

**SEPARACIÓN DE POLIETILENO Y POLIAMIDA DE UNA PELICULA
COEXTRUIDA CON AMBOS POLÍMEROS**

LUISA FERNANDA AGUILAR FLÓREZ

LUIS GABRIEL HERRERA ZARATE

UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

MEDELLIN

2009

**SEPARACIÓN DE POLIETILENO Y POLIAMIDA DE UNA PELICULA
COEXTRUIDA CON AMBOS POLÍMEROS**

LUISA FERNANDA AGUILAR FLÓREZ

LUIS GABRIEL HERRERA ZARATE

**Proyecto de Grado para optar al título de
Ingeniero de Procesos**

Asesor

Guillermo L. Palacio., Ph.D

UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

MEDELLIN

2009

Nota de aceptación:

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

Medellín, Abril de 2009

A nuestros padres, por su apoyo, esfuerzo y amor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen a:

Guillermo León Palacio, Ingeniero Químico, Universidad de Antioquia. PhD. en Química, Lehigh University.

Alex A. Sáez, Químico, Universidad de Antioquia. Magister en Biotecnología, Universidad Nacional.

Juan Esteban Arroyave, Ingeniero de Procesos Universidad EAFIT. Jefe de procesos técnicos, División Fundas, ALICO S.A..

Elizabeth Ocampo, Ingeniera de Procesos, Universidad EAFIT.

Paula Zapata, Ingeniera de Procesos, Universidad EAFIT.

Natalia Pérez Muñoz, Ingeniera de Procesos, Universidad EAFIT.

Personal colaborador de los Laboratorios de Ingeniería de Procesos, **Édgar Arbeláez y Jhon Estrada**.

Personal del Grupo Interdisciplinario de estudios Moleculares, Facultad de Ciencias exactas y Naturales - Instituto de Química Universidad de Antioquia, **Alejandro Hurtado**.

CONTENIDO

	pág
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	2
1.1 OBJETIVO GENERAL	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
2. ESTADO DEL ARTE	3
2.1 ANTECEDENTES	3
2.1.1 Antecedentes de la recuperación y reciclaje de plásticos	3
2.1.1 Algunos Antecedentes de la separación y recuperación de poliamidas	3
2.2 MATERIAS PRIMAS	8
2.2.1 Película Coextruida	8
2.2.2 Ácido Clorhídrico	10
2.2.3 Agua Destilada	11
2.3 ALTERNATIVAS PARA LA RECUPERACIÓN DE POLÍMEROS	12
2.3.1 Reciclado Mecánico	12
2.3.2 Reciclado Químico	12
2.3.2.1 Pirólisis	12
2.3.2.2 Hidrogenación.....	13
2.3.2.3 Gasificación	13

2.3.2.4 Quimiólisis.....	14
3. METODOLOGÍA	15
3.1 MATERIALES Y EQUIPOS	15
3.1.1 Reactivos.....	15
3.1.2 Equipos e instrumentos	15
3.2PROCEDIMIENTO	16
3.2.1 Peso de la película	16
3.2.2 corte	17
3.2.3 Preparación de solución e inmersión de la película	17
3.2.4 Filtración Inicial.....	18
3.2.5 Dilución.....	18
3.2.6 Filtración de la solución diluida.....	19
3.2.7 Secado	20
3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	21
3.3.1 Determinación de Porcentaje de Nitrógeno por método Kjeldahl	21
3.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo	23
3.4 ENSAYOS PRELIMINARES.....	23
3.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	24
4.ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	26
4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	26
4.1.1 Factores y Niveles	26
4.1.2 Variables de respuesta.....	26
4.1.3 Resultados Obtenidos	27

4.1.4 Porcentaje de Nitrógeno.....	28
4.1.5 Peso Recuperado.....	33
4.2 RENDIMIENTO.....	37
4.3 COMPARACIÓN DE ESPECTROS INFRARROJOS	38
5. MARGEN DE CONTRIBUCIÓN	41
6. CONCLUSIONES	44
7. RECOMENDACIONES.....	46
BIBLIOGRAFÍA.....	48

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1. Investigaciones en la recuperación y separación de Poliamidas	3
Tabla 2. Características técnicas de la película ALIFLEX C	9
Tabla 3. Polaridad de algunos polímeros.....	11
Tabla 4. Diseño de experimentos	25
Tabla 5. Notación de factores y niveles	27
Tabla 6. Notación geométrica para los efectos del diseño 2^3	28
Tabla 7. Tabla de respuesta del diseño de experimentos.....	27
Tabla 8 Efectos estimados de los factores de estudio para el porcentaje de nitrógeno.....	29
Tabla 9. Análisis de varianza para el porcentaje de nitrógeno.....	29
Tabla 10. Efectos estimados de los factores de estudio para el peso	33
Tabla 11. Análisis de varianza para el peso	34
Tabla 12. Cálculo del rendimiento	38
Tabla 13. Costo unitario de las materias primas	41
Tabla 14. Consumo de Materias Primas	42
Tabla 15. Costos totales de materias primas	42
Tabla 16. Precio de Venta de los productos	43
Tabla 17. Precio de Venta para la producción mensual.....	43
Tabla 18. Margen de Contribución.....	43
Tabla 19. Condiciones Óptimas	44

LISTA DE GRÁFICAS

	pág
Gráfica 1. Normalidad para los efectos del porcentaje de nitrógeno.....	29
Gráfica 2. Principales efectos sobre el porcentaje de nitrógeno	31
Gráfica 3. Principales interacciones sobre el porcentaje de nitrógeno.....	31
Gráfica 4. Pareto de los efectos sobre el porcentaje de nitrógeno.....	32
Gráfica 5. Normalidad para los efectos del peso de poliamida	33
Gráfica 6. Principales efectos sobre el peso de poliamida.....	35
Gráfica 7. Principales interacciones sobre el peso de poliamida	34
Gráfica 8. Pareto de los efectos sobre el peso de poliamida	36
Gráfica 9. Espectro infrarrojo de poliamida	39
Gráfica 10. Espectro infrarrojo de polietileno	40

LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 1. Distribución de los componentes de la Película.....	9
Figura 2. Película coextruída de polietileno y poliamida sin tratar.....	16
Figura 3. Inmersión en solución ácida	17
Figura 4. Montaje a 35°C	17
Figura 5. Película de polietileno obtenida	18
Figura 6. Proceso de Neutralización	19
Figura 7. Filtración solución neutra	19
Figura 8. Producto de filtración	20
Figura 9. Poliamida obtenida	20
Figura 10. BFD del proceso	21

RESUMEN

En este estudio se evaluó un proceso para la separación de polietileno y poliamida (nylon 6) de una película coextruida con estos materiales, la cual es producto de la industria de empaques plásticos. La investigación se llevó a cabo a escala de laboratorio y por inmersión de la película en ácido clorhídrico como solvente.

Se desarrolló un diseño de experimentos factorial 2^3 con una réplica, en donde se consideraron el tiempo de inmersión, la concentración del solvente y la temperatura. Por medio del análisis estadístico se determinaron las condiciones óptimas de operación con base en el porcentaje de nitrógeno obtenido para la poliamida recuperada; posteriormente a partir de esta variable se hizo el cálculo del rendimiento que validara los resultados del tratamiento estadístico obteniendo un valor máximo del 99%.

Las condiciones óptimas obtenidas fueron: 35°C de temperatura, 10 M de concentración de ácido y 35 minutos de inmersión. Sin embargo, de acuerdo con el análisis estadístico se encontró que dentro de estos parámetros, el tiempo de inmersión es el que tiene menor efecto. La separación se da por la hidrólisis ácida sobre el adhesivo tipo uretano que tiene la película.

Se empleó la técnica de espectroscopía de infrarrojo para comparar los espectros del polietileno y la poliamida obtenidos con espectros de estándares comerciales donde se observó una gran coincidencia con las señales características.

Finalmente se calculó el margen de contribución del proceso como un estimativo inicial de la viabilidad económica del proyecto.

Palabras Claves: nylon,6, coextrusión, ácido clorhídrico, plásticos.

INTRODUCCIÓN

El uso intensivo de plásticos en los últimos años ha generado un problema de residuos difícil de manejar. Si bien los polímeros se han caracterizado por ser materiales excelentes para diversas aplicaciones debido a las propiedades que presentan, también tienen la limitación de que no son biodegradables y generan acumulación en la naturaleza.

En Alico S.A se produce una película de polietileno lineal coextruida con nylon 6 la cual se emplea como material de empaque de diferentes productos en empresas del sector de alimentos. Por diversas fallas en el proceso se presentan inconformidades en el producto, principalmente bajo calibre o errores de impresión; este material no conforme es rechazado y picado para disponerlo finalmente en los rellenos sanitarios. Lo anterior constituye un grave problema de contaminación dado que la cantidad de material rechazado mensualmente es del orden de aproximadamente 5 toneladas, teniendo en cuenta además que este tipo de película por ser coextruida con dos polímeros diferentes no puede ser reciclada por métodos convencionales como mecánica o térmicamente (Stevens, 1999).

Este proyecto pretende evaluar un método que logre la separación de los materiales constituyentes de la película de polietileno y poliamida mediante inmersión en ácido clorhídrico como solvente y a través de un diseño de experimentos de 2 niveles y 3 variables se busca determinar las mejores condiciones de operación.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Establecer las mejores condiciones de proceso para la separación de poliamida y polietileno de una película coextruida con ambos materiales utilizando ácido clorhídrico como solvente.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar por medio de un diseño de experimentos las mejores condiciones a escala de laboratorio para la separación de los polímeros que constituyen la película.

Determinar la recuperación de poliamida por medio de técnicas instrumentales y por medición cuantitativa del peso obtenido.

Comparar y analizar los resultados obtenidos con un estándar de referencia para los polímeros obtenidos.

Calcular el margen de contribución del proceso de separación con base en la cantidad de producto obtenido, el costo de los reactivos y el precio de los productos.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1 ANTECEDENTES

2.1.1 Antecedentes de la recuperación y reciclaje de plásticos.

El reciclaje y la recuperación de polímeros empezaron a aplicarse en la industria durante el desarrollo temprano de la manufactura de termoplásticos sintéticos. Rápidamente se entendió y aprendió que las partes rechazadas, excedentes y recortes procedentes de las operaciones de fabricación de los plásticos eran materiales valiosos. También se determinó que ciertos porcentajes de esos materiales se podían triturar y mezclar con material virgen obteniendo piezas aceptables y adicionalmente este proceso podía hacerse repetidas veces. (Ehrig, 1992)

Hasta finales de la Segunda Guerra Mundial la industria de los plásticos aún era pequeña y emergente en América y la mayor parte de los desechos plásticos generados se reciclaban y reintegraban a sus procesos. Cuando un fabricante primario no deseaba incorporar un porcentaje de desechos en sus productos tenía la opción de vender el material a otros procesadores o a terceros; sin embargo con frecuencia esos clientes eran competidores, lo que llevó a una disposición creciente de los desechos en basureros en lugar de venderlos a la misma competencia. Más adelante en los años 60`s los precios de los plásticos bajaron y el margen de contribución por el reproceso disminuyó, lo que detuvo el crecimiento del reciclaje industrial. (Ehrig, 1992)

Solo hasta finales de los 60`s y principios de los 70`s se incrementaron los esfuerzos en la recuperación de los materiales plásticos a costos razonables, dado que los desechos totales de plásticos en los Estados Unidos habían alcanzado 1.8×10^6 toneladas, y adicionalmente se redujo el suministro de materias primas

debido al incremento de los precios del petróleo determinado por la OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries). (Andrady, 2003)

Durante la década de los 70's algunas compañías desarrollaron avances en la recuperación de polímeros. La Union Carbide Corporation en New Jersey estudió la pirólisis de desechos plásticos para la obtención de productos químicos y combustibles haciendo énfasis en la descomposición pirolítica de polietileno, polipropileno y PVC a polímeros de bajo peso molecular como ceras, grasas y aceites y otros productos aislados como monómeros de estireno y ácido clorhídrico. (Ehrig, 1992).

AT&T por su parte estudió la reutilización de PVC y cobre de cables recubiertos. Una aproximación se logró con la disolución del PVC en solventes seguido de la recuperación del cable y el aislamiento del PVC de la solución, sin embargo sólo se pudo obtener una pequeña cantidad de polímero. (Ehrig, 1992).

El U.S Bureau of Mines en Rolla, Missouri, desarrolló una técnica de separación para desechos de mezclas plásticas de poliolefinas, poliestireno y PVC utilizando una columna de elutriación con agua como medio único. (Ehrig, 1992) General Motors describió procesos para la hidrólisis de espumas flexibles de polioles utilizando vapor sobrecalentado a temperaturas de 250-350°C (Ehrig, 1992) y la Upjohn Company patentó un proceso de glicólisis para la recuperación de polioles a partir del mismo producto (Ulrich y Odinak, 1978).

Una patente publicada en 1970 por la E.I. DuPont describe el uso de hidróxido de sodio acuoso en etilenglicol de 90-150°C y a presión atmosférica para descomponer desechos de PET (polietilén-tereftalato) en sales disódicas y posteriormente en ácido tereftálico (TPA). El rendimiento obtenido fue del 95.7 %. (England, 1978).

Los casos mencionados anteriormente hacen parte de algunos de los desarrollos tecnológicos en materia de recuperación de plásticos que comenzaron en la década de los 70's y que continúan hasta la época actual.

2.1.2 Algunos antecedentes de la separación y recuperación de Poliamidas.

En la Tabla 1 se presentan algunas de las investigaciones realizadas respecto a la separación de poliamidas, entre ellas el nylon. Cl⁻

Tabla 1. Investigaciones en la recuperación y separación de poliamidas

Investigación	Autores	Proceso y Resultados
Proceso para la separación de poliamida a partir de un solvente removedor de monómero	Markel et al, 1968 VEB Chemiefaserwerk Schwarza Wilhelm Pieck, Germany	<ul style="list-style-type: none"> ● Se separan policaprolactama y caprolactama utilizando un solvente para esta última. ● La mezcla obtenida se calienta con agua a contracorriente a 160-180°C y a presiones superatmosféricas. ● Finalmente se reduce la presión (500mm Hg) para vaporizar el solvente y la caprolactama se obtiene como precipitado.
Recuperación de poliamida usando un proceso de solución	Pallatheri et al, 1993 E.I Du Pont de Nemours and Company, Delaware	<ul style="list-style-type: none"> ● Se recupera poliamida alifática de mezclas con materiales extraños. ● El solvente es un poliol anhidro o un ácido carboxílico alifático de 2 a 6 átomos de carbono a una temperatura de 80°C. ● Se retiran los materiales no solubles y se disminuye la temperatura a 40°C con el mismo solvente para que se precipite el producto y sin que haya degradación.

<p>Recuperación selectiva de poliamida a partir de materiales multicomponentes</p>	<p>Mohajer et al, 1997 AlliedSignal Inc, New Jersey</p>	<ul style="list-style-type: none"> ●Se recuperan nylon 6 y nylon 66 de material de desecho polimérico. ●Se utilizan soluciones en ciertas composiciones de agua y caprolactama. ●La composición óptima de caprolactama/agua para que el nylon se disuelva, es de 10-20wt%. ●Se concluye que al aumentar la temperatura aumenta la rata de disolución y la cantidad de nylon recuperado.
<p>Proceso para separar poliamida de un colorante</p>	<p>Yang et al, 2000 Solutialnc, Missouri</p>	<ul style="list-style-type: none"> ●Se utiliza un solvente a una temperatura y composición tal que logre disolver la poliamida. ●Se disuelve nylon 66 en butanodiol a una temperatura de100-140°C y a una concentración de nylon de 0.1-35% peso ●Para la remoción del colorante en la solución se emplea carbón activado en una cantidad del 0.001 al 100% del peso estimado del nylon ●La mezcla por un tiempo de 0.0 a 120 minutos ●Finalmente se obtiene poliamida purificada por precipitación luego de filtrar y enfriar
<p>Separacion de poliolefinas y nylons</p>	<p>Maudil et al, 2004 Chemical Products Corporation, Georgia</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● La poliamida se disuelve o suspende en un ester como solvente. Se eleva la temperatura por encima del punto de fusión de las poliolefinas ● Las poliolefinas fundidas forman una fase inmisible y se separan de la fase del solvente por filtración.

<p>Método para la recuperación de caprolactama de desechos mezclados</p>	<p>Davis et al, 1993 BASF Corporation, New Jersey</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● 2.778 gr de una funda compuesta por 23% de policaprolactama y 77% de PET se sumerge en 200 ml de ácido fosfórico al 86% ● Se deja en inmersión por una hora y el residuo sólido se filtra de la solución ácida ● Las fibras de PET que quedan se enjuagan con 250 ml de agua y se secan al vacío a una temperatura de 79°C ● Se obtienen 2.138 gr de PET y realizando un análisis elemental se comprueba que contiene solo 0.0097% de nitrógeno. ● Por otro lado la policaprolactama disuelta en el ácido fosfórico se lleva a un reactor de depolimerización obteniendo finalmente caprolactama a un 99.7% de pureza.
--	---	--

2.2 MATERIAS PRIMAS PARA EL PROCESO DE SEPARACIÓN

2.2.1 Película de Polietileno y Poliamida.

En la industria de empaques plásticos, particularmente de alimentos, se aplica de manera creciente el uso de filmes termoplásticos de diversas características. La coextrusión de polímeros es un proceso que se emplea para satisfacer requerimientos de distintas aplicaciones, buscando mejorar las propiedades de resistencia mecánica, aislamiento, transparencia y protección entre otras. (Del Valle, 2008)

La película coextruida de polietileno y poliamida es la materia prima principal del proceso de separación, se trata de una funda para embutidos (ALIFLEX C) con cinco capas, altamente impermeable a gases y vapor de agua y es producida a partir de poliamida y poliolefinas. (Alico S.A)

Su composición de nylon 6 (un polímero termoplástico del grupo de las poliamidas PA) es de 55 % a 65 %. Una capa de este material está dispuesta en la parte externa de la película y se encuentra unida a una capa central de polietileno (PE) por un adhesivo intermedio de poliuretano (PU). La capa de poliamida interior está en contacto con una emulsión de embutidos, asegurando la adhesión requerida de la envoltura con picadillo o relleno y al mismo tiempo cumple la función de barrera con respecto al gas y vapor de agua. (Alico S.A)

La capa intermedia de la coextrusión tiene propiedades de barrera elevadas con respecto al gas y vapor. Por lo tanto, previene la evaporación de humedad desde la pasta y protege la capa de poliamida exterior contra la humedad. En la figura 1 se muestra el esquema de la película. (Alico S.A)

Las propiedades de la funda son: seguridad fisiológica, solidez, estabilidad mecánica, elasticidad, calibre uniforme, propiedades de contracción térmica, propiedades de barrera elevadas con respecto al oxígeno y vapor de agua y resistencia. En la Tabla 2 se presentan las características técnicas de la película.

Figura 1. Distribución de los componentes de la Película



Tabla 2. Características Técnicas de la película ALIFLEX C

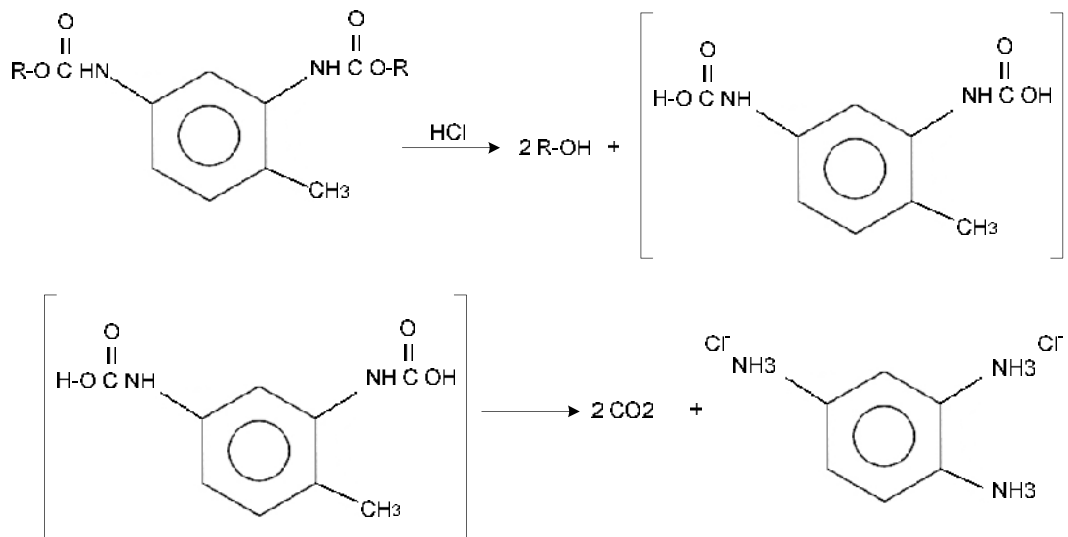
Características Técnicas ¹	Valores	Tolerancias	Unidades
Calibre Teórico	40 – 60	+/- 8%	Micras
Ancho plano	47 – 200	-1	mm
Diámetro de sobrembutido		9% – 11%	mm
Presentación	Orugas, rollos, cortes.		

¹La información sobre la película fue suministrada por ALICO S.A

2.2.2 Ácido Clorhídrico.

Es un compuesto altamente soluble en agua que existe en los estados sólido, líquido y gaseoso. El término de ácido muriático propuesto por Lavoisier en 1789 para indicar la presencia de cloro en un compuesto inorgánico se utiliza en la industria para referirse a las formas comerciales del ácido clorhídrico. (Kirk-Othmer, 1995.).

Aunque los plásticos estándar tales como el polietileno, polipropileno y poliestireno presentan una buena resistencia al ataque por ésta sustancia dentro de los límites de temperatura del material, los poliuretanos, ésteres de celulosa y muchos termoestables presentan gran polaridad por lo tanto tienden a ser más afines por el ácido clorhídrico (ver Tabla 3). (Gnauk y Fründt, 1992). Los poliuretanos sufren hidrólisis en condiciones ácidas formando un alcohol y un ácido carbámico inestable, que puede formar a su vez una diamina y dióxido de carbono. Las condiciones típicas de hidrólisis son HCl alrededor de 6 M y la reacción se ve favorecida en presencia de calor. (Wade, 1993)



(1)

Tabla 3. Polaridad de Algunos polímeros

Siglas	Nombre Químico	Grupo de Plásticos, IF (°C) ²	Polaridad ³	Densidad (g/ml)
	Poliolefinas			
PE-LD	Polietileno de baja densidad	Termoplástico semicristalino (105-115)	1	0,914-0,928
PE-HD	Polietileno de alta densidad	Termoplástico semicristalino (125-149)	1	0,941-0,945
	Termoplásticos del Nitrógeno			
PA 46	Poliamida 46	Termoplástico semicristalino (295)	5	1.18
PA 6	Poliamida 6	Termoplástico semicristalino (215-225)	5	1,12-1,15
PA 66	Poliamida 66	Termoplástico semicristalino (250-265)	5	1,13-1,16
PUR	Poliuretano	Elastómero termoplástico, amorfo	5	1,13-1.25

2.2.3 Agua Destilada.

Dentro del proceso el agua destilada se emplea como agente de dilución del ácido y para incrementar el pH. Al adicionar agua a la solución ácida decae la polaridad modificando la acidez y por lo tanto el pH, de esta manera es posible retirar la poliamida que se precipita, al generarse estos cambios bruscos en la solución.

² El IF indica los intervalos de fusión en °C (Gnauk y Fründt, 1992)

³ Los grados de 1 a 5 indican el grado de polaridad. La clasificación está dada con base en los datos dieléctricos de los materiales (Gnauk y Fründt, 1992)

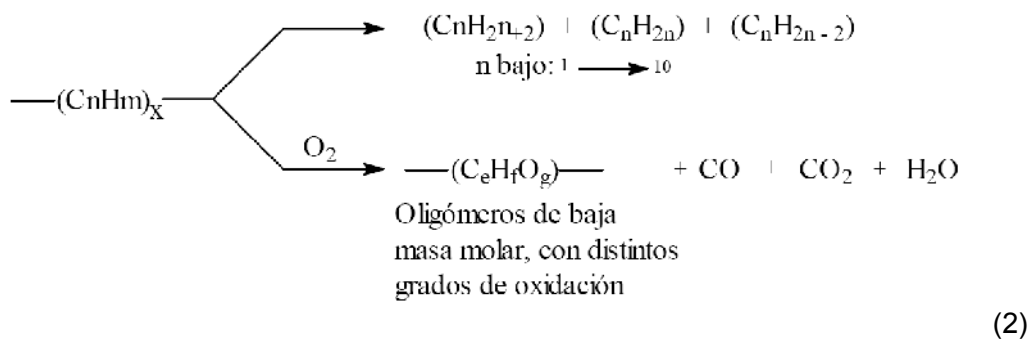
2.3 ALTERNATIVAS PARA LA RECUPERACIÓN DE POLÍMEROS

2.3.1. Tratamiento Mecánico.

Es un proceso físico que consiste principalmente en una secuencia de clasificación-separación de los residuos, seguida de una limpieza y una posterior granulación. A veces se agrega una peletización final al granulado, sin embargo la calidad entregada al final del reciclado es generalmente baja lo que limita sus aplicaciones y masificación a gran escala. (París, 2004)

2.3.2 Tratamiento Químico.

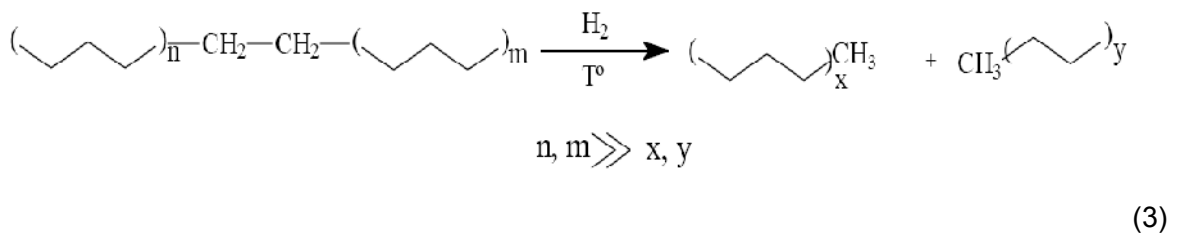
2.3.2.1 Pirólisis. Implica la combustión de sustancias orgánicas sin la presencia de oxígeno a temperaturas entre 500 y 800°C, bajo presión reducida o en atmósfera inerte. El proceso también es conocido con el nombre de carbonización de baja temperatura y tuvo su primera aplicación técnica en la producción de leña.



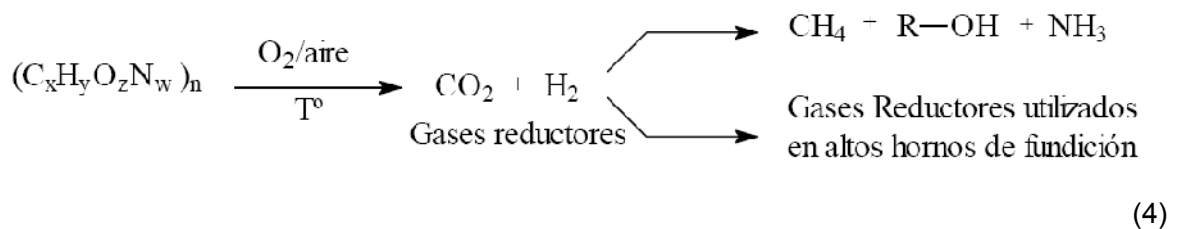
La pirólisis de plásticos de desecho es considerada como un nuevo proceso y hace posible la transformación de mezclas de plásticos contaminados en gases combustibles. (Van Marwick, 1995)

2.3.2.2 Hidrogenación. Este proceso hace técnicamente posible reciclar desechos plásticos y además ligarlos químicamente a otros materiales. Esto se hace posible mediante el rompimiento de la cadena polimérica, a presiones entre 200 y 400 bar y temperaturas entre 380 y 500°C, y una saturación con hidrógeno en los extremos de las cadenas resultantes.

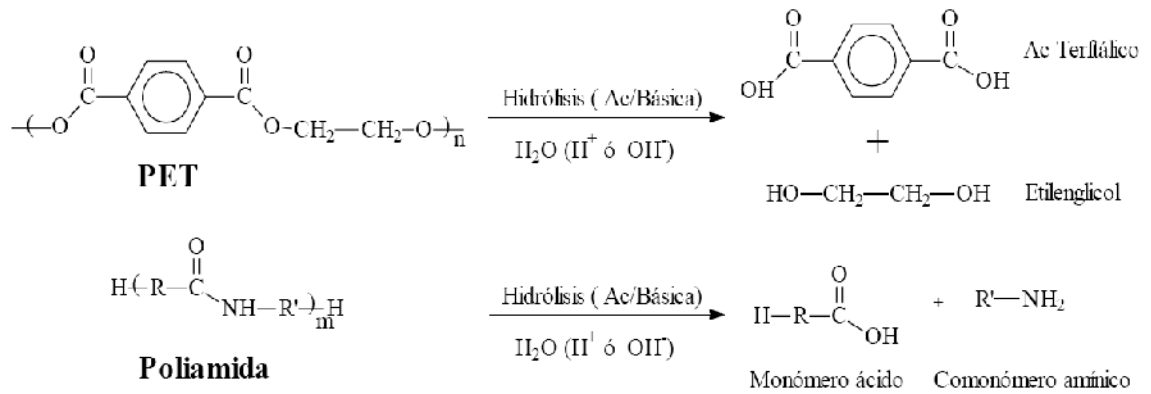
Las tecnologías empleadas permiten transformar fracciones de alto peso molecular en otras más ligeras. (Van Marwick, 1995)



2.3.2.3 Gasificación. En la gasificación tiene lugar la oxidación parcial de los hidrocarburos que producen gas de síntesis y puede ser utilizado como combustible (Del Valle, 2008)



2.3.2.4 Quimiólisis. Este proceso se aplica a poliésteres, poliuretanos, poliacetales y poliamidas. Consiste en procesos solvolíticos para transformarlos nuevamente en sus monómeros básicos para la repolimerización en nuevos polímeros. (Del Valle, 2008)



(5)

3. METODOLOGÍA

3.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Para el desarrollo de la investigación se utilizaron los siguientes elementos

3.1.1 Reactivos.

- Película coextruida de polietileno y nylon 6 (ALIFLEX C)
- Ácido Clorhídrico, HCl (Merck)
- Agua destilada

La película coextruida fue suministrada por ALICO S.A, empresa productora de fundas, empaques plásticos y termoformados. El ácido clorhídrico (muriático) y el agua destilada fueron suministrados por el laboratorio de la Universidad EAFIT, Medellín.

3.1.2 Equipos e Instrumentos.

- Beakers de 100 ml
- Cronómetro
- Termómetro
- Erlenmeyers
- Embudos
- Papel filtro
- Algodón
- Balanza Digital de precisión OHAUS TS600S
- Plancha de calentamiento Corning PC-420
- Estufa MEMMERT TU 250
- pH metro Metrohm
- Espectrofotómetro de infrarrojo

- Ácido sulfúrico
- Hidróxido de sodio
- Sulfato de sodio anhidro
- Sulfato de cobre anhidro
- Dióxido de titanio
- Ácido salicílico
- Tiosulfato de sodio
- Balón Kjeldahl de 800 mL
- 5 a 8 perlas de vidrio
- Agua de refrigeración
- Rojo de metilo

3.2 PROCEDIMIENTO

3.2.1 Peso de la película

Se pesó una muestra de 10 gr de película coextruida de polietileno y poliamida en una balanza digital, con el fin de tener suficiente material para realizar las pruebas.

Figura 2. Película coextruida de polietileno y poliamida sin tratar



3.2.2 Corte.

Una vez pesada la cantidad indicada de película, se cortó en porciones menores, con el fin de lograr mayor área de contacto entre el solvente y el material.

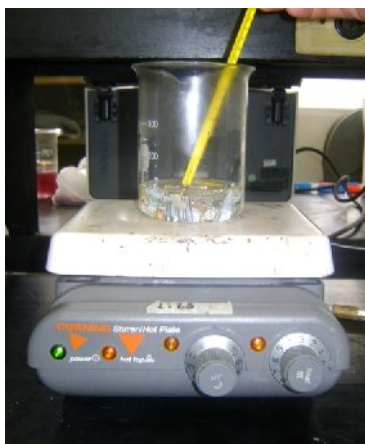
3.2.3 Preparación de solución e inmersión de la película.

Se prepararon soluciones ácidas de ácido clorhídrico y agua a diferentes concentraciones y se introdujeron los 10 gramos de película picada por determinados tiempos y temperaturas. Las condiciones de proceso y su variación se explican en detalle dentro del diseño de experimentos.

Figura 3. Inmersión en solución ácida



Figura 4. Montaje a 35°C



3.2.4 Filtración Inicial.

Una vez concluido el tiempo de inmersión de la película en la solución ácida se realizó la primera filtración que consistía básicamente en retirar la película de polietileno libre. El filtrado estaba compuesto por agua, ácido clorhídrico, poliamida y adhesivo (poliuretano).

Figura 5. Película de polietileno obtenida



3.2.5 Dilución.

Al filtrado resultante de la operación anterior se le adicionaron 100 mL de agua destilada con el fin de modificar el carácter ácido de la solución y de la misma manera liberar la poliamida para obtenerla como precipitado. Se obtuvo una mezcla lechosa con polímeros de bajo peso molecular en suspensión. Con lavados sucesivos la mezcla se llevó hasta un pH de 7.

Figura 6. Proceso de dilución



3.2.6 Filtración de la solución diluida.

Inmediatamente se realiza la operación anterior, se filtró en un embudo, utilizando algodón como medio filtrante con el fin de obtener una mayor retención de poliamida. De esta manera el material recuperado queda en el embudo y un filtrado transparente queda retenido en el erlenmeyer.

Figura 7. Filtración solución neutra



Figura 8. Producto de filtración



3.2.7 Secado.

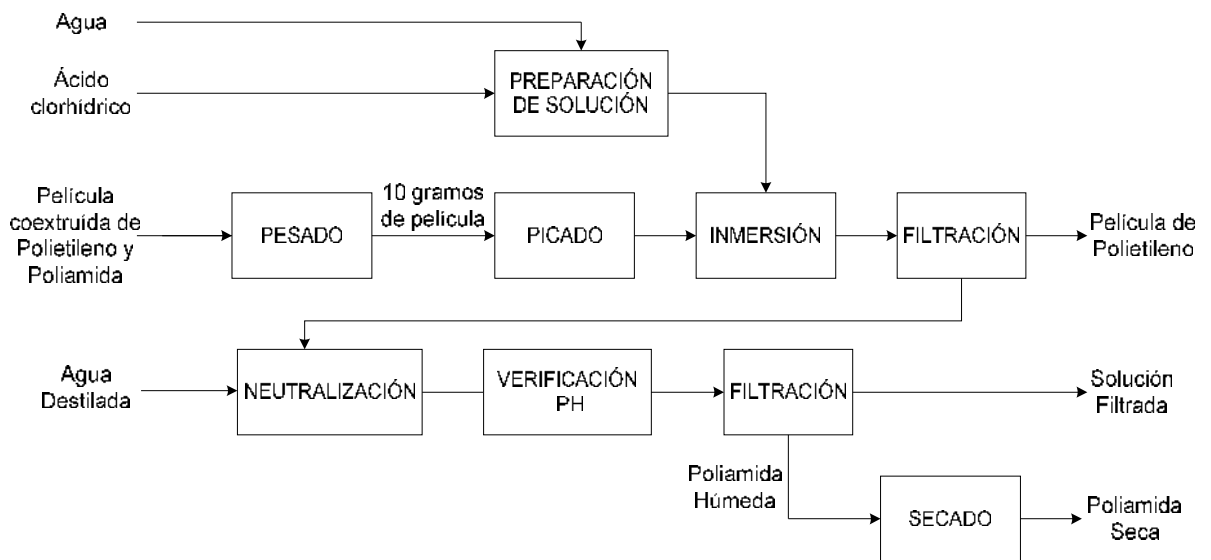
Se precalentó a 40°C la estufa del laboratorio de química orgánica de la Universidad EAFIT, luego la poliamida separada se retiró del embudo y se puso dentro de la estufa a una temperatura de 60 °C por 30 min, para garantizar un secado uniforme.

Figura 9. Poliamida Obtenida



El procedimiento general para la separación y obtención de la poliamida se explica en el diagrama de bloques de la figura 10.

Figura 10. BFD del proceso



3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.3.1 Determinación de Porcentaje de Nitrógeno por método Kjeldahl.

Los análisis cuantitativos de Nitrógeno se efectuaron principalmente por los métodos de Dumas y Kjeldahl, siendo el último el más conveniente aunque no puede usarse para todos los compuestos nitrogenados. (Restrepo 1970). Este método se utiliza para la determinación del nitrógeno total y consiste en convertir el nitrógeno presente en sulfato de amonio por digestión con ácido sulfúrico concentrado en presencia de un catalizador y agentes reductores. El

amoníaco formado se libera mediante la adición de hidróxido de sodio y se destila, recogiéndolo en una solución de ácido sulfúrico de concentración conocida cuyo exceso se titula con una concentración de hidróxido de sodio valorada.

El procedimiento se describe a continuación.

Catalizador proteínico: Para preparar 100 gramos de catalizador pesar:

94.54% de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), 2.73% de sulfato de cobre anhidro (CuSO_4) y 2.73% de Dióxido de titanio (TiO_2)

Mezclar cada uno de los reactivos hasta la uniformidad total en el aspecto físico de la mezcla.

Muestras Sólidas: Pesar 0.3 gramos de muestra, y transferirlos cuantitativamente a un balón Kjeldahl de 800 mL, procurando que el material quede en el fondo del matraz. Adicionar 1.0 gramos de ácido salicílico, 2 gramos de tiosulfato de sodio y 40 mL de ácido sulfúrico concentrado. Poner a digestión por una hora, dejar enfriar a temperatura ambiente. Adicionar 2 gramos de catalizador proteínico y digestionar nuevamente hasta la aparición de color verde esmeralda (aproximadamente 105 minutos) y dejar enfriar.

Agregar 300 mL de agua y de 5 a 8 perlas de vidrio y 80 mL de hidróxido de sodio al 60% y destilar inmediatamente conectando el balón al refrigerante y este a una trampa de vapor de tal modo que el extremo del refrigerante quede sumergido en un erlenmeyer de 500 mL que contenga 50 mL de ácido sulfúrico 0.2 N. Calentar el balón y destilar hasta un volumen de 250 mL como mínimo. Titular el exceso de la solución de ácido con la solución alcalina de hidróxido de sodio del 0.2 N, usar cinco gotas de rojo de metilo como indicador. (NTC 370, Instituto Colombiano Agropecuario, 2009)

3.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo.

Esta técnica instrumental permite identificar los grupos funcionales de un compuesto al someterse a radiación infrarroja. Las moléculas de los polímeros a indentificar absorben la luz en un rango de longitud de onda por combinación de vibraciones. El espectro del infrarrojo es característico para los polímeros y permite la identificación de los materiales utilizados más comúnmente. Las bandas de CH, OH , NH y CO son las que se observan principalmente con NIR y son de significativa importancia en la identificación de los polímeros (Krause, 1994)

Para realizar la prueba se tomó una porción lo más transparente posible de cada una de las películas separadas y se dispuso sobre un placa metálica que se introdujo dentro del equipo donde se sometió a la radiación infrarrojo, de esta manera mediante el software del equipo se generó un espectro que se comparó con un estándar comercia para cada polímero.

3.4 ENSAYOS PRELIMINARES

En un proceso experimental inicial se realizaron ensayos para evaluar el comportamiento de la película dentro de diferentes solventes en medio ácido y de acuerdo a la observación y a la información encontrada en la literatura, establecer cuál era el más indicado. Se emplearon ácido nítrico, ácido acético, tolueno, metanol, y ácido clorhídrico. En los ensayos se varió la concentración de los solventes y la temperatura de operación.

Se tomaron 2 gr de la película, se picaron finamente y se sumergieron en 50 mL de la solución preparada con cada uno de los solventes anteriormente mencionados, al término de 15 minutos se retiró el polietileno y se le adicionaron 50 mL de agua destilada a la solución, inmediatamente se filtró para retirar el precipitado formado, se calentó la estufa a 60°C, se introdujo en ella toda la cantidad de filtrado obtenido por 15 min y se pesó para comparar los resultados con los diferentes solventes.

Se encontró que al emplear una concentración de ácido superior a 10 M la poliamida se hidroliza total o parcialmente, por lo tanto no es recomendable porque se degrada una de las sustancias de interés. Por otro lado se determinó que una concentración de ácido inferior a 6 M tampoco es aconsejable porque no se alcanza a afectar químicamente el adhesivo de poliuretano imposibilitando la separación.

Inicialmente, para retirar la poliamida de la solución ácida se utilizó una base neutralizante como NaOH o KOH, para la mayoría de los solventes; sin embargo finalmente se encontró que diluyendo la solución de ácido clorhídrico con suficiente agua se obtiene una buena separación ya que ésta rompe las interacciones moleculares entre el adhesivo y la poliamida permitiendo su precipitación al modificarse el PH de la solución. (Wade, 1993). Con una comparación de infrarrojos se comprobó que los espectros más acertados para polietileno y poliamida se obtenían con el proceso de ácido clorhídrico, además teniendo en cuenta los costos y el impacto ambiental, se descartaron los demás solventes.

3.5 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se estableció un diseño de experimentos 2^3 es decir de 2 niveles y 3 variables como se explica a continuación en la tabla 4. Para cada ensayo se realizó un duplicado.

Tabla 4. Diseño de experimentos

Experimento	Tiempo (min)	Concentración (M)	Temperatura (°C)
1	15	8	25
2	30	8	25
3	15	10	25
4	30	10	25
5	15	8	30
6	30	8	30
7	15	10	30
8	30	10	30

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se seleccionó un diseño de experimentos factorial 2^3 el cual considera tres niveles y dos factores. Los niveles se representan con los signos + y – para indicar su valor más alto y más bajo respectivamente. (Montgomery, 2001)

Para realizar el análisis estadístico se utilizó el software STATGRAPHICS Plus 5.0. Los aspectos considerados para el análisis son:

4.1.1 Factores y Niveles.

- **Factores:** Tiempo, concentración y temperatura
- **Niveles del factor:** Se muestran a continuación en la Tabla 4

Tabla 5. Notación de factores y niveles

		Niveles	
		-1	+1
Factores			
A	Tiempo (Min)	25	30
B	Concentración (M)	8	10
C	Temperatura (°C)	25	35

4.1.2 Variables de respuesta.

Y1: % Nitrógeno

Y2: Peso recuperado de poliamida

Para este diseño se generan un total de 8 combinaciones. Se hizo una réplica con el fin de reducir la variabilidad de los resultados obtenidos con un total de 16

corridas. Se presentan también 7 grados de libertad de los cuales 3 están relacionados con los efectos principales de A, B y C y los cuatro restantes se refieren a las diferentes interacciones de los efectos AB, AC, BC y ABC. (Montgomery, 2001)

Tabla 6. Notación geométrica para los efectos del diseño 2^3

Tratamiento	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1

4.1.3 Resultados Obtenidos.

Para realizar el análisis del diseño de experimentos se graficaron los efectos estimados en la probabilidad normal, asumiendo que los efectos que siguen la distribución normal, es decir, aquellos que tienden a caer a lo largo de la línea recta y que tienen media cero son insignificantes; en contraposición aquellos que no presenten una media de cero y que caigan por fuera de la línea recta tendrán un efecto significativo. (Montgomery, 2001)

En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos por medio de las técnicas instrumentales para cada combinación de factores, incluyendo el estándar de referencia que corresponde a una prueba Kjeldahl para nylon 6 puro comercial. (ver anexo).

Tabla 7. Tabla de respuesta del diseño de experimentos

Réplica	A	B	C	Y1	Y2
1	-1	-1	-1	8.38	6.1
1	1	-1	-1	5.08	6.5
1	-1	1	-1	8.36	6.5
1	1	1	-1	8.38	6.15
1	-1	-1	1	7.65	5.1
1	1	-1	1	8.62	6.3
1	-1	1	1	8.89	5.5
1	1	1	1	9.62	5.2
2	-1	-1	-1	3.17	6.49
2	1	-1	-1	4.23	6.4
2	-1	1	-1	7.91	6.28
2	1	1	-1	6.28	6.5
2	-1	-1	1	8.3	5.2
2	1	-1	1	8.96	5.5
2	-1	1	1	8.4	3.9
2	1	1	1	8.56	4.1
Estándar de referencia				9.75	-

4.1.4 Porcentaje de Nitrógeno.

El nitrógeno es un elemento que con frecuencia se encuentra en los grupos funcionales de los compuestos orgánicos. Dentro de los compuestos orgánicos nitrogenados más comunes se encuentran las aminas y las amidas. Por esta razón la determinación del porcentaje de nitrógeno es un indicativo de la presencia de tales grupos funcionales que puede aplicarse al reconocimiento de poliamidas (Wade, 1993)

La grafica 1. De normalidad indica los efectos de los tratamientos sobre el porcentaje de nitrógeno de la poliamida

Gráfica 1. Normalidad para los efectos del porcentaje de Nitrógeno

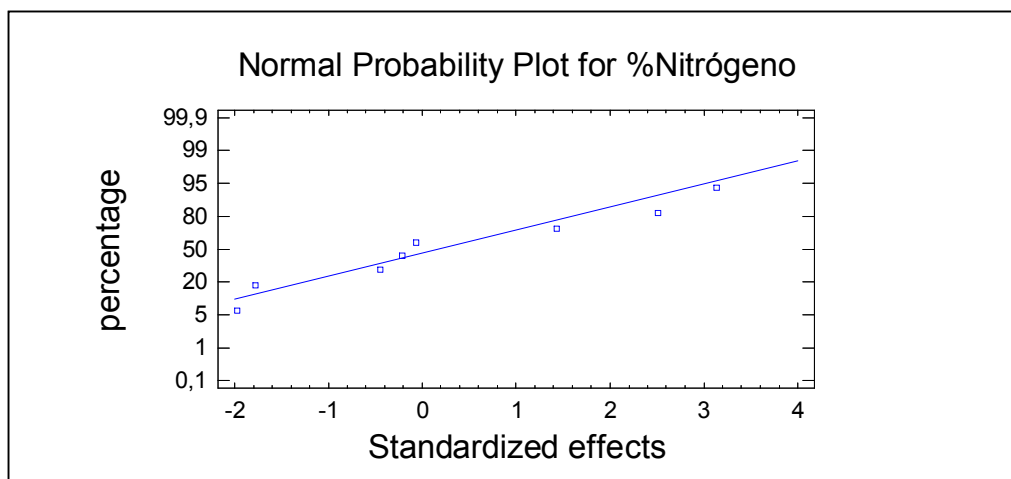


Tabla 8. Efectos estimados de los factores de estudio para el porcentaje de Nitrógeno

Factor	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
Efecto	-0,28875	1,62375	2,02375	-0,13625	0,92375	-1,14375	-0,04375
Desviación	+/-0,645332	+/-0,645332	+/-0,645332	+/-0,645332	+/-0,645332	+/-0,645332	+/-0,645332

Tabla 9. Análisis de varianza para el porcentaje de Nitrógeno

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media	P-value
A	0,333506	1	0,333506	0.6681
B	10,5463	1	10,5463	0.04
C	16,3823	1	16,3823	0.0165
AB	0,0742562	1	0,0742562	0.8388
AC	3,41326	1	3,41326	0.1954
BC	5,23266	1	5,23266	0.1196
ABC	0,00765625	1	0,00765625	0.9478
Bloques	6,48976	1	6,48976	0.089
Total error	11,6607	7	1,66581	
Total (corr.)	54,1403	15		

La Tabla de análisis de varianza presenta la descomposición aditiva de los datos y su respectiva suma de cuadrados indica la varianza de cada componente de la descomposición (Gelman, 2004)

Los P-value indican la importancia estadística de cada uno de los factores del diseño de experimentos. Estableciendo un nivel de confianza del 95%, los factores cuyo P-value es inferior a 0.05 tienen un efecto estadísticamente significativo en la variable de respuesta.

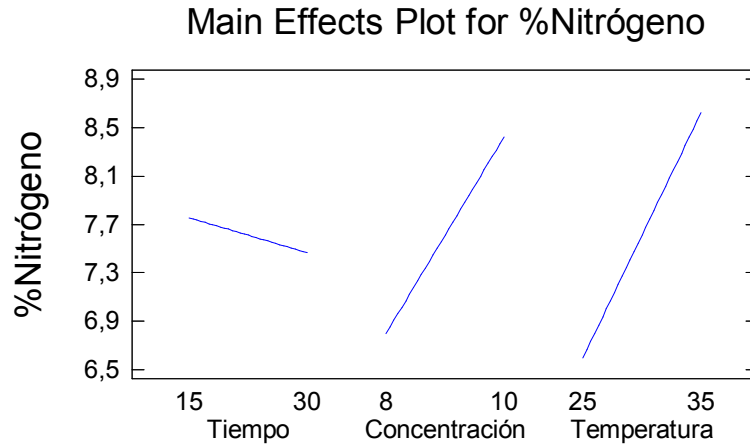
En la Tabla 9 los factores B y C correspondientes a concentración y temperatura son aquellos que reportaron un P-value menor a 0.05 por lo tanto se aceptan como significativos

En la grafica 1 de probabilidad normal para el porcentaje de nitrógeno, todos los efectos que caen sobre la recta son despreciables, mientras que los efectos significativos se encuentran alejados de la recta. En la Tabla 9 se observa que los mayores valores de la suma de cuadrados, coinciden con los factores más significativos. (Montgomery, 2001)

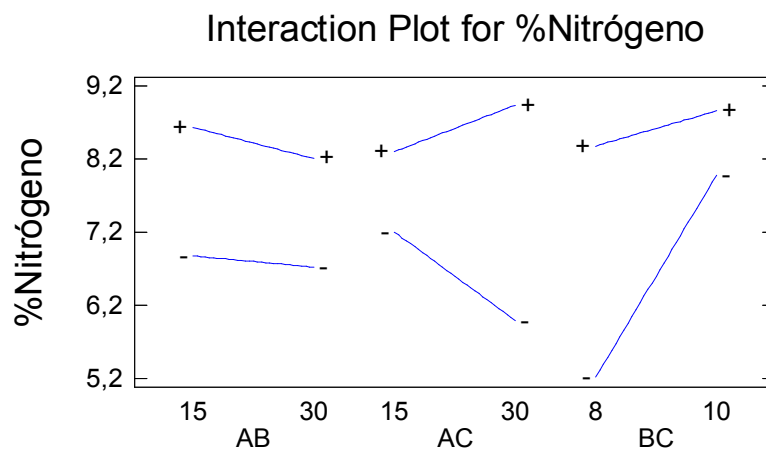
De acuerdo a lo anterior y observando la gráfica 2 de los principales efectos sobre el porcentaje de nitrógeno, la concentración y la temperatura son los factores de mayor influencia sobre la variable de respuesta estudiada. Ésto se puede apreciar al ver las pendientes de estas variables, ya que una inclinación mayor indica mas variación en el porcentaje de nitrógeno.

Los efectos principales concentración y temperatura, son positivos, es decir que tienen una relación directa con la variable de respuesta; mientras que el efecto tiempo tiene una relación negativa. Si solo se consideran estos efectos para el análisis, se deberían trabajar la concentración y la temperatura a sus niveles máximos y el tiempo a su nivel mínimo para maximizar el porcentaje de nitrógeno. (Montgomery, 2001)

Gráfica 2. Principales efectos sobre el porcentaje de Nitrógeno

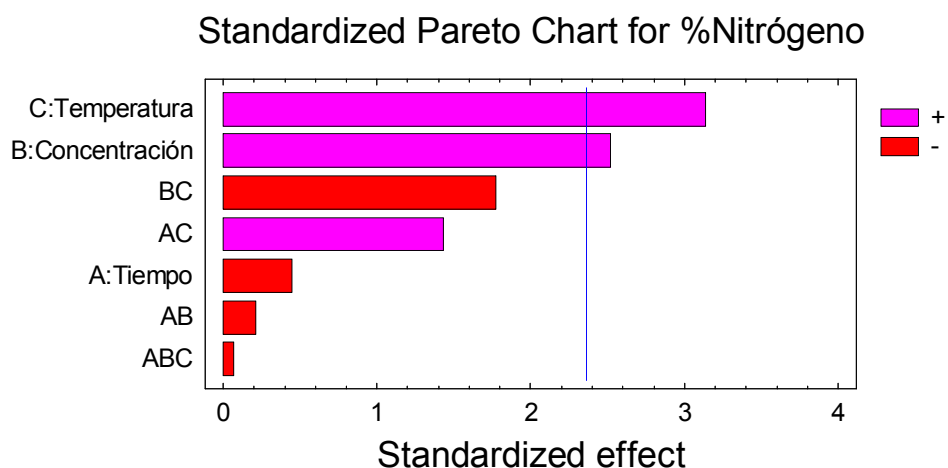


Gráfica 3. Principales interacciones sobre el porcentaje de Nitrógeno



Como se observa en la gráfica 3 no existen interacciones entre los efectos individuales para el porcentaje de nitrógeno ya que las líneas rectas no se cruzan.

Grafica 4. Pareto de los efectos sobre el porcentaje de Nitrógeno



La gráfica 4 muestra los efectos sobre el porcentaje de nitrógeno para el diseño de experimentos realizado. Se puede apreciar como los factores C y B tienen mayor efecto sobre la variable de respuesta. A mayor temperatura y concentración se obtiene mayor porcentaje de nitrógeno.

Los resultados obtenidos para este análisis coinciden con lo reportado en la literatura. Un mayor porcentaje de nitrógeno representa una buena separación debido a la hidrólisis del adhesivo de poliuretano que une los otros polímeros. Se sabe que la cinética de la reacción de hidrólisis de poliuretanos se ve favorecida por la concentración del ácido empleado, también es necesaria la presencia de calor, proveído por el aumento de la temperatura. (Wade, 1993)

4.1.5 Peso recuperado.

A partir de este dato se puede hacer un análisis comparativo evaluando los métodos con los cuales se obtuvo un mayor peso de película final.

La grafica 5 de normalidad para los efectos del peso de poliamida indica la probabilidad normal sobre el porcentaje de peso recuperado.

Gráfica 5. Probabilidad Normal para los efectos del peso de poliamida

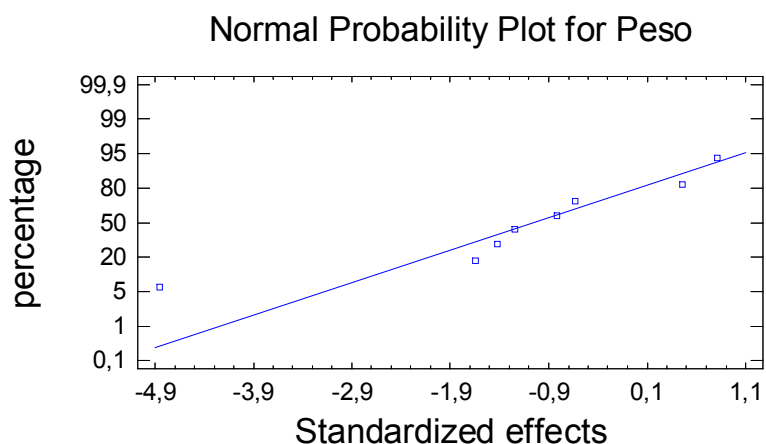


Tabla 10. Efectos estimados de los factores de estudio para el peso de poliamida

Factor	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
Efecto	0,22375	-0,45625	-1,34375	-0,22625	0,12625	-0,39375	-0,17375
Desviación	+/-0,27704	+/-0,27704	+/-0,27704	+/-0,27704	+/-0,27704	+/-0,27704	+/-0,27704

Tabla 11. Análisis de varianza para el peso de poliamida

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media	P-value
A	0,200256	1	0,200256	0,4459
B	0,832656	1	0,832656	0,1436

C	7,22266	1	7,22266	0,0019
AB	0,204756	1	0,204756	0,4410
AC	0,0637562	1	0,0637562	0,6624
BC	0,620156	1	0,620156	0,1982
ABC	0,120756	1	0,120756	0,5504
Bloques	0,472656	1	0,472656	0,2546
Total error	2,14899	7	0,306999	
Total (corr.)	11,8866	15		

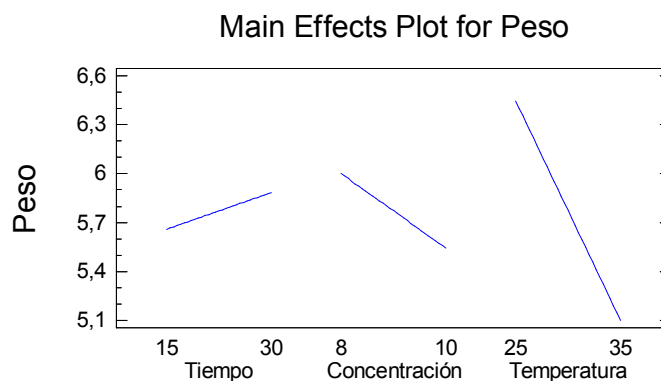
Con un nivel de confianza del 95% y tomando los resultados de la Tabla 11, se puede apreciar que el factor C correspondiente a temperatura tiene un P-value inferior a 0.05 por lo tanto se toma como variable significativa para el peso de poliamida obtenido.

En la gráfica 5 de la probabilidad normal para el peso, todos los efectos que caen sobre la recta son despreciables, y por el contrario los efectos significativos se encuentran alejados de la misma. En la Tabla 11 se observa que los mayores valores de la suma de cuadrados, coinciden con los factores más significativos. (Montgomery, 2001)

De acuerdo a lo anterior y observando la gráfica 5 el principal factor influyente para el peso, es la temperatura.

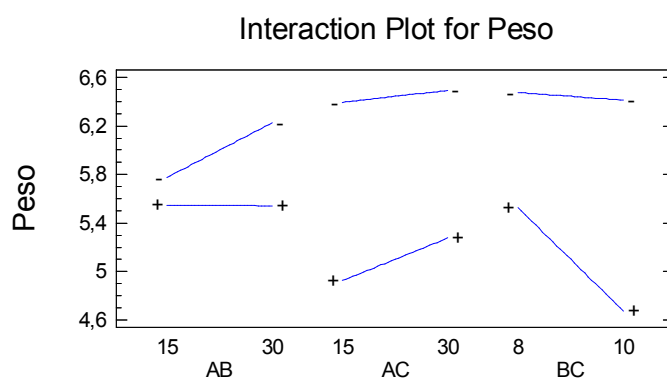
Los principales efectos sobre el peso de poliamida se presentan a continuación en la gráfica 6

Gráfica 6. Principales efectos sobre el peso de poliamida



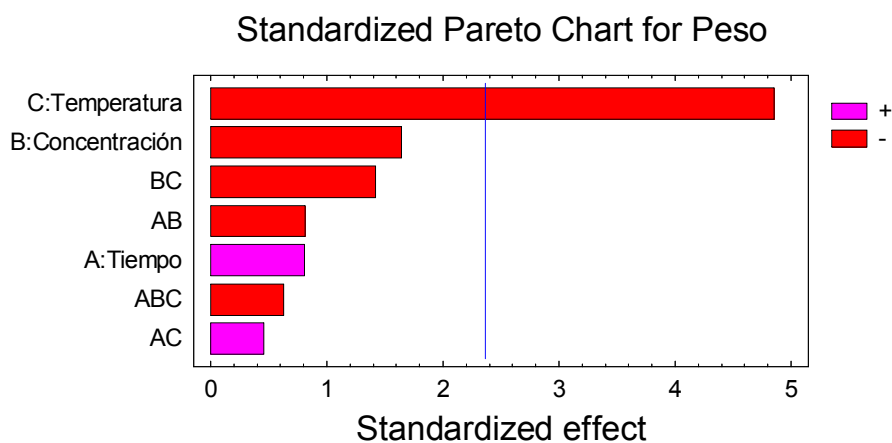
En la grafica 6 el efecto principal temperatura, es negativo; mientras que el efecto tiempo debido a su pendiente positiva tiene un comportamiento opuesto, es decir que tiene una relación directa con el peso de poliamida obtenida.

Gráfica 7. Principales interacciones sobre el peso de poliamida



En la gráfica 7 se muestra que no existen interacciones para el peso de poliamida recuperada

Grafica 8. Pareto de los efectos sobre el peso de poliamida



La gráfica 8 muestra los efectos sobre el peso para el diseño de experimentos realizado. Según este Pareto, es la temperatura la variable que tiene mayor efecto sobre el peso de poliamida pero en una relación inversa, es decir que aparentemente a menor temperatura mayor es el peso obtenido.

Los resultados para esta variable contradicen totalmente el análisis realizado para el porcentaje de nitrógeno, la obtención del producto en términos de masa debería verse favorecida por un incremento en la temperatura y la concentración, como consecuencia de la hidrólisis y degradación del adhesivo de poliuretano; en este caso se observa un comportamiento contrario a la cinética de esta reacción.

Lo anterior puede explicarse porque mediante esta prueba se obtiene realmente un peso final en el cual no se considera la pureza o el contenido real de poliamida, por lo tanto ese peso puede representar otras sustancias o impurezas que no corresponden al producto de interés (nylon 6). Es posible que dentro de ese peso estén contenidos otros componentes secundarios productos de las reacciones como fracciones de ácido carbámico, diaminas o alcoholes (ver reacción 1), que puedan interferir en el valor total del peso; de igual manera un peso más elevado puede estar relacionado también con sustancias no reaccionantes del proceso que quedaron al final. (Wade, 1993)

Por las razones previamente explicadas se determina que el peso final de producto obtenido no es una buena variable de respuesta ya que no es confiable estadísticamente y para el análisis final se tendrán en cuenta los resultados del porcentaje de nitrógeno que sí indica de forma confiable la pureza de la poliamida obtenida teniendo en cuenta que esta prueba se basa en la determinación de elementos contenidos en los grupos funcionales de la poliamida como tal.

4.2 RENDIMIENTO

Tomando como base los resultados obtenidos en el diseño de experimentos, se calculó el rendimiento para cada ensayo de acuerdo al porcentaje de Nitrógeno. Los resultados de este cálculo se presentan a continuación en la Tabla 12.

Tabla 12. Cálculo del Rendimiento

Ensayo	% Teórico N	% Real N	Rendimiento
1	9,75	8,38	86%
1	9,75	5,08	52%
1	9,75	8,36	84%
1	9,75	8,38	86%
1	9,75	7,65	78%
1	9,75	8,62	88%
1	9,75	8,89	91%
1	9,75	9,62	99%
2	9,75	3,17	33%
2	9,75	4,23	43%
2	9,75	7,91	81%
2	9,75	6,28	64%
2	9,75	8,3	85%
2	9,75	8,96	92%
2	9,75	8,4	87%
2	9,75	8,56	88%

El rendimiento se calculó teniendo en cuenta el porcentaje de nitrógeno real obtenido en cada prueba y el porcentaje teórico obtenido al realizare la prueba kjeldahl a una muestra de poliamida estándar de ALICO S.A. Se aplicó la siguiente expresión:

$$Rendimiento = \frac{\%N Real}{\%N Teorico}$$

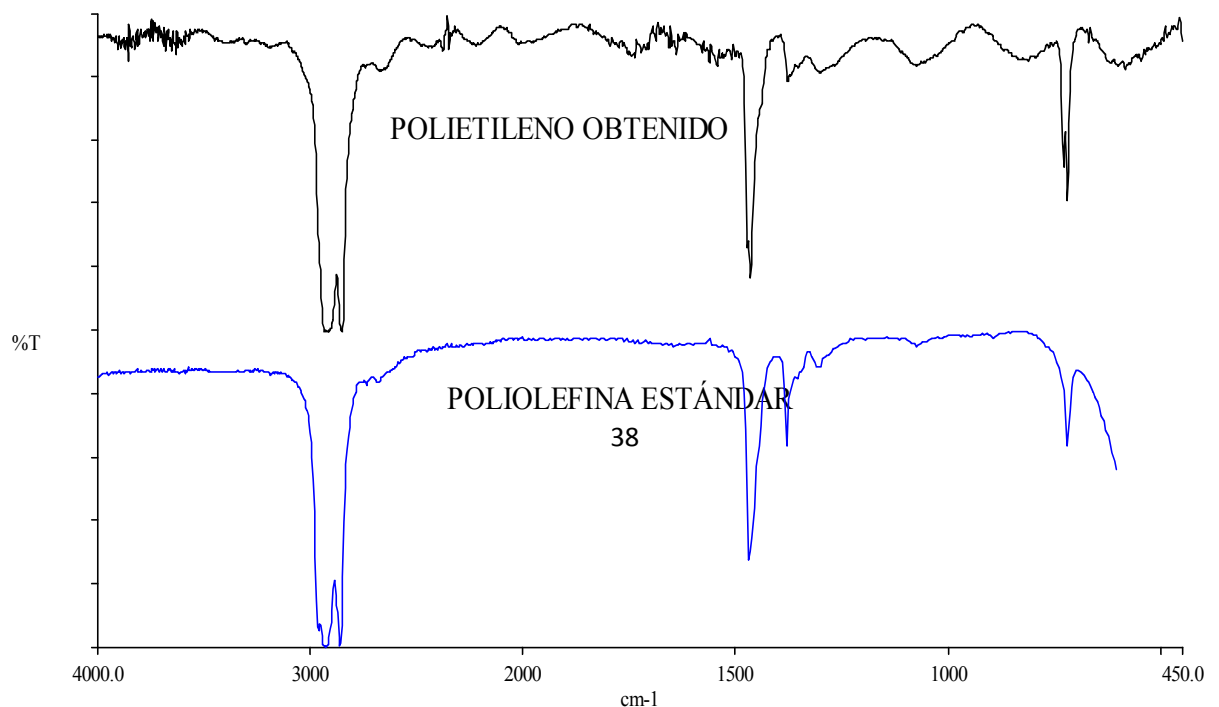
De acuerdo a la Tabla se puede apreciar que los mayores rendimientos se obtuvieron al trabajar en los niveles superiores para temperatura y concentración, obteniéndose un rango óptimo de rendimientos ente el 91 y el 99%. Por los

resultados favorables obtenidos, podría considerarse en un estudio posterior la aplicación industrial de las condiciones de trabajo a las cuales se obtuvieron dichos rendimientos.

4.3 COMPARACIÓN DE ESPECTROS INFRARROJOS

Con el fin de confirmar que los materiales obtenidos corresponden a poliamida y polietileno, se compararon los espectros infrarrojos de ambos polímeros contra un estándar de referencia conocido.

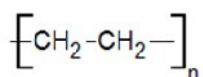
Grafica 9. Espectro infrarrojo de Polietileno



En la gráfica 9, se puede apreciar la similitud de ambos espectros en los grupos funcionales característicos para el polietileno.

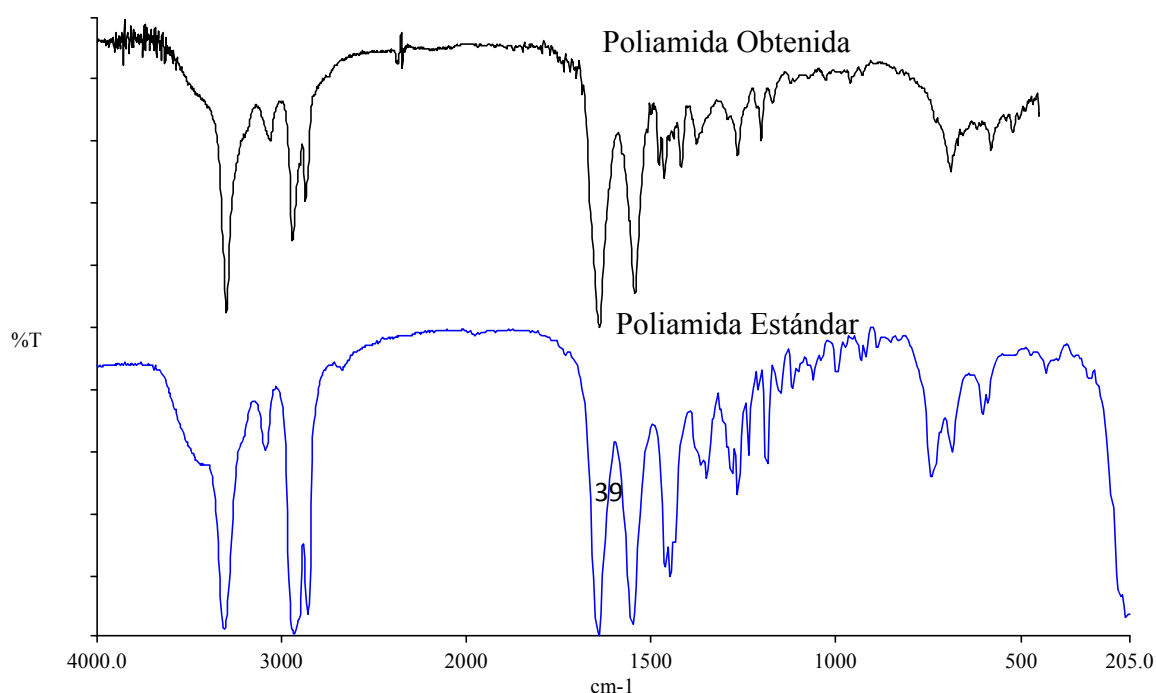
La banda de absorción entre 2800 y 3000 cm^{-1} es originada por vibraciones de tensión C-H no saturado de alcano; aproximadamente en 1460 cm^{-1} se presenta un pico ocasionado por una vibración de flexión de los grupos CH_2 . La absorción en 695 cm^{-1} indica también oscilaciones de estos mismos grupos. (Wade, 1993)

Lo anterior valida entonces el resultado obtenido para el polietileno, cuya estructura consta de una extensa serie de carbonos unidos a hidrógenos de forma lineal y mediante enlaces simples como se muestra:



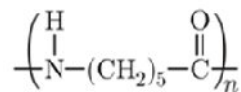
Polietileno

Gráfica 10. Espectro infrarrojo de Poliamida



Las absorciones de los enlaces carbono nitrógeno son semejantes a las de los enlaces carbono-carbono, excepto que los carbono-nitrógeno son mas polares y dan absorciones más intensas como lo es la gráfica 10. Los enlaces sencillos carbono nitrógeno presentan extensión en una banda débil alrededor de 3440 cm^{-1} . La absorción de la banda alrededor de 1690 a 1720 cm^{-1} es un valor esperado para un grupo carbonilo, C=O y al igual que para el polietileno, en las cercanías de 2800 y 3000 cm^{-1} se puede encontrar un pico debido a las vibraciones de tensión C-H, de enlace simple.

Para el caso de esta poliamida se observa que las absorciones anteriores coinciden con los grupos funcionales propios del nylon 6 como se observa en la estructura.



Nylon 6

5. MARGEN DE CONTRIBUCIÓN

La cantidad de película coextruida desechada por Alico S.A en la actualidad es de 5 toneladas /mes. A partir de este dato se calculó el margen de contribución de los dos materiales obtenidos durante el proceso para las condiciones óptimas determinadas, teniendo en cuenta el precio de venta de los productos y los costos de las materias primas. (Turton, 2003)

$$\text{Margen de Contribución} = \text{Precio de venta Productos} - \text{Costo Materias Primas (6)}$$

Para el caso de los productos separados de la película:

$$\text{Margen de Contribución} = \text{Precio de venta Polímero} - (\text{Costo HCl} - \text{Costo Agua}) \quad (7)$$

Los costos de las materias primas son presentados en la Tabla 13

Tabla 13. Costo unitario de las materias primas

Materia Prima	Costo (\$/m3)	Densidad (kg/m3)	Costo (\$/ton)
Agua ⁴	784.77	1000	784.77
Acido Muriático ⁵	2666.7	1080	2469.14

El ácido clorhídrico HCl, se encuentra dentro de la lista de sustancias controladas por la Dirección Nacional de Estupefacientes, por lo tanto se emplea el producto normalmente comercializado bajo el nombre de ácido muriático que consiste en la misma sustancia con ciertos aditivos, pero que no alteran las propiedades químicas del ácido. (DNE)

⁴Fuente: Factura EPM, 01 de Abril de 2009

⁵Cotización ACIMAX,01 de Abril de 2009

Para determinar la cantidad de materia prima necesaria se tuvo en cuenta la variable concentración del diseño de experimentos, la cual de acuerdo a los requerimientos de agua y ácido es el factor involucrado en la variación de los costos de las materias primas para el cálculo del margen de contribución.

Los requerimientos y costos de las materias primas se presentan en las tablas 14 y 15.

Tabla 14. Consumo de Materias Primas

Nivel	Consumo de agua (ton)	Consumo de ácido clorhídrico (ton)
8 M	92.31	66.46
10 M	76.92	83.08

Tabla 15. Costos de Materias Primas

Nivel	Costo de agua (\$)	Costo de ácido clorhídrico(\$)
8 M	72440.31	164102.67
10 M	60366.94	205128.27

Los precios de venta del polietileno y la poliamida se establecieron teniendo en cuenta que al ser materiales recuperados su valor disminuye. Se tomó el valor comercial actual de polietileno y poliamida reciclados. En las tabla 16 y 17 se presentan estos precios.

Tabla 16. Precio de Venta de los productos

Producto	Precio de venta (\$/Ton) ⁶	Composición en la película (%) ⁷	Cantidad Producida (ton)
Poliamida	3,400000	65	3.25
Polietileno	2,000000	35	1.75

Tabla 17. Precio de Venta para la producción mensual

Precio de Venta (\$)	
Poliamida	Polietileno
11,050000	3,500000

El margen de contribución con base en 5 toneladas de película se presenta a continuación en la tabla 18

Tabla 18. Margen de Contribución

Diseño	Margen de Contribución (\$)	
	Poliamida	Polietileno
30, 8, 35	10,813457.03	3,263457.03
15, 10 35	10,784504.79	3,234504.79
30, 10, 35	10,784504.79	3,234504.79

⁶Cotización KDC LTDA 02 de Abril de 2009

⁷Alico S.A

6. CONCLUSIONES

La separación por solvente de polietileno y poliamida de la película compuesta por estos polímeros se ve afectada principalmente por la temperatura de operación y la concentración del ácido utilizado. Las mejores condiciones para este proceso fueron:

Tabla 19. Condiciones óptimas

	Tiempo	Concentración	Temperatura	% Nitrógeno	Rendimiento
Combinación	30	8	35	8,96	92%
	15	10	35	8,89	91%
	30	10	35	9,62	99%

Mediante la prueba Kjeldahl se determinó el porcentaje de nitrógeno de la poliamida recuperada. Para las condiciones óptimas los resultados fueron 8.96, 8.89 y 9.62 contra un estándar de 9.75. Los rendimientos hallados fueron 92, 91 y 99% respectivamente.

De acuerdo al diseño de experimentos se determinó que el peso recuperado como variable de respuesta no es un buen indicativo de la eficiencia del método ya que considera un peso total obtenido sin tener certeza del contenido real de poliamida en el producto, además teniendo en cuenta que esta variable presentó un comportamiento contrario a lo validado mediante el porcentaje de nitrógeno se concluye que el peso no es una variable estadísticamente confiable.

La comparación de polietileno y poliamida con un estándar comercial, demostró que se obtuvieron los productos esperados debido a las semejanzas que se encontraron entre bandas de absorción en los grupos funcionales característicos de cada polímero.

El margen de contribución calculado por tonelada da valores positivos. Para las condiciones óptimas se obtiene un resultado alrededor de 10,7 millones para la poliamida y 3.2 millones para el polietileno

7. RECOMENDACIONES

Estudiar procesos de filtración alternos como filtración al vacío en vidrio sinterizado, filtro prensa, centrífuga y ayudas filtrantes como tierras diatomáceas, que minimicen las pérdidas de material observado con las filtraciones empleadas en este trabajo.

Estudiar la posibilidad de retirar la tinta antes del proceso de inmersión en la solución ácida y así facilitar la separación y purificación de las películas resultantes.

Determinar si los polímeros obtenidos se pueden reutilizar en películas para la industria de alimentos o por el contrario es necesario realizar purificaciones subsecuentes o destinarlos a otras aplicaciones.

Añadir proceso de agitación durante el tiempo de inmersión de la película en la solución ácida y comparar resultados obtenidos con los de este trabajo.

Realizar un estudio físico-químico de los efluentes del proceso y con base en los resultados ajustar sus propiedades para minimizar el impacto ambiental.

Realizar ensayos a mayor escala con el fin de tener datos más acertados de costos y pérdidas de materiales.

Hacer un estudio de viabilidad económica más detallado que involucre costos de energía, de capital y de mano de obra y con base a criterios más detallados como la tasa interna de retorno TIR, o el valor presente neto, VPN determinar la factibilidad del proyecto.

Comparar los costos de la implementación del proyecto junto con la recuperación de la inversión versus los costos de disposición del material en el relleno sanitario y evaluar si tanto económica como ambientalmente se justifica la primera alternativa.

BIBLIOGRAFÍA

1. ALICO.S A. www.alico-sa.com. [Fecha acceso de acceso: 07 de febrero de 2009]
2. ANDRADY, A.L., (2003). *Plastics and the environment*. Wiley Interscience. Pag 567



4. ANGULO S., José L., (1994). Caracterización Físicoquímica de Polímeros. Editorial Limusa.
 5. ARROYAVE, Juan Esteban. Ficha Técnica ALIFLEX C, Alico S.A. Comunicación personal.
 6. BRENT STRONG. A. (2006). Plastics, Materials and Processing. Pearson. Tercera Edición. P
 7. DAVIS, Edward. Et al (1993). Method of recovering Caprolactam from mixed waste. US Patent 5 241 066
 8. DEL VALLE, Alfredo. Materiales complejos para el envasado de alimentos en vacío o en atmósfera modificada. 2008.
- Disponible en internet:
- <http://www.textoscientificos.com/>
9. DIRECCIÓN NACIONAL DE ESTUPEFACIENTES (DNE)
<http://www.dne.gov.co/>[acceso: Marzo 31 de 2009]
 10. EHRIG, R.J., (1992). Plastics Recycling, Products and Processes. Hanser Publishers.
 11. ENGLAND, R.J (1978). Recycling Polyesters by Chemical Depolymerization. US Patent 4 078 143

12. FERRÉ, Joan. 2003 El diseño factorial completo 2^k en <http://www.quimica.urv.es/quimio>
13. GELMAN, Andrew. (2004) Analysis of Variance, why it is more important than ever. Columbia University.
14. GNAUCK, Bernhardt; FRÜNDET, Peter. (1992) Iniciación a la química de los plásticos. Hanser Publishers. P 164
15. INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO (ICA). <http://www.ica.gov.co/> [acceso: febrero15 de 2009]
16. KRAUSE, H.H., PENNINGER J.M.L. (1994). Conversion of Polymer wastes & Energetics. ChemTec Publishing. pp 21-22
17. MARKEL, Kurt. Et al. (1968). Process for separating polyamide from monomer-removing solvent. US Patent 3 361 721.
18. MAUDIL, Lloyd. Et al. (2004). Separation of polyolefins from nylon. US Patent 7 067 613.
19. MITCHELL, John. (1991). Applied Polymer Analysis and Characterization. Hanser. P

20. MOHAJER, Yousef. Et al. (1997). Selective poliamide recovery from multi-component materials. US Patent 5 889 142.
21. MONTGOMERY, Douglas C. (2001). Design and Analysis of Experiments. Quinta edición: 2001. Arizona State University. Ed. Jhohn Wiley and Sons, INC. p:270 - 301.
22. PALLATERI, M. Et al. (1995). Recovery of polyamide using a solution process. US Patent 5 430 068
23. PARRA C, Alfonso; Núñez A, Luis Ramón. Ingeniería e Investigación Vol. 43. pp120-127. 1999
24. PARIS, Luis Santiago. (2004). Elementos del reciclaje Mecánico de Plásticos. Documento Digital, Universidad Eafit.
25. RESTREPO, Fabio M. VARGAS, Leonel H. (1970) Química Orgánica Básica. Primera Edición. Ed Bedout. pp 13-14
26. SCHRÔDER, Elisabeth., MÜLER, Gert. (1989). Polymer Characterization. Hanser Publishers. pp. 1-7
27. STATGRAPHICS PLUS FOR WINDOWS 5.0 [CD-ROM]. [United States]: Statistical Graphics Corp. 1999-2004. IDnumber 465004111.

28. STEVENS, M.P. (1999). Polymer Chemistry an introduction. Oxford University Press, New York. pp 315- 316
29. TURTON, R. et al. Analysis, síntesis, and desing of Chemicals process. Segundaedición: 2003. New Yersey. Ed.:. Prentice hall PTR. pp154.
30. ULRICH, Henri. (1993). Introduction to Industrial Polymers. Hanser Publishers. pp 38-39
31. ULRICH, H., Odinak, A. Polymers. Soc&Eng., 18(11)(1978). pp 844-848
- 32 VAN MARWICK, Jürgen. Estado del Arte en Técnicas de recuperación de plásticos. Seminario Internacional sobre el reciclaje de plásticos (1995). Instituto de Capacitación e investigación del Plástico y el Caucho. ICIPC y Asociación Antioqueña de profesionales con estudios en Alemania. ASPA
- 33 WADE, L.G. (1993). Química Orgánica. Segunda Edición. Ed. Prentice Hall. pp 75.
- 34 YANG, Yiqi. et al. (2000). Process for separating polyamide from colorant.US Patent 6 036 726.

ANEXO Reporte de resultados del porcentaje de nitrógeno para el blanco de poliamida

 <p>UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA 1955</p>	<p align="center">REPORTE DE RESULTADOS GRUPO INTERDISCIPLINARIO DE ESTUDIOS MOLECULARES FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES INSTITUTO DE QUÍMICA CORPORACIÓN ACADÉMICA PARA EL ESTUDIO DE PATOLOGÍAS TROPICALES PROCESO GESTIÓN DE LOS SERVICIOS ASOCIADOS A LA INVESTIGACIÓN</p>	
		CÓDIGO: F-8840-06-S002 VERSIÓN: 01
		Página 1 de 1

Fecha de elaboración (aaaa-mm-dd): 2008-11-27		Usuario: LUIS GABRIEL HERRERA - LUISA FERNANDA AGUILAR FLOREZ
Nit: 7938.551	Teléfono: 3110263 - 3107078305	Dirección: Calle 4 sur N° 48-110 Medellín
Fecha recepción muestra (aaaa-mm-dd): 2008-11-13		Código interno de la muestra: 13nov0803

Nota aclaratoria: El presente reporte está basado en el análisis de la(s) muestra(s) entregada(s) por el usuario. Los resultados sólo afectan al material suministrado y por lo tanto no avalan ninguna tecnología o producto comercial.

Código interno	Descripción de la muestra
13nov0803	Nylon 6

ANÁLISIS FÍSICO QUÍMICOS (13nov0803)

<p>Convenciones; CO: Carbono orgánico, CRA: Capacidad de Retención de Agua, CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico, CIC/CO. CIC en términos de CO, EC: Electroforesis capilar, PDP: Polarografía diferencial de pulso, ND: No Detectado, NC: No cuantificable, de: desviación estándar, C/N: carbono/nitrógeno, g: gramos, meq: miliequivalentes, mS: milisiemens, cm: centímetros, cm³: centímetro cúbico, LD: Límite de detección, NTC: Norma Técnica Colombiana, SSLMM-42-2-92: Soil Survey Laboratory Methods Manual Reporte N°42, Versión 2.0, 1992, SM: Standard Methods, APHA: American Public Health Association, AWWA: American Water Works Association, WPCF: Water Pollution Control Federation, AOAC: Association of Official Analytical Chemists, FAO: food and agriculture organization. A.A. Absorción Atómica</p>							
Parámetro	Expresado como	Técnica	Norma	Resultado	d.e	Unidades	L.D
Nitrógeno	N total	Kjeldahl	NTC 370	9.75	0.44	%	-

Atentamente,


LILIANA ACEVEDO BETANCOURTH
 Coord. Línea Transformación Materia Orgánica


JAIRO ALEJANDRO HURTADO A.
 Coordinador Extensión

El usuario dispone de 10 días hábiles a partir de la recepción del resultado para hacer reclamos o solicitar repetición del ensayo, el cual se hará sobre la submuestra guardada por el laboratorio. Si el nuevo resultado corresponde al anterior, considerando la desviación estándar presentada en original, el usuario asume nuevamente el costo del ensayo.