempo de Crema, (b) Tiempo de gel, (c) Tiempo de tacto libre.



**Figura 3-25.** Cambio de densidad libre en ensayo de envejecimiento F-DPZ 8 (12,82%).

### 3.8.10 Densidad mínima de llenado y sobreempaque en el molde Brett.

Siguiendo los procedimientos establecidos en la fase anterior, se realizó la determinación de la masa mínima de llenado para cada una de las formulaciones F-DPZ de la fase 2. Manteniendo como referencia el rango estándar de la industria de 700-725 gramos para

moldes Brett para producir espumas con densidades libres de 22-23 kg/m<sup>3</sup>, se procedió a la evaluación correspondiente. Los resultados se muestran en la **Tabla 3-17**.

**Tabla 3-17.** Masa mínima de llenado fórmulas fase 2.

<b>Ensayos</b>	<b>F-DPZ 8 (12,82%)</b>	<b>F-DPZ 8 (16,00%)</b>	<b>F-DPZ 8 (20,0%)</b>	<b>F-DPZ 10 (12,82%)</b>	<b>F-DPZ10 (16,00%)</b>	<b>F-DPZ 0 (20,0%)</b>
Masa mínima de llenado (g)	688	692	695	690	688	696

Los resultados obtenidos indican una variación mínima en la masa mínima de llenado para las formulaciones F-DPZ 8 y F-DPZ 10, con porcentajes de polioles DPZ de 12,82%, 16,00% y 20,00%. Específicamente, se observó que las masas de llenado oscilan entre 688 y 696 gramos, lo que sugiere una ligera tendencia al aumento en la cantidad de material requerido a medida que el porcentaje de polioles DPZ se eleva.

Si bien la variación en la masa mínima de llenado podría ser una consecuencia de la disminución en la carga catalítica, es importante destacar que la diferencia observada entre la formulación F-DPZ 8 al 12,82% y al 20% es menor al 1,02%. Esta mínima variación refuerza la interpretación de que el cambio es insignificante y, por ende, no tiene un impacto sustancial en el rendimiento de la formulación.

Las pruebas de sobreempaque de las fórmulas de esta fase se realizaron a una densidad de 40Kg/m<sup>3</sup>, las propiedades obtenidas se pueden observar en la **Tabla 3-18**

**Tabla 3-18.** Propiedades físicas ensayos Fase 2 formulaciones F-DPZ.

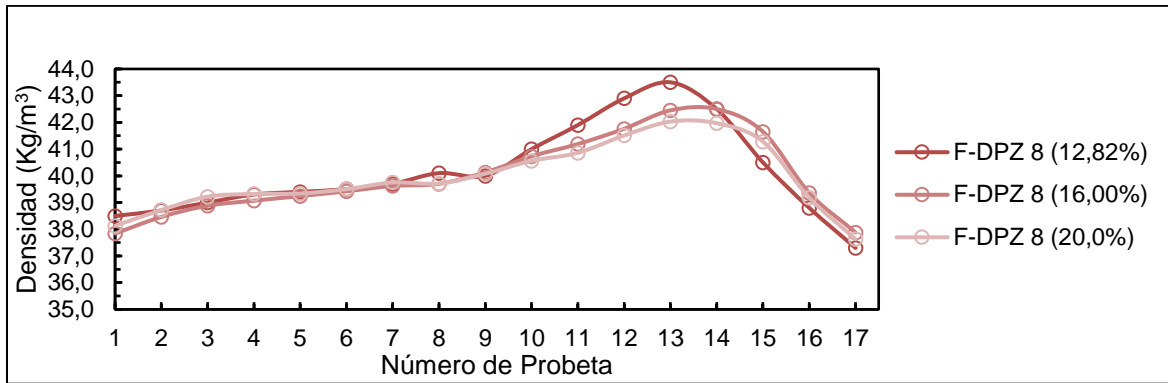
Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 8 (12,82%)	F-DPZ 8 (16,00%)	F-DPZ 8 (20,0%)
Densidad global (kg/m <sup>3</sup> )	39,60	39,90	39,70	39,85
Densidad interna (kg/m <sup>3</sup> )	36,30	35,40	35,80	36,90
Factor K (mW/m.K a 24°C)	23,52	21,63	21,84	21,88
Inflamabilidad (mm/min)	187	251	268	285
Resistencia a la Compresión (kPa)	168,71	178,78	174,18	179,80
Est. Dimens. 70°C 24h	-0,41%	-0,16%	-1,10%	-0,61%
Est. Dimens. -30°C 24h	-0,06%	-0,16%	-1,26%	-0,87%
Deformación Creep (% , 10 psig)	-0,60%	-0,90%	-0,72%	-0,60%

Continuación **Tabla 3-18.**

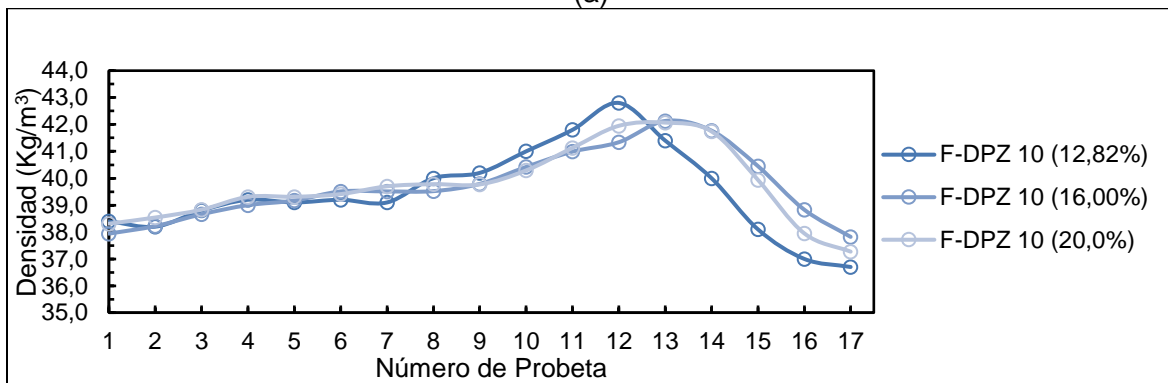
Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 10 (12,82%)	F-DPZ 10 (16,00%)	F-DPZ 10 (20,0%)
Densidad global (kg/m <sup>3</sup> )	39,60	38,40	39,40	39,50
Densidad interna (kg/m <sup>3</sup> )	36,30	34,80	35,60	36,20
Factor K (mW/m.K a 24°C)	23,52	21,23	21,98	22,04
Inflamabilidad ASSTM D 635 (mm/min)	187	254	271	290
Resis. Compresión (kPa)	168,71	174,59	175,24	178,81
Est. Dimens. 70°C 24h	-0,41%	-0,13%	-0,95%	-1,21%
Est. Dimens. -30°C 24h	-0,06%	-0,13%	-1,26%	-1,24%
Deformación Creep (% , 10 psig)	-0,60%	-1,90%	0,90%	-0,60%

### 3.8.11 Distribución de densidad

Los datos de densidad de las distintas secciones de las piezas tipo Brett mostraron una ligera mejora en la distribución de densidades. Sin embargo, esta mejora fue mínima y, por lo tanto, se considera despreciable (**Figura 3-26**).



(a)



(b)

**Figura 3-26.** Distribución de densidad fórmulas F-DPZ fase 2: (a) F-DPZ 8, (B) F-DPZ.

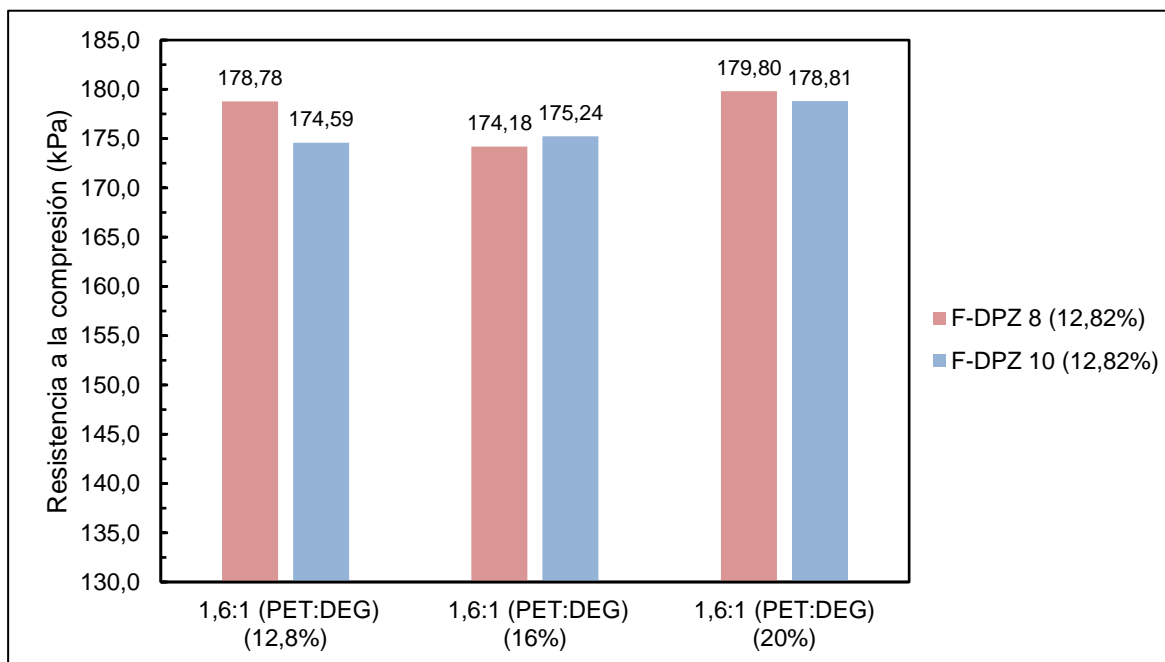
A pesar del aumento en la concentración de polioles DPZ en las fórmulas, las densidades en las últimas probetas siguen alrededor de 37-38kg/m<sup>3</sup>. Estos valores no alcanzaron la densidad más constante y uniforme observada en la fórmula de referencia TRG-REF, especialmente en las secciones finales de la pieza. Aunque las densidades finales mejoraron levemente en comparación con la fase 1, la persistencia de valores bajos podría llevar a los mismos problemas potenciales de colapsos y contracciones dimensionales cuando el material se somete a cambios de temperatura o presión atmosférica a lo largo del tiempo.

### 3.8.12 Resistencia a la compresión

Al igual que en la fase inicial, el enfoque del análisis estuvo en los promedios de los resultados de formulaciones F-DPZ con distintas proporciones de los polioles poliéster. Se



anticipaba que el incremento en la concentración de los polioles DPZ, particularmente en las formulaciones al 16% y 20%, pudiera aportar una mayor resistencia a la compresión debido a la estructura aromática de los polioles.



**Figura 3-27.** Resistencia a la compresión fórmulas F-DPZ fase 2.

Sin embargo, los resultados de las pruebas físicas demostraron que, a pesar del aumento de la concentración de polioles poliéster DPZ, no se observó un incremento significativo en la resistencia a la compresión (**Figura 3-27**). Los valores obtenidos se mantienen consistentes con los de la primera fase de la concentración de 12,82%. Este hallazgo indica que el incremento en la concentración de polioles DPZ por encima del 12,82% no contribuye a una mejora significativa en la capacidad del poliuretano para soportar cargas y esfuerzos. Por tanto, las formulaciones con mayores concentraciones de polioles DPZ sostienen la resistencia a la compresión observada previamente, sin ofrecer ventajas adicionales en este aspecto.

### 3.8.13 Conductividad Térmica

Al incrementar la concentración de polioles DPZ en las formulaciones de la segunda fase, los resultados indicaron que, aunque hay una reducción en la conductividad térmica con respecto a la TRG-REF, este cambio no es significativamente mayor al observado en la primera fase. Específicamente, el Factor K varía de 21,63 mW/m.K en la formulación F-DPZ 8 al 12,82% hasta 22,04 mW/m.K al 20%, con cambios porcentuales que van desde el 8,04% al 6,97%. A pesar de estas variaciones, la mejora en la eficiencia del aislamiento no parece ser directamente proporcional al incremento del porcentaje de polioles DPZ (Tabla 3-19).

**Tabla 3-19.** Comparación Conductividad térmica fórmulas F-DPZ fase 2.

Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 8 (12,82%)	F-DPZ 8 (16,00%)	F-DPZ 8 (20,0%)	F-DPZ 10 (12,82%)	F-DPZ 10 (16,00%)	F-DPZ 10 (20,0%)
Factor K (mW/m.K a 24°C)	23,52	21,63	21,84	21,88	21,23	21,98	22,04
Cambio Porcentual	0,00%	8,04%	7,14%	6,97%	9,74%	6,55%	6,29%

### 3.8.14 Estabilidad Dimensional

Se observa que un incremento en la concentración de polioles poliéster DPZ sobre las fórmulas F-DPZ lleva a un aumento en la contracción comparativamente con la fórmula de referencia TRG-REF (Tabla 3-20), lo cual indica que empeora la estabilidad dimensional a los casos de 70°C y -30°C. A pesar de esto, el efecto de esta contracción es controlado y se mantiene dentro de límites aceptables, sin superar el umbral crítico del 3%.

**Tabla 3-20.** Estabilidad dimensional fórmulas F-DPZ fase 2.

Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 8 (12,82%)	F-DPZ 8 (16,00%)	F-DPZ 8 (20,0%)	F-DPZ 10 (12,82%)	F-DPZ 10 (16,00%)	F-DPZ 10 (20,0%)
Est. Dimens. 70°C 24h	-0,41%	-0,16%	-1,10%	-0,61%	-0,13%	-0,95%	-1,21%
Est. Dimens. -30°C 24h	-0,06%	-0,16%	-1,26%	-0,87%	-0,13%	-1,26%	-1,24%

### 3.8.15 Deformación Creep

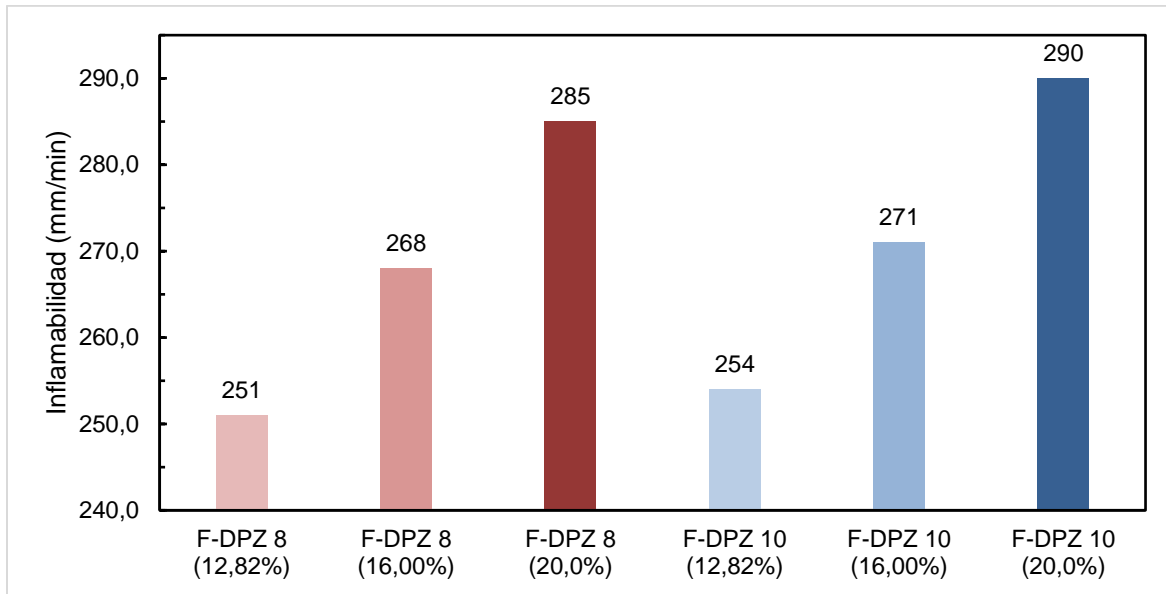
Los resultados muestran que todas las formulaciones se mantienen dentro del límite aceptable sin superar la variación del 5%. Al incrementar la concentración de los polioles DPZ se ve una mejora, en la F-DPZ 10 al 12,82% pasa de 1,90% a una mejora del 0,60% a una concentración de 20,00%. Lo que denota un impacto positivo en el creep al incrementar la concentración de los polioles DPZ (**Tabla 3-21**).

**Tabla 3-21.** Deformación Creep fórmulas F-DPZ fase 2.

Ensayos	TRG-REF	F-DPZ 8 (12,82%)	F-DPZ 8 (16,00%)	F-DPZ 8 (20,0%)	F-DPZ 10 (12,82%)	F-DPZ 10 (16,00%)	F-DPZ 10 (20,0%)
Deforma. Creep (% 10 psig)	-0,60%	-0,90%	-0,72%	-0,60%	-1,90%	0,90%	-0,60%

### 3.8.16 Inflamabilidad

Las formulaciones F-DPZ que contienen polioles con una relación de 1,6:1 (PET: DEG) presentan un comportamiento desfavorable en cuanto a inflamabilidad. A medida que aumenta la concentración de polioles DPZ, desde un 12,82% hasta un 20%, se observa un patrón claro de incremento en la velocidad de combustión en las formulaciones F-DPZ 8 y F-DPZ 10. (**Figura 3-28**).



**Figura 3-28.** Inflamabilidad fórmulas F-DPZ fase 2.

Las pruebas realizadas revelaron que las velocidades de combustión de las formulaciones que contienen polioles poliéster DPZ varían entre 251 mm/min y 290 mm/min. Cuando se compara con la velocidad de la fórmula de referencia TRG-REF, se observa que la mayor velocidad de combustión representa un incremento del 55%. Este resultado plantea un desafío significativo en el uso de polioles poliéster DPZ, esto indica que su inclusión en las formulaciones de poliuretano no contribuye a mejorar la resistencia al fuego del material. Por el contrario, parece aumentar la inflamabilidad, lo cual es una desventaja particularmente en aplicaciones donde la seguridad contra incendios es una prioridad.

### 3.9 Conclusiones

- La inclusión de polioles poliéster DPZ en las formulaciones de poliuretano, especialmente con una relación de 16:1 PET: DEG, muestra una mejora en propiedades como la resistencia a la compresión y la conductividad térmica, lo que sugiere una estructura más robusta del polímero y potencial para aplicaciones específicas que requieren altos estándares de aislamiento y resistencia.

- No se observaron mejoras las pruebas de inflamabilidad, lo cual plantea la posibilidad de reformular las fórmulas F-DPZ incrementando la concentración de retardantes a la llama para cumplir esta parte. Las propiedades de estabilidad dimensional sometidas a cambios de presión y temperatura no se ven afectadas por la inclusión de los polioles poliéster.

## **4. Conclusiones**

### **4.1 Conclusiones**

El desarrollo de este trabajo ha contribuido al campo de la química de polímeros y el reciclaje de PET, demostrando cómo los residuos de PET pueden ser transformados eficientemente en materiales útiles para aplicaciones industriales.

Según los objetivos planteados:

#### **4.1.1 Desarrollo Exitoso del Proceso de Depolimerización**

La investigación ha demostrado con éxito la viabilidad de depolimerizar PET a escala de laboratorio utilizando energía de microondas y catalizadores eficientes como el acetato de zinc.

#### **4.1.2 Caracterización de los Polioles**

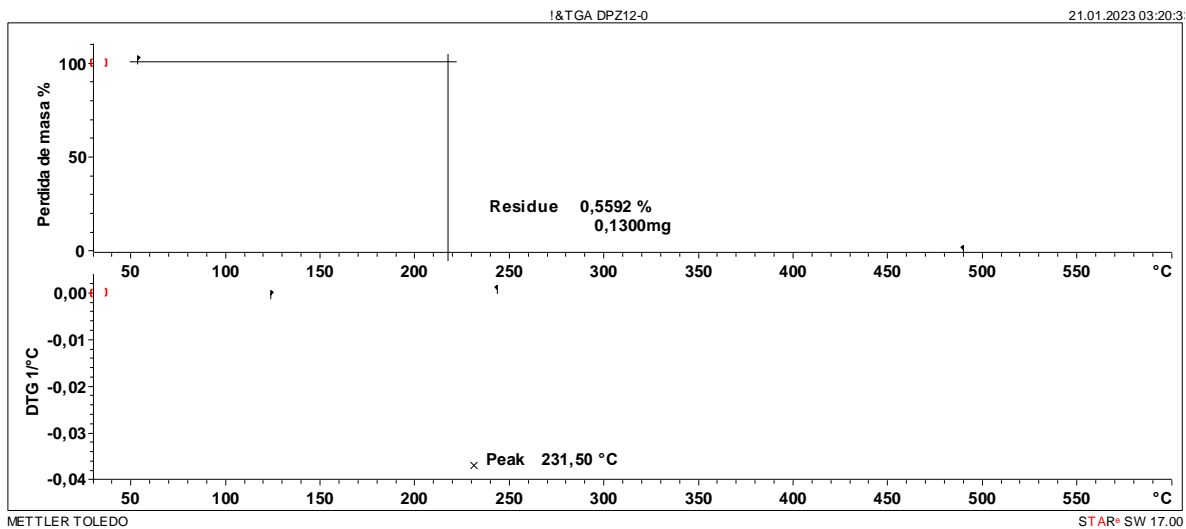
A través de caracterización fisicoquímica empleando técnicas como FTIR, TGA y análisis de viscosidad, se han determinado con precisión las propiedades de los polioles poliéster. Estos resultados confirman que los polioles obtenidos poseen las propiedades necesarias para su aplicación en la formulación de poliuretanos.

### **4.1.3 Formulación Efectiva de Espumas Rígidas de Poliuretano**

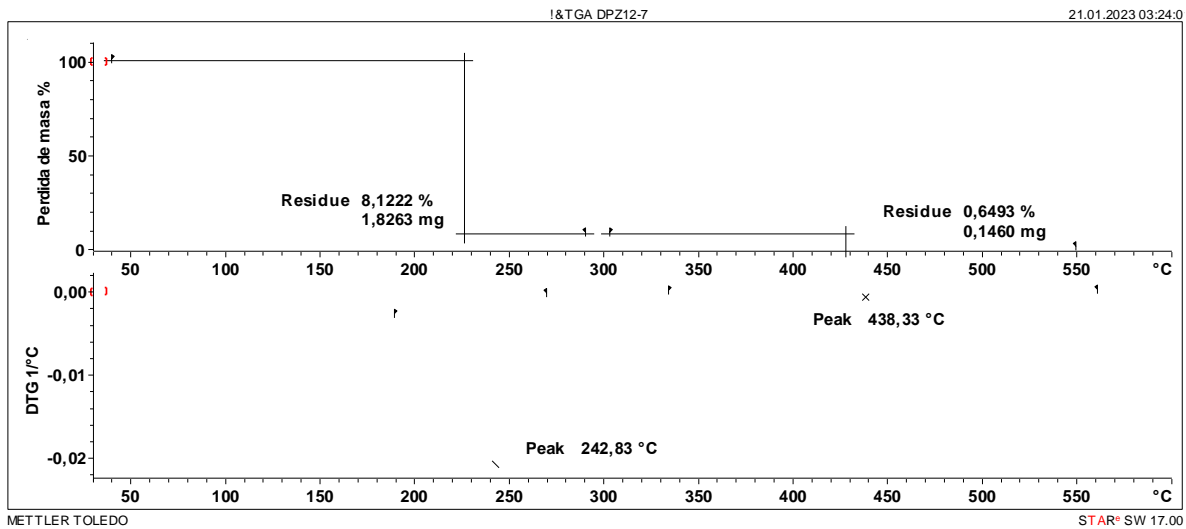
Los polioles poliéster obtenidos se han utilizado con éxito para formular espumas rígidas de poliuretano, mostrando mejoras en propiedades como la resistencia a la compresión y la conductividad térmica. Este logro demuestra la viabilidad de aplicar los polioles en contextos industriales, cumpliendo el objetivo de crear espumas de poliuretano de alta calidad a partir de materiales reciclados.

# A. Anexo: Graficas y datos análisis termogravimétrico

## DPZ12- 0 min

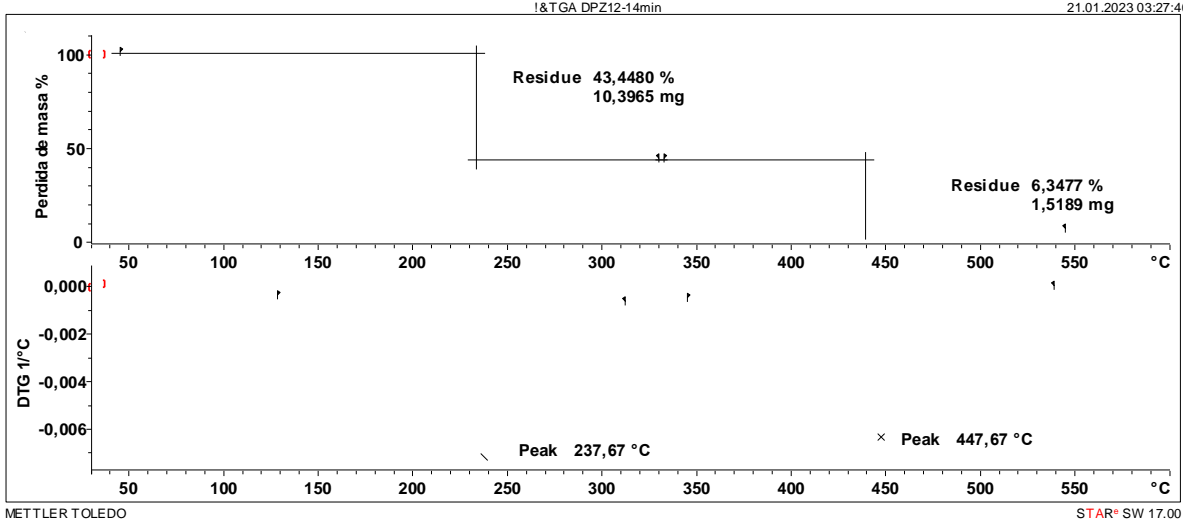


## DPZ12-7min

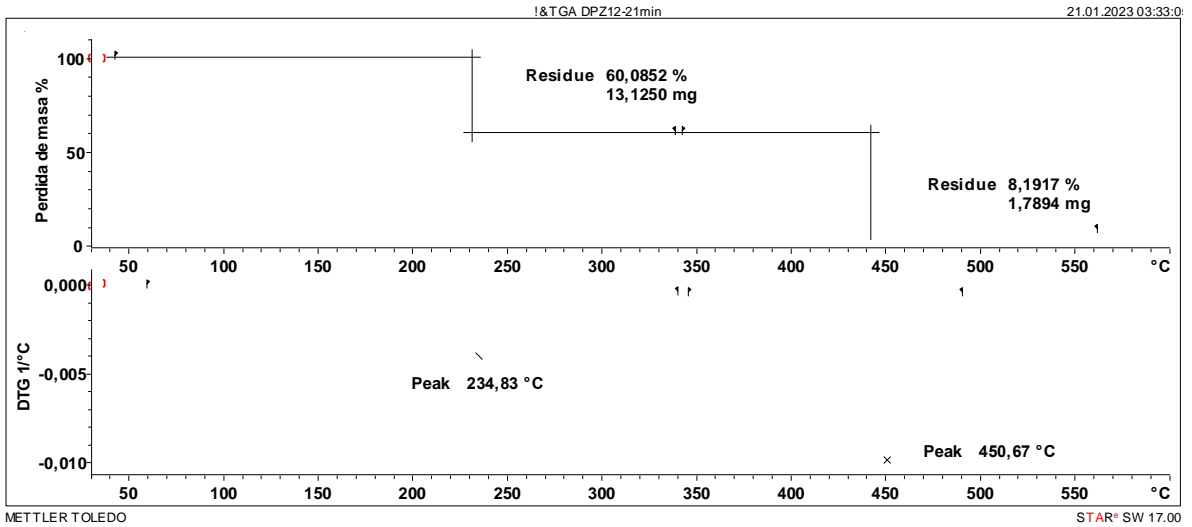




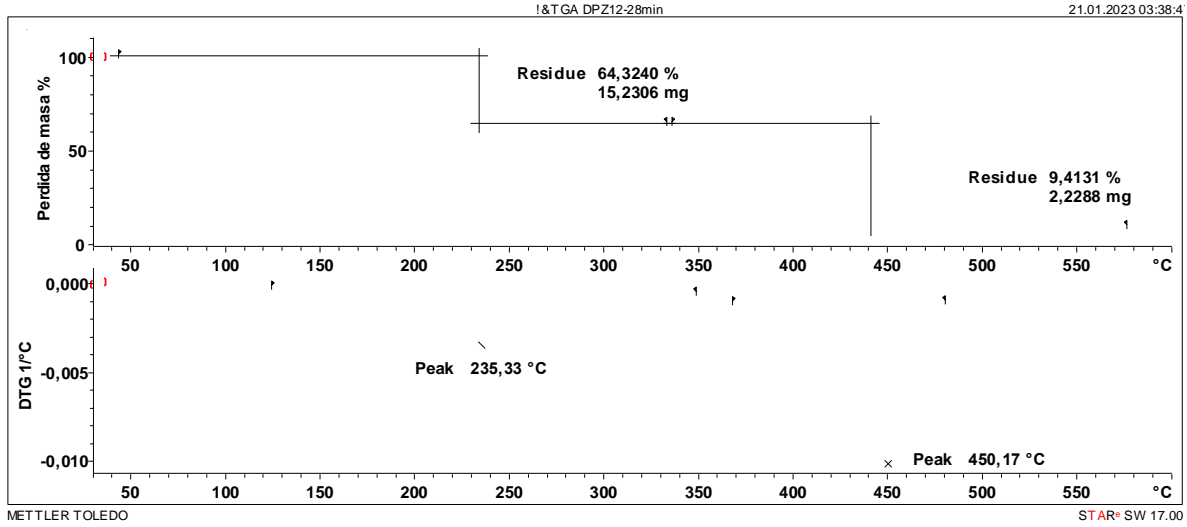
### DPZ12-14min



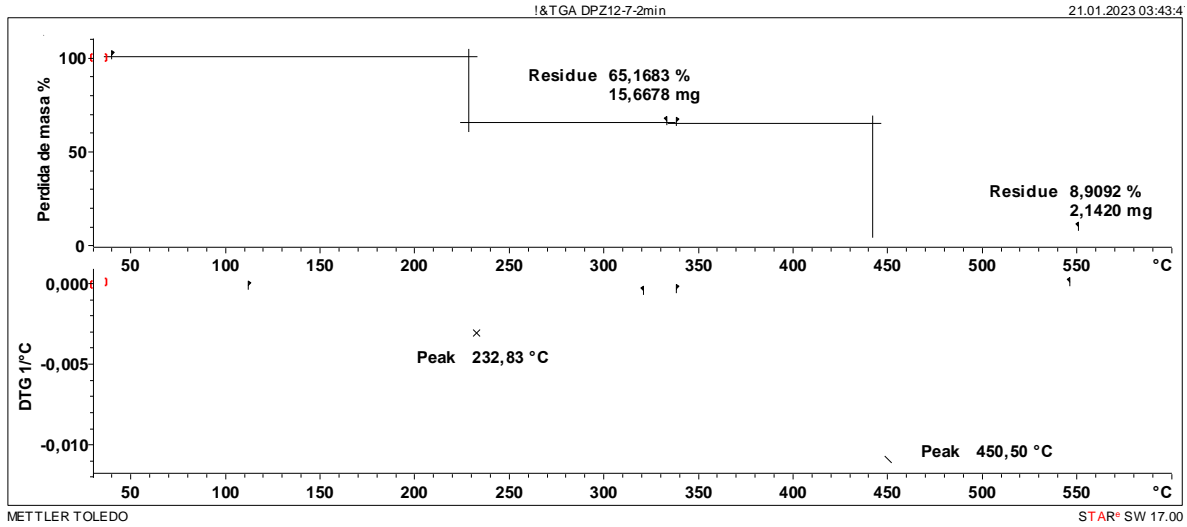
### DPZ12-21min



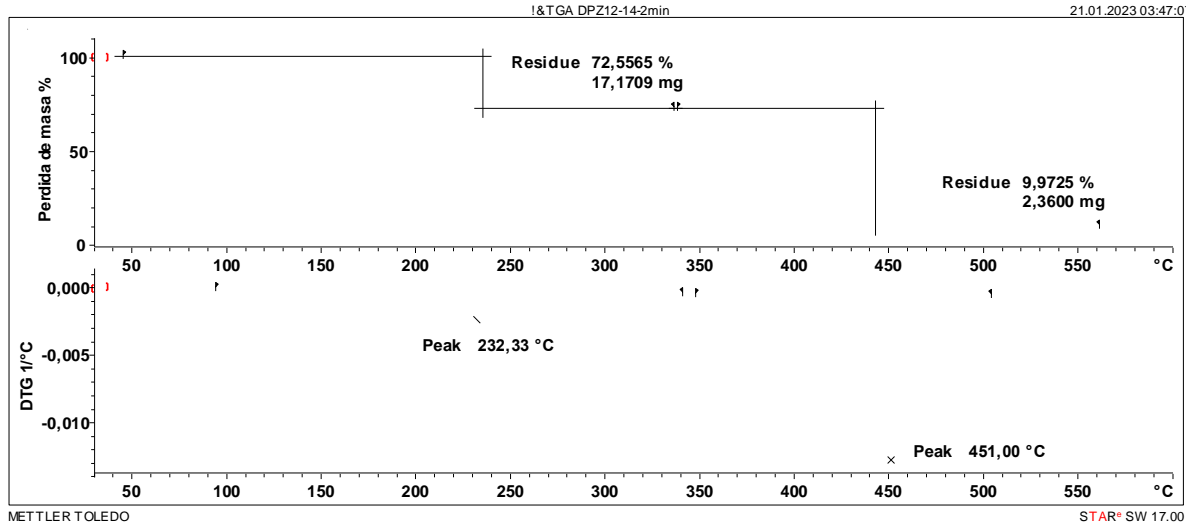
### DPZ12-28min



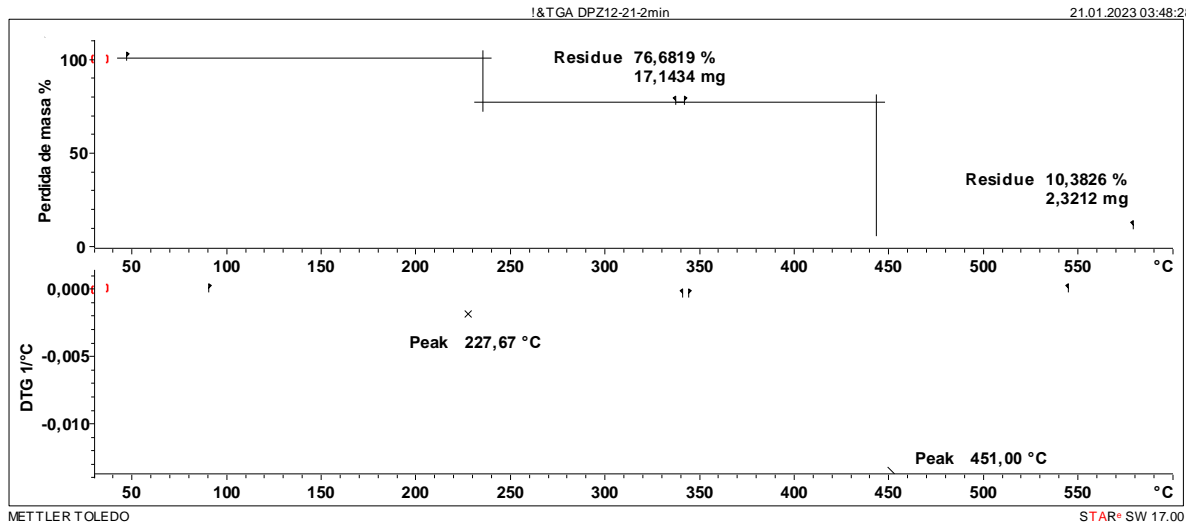
### DPZ12-35min



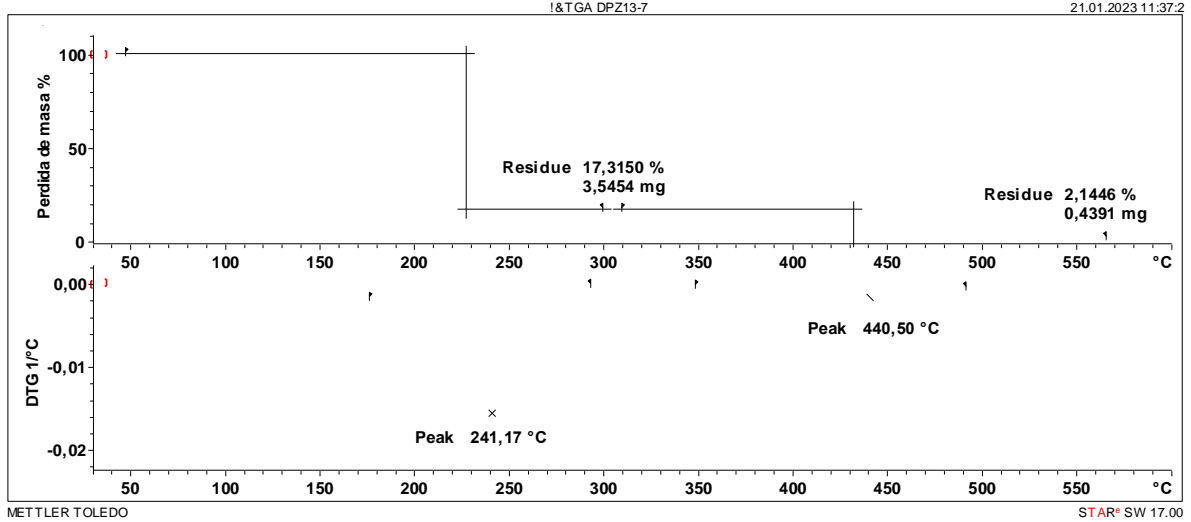
### DPZ12-42min



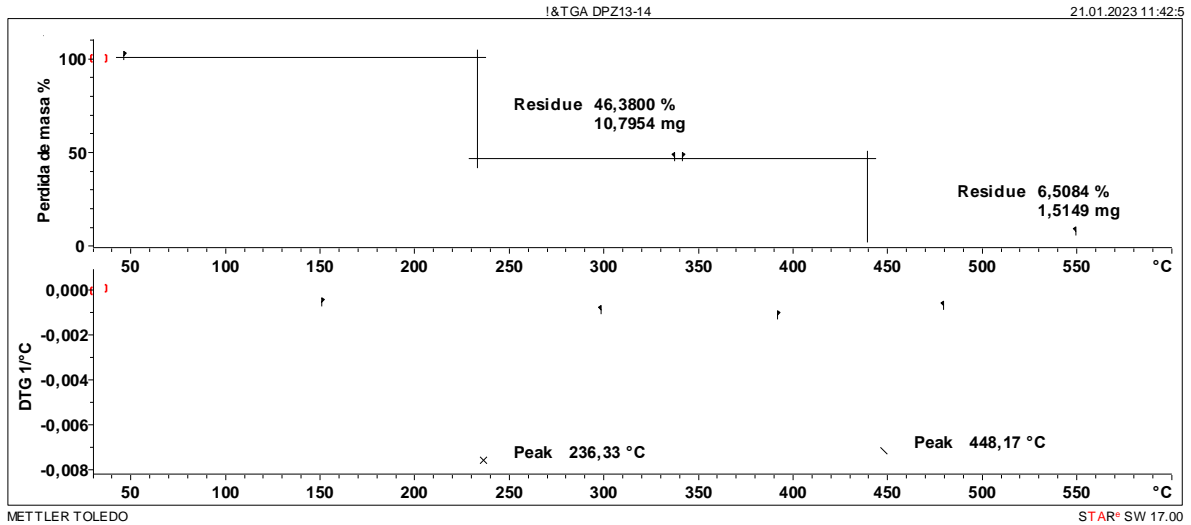
### DPZ12-50min



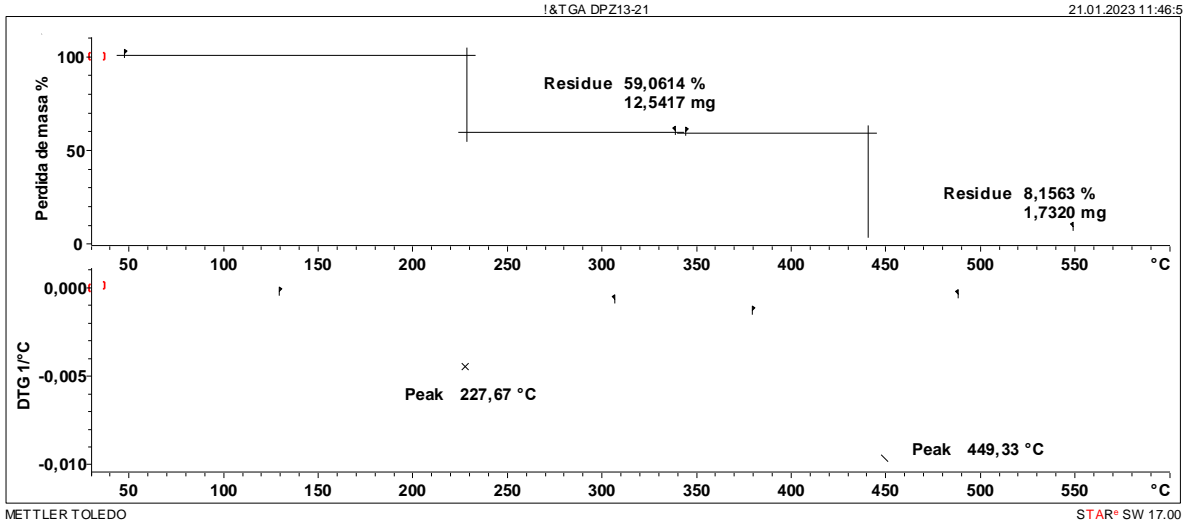
### DPZ113-7min



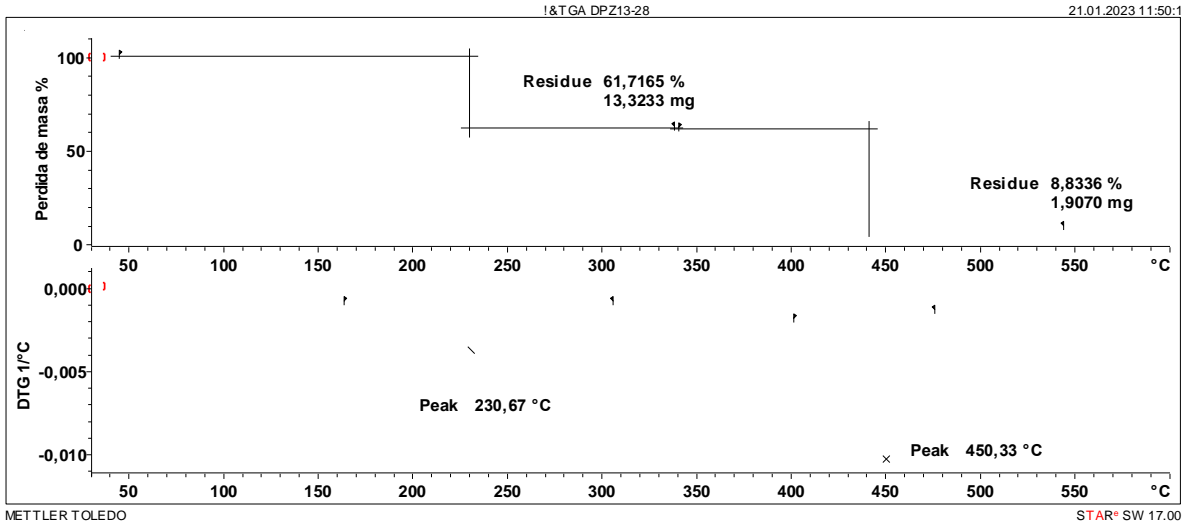
### DPZ113-14min



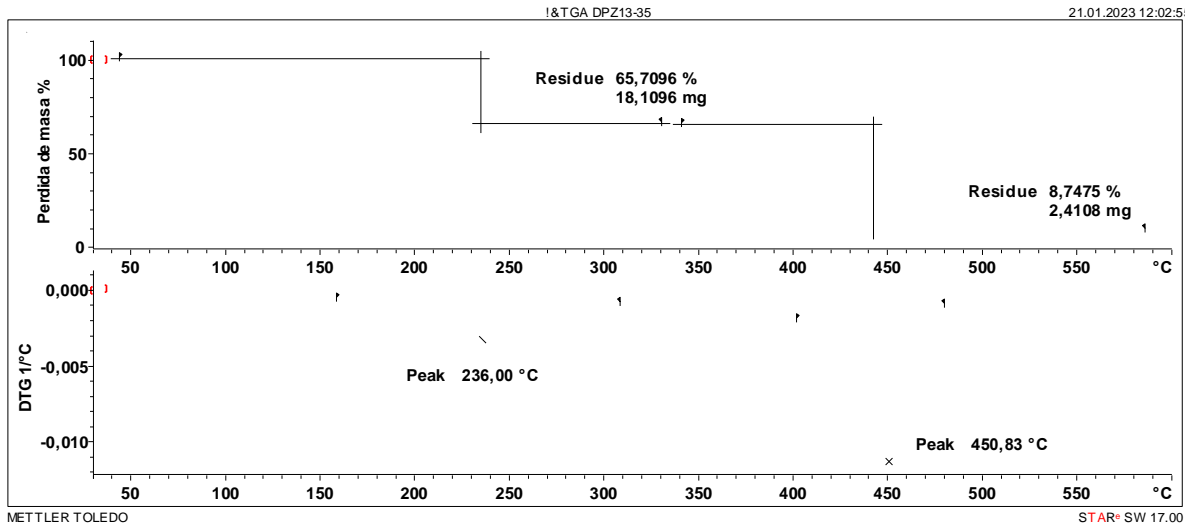
### DPZ113-21min



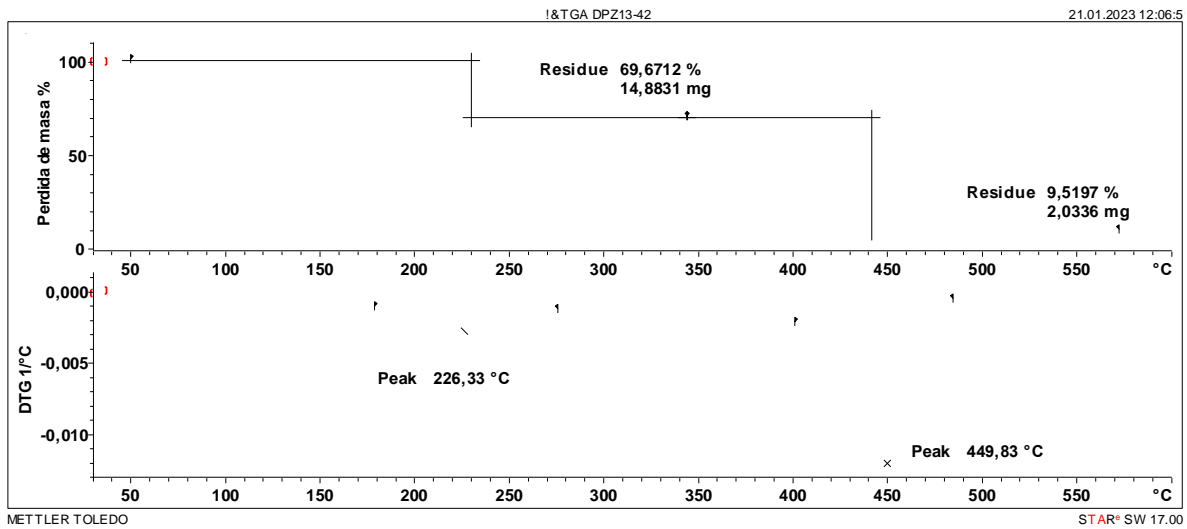
### DPZ113-28min



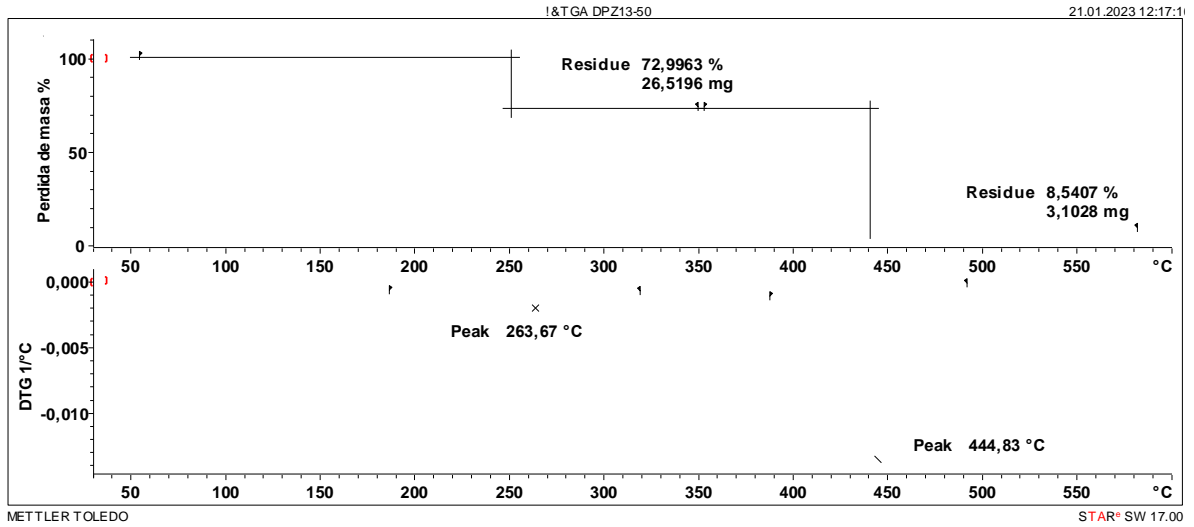
### DPZ113-35min



### DPZ113-42min



### DPZ113-50min



## Bibliografía

- Achillas, D. S., Redhwi, H. H., Siddiqui, M. N., Nikolaidis, A. K., Bikiaris, D. N., & Karayannidis, G. P. (2010). Glycolytic depolymerization of PET waste in a microwave reactor. *Journal of Applied Polymer Science*, 118(5), 3066–3073. <https://doi.org/10.1002/app.32737>
- ASTM C518-21. (2021). *Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus 1*. <https://doi.org/10.1520/C0518-10>
- ASTM D 1621-16. (2023). *Standard Test Method for Compressive Properties Of Rigid Cellular Plastics*. [www.astm.org](http://www.astm.org),
- ASTM D 1622-20. (2020). *Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics*. <https://doi.org/10.1520/D1622-08>
- ASTM D 2126-09. (2015). *Standard Test Method for Response of Rigid Cellular Plastics to Thermal and Humid Aging*. <https://doi.org/10.1520/D2126-09>
- ASTM D635. (2022). *Rate of Burning and or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position*.
- ASTM D4274-16. (2016). *Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols 1*. <https://doi.org/10.1520/D4274-16>
- ASTM D4672-18. (2018). *Standard Test Method for Polyurethane Raw Materials: Determination of Water Content of Polyols 1*. <https://doi.org/10.1520/D4672-18>
- Bataineh, K. M. (2020). Life-Cycle Assessment of Recycling Postconsumer High-Density Polyethylene and Polyethylene Terephthalate. *Advances in Civil Engineering*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/8905431>
- Chen, F., Wang, G., Shi, C., Zhang, Y., Zhang, L., Li, W., & Yang, F. (2013). Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) under microwave irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(4), 2809–2815. <https://doi.org/10.1002/app.37608>



- Chen, J. W., Chen, L. W., & Cheng, W. H. (1999). Kinetics of glycolysis of polyethylene terephthalate with zinc catalyst. *Polymer International*, 48(9), 885–888.  
[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0126\(199909\)48:9<885::aid-pi216>3.0.co;2-t](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0126(199909)48:9<885::aid-pi216>3.0.co;2-t)
- Clínica Jurídica de Medio Ambiente y Salud Pública. (2021). Situación actual de los plásticos en Colombia y su impacto en el medio ambiente. *MASP*.
- Dinero. (2019, October 12). *El negocio del reciclaje del PET: la metamorfosis de las botellas*.
- Elgegren, M., Tiravanti, G. J., Ortiz, B. A., Otero, M. E., Wagner, F., Cerrón, D. A., & Nakamatsu, J. (n.d.). RECICLAJE QUÍMICO DE DESECHOS PLÁSTICOS a a CHEMICAL RECYCLING OF PLASTIC WASTES. In *Rev Soc Quím Perú* (Vol. 78, Issue 2).
- Grigore, M. E. (2017). Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. In *Recycling* (Vol. 2, Issue 4). MDPI AG.  
<https://doi.org/10.3390/recycling2040024>
- Gunter Oertel. (1994). *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties* (2nd ed., Vol. 1). Hanser-Gardner Publications.
- Jankauskaitė, V., Macijauskas, G., & Lygaitis, R. (2008). Polyethylene Terephthalate Waste Recycling and Application Possibilities: a Review. In *MEDŽIAGOTYRA* (Vol. 14, Issue 2).
- Kaneyoshi Ashida. (2006). *Polyurethane and Related Foams Chemistry and Technology* (Taylor & Francis Group, Ed.; 1st ed., Vol. 1).
- Kappe, C. O. (2004). Controlled microwave heating in modern organic synthesis. In *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 43, Issue 46, pp. 6250–6284).  
<https://doi.org/10.1002/anie.200400655>
- Mihail Ionescu. (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes* (Vol. 1). Rapra Technology Ltd.
- Mohammadi, S., Boulido, M. G., & Enayati, M. (2023). Controlled Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) to Oligomers under Microwave Irradiation Using Antimony(III) Oxide. *ACS Applied Polymer Materials*, 5(8), 6574–6584.  
<https://doi.org/10.1021/acsapm.3c01071>
- Paberza, A., Fridrihsone-Girone, A., Abolins, A., & Cabulis, U. (2015). Polyols from recycled polyethylene terephthalate) flakes and rapeseed oil for polyurethane foams. *Polimery/Polymers*, 60(9), 572–578. <https://doi.org/10.14314/polimery.2015.572>
- PlascticsEurope. (2020). *Plásticos-Situación en 2020*.

- Raheem, A. B., Noor, Z. Z., Hassan, A., Abd Hamid, M. K., Samsudin, S. A., & Sabeen, A. H. (2019). Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: A review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 225, pp. 1052–1064). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.019>
- Sheel, A., & Pant, D. (2019). Chemical Depolymerization of PET Bottles via Glycolysis. In *Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles* (pp. 61–84). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811361-5.00004-3>
- Shukla, S. R., & Harad, A. M. (2006). Aminolysis of polyethylene terephthalate waste. *Polymer Degradation and Stability*, 91(8), 1850–1854. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.11.005>
- Shukla, S. R., & Kulkarni, K. S. (2002). Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(8), 1765–1770. <https://doi.org/10.1002/app.10714>
- Simón, D., Borreguero, A. M., de Lucas, A., & Rodríguez, J. F. (2018). Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability. In *Waste Management* (Vol. 76, pp. 147–171). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.041>
- Statista Research Department. (2023, January 25). *Production capacity of polyethylene terephthalate worldwide from 2014 to 2024*. <https://www.statista.com/statistics/242764/global-polyethylene-terephthalate-production-capacity/>
- Tayone, R. F., Silagan, M. S., Rose, E., Igdon, M. B., Edwin, E., Ortiz, R. R., & Ong, K. P. (2016). MICROWAVE-ASSISTED DEPOLYMERIZATION OF POST-CONSUMER PET BOTTLES FOR THE PRODUCTION OF RIGID THERMAL INSULATING POLYURETHANE FOAMS. In *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology* (Vol. 4, Issue 2).
- Thomson, T. (Tim). (2005). *Polyurethanes as specialty chemicals : principles and applications*. CRC Press.
- Xin, J., Zhang, Q., Huang, J., Huang, R., Jaffery, Q. Z., Yan, D., Zhou, Q., Xu, J., & Lu, X. (2021). Progress in the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. *Journal of Environmental Management*, 296. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113267>