EPS
Escola Politècnica
UdG Superior

Projecte/Treball Fi de Carrera

Estudi: Enginyeria Tècn. Ind. Química Ind. Pla 2002

Títol: ESTUDIS SOBE LA REVALORITZACIÓ DE RESIDUS DE POLS DE POLIURETÀ RÍGID: CONVERSIÓ EN NOUS POLIOLS APTES PER A L'ÚS COM A MATÈRIA PRIMERA

Document: MEMÒRIA DEL PROJECTE

Alumne: CRISTINA RUIZ BELTRÁN

Director/Tutor: XAVIER GRABULEDA/NÚRIA FIOL
Departament: Eng. Química, Agrària i Tecn. Agroalimentària
Àrea: ENGINYERIA QUÍMICA

Convocatòria (mes/any): JUNY/2007

INDEX:

Número de pàgina

1. Introducció 1-22

1.1 Procés de l'empresa 1-9
1.2 La química del poliuretà 9-17
1.3 Reciclatge del poliuretà 18-22

2. Objectius 23

3. Metodologia 24-43

3.1 Mètode A 24-29
3.2 Mètode B 30-33
3.3 Muntatge de la reacció de glicòlisi 34-36
3.4 Tècniques analítiques dels poliols 37-41
3.5 Comprovació de la bondat dels mètodes analítics 42-43
3.5.1 Determinació de l'índex d'acidesa 42
3.5.2 Determinació de l'índex d'hidroxil 42
3.5.3 Determinació de la viscositat 43

4. Resultats 44-84

4.1 Obtenció del poliol de recuperació 44-77

4.1.1 Mètode A 44-68
4.1.2 Mètode B 69-78

4.2 Escumes obtingudes a partir del poliol de recuperació 79-82

4.3 Experiments aplicats 83-85

4.3.1 Continuïtat del projecte 85

5. Conclusions 86-87

6. Pressupost 88-89

6.1 Recursos humans 88
6.2 Laboratori 88
6.3 Cost total 89

7. Planificació 90-91

8. Bibliografia 92

1. INTRODUCCIÓ:

Aquest projecte final de carrera, realitzat en una empresa que fabrica planxes de poliuretà rígid, pretendrà continuar investigant processos de reciclatge dels residus de poliuretà.

En aquesta introducció es tractaran els següents punts:

- introducció a l'empresa
- química del poliuretà
- reciclatge del poliuretà

1.1 PROCÉS DE L'EMPRESA

L'empresa es dedica a la fabricació d'escuma rígida de poliuretà per aïllament tèrmic; produeix una completa gamma de productes, tant en poliuretà (PUR) com poliisocianurat (PIR), en un rang de densitats que va des de 35 Kg/m^3 a 300 Kg/m^3.

L'escuma de poliisocianurat és igual que la de poliuretà pel que a l'aspecte físic, conductivitat tèrmica i propietats mecàniques. La principal diferència ve donada en el seu excel·lent comportament al foc i en una major resistència a temperatures elevades.

Les escumes són comercialitzades en una àmplia varietat de presentacions:

Planxes: Tallades segons les comandes, a partir de gran blocs, en les dimensions i gruixos desitjats pel client.

Coquilles, segments i colzes: per aïllaments de canonades i dipòsits. Igual que les planxes també es fabriquen en una completa gama de densitats i comportaments al foc.

Planxes revestides: fabricades en una àmplia varietat de recobriments: paper bitumen, velo-vidre, alumini, etc.

A continuació es presenten els 4 tipus de materials més utilitzats a l'empresa:

PIR-AK: és l'aïllant de major rendiment per la construcció.

Descripció: escuma de poliisocianurat recoberta per ambdues cares per un complexa alumini-kraft.

Aplicacions:

- Aïllament de cobertes com suport d'impermeabilització.
- Aïllament de parets dins de la cambra d'aire.
- Aïllament de terres en cambres frigorífiques.

PUR-AL: és actualment el millor aïllant tèrmic; és lleuger, manipulable i ràpid en la seva col·locació a l'obra.

Descripció: panels rígid d'escuma de poliuretà revestida per les dues cares amb un complex d'alumini de 5 capes.

Aplicacions:
El panel PUR-AL, compost per escuma rígida de poliuretà revestida per ambdues cares amb un acabat kraft-alumini, és el material aïllant adequat per evitar les pèrdues de calor que es produeixen en granges i naus.

PIR-GR: Bàsicament per a la construcció de sostres.

Descripció: panels rígids d'escuma de poliisocianurat (PIR) revestida per les dos cares amb alumini gofrat. La cara visible té una laca de protecció decorativa de color blanc.

Aplicacions:
Sostres de granges y naus industrials.

PIR-ALU: La seva constitució li dóna unes propietats excepcionals aïllants, una elevada rigidesa, una lleugeresa, una extrema facilitat de manipulació i muntatge, una gran adaptabilitat a qualsevol instal·lació i una magnífica qualitat de l'aire transportat.

Descripció: està constituït per un nucli d'escuma rígida de poliisocianurat (PIR) i recobert per ambdues cares amb alumini, està especialment dissenyat per l'elaboració de conductes d'aire condicionat.

Aplicacions:
Fabricació de conductes per instal·lacions d'aire condicionat.

1.1.1 Esquema general de l'empresa

Tot el procés comença a partir d'una comanda de client rebuda pel departament comercial. Aquest comprova si es pot fer el producte demanat, si cal fer aprovisionament de matèries primeres i es fa la confirmació de comanda al client.

El departament de compres realitza les compres de totes les matèries primeres necessàries: isocianat, poliol i auxiliars (catalitzadors, retardants de flama, silicones, escumants). Seguidament, un cop arriben les matèries a la fàbrica són emmagatzemades en tancs, en cisternes i en bidons, en funció de les necessitats; per exemple, els catalitzadors s'emmagatzemen en bidons ja que no es necessiten grans quantitats, i en canvi, el poliol i l'isocianat (principals reactius del poliuretà) en cisternes.

A partir d'aquest emmagatzematge hi ha un control de matèries primeres (que es duu a terme al departament de control de qualitat, al laboratori). Posteriorment, a aquest emmagatzematge té lloc l'etapa de producció que s'inicia a partir d'una ordre de fabricació. Per a aquesta etapa es necessita tota la maquinària adequada, els diferents motllos, les premses, les serres, les regruixadores, etc.

A l'empresa es diferencien dos procediments de producció: la producció de blocs i la producció de planxes; la primera correspon a la fabricació de blocs d'escuma rígids de poliuretà que, posteriorment, són tallats o mecanitzats. La segona correspon a la fabricació de planxes recobertes amb algun tipus de recobriment. El tall i mecanitzat dels productes genera els residus en forma de pols, la qual es compacta en forma de briquetes per a posterior eliminació fora de l'empresa.
Una vegada el producte s'ha fabricat hi ha un control de qualitat del producte final; per així poder fer l'expedició a client.

En l'esquema 1 es pot veure tot el seguiment del procés general de l'empresa, a més de les relacions entre els diferents departaments.

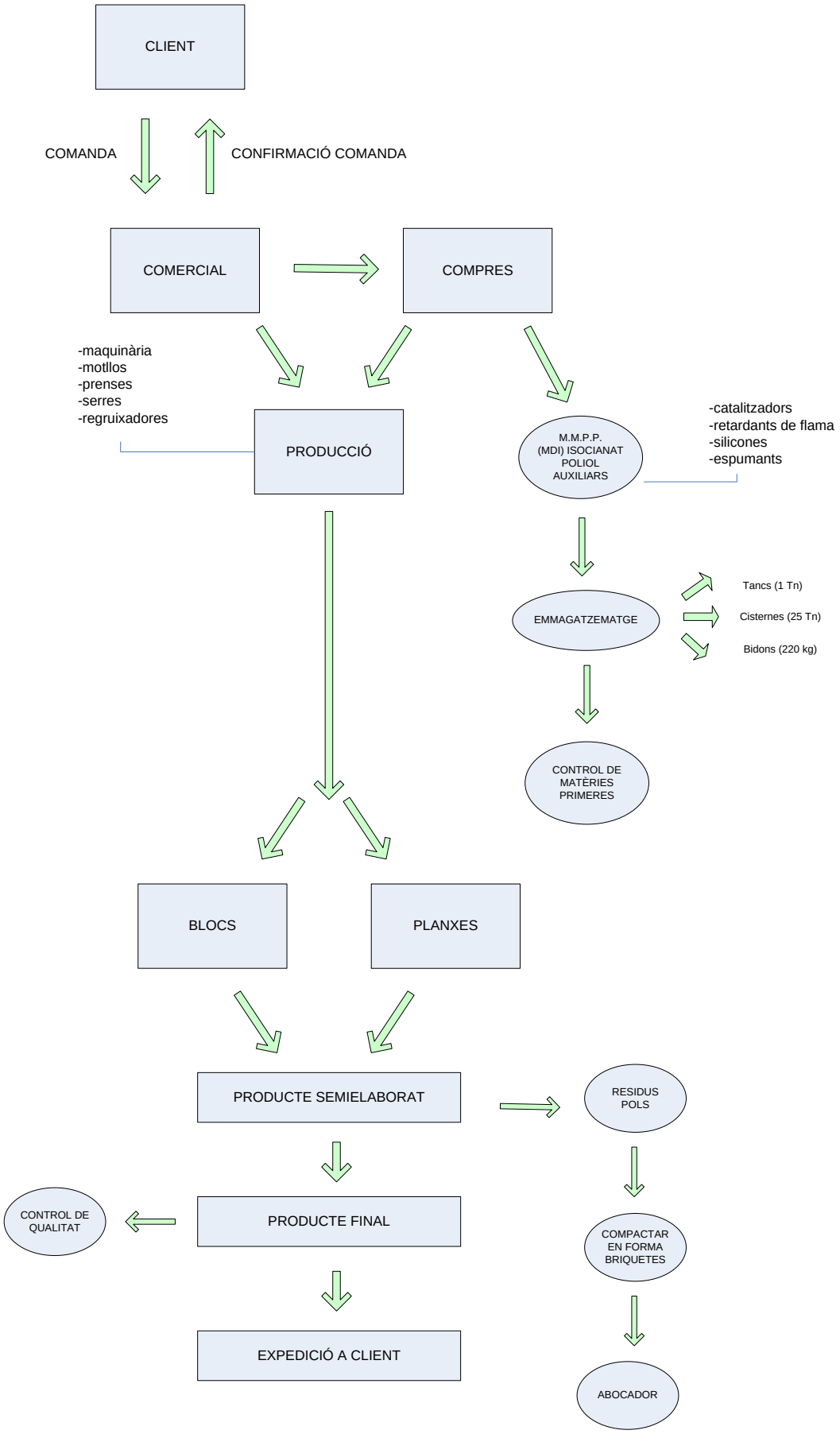


Figura 1. Esquema general de l'empresa

1.1.2 Fabricació d'escumes rígides de poliuretà en bloc:

Hi ha dos dipòsits amb els principals reactius del poliuretà: el primer conté el que anomenem component, és a dir, la barreja de poliol, silicona (que actua com a emulsionant tensioactiu), retardant de flama, catalitzador i agent d'expansió, tot això prèviament dosificat. El segon dipòsit conté l'isocianat.

El contingut dels dos dipòsits, prèviament dosificat per al control de pesada, s'introdueix dins un motlle en condicions ambientals, havent entrat en contacte els dos líquids en un mesclador i seguidament injectats.

Al entrar en contacte el poliol i l'isocianat, reaccionen ràpidament i la mescla inicial augmenta de volum de trenta a quaranta vegades. Es produeix un escalfament gradual de l'escuma, degut al caràcter exotèrmic de la reacció.

Passats uns minuts, l'escuma ja ha curat i es procedeix a desemmotllar. Passat un temps de curat, quan el bloc està a temperatura ambient, es porta a una màquina de tall on se li donen les mides i formes desitjades.

La pols de l'escuma que es forma en el procés de tall, juntament amb els retalls no aprofitables, s'introdueixen en un molí i, seguidament, es compacta en forma de briquetes.

En l'esquema 2 s'observa el procés d'obtenció de poliuretà en blocs.

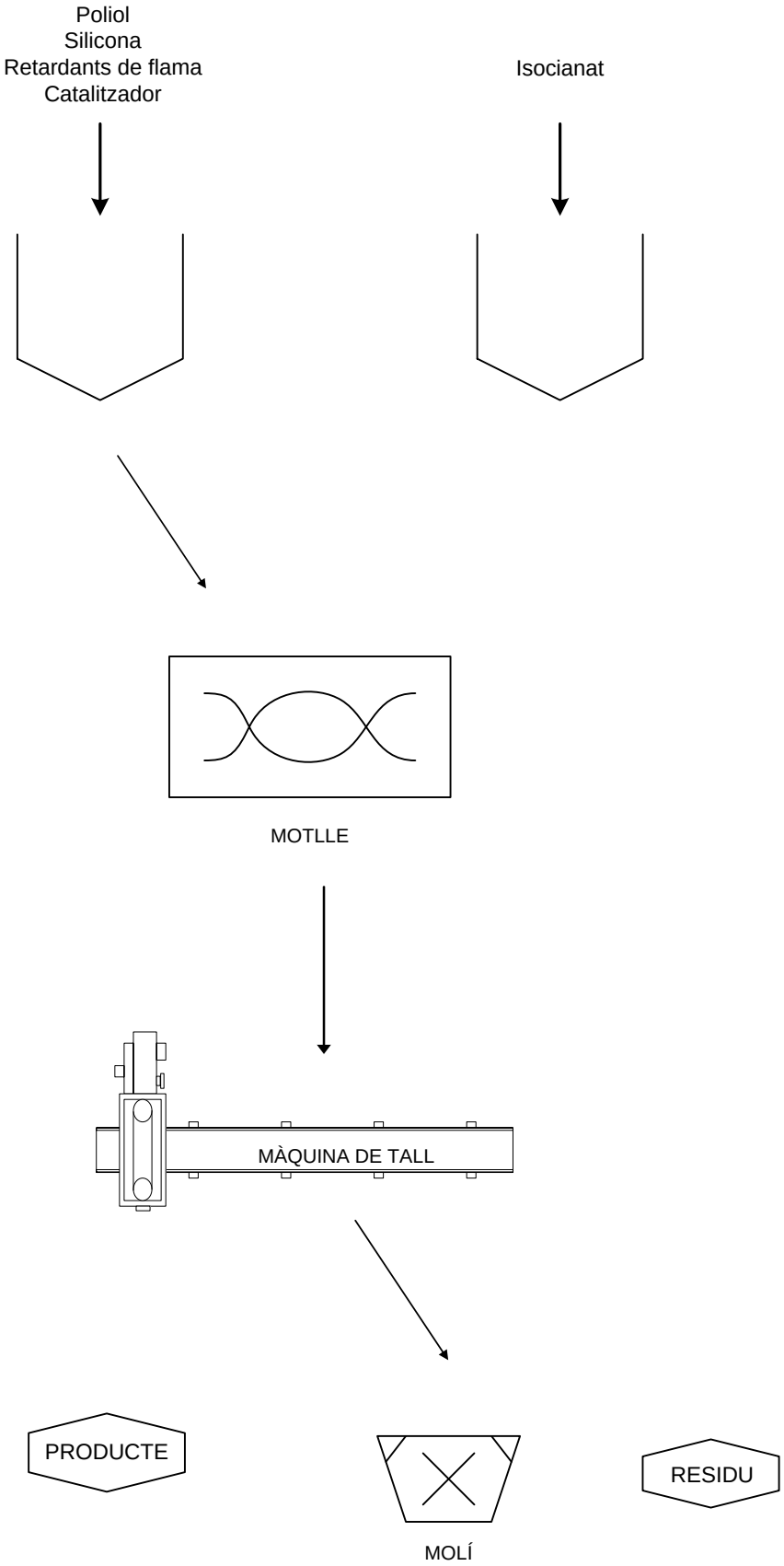


Figura 2. Fabricació d'escumes rígides de poliuretà en bloc

1.1.3 Fabricació de planxes d'escumes rígides de poliuretà

El procés de fabricació de planxes de poliuretà es realitza en una màquina que treballa en continu.

Es tenen tancs independents on s'emmagatzemen la silicona, el catalitzador, l'aigua i l'agent d'expansió. A continuació, aquests es mesclen amb poliol. Aquesta mescla, prèviament dosificada va a alimentar la cambra de pressió situada al capçal de la màquina. És en aquesta cambra on també entra l'isocianat provinent del segon dipòsit i es produeix la barreja de component i isocianat, regulant-ne l'entrada amb bombes dosificadores.

A la sortida del capçal, la barreja és repartida transversalment entre dues làmines de paper continu en moviment, en les que s'aniran succeint les etapes d'escumació. La làmina es desplaça a una velocitat que permet que quan aquesta arribi al final de la màquina, s'hagi completat la reacció i l'etapa de curat i es pugui tallar a la longitud desitjada.

En aquest sistema no es produeix tanta quantitat de residu com l'anterior, ja que només es fan talls en un moment determinat i a una sola làmina d'un gruix i llargada determinada; en canvi, en la fabricació en blocs es talla tot un "bloc" de dimensions molt grans en diferents làmines, que degut a aquestes dimensions genera molta pols.

En l'esquema 3 es representa el procés d'obtenció de poliuretà en planxes.

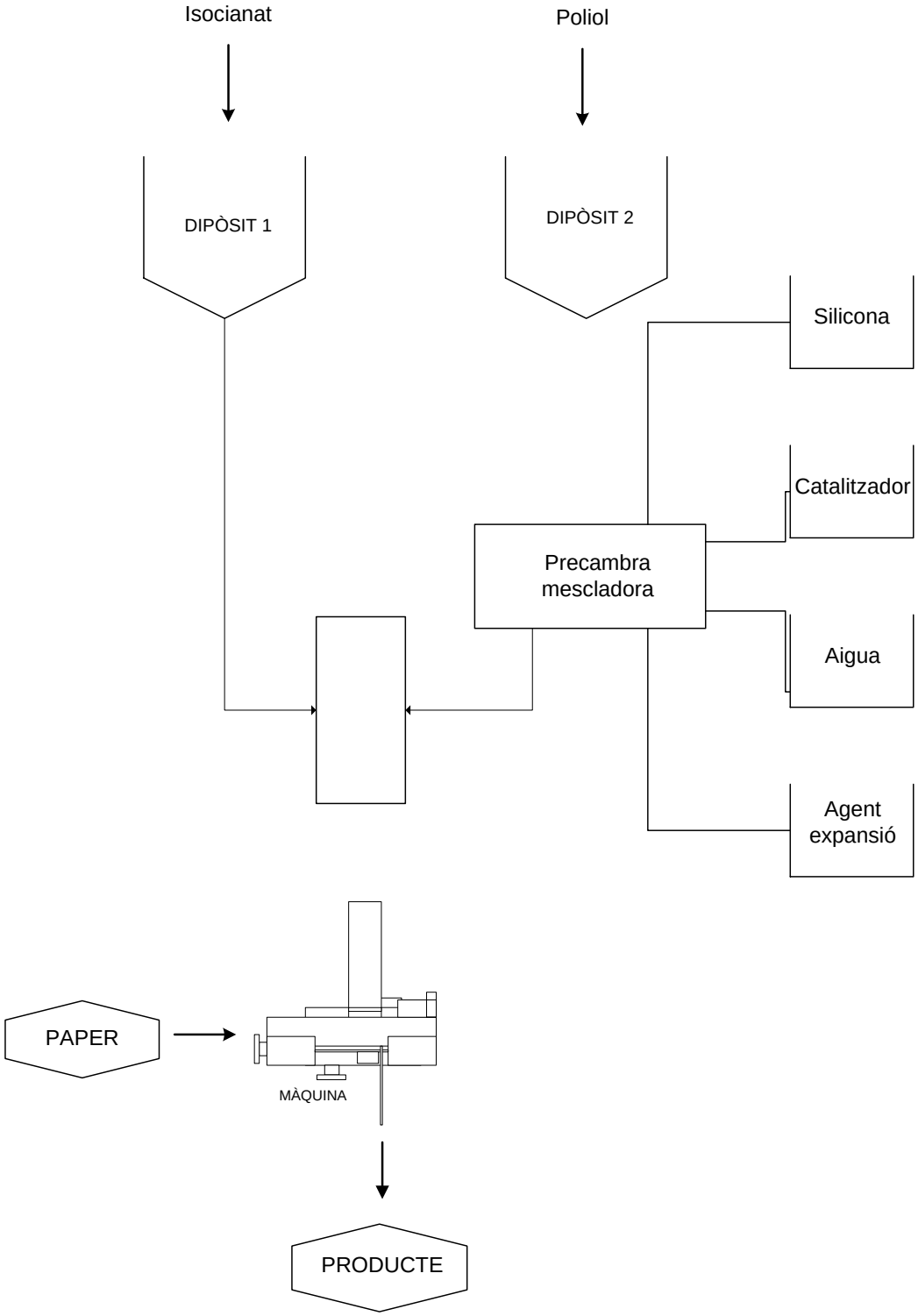


Figura 3. Fabricació de planxes d'escumes rígides de poliuretà

1.2 LA QUÍMICA DEL POLIURETÀ

Tal i com s'ha explicat en els esquemes anteriors, el procés físic d'obtenció del poliuretà pot semblar senzill; en canvi, la seva composició és complexa, ja que es donen i s'obtenen una gran varietat de reaccions durant la seva formació.

1.2.1 Definició:

Per poliuretà es coneix la gamma de polímers obtinguts per reacció de polimerització per poliaddició entre compostos amb grups hidroxil i compostos amb grups isocianat.[1]

Els poliuretans s'obtenen per poliaddició de di-o-tri-isocianats i alcohols multifuncionals (di-o-triols), sobretot polièter alcohols (polietilenglicol o polipropilenglicol); així com altres productes de la reacció d'òxid de propilè amb polialcohols. S'utilitzen també oligòmers d'esters d'àcids dicarboxílics i diols (poliesteralcohols).

El grup funcional característic –O-CO-NH- (uretà), és molt similar al grup amida –CO-NH-, capaç, com aquest, d'establir ponts d'hidrogen amb altres grups contigus.

Els poliuretans poden reticular-se per addició d'alcohols tri o polivalents (glicerina, trimetilol-propà) i escumar en presència d'aigua, que saponifica el grup isocianat a grup amino amb despreniment de CO_2, amb el qual escuma. També es poden formar per una ebullició sota l'efecte d'una reacció exotèrmica d'un agent d'expansió líquid, que permet obtenir l'estructura cel·lular. Alguns agents escumants han estat els CFC (R11 o 141b), si bé actualment i degut a la problemàtica dels anteriors s'utilitzen escumants tipus HFC o hidrocarburs alifàtics. S'utilitzen també catalitzadors per augmentar i controlar la velocitat de reacció.

Els poliuretans lineals (obtinguts a partir de diols i diisocianats) tenen també interès industrial i aplicacions en la fabricació de fibres sintètiques.

A diferència dels poliuretans lineals (termoplàstics), que es comercialitzen en forma de grànuls per a la seva utilització directa, els poliuretans reticulats han de ser preparats en el moment del seu ús mitjançant la reacció d'un isocianat polifuncional amb el producte complementari desitjat.

Existeixen dos tipus de poliuretans reticulats: el flexible i el rígid. En els primers, a més d'utilitzar poliols de gran longitud de cadena i grups hidroxil molt distanciats, s'utilitzen com a agents reticulants diisocianats de gran volum molecular tals com el 1,5-NaftalenDiIsocianat (NDI). El segon grup és el que s'explicarà més detalladament en aquest treball, ja que és el poliuretà emprat en l'empresa on es realitza aquest projecte.

1.2.2 Aplicació de l'escuma de poliuretà:

La principal avantatge que ofereixen els poliuretans és la seva versatilitat, tant en l'estructura del producte acabat com en el procés de producció. Variant les relacions i els tipus de poliols i isocianats, es poden obtenir productes que cobreixin un ampli camp d'aplicació. Existeix escuma flexible per sofàs i matalassos, escuma rígida per aïllaments i semirígida integral en el camp de l'automòbil. També apareixen aplicacions com adhesius i fibres elàstiques. [2]

Els poliuretans elàstics ofereixen magnífica resistència a l'abrasió, a l'envelliment, a la calor i als dissolvents orgànics. Per això s'utilitzen juntament amb altres components en la fabricació de pneumàtics. Aquestes escumes flexibles, tal i com s'ha explicat tenen grans aplicacions en la fabricació de matalassos, tapisseria, etc. Han arribat a desplaçar totalment del mercat a altres productes competidors per la seva facilitat de producció, durada i lleugeresa.

Els poliuretans rígids presenten magnífiques propietats mecàniques i de resistència química als medis agressius i dissolvents, per això s'utilitzen per a la fabricació d'engranatges, coixinets, carcasses, etc. La seva gran aplicació però, és com a aïllant tèrmic (frigorífics i construcció) degut al seu baix valor coeficient de conductivitat tèrmica.

En aquesta indústria, on es duu a terme el projecte, es fabriquen escumes rígides per a aïllaments tèrmics, que són utilitzades en la construcció i en cambres frigorífiques. Aquestes escumes porten, a més, agents d'ignifugació que s'incorporen al poliol (matèria primera del poliuretà) quan es volen aconseguir escumes autoextingibles que no propaguin la flama.

1.2.3 Reaccions químiques associades al procés d'escumació del poliuretà

Malgrat la varietat d'aplicacions, la composició química de les escumes de poliuretà és, en general, força similar. [3]

L'element estructural característic de tots aquests és el grup uretà format en el transcurs de la poliaddició.

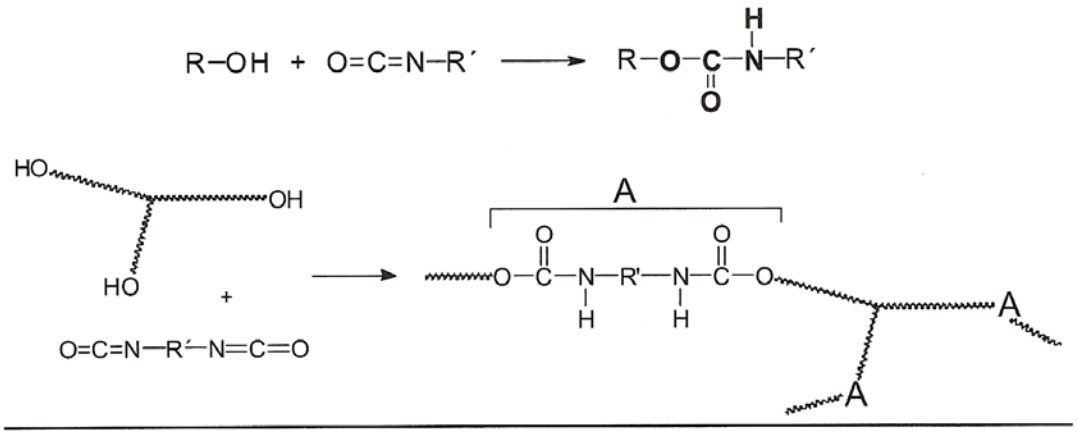


Figura 4. Reacció de formació del grup uretà. Emprant polinglicols amb més de dos grups hidroxil i isocianats difuncionals s'assoleix la síntesi d'una estructura polimèrica encreuada. R' és en general un grup aromàtic.

Degut als elevats pesos moleculars dels reactius emprats en les formulacions de poliuretà els grups uretà només representen un percentatge baix de la composició total de l'escuma.

La química del poliuretà està basada en la reacció dels isocianats amb compostos nucleòfils amb protons reactius.

La reactivitat del grup –N=C=O està determinada majoritàriament pel marcat caràcter positiu del carboni en la seqüència insaturada d'enllaços, que el converteix en un centre electròfil molt reactiu.

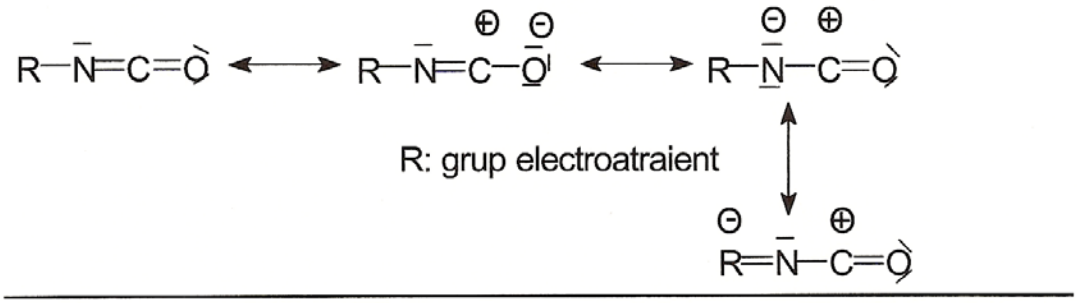


Figura 5. Estructures ressonants més importants del grup isocianat.

En el transcurs de la reacció de poliaddició es produeixen un seguit de reaccions simultàniament. Així, per formulacions clàssiques consistents en una espècie polimèrica amb grups hidroxil (usualment poliols di- o trifuncionals) , aigua, catalitzadors bàsics (usualment de tipus amino) i isocianats s'originen les següents reaccions:

a. Obtenció d'un grup uretà

Amb el nom comú uretà es designa el grup obtingut per reacció entre un isocianat i un compost amb grups hidroxil. La naturalesa polimèrica del producte final obtingut per poliaddició porta a anomenar aquests polímers com a poliuretans. [3]

b. Obtenció d'un grup urea

Compostos molt més nucleòfils com les amines reaccionen més vigorosament amb isocianats, formant compostos amb un grup urea.

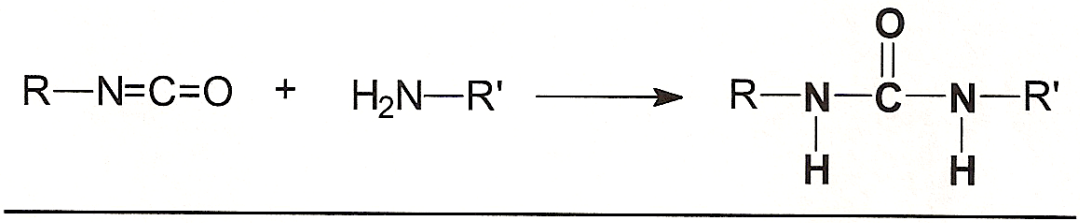


Figura 6. Reacció d'obtenció d'un grup urea.

Existeix una variant fonamental de la reacció anterior, que dóna a l'obtenció de grups urea simètrics.

c. Obtenció d'Allofanats i Biurets

Els grups uretans i les urees posseeixen encara protons àcids. La reactivitat és significativament menor que els alcohols, fenols i amines, però sota condicions de reacció més vigoroses són capaços de reaccionar amb grups isocianat addicionals originant els allofanats a partir dels uretans i els biurets a partir de les urees.

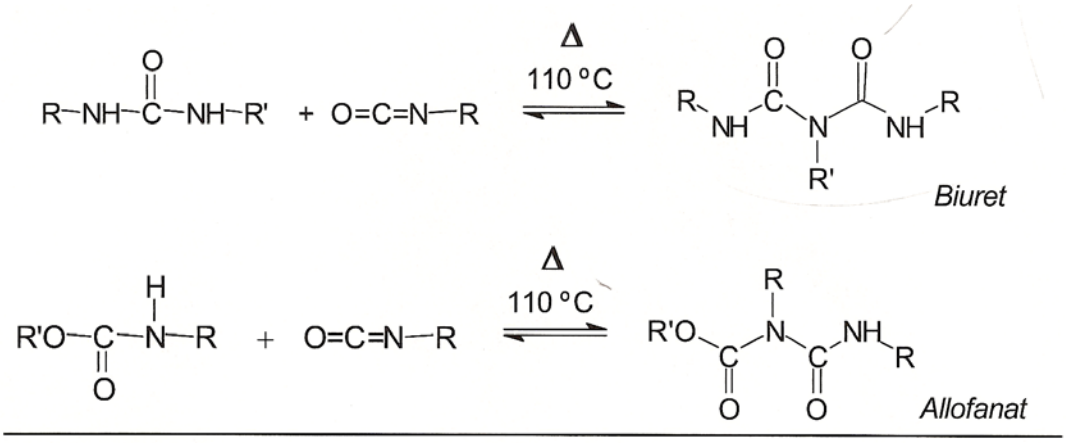


Figura 7. Reaccions d'obtenció de biurets i allofanats.

c. Obtenció de Carbodiimides

A elevades temperatures es produeix la reacció entre dos grups isocianat originant la formació de carbodiimides amb despreniment de diòxid de carboni.[3]

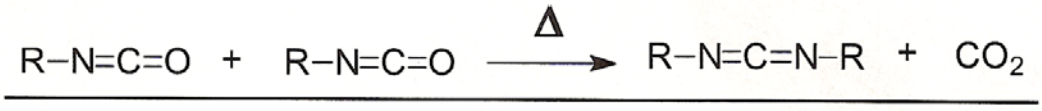


Figura 8. Reacció d'obtenció de carbodiiamides per reacció entre grups isocianat.

La temperatura no és habitualment tant elevada com per observar-se aquests productes durant el procés d'escumació.

De totes les reaccions detallades, en processos industrials d'escumació només la formació de poliuretà i poliurea són reaccions apreciables, comprovant-se que la reacció d'obtenció d'estructures de tipus poliurea és més ràpida que l'obtenció d'estructures de tipus poliuretà, malgrat que ambdues reaccions succeeixen simultàniament.

Resumint, s'han de considerar dues reaccions en el procés d'escumació de poliuretà, la reacció de polimerització que origina grups uretà i proporciona

l'estructura ramificada del polímer, i la reacció d'escumació o de síntesi de grups urea que allibera diòxid de carboni, l'expansió del qual degut al procés exotèrmic contribueix a originar l'estructura cel·lular del polímer.

1.2.4 Estructura de les escumes de poliuretà

Les escumes de poliuretà són aglomeracions tridimensionals de bombolles de gas separades per fines parets del polímer ramificat. [4]
Les àrees buides són l'interior de les cel·les generades per l'expansió del gas introduït en les bombolles inicials. Les parets fines són estructures polimèriques ramificades que s'han originat per les diferents reaccions exposades.
En general, es diferencien les estructures cel·lulars obertes de parets trencades pròpies de les escumes flexibles, d'aquelles que tenen les cel·les tancades degut a que les parets cel·lulars no s'han trencat, pròpies d'estructures de poliuretà rígid.

1.2.5 Procés d'escumació

Les escumes es consideren estructures termodinàmicament inestables fins que altres processos com l'enduriment del polímer els proporcionin una estabilització permanent.[4]

1.2.6 Reactius bàsics en la síntesi de les escumes de poliuretà

Isocianats
Tots els isocianats utilitzats en la indústria del poliuretà contenen un mínim de dos grups isocianat per molècula. [3]

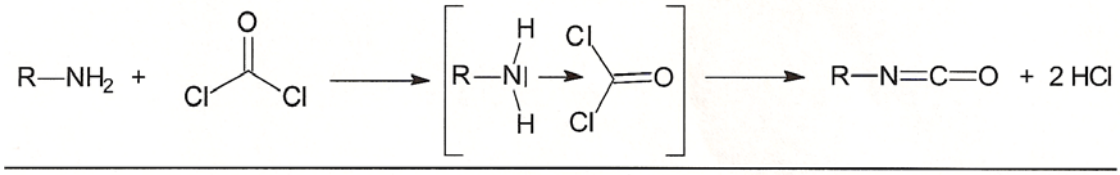


Figura 9. Reacció d'obtenció industrial d'isocianats per reacció entre una amina i fosgè.

Existeixen dos tipus majoritaris d'isocianats en la indústria el poliuretà amb estructura d'un únic anell aromàtic, el toluendiisocianat (TDI) ha estat l'isocianat més important fins al 1980.

Actualment, l'isocianat aromàtic amb més producció arreu del món és el difenilmetildiisocianat (MDI), àmpliament utilitzat en múltiples formulacions. L'ús d'aquest permet l'obtenció d'escumes de poliuretà de ràpid assecat amb una temperatura de treball menor, ambdues característiques avantatjoses des d'un punt de vista industrial.

La seva estructura consisteix en un esquelet amb dos anells aromàtics i dos grups isocianat.

Els isocianats més freqüentment utilitzats són: NaftalendiIsocianat (NDI), Metil Difenil Isocianat (MDI), Metil Trifenil Isocianat (MTI), Toluen DiIsocianat (TDI).

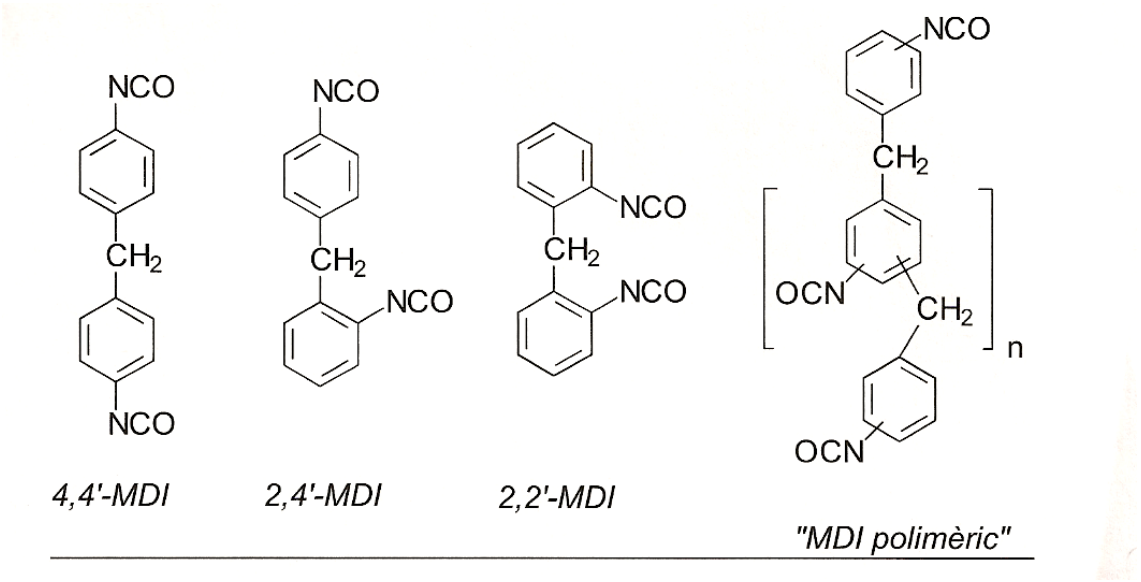


Figura 11. Isòmers del MDI més emprats en la indústria del poliuretà.

Poliols

Els altres components essencials per la formació del poliuretà són els compostos amb múltiples funcions hidroxil en la seva estructura: els poliols. [3]

Els inicis de la producció industrial de poliuretà utilitza poliols d'estructura polièter. Actualment, es parteix de la clàssica reacció de condensació entre diols i àcids carboxílics s'obtenen els poliols polièster amb l'estructura i el pes molecular desitjats que reaccionen amb isocianats.

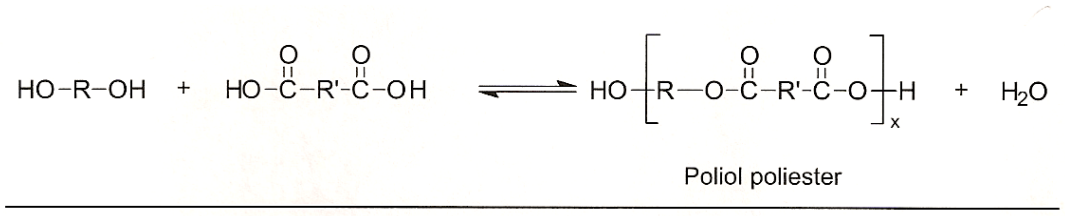


Figura 10. Estructura i reacció d'obtenció d'un poliol poliester.

Aquests tenen excel·lent propietats:

- elevada duresa
- elevada capacitat de tensió
- elevada capacitat d'estirament
- resistència a l'oxidació i al contacte amb solvents

Els poliols de pes molecular baix i elevada funcionalitat, usualment amb més de tres grups hidroxil per molècula, troben aplicacions en l'obtenció de poliuretà rígid en proporcionar les estructures encreuades característiques d'aquestes escumes.

1.2.7 Additius del procés d'escumació

Catalitzadors

Pràcticament totes les escumes comercials de poliuretà utilitzen en la seva obtenció catalitzadors, per augmentar i controlar la velocitat de reacció. [1,3]

Catalitzadors amínics

Les amines terciàries són els catalitzadors més usats en l'obtenció d'escumes de poliuretà; la seva activitat catalítica es deu a la presència d'un parell d'electrons lliure. Aquests compostos de naturalesa nucleòfila com les amines actuen principalment com a catalitzadors de la reacció d'escumació (isocianat amb aigua). [1,3]

Catalitzadors organometàl·lics

La reacció de polimerització (reacció d'encreuament) entre els grups isocianat i els grups hidroxil del poliol és catalitzada per compostos organometàl·lics, essent els compostos d'estany els més adients. [1, 3]

Additius d'encreuament

Els compostos polifuncionals reactius de baix pes molecular són els usats com a agents encreuadors o extensors de cadena, influenciant en les propietats finals del poliuretà respecte la duresa i flexibilitat assolides. [1,3]

Additius escumants

La reacció de l'aigua amb els isocianats origina la formació de diòxid de carboni, que en expandir-se degut a la reacció exotèrmica de polimerització es converteix en l'agent escumant més àmpliament usat en la indústria; els més utilitzats a Àsia i Europa són el pentà, ciclopentà i isopentà.

Els agents escumants alteren característiques físiques de les formulacions de poliuretà com la polaritat, la solubilitat dels diferents constituents de la fórmula i la tensió superficial, mentre les característiques de difusió i condicions de vaporització d'aquests agents escumants esdevenen paràmetres importants en el procés d'escumació. [1,3]

Additius surfactants de silicona

Els surfactants de silicona són els additius que desenvolupen el paper més important en el procés d'estabilització de la reacció d'escumació. [5]

Són un conjunt de productes que acompleixen diferents funcions en el procés d'escumació, d'estructura tensioactiva, el que significa que tenen un efecte en la tensió superficial normalment degut a que presenten una estructura formada per dos fragments de característiques físiques diferents, un fragment hidrofòbic i un fragment hidrofíl·lic.

El surfactant acompleix dues funcions principals. D'una banda, origina una distribució ordenada i uniforme de les cel·les del poliuretà i per altre banda, en certes formulacions inestables proporciona estabilitat a l'escuma de poliuretà mentre es produeix el procés de creixement, impedint que l'estructura caigui prematurament abans d'assolir la consistència suficient. [6]

Tal i com s'ha explicat, el procés químic de producció d'escuma de poliuretà consisteix en la reacció d'un polímer de poliol i un polímer d'isocianat. En aquest procés si l'addició dels reactius es controla correctament, no hi ha generació de subproductes. Malgrat aquesta teòrica simplicitat del procés productiu, en l'etapa on el poliuretà es mecanitza a partir d'un gran bloc segons les formes i mides necessàries, sí que s'originen grans quantitats de residus de pols de poliuretà. La revalorització d'aquest residu ha estat un dels objectius principals de les empreses del sector i s'han abordat diferents aproximacions a aquesta problemàtica: hidròlisi, aminòlisi, glicòlisi, aglomeració, revalorització
energètica, etc...

1.3 RECICLATGE DEL POLIURETÀ:

1.3.1 Problemàtica a tractar:

Tots els processos de fabricació generen residus, ja que és pràcticament impossible aconseguir una eficàcia del cent per cent en la transformació d'un material.
La producció d'escuma de poliuretà genera una quantitat important de residus sòlids, el que representa una problemàtica i una gran pèrdua de recursos. [7,8]

Com ja se sap, aquests residus representen un problema important tant des del punt de vista industrial com de la societat. No només representen pèrdues de recursos, sinó que, també, la major part constitueixen finalment un impacte sobre el medi ambient:
Pel que fa a la indústria del polímer, aquest problema és més complexa degut a què, a més dels residus originats per la producció del polímer, una altre font de pèrdues ve donada pel propi polímer, una vegada utilitzat.

Els residus originats en els processos de la fabricació poden tenir dos orígens diferents:

a) subproductes originats pel procés químic

b) subproductes una vegada el producte ja està fabricat

Aquest últim aspecte és molt important en la producció de poliuretà rígid.

En aquest segon cas, aquests residus no són sempre reciclats. De fet, la seva reutilització depèn de motius a vegades tècnics, com per exemple, la possibilitat de reciclatge d'aquests al procés químic, a vegades depèn de restriccions circumstancials i legals, la pressió social, etc. Quan aquests residus de polímer no són reutilitzats, són enviats a disposició controlada, o a vegades són incinerats. Però, aquestes dos solucions tenen vàries desavantatges: un cost important per l'empresa de la fabricació, i la destrucció d'un producte potser útil per la societat.

Per tant, la minimització en origen de la producció d'aquests residus és, una vegada més, la millor solució tant pel punt de vista tècnic (per eficàcia i cost) com per la societat (recursos renovables). Aquesta minimització és justificada per motius econòmics i estalvis de matèries primeres, exigències legals i per aspectes ambientals.

Aquesta minimització de residus es pot dur a terme mitjançant diferents processos; a continuació es presenten diferents possibilitats:

1.3.2 Diferents vies per reciclar el poliuretà:

En l'actualitat degut a la gran quantitat de residus existents el reciclatge resulta necessari i de gran importància. Dintre dels residus plàstics un 5% dels mateixos pertanyen al poliuretà. Per aquesta raó, les tècniques de reciclatge de poliuretà han evolucionat de forma important. [9]
Depenent del tipus d'escuma de poliuretà (propietats i aplicacions) i de factors de tipus econòmic, logístic, ecològic,... podem parlar de tres tipus de tècniques de reciclatge a utilitzar:

Reciclatge mecànic

El reciclatge mecànic per si sol no és suficient en molts casos, es necessita també reciclatge químic o incineració. [9]

Els mètodes que es poden englobar en aquest apartat són:

-Adhesive pressing
-Moldeig per compressió
-Escuma flexible enllaçada
-Pulverització

Recuperació d'energia mitjançant la incineració

Aquesta tècnica és ecològica, econòmica i factible des el punt de vista tècnic. La incineració és la forma més efectiva de reduir els materials orgànics que d'altra manera anirien cap a l'abocador. Però presenta la problemàtica que genera el CO_2, entre d'altres compostos perillosos. [9]

El reciclatge químic és el que s'explica més detalladament a continuació, ja que el present projecte es centre en un reciclatge de via química.

Reciclatge químic

Aquest tipus de reciclatge no s'utilitza en grans proporcions actualment. Les diferents tècniques que estan incloses dintre del reciclatge químic es basen en l'aplicació de diversos processos químics i tèrmics que trenquen els materials polimèrics en fraccions de baix pes molecular. [9]

Les tècniques més utilitzades es presenten a continuació:

1. hidròlisis
2. aminòlisis
3. glicòlisis
4. pirròlisis
5. hidrogenació
6. gasificació

L'hidròlisis, glicòlisi i aminòlisis utilitzen l'aigua, els alcohols i les amines, respectivament per trencar el polímer i així obtenir el poliol i diamines aromàtiques (producte d'hidròlisis de diisocianat). D'aquestes últimes es regeneren el diisocianat juntament amb el poliol, que són utilitzats en la fabricació de poliuretà de qualitat.

En l'hidròlisis el polièter i diamines són obtingudes per aplicació de vapor a elevades pressions; després de les operacions de separació, purificació i conversió de les diamines en isocianat. Les dues matèries (polièter i isocianat) són utilitzats en la fabricació de PUR flexible.

Companyies com Ford i General Motors han concentrat tots els seus esforços en el desenvolupament d'aquest tipus de procés.
La glicòlisis (alcohòlisis) és un procés en el qual s'utilitzen glicols per convertir el polímer en un líquid a una temperatura de 200ºC i a pressió atmosfèrica.
El procés consisteix en trencar el polímer substituint-lo per molècules de poliol per glicol. Aquest produeix una mescla de poliol original, un poliol nitrogenat, diisocianat i glicol sobrant de la reacció que ha de ser tractada per separació i purificació.
Els poliols obtinguts en la glicòlisi d'escuma flexible poden ser reutilitzats en la fabricació d'escuma semirígida substituint el 40% de poliol verge sense pèrdua de propietats significativa. Per reutilitzar el poliol en escuma de PUR flexible es necessiten poliol de baix número de grups hidroxil. Aquest s'aconsegueix amb petites quantitats de glicol.

Quan s'utilitza la tècnica d'aminòlisis s'obté poliol i urea disubstituida. Productes com dibutilamina, etanolamina,etc… són utilitzats com agents despolimeritzants.

En la piròlisis, hidrogenació i gasificació es transforma l'escuma de poliuretà en fraccions d'hidrocarburs de baix pes molecular. Aquesta consisteix en aplicar calor sota atmosfera inert per donar lloc a hidrocarburs líquids i gasosos. [9]

La hidrogenació consisteix en el tractament de residus amb hidrogen a temperatures i pressions elevades.

En la gasificació es produeix l'oxidació parcial dels hidrocarburs per produir una barreja de monòxid de carboni, gas i hidrogen.

De totes les solucions possibles, en l'empresa on es duu a terme aquest projecte, es va escollir la glicòlisi (com a mètode de solució) per començar un projecte en vàries fases per comprovar la viabilitat.

1.3.3 Estudis preliminars del reciclatge a l'empresa

Un estudi va ser desenvolupat per minimitzar aquests residus reciclant-los mitjançant un procés químic; van ser seleccionats els millors reactius i condicions del procés. Els resultats obtinguts van demostrar que el poliuretà obtingut dels residus reciclats tenien pràcticament la mateixa qualitat que aquest obtingut per les matèries primeres sense reciclar. [10]

El procés per ser aplicat era clarament el reciclatge dels residus de poliuretà per un procés químic.
Una revisió de la literatura va donar vàries possibilitats per el reciclatge dels productes químics del poliuretà.

D'entre totes les possibilitats que es varen obtenir tots els esforços foren concentrats en una sola alternativa; la qual consistia en la reacció amb un glicol per obtenir un poliol per ser utilitzat en l'obtenció de nous poliuretans.

En aquest estudi previ es varen treure les següents conclusions: [10]

Considerablement es poden reduir els residus en la producció de poliuretà rígid, mitjançant el reciclatge de trossos de residus (aproximadament el 15% de tarifa de la producció total) per un procés químic; dietilenglicol (DEG), polietilenglicol (PEG) i dipropilenglicol (DPG) van ser seleccionats com els millors glicols per aquest procés.

El poliol obtingut en aquest procés pot ser reciclat per la producció d'escuma de poliuretà. La qualitat estàndard de l'escuma obtinguda es manté si el percentatge de poliol de recuperació és fins a un 40%, ja que si baixem la quantitat de poliol estàndard condueix a una escuma de mala qualitat. El procés ha conduït a una minimització significativa dels residus, amb una millor utilització de recursos i una millora de l'economia d'escuma de poliuretà fabricat.

Es decideix seguint aquesta línia d'investigació fent aquest projecte per els següents motius:

El poliol que s'arriba a obtenir és de pes equivalent bastant baix, això implica que amb les formulacions actuals no es pugui incorporar amb més d'un 40%. A més, els poliols amb pesos equivalents baixos consumeixen en la reacció més isocianat, que és la matèria primera principal i també la més cara. En canvi, amb els nous poliols es pretén fer el consum correcte d'isocianat, a més, de poder-lo utilitzar al 100% en la fórmula.
També es volen eliminar les amines generades durant la glicòlisis, ja que en la reacció es pot generar metilendifenildiamina (MDA) que és un producte sospitós de ser cancerigen. A més, la formació d'amines fa baixar el pes equivalent del nou poliol i interessa que sigui semblant al teòric calculat.

2. OBJECTIUS:

L'objecte del present treball fi de carrera es centra en l'estudi de la revalorització de residus de pols de poliuretà mitjançant una via química.

Aquesta via química escollida ha de permetre revaloritzar químicament la pols de poliuretà que s'obté en els processos de mecanitzat del procés de tall convertint-la novament en matèria primera sota la forma de polímer de poliol, una de les dues matèries primeres claus del procés de fabricació del poliuretà.

Els objectius que es pretenen són els següents:

1. Comprovar la bondat de dos mètodes bàsics de glicólisi per tal que els poliols siguin de propietats idònies per a ser utilitzats com a matèria primera en la formació d'escumes de poliuretà.

2. A més, es pretén establir i determinar com afecten les condicions de reacció (temps, temperatura, pH i retardants de flama) en els processos químics del residu de l'escuma de poliuretà.

3. Obtenir escumes amb els productes obtinguts per tal de comprovar la bondat dels poliols recuperats.

3. METODOLOGIA

Amb els mètodes emprats es pretén recuperar el poliol d'origen i el seu posterior ús en la formulació de noves escumes. El procés es basa en la reacció amb glicols de baix pes molecular en presència de catalitzadors bàsics.

Les reaccions han de permetre obtenir els poliols d'origen sense pèrdua del pes molecular, impurificats amb subproductes i l'agent de reacció.

Els processos de glicólisi de l'escuma i d'eliminació d'amines s'han realitzat seguint dues metòdiques diferents, el mètode A i el mètode B, que són els dos mètodes d'obtenció de poliol de recuperació estudiats en aquest projecte; amb aquestes dues metodologies de reacció s'estudiarà la influència dels diferents agents de glicòlisi, catalitzadors i les condicions d'operació (temps i temperatura) en el procés.

3.1 MÈTODE A

El mètode A consisteix en una glicòlisi de l'escuma més un tractament final per eliminar amines; per tant, consta de dues etapes:

La primera etapa consta de la digestió, on es segueixen els següents passos:

1) Pesar i afegir en el baló de 2l la quantitat de glicol necessària.

2) Connectar la manta calefactora.

3) Quan la temperatura del glicol arribi a uns 100ºC afegir al baló la quantitat de catalitzador.
   (el % de catalitzador a afegir, varia segons la reacció de glicòlisi i depèn del pes total glicol+pols).
   Quan la temperatura del glicol arribi al voltant dels 180-190ºC, començar a afegir la pols per parts i a un ritme que s'observi que es va dissolent i evitant que quedi massa viscós.

4) Anar afegint la pols a mesura que la dissolució ho permeti i en el menor temps possible, controlant i compensant les baixades de temperatura que es produeixen durant l'addició de la pols.

5) Posar la resistència de la manta calefactora a la posició adequada, per tal que la temperatura del baló estigui a uns 200ºC. Mantenir aquesta temperatura durant el temps indicat segons la reacció de glicòlisi.

6) Passat el temps de glicòlisi (que depèn de la reacció de glicòlisi, entre 3-4 hores), deixar refredar i treure mostres per caracteritzar el producte, analitzant i mesurant:
    a. Rendiment
    b. Pes equivalent
    c. Índex de basicitat/acidesa
    d. pH

La segona etapa serveix per a l'eliminació d'amines aromàtiques generades durant la glicòlisis:

7) Pesar la quantitat d'àcids necessària.

8) Abans d'afegir els àcids és molt important controlar el pH del producte.

9) Afegir al producte en el baló de 2l la quantitat d' àcids quan la temperatura arribi als 100ºC.

10) Mentre que es va dissolent els àcids, es col·loca la columna de destil·lació, el refrigerant, etc. es prepara tot per tal de poder començar a destil·lar l'aigua que es va generant durant la reacció, quan ja s'hagin dissolt completament els àcids.

11) Aïllar tot el sistema de refrigerant i la columna de destil·lació per evitar pèrdues de calor i començar a aplicar buit.

12) Cada vegada que pari de destil·lar augmentar el buit en 10cm Hg, controlant la temperatura de la mescla i la temperatura del cap de destil·lació. (Seguir valors de la taula adjunta en funció del buit que hi ha). El buit aplicat ha de ser el més alt

possible sempre i quan no provoqui arrossegament sobtat del líquid cap a la columna de destil·lació.

13) Quan, ja no s'observi més destil·lat, treure mostra per control d'acidesa. Si l'acidesa no és inferior a un valor de I_A<2, continuar destil·lant fent controls cada hora.

14) Quan s'assoleixi el I_A<2, parar i refredar a 100ºC per descarregar.

15) Analitzar el poliol de recuperació obtingut:

a. Rendiment
b. Pes equivalent
c. Índex acidesa
d. pH
e. Aspecte
f. Reactivitat (escuma)

Càlculs del mètode A

Es duen a terme els següents càlculs previs:

1. Pes equivalent teòric intermedi:

- Es calculen els equivalents de glicol teòrics que tenim al baló:

número d'equivalents de glicol = g glicol baló / pes equivalent

- Es sumen els grams que hi ha al baló:

quantitat de matèries primeres = glicol + pols + catalitzador

- El pes equivalent intermedi ve donat per el següent càlcul:

quantitat al baló de matèries primeres / número d'equivalents de glicol = **pes equivalent.**

- Amb el pes equivalent es pot calcular l'índex d'hidroxil del producte mitjançant la següent fórmula:

Pes equivalent / 56100 = **IOH**

2. Càlcul de la quantitat d'aigua a recollir durant la destil·lació, després d'haver afegit els àcids per eliminar amines aromàtiques:

- Es calculen els equivalents d''acids:

número d'equivalents àcid = g àcid al baló / pes equivalent àcid

- Amb els equivalents dels àcids es calculen els grams d'aigua teòrics a recollir:

Cada equivalent d'àcid en dóna uns equivalents d'aigua, depenent del tipus d'àcid:

$$\text{Nº equivalents àcid} \times \frac{\text{1 equivalent d'aigua}}{\text{1 equivalent d'àcid}} \times \frac{\text{18 grams}}{\text{1 equivalent d'aigua}} = \text{g d'aigua}$$

- Finalment, l'aigua teòrica a recollir és la següent:

La suma de tots els grams d'aigua produïts per tots els àcids que hàgim fet servir en la reacció de glicòlisi = ***grams d'aigua totals a destil·lar***

4. Càlcul del pes equivalent teòric final:

- Es calculen els equivalents de glicol teòrics que tenim al baló:

número d'equivalents de glicol totals introduïts = g glicol baló / pes equivalent glicol

- Es calculen els equivalents dels àcids introduïts:

número d'equivalents d' àcid = g d' àcid al baló / pes equivalent de l'àcid

- Es calculen els equivalents de glicol que queden en excés:

número d'equivalents de glicol en excés = número d'equivalents de glicol totals introduïts - número d'equivalents d'àcids

- Es sumen els grams que hi ha al baló:

quantitat de matèries primeres = (pols + glicol + catalitzador + àcid per neutralitzar + àcids) – gram d'aigua teòrica a destil·lar

Important: si la pols utilitzada en la reacció de glicòlisi conté retardant de flama 1 també s'ha de restar a la quantitat total, ja que aquest no influeix en el pes equivalent.

La pols no intervé en els equivalents, però els àcids sí.

- El pes equivalent final ve donat per el següent càlcul:

quantitat al baló de matèries primeres / número d'equivalents de glicol en excés = **pes equivalent.**

- Amb el pes equivalent es pot calcular l'índex d'hidroxil del producte mitjançant la següent fórmula:

Pes equivalent / 56100 = **IOH**

Els següents càlculs es realitzen posteriorment a la reacció (quan ja tenim el producte final):

1. Càlcul del pes equivalent real final:

Un cop realitzats els anàlisis corresponents s'apliquen les següents fòrmules:

$$IOH = [(\text{ml KOH blanc} - \text{ml KOH mostra}) \cdot 56.1 \cdot N] / \text{g mostra}$$

on N és la concentració exacta de la solució de NaOH 1N comercial

I el pes equivalent s'obté:

$$P_{eq} = 56100/I_{OH}$$

2. Càlcul del rendiment:

- Es pesa el producte final obtingut

Pes producte final = (Pes del baló + Pes del producte) – tara del baló

- Es sumen tots els extractes que s'han fet per dur a terme els diferents anàlisis.

- Es calcula la quantitat de retardant de flama que conté la pols (si en conté):

Quantitat de retardant de flama = quantitat de pols x % que hi hagi del retardant de flama 1

- El rendiment teòric es calcula tenint en compte el % del retardant de flama en la pols addicionada i l'aigua que teòricament s'hauria de recollir, tot plegat respecte de la quantitat total de matèria al baló:

Rendiment = producte al balo – (extraccions + quantitat teòrica d'aigua a recollir) / quantitat total introduïda inicialment al baló

3*. Càlcul de l'acidesa*

Un cop realitzats els anàlisis corresponents s'apliquen les següents fòrmules:

Coneixent la quantitat d'agent valorant gastada i la quantitat d'excés afegit, podem determinar els equivalents d'OH que han reaccionat amb la mostra. Això es pot traduir en un valor d'I_A a través de:

· (ml HCl gastats) x ([HCl])= equivalents HCl ≡ eq. NaOH lliures, sense reaccionar

· (ml NaOH afegits inicialment) x ([NaOH]) = eq. KOH afegits

· (eq NaOH afegits) – (eq NaOH lliures) = eq KOH que han reaccionat

$$I_A = ((\text{eq NaOH reaccionats}) \times 56100) / \text{g mostra}$$

3.2 MÈTODE B

El mètode B consisteix en la transesterificació de l'escuma en un sol pas.

1) Pesar i afegir en el baló de 2l la quantitat de glicol necessària.

2) Connectar la manta calefactora.

3) Depenent del catalitzador i de l'estat d'aquest (sòlid o líquid) a utilitzar escalfarem el glicol fins a una temperatura o un altre. Per exemple, en el cas que s'utilitzi el catalitzador 1 (sòlid) com a catalitzador s'escalfa fins a uns 100ºC; i si s'afegeix catalitzador 2 (líquid) es pot afegir a uns 50ºC.
   (el % de catalitzador a afegir, varia segons la reacció de glicòlisi i depèn del pes total glicol + pols).
   Un cop el glicol s'hagi afegit el catalitzador corresponent a la reacció de glicòlisi, es procedeix a pesar i afegir el polièster indicat. Seguidament, es posa la manta calefactora a una temperatura d'uns 180-190ºC.

4) Quan el termòmetre del baló arriba als 180-190ºC es comença a afegir la pols a mesura que la dissolució ho permeti i en el menor temps possible, controlant i compensant les baixades de temperatura que es produeixen durant l'addició de la pols.

5) Un cop ja s'ha dissolt tota la pols es posa la resistència de la manta calefactora a la posició adequada, per tal que la temperatura del baló estigui entre uns 200-220ºC. Mantenir aquesta temperatura durant el temps indicat segons la reacció de glicòlisi.

6) Passat el temps de digestió (depèn de la reacció, entre 5-6 hores), deixar refredar i treure mostres per caracteritzar el producte, analitzant i mesurant:
   a. Rendiment
   b. Pes equivalent
   c. Índex d'acidesa (o basicitat).
   d. pH
   e. Aspecte
   f. Reactivitat (escuma).

Càlculs mètode B

Es duen a terme els següents càlculs previs:

1. Pes equivalent teòric:

- Es calculen els equivalents de glicol teòrics que tenim al baló:

número d'equivalents de glicol = g glicol baló / pes equivalent glicol

- Es calculen els equivalents del polièster que es té al baló:

número d'equivalents del polièster = g polièster baló / pes equivalent polièster

- Es sumen els grams que hi ha al baló:

quantitat de matèries primeres = glicol + catalitzador + polièster + pols

- El pes equivalent ve donat pel següent càlcul:

quantitat al baló de matèries primeres / (número d'equivalents de glicol + número d'equivalents de polièster) = **pes equivalent.**

- Amb el pes equivalent es pot calcular l'índex d'hidroxil del producte mitjançant la següent fórmula:

Pes equivalent / 56100 = **IOH**

Els següents càlculs es realitzen posteriorment a la reacció (quan ja tenim el producte final):

1. Càlcul del pes equivalent real final:

Un cop realitzats els anàlisis corresponents s'apliquen les següents fórmules:

$$I_{OH} = [(\text{ml KOH blanc} - \text{ml KOH mostra}) \cdot 56.1 \cdot N] / \text{g mostra}$$

on N és la concentració exacta de la solució de NaOH 1N comercial

I el pes equivalent s'obté:

$$P_{eq} = 56100/I_{OH}$$

2. Càlcul del rendiment:

- Es pesa el producte final obtingut

Pes producte final = (Pes del baló + Pes del producte) – tara del baló

- Es sumen tots els extractes que s'han fet per dur a terme els diferents anàlisis

- Es calcula la quantitat de retardant de flama que conté la pols (si en conté):

Quantitat de retardant de flama = quantitat de pols x % del retardant de flama

- El rendiment teòric es calcula tenint en compte el % de retardant de flama en la pols addicionada respecte de la quantitat total de matèria al baló:

Rendiment = (producte al balo – extraccions) / quantitat total introduïda inicialment al baló

3*. Càlcul de l'acidesa*

Un cop realitzats els anàlisis corresponents s'apliquen les següents fórmules:

Coneixent la quantitat d'agent valorant gastada i la quantitat d'excés afegit, podem determinar els equivalents d'OH que han reaccionat amb la mostra. Això es pot traduir en un valor d'I_A a través de:

. (ml HCl gastats) x ([HCl])= equivalents HCl ≡ eq. NaOH lliures, sense reaccionar

· (ml NaOH afegits inicialment) x ([NaOH]) = eq. KOH afegits

· (eq NaOH afegits) – (eq NaOH lliures) = eq KOH que han reaccionat

I_A= ((eq NaOH reaccionats) x 56100)/ g mostra

Tot i que en cada metòdica es segueix un procés diferent, amb reactius i condicions diferents, el muntatge que es fa de la reacció de glicòlisi és el mateix.

3.3 MUNTATGE DE LA REACCIÓ DE GLICÒLISI

1) A l'hora de fer el muntatge cal tenir algunes consideracions generals amb el material a utilitzar:

- Que estigui ben net i sec.
- Haver tarat el baló i el recipient de recollida del destil·lat.
- Untar les vores esmerilades d'unió entre peces amb silicona.

2) Es tara el baló.

3) Es pesa el glicol.

4) Es col·loca el baló en el suport.

5) Se situa la manta calefactora a sota del muntatge.

6) S'introdueix l'agitador una mica inclinat per tal que passi per la boca del baló.

7) Es col·loca la tapa del baló.

8) Es colla la tapa al baló

9) Es col·loca l'adaptador

10) Es munta la peça que lubrica i facilita la rotació de l'agitador. Conté oli.

11) Es colla ben fort l'agitador al motor. Cal fixar-se que quedi ben centrat i que no piqui contra el vidre, ni al fons ni a les parets del baló.

12) S'incorpora la columna de reflux.

13) Es col·loca el cap de destil·lació.

14) Es tiren unes petites peces de vidre a l'interior de la columna de reflux per milloar la superfície d'intercanvi.

15) Es munta el refrigerant.

16) S'hi connecten l'entrada i sortida d'aigua.

17) El colze de destil·lació permetrà que el destil·lat acabi de circular fins al recipient de recollida.

18) És aquí al colze on es connectarà la bomba de buit que agilitzarà la destil·lació.

19) Es col·loca un termòmetre al cap de destil·lació, just a l'alçada de l'entrada de gasos al refrigerant, per controlar la temperatura de destil·lació.

20) Es col·loca l'altre termòmetre en contacte amb l'interior del baló per controlar la temperatura de reacció.

21)Tot el muntatge s'ha de fer a l'interior de la vitrina de gasos.

Figura 4. Vitrina de gasos

22) Finalment només caldrà cobrir la columna i el refrigerant amb paper, per exemple, per tal d'evitar pèrdues de calor.

23) Ja es podrà iniciar la reacció de glicòlisi seguint la metòdica que correspongui.

En el següent esquema es detallen cada una de les parts més importants del muntatge de la reacció de glicòlisi:

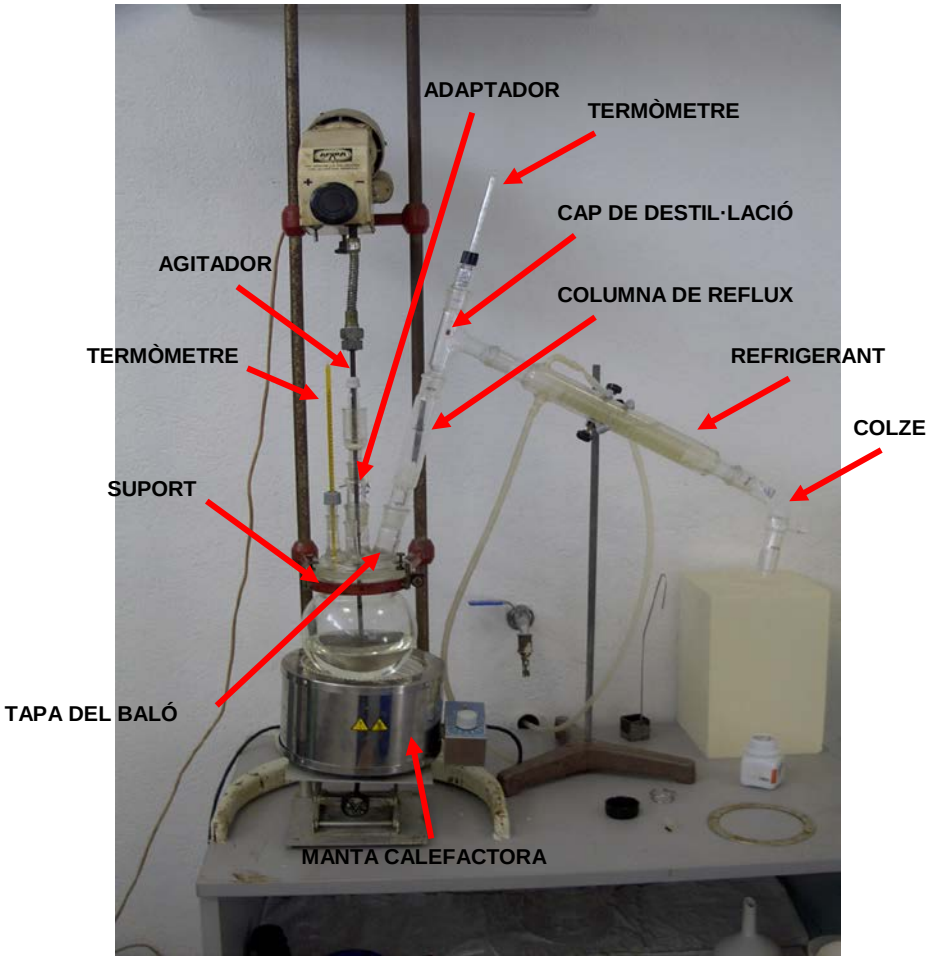


Figura 5. Muntatge del reactor i equips auxiliars

3.4 TÈCNIQUES ANALÍTIQUES DELS POLIOLS

Quan ja s'ha acabat la reacció de glicòlisi i tenim el poliol de recuperació, es procedeix a la seva caracterització mitjançant les principals tècniques analítiques de poliols utilitzades per a la síntesi de poliuretà:

A) DETERMINACIÓ DE L'ÍNDEX D'HIDROXIL:

METÒDICA DE L'ASSAIG D'I_{OH} PER ÀCID D'FTALITZACIÓ

1.- Objectiu

- Determinació dels grups hidroxil en polièsters.
- L'índex hidroxil es defineix com els mil·ligrams de KOH equivalents al contingut en grups hidroxil d'un gram de mostra.

2.- Fonaments teòrics

L'anhídrid ftàlic reacciona amb la piridina generant un complex que en reacció amb el grup hidroxil recupera la piridina i forma una nova espècie bifuncional amb un grup ester i un grup àcid carboxílic.

3.- Reactius

- El reactiu de ftalització es prepara a partir de 355g d'anhídrid ftàlic en 2200ml de piridina, i es guarda en una ampolla de vidre fosc durant un període no superior a 15 dies. En cas de no utilitzar aquesta solució massa sovint es poden adaptar les mesures per a volums més petits de solució de ftalització. L'ajust de quantitats per tal de no gastar un volum excessiu d'agent valorant pels blancs ens indica que el reactiu de ftalització es pot preparar amb 44.4g d'anhídrid ftàlic dissolts en 500ml de piridina.
- Solució de fenolftaleïna en piridina a l'1%.
- Solució de NaOH (i en ocasions excepcionals es pot fer servir KOH) 1N.

4.- Procediment

1) Es pesa 1g de mostra per triplicat en erlenmeiers de 100ml amb coll esmerilat sobre la balança analítica de precisió 0.1mg.

2) S'addicionen 25ml de reactiu de ftalització agitant bé per dissoldre la mostra. Es preparen també dos blancs.
3) S'escalfen les 5 mostres en un bany maria durant 1 hora (el bany es prepara en una cubeta d'alumini de 25x25 aïllada amb poliuretà i s'afegeix aigua ben calenta de l'aixeta, que es troba a uns 56ºC).
4) S'addicionen 30ml d'aigua destil·lada a blancs i mostres en calent.
5) Es continua escalfant en el bany durant 15 minuts.
6) Es deixen reposar les mostres fins que arriben a la temperatura ambient.
7) La valoració es pot fer amb NaOH 1N i fenolftaleïna com a indicador (o bé potenciomètricament).

5.- Càlculs

$$IOH= [(ml\ KOH\ blanc - ml\ KOH\ mostra) \cdot 56.1 \cdot N] / g\ mostra$$

on N és la concentració exacta de la solució de NaOH 1N comercial

L'índex d'hidroxil es pot corregir tenint en compte el paràmetre de l'índex d'acidesa de la mostra:

$$I_{OH}\ real = I_{OH}\ experimental + I_A$$

I el pes equivalent s'obté:

$$P_{eq} = 56100/I_{OH}$$

B) DETERMINACIÓ DE L'ÍNDEX D'ACIDESA:

METÒDICA D'ASSAIG D'ÍNDEX D'ACIDESA

1.- Objectiu

- Determinació de l'índex d'acidesa de polièsters i altres compostos orgànics que presenten acidesa residual.
- L'índex d'acidesa es defineix com els mil·ligrams d'hidròxid potàssic (KOH) necessaris per neutralitzar els constituents àcids equivalents a un gram de mostra.

2.- Fonament teòric

L'I_A d'una mostra es determina per volumetria àcid/base de la mostra amb una solució estandarditzada de KOH. És aconsellable que la valoració sigui potenciomètrica, és a dir, fent un seguiment del pH a diferents addicions d'agent valorant.
Si es vol, també es pot determinar el punt final de la valoració amb indicador de fenolftaleïna observant bé el viratge a rosa.

3.- Reactius

- Dissolvent acetona:metanol (1:1) en volum.
- Solucions estandarditzades de KOH de concentracions perfectament conegudes (1N i/o 0.1N).
- Opcional: indicador de fenolftaleïna (és útil el que tinguem preparat per l'assaig d'I_{OH}, fenolftaleïna en piridina).

4.- Procediment

1) Es pesen aproximadament 3g de mostra per triplicat en erlenmeiers de 100ml sobre la balança analítica de precisió 0.1mg.
2) Es dissolen les mostres a temperatura ambient amb 60ml de dissolvent d'acetona:metanol de manera que el nivell de líquid a l'erlenmeier arribi a l'elèctrode.
3) Valoració potenciomètrica: s'addiciona agent valorant (KOH) fins que al pH-metre s'aprecia clarament un salt de pH.

5.- Càlculs

$$I_A = \text{ml KOH} \times 56.1 \times N$$

on N (concentració de KOH determinada per estandardització amb HCl de concentració perfectament coneguda.

Aquest índex d'acidesa és útil, entre d'altres coses, per corregir el valor experimental de l'I_{OH}:

$$I_{OH} \text{ real} = I_{OH} \text{ experimental} + IA$$

C) DETERMINACIÓ DE LA VISCOSITAT:

1.- Objectiu

Determinació de l'índex de viscositat de poliols i polièsters.

2.- Fonaments teòrics

La viscositat es determina amb un viscosímetre, amb una agulla determinada i multiplicant pel factor de la taula el valor obtingut.

3.- Procediment

- En un recipient adient afegir la quantitat de mostra necessària per cobrir l'agulla (Hi ha 4 tipus d'agulla) fins la marca; en general, per als poliols que obtenim utilitzem l'agulla número 3.
- Amb el termòmetre mirarem a quina temperatura es troba el poliol; en general, per tal que l'assaig sigui el més correcte possible la temperatura es troba entre els 23-25ºC.
- Mesurar la viscositat amb l'equip.

4.- Càlculs

L'aparell disposa de vàries velocitats amb les que mou l'agulla, i comprova la resistència que té el poliol a moure's. De manera que anem provant totes les velocitats i la que ens doni el màxim valor (entre 0-100) sense donar ERROR a la màquina és el valor correcte. Aquest valor obtingut per l'aparell es multiplica pel número que hi ha a la fila 3 (agulla 3) a la velocitat trobada i així obtenim una viscositat en centipoises.

η = valor obtingut x multiplicador taula.

Agulla /velocitat	**1**	**2**	**3**	**4**
0.3	200	1000	4000	20000
0.6	100	500	2000	10000
1.5	40	200	800	4000
3	20	100	400	2000
6	10	50	200	1000
12	5	25	100	500
30	2	10	40	200
60	1	5	20	100

Figura 6. Taula de multiplicadors.

3.5 COMPROVACIÓ DE LA BONDAT DELS MÈTODES ANALÍTICS

Per tal de comprovar la bondat d'aquests mètodes analítics es varen caracteritzar poliols i poliols de poliester comercials disponibles en el mercat.

En les següents taules es mostren els resultats obtinguts:

3.5.1 DETERMINACIÓ DE L'ÍNDEX D'ACIDESA: Taula de resultats

Mostra	g_{mostra}	$V_{KOH\ mostres}$(ml)	I_A (mg KOH/ g mostra)	I_A certificat	Interval acceptable
POLIÈSTER 4	30,42	13,50	2,44	2,5	2,0 - 3,0
POLIÈSTER 3	30,40	6,10	1,10	1,2	0,8 - 1,2
POLÈSTER 5	31,16	12,90	2,28	2,38	2,0 - 3,0

Taula 1. Resultats de la bondat del mètode analític d'índex d'acidesa

Tal i com s'observen els resultats es troben en els intervals acceptables.

3.5.2 DETERMINACIÓ DE L'ÍNDEX D'HIDROXIL: Taula de resultats

Mostra	g_{mostra}	$V_{KOH\ mostres}$(ml)	I_{OH} (mg KOH/ g mostra)	$I_{OH\ certificat}$	P_{eq} (eq/g)	$P_{eq\ certificat}$
GLICOL	0,320	26,22	1247,55	971	45	53
POLIÈSTER 3	1,013	23,33	237,51	233,3	236	240
POLIÈSTER 1	1,038	21,30	308,10	272	182,1	181

Taula 2. Resultats de la bondat del mètode analític del pes equivalent

Els resultats experimentals obtinguts són molt pròxims als certificats i es donen com a vàlids. Tot i que hem vist que per analitzar glicols es millor pesar 0,3 grams de mostra enlloc d' 1 gram degut a què té un pes equivalent molt baix, i si es pesa 1 gram de mostra hi hauria més equivalents per reaccionar que els equivalents de l'agent valorant i no s'analitzarien tots.

3.5.3 DETERMINACIÓ DE LA VISCOSTITAT: Taula de resultats

NÚMERO D'AGULLA			
I	II	III	IV
2180 centipoises	2230 centipoises	2204 centipoises	2440 centipoises

Taula 3. Resultats de la bondat del mètode analític de la mesura de viscositat

La viscositat certificada del polièster analitzat (polièster 1) = 2000-2500 centipoises; per tant, veiem com els resultats són correctes.

4. RESULTATS:

A continuació es presenten els resultats de les reaccions de glicòlisi més rellevants d'un total de 41 experiències.

Els poliols obtinguts mitjançant aquestes reaccions han de tenir les següents propietats per considerar-se aptes per a la seva reutilització:

- Un pes equivalent aproximat de 180 gram/equivalent.
- Una viscositat amb el valor més baix possible (5000 – 10000 cps) .
- Un índex d'acidesa entre 0 i 2.
- Amb un rendiment de reacció el més pròxim al 100%.

A continuació es detallen les reaccions de glicòlisi seleccionades pel mètode A i pel mètode B.

4.1 OBTENCIÓ DEL POLIOL DE RECUPERACIÓ

4.1.1 MÈTODE A

Tal i com s'observa a continuació, cada reacció està identificada amb "RP" que significa poliol de recuperació i el número corresponent de poliol fet a l'empresa on es realitza aquest projecte.

RP-120:

Objectius:

En la primera reacció de glicòlisi, per familiaritzar-nos amb la metòdica i fer una primera aproximació es fa una glicòlisi de pols de poliuretà pura sense retardant de flama sense arribar a les 3h de glicòlisi; o sigui, afegint directament, després de la pols els àcids per eliminar les amines i veure quins resultats s'obtenen.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	700	40
CATALITZADOR 1	5,2	0,29
POLS	700	40
ÀCID 1	170	10
ÀCID 2	170	10

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	10000 (23ºC)
I_A poliol	0,3-0,5
pH	9,10
I_{OH} final/teòric	276 / 409
Peq. final/teòric	137 / 203

Discussions:

La viscositat és elevada i el pes equivalent baix respecte al valor teòric calculat. A més, el valor de l'índex d'acidesa està fora dels límits.

El rendiment de la reacció és bastant baix, ja que la glicòlisi s'ha dut a terme temperatures més elevades de 220ºC i potser hi ha hagut reaccions paral·leles de descarboxilació.

Aquests resultats poden ser deguts a què la quantitat de pols afegida és superior a la teòrica, ja que no s'ha descontat la proporció de retardant de flama 2 que s'incorpora habitualment en les formulacions.

RP-123:

Objectius:

Repetir RP-120 amb la proporció correcta de pols fent glicòlisi a 200ºC i durant 3 hores. Finalment, neutralitzar després el catalitzador sobrant i eliminació d'amines per tractament amb àcids.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	700	44
CATALITZADOR 1	5,2	0,31
POLS	545	34
ÀCID 1	170	11
ÀCID 2	170	11

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	2932(23ºC)
I_A poliol	0,45
pH	10,33
I_{OH} final/teòric	537
Peq. final/teòric	104/95

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	8060 (23ºC)
I_A poliol	0,20
pH	6,60
I_{OH} final/teòric	394 / 310
Peq. final/teòric	142 / 181

Discussions:

Es millora lleugerament la viscositat final respecte la RP-120; i el pes equivalent de l'intermedi glicolitzat és correcte, però el pes equivalent final, com en la RP-120, és inferior al calculat teòricament.

RP-126:

Objectius:

Repetir RP-123 amb major quantitat d'àcids i afegint-hi un nou àcid monofuncional per eliminar amines i baixar viscositat.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	700	41
CATALITZADOR 1	5,2	0,30
POLS	545	32
ÀCID 1	220	13
ÀCID 2	170	10
ÀCID 3	80	5

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	1524(23ºC)
I_A poliol	1,98(IB)
pH	9,96
I_{OH} final/teòric	446
Peq. final/teòric	126 / 95

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	3500-3700 (23ºC)
I_A poliol	2,95
pH	7,20
I_{OH} final/teòric	324 / 243
Peq. final/teòric	173 / 231

Discussions:

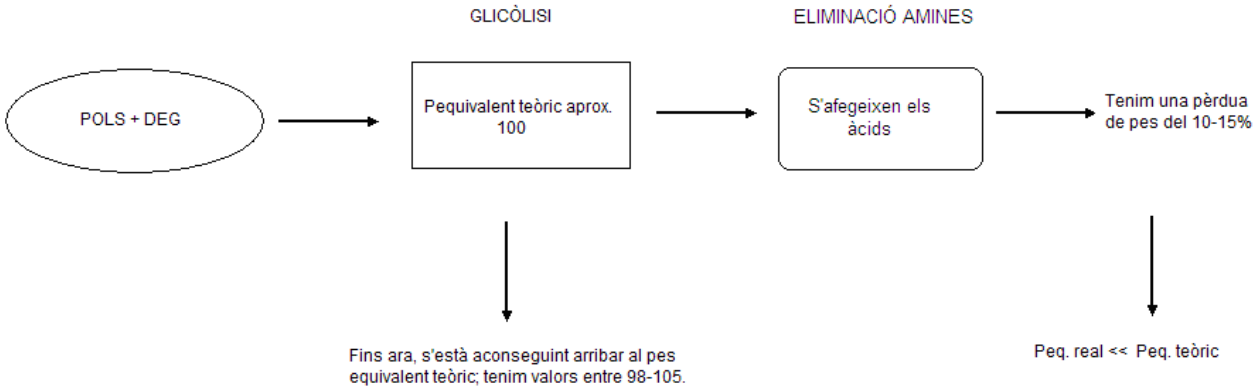
El pes equivalent de l'intermedi és superior al teòric, potser degut a què la glicòlisi no hagi estat complerta.

La viscositat és bastant més baixa respecte la RP-123, el pes equivalent és igualment baix respecte el teòric. A més, l'índex d'acidesa és més elevat que en l'anterior reacció, lògic ja que hi ha més quantitats d'àcids que en la RP-123.

RP-133:

Objectius:

Pel que fa als pesos equivalents continuem aplicant el que fins ara en les últimes reaccions de glicòlisis:



De manera que a l'intermedi s'obté un pes equivalent correcte, molt pròxim al teòric. En canvi, a l'afegir els àcids per eliminar les amines es disminueix. No s'obté el pes equivalent calculat.

A més, en les últimes reaccions de glicòlisi s'ha obtingut uns rendiments força baixos, la majoria al voltant d'un 87%, per això a partir d'aquesta reacció de glicòlisi decidim anotar de la manera més exacta possible totes les pèrdues durant les diferents proves a l'intermedi i dels diferents anàlisis fets durant la digestió.

També es canvia alguna part del procediment de la metòdica, per exemple: afegir la pols a uns 180ºC enlloc de 150ºC, ja que es dissoldrà més bé.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITAT (grams)	%
GLICOL	585	41
CATALITZADOR 1	5,2	0,36
POLS	460	32
ÀCID 1	184	13
ÀCID 2	184	13
HCl	9	0,63

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	13600(23ºC)
I_A poliol	0,20
pH	6,90
I_{OH} final/teòric	316 / 239
Peq. final/teòric	177 / 235

Discussions:

No ha millorat gaire el rendiment.

Els nous passos seguits de la metòdica resulten eficients (a partir d'ara el mètode A seguirà aquest procediment experimental) i s'aplicaran a les següents reaccions de glicòlisis.

La viscositat ha augmentat respecte la RP-.126 i el pes equivalent és igualment baix respecte el teòric. Tal i com s'observa ha baixat l'índex d'acidesa del poliol.

RP-134:

Objectius:

En la reacció de glicolisi RP-133 s'obté una viscositat final força elevada respecte les anteriors; per això aquesta es tracta de repetir-la però afegint més catàlisi d'entrada (uns 15 g de catalitzador 1), és a dir, es passa d'un 0,3% a un 0,8% de catalitzador, per tal de trencar més el polímer i obtenir una viscositat molt més baixa.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITAT (grams)	%
GLICOL	700	40
CATALITZADOR 1	15	0,87
POLS	550	32
ÀCID 1	220	13
ÀCID 2	220	13
HCl	27	2

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	803(23ºC)
I_A poliol	8,33 (IB)
pH	10,66
I_{OH} final/teòric	561
Peq. final/teòric	100 / 95

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	19360(23ºC)
I_A poliol	2,01
pH	4,52
I_{OH} final/teòric	274 / 237
Peq. final/teòric	204 / 236

Discussions:

No s'ha aconseguit una viscositat més baixa que en la RP-133, sinó que encara hem obtingut un resultat una mica més elevat.

Ha quedat una acidesa més elevada i un pH més àcid que en la reacció RP-133, degut a la quantitat d'HCl fet servir per neutralitzar. A més, hem obtingut molt destil·lat durant les 3h de digestió. Sembla que no es destil·la només aigua, ja que la temperatura del cap de destil·lació durant tot el procés no ens indica la temperatura d'ebullició de l'aigua (100ºC).

Es pensa en la possibilitat que es pugui haver destil·lat glicol o dioxà.

RP-135:

Objectius:

Està basada en la RP-134 però afegint un dels retardant de flama utilitzats en les formacions d'escumes a fàbrica (s'afegeix tot just després d'acabar l'addició de pols) per veure així la seva influència.

A més, es decideix posar una columna de Rashing durant el procés de destil·lació, per intentar mantenir la temperatura del cap i que no superi dels 100-105ºC (per tal d'aconseguir destil·lar només aigua).

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITAT (grams)	%
GLICOL	700	40
CATALITZADOR 1	15	0,86
RETARDANT DE FLAMA 1	550	0,49
POLS	220	32
ÀCID 1	220	13
ÀCID 2	27	13
HCl	8,5	1,5

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	1538(23ºC)
I_A poliol	5,40 (IB)
pH	10,65
I_{OH} final/teòric	590
Peq. final/teòric	95 / 96

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	57040(23ºC)
I_A poliol	4,82
pH	4
I_{OH} final/teòric	301 / 235
Peq. final/teòric	186 / 238

Discussions:

Creiem que el retardant de flama 1 es pot haver descomposat donant acidesa que ha perjudicat la glicòlisi de l'escuma, ja que aquest retardant de flama conté components molt àcids.

S'ha obtingut una viscositat encara més elevada que en la reacció de glicòlisi anterior.

L'acidesa també és molt elevada, ja que el pH és molt àcid ja a l'afegir l'HCl per neutralitzar.

Pel que fa al destil·lat obtingut, una vegada més s'ha destil·lat més del calculat teòricament

La viscositat del producte és la més elevada obtinguda fins ara i l'índex d'acidesa té un valor que no està dintre dels límits (0-2), ja que sembla que s'ha afegit més quantitat d'HCl de la necessària per neutralitzar l'intermedi. El pes equivalent és més baix que el teòric calculat, tot i que el valor està al voltant del límit acceptable (180 eq/g).

RP-136:

Objectius:

Abans de fer aquesta reacció de glicòlisi es fan comparacions entre les 3 últimes (RP-133, RP-134 i RP-135):

Pel que fa a propietats és més bona la primera reacció de glicòlisi, ja que té una viscositat i una acidesa molt més baixa respecte les altres dues; a més, el pes equivalent és de valor molt pròxim a 180 gram/equivalent.

La diferència de procés més significativa és que la RP-133 té molta menys catàlisi, i per tant, es necessita molta menys quantitat d'HCl per neutralitzar el catalitzador 1 un cop caracteritzat l'intermedi. De manera que, abans d'afegir els àcids el producte té una acidesa més baixa respecte les altres dues reaccions.

Es raona sobre dues possibilitats:

a) Pot ser que l'isocianat es descomposi i com que (uns dels reactius que porta la pols de poliuretà que hi afegim) ja conté HCl, aquest reaccioni per neutralitzar part del catalitzador 1 que s'hi afegeix; per tant, podria ser que no es necessiti tanta quantitat HCl com la que es calcula per neutralitzar la catàlisi. Calculem quant HCl ens pot estar aportant l'isocianat:

Mirem a la fitxa tècnica de l'isocionat → **66 mg HCl/kg**

Mirem la fórmula (percentatge dels components) de la pols → **62% és d'isocianat**

Per tant:

550 g pols x 0,62 = 341 g de MDI (isocianat)

341 g MDI = 0,341 kg MDI

En 0,341 Kg MDI hi han 22,5 mg HCl.

Pensem que no és aquest el motiu, ja que estem parlant de molt poca quantitat d'HCl.

b) L'altre possibilitat és que el catalitzador 1 que fem servir estigui carbonatat, de manera que no seria tot catalitzador i, per tant, tampoc es necessita tan HCl per neutralitzar-la.

Per tots aquests raonaments es decideix fer la reacció de glicòlisi RP-136 igual que la RP-134 (15 g catalitzador) però neutralitzant amb HCl en funció de la basicitat que tingui el producte a l'intermedi. És a dir, enlloc de calcular l'HCl segons el catalitzador 1 teòric afegit, es fa en funció del resultat experimental de l'anàlisi de l'índex de basicitat.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITAT (grams)	%
GLICOL	700	41
CATALITZADOR 1	15	0,87
POLS	550	32
ÀCID 1	220	13
ÀCID 2	220	13
HCl	16,7	1

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	1620(23ºC)
I_A poliol	8,45 (IB)
pH	10,37
I_{OH} final/teòric	587
Peq. final/teòric	95,5 / 96

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	13680(22ºC)
I_A poliol	1,15
pH	8,30
I_{OH} final/teòric	360 / 237
Peq. final/teòric	156 / 236

Discussions:

Els resultats són millors que a les RP-134 i RP-135, ja que tenim una viscositat més baixa; a més, abans d'afegir els àcids aconseguim un pH neutre i una acidesa també bastant baixa.

Tot i això, el pes equivalent és inferior al desitjat.

RP-137:

Objectius:

Tornem a repetir la RP-133, que tenia menys catàlisi (0,3 % de catàlisi), i comprovant l'índex de basicitat just després d'haver afegit el glicol més el catalitzador (i aquesta s'hagi dissolt completament) per tal de comprovar si el mètode d'anàlisi, fins ara seguit, està funcionant bé (aquest pas correspon a una petita comprovació analítica).

Com que sabem la quantitat exacta de catalitzador 1 afegit, mitjançant els càlculs teòrics tenim la basicitat que hauríem d'obtenir; la qual es compara amb el resultat de l'anàlisi experimental de l'índex de basicitat del producte i així es comprova l'error fet en l'anàlisi.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITAT (grams)	%
GLICOL	700	42
CATALITZADOR 1	5,2	0,31
POLS	550	32
ÀCID 1	220	13
ÀCID 2	220	13
HCl	3,6	0,21

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	2100(27ºC)
I_A poliol	1,72 (IB)
pH	9,97
I_{OH} final/teòric	536
Peq. final/teòric	105 / 95

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	13420(23ºC)
I_A poliol	0,82
pH	9,04
I_{OH} final/teòric	361 / 241
Peq. final/teòric	155 / 233

Discussions:

Obtenim resultats similars al RP-133.

Tot hi haver afegit l'HCl exacte per neutralitzar fins a pH=7, no s'ha aconseguit aquest valor de pH.

RP-138:

Objectiu:

Repetir la RP-137 però afegint un altre retardant de flama, per tal de veure la seva influència.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITAT (grams)	%
GLICOL	700	41
CATALITZADOR 1	5,2	0,31
POLS	550	32
RETARDANT DE FLAMA 2	136	8
ÀCID 1	220	13
ÀCID 2	220	13
HCl	5,35	0,31

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	1800(23ºC)
I_A poliol	2,32 (IB)
pH	12
I_{OH} final/teòric	553
Peq. final/teòric	101 / 95

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	8900(22ºC)
I_A poliol	0,23
pH	8,30
I_{OH} final/teòric	377 / 241
Peq. final/teòric	149 / 232

Discussions:

Els resultats són molt similars a la RP-137, a excepció de la viscositat ja que és molt més baixa, semblaria doncs que la influència del retardant de flama no és molt significativa.

RP-142:

Objectius:

Com que vam tenir un incident en una reacció de glicòlisi que no ens va permetre acabar-la, la tornarem a repetir també amb escuma PIR (espuma amb molts components àcids que requereixen gran control de pH en la glicòlisi); aquesta vegada no s'afegeixen 5,2 g de catalitzador, ja que es va veure en l'anterior com aquest tipus d'escuma dóna molta acidesa al producte i, s'afegeixen uns 40 g ja d'entrada. Es faran, igualment, tots els controls de basicitat que siguin necessaris per anar controlant el pH.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	700	40
CATALITZADOR 1	40	2,30
POLS	550	31,57
ÀCID 1	220	12,63
ÀCID 2	220	12,63
HCl	12,4	0,71

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	1594(22,5ºC)
I_A poliol	6,04(IB)
pH	9,91
I_{OH} final/teòric	597
Peq. final/teòric	94 / 97

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	681000 (25ºC)
I_A poliol	7,85
pH	6,49
I_{OH} final/teòric	355 / 208
Peq. final/teòric	158 / 269

Discussions:

Un cop afegida i dissolta tota la pols es fa un control de basicitat, on es comprova que el pH no és àcid; però tot i així, té una basicitat bastant baixa respecte tota la quantitat

afegida de catalitzador en un principi, per tant, es decideix que s'ha d'afegir més catalitzador 1 ja que hem perdut molta catàlisi durant la dissolució de pols.
Es pensa en afegir catalitzador però dissolt en un glicol 2, ja que tenim la reacció a una temperatura d'uns 200ºC i no podem afegir el catalitzador directament en forma sòlida; ja que cada vegada que el pH sigui més baix de 10 i es vulgui afegir catalitzador s'hauria de baixar la temperatura a uns 100ºC i després tornar a pujar-la fins a 200ºC per continuar amb la glicòlisi. Això faria perdre molt de temps i no s'estaria treballant en les millors condicions per les 3h de digestió.
Un cop s'afegeix el catalitzador en glicol 2 es torna a mirar el pH per confirmar que s'ha aconseguit un pH entre 9 i 10 per poder continuar amb les 3h de glicòlisi. Cada cert temps es controla el pH i la basicitat per veure si s'ha d'anar afegint més catalitzador 1, degut a què a mesura que es va donant la reacció es va hidrolitzant el retardant de flama 2 generant acidesa.

RP-148:

Objectius:
Es tracta de repetir la reacció de glicòlisi RP-137, on també s'obté un pes equivalent força baix i veure si s'aconsegueix augmentar-lo seguint els passos que varen donar bon resultats en la RP-137 respecte a la part de procés de l'eliminació d'amines; és a dir, s'afegeixen els àcids a uns 80ºC aplicant buit ràpidament, per tal de destil·lar de la forma més ràpida possible l'aigua que es va formant. Important que la manta estigui al màxim per tal que el baló vagi pujant a poc a poc de temperatura; vigilant que als 220ºC encara es destil·li aigua i no glicol, per exemple.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	700	41
CATALITZADOR 1	5	0,31
POLS	550	32
ÀCID 1	220	13
ÀCID 2	220	13
HCl	3,75	0,21

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	3890(22ºC)
I_A poliol	1,78(IB)
pH	10,25
I_{OH} final/teòric	529
Peq. final/teòric	106 / 95

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	83200(21ºC)
I_A poliol	14
pH	5,80
I_{OH} final/teòric	245 / 241
Peq. final/teòric	229 / 233

Discussions:

Si que s'aconsegueix augmentar el pes equivalent, tot i que s'obté una viscositat i una acidesa massa elevades; propietats que estaven més controlades en la RP-137.

RP-150:

Objectius:

Es segueix el que ja s'ha provat en la RP-148, és a dir, aplicar el buit ràpidament després d'afegir els àcids. També, es disminueix (una vegada més) la quantitat d'àcids a afegir; ja que s'afegien uns 220 grams degut a la pèrdua de pes equivalent, però s'observa que continuen essent baixos, així que no cal posar més quantitat d'àcid ja que s'estaria desaprofitant.

A més, a partir d'aquesta reacció la glicòlisi es deixa reaccionar unes 4h enlloc de 3h, ja que es veu que s'aconsegueix baixar una mica la viscositat.

Es controla molt la temperatura del baló per tal que no passi dels 140ºC, durant l'eliminació d'amines, si és possible, ja que en la reacció de glicòlisi anterior es va destil·lar glicol i per això va augmentar tant el pes equivalent.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	700	44
CATALITZADOR 1	5,2	0,32
POLS	550	34
ÀCID 1	170	11
ÀCID 2	170	11
HCl	4,85	0,30

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	1932(22ºC)
I_A poliol	2,38(IB)
pH	9,94
I_{OH} final/teòric	555
Peq. final/teòric	101 / 95

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	12940(23ºC)
I_A poliol	0,24
pH	9,28
I_{OH} final/teòric	374 / 306
Peq. final/teòric	150 / 183

Discussions:

La temperatura del baló arriba fins a temperatures molt elevades (uns 240ºC) ja que encara no s'havia destil·lat tota l'aigua teòrica i la destil·lació estava molt parada; per tant, cada vegada se li ha hagut d'anar pujant més la temperatura per tal d'anar forçant la destil·lació (no es descarta la possibilitat que s'hagi pogut destil·lar certa quantitat de glicol, tot i anar controlant molt bé que la temperatura del cap es trobés a la que li toca respecte el buit que s'estava aplicant).

S'obtenen propietats del poliol més bones que en la RP-148, ja que la viscositat i l'índex d'acidesa són molt més baixos; encara que en el pes equivalent hi ha hagut més pèrdua (respecte el teòric calculat) que en la reacció anterior.

RP-151:

Objectius:

Es tracta de repetir la RP-150 però afegint pols de briquetes procedent de fàbrica; s'ha de tenir en compte que la quantitat a afegir de pols seran 700 grams enlloc de 550 grams, ja que aquesta pols conté un percentatge de retardant de flama 1 utilitzat a la pols de fàbrica.

Es fan controls constants de pH per tal de mirar si és el pH és bàsic, ja que tal i com s'ha vist en reaccions anteriors el retardant de flama 2 es va hidrolitzant generant àcids; sinó, arriba un moment en què tenim un pH tan àcid que la glicòlisi es pot arribar a parar. Així que es controla la basicitat i quan aquesta baixa s'afegeix més catalitzador preparat anteriorment barrejat amb un glicol.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	700	44
CATALITZADOR 1	5,2	0,32
POLS	550	34
ÀCID 1	170	11
ÀCID 2	170	11
HCl	11,23	0,70

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	590(22ºC)
I_A poliol	2,98(IB)
pH	11,20
I_{OH} final/teòric	610
Peq. final/teòric	92 / 88

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	6600(23ºC)
I_A poliol	0,46
pH	9,23
I_{OH} final/teòric	488 / 360
Peq. final/teòric	115 / 156

Discussions:

S'aconsegueix un bon control de pH. Hi ha algun moment en què baixa bastant, però se li afegeix catalitzador en glicol (aquesta vegada no s'utilitza el glicol que es fa servir sempre, sinó un de pes molecular més baix) i tornem a tenir el pH desitjat per tal que es doni correctament la glicòlisi.

Obtenim una viscositat més baixa que en la RP-150, però com a conseqüència un pes equivalent també molt més baix.

El producte no té bon aspecte, ja que s'obté un precipitat.

RP-153:

Objectius:

Està basada en la RP-151 en la què es va obtenir un producte amb molt de precipitat; per tant, s'estableix la següent hipòtesi: potser que al afegir l'HCl es formi sal d'amoni ($Cl^{-}NH^{3+}$-R) que és insoluble en medi orgànic.

Seguint aquesta hipòtesi, es repeteix la reacció RP-151 però quan s'acabin les 3h de digestió, enlloc de neutralitzar s'afegirà una certa quantitat d'àcid 1 per eliminar amines ja que suposadament generaven precipitat (uns 40 g) a una temperatura no superior de 100ºC aplicant buit i destil·lant. Seguidament, es neutralitzarà fins a pH=7 i s'afegirà la resta d'àcids destil·lant i aplicant buit ràpidament com en les reaccions de glicòlisis anteriors.

Cal fer un bon seguiment de pH durant l'addició de pols i la digestió, per tal de mantenir-ho a pH=9-10 i evitar que la reacció es pari.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	700	40
CATALITZADOR 1	5,2	0,30
POLS	700	40
ÀCID 1	170	10
ÀCID 2	170	10
HCl	8,1	0,46

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	812(22ºC)
I_A poliol	2,94(IB)
pH	10,65
I_{OH} final/teòric	591
Peq. final/teòric	95 / 92

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	15200(22ºC)
I_A poliol	3,43
pH	7,19
I_{OH} final/teòric	445 / 319
Peq. final/teòric	126 / 176

Discussions:

S'obté un producte d'acidesa i viscositat molt més elevada que la RP-151. A més, la hipòtesi sobre la formació de sal d'amines no era certa o no ha funcionat, ja que hem obtingut igualment el mateix precipitat que en la RP-151.

RP-154:

Objectius:

Com s'ha continuat obtenint el precipitat, es repeteix una vegada més la RP-153; però aquesta vegada no es neutralitza el producte; perquè es pensa que el precipitat es forma degut a l'HCl, per tant, després del glicolitzat s'eliminen les amines directament. També se li afegeix catalitzador 1 en glicol 2 quan el pH és inferior a 9.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITAT (grams)	%
GLICOL	700	40
CATALITZADOR 1	5,2	0,30
POLS	700	40
ÀCID 1	170	10
ÀCID 2	170	10

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	574(21ºC)
I_A poliol	2,83(IB)
pH	10,37
I_{OH} final/teòric	616
Peq. final/teòric	91 / 91

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	1844(21ºC)
I_A poliol	9,33
pH	7,33
I_{OH} final/teòric	428 / 321
Peq. final/teòric	131 / 175

Discussions:

S'obtenen resultats similars als anteriors: una viscositat bastant baixa respecte la RP-153, però una acidesa molt elevada (lògic ja que no s'ha neutralitzat l'intermedi). A més, apareix el mateix precipitat.

RP-156/ RP-157/ RP-158:

Objectius:

A partir d'aquestes reaccions de glicòlisis es vol veure la influència del pH en l'etapa d'eliminació d'amines; és a dir, es volen fer tres glicòlisi el més semblants possibles per tal d'obtenir tres glicolitzats de propietats similars. Un cop s'hagin fet, es procedirà a fer eliminacions d'amines a pH diferents (neutre, àcid i bàsic) i estudiar les influències; ja que en les últimes reaccions de glicòlisi s'han observat precipitats, que apareixen durant el procés d'eliminació (ja que a l'intermedi no s'observa cap precipitat en el producte) i d'aquesta manera podrem veure les compatibilitats segons el pH del medi.

Es faran tres glicòlisi amb pols PUR (sense retardant de flama) amb una digestió de 4h i catàlisi al 0,8% (12 g de catalitzador).

RP-156

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITAT (grams)	%
GLICOL	850	55
CATALITZADOR 1	12	0,78
POLS	680	44

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	708(21ºC)
I_A poliol	3.03(IB)
pH	10,28
I_{OH} final/teòric	598
Peq. final/teòric	94 / 96

RP-157:

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	4	%
GLICOL	850	55
CATALITZADOR 1	12	0,78
POLS	680	44

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	2768 (22ºC)
I_A poliol	5.27(IB)
pH	11,04
I_{OH} final/teòric	539
Peq. final/teòric	104 / 96

RP-158:

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	4	%
GLICOL	850	55
CATALITZADOR 1	12	0,78
POLS	680	44

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	1850 (21ºC)
I_A poliol	-
pH	11
I_{OH} final/teòric	544
Peq. final/teòric	103 / 96

Discussions:

Les RP-157 i RP-158 tenen propietats molt similars (pH, viscositat, pes equivalent,...), en canvi la RP-156 no, tot i haver utilitzat les mateixes matèries primeres i en iguals proporcions; la diferència està en què en la RP-156 s'obté un destil·lat de glicòlisi d'uns 130 grams i en les altres dues d'uns 50 grams; en conseqüència, les RP-157 i RP-158 tenen rendiments molt iguals. A més, durant la glicòlisi en la RP-156 la temperatura del baló en algun moment determinat es dispara fins a uns 230ºC i, en canvi, les altres dues no passen de temperatures més elevades de 210ºC.

El destil·lat obtingut en la RP-156 és el més alt obtingut fins ara; es creu sobre la possibilitat de què aquest destil·lat pugui ser dioxà (degut a què es mira bibliografia [1] i quan es destil·la la temperatura dels vapors és d'uns 40ºC); tot i així si fos dioxà al destil·lar-ho ens faria augmentar el pes equivalent i no passa.

RP-159

Objectius:

Segons els resultats es decideix fer servir el RP-157 i RP-158 per fer les proves d'eliminacions d'amines a diferents pH.

Aquesta reacció de glicòlisi és la homogeneïtzació de les reaccions RP-157 i RP-158; un cop es barregen es caracteritza el producte.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	4	%
RP-157	1125	50,00
RP-158	1125	50,00

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	2480(23ºC)
I_A poliol	4,54(IB)
pH	9,86
I_{OH} final/teòric	569 /584
Peq. final/teòric	98 / 96

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	5400(23ºC)
I_A poliol	0,2
pH	8,80
I_{OH} final/teòric	392 / 246
Peq. final/teòric	143 / 228

Discussions:

El resultat és tenir la quantitat de producte suficient com per fer tres reaccions de glicòlisis exactament iguals, però fent l'eliminació d'amines a pH diferents, per tal d'estudiar la seva influència.

Els valors de la viscositat i l'acidesa del producte resultant es troben dintre dels límits acceptables, però el pes equivalent és força baix respecte el teòric.

RP-160:

Objectius:

Consisteix en ajustar les proporcions agafant una certa quantitat del glicolitzat del RP-159, per tal de fer la primera eliminació d'amines a pH neutre. Per tant, es neutralitza el producte que tenim amb HCl fins a pH=7.

Aquesta eliminació s'afegeixen els àcids i un cop s'han dissolt es destil·la i s'aplica buit ràpidament (fins a aconseguir el destil·lat teòric i controlant molt bé l'acidesa del producte).

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
RP- 159	750	43
ÀCID 1	100	6
ÀCID 2	100	6
HCl	6,4	0,37

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	2480(23ºC)
I_A poliol	4,54(IB)
pH	9,86
I_{OH} final/teòric	570
Peq. final/teòric	98 / 96

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	3692(21ºC)
I_A poliol	0,23
pH	8,76
I_{OH} final/teòric	425 / 283
Peq. final/teòric	132 / 198

Discussions:

Durant l'eliminació d'amines hi ha un moment en el què s'arriba al destil·lat teòric però l'acidesa del producte continua essent massa elevada, així que es decideix continuar destil·lant fins a aconseguir una acidesa bastant baixa. Es pensa en la hipòtesi que s'hagi estat destil·lant molt de dioxà enlloc d'aigua.

A més, durant la destil·lació la temperatura del cap no correspon a la temperatura d'ebullició de l'aigua segons el buit aplicat.

El pes equivalent és la propietat que es troba fora dels límits.

RP-161:

Objectius:

Del producte de la RP-159 i es mira el pH; com que aquest és prou bàsic, pH=10, es procedeix a fer l'eliminació d'amines a pH bàsic. Aplicant el mateix procés seguit anteriorment en la RP-160, però com s'observa que les temperatures del cap es disparen molt amb relació a la temperatura d'ebullició que correspon de l'aigua al buit que s'aplica, es pensa en què s'estigui destil·lant glicol ja que amb tant de buit no dóna

temps de separar el glicol i l'aigua. Per tant, en la RP-161 i en la RP-162 s'aplica el màxim buit des del principi, però quan s'observa que la temperatura del cap puja massa respecte el buit aplicat, es procedeix a baixar buit i deixar que pugi la temperatura del baló per poder continuar destil·lant.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
RP-159	750	44
ÀCID 1	5	0,31
ÀCID 2	550	32

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	2480(23ºC)
I_A poliol	4,48(IB)
pH	10,48
I_{OH} final/teòric	570
Peq. final/teòric	98 / 96

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	8000(23ºC)
I_A poliol	0,61
pH	9,74
I_{OH} final/teòric	429 / 283
Peq. final/teòric	131 / 198

Discussions:

Els resultats són similars a l'anterior a excepció de la viscositat, que dóna una mica més elevada.

RP-162:

Objectius:

Es tracta de fer el mateix que a la RP-160 i RP-161 però eliminant amines a pH àcid; el qual s'aconsegueix amb un àcid mineral (H_2SO_4). Per tant, a partir de l'índex de basicitat del RP-159 es calculen els grams necessaris d'àcids per portar el producte fins a pH=5.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
RP-159	750	47
ÀCID 1	100	6
ÀCID 2	100	6
H_2SO_4	8,86	0,5

Resultats:

RESULTATS INTERMEDI	
Viscositat (cPs)	2480(23ºC)
I_A poliol	5,85(IB)
pH	9,86
I_{OH} final/teòric	570
Peq. final/teòric	98 / 96

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	9900
I_A poliol	7,54
pH	4,78
I_{OH} final/teòric	400 / 283
Peq. final/teòric	139 / 198

Discussions:

S'obtenen resultats similars als anteriors, però amb una acidesa molt més elevada; tot i que eliminant l'acidesa residual deguda al H_2SO_4 ja s'aconsegueix una acidesa bona d'entre 0-2; ja que fent els càlculs es comprova que l'àcid sulfúric dóna una acidesa de 4, aproximadament, al producte. Després, d'haver destil·lat tota l'aigua dóna una acidesa de 7 (tal i com s'observa a la taula de resultats), que restant-li l'acidesa de 4 inicial afegida doncs obtenim una acidesa adequada pel producte.

Després d'aquestes proves es decideix iniciar les reaccions amb el mètode B per intentar obtenir un poliol amb més bones característiques, ja que en les tres esterificacions (tot i fer-les a pH diferents) s'obtenen propietats molt similars i el pes equivalent continua essent massa baix.

4.1.2 MÈTODE B:

RP-121:

Objectius:

Aquesta és la primera reacció que es prova en el mètode B, també com en la reacció de glicòlisi RP-120 (mètode A) amb pols PUR sense retardants de flama però seguint la metòdica de trans-esterificació.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	157	9
CATALITZADOR 1	5,2	0,30
POLS	530	30
POLIÈSTER 1	1048	60

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	70000(23ºC)
I_A poliol	0,3
pH	9,1
I_{OH} final/teòric	292 / 282
Peq. final/teòric	192 / 199

Discussions:

Dóna una acidesa bona i un pes equivalent molt pròxim al teòric, però la viscositat és massa elevada; tot i que s'ha de tenir en compte que hi hagut un error a l'hora de fer els càlculs i la proporció de pols afegida no és l'adequada, ja que se n'hi ha de posar menys perquè és pols sense retardants de flama (se li desconta el % corresponent).

RP-124:

Objectius:

Consisteix en provar de fer una transesterificació a partir dels polièsters 1 i 2, en les mateixes proporcions que els trobem en una glicòlisi habitual.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	224	15
CATALITZADOR 1	5,2	0,34
POLS	551	36
POLIÈSTER 1	387	25
POLIÈSTER 2	365	24

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	14820(23ºC)
I_A poliol	2,90
pH	5,20
I_{OH} final/teòric	312 / 307
Peq. final/teòric	180 / 182

Discussions:

El poliol que s'observa per aquest mètode no està prou glicolitzat, poden quedar fragments de cadena massa llargs que són incompatibles amb els polièsters i l'isocianat, per això té una viscositat tan elevada.

En canvi, el pes equivalent obtingut és força pròxim al teòric.

RP-129:

Objectius:

Seguint la metòdica del RP-124, però afegint una mica més de glicol; ja que es vol augmentar la compatibilitat, i després es destil·la mitjançant el buit aquest excés de glicol.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	478	37
CATALITZADOR 1	5,2	0,40
POLS	550	42
POLIÈSTER 1	387	30
POLIÈSTER 2	365	28

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	10760(23ºC)
I_A poliol	0,11
pH	8,97
I_{OH} final/teòric	271 / 306
Peq. final/teòric	207 / 183

Discussions:

Hi ha excès de glicol, per això es destil·la i es recull més quantitat que la teòrica calculada. Durant la reacció es tenen certes complicacions, ja que la bomba de buit se'n va emportar part del producte. A més, es va haver de neutralitzar amb HCl dues vegades, ja que el producte continuava siguent alcalí.

S'ha aconseguit disminuir la viscositat, tot i que encara és força elevada i l'índex d'acidesa és correcte; malgrat que el pes equivalent continua essent baix.

RP-140:

Objectius:

Continuar amb la metòdica seguida a la RP-121, però afegint 1% de catalitzador ja que es va obtenir una viscositat molt elevada i amb més catàlisi es pensa que es podrà disminuir.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	164	13
CATALITZADOR 1	17	1,3
POLS	440	34
POLIÈSTER 1	1096	84

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	37000(23ºC)
I_A poliol	0,68
pH	9,51
I_{OH} final/teòric	355 / 298
Peq. final/teòric	158 / 188

Discussions:

S'aconsegueix baixar la viscositat, tot i que, continua alta i mantenir un bon índex d'acidesa. Però el pes equivalent és força baix respecte els límits acceptables.

RP-141:

Objectius:

En aquesta reacció de glicòlisi es segueixen els passos de l'anterior però afegint catalitzador 2, ja que en estudis anteriors [10] s'ha comprovat com s'aconsegueix tenir viscositats més baixes que amb el catalitzador 1. Es posa un 4%.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	164	13
CATALITZADOR 2	68	5
POLS	440	34
POLIÈSTER 1	1096	84
POLIÈSTER 2	220	17

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	22920(23ºC)
I_A poliol	0,68
pH	9,81
I_{OH} final/teòric	325 / 286
Peq. final/teòric	173 / 194

Discussions:

Les propietats del poliol són similars a la RP-140; encara que s'ha obtingut una viscositat bastant elevada, és més baixa que la obtinguda en la RP-140.

RP-143:

Objectius:

Repetir la RP-141 però afegint l'agent retardant en la proporció que s'utilitza habitualment a producció, per tal de veure la seva influència.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	164	13
CATALITZADOR 2	68	5
POLS	440	34
POLIÈSTER 1	1096	84
POLIÈSTER 2	220	17

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	17960(22ºC)
I_A poliol	0,45
pH	9,71
I_{OH} final/teòric	348 / 286
Peq. final/teòric	161 / 196

Discussions:

Degut a què els resultats són semblants a la RP-141 es veu com aquest retardant de flama no influeix gaire en el procès de recuperació i obtenció del nou poliol.

RP-146:

Objectius:

Com que no s'ha tingut èxit amb les reaccions RP-144 i RP-145, es fa una nova basada en la RP-141 (on teníem un 4% de catalitzador) però provant amb espuma PIR; amb el control de pH estricte degut a l'acidesa que aporta aquest tipus d'espuma. També seguint la RP-140, on teníem 17 g de catalitzador,i s'observa que no succeeix el mateix que a la RP-144 i RP-145 d'incompatibilitat entre el polièster i el medi alcalí.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	164	13
CATALITZADOR 2	68	5
POLS	440	34
POLIÈSTER 1	1096	84
RETARDANT DE FLAMA 2	88	7

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	14400(22ºC)
I_A poliol	1,15
pH	8,20
I_{OH} final/teòric	328 / 271
Peq. final/teòric	171 / 207

Discussions:

L'índex d'acidesa s'ha vist afectat pel tipus d'espuma emprat, ja que ha resultat més elevat que la RP-143; a més, com que ha disminuït la viscositat també ha baixat el pes equivalent (tot i que mínimament).

Cada cert temps es va traient mostra per controlar el pH i veure si se li ha d'afegir més catalitzador.

Catalitzador 2 (g)	***pH***	***Comentaris***
68	4	quan la pols comença a tenir dificultat per dissoldre's.
20	7,3	al cap d'uns 20 min d'haver afegit els 20 g.
10	7,7	al cap d'uns minuts trèiem mostra per mirar el pH.
10	8,2	al cap d'uns minuts trèiem mostra per mirar el pH.
10	8,3	al cap d'uns minuts trèiem mostra per mirar el pH.
10	8,6	al cap d'uns minuts trèiem mostra per mirar el pH.
10	8,4	acabem d'afegir la pols que falta i tenim pH=6,89 s'afegeix més i es comprova pH
10	7,1	al cap d'uns minuts trèiem mostra per mirar el pH.
10	7,3	al cap d'uns minuts trèiem mostra per mirar el pH.
20	7,7	al cap d'uns minuts trèiem mostra per mirar el pH.

Taula 4. Resultats del control de pH durant la reacció.

No s'obté cap incompatibilitat entre el polièster i el medi bàsic ja que la viscositat és semblant a les reaccions anteriors; a més, l'índex d'acidesa final és correcte, entre 0-2 i això demostra el control estricte seguit de pH durant la reacció.

RP-149:

Objectius:

Es tracta de repetir el RP-141 però afegint un excés de glicol, que en principi, ajuda a trencar més bé la cadena d'enllaços per tal d'obtenir una viscositat més baixa. A més, fa que es dissolgui més bé la pols, ja que la durada d'addició de pols fins ara en aquest mètode ha estat d'unes 2h aproximadament. Llavors, finalment aquest excés de glicol es destil·la. Una altre diferència respecte la RP-141 serà que es neutralitza, al final de tot, la basicitat.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	164	13
CATALITZADOR 2	68	5
POLS	440	34
POLIÈSTER 1	1096	84

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	22400(23ºC)
I_A poliol	0,24
pH	9,18
I_{OH} final/teòric	336 / 289
Peq. final/teòric	167 / 194

Discussions:

No s'aconsegueixen els propòsits, ja que la viscositat és similar a la RP-141; a més, la pols ha trigat 2h a dissoldre's, alentint el procés.

Hi ha molt de precipitat en el producte, segurament, degut a haver afegit l'HCl, ja que en la RP-141 no s'observava cap precipitat.

RP-152:

Objectiu:

Està basada en la RP-149, on es posa un excés de glicol (que al final es destil·la) per obtenir una viscositat molt més baixa, però fent servir pols de fàbrica (les briquetes compactades anteriorment). També es té en compte, com en la RP-151 (del mètode A)

que la proporció de pols ha de ser una mica més elevada, ja que en la pols de fàbrica hi ha un % més, aproximadament, corresponent al retardant de flama 2.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	379	29
CATALITZADOR 2	68	5
POLS	528	40
POLIÈSTER 1	1097	84
HCl	5,33	0,41

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	7190(22ºC)
I_A poliol	0,46
pH	8,80
I_{OH} final/teòric	434 / 268
Peq. final/teòric	129 / 209

Discussions:

S'aconsegueix una viscositat molt més baixa, encara més que el poliol obtingut en la RP-149; però això ens afecta al pes equivalent, que també baixa bastant respecte el teòric. Es té la hipòtesi que ens pugui haver baixat el pes equivalent degut a què en algun moment de la reacció hi hagut un pH massa alcalí que hagi facilitat una descarboxilació excessiva.

Es decideix neutralitzar abans de destil·lar el glicol, a diferència de la RP-149, per tal de destil·lar a pH=7 enlloc de un pH tan alcalí (pH=9).

En aquesta reacció de glicòlisi no hi ha cap precipitat a l'hora d'afegir l'HCl.

RP-163:

Objectius:

Es tracta de repetir la RP-141 però baixant la catàlisi, és a dir, enlloc d'afegir un 4% de catàlisi afegir un 1,5% respecte el pes total; evitant així que es descarboxili tant.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	164	13
CATALITZADOR 2	25,5	2
POLS	440	34
POLIÈSTER 1	1096	84

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	42240(21ºC)
I_A poliol	0,69
pH	8,87
I_{OH} final/teòric	315 / 297
Peq. final/teòric	178 / 189

Discussions:

El producte té bones propietats, tot i que la viscositat és força elevada.

A més, com que hi ha menys quantitat de catalitzador la pols no es dissolt entre 180-190ºC (com fins ara), sinó entre 210-220ºC.

RP-164:

Objectius:

És fer el mateix que en la RP-163 però enlloc de fer servir catalitzador 2 com a catàlisi es fa servir catatitzador 1.

Proporcions:

MATÈRIES PRIMERES	QUANTITATS (grams)	%
GLICOL	164	13
CATALITZADOR 1	25,5	2
POLS	440	34
POLIÈSTER 1	1096	84

Resultats:

RESULTATS FINALS	
Viscositat (cPs)	626000 (mirat amb l'agulla número 4 del viscosímetre, a 22,5ºC)
I_A poliol	1,23(IB)
pH	9,84
I_{OH} final/teòric	391 / 298
Peq. final/teòric	143 / 189

Discussions:

El producte és de molt males propietats; té una acidesa i viscositats molt més elevades i un pes equivalent molt més baix que la RP-163.

Tot i que en tots els resultats (tan pel que fa al mètode A com el B) s'han parlant de condicions de temperatura, temps i rendiment de reacció no s'han presentat taules de resultats d'aquests paràmetres, degut a què l'empresa on es realitza el projecte ha volgut que fossin confidencials. Però es tenen presents per a les conclusions d'aquest projecte, ja que són condicions molt importants en les reaccions de glicòlisis.

4.2 ESCUMES OBTINGUNES A PARTIR DEL POLIOL DE RECUPERACIÓ

Després de cada reacció de glicòlisi es prova el producte fent escumes al laboratori, per tal de veure si aquests poliols poden ser utilitzats a la fabricació de blocs de poliuretà.

Per comprovar la bondat dels poliols de recuperació s'utilitzen escumes de poliuretà basant-se en les fórmules estàndards de fàbrica. La idoneïtat del poliol utilitzat en aquestes escumes es mesura controlant la reactivitat , és a dir, temps de crema (temps en que la mescla comença a escumar), de fil (temps en que el polimer comença a solidificar) i de curat (valor de resistència a la compressió per identació passat un temps determinat de moldeig); i també és important assajar les propietats mecàniques de resistència a la compressió en els tres sentits.
Sempre s'utilitza una escuma estàndard com a blanc per comparar propietats.
La reactivitat pel que fa als temps s'ajusta per què tinguin temps similars al del blanc.
El curat no es pot ajustar; es pot dir que està en funció, a vegades, del catalitzador utilitzat.
Pel que fa a les propietats, la compressió paral·lela ha de ser el més propera possible al blanc; a més, la suma de la compressió perpendicular i paral·lela han de ser el més elevada possible.
També és molt important les observacions que es puguin anotar durant les proves sobre l'escuma; és a dir, que el líquid no s'estriï, ja que sinó és indicatiu de incompatibilitat, provoca porus i una estructura cel·lular del polímer dolenta.

A continuació es presenten les taules de resultats de les escumes provades al laboratori pel mètode A i pel mètode B; només d'aquelles que ha estat possible, ja que el poliol obtingut presentava les característiques que el feien apte per a ser utilitzat per a fabricar escumes.

	N. Poliol recuperació	Blanc	RP120	RP123	RP126	RP134	RP136	RP137	RP138	RP150	RP153
Reactivitat poliol recuperació a laboratori	**Temps de crema (")**	46	40	48	48	45	46	47	47	43	42
	Temps de fil (")	135	100 (no fa fil)	105	140	145	105	130	150	120	140
	Curat VII (kg)	53	76	56	21	57	64	60	38	53	60
Caracterització de les escumes obtingudes a partir de poliol de recuperació	**densitat (kg/m3)**	40,50	43,60	43,20	39,50	---	40,6	42,3	42,7	45,5	42
	Compressió ⊥ (kg/cm2)	0,97	0,88	1,06	1,05	---	0,80	1,01	1,09	1,10	0,88
	Compressió || (kg/cm2)	2,52	2,38	2,48	1,79	---	2,07	2,26	2,38	2,62	1,80
	Compressió ⊥ (kg/cm2) a dens. 40	0,96	0,81	0,98	1,06	---	0,79	0,96	1,02	0,97	0,84
	Compressió || (kg/cm2) a dens. 40	2,49	2,18	2,30	1,81	---	2,04	2,14	2,23	2,30	1,71
	∑compressió ⊥ + || (kg/cm2) a dens. 40	3,45	2,99	3,28	2,87	---	2,83	3,10	3,25	3,27	2,55
	Observacions	Espuma molt poc friable	El component s'estria lleugerament pell friable recient, espuma no friable i aspecte bastant dolent	Pell mínimament friable recentment, i espuma molt poc friable	pell friable recentment, espuma friabilitat regular	pell recent friable, espuma molt friable	pell recent friable, espuma friable	Pell recent friable, espuma poc friable	Pell recent friable, espuma poc friable	el component s'estria molt poc, pell recent friable, espuma gens friable	el component no s'estria, pell recent friable, espuma friable amb poro gran

Taula 5. Resultats d'escumes pel mètode A

	N. Poliol recuperació	Blanc	RP121	RP124	RP129	RP130	RP131	RP140	RP141	RP143	RP146(PIR)	RP149	RP152	RP163
Reactivitat poliol recuperació a laboratori	**Temps de crema (")**	46	52	--	45	---	37	43	44	45	56	46	38	44
	Temps de fil (")	135	170	--	160	135	125	125	95	110	155	120	120	120
	Curat VII (kg)	53	53	--	--	---	26	83	102	102	61	102	91	71
Caracterització de les escumes obtingudes a partir de poliol de recuperació	**densitat (kg/m3)**	40,50	42,50	--	--	---	43,40	43,6	42,8	44,4	44,8	45	41,1	44,8
	Compressió ⊥ (kg/cm2)	0,97	0,94	--	--	---	1,34	1,08	1,04	1,04	0,97	1,11	1,02	1,37
	Compressió || (kg/cm2)	2,52	1,95	--	--	---	1,95	2,24	2,32	2,37	2,48	2,67	1,62	2,25
	Compressió ⊥ (kg/cm2) a dens. 40	0,96	0,88	--	--	---	1,24	0,99	0,97	0,94	0,87	0,99	0,99	1,22
	Compressió || (kg/cm2) a dens. 40	2,49	1,84	--	--	---	1,80	2,06	2,17	2,14	2,21	2,37	1,58	2,01
	∑compressió ⊥ + || (kg/cm2) a dens. 40	3,45	2,72	--	--	---	3,04	3,05	3,14	3,08	3,08	3,36	2,57	3,23
	λ recent (w/mk)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Observacions	espuma molt poc friable	El component s'estria i queda un mica de líquid en el fons, pell friable recent, espuma molt poc friable i amb no gaire bon aspecte	No cura bé, és molt lent i s'estria. Espuma amb no gaire bon aspecte.	El component s'estria i queda quasi líquid en el fons, la espuma té el poro lleig i colapsa	Component estriat amb mal aspecte	pell recent friable, espuma bastant friable	el component s'estria una mica. Pell recent friable	el component s'estria una mica. Pell recent friable	El component s'estria poc pell recent friable, espuma no friable	El component s'estria poc, pell recent friable, espuma no friable	El component s'estria molt poc, pell recent friable, espuma gens friable	El component no s'estria, pell recent friable, espuma molt friable amb poro gran	component no s'estria, espuma poc friable, poro lleugerament més gran

Taula 6. Resultats d'escumes pel mètode B

Aquestes proves es fan en les condicions més extremes, ja que per fer les proves s'utilitza al 100% el poliol de recuperació. Quan el més ideal segurament seria fer-lo servir barrejat amb matèria verge, per exemple amb un 40 o 50% de producte recuperat.
Els resultats, doncs, que es treuen d'aquestes taules són molt generals però donen una idea de quin mètode pot donar més bon resultat i quins factors són els que influeixen més significativament en l'escumat.

Ja que la reactivitat és difícil d'ajustar ens hem basat en les propietats de compressió per veure que el mètode B dóna més bons resultats; ja que s'han aconseguit valors bastant més elevats i pròxims al blanc. Hem considerat com a valors correctes els que tenen un error del ± 15 %, ja que considerant que s'utilitza poliol recuperat al 100% no es pot ser molt més estricte.
Un altre paràmetre important en el que ens hem basat ha sigut en les observacions de les espumes, que en general no han sigut gaire bones ni en el mètode A ni en el mètode B.

S'ha observat que hi ha dues propietats del poliol que influeixen més en l'escumació. Per un costat el pes equivalent ja que els poliols amb pesos equivalents baixos han donat resultats més dolents, tal i com s'observa en el mètode A (mètode amb més pèrdua de pes equivalent). Tot i que la viscositat (paràmetre més dolent del mètode B) també ha donat resultats dolents, ja que fa que hi hagi incompatibilitat a l'hora de barrejar el poliol i l'isocianat. Però tot i així és preferible tenir una viscositat elevada que no un pes equivalent baix, ja que aquesta es pot intentar ajustar i el pes equivalent no.

En definitiva, podríem dir que les reaccions de glicòlisis amb millors resultats d'escumes han estat: la RP-123, RP-138, RP-150 del mètode A i RP-141, RP-149 i RP-163 pel que fa al mètode B.

4.3 EXPERIMENTS APLICATS

Es va aconseguir la col·laboració d'una empresa fabricant de matèries primeres per a la indústria del poliuretà, interessada a provar aquests nous poliols provinents de reciclatge d'escuma de poliuretà.

Es va decidir, després d'analitzar els resultats tant del mètode A com del mètode B, de preparar uns 10 kg de poliol per tal que aquesta empresa, interessada també en el producte recuperat, pogués avaluar-ne la idoneïtat.
Es va optar per utilitzar el mètode B d'obtenció de poliols de recuperació i concretament prenent com a base la reacció de glicòlisi RP-163, que donava bones propietats tant per al poliol (a excepció de la viscositat) com en les escumes provades en els nostres laboratoris. La problemàtica de la viscositat es podria solventar posteriorment afegint a la mescla algun depressor de la viscositat.

Per tant, es va procedir a fer uns 10 kg de poliol al laboratori per tal que aquesta empresa pogués provar l'efectivitat del producte a les seves aplicacions. A més, això serveix per mesurar la fiabilitat de les experiències, veient quina és la repetibilitat que s'obté, de manera que les proves es realitzen amb les mateixes partides de matèries primeres: catalitzador, polièster, pols i glicol; a més, de seguir el més igual possible els passos del mètode B, sobretot pel que fa a temperatures, control de pH i temps de reacció.

A continuació es presenta els resultats de les 8 reaccions de glicòlisi necessàries per a la realització d'aquestes proves.

		RP-166	RP-167	RP-168	RP-169	RP-170	RP-171	RP-172	RP-173
MATÈRIES PRIMERES (GRAMS)	GLICOL	164	164	164	164	164	164	164	164
	CATALITZADOR 2	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5
	POLS	440	440	440	440	440	440	440	440
	POLIÈSTER 1	1096	1096	1096	1096	1096	1096	1096	1096
CARACTERITZACIÓ DEL POLIOL	Viscositat (cPs)	30880(21.5ºC)	29080(21.5ºC)	26400(21.5ºC)	21680(21.5ºC)	26560(22ºC)	26000(21,5ºC)	28200(21,5º)	24600(21,5ºC)
	Index de basicitat	3	3	3	3	3	3	3	3
	pH	8,94	8,77	8,82	8,78	9,06	8,83	8,90	8,94
	IOH final/teòric	308 / 296	311 / 297	303 / 297	312 / 297	304 / 297	315 / 293	310 / 296	315 / 293
	Peq. final/teòric	182 / 190	181 / 189	185 / 190	181 / 188	185 / 189	178 / 192	181 / 189	187 / 190

Taula 7. Resultats dels poliols realitzats pel mètode B per a l'aplicació de l'experiment a una empresa col·laboradora.

Tal i com s'observa en la taula les propietats dels 8 poliols són molt similars i és pot afirmar que hi ha repetibilitat en el mètode.

4.3.1 CONTINUÏTAT DEL PROJECTE

Amb posterioritat a la realització d'aquest treball de fi de projecte, l'empresa col·laboradora va fer les proves amb el producte homogeneïtzat de les 8 reaccions i els resultats que va obtenir varen ser satisfactoris. En els sistemes provats es va arribar a resultats similars als que donava el seu sistema de base utilitzat com a blanc. El problema de la viscositat es va resoldre reformulant el poliol de recuperació amb olis o amb agents retardants de flama líquids de baixa viscositat.
Actualment es continua col·laborant amb aquesta empresa, desenvolupant nous poliols basats en el mètode B.

5. CONCLUSIONS:

Amb aquest projecte s'han aconseguit els objectius marcats al començament d'aquest treball:

1. Pel que fa a la comprovació de la bondat dels dos mètodes bàsics de glicòlisi, es pot dir que tant amb el mètode A com amb el mètode B s'aconsegueix recuperar un dels reactius principals de la fabricació del poliuretà, el poliol.
Després de l'estudi de totes les reaccions de glicòlisis realitzades s'arriba a la conclusió que el mètode B és millor que el mètode A.
A partir de les caracteritzacions dels poliols i l'aplicació a les escumes s'observa que:

- El mètode B dóna un producte amb pes equivalent més alt que segons el mètode A, ja que el mètode A consta de dues etapes i en la segona etapa (etapa d'eliminació d'amines) s'observa una pèrdua de pes equivalent important.
- La reactivitat de la reacció de glicòlisis està molt més controlada en el mètode B. En el mètode A és molt important el control estricte del pH a l'intermedi (després d'haver passat les 3h de la glicòlisi); ja que canvia el resultat del producte en funció dels àcids que finalment s'afegeixen per eliminar les amines en l'etapa final de la reacció. En canvi, en el mètode B s'afegeixen totes les matèries i agents de cop des d'un principi sense intervenir en el producte de intermig.
- La viscositat és l'inconvenient en el mètode B, ja que segons els resultats obtinguts s'observa com el pes equivalent i la viscositat són paràmetres que mantenen una relació directament proporcional. De manera que, en el cas d'aquest mètode tenim un pes equivalent correcte, però en conseqüència si el pes equivalent augmenta també ho fa la viscositat. Per tant, la viscositat en el mètode B és molt elevada. El cas contrari es dóna en el mètode A, ja que tenim un pes equivalent sempre bastant baix i, com a conseqüència també ho és la viscositat.

  Però segons els estudis realitzats és millor el cas que es dóna en el mètode B, ja que resulta molt més fàcil intentar fer baixar la viscositat que no aconseguir augmentar el pes equivalent.

  En canvi, pel que fa a l'índex d'acidesa és una propietat que està bastant controlada tant en el mètode A com en el mètode B, ja que en la majoria de les reaccions s'obtenen valors dintre dels límits acceptables (0-2).

2. L'altre objectiu es centra en els efectes que s'observen en els processos químics de l'escuma, és a dir, les condicions de reacció de glicòlisi:

- És important el control de pH durant l'addició de la pols tant pel mètode A com pel mètode B; ja que s'ha comprovat que si el pH és inferior a 7 el medi àcid pràcticament atura la reacció de glicòlisi de la pols. I si el pH és superior a 10 el medi bàsic provoca generació d'amines per fragmentació excessiva de la cadena de poliuretà (descarboxilació).

  Però el pH és un paràmetre molt més controlat en el mètode B que en el A, ja que en el mètode A hi ha una etapa en la què s'afegeixen àcids i el pH es pot veure molt afectat.
- El control de la temperatura de reacció també és molt important, ja que s'ha comprovat que no pot ser inferior a 180ºC perquè no glicolitza bé (trenca) ni superior a 220ºC ja que glicolitza massa i es descarboxila donant rendiments baixos de reacció.
- Pel que fa al temps, hem observat que l'òptim en el mètode A per fer la glicòlisi han de ser 4 hores aproximadament; i en el mètode B, s'ha de deixar unes 5 o 6 hores aproximadament; ja que en ambdós casos s'observa com la viscositat és més baixa per cada mètode.
- El catalitzador que s'acaba decidint utilitzar és el catalitzador 2 perquè és un dels que s'utilitza per fer escumes i no és necessari fer cap tractament addicional de neutralització.
- Finalment, pel que fa als retardant de flama, tant el 1 com el 2, no influeixen significativament en les propietats dels poliols.

Nom, data i DNI:

7. PRESSUPOST

A continuació es mostren els costos derivats de l'experimentació realitzada durant el desenvolupament d'aquest projecte.

7.1 RECURSOS HUMANS

Activitat	**Quantitat (hores)**	**Cost unitari (€/unitat)**	**Cost total (€)**
Recerca i estudi de la informació	160 h	13 €	2.080 €
Mètodes analítics	240 h	13 €	3.120 €
Reaccions de glicòlisis i anàlisis	560 h	13 €	7.280 €
Elaboració dels resultats	80 h	13 €	1.040 €
Aplicació del mètode B	120 h	13 €	1.560 €
Confecció de documents	120 h	13 €	1.560 €
Subtotal	**1280 h**		**16.640 €**

7.2 LABORATORI

Equip, material i reactius	Quantitat (unitat)	Cost unitari (€/unitat)	Cost total (€)
Bureta 25 ml zero automàtic	3	391,10 €	1.173,30 €
Junta de goma	10	41,00 €	410,00 €
Termòmetre	3	72,36 €	217,08 €
Tub de guia per varilles sense eix	2	52,00 €	104,00 €
Cable per pH 25 i elèctrode	1	36,00 €	36,00 €
Tubs 16X160 de 20 ml	3	70,60 €	211,80 €
Matrassos erlenmeiers 100 ml esmerilats	10	40,50 €	405,00 €
Taps mascle tancat esmerilat	10	21,35 €	213,50 €
Pera de goma	3	10,30 €	30,90 €
Tub guia de varilla agitadora	3	62,78 €	188,34 €
Matràs esfèric de l'agitador de 200 ml	3	132,30 €	396,90 €
Bureta sobretaula de 50 ml	6	199,46 €	1.196,76 €
Agitador esmerilat	5	103,60 €	518,00 €
Escobilla	2	2,40 €	4,80 €
Elèctrode amb diafragma	2	163,00 €	326,00 €
Vasos de precipitats de 500 cc	5	50,62 €	253,10 €
Vasos de precipitats de 1000 cc	5	99,42 €	497,10 €
Columna llisa de 150 mm	2	27,78 €	55,56 €
Bossa anella rashing	1	13,40 €	13,40 €
Adaptador mascle	1	36,10 €	36,10 €
Col·lector pel buit	2	37,34 €	74,68 €
Refrigerant esmerilat	2	55,48 €	110,96 €
Peça destil·lació	2	35,92 €	71,84 €
Iman	5	4,92 €	24,60 €
Espàtula inoxidable	2	5,50 €	11,00 €
Vitrina extracció de gasos	1	8.193,45 €	8.193,45 €
Balança precisió analítica	2	1.412,00 €	2.824,00 €
Subtotal	**96**	**11.370,68 €**	**17.598,17 €**

7.3 COST GLOBAL

TOTAL ACTIVITATS	
Recursos humans	16.640 €
Laboratori	17.598,17 €
ALTRES DESPESES	
Material oficina	900,00 €
Aigua i llum	750,00 €
Despeses impressió	50,00 €
Despeses reparació material laboratori	150,00 €
TOTAL PROJECTE	360.88,17€

8. PLANIFICACIÓ

Per aquest estudi s'han realitzat tasques que necesiten temps de dedicació.

Considerant que l'estudi es realitzés per una sola persona amb dedicació completa, vuit hores al dia i cinc dies la setmana, la planificació per al projecte seria la mostrada al següent diagrama d Gantt.

		SETMANA																													
	TASQUES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1. Planificació del projecte	1.1 Objectius del projecte																														
	1.2 Abast del projecte																														
2. Recerca d'informació per fer d'introducció	2.1 Recopil·lació i estudi de llibres de biblioteca																														
	2.2 Seguiment de projectes realitzats anteriorment																														
	2.3 Lectura d'articles relacionats																														
3. Mètodes analítics	3.1 Redacció de la metodologia																														
	3.2 Coneixement i estudi de les metòdiques analítiques dels poliols																														
	3.3 Comprovació de la bondat dels mètodes analítics																														
4.Coneixement i estudi dels muntatge de la reacció	4.1 Pràctiques amb la reacció del mètode A																														
	4.2 Pràctiques amb la reacció del mètode B																														
	4.3 Realització d'experiments amb el mètode A i anàlisis dels poliols																														
	4.4 Realització d'experiments amb el mètode B i anàlisis dels poliols																														
	4.5 Proves amb les escumes dels poliols recuperats																														
5. Elaboració dels resultats	5.1 Repàs dels experiments del mètode A																														
	5.1.1 Redacció dels resultats de les reaccions																														
	5.2 Repàs dels experiments del mètode B																														
	5.2.1 Redacció dels resultats de les reaccions																														
6. Aplicació del mètode B a una empresa interessada	6.1 Realització de 8 poliols per les proves																														
	6.2 Resultats analítics dels poliols																														
	6.3 Resultats de les aplicacions fetes a l'empresa interessada																														
7. Redacció últims documents	7.1 Pressupost i diagrama																														
	7.2 Redacció memòria																														

6. BIBLIOGRAFIA

A continuació es presenta la bibliografia utilitzada per a la realització d'aquest projecte:

[1] GÜNTER OERTEL, "Polyurethane Handbook" Editorial Hanser, Munich, 1994.

[2] R. W. Tess, G. W. Poehlein, "Applied Polymer Science", 2nd Ed., ACS Symposium Series 285, 1985.

[3] JOSEP NADAL Y SOY, " Tesis doctoral: Noves aproximacions a la síntesi i caracterització de poliglicols al·lílics, polihidrosiloxans i surfactants copolimèrics. Avaluació d'aquests surfactants en formulacions de poliuretà", Girona, octubre 2002.

[4] A.DEMHARTER, "Polyurethanes World Congress ' 97", 1997.

[5] R.M. HILL, S.A. Snow, R.E. Stevens, "Silicone Surfactants", Ed. New York, 1999.

[6] R. SHARMA, "Surfactant Adsorption and Surface Solubilization, ACS Symposium Series 615, 1995.

[7] J. P. Armistead, G. L. Wilkes, R. B. Turner, J. Appl. Polym. Sci., 1998.

[8] A.FARKAS, P. F. Strohm, Ind. Eng. Chem. Fund., 1965.

[9] KURT C. FRISCH, DANIEL KLEMPNER I GROFFREY PRENTICE, "Recycling of polyurethanes advances in plastics recycling" Editorial Technomic plubication, 1999.

[10] FIOL, N.; BOLLÓ, F.; PELLICER, N.; "Chemical Industry and Environment", volum III, "Air – Wastes - Miscellany", comunicació presentada en el congrés "European Meeting on Chemical Industry and Enviroment" del 2-4 juny del 1993. Organitzat per la Universitat Politècnica de Catalunya – Universitat de Girona – Societat Catalana de Tecnologia (Institut d'Estudis Catalans). Editat per N. Pellicer i M. Rigola.