ENTREGABLE 2.2
PROYECTO PURPOL — 2024-2025

INVESTIGACIÓN DEL RECICLAJE QUÍMICO Y BIOLÓGICO DE ESPUMAS DE POLIURETANO PARA LA GENERACIÓN DE POLIOLES DE USO EN ADHESIVOS PARA LA MADERA "PURPOL"

Entregable 2.2: Informe publicable de resultados

Programa: Proyectos de I+D en colaboración con empresas
Número de proyecto: 22400060
Expediente: IMDEEA/2024/40
Duración: Del 01/06/2024 al 30/09/2025
Coordinado en AIDIMME por: SOLERA GADEA, GEMA

GENERALITAT VALENCIANA
Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea
AIDIMME INSTITUTO TECNOLÓGICO

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS DEL PROYECTO 2

2. TRATAMIENTO DE MATERIALES DE RELLENO PARA OBTENER ESPUMAS FLEXIBLES DE POLIURETANO (PUF) 4

2.1. ESPUMAS FLEXIBLES DE POLIURETANO 4
2.2. CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANO (PUF) 5
2.2.1 DETERMINACIÓN DE LA FUERZA/DEFORMACIÓN EN COMPRESIÓN 5
2.2.2 DEFORMACIÓN REMANENTE 8
2.2.3 RESISTENCIA AL DESGARRO 9
2.2.4 ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE FTIR 12
2.3. ESTUDIO Y SELECCIÓN DEL PROCESO DE RECICLADO DE PUFS 15
2.3.1 RECICLADO QUÍMICO 17
2.3.2 RECICLADO BIOLÓGICO 23

3. RECICLADO QUÍMICO DE PUF A ESCALA DE LABORATORIO Y CARACTERIZACIÓN DE POLIOLES 25

3.1. PROCESO DE RECICLADO QUÍMICO DE ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXIBLE 25
3.1.1 RECICLADO QUÍMICO MEDIANTE GLICÓLISIS 25
3.1.2. RECICLADO QUÍMICO MEDIANTE DEEP EUTECTIC SOLVENT (DES) 28
3.2. CARACTERIZACIÓN DE POLIOLES OBTENIDOS A PARTIR DEL RECICLADO QUÍMICO DE ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXIBLE 29

4. PROCESO DE BIODEGRADACIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXIBLE EN UN BIORREACTOR Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS 38

5. FORMULACIÓN DEL ADHESIVO CON POLIOL RECICLADO DE ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXIBLE 42

5.1. FORMULACIÓN DE ADHESIVOS CON POLIOL RECICLADO DE PUF 42
5.2. CARACTERIZACIÓN DE ADHESIVOS FORMULADOS 44

6. RESUMEN Y CONCLUSIONES 54

7. BIBLIOGRAFÍA 56

1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS DEL PROYECTO

El uso masivo del poliuretano (PU) a nivel global, ha provocado un aumento de la cantidad de residuos, lo cual provoca un efecto devastador en la tierra. Por ello, la gestión de los residuos correspondientes a los productos que han llegado al fin de su vida útil es uno de los principales problemas del mundo moderno [1].

Actualmente, las técnicas más extendidas para la gestión de los residuos de poliuretano es la incineración o vertederos, ambos causan problemas medioambientales, como contaminación del aire y del suelo.

Como consecuencia, encontrar métodos sostenibles económicamente y medio ambientalmente es un tema prioritario [2].

Existen diferentes estudios en los cuales emplean el reciclado químico, como solución a este problema, los más comunes son: hidrólisis, metanolisis, aminólisis, amoniolisis, acidólisis, fosforolisis y glicólisis [1] [2].

En concreto, el reciclado mediante la reacción de glicólisis, es uno de los métodos más extendidos, especialmente para las espumas flexibles de poliuretano [3] [4].

Por otra parte, los métodos de reciclado biológico es un campo de investigación que no está tan extendido como el químico, pero es interesante porque es un proceso limpio, libre de tóxicos [5] [6].

El objetivo general del proyecto se basa en el reciclado de las espumas de poliuretano flexibles (PUFs), derivadas de desecho de colchones y almohadas, con el fin de obtener polioles de buena calidad y similares a los productos de partida. Estos polioles reciclados se emplearán finalmente para formular adhesivos para la industria de la madera.

Los adhesivos de poliuretano son los materiales de estas familias más utilizados para la madera. En ellas se emplean resinas de poliisocianado, las cuales proceden de manera general de productos de origen fósiles y vírgenes, lo que supone una importante contribución negativa a la huella de carbono e impacto ambiental en general.

Los objetivos específicos son:

- Conocimiento de cómo tratar el colchón para separar la espuma de poliuretano.
- Caracterización de las espumas de poliuretano (PUF) procedentes de colchones.
- Estudio y selección del mejor proceso químico y biológico para el tratamiento de la espuma de (PUF), con el fin de obtener polioles de alta calidad que permitan volverlos a introducir en un segundo proceso de valorización.
- Realización de procesos químicos seleccionados previamente para obtener polioles a partir de PUF reciclado.
- Realización de procesos de biodegradación para estudiar los productos obtenidos a partir de los PUFs.
- Caracterización de los polioles.
- Formulación y caracterización de adhesivos a partir del poliol obtenido del reciclado de PUF de colchones.
- Transferencia de resultados al mercado.

2. TRATAMIENTO DE MATERIALES DE RELLENO PARA OBTENER ESPUMAS FLEXIBLES DE POLIURETANO (PUF)

Las espumas de poliuretano flexible son materiales ampliamente utilizados en la fabricación de colchones y almohadas gracias a su versatilidad, capacidad de adaptación y excelente relación entre coste y rendimiento. Estas espumas se obtienen mediante una reacción química entre un poliol y un isocianato, formando una estructura celular abierta que permite una buena ventilación, suavidad y elasticidad. Su fórmula puede ajustarse para obtener diferentes niveles de firmeza, resiliencia y densidad, lo que las hace ideales para productos diseñados para el confort.

2.1. Espumas flexibles de poliuretano

Las espumas flexibles de poliuretano (PUF) constituyen uno de los materiales más utilizados en el sector del descanso, especialmente en la fabricación de colchones y almohadas, debido a su excelente combinación de confort, adaptabilidad, durabilidad y bajo coste. Se producen mediante la reacción entre un poliol y un isocianato, generando una estructura celular abierta que confiere a la espuma su característica elasticidad, suavidad y transpirabilidad. Su formulación puede modificarse mediante la variación de los componentes y aditivos empleados, lo que permite obtener espumas con distintas densidades, firmezas y grados de resiliencia, adaptándose así a las diferentes necesidades del mercado.

En el marco del proyecto PURPOL, se ha trabajado con diferentes tipos de espumas de poliuretano procedentes tanto de residuos como de procesos industriales, con el objetivo de someterlas a tratamientos de reciclado para recuperar su fracción química principal: los polioles. Estas materias primas se destinarán posteriormente a la formulación de nuevos adhesivos de poliuretano sostenibles.

Para ello, se han empleado tres fuentes de material: retales de espumas procedentes del proceso de fabricación de colchones suministrados por COMOTEX, almohadas viscoelásticas fuera de uso proporcionadas por VISCOFOAM, y un colchón desechado como ejemplo de residuo real del sector.

El tratamiento inicial de estos materiales consistió en el desmontaje manual del colchón de desecho para separar las distintas capas y componentes. En este proceso, se retiró primero la cubierta exterior textil y posteriormente las capas internas de espuma.

Estas espumas servirán de base para los posteriores procesos de reciclado químico y biológico.



Figura 1. Material de espumas de poliuretano flexible empleado en el proyecto PURPOL.

2.2. Caracterización de espumas de poliuretano (PUF)

Este apartado consiste en medir las propiedades de partida de los materiales de espumas de poliuretano flexible empleados en el proyecto PURPOL (Figura 1).

Para ello, se han realizado los siguientes ensayos, los cuales se detallan a continuación.

- Determinación de la fuerza/deformación en compresión.
- Deformación remanente.
- Resistencia al desgarro.
- Análisis químicos mediante FTIR

2.2.1 Determinación de la fuerza/Deformación en compresión

La norma UNE-EN ISO 3386-1:1998/A1 establece el método de ensayo para la determinación de las características fuerza-deformación en compresión de materiales poliméricos celulares flexibles de baja densidad, tales como las espumas de poliuretano utilizadas en aplicaciones de amortiguación, confort o aislamiento.

La norma se centra en medir cómo responde el material cuando se somete a esfuerzos de compresión controlados, registrando el comportamiento fuerza-deformación a través de diferentes niveles de deformación. Los resultados obtenidos permiten evaluar propiedades como la firmeza, la resiliencia, la elasticidad y la capacidad de recuperación de la espuma, factores críticos en su desempeño funcional.

AIDIMME Instituto Tecnológico · GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo · IVACE+i Instituto Valenciano de Competitividad e Innovación · Financiado por la Unión Europea

Se emplean probetas de 50 mm × 50 mm x 25 mm, previamente acondicionadas a (23°C ±2°C) y (50% ± 5%) de humedad relativa, se determina el esfuerzo necesario para producir una compresión del 40% a una velocidad constante de (100 +/- 20) mm/minuto. Este ensayo se realiza en Máquina Universal de ensayos mediante dos platos de compresión y en condiciones normales de laboratorio.

De cada probeta, se calcula el valor de esfuerzo en compresión, expresado en kilopascales, según la ecuación (1).

$$CV_{40} = 1000\frac{F_{40}}{A} \quad (1)$$

donde,

CV_{40} es el valor del esfuerzo en compresión al 40%.

F_{40} es la fuerza, en newtons (N), registrada en el cuarto ciclo de carga para una compresión del 40%.

A es el área de la superficie de la probeta en milímetros cuadrados (mm^2).

Los valores de F40 obtenidos para cada una de las muestras se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1 Resultados de la fuerza (en newtons) necesaria para la compresión del 40% de las muestras de espumas de poliuretano flexible.

	F_{40} (N)
ESPUMA 1	2.88
ESPUMA 2	7.25
ESPUMA 3	12.82

En este ensayo se obtienen gráficas de fuerza (eje Y) frente a la variación del recorrido en porcentaje (eje X) para cada material.

Estas curvas representadas en las Figura 2, Figura 3 y Figura 4, permiten visualizar el comportamiento progresivo de cada tipo de espuma bajo diferentes niveles de deformación.

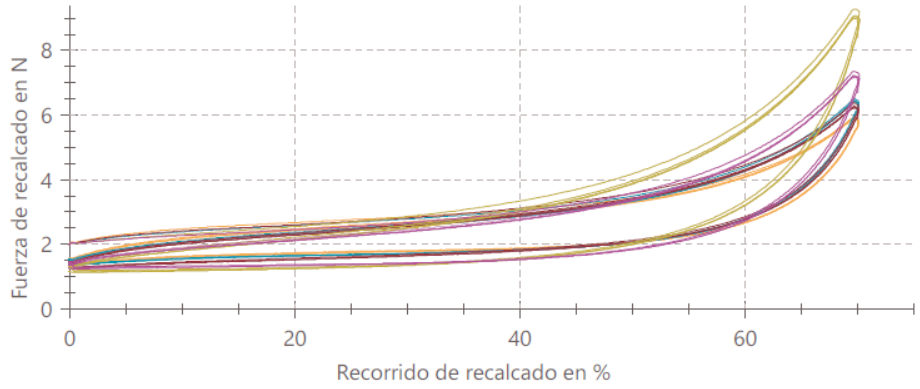


Figura 2. Gráficas de la fuerza (eje Y) sobre la variación del recorrido en % (eje X) de espuma de Espuma 1.

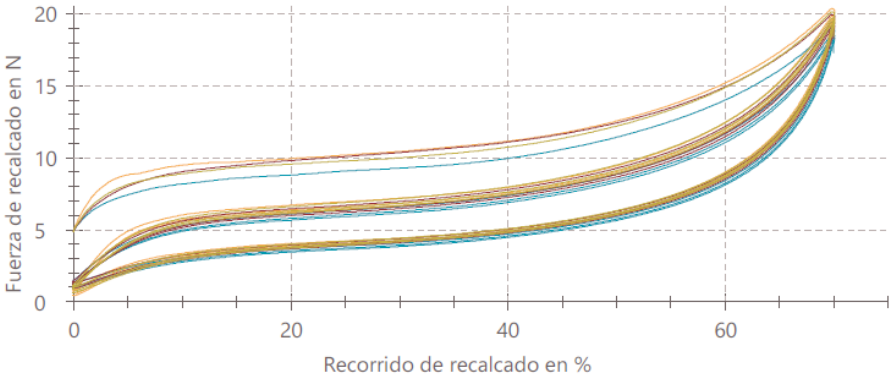


Figura 3. Gráficas de la fuerza (eje Y) sobre la variación del recorrido en % (eje X) de espuma de Espuma 2.

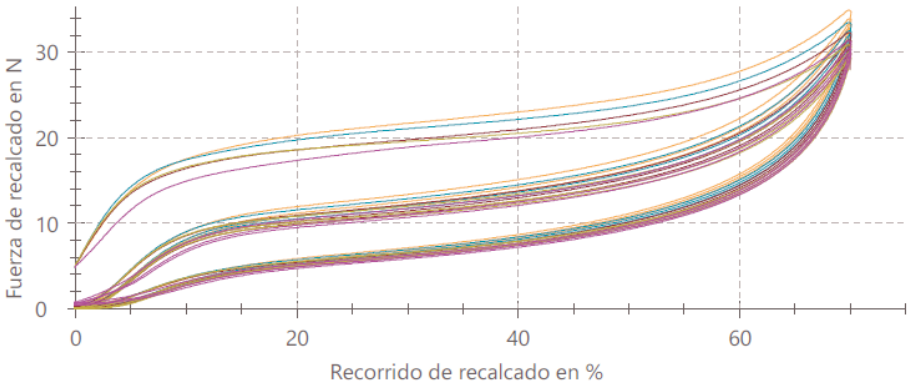


Figura 4. Gráficas de la fuerza (eje Y) sobre la variación del recorrido en % (eje X) de Espuma 3.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

La fuerza de compresión al 40% refleja la resistencia del material a la deformación. A menor F40, mayor es la suavidad o adaptabilidad del material; a mayor F40, mayor es la rigidez y soporte.

- Espuma 1: muestra una curva suave, con pendiente baja incluso a altas deformaciones. Esto es típico de materiales viscoelásticos que amortiguan la presión de forma progresiva. Con un valor de F40 de 2.88 N, presenta una resistencia muy baja. Esto indica que se trata de una espuma extremadamente suave y adaptable.

- Espuma 2: presenta una pendiente más pronunciada, indicando mayor rigidez comparada con la Espuma 1, pero sin llegar al nivel de rigidez del material Colchón. Presenta una F40 de 7.25 N, muestra un comportamiento intermedio, ofreciendo un equilibrio entre confort y soporte.

- Espuma 3: tiene la curva más pronunciada, desde fases tempranas de compresión, indicando que se opone de forma más agresiva a la deformación. Alcanza una F40 de 12.82 N, lo que sugiere una espuma más rígida y resistente.

2.2.2 Deformación remanente

La norma UNE-EN ISO 1856:2019 “Determinación de la deformación remanente por compresión”, establece los procedimientos para determinar la deformación remanente por compresión al 50% en materiales poliméricos celulares flexibles, como las espumas de poliuretano.

Esta propiedad mide la pérdida permanente de espesor de una muestra tras ser sometida a una compresión controlada durante un tiempo y temperatura ambiente, seguida de un período de recuperación.

En este caso particular, se aplica el método B de la norma. Las probetas tienen unas dimensiones de 50 mm × 50 mm × 25 mm, en las que se ha medido el espesor con una aproximación de ±0.02mm, se comprimen mediante dos placas planas al 50% de su espesor y se mantiene el conjunto así formado durante 72 horas en una atmosfera de 23ºC y 50% de humedad relativa. Transcurrido este periodo se deja recuperar la espuma 30 minutos y se vuelve a medir el espesor, calculándose la deformación remanente como el porcentaje de cambio de espesor respecto al espesor inicial.

A continuación, en la Tabla 2, se muestran los resultados obtenidos del ensayo con las

diferentes espumas:

Tabla 2 Valores de deformación remanente, en tanto por ciento (%), de las muestras de espuma de poliuretano.

Referencia	Espesor inicial (mm)	Espesor final (mm)	Deformación (%)
Espuma 1	18,40	17,40	5,55
Espuma 2	24,60	22,55	8,38
Espuma 3	23,96	22,56	5,84

El material Espuma 2 presentó la mayor deformación remanente, con una media del 8,38 % y una desviación estándar de 1,62, lo que indica tanto una mayor pérdida permanente de espesor como una considerable variabilidad entre las probetas.

Por otro lado, Espuma 1 mostró una media más baja de 5,55 %, con una desviación de 0,85, aunque una de sus probetas alcanzó un valor máximo del 13,55 %, lo cual podría estar relacionado con la sensibilidad de su estructura viscoelástica.

El material del Espuma 3 destacó por combinar una deformación media relativamente baja (5,84 %) con la menor desviación estándar de los tres (0,53), lo que refleja un comportamiento más homogéneo.

En conclusión, los resultados indican que tanto Espuma 1 como el Espuma 3 ofrecen mejor recuperación que Espuma 2, siendo la Espuma 3 la más estable dimensionalmente tras la compresión prolongada.

2.2.3 Resistencia al desgarro

La norma UNE-EN ISO 8067:2019 establece los procedimientos y métodos para determinar la resistencia al desgarro de materiales poliméricos celulares flexibles.

El objetivo principal de esta norma es garantizar que los materiales poliméricos celulares flexibles sean capaces de soportar las tensiones mecánicas a las que podrían ser sometidos durante su uso, sin que se produzcan fallos prematuros.

Las probetas empleadas para el ensayo son tipo pantalón. A las probetas de 50 mm x 50 mm x 25 mm, se realiza una incisión perpendicular a las caras, en el centro de la pieza (Figura 5). Posteriormente, se disponen en una máquina universal de ensayos y realiza un esfuerzo de tracción sobre las solapas con el fin de prolongar el corte a velocidad constante de 100 mm/min. La resistencia al desgarro se calcula a partir de la fuerza máxima aplicada durante el ensayo, expresada en N.

Las pruebas se realizaron con una precarga de 2 N y una velocidad de ensayo de 50 mm/min.



Figura 5. Probeta de ensayo (dcha.) y proceso ensayo desgarro (izqda.)

Tabla 3. Valores medios de resistencia al desgarro, de espuma de poliuretano.

Referencia	R (N/m)	Fmax (N)	d (mm)
Espuma 1	152	3,79	25

Referencia	R (N/m)	Fmax (N)	d (mm)
Espuma 2	428	10,68	25

Referencia	R (N/m)	Fmax (N)	d (mm)
Espuma 3	611	12,2	20

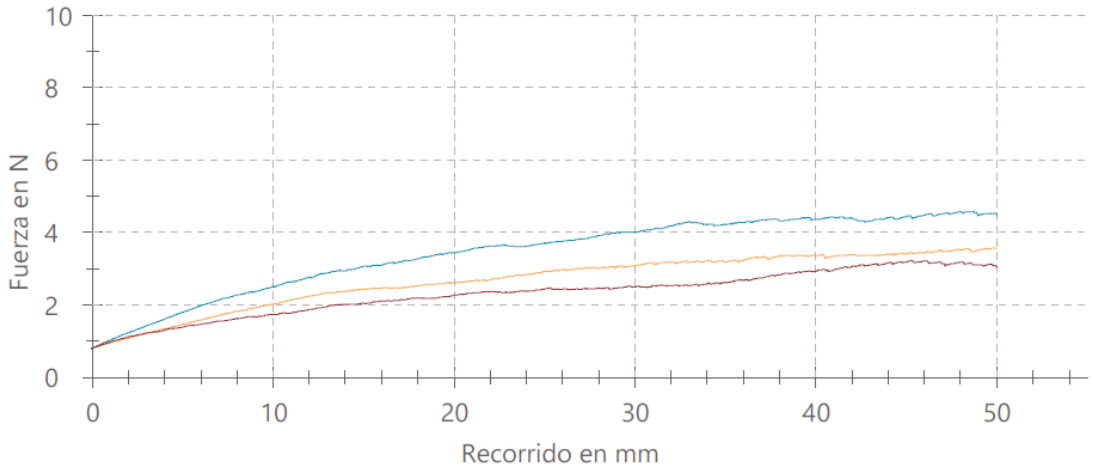


Figura 6. Gráficas de fuerza N (eje Y) sobre la variación del recorrido en mm (eje X) de espuma de Espuma 1.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

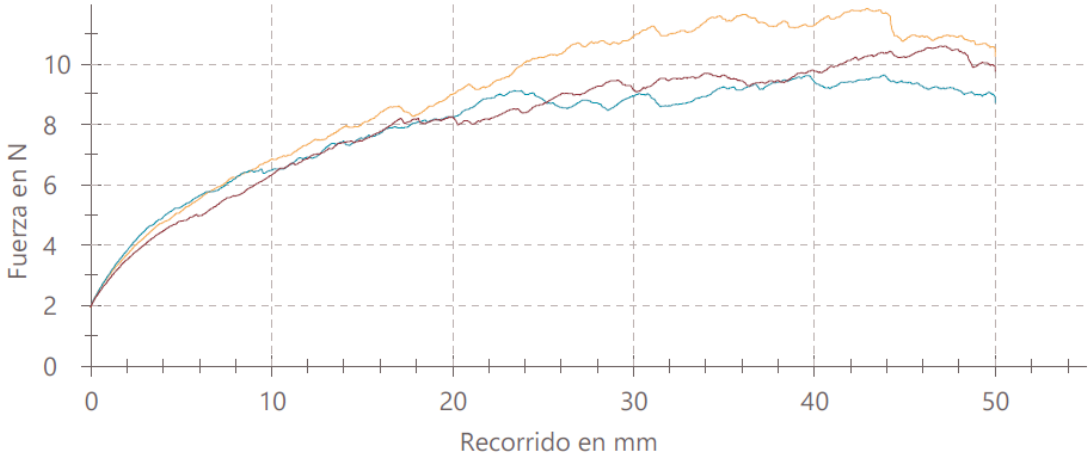


Figura 7. Gráficas de fuerza N (eje Y) sobre la variación del recorrido en mm (eje X) de espuma de Espuma 2.

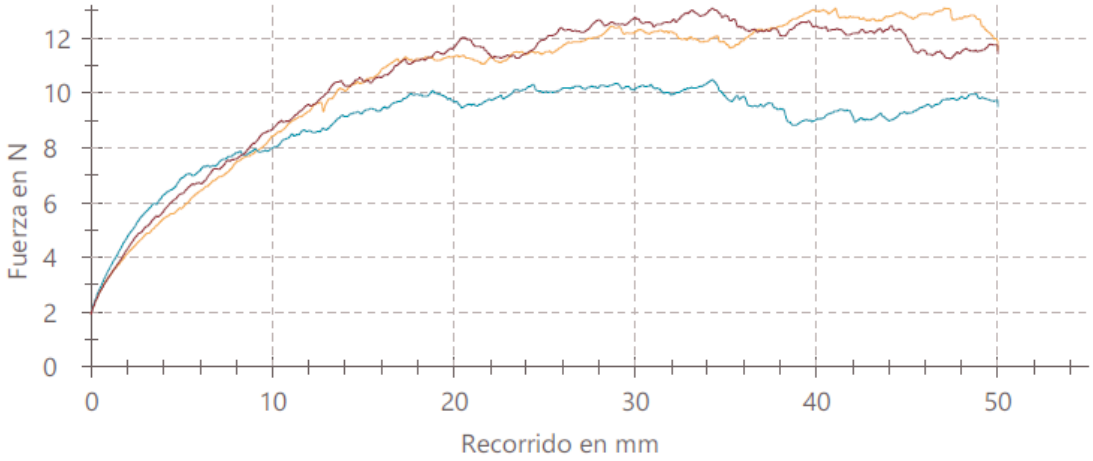


Figura 8. Gráficas de fuerza N (eje Y) sobre la variación del recorrido en mm (eje X) de Espuma 3.

Se registraron la resistencia al desgarro (R en N/m) y la fuerza máxima (Fmax en N) aplicada antes de la rotura del material, con lo cual se analizó el comportamiento mecánico de cada tipo de espuma bajo carga progresiva.

La Espuma 1 mostró una resistencia media al desgarro de 152 N/m y un Fmax promedio de 3,79 N. La gráfica de fuerza frente a recorrido para la Espuma 1 revela un comportamiento progresivo y estable, sin picos bruscos, lo cual indica una deformación controlada.
Las curvas suben gradualmente hasta alrededor de los 4,5 N, confirmando la baja resistencia relativa pero una buena homogeneidad en el comportamiento.

Por otro lado, la Espuma 2 presentó una resistencia media notablemente mayor de 428 N/m y un Fmax promedio de 10,68 N, lo cual indica un comportamiento más uniforme y confiable. La gráfica correspondiente a la Espuma 2 muestra curvas que alcanzan entre 9,6 y 11,8 N, con una pendiente constante.
Estas curvas reflejan una estructura con buena capacidad de carga antes de la fractura, adecuada para aplicaciones que requieren cierta firmeza sin llegar a la rigidez total.

Finalmente, la Espuma 3 fue la que alcanzó los mejores resultados, con una resistencia media de 611 N/m y un Fmax promedio de 12,2 N. Su gráfica presenta curvas con ascensos rápidos y picos que alcanzan hasta 13,1 N, manteniéndose estables en un rango alto durante gran parte del recorrido.

2.2.4 Análisis químico mediante FTIR

Los espectros de infrarrojos de las espumas de poliuretano flexible se registran utilizando un sistema FTIR modelo Spectrum Two de la marca PerkinElmer, acoplado a un accesorio universal de muestreo por reflectancia total atenuada (ATR) (Figura 9). Se emplea un intervalo de espectro de 4000 a 600 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1}. Cada espectro ha sido el resultado de un total de 8 exploraciones. Todos los espectros se corrigen en función de la línea de base para su posterior análisis.

Antes de las lecturas de la muestra se acondiciona el equipo tomando el aire como referencia (background). Para el análisis las muestras se colocan directamente sobre el cristal de ZnSe.



Figura 9. Espectrómetro de infrarrojos.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

- **Espectro IR Espuma 1**

El espectro IR correspondiente a la espuma de poliuretano flexible de Espuma 1 se presenta en la Figura 10.

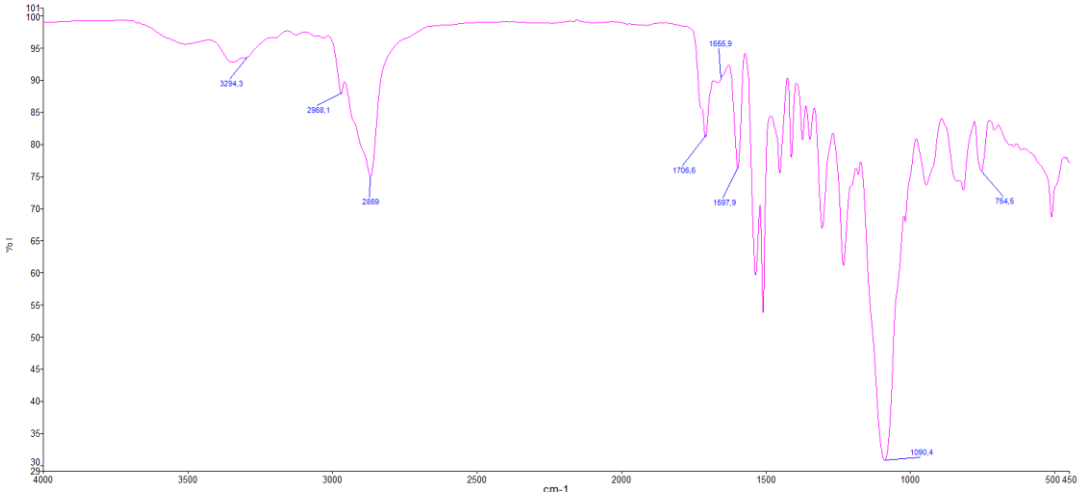


Figura 10. Espectro IR Espuma 1.

- **Espectro IR Espuma 2**

El espectro IR correspondiente a la espuma de poliuretano de Espuma 2 se presenta en la Figura 11.

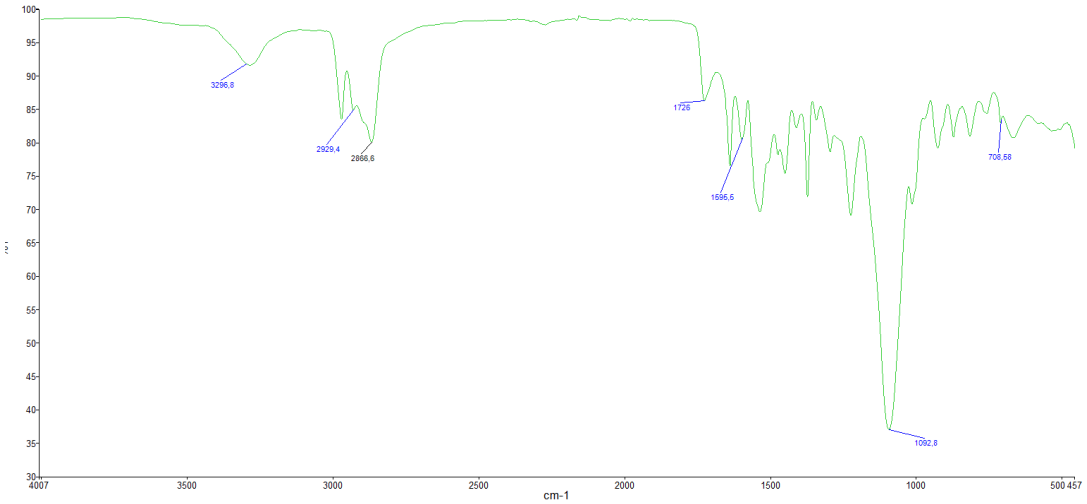


Figura 11. Espectro IR Espuma 2.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

- **Espectro IR Espuma 3**

El espectro IR correspondiente a la espuma de poliuretano flexible se presenta en la Figura 12.

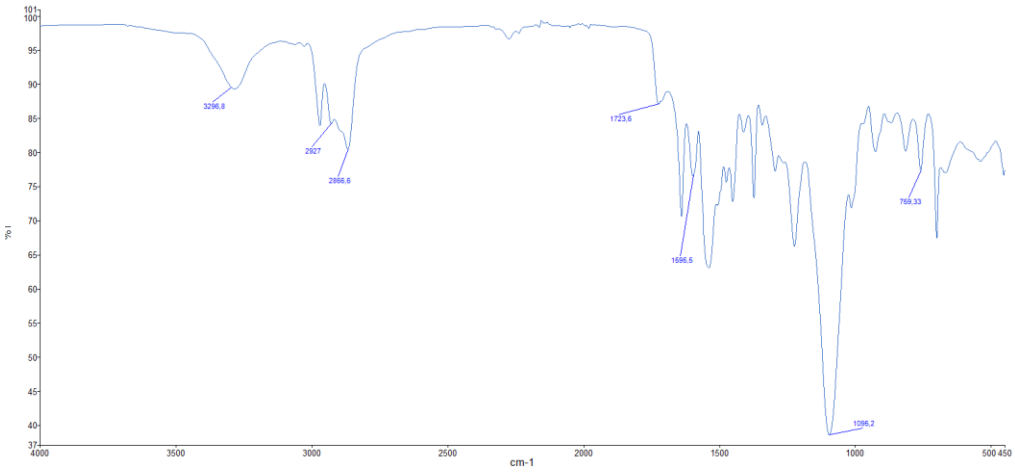


Figura 12. Espectro IR Espuma 3.

Los espectros FTIR-ATR de las espumas de poliuretano flexible procedentes de Espuma 1, Espuma 2 y Espuma 3, muestran características muy similares, confirmando que todas corresponden a poliuretanos flexibles aromáticos basados en polioles de tipo poliéter.

En los tres casos se observa una banda ancha alrededor de 3300 cm^{-1} atribuida al estiramiento N–H de grupos uretano y urea, junto con vibraciones C–H alifáticas en 2920 y 2850 cm^{-1}, indicativas de la presencia de cadenas poliéter.

La ausencia de señal en 2270 cm^{-1} evidencia un grado de reacción completo y la inexistencia de grupos isocianato libres. En la región de carbonilo destaca una intensa banda entre 1705 y 1710 cm^{-1} correspondiente a los uretanos enlazados por puentes de hidrógeno, acompañada de un hombro en torno a 1728 cm^{-1} que representa carbonilos libres, y una señal en 1655 cm^{-1} asociada a ureas formadas durante el espumado.

Además, las bandas en 1595 y 1515 cm^{-1}, junto con las flexiones aromáticas en 770–720 cm^{-1}, confirman la presencia de segmentos duros derivados de isocianatos de tipo TDI o MDI.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

2.3. Estudio y selección del proceso de reciclado de PUFs

Los poliuretanos (PU) son uno de los polímeros más versátiles de la industria [11]. Para la síntesis de los PU se suele emplear poliisocianatos, normalmente metileno difenilo diisocianato (MDI) y tolueno diisocianato (TDI); y polioles, como politeroles o polialcoholes (Figura 13). Las propiedades de los polioles y, por tanto, de los poliuretanos varían dependiendo del número de grupos hidroxilo, la masa molar y el porcentaje de grupos dividido por el óxido de etileno [12].

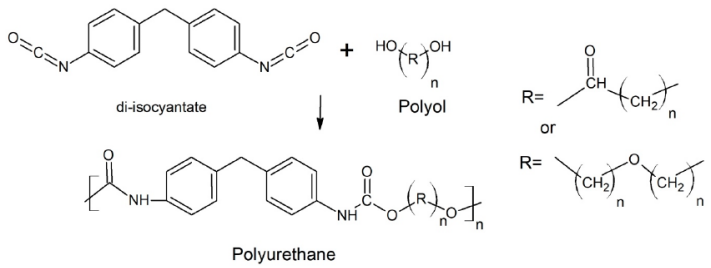


Figura 13. Reacción ejemplo de la síntesis de poliuretano.

El grupo principal formado es el enlace uretano (-NH-COO-), el cual se forma de la reacción del grupo isocianato (-N=C=O) con un grupo alcohol de los polioles. La naturaleza y proporción de los poliisocianatos y los polioles se puede variar según las necesidades, con lo cual, existen conformaciones y formulaciones ilimitadas de poliuretanos. Se puede obtener una amplia variedad de materiales con diferentes propiedades y características en cuanto a aislamiento térmico, conductancia, resistencia y elasticidad [13].

Además de estos productos de partida, isocianatos y polioles, también se incluyen a la reacción una gran variedad de aditivos, como agentes espumantes, cargas y retardantes de llama. Los agentes espumantes más comunes son el cloruro de metileno o el dióxido de carbono, el cual se forma con la reacción del isocianato en contacto con el agua.

Una importante propiedad de los poliuretanos es que presentan segmentos rígidos (isocianatos) y blandos (polioles). El segmento rígido sirve como extensor lateral y proporciona fuerza y dureza al polímero; en cambio, el segmento blando confiere características de absorción, elasticidad y elongación. Esta particularidad permite usar los PU en colchones, recubrimientos, materiales de construcción ligeros y cuero artificial.

Se estima que la producción mundial de PUF aumentará a 12,7 millones de toneladas para 2024 [14]. Por esta razón, el reciclaje de PUF es importante tanto desde el punto de vista económico como ambiental [15].

- **Problema contaminación espumas de PU**

Los plásticos tienen una amplia gama de usos debido a su maleabilidad en diferentes tamaños y formas [16] [17] [18]. Por ello, la utilización y aplicación de los plásticos ha ido aumentando cada año en todos los aspectos de la vida y la tecnología. La cantidad total de plásticos fabricados en el mundo, desde 1950 hasta 2019, ha sido de 8.100 millones de toneladas (Mt). La producción de plásticos aumentó de 2 Mt en 1950 a 359 Mt en 2018 [19]. En cambio, los plásticos de base biológica o biodegradables, actualmente tienen una capacidad de producción global de solo 4 Mt.

Los plásticos se consideran uno de los contaminantes más abundantes y persistentes, pueden permanecer inalterados en el ambiente durante siglos [20] [21] [22]. Las principales amenazas de los plásticos para el medio ambiente y la salud surgen de la acumulación y persistencia en la naturaleza, además de por su fragmentación en pequeñas partículas, denominados microplásticos [23] [24] [25] [26] [27] [28]. Estas micropartículas pueden ser portadores de productos químicos tóxicos o patógenos [29] [30] [31].

- **Tratamiento reciclado de espumas de PU**

Cada año, los europeos generamos 25 millones de toneladas de residuos de plástico, pero menos del 30% se recoge para ser reciclado. Además, según datos oficiales, España tiene bajos porcentajes de reciclaje global de todos los residuos domésticos (33%), por lo que, la mayor parte de estos residuos acaban en vertederos, arrojados al medio ambiente o incinerados [32] [33].

Para reducir el volumen y la cantidad de residuos de espuma de poliuretano, se han estudiado e iniciado diferentes métodos de reciclaje.

El **vertedero** sigue siendo el método más común de gestionar el residuo de poliuretano [34] [35]. Aunque este método debería considerarse como un almacenamiento temporal [36].

El **método mecánico** consiste en transformar el poliuretano en gránulos o polvo. Este material se puede volver a utilizar como relleno de almohadas, juguetes, y en ocasiones como carga en el proceso de fabricación del poliuretano o mezcla con adhesivos [3] [37] [38]. Otra técnica de reciclado mecánico de espumas de PU es mediante compresión en caliente, la cual se suele emplear en la industria de automoción [39] [40] [41]**.**

La **pirólisis** es un proceso de descomposición térmica de largas cadenas poliméricas a moléculas simples bajo condiciones anaeróbicas a altas presiones. Los principales productos son aceite, gas y cenizas [42] [43] [44]. El gas resultante es muy calorífico y se puede emplear en ocasiones como combustible de motores, aunque este gas contiene compuestos tóxicos como cianuro de hidrógeno, benceno o anilina [45].

La **recuperación de energía** se emplea para tratar los poliuretanos que no son susceptibles de ser reciclados, ofreciendo una opción para su disposición final. Aunque

este método genera una considerable cantidad de energía, la combustión y la incineración de los poliuretanos pueden resultar en la liberación de compuestos tóxicos y carcinógenos, como monóxido de carbono, cianuro de hidrógeno y óxidos de nitrógeno.

A parte de estos métodos, existe el reciclado químico y el reciclado biológico, los cuales se van a explicar más en detalles porque son los dos tipos de reciclados que se van a desarrollar en el proyecto PURPOL.

2.3.1 Reciclado químico

El reciclado químico permite obtener compuestos base a partir de las cadenas poliméricas que pueden ser utilizados como materia prima para formar otros compuestos o para incluirlos de nuevo en la síntesis de PU [46].

- **Hidrólisis**

  La hidrólisis es el primer método químico desarrollado para reciclar los desechos de poliuretano, especialmente espumas flexibles. Es una reacción del PUF reciclado con agua, en forma líquida o a vapor (Figura 14). Los compuestos resultantes incluyen polioles, aminas intermedias y carbón.

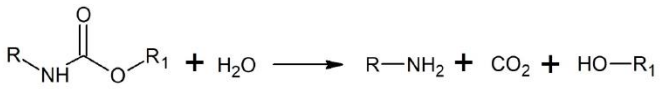


Figura 14. Hidrólisis de poliuretano

El proceso se lleva a cabo en un ambiente anaeróbico a altas temperaturas (150ºC-320ºC). Los polioles resultantes se pueden utilizar para aditivar el poliol original en la producción de PU o como combustible. Además, las aminas intermedias, después de tratarlas con fosgeno se obtiene isocianato. Reaccionando polioles y isocianatos obtenidos de la hidrólisis permite obtener de nuevo poliuretano [47]. La principal desventaja de este proceso es la gran cantidad de energía que consume por las altas temperaturas y presiones, con lo cual es un proceso caro y no se ha conseguido escalar a nivel comercial.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

- **Hidroglicólisis**

Es un proceso mejorado de la hidrólisis, en el cual el agua y los glicoles se combinan bajo condiciones de procesado más viables. La reacción empieza con la presencia de hidróxido de litio como catalizador, a temperatura de 200ºC. La principal ventaja es la tolerancia a la contaminación y heterogeneidad del poliuretano empleado. No se emplea normalmente debido a los altos costes del proceso. Los polioles resultantes pueden constituir más del 50% de la mezcla con material virgen para la síntesis de las espumas de poliuretano [3] [48].

- **Fosforolisis**

Procesado de poliuretano con ésters de ácidos forfórico y fosfónico. Este proceso permite la obtención de una mezcla de oliuretanos (Figura 15). Se puede emplear en la producción de nuevos poliuretanos con retardante de llama mejorada, propiedades adhesivas y resistencia a UV. La desventaja del proceso es que no es posible recuperar el material de partida, por lo que no se podría reciclar de nuevo [49]. Además, no hay datos técnicos sobre el escalado de esta técnica desde 2013 [11].

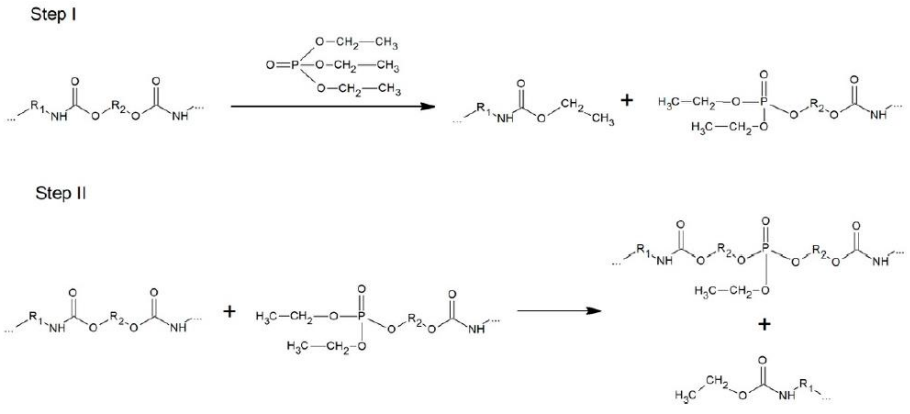


Figura 15. Fosforolisis de poliuretano

- **Gasificación**

Es una reacción muy exotérmica de la oxidación parcial del carbonato. Los principales productos son una mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno. El uso de aire atmosférico simplifica el proceso, pero el nitrógeno molecular tiende a reducir la energía obtenida durante la gasificación. Según estudios, el proceso de gasificación produce cantidades significantes de cianuro de hidrógeno tóxico. La aditivación de catalizadores puede disminuir estas emisiones [50].

AIDIMME Instituto Tecnológico · GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo · IVACE+i Instituto Valenciano de Competitividad e Innovación · Financiado por la Unión Europea

- **Hidrogenación**

La hidrogenación es un proceso similar a la pirolisis y a la gasificación, el cual forma gas y aceite. La principal diferencia entre este proceso y la pirolisis es la utilización de hidrógeno a alta presión en lugar de emplear un gas inerte. Para que este método sea útil, es necesario conocer la composición del aceite y gas obtenido y el precio de sus conversiones en productos funcionales [1].

- **Aminólisis**

La aminólisis es la reacción de transesterificación, en el cual el grupo amina intercambia el grupo éster del uretano (Figura 16) [51]. Los materiales que contienen poliuretano se muelen mecánicamente, o se disuelven con solventes como éter cíclico o un disolvente de hidrocarburo clorado que contenga nitrógeno. Después se someten aminólisis con un compuesto que contenga al menos un grupo -NH2.



Figura 16. Aminólisis de poliuretano.

La temperatura de reacción es entre 80ºC y 190ºC, y normalmente se lleva a cabo en atmosfera inerte con catálisis como hidróxido de sodio, hidróxido de aluminio y metóxido de sodio. Dependiendo de la diamina o el alcohol amino empleado es posible emplear bi- o polifuncional aminas y alcoholes. Se pueden aplicar en la síntesis de poliuretanos, resinas de melamina, resinas epoxi, poliésteres, policarbonatos, etc. También es posible emplear dos o más fenoles obtenidos para la recuperación de los correspondientes isocianatos [52].

Uno de los principales desafíos de la aminólisis es que el producto resultante es muy heterogéneo: se obtienen mezclas de polioles degradados, fragmentos amínicos (primarios y secundarios), ureas y otras moléculas reactivas [53]. Debido a esa complejidad, muchas veces los polioles recuperados no tienen la misma calidad que los polioles vírgenes, y su uso en la síntesis de nuevas espumas está limitado a aplicaciones menos exigentes (por ejemplo como endurecedores de resinas epóxicas o usos donde la pureza no sea crítica) [54]. Además, la presencia de aminas libres en la mezcla produce problemas porque esas aminas reaccionan muy fácilmente con isocianatos, lo que dificulta su incorporación controlada en nuevas formulaciones de poliuretano [55].

En comparación con otras rutas de reciclaje químico (como glicólisis o acidólisis), la aminólisis es una de las menos desarrolladas y está más lejos de la aplicación industrial. La literatura señala que para que la aminólisis sea viable se necesitan

avances en limpieza del producto, separación de las especies amínicas, optimización de las condiciones cinéticas y energéticas, y evaluación de la toxicidad o manejo seguro de los compuestos amínicos generados [55] [56].

- **Acidólisis**

La acidólisis es una estrategia de reciclado químico en la que ácidos carboxílicos (normalmente diácidos, DA) actúan como agentes de escisión sobre los enlaces ureta/carbonato presentes en la estructura del poliuretano, despolimerizando la red para liberar polioles recuperados (RP) y otros fragmentos moleculares (agua, CO_2, aminas) según mecanismos más o menos concurrentes químicos-termales [57] [58] [59] [60].

En esta vía, los DA ("depolymerization agents") interaccionan con grupos carbamato (–NH–COO) del polímero, generando fragmentos terminados en grupos carboxílicos y liberación de la cadena poliol original, además de otras moléculas derivadas de los segmentos rígidos (por ejemplo, dianilinas) [61].

El proceso de acidólisis típicamente opera en rangos de temperatura elevados (entre 180 °C y 220 °C) durante varias horas (por lo general de 4 a 12 h) y usando proporciones específicas de PU a DA que pueden variar según el tipo de poliuretano y del ácido empleado [62].

En algunas variantes se introducen catalizadores o modos de activación como microondas para acelerar la reacción. Por ejemplo, Liu et al. [63] reportaron una acidólisis rápida (< 10 min) sin solvente, utilizando ácido maleico sobre una espuma de poliuretano flexible basada en TDI (tolueno diisocianato).

En cuanto a las aplicaciones de los polioles reciclados (RP) obtenidos por acidólisis, hay buenos resultados en la reincorporación parcial a nuevas formulaciones de poliuretano (espumas flexibles, rígidas), adhesivos o recubrimientos. Por ejemplo, Gama et al. [57] demostraron que mediante acidólisis con ácido succínico de residuos de espumas flexibles es posible recuperar polioles que luego permitieron fabricar nuevas espumas, aunque con algunas alteraciones en propiedades como rigidez o morfología celular.

No obstante, la acidólisis enfrenta varios retos y limitaciones. Uno es el control de la pureza química del poliol recuperado: si hay ácido residual, fragmentos pequeños no deseados o reacciones secundarias (por ejemplo, reacciones entre ácido y grupos hidroxilo), esto puede afectar el rendimiento del RP en nuevas formulaciones [53].

Otro desafío es la eficiencia energética y la economía del proceso: las altas

temperaturas y tiempos largos incrementan el consumo de energía, lo cual debe compensarse con valor agregado del RP para que sea viable frente a métodos convencionales [57].

- **Glicólisis**

El proceso de glicólisis es el método químico más empleado para el reciclado de poliuretano rígido y flexible [64]. La glicólisis es una reacción de depolimerización mediante glicoles. En concreto, se basa en la reacción de transesterificación en la cual el grupo hidroxilo del glicol (por ejemplo dietilenglicol, etilenglicol, propilenglicol u otros) reemplaza al grupo éster que contiene un carbono carbonilo de un enlace uretano. Esta reacción produce polioles, cuyas propiedades pueden ser controladas y pueden ser similares a las del material original. Los polioles obtenidos a partir de este proceso de reciclado se pueden emplear de nuevo para producir otros productos o materiales basados en poliuretanos [3] [65] [4] [66] [67] [68], como, por ejemplo, volver a producir espumas de poliuretano o adhesivos, como se pretende en el presente proyecto.

A continuación, se muestra el mecanismo de reacción de degradación de PU, mediante la reacción de grupos hidroxilos procedentes del glicol [69].



Figura 17. Posible reacción de glicólisis de PUF [70].

En la práctica, para espumas flexibles de PU (PUF), la glicólisis se lleva a cabo introduciendo la espuma triturada o molida en un reactor con un exceso de glicol y un catalizador.
Un aspecto importante de la glicólisis es que cuando se emplea un exceso molar de glicol, la mezcla puede separarse en dos fases: una fase superior rica en poliol recuperado (más pura) y una fase inferior con el glicol en exceso y subproductos [71]. Esta separación es ventajosa porque permite aislar el poliol con menor contaminación. Sin embargo, ese exceso de glicol implica mayores costes operativos, lo que es un factor limitante para la industrialización.

Para minimizar ese coste, algunos estudios proponen usar glicol residual de biodiésel (glicerol crudo) como agente de transesterificación económico y sostenible. Los polioles recuperados (RP) mediante glicólisis han sido reintroducidos en la formulación de nuevas espumas flexibles en proporciones parciales (por ejemplo 20–

30 % en peso). En varios estudios se observa que las propiedades de la espuma resultante (densidad, rigidez, morfología celular) pueden mantenerse aceptables, aunque a veces la rigidez aumenta por la presencia de restos aromáticos en el poliol reciclado [72] .

A pesar de su madurez relativamente mayor frente a otras rutas químicas del PU, la glicólisis enfrenta desafíos para su escalado industrial. Entre ellos destacan: el elevado consumo de glicol debido al exceso necesario; la necesidad de separar eficazmente el poliol recuperado de subproductos e impurezas; la estabilidad química del poliol frente a degradaciones térmicas; y el balance económico en contraste con otros métodos de reciclaje o incluso con materia prima virgen [53]. Además, el coste energético y la gestión del glicol residual son críticas para que el proceso sea competitivo. Recientemente se han explorado variantes de glicólisis asistidas por microondas o combinadas con otras etapas (por ejemplo glicólisis + hidrólisis) para mejorar rendimiento y eficiencia [73].

- **DES (Deep Eutectic Solvent)**

Los deep eutectic solvents (DES) son mezclas eutécticas profundas formadas por un donador de enlaces de hidrógeno (HBD) y un aceptor (HBA), en proporciones definidas, que al interaccionar exhiben un punto de fusión mucho más bajo que el de sus componentes puros [74]. Estos solventes combinan varias de las ventajas de los líquidos iónicos, como baja volatilidad, estabilidad térmica y buena capacidad de solvatación, con ventajas adicionales: preparación simple, menor coste y menor toxicidad en muchos casos [75]. Las propiedades físico-químicas (densidad, viscosidad, conductividad iónica, constantes dieléctricas) dependen fuertemente de la naturaleza química de los componentes (tipo de HBD / HBA), su proporción molar y la temperatura aplicada [76].

En cuanto a sus propiedades prácticas, los DES suelen presentar densidades típicamente superiores a 1 g/cm³ (en el rango 1,0 a 1,6 g/cm³) y viscosidades relativamente altas a temperatura ambiente, lo que puede limitar la difusión molecular dentro del solvente [76]. Esa viscosidad puede mitigarse elevando la temperatura, mediante la adición de agua (hasta cierto límite) o ajustando la composición del DES [76]. Entre sus grandes atractivos para procesos “verdes” están su baja volatilidad, su seguridad frente a inflamabilidad y su posibilidad de reciclaje/reutilización con menores pérdidas respecto a solventes tradicionales [75]. No obstante, algunas limitaciones incluyen la predicción difícil de sus propiedades (estructura-propiedad), las variaciones frente a impurezas, y en algunos casos conductividades menores frente al agua u otros solventes acuosos [75].

La aplicación de DES al reciclaje químico de polímeros ha emergido como una vía prometedora para la degradación selectiva o disolución de materiales plásticos [75].

En esa línea, DES han sido evaluados como solventes o catalizadores suaves para la despolimerización (o al menos fragmentación parcial) de plásticos como el polietileno tereftalato (PET), donde se han demostrado DES basados en aminoácidos que actúan como catalizadores de glicólisis del PET [77]

En el caso del poliuretano, algunos trabajos muestran que DES pueden favorecer la ruptura selectiva de enlaces ureta/carbonato bajo condiciones controladas, como el uso de una mezcla urea-cloruro de colina, para degradar poliuretano con componente de policarbonato [78].

En el caso específico de espumas flexibles de poliuretano, el objetivo es lograr que el DES penetre en la estructura porosa, debilite interacciones de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares que sostienen las cadenas, induciendo hinchamiento, fragmentación y eventualmente disolución parcial o degradación controlada

Aun así, la literatura reporta pocos casos de aplicación a espumas reales con cargas o aditivos, y los retos importantes son lograr grados de disolución o degradación suficiente, recuperar los polioles sin degradación secundaria y regenerar el DES con bajo costo energético [79].

Tras el estudio de diferentes métodos químicos, se seleccionan la glicólisis y el DES para obtener polioles reciclados a partir de desecho de espuma de poliuretano flexible.

2.3.2 Reciclado biológico

La biodegradación es un proceso complejo de transformación fisicoquímica de polímeros en unidades más pequeñas por la acción de microorganismos, no se obtienen productos secundarios nocivos de la reacción [80] [81]. Los polímeros biodegradados pueden ser transformados por microorganismos aeróbicos en dióxido de carbono, agua, minerales y biomasa; o por microorganismos anaeróbicos, en dióxido de carbono, metano y material húmico [82].

La biodegradación de plásticos por bacterias y hongos depende del tipo de organismo, características del polímero y la naturaleza del pretratamiento [83]. La biodegradabilidad biológica disminuye con el aumento del peso molecular del polímero, del mismo modo, los fragmentos pequeños y las regiones amorfas son más susceptibles a la degradación microbiana que las áreas cristalinas del polímero [83].

El término “biodegradación de PU” se refiere a la degradación microbiana (o biótica) de PUF. Los microorganismos vivos (bacterias, hongos y algas) producen diversas enzimas que pueden catalizar procesos de degradación de PUF (la razón por la cual a veces se utiliza el término “degradación enzimática”). La tasa de la biodegradación depende del oxígeno, el calor, la luz solar, la humedad y los contaminantes químicos [84] [85] [86]. Su fluctuación, impulsada por las condiciones climáticas, dificulta predecir el destino de la PUF o identificar con precisión los factores abióticos que estimulan/inhiben su

biodegradación [87] [88].

La biodegradación de poliuretanos no espumados (PU) ha sido ampliamente estudiada [89] [87]. Sin embargo, los materiales PUF presentan propiedades físicas y químicas distintas a los PU no espumados [90] [91]. Se especula con que las estructuras de PUF altamente reticuladas pueden no permitir a las enzimas ensamblarse y formar el complejo enzima-sustrato necesario para la biodegradación [92] [89].

La biodegradación de PUF está influenciada principalmente por la estructura molecular y composición química, estructura supramolecular (separación de fases, formación de segmentos duros y blandos, contenido de cristalinidad, formación de regiones amorfas) y morfología macroscópica (contenido y tamaño de poros abiertos/celdas cerradas, grosor de las paredes de las celdas, etc.) [93]. Así como por las propiedades superficiales, los aditivos que posea el polímero y las condiciones ambientales en las que se encuentre.

En la literatura se encuentran artículos que indican que existen grupos de microorganismos capaces de biodegradar tipos específicos de PUF [94] [89] [87]. En estos estudios, la degradación bacteriana de PU se describe como un ataque más específico y dirigido a sitios concretos de los polímeros, lo que provoca rupturas en la estructura. Por otro lado, los ataques de hongos son mucho más aleatorios causando cambios plausiblemente pequeños en la estructura de las PUF pero en cambio, inducen una degradación más eficaz de productos de bajo peso molecular [89].

La actividad de biodegradación ha sido ampliamente descrita para muchos hongos, predominantemente del filo Ascomycota [95]. *Cladosporium* sp., *Aspergillus* sp. y *Penicillium chrysogenum* se han clasificado como degradadores de PUF-poliéster y PUF-poliéter y *Alternaria* sp., *Epicoccum nigrum* como degradadores de PUF-poliéter. Otro microorganismo eucariota, identificado como productor de enzimas que degradan PUF, es la levadura *Cryptococcus albidus*, la cual se ha aislado de la superficie de residuos de PUF-poliéter y se ha identificado como degradadores de PU-poliéter [96]. Otros degradadores de PUF como *Nectria haematococca, Penicillium viridicatum, Penicillium ochrochloron* y *Mucormicotina* sp. han sido utilizados como agentes de bioaumentación, con el fin de aumentar la degradación de PU en suelos tanto en condiciones naturales como estimuladas [97].

Las bacterias *Chryseobacterium meningosepticum, Alicycliphilus sp., Gongronella butleri y Pseudomonas* sp. también se han descrito como degradadores de ambos PUF-poliéster y PUF-poliéter y las bacterias *Comamonas acidovorans, Arthrobacter globiformis, Bacillus sp., Thermus sp., Rhodococcus spp. y Stafilococcus xylosus* como degradadores de PUF-poliéter [94].

Las especies *Bacillus velezensis*, *Priestia endophytica*, *Pseudomonas anguilliseptica* y *Bacillus safensis* se seleccionaron para el reciclado biológico de espumas flexibles de poliuretano del proyecto PURPOL por su reconocido potencial en la biodegradación de polímeros sintéticos y su versatilidad metabólica. Todas ellas presentan capacidad de

producir enzimas hidrolíticas (como esterasa, lipasa o ureanasa) implicadas en la ruptura de los enlaces éster y uretano del poliuretano, actuando en condiciones ambientales moderadas y con bajo riesgo biológico.

3. RECICLADO QUÍMICO DE PUF A ESCALA DE LABORATORIO Y CARACTERIZACIÓN DE POLIOLES

En este apartado se describe el proceso de reciclado químico de espumas flexibles de poliuretano (PUF) a escala de laboratorio con el objetivo de obtener polioles reciclados que puedan ser reutilizados en la formulación de nuevos adhesivos de poliuretano. Se detallan las condiciones experimentales empleadas en los distintos métodos de reciclado seleccionados, así como los procedimientos de caracterización química y física aplicados a los polioles obtenidos.

3.1. Proceso de reciclado químico de espumas de poliuretano flexible

En esta sección se describe el proceso de reciclado químico de espumas flexibles de poliuretano (PUF) realizado a escala de laboratorio mediante tres métodos principales: glicólisis en atmósfera de oxígeno, glicólisis en atmósfera de nitrógeno y reciclado mediante disolventes eutécticos profundos (DES). Inicialmente, se llevó a cabo la glicólisis en atmósfera de oxígeno, pero posteriormente se optó por realizarla en atmósfera inerte de nitrógeno con el fin de evitar procesos de oxidación y reacciones secundarias que pudieran alterar la composición de los polioles obtenidos. Finalmente, se exploró el uso de DES como una alternativa más sostenible y de menor impacto ambiental, capaz de favorecer la degradación del poliuretano bajo condiciones más suaves y controladas**.**

3.1.1 Reciclado químico mediante glicólisis

- Reacciones con atmosfera de oxígeno

  - Dietilenglicol con acetato de potasio
  - Glicerol sin catalizador
  - Glicerol con hidróxido de sodio
  - Glicerol con acetato de potasio

Se realiza el reciclado químico solamente con la espuma subministrada por Espuma 1 y en condiciones de atmosfera de oxígeno.

- Reacciones con atmosfera de nitrógeno

  - Glicerol y espuma 2
  - Glicerol y espuma 3
  - Glicerol e hidróxido de sodio, espuma 2
  - Glicerol y acetato de potasio, espuma 2

- Procedimiento experimental

Se realiza el reciclado químico del glicerol y la espuma flexible de poliuretano en ratio 1:1.5.

Se emplea un balón de tres bocas de 250 ml, una para la refrigeración, otra para incorporar la sonda de temperatura y la tercera para la dosificación de la espuma de poliuretano.

Para realizar el proceso de reciclado químico en atmosfera de nitrógeno, en primer lugar, se pesa el glicerol y se procede a cerrar el sistema para que la reacción se realice con atmosfera de nitrógeno.

Para realizar el montaje bajo atmósfera inerte de nitrógeno, el refrigerante del sistema se sella mediante un septum de goma, permitiendo la conexión segura de agujas e impedir la entrada de aire. Una vez cerrado el sistema, se procede a purgar el aire interior con el fin de sustituir completamente la atmósfera por nitrógeno.

Para ello, se inserta una aguja de salida a través del septum, que permite la evacuación del aire contenido en el montaje. Simultáneamente, se introduce una segunda aguja conectada a una línea de nitrógeno, insertada en el septum de la sonda de temperatura, de modo que el gas inerte fluye continuamente a través del sistema, desplazando el aire hacia el exterior.

Después de aproximadamente cinco minutos de purga, cuando se considera que el sistema está completamente libre de oxígeno y humedad, se retira la aguja de salida. En su lugar, se introduce otra aguja conectada a una jeringuilla acoplada a un globo de nitrógeno, que actúa como reserva o cámara de compensación para mantener una atmósfera inerte dentro del sistema durante toda la reacción.

Una vez completado el montaje del sistema de nitrógeno (en el caso de atmosfera de oxígeno no es necesario introducir ninguna ajuga ni gas adicional al sistema de reciclado), se procede a calentar la mezcla reaccionante hasta alcanzar una temperatura de 180 °C. Cuando se alcanza esta temperatura, se inicia la adición gradual de la espuma

de poliuretano flexible troceada, la cual se incorpora de forma controlada durante aproximadamente 15 minutos, con el fin de asegurar una dispersión homogénea del material y evitar variaciones bruscas de temperatura.

Finalizada la dosificación, la reacción se mantiene a 180 °C durante otros 15 minutos, permitiendo que el proceso de degradación del poliuretano avance de manera completa. Transcurrido este tiempo, el sistema se deja enfriar de forma natural hasta alcanzar la temperatura ambiente, obteniéndose finalmente una mezcla homogénea de los productos de reacción.

En conjunto, el proceso completo tiene una duración aproximada de 1 hora y 30 minutos, incluyendo las etapas de adición, reacción y enfriamiento (Figura 18).



Figura 18. Proceso de reciclado de espuma 1 con glicerol y atmosfera de nitrógeno.

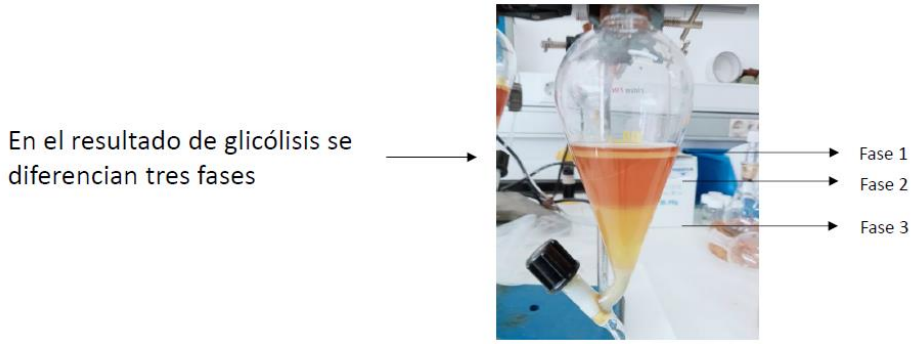


Figura 19. Producto obtenido del reciclado químico mediante glicólisis y atmosfera de nitrógeno.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

3.1.2. Reciclado químico mediante Deep Eutectic Solvent (DES)

- Reacciones con atmosfera de nitrógeno

  - Ácido láctico y cloruro colina.
  - Urea y cloruro colina.

Este tipo de reciclado químico se realiza con la Espuma 1.

La reacción urea/cloruro de colina, se descarta por el mal olor que desprende, esto causa que sea inviable su utilización en posteriores procesos de valorización.

- Procedimiento experimental

El ratio de ácido láctico y cloruro de colina según bibliografía es 2:1 y el ratio entre espuma flexible de poliuretano y DES 1:10. La reacción se lleva a cabo en una atmosfera de nitrógeno.

Se pesan 34g de ácido láctico y 17 g de coluro de colina, la mezcla se introduce en un balón de tres bocas y se calienta hasta 70ºC durante 30 minutos en una manta calefactora. Se queda una mezcla clara, transparente y homogénea (Figura 20).

A continuación, se aumenta la temperatura hasta 140ºC. A esta temperatura la mezcla DES está hirviendo. El sistema no es capaz de aumentar más de 150ºC.

Se añade 5g de espuma de poliuretano en el balón, en este caso se dosifica todo de golpe. Se disuelve de manera más lenta que en el proceso de glicólisis. Se mantiene la reacción durante 1h y 30 minutos.



Figura 20. Proceso de reciclado químico con Deep Eutectic Solvent.

AIDIMME Instituto Tecnológico · GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo · IVACE+i Instituto Valenciano de Competitividad e Innovación · Financiado por la Unión Europea

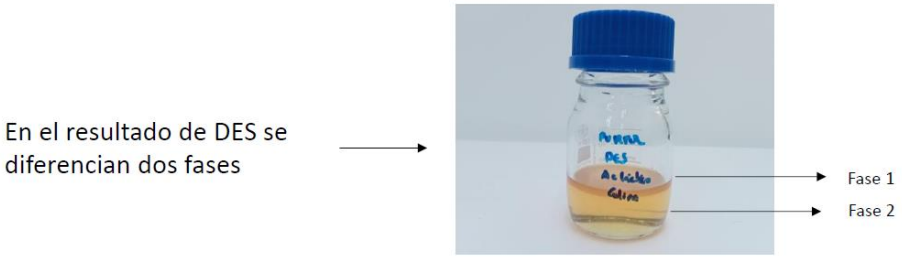


Figura 21. Producto obtenido del reciclado químico con Deep Eutectic Solvents (DES) y atmosfera de nitrógeno.

3.2. Caracterización de polioles obtenidos a partir del reciclado químico de espumas de poliuretano flexible

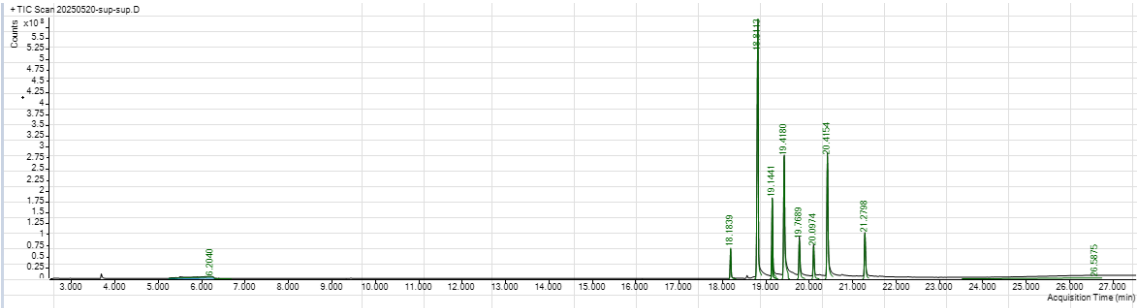
En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de los productos obtenidos a partir del reciclado químico de espumas flexibles de poliuretano (PUF). El objetivo es evaluar la presencia de polioles. Para ello, se han empleado diferentes técnicas analíticas, como espectroscopía infrarroja (FTIR) y cromatografía, que permiten identificar los grupos funcionales presentes.

3.2.1 Determinación de polioles mediante cromatografía de gases-masa (GC-MS)

En este apartado se aplicó la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) para la identificación de posibles polioles presentes en la muestra obtenida del reciclado químico con glicerol. Dado que la muestra presentaba una elevada viscosidad, fue necesario diluirla previamente en acetona para su análisis.

El cromatograma obtenido mostró varios picos principales entre 18 y 22 minutos, correspondientes a compuestos aromáticos nitrogenados y heterocíclicos, tales como 2-(4-aminobenzil)fenilamina, benzimidazol o 4,4’-metilenbis(benzenamina), además de un pico inicial (RT = 6,204 min) identificado como methyl nitrite, considerado una impureza.

Estos resultados indican la presencia de productos de degradación derivados del poliuretano, más que de polioles propiamente dichos, los cuales no se detectan por su baja volatilidad y alta polaridad. Por ello, se concluye que la técnica GC-MS no es adecuada para la detección directa de polioles, y se decide continuar la caracterización mediante HPLC con patrones definidos y espectroscopía FTIR.



RT (min)	Compuesto	%	Area	CAS
6,204	Methyl nitrite	99	167058777	624-91-9
18,184	2-(4-Aminobenzyl)phenylamine	97	108546569	1000497-49-7
18,811	2-(4-Aminobenzyl)phenylamine	97	1214307783	1000497-49-7
19,144	1H-Benzimidazole, 2-(5-ethyl-2-pyridinyl)-	81	322800212	67273-43-2
19,418	Benzenamine, 4,4'-methylenebis-	98	604558779	101-77-9
19,769	4-Isopropylxanthen-9-one	82	175780168	1000210-33-1
20,097	3-(8-Acetyl-5-oxo-1,2,3,5-tetrahydroindolizin-6-yl)benzonitr	76	132133121	1000482-03-5
20,415	2-Amino-5-isopropyl-3,8-dimethyl-1-azulenecarbonitrile	80	597563840	93018-84-9
21,280	3-(8-Acetyl-5-oxo-1,2,3,5-tetrahydroindolizin-6-yl)benzonitr	76	208962818	1000482-03-5

Figura 22. Cromatografía de gases-masas de la muestra obtenida del reciclado químico con glicerol.

3.2.2. Análisis de grupos funcionales mediante espectroscopía infrarrojos (FTIR)

El análisis por FTIR de polioles se lleva a cabo colocando una pequeña cantidad de la muestra directamente sobre el accesorio de medición del espectrómetro, que permite una preparación mínima de la muestra.

Las muestras testeadas mediante este método son las siguientes, el reciclado de todas ellas se ha llevado a cabo en atmosfera de nitrógeno:

- Glicerol puro
- Poliol comercial
- RQ1: Reciclado químico con glicerol, fase 1.
- RQ2: Reciclado químico con glicerol, fase 2.
- RQ3: Reciclado químico con glicerol, fase 3.
- RQ7: Reciclado químico con glicerol + NaOH, fase 1.
- RQ8: Reciclado químico con glicerol + NaOH, fase 2.
- RQ9: Reciclado químico con glicerol + NaOH, fase 3.
- RQ10: Reciclado químico con glicerol + KAc, fase 1.
- RQ11: Reciclado químico con glicerol + KAc, fase 2.
- RQ12: Reciclado químico con glicerol + KAc, fase 3.
- RQ13: Reciclado químico DES. Ácido láctico y cloruro de colina, fase 1.
- RQ14: Reciclado químico DES. Ácido láctico y cloruro de colina, fase 2.

Los resultados se muestran a continuación:

- Glicerol puro

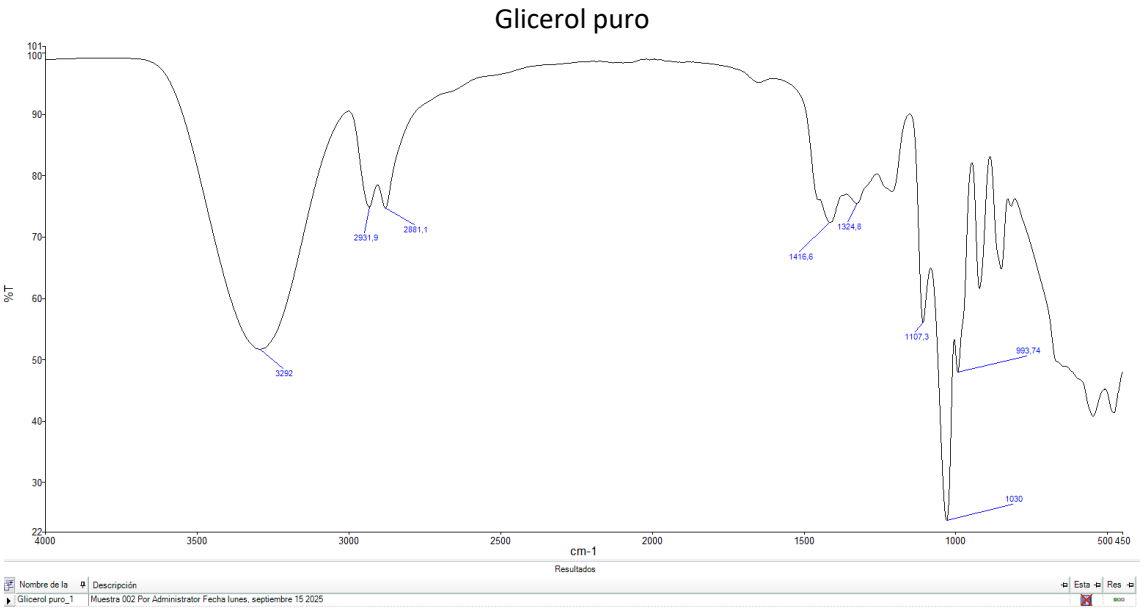


Figura 23. Espectro IR de Glicerol puro.

- Poliol comercial

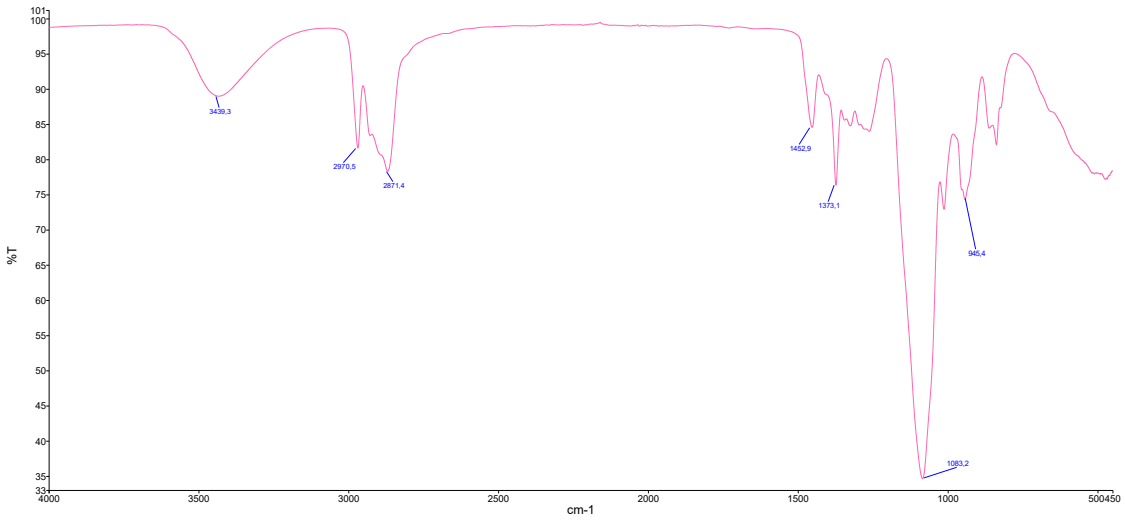


Figura 24. Espectro IR de Poliol Comercial.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

- Fase 1 de reciclado con glicerol y comparación con polipropilenglicol

Se analizan en conjunto las fracciones obtenidas en el reciclado químico correspondientes a RQ1, RQ7 y RQ10. El espectro obtenido presenta similitud en relación con el espectro correspondiente al polipropilenglicol.

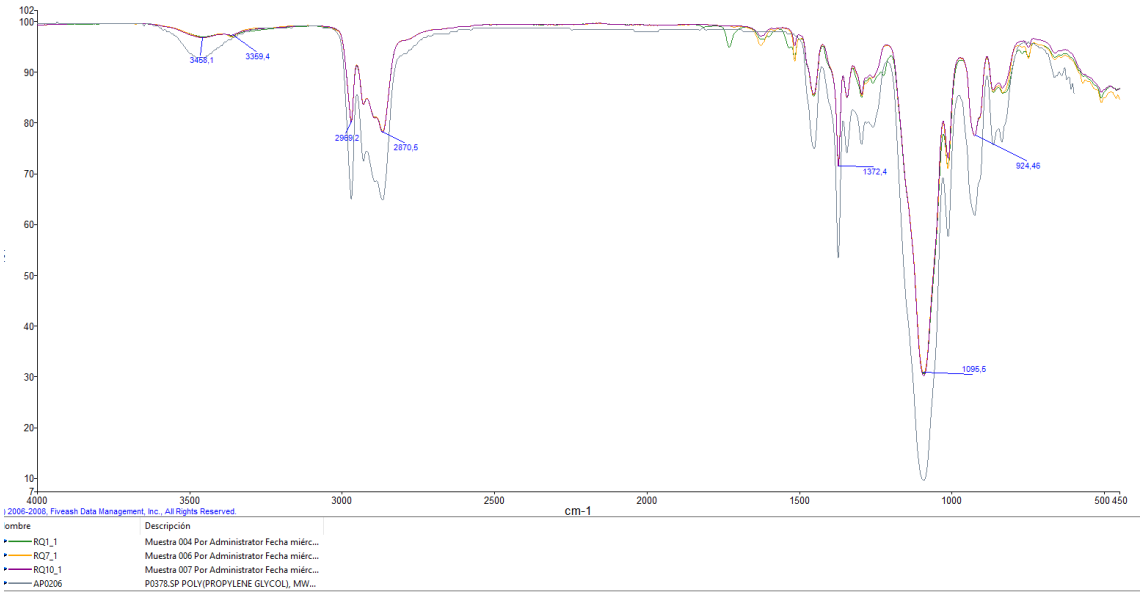


Figura 25. Espectro IR del producto obtenido en la Fase 1 del reciclado con glicerol.

- Fase 2 de reciclado con glicerol y comparación con polietilenglicol

Se analizan en conjunto las fracciones obtenidas en el reciclado químico correspondientes a RQ2, RQ8 y RQ11. El espectro obtenido presenta similitud en relación con el espectro correspondiente al polietilenglicol.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

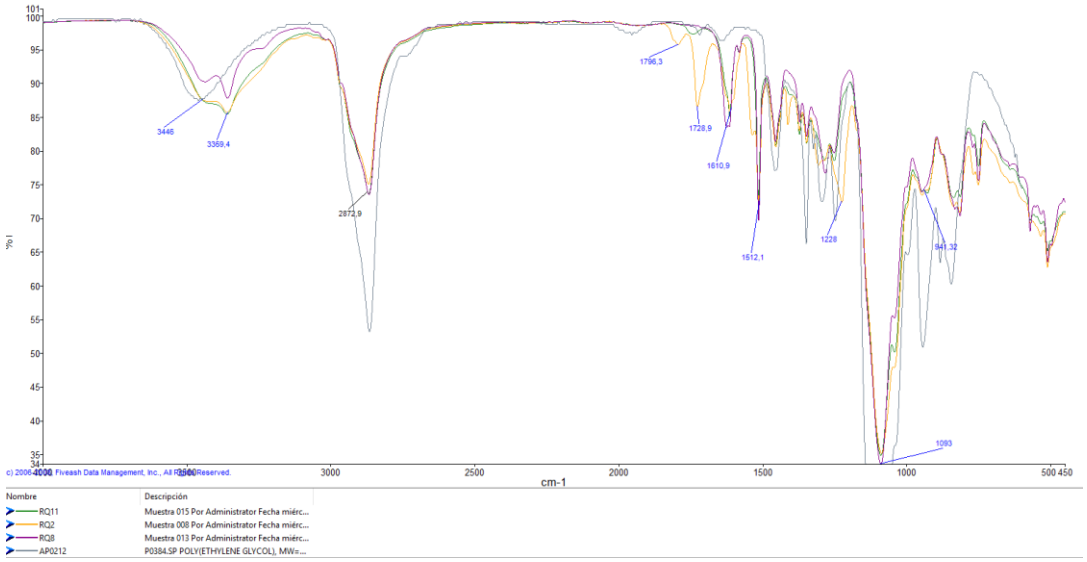


Figura 26. Espectro IR del producto obtenido en la Fase 2 del reciclado con glicerol.

- Fase 3 de reciclado con glicerol y polietilenglicol.

Se analizan en conjunto las fracciones obtenidas en el reciclado químico correspondientes a RQ3, RQ9 y RQ12. El espectro obtenido presenta similitud en relación con el espectro correspondiente al polietilenglicol, excepto la fracción RQ12, cuyo espectro es similar a la glicerina.

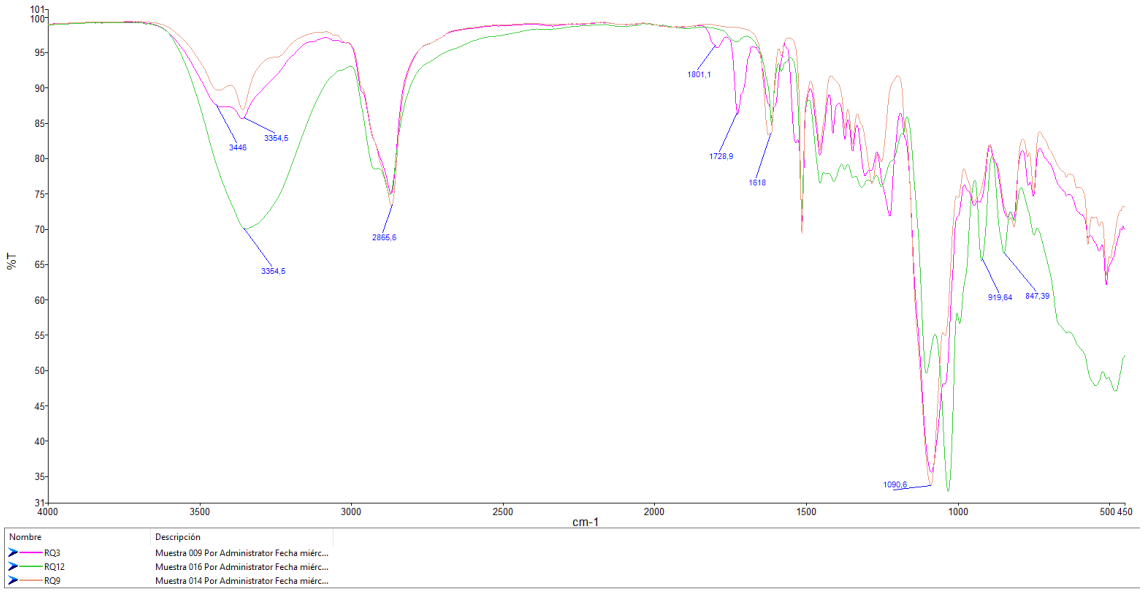


Figura 27. Espectro IR del producto obtenido en la Fase 3 del reciclado con glicerol.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

- Espectro DES (ácido láctico/colina)

Se analizan en conjunto las fracciones obtenidas en el reciclado químico con DES, correspondientes a las fracciones RQ13 y RQ14.

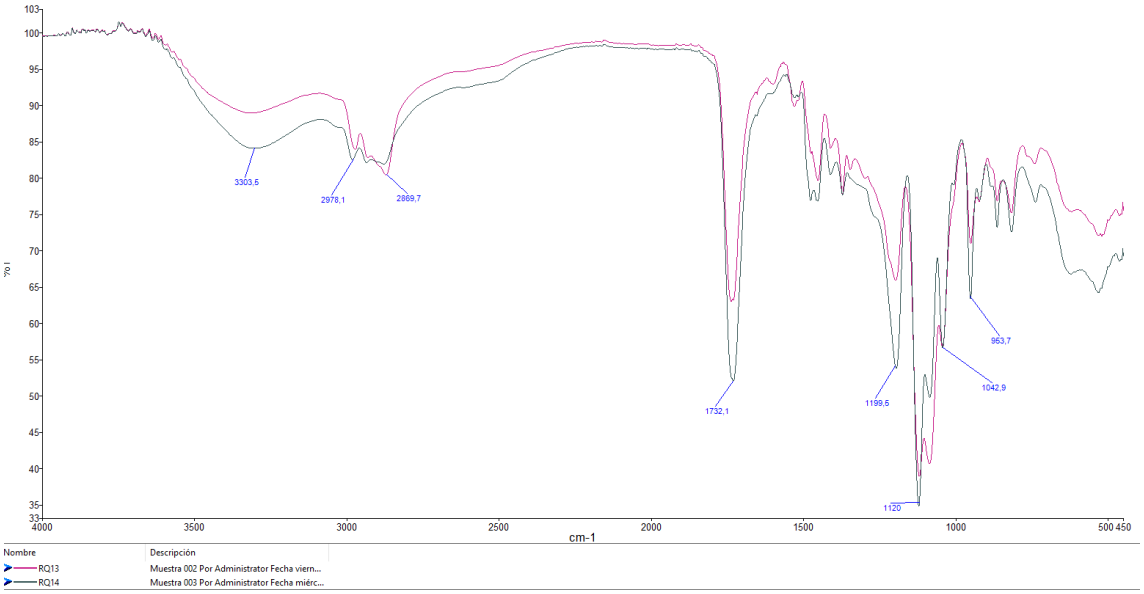


Figura 28. Espectro IR del producto obtenido en la Fase 1 y 2 del reciclado con ácido láctico y cloruro de colina.

El análisis mediante FTIR permitió caracterizar tanto los reactivos empleados como los productos obtenidos en las diferentes fases del reciclado químico con glicerol y con disolventes eutécticos profundos (DES).

El espectro del glicerol puro mostró una intensa banda O–H entre 3550–3100 cm^{-1}, característica de su elevada densidad de grupos hidroxilo, y una fuerte señal C–O entre 1150–1000 cm^{-1}, utilizada como referencia en los análisis posteriores. En la Fase 1 (glicerólisis), los espectros evidenciaron una estructura poliéter similar al polipropilenglicol (PPG), con bandas C–O–C y C–O intensas y una mayor amplitud en la región O–H, indicativa de una mezcla rica en glicerol y fragmentos poliéter.

En la Fase 2, el comportamiento fue análogo al del polietilenglicol (PEG), mostrando una fuerte huella polieter entre 1200–1000 cm^{-1} y ausencia de señales de uretano o isocianato, confirmando una depolimerización eficaz y una composición dominada por oligómeros tipo PEG.

En la Fase 3, también se observó una estructura polieter, aunque con mayor intensidad de la banda O–H y un ensanchamiento en la zona C–O–C, reflejando la presencia de glicerol residual y heterogeneidad en el grado de degradación; en particular, la muestra RQ12 presentó un perfil casi idéntico al del glicerol puro.

Finalmente, los espectros obtenidos para el reciclado mediante DES (ácido láctico/colina) mostraron una banda O–H muy ancha (3500–2500 cm^{-1}) y un carbonilo desplazado a menor frecuencia, características de una red extensa de puentes de hidrógeno entre el ácido láctico, la colina y trazas de agua, confirmando la formación del eutéctico y su estabilidad estructural.

En resumen, los resultados demuestran que los productos obtenidos conservan la funcionalidad del poliol poliéter, con variaciones en el contenido de glicerol y en la pureza según la fase de reciclado.

3.2.3. Cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS/MS)

El análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS/MS) se utilizó para la identificación precisa de polioles presentes en los productos obtenidos del reciclado químico de espumas flexibles de poliuretano. Esta técnica combina la separación eficiente de la cromatografía líquida con la alta selectividad de la espectrometría de masas, lo que la hace idónea para el análisis de compuestos polares y poco volátiles, como los alcoholes polihidroxilados. El método se aplicó utilizando una columna Poroshell 120 EC-18 a 40 °C, con una fase móvil de acetonitrilo/agua y una fuente de ionización por electropulverización (ESI).

Para la calibración y comparación se emplearon los patrones sorbitol y 1,2,6-hexanotriol, representativos de polioles habituales en espumas flexibles. Los análisis se realizaron sobre diversas muestras procedentes de distintas fases y condiciones del reciclado químico, el reciclado de todas estas muestras se ha llevado a cabo en atmosfera de nitrógeno:

RQ1: Reciclado químico con glicerol, fase 1
RQ2: Reciclado químico con glicerol, fase 2
RQ3: Reciclado químico con glicerol, fase 3
RQ7: Reciclado químico con glicerol + NaOH, fase 1
RQ8: Reciclado químico con glicerol + NaOH, fase 2
RQ9: Reciclado químico con glicerol + NaOH, fase 3
RQ10: Reciclado químico con glicerol + KAc, fase 1
RQ11: Reciclado químico con glicerol + KAc, fase 2
RQ12: Reciclado químico con glicerol + KAc, fase 3
RQ13: Reciclado químico mediante DES (ácido láctico y cloruro de colina), fase 1
RQ14: Reciclado químico mediante DES (ácido láctico y cloruro de colina), fase 2

El patrón de sorbitol mostró un pico definido a 3,16 min, con alta resolución y buena reproducibilidad. Al comparar con las muestras, solo la RQ1 (fase 1 del reciclado químico con glicerol) presentó un pico coincidente en tiempo de retención e intensidad con el patrón, confirmando la presencia de sorbitol en esta fracción. En el resto de las muestras no se detectaron señales correspondientes a los patrones analizados, lo que indica que los polioles formados son de diferente naturaleza.

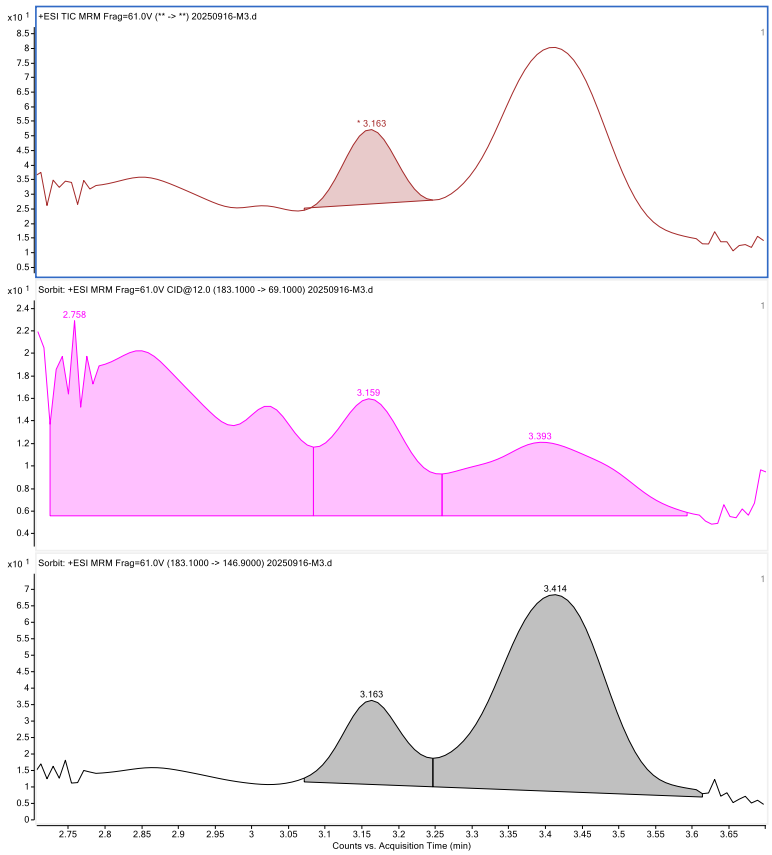


Figura 29. Cromatogramas del patrón de sorbitol y comparación con la muestra RQ1, mostrando las transiciones monitorizadas en modo MRM.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

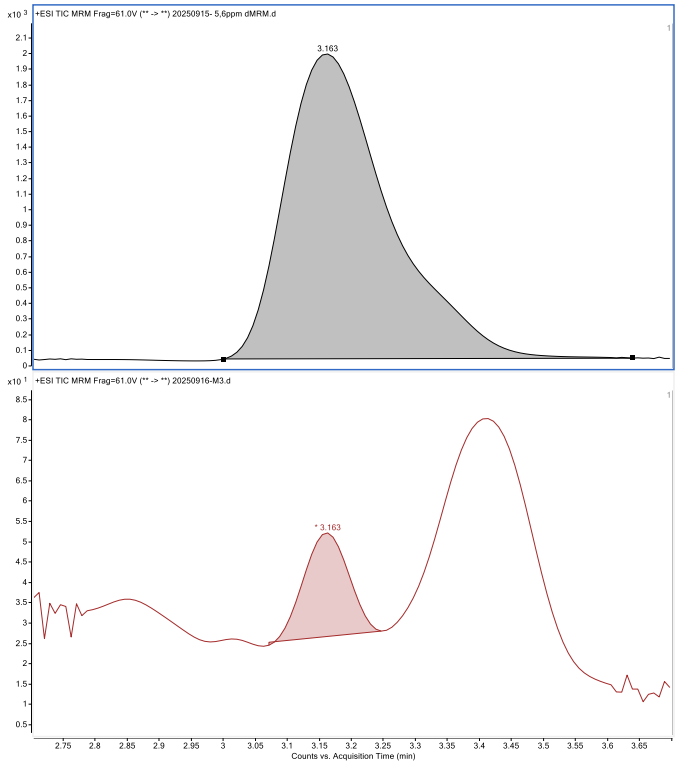


Figura 30. Superposición directa de los cromatogramas del patrón de sorbitol y la muestra RQ1, confirmando la coincidencia en tiempo de retención (RT = 3,163 min).

4. PROCESO DE BIODEGRADACIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXIBLE EN UN BIORREACTOR Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

En el proyecto PURPOL se realiza un ensayo de adaptación de las bacterias utilizadas en BIOPUR al medio salino con espuma de poliuretano triturada. Para ello se realizan 4 ciclos de cultivo de las bacterias, en los que progresivamente se cultivan en un medio cada vez menos enriquecido de su medio de cultivo ideal, y más de solución salina y espumas de poliuretano, hasta finalmente en el último ciclo se incuban en solución salina con 4g/L de espuma de poliuretano triturada. Posteriormente estas bacterias se utilizan para inocular un biorreactor (
Figura 31) con medio de solución salina y espuma de poliuretano triturada a la misma concentración que el último ciclo de adaptación. Estas se dejan incubando durante 43 días, tiempo durante el cual se miden diferentes parámetros mostrados en la
Figura 32 y tras el cual se detiene el ensayo.

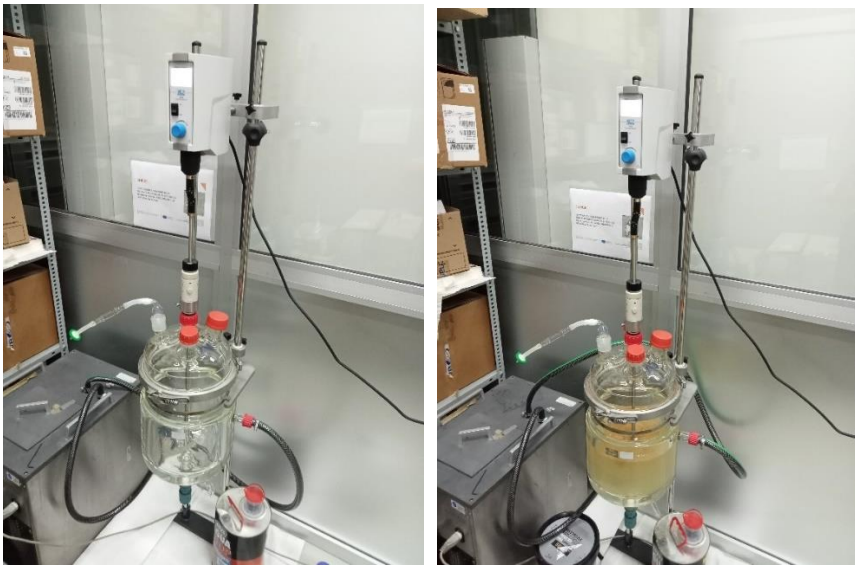


Figura 31 Reactor vacío recién esterilizado (izda.) y reactor lleno con medio de cultivo, inóculo y espumas de poliuretano (dcha.).

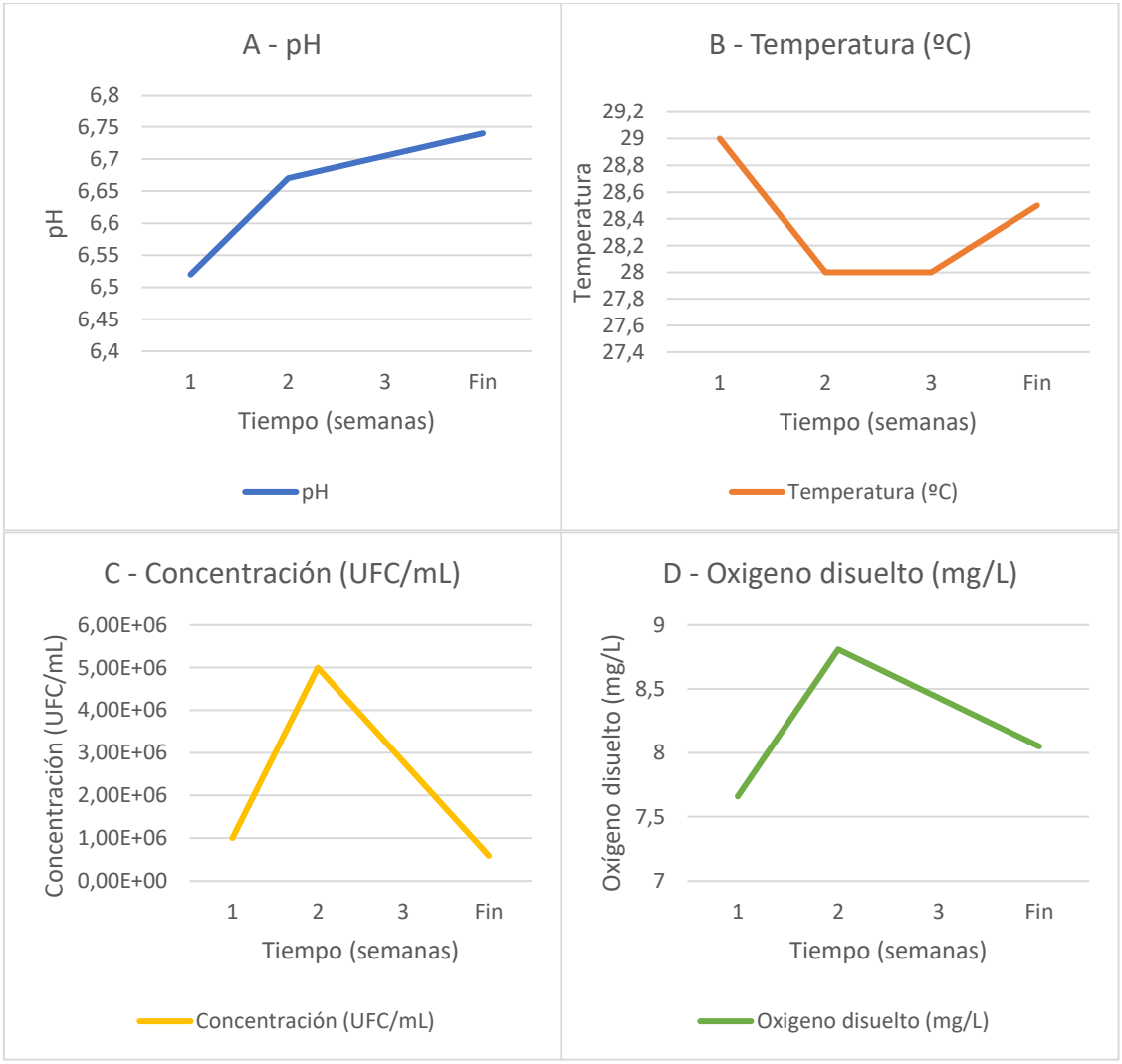


Figura 32 Gráfica de resultados de medidas de concentración de bacterias, pH, temperatura y oxígeno disuelto a lo largo de los 43 días del ensayo del reactor.

Una vez terminado el ensayo y tomadas las muestras líquidas y sólidas, se analizan. Por un lado, se comprueba la presencia de compuestos de degradación de carácter poliol en las que no se observa la presencia del compuesto 1,1,1-Tris(hidroximetil)propano, es posible que ampliando el tiempo de incubación comience a aparecer la presencia de este compuesto como parte de la degradación de este. Por otro lado, se estudian las espumas mediante SEM (Figura 33), donde se observó una ligera degradación, además de un cambio de coloración (Figura 34) de las espumas trascurridos los 43 días de ensayo.

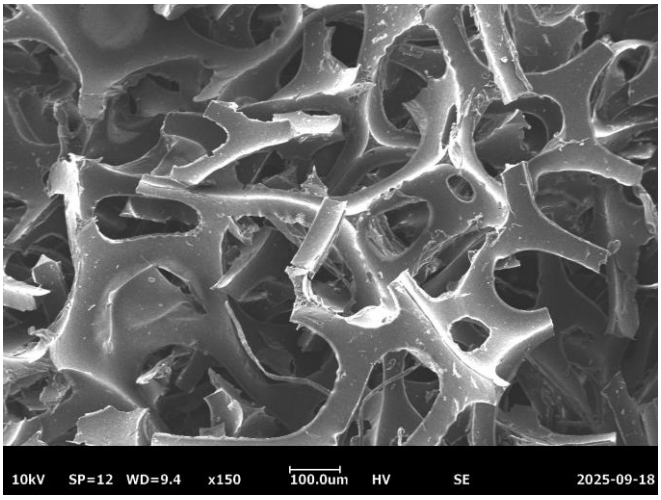


Figura 33 Imagen realizada en el SEM de las espumas de poliuretano de espuma 2 ensayadas en el reactor durante 43 días.

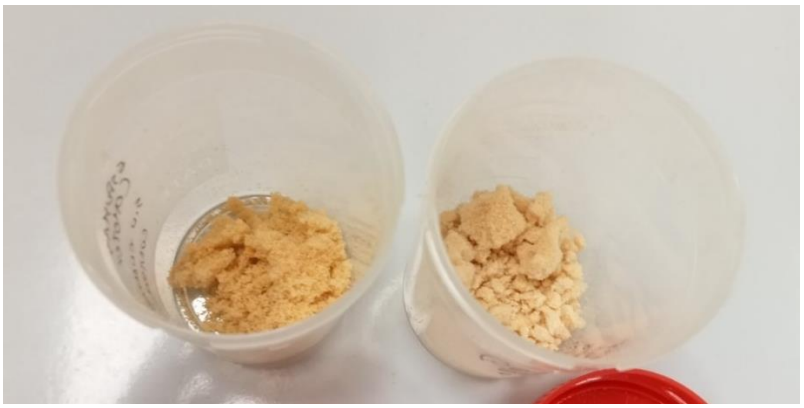
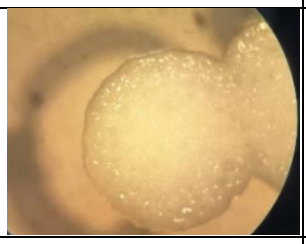
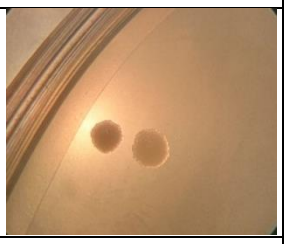
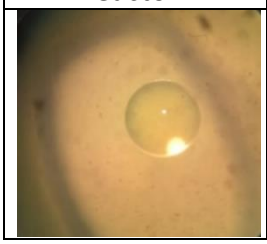
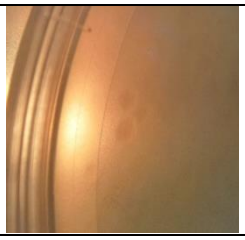
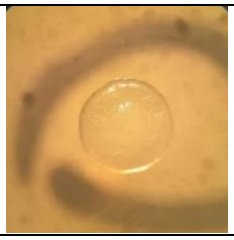


Figura 34 Espumas degradadas sin ensayar (izda.) y ensayadas en el reactor durante 43 días (dcha.).

Además, también se comprueba la presencia de las especies inoculadas para corroborar su viabilidad a lo largo del ensayo. Inicialmente esto se realizó mediante caracterización visual de las colonias crecidas en TSA a partir de una alícuota del reactor presentes en la Tabla 4, donde se observó la presencia de las especies A, *B* y *C.* La morfología de la especie *D* no coincide con la cuarta colonia aislada en el reactor.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

Tabla 4 Colonias crecidas en el reactor aisladas en TSA y observadas en lupa.

Muestra 1 reactor.	*B*	Muestra 2 reactor.	*C*
			
Muestra 3 reactor.	*D*	Muestra 4 reactor.	*A*
			

También se evalúa la presencia de las 4 especies inoculadas mediante PCR convencional, de manera que se diseñan cebadores que se acoplen a diferentes fragmentos del gen 16, dependiendo de la especie, de las 4 bacterias inoculadas, se comprueba la presencia de *B* y *D*.

Finalmente, también se realiza una comprobación de la detección de estas especies mediante secuenciación. Se verifica mediante esta metodología la viabilidad de *A*, *B* y *C*. Estas son las mismas especies detectadas mediante evaluación visual. La desaparición de *D* junto con el tiempo de ensayo, explicarían la ausencia del compuesto 1,1,1-Tris(hidroximetil)propano en el medio del reactor tras el ensayo.

5. FORMULACIÓN DEL ADHESIVO CON POLIOL RECICLADO DE ESPUMAS DE POLIURETANO FLEXIBLE

5.1. Formulación de adhesivos con poliol reciclado de PUF

En este apartado se describe la formulación de adhesivos de poliuretano empleando polioles obtenidos a partir del reciclado de espumas flexibles de poliuretano (PUF). El objetivo es evaluar la viabilidad de reutilizar estos polioles reciclados como materia prima en nuevas formulaciones adhesivas, analizando su comportamiento y compatibilidad con los componentes convencionales del sistema. Para ello, se preparan distintas formulaciones variando el tipo de poliol y la proporción empleada, con el fin de optimizar las propiedades finales del adhesivo y comprobar su potencial de aplicación en el sector de la madera.

La empresa Clades Composites proporciona los principales productos comerciales para elaborar el adhesivo de poliuretano.

En primer lugar, se determinan las proporciones adecuadas de cada componente en la formulación de los adhesivos de poliuretano.

Estos cálculos se basan en la relación estequiométrica entre los grupos hidroxilo (–OH) de los polioles y los grupos isocianato (–NCO), con el fin de asegurar un grado óptimo de reticulación y propiedades mecánicas equilibradas.

Tabla 5. Formulación de adhesivo con productos comerciales a diferentes ratios.

Formulación	Ratio NCO: OH
Adhesivo 1	0,5
Adhesivo 2	1
Adhesivo 3	1,5

Se han testeado los adhesivos 1, 2 y 3, según la norma: UNE-EN ISO 205:2016 “Adhesivos. Adhesivos para madera de uso no estructural. Determinación de la resistencia a la cizalladura por tracción de juntas solapadas”.

En esta prueba se ha observado que el Adhesivo 3 ofrece mejores propiedades mecánicas. Por ello, se ha realizado la sustitución del porcentaje de polioles a partir de esta formulación.

Por otra parte, a partir de los análisis químicos de las diferentes fracciones del reciclado

químico, analizados y representados en el entregable 5.1., se observa que los polioles se concentran principalmente en la Fase 1 y en la Fase 2 del reciclado químico mediante glicólisis. Por ello, se cogen estas fases para sustituir en diferentes porcentajes al poliol comercial: Adhesivo 25F1, Adhesivo 50F1, Adhesivo 100F1, correspondientes a los porcentajes 25%, 50% y 100%, respectivamente.

También se prueba la formulación del Adhesivo 25F2, correspondiente a la incorporación de un 25% de la fracción de la fase 2 del reciclado químico mediante glicólisis; y el Adhesivo 25DES, incorporando un 25% del reciclado con DES (Deep Eutectic Solvents).

Tabla 6. Tabla de datos de formulación de adhesivos con poliol reciclado.

Formulación	Ratio NCO: OH	% poliol reciclado	Reciclado químico	Fase
Adhesivo 3	1,5	0	-	-
Adhesivo 25F1	1,5	25	Poliol reciclado con glicerol	Fase 1
Adhesivo 50F1	1,5	50	Poliol reciclado con glicerol	Fase 1
Adhesivo 100F1	1,5	100	Poliol reciclado con glicerol	Fase 1
Adhesivo 25F2	1,5	25	Poliol reciclado con glicerol	Fase 2
Adhesivo 25DES	1,5	25	Espuma reciclada con DES	Fase 2

El procedimiento de formulación de los adhesivos de poliuretano se realiza a temperatura ambiente siguiendo los pasos descritos a continuación.

En primer lugar, el componente A, correspondiente a los grupos OH, se mezcla con un 2% de glicerol (% basado en la masa del poliol), también se introduce la sílice pirogénica entre 0,1%-0,2%, para aumentar la viscosidad del adhesivo. Se agita a 400 rpm durante 3 min a temperatura ambiente.

El componente B se prepara mezclando el 50% de cada uno de los isocianatos. A continuación, se añade el 0.05% de catalizador basado en la cantidad en masa de

isocianatos.

El componente B se introduce en el componente A. Se agita a 400 rpm durante 3 min a temperatura ambiente. Finalmente se obtiene el adhesivo formulado (Figura 35).

La cantidad de polioles e isocianatos se coge en base a sus respectivos grupos NCO y OH en el ratio molar NCO:OH es 0.5:1, 1:1, 1.5:1.



Figura 35. Adhesivo 1, Adhesivo 2 y Adhesivo 3 (de izda. a dcha.)



Figura 36. Adhesivo con polioles reciclados. 21F1, 50F1,100F1, 25F2, 25DES (izda. a dcha.).

5.2. Caracterización de adhesivos formulados

5.2.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

El análisis mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) permitió estudiar el comportamiento térmico y estructural de los adhesivos de poliuretano formulados con polioles reciclados, evaluando su grado de curado, cristalinidad y estabilidad térmica.

Los termogramas muestran, en todos los casos, picos endotérmicos en el primer barrido (entre 87 y 120 °C), correspondientes a la fusión de dominios cristalinos formados en los

segmentos blandos del polímero, seguidos de una desaparición total de dichos picos en el segundo calentamiento, lo que confirma que estas transiciones son irreversibles y reflejan únicamente la historia térmica previa de los materiales. Tras la primera fusión, los adhesivos se comportan como materiales amorfos, dominados por la transición vítrea (Tg), situada fuera del rango analizado (−40 °C a −20 °C).

Los adhesivos 3, 25F1, 50F1 y 100F1 presentan un comportamiento térmico típico de poliuretanos segmentados parcialmente cristalinos, en los que los segmentos duros aportan cohesión y los blandos flexibilidad. No se ha analizado mediante este método el adhesivo 25F2 porque el poliol es de la misma naturaleza que 25F1 y térmicamente no aporta información adicional a los resultados presentados. En cambio, el adhesivo 25DES, formulado con polioles obtenidos mediante DES, muestra tres picos endotérmicos consecutivos (a 122 °C, 174 °C y 222 °C), que evidencian la presencia de múltiples dominios cristalinos con distintos grados de orden, probablemente asociados a microfases rígidas de uretano.

En todos los casos, la ausencia de señales de degradación térmica confirma la buena estabilidad de los adhesivos en el rango de trabajo hasta 250 °C y la efectiva descomposición controlada de los dominios cristalinos tras el primer ciclo térmico.

- **Adhesivo 3**

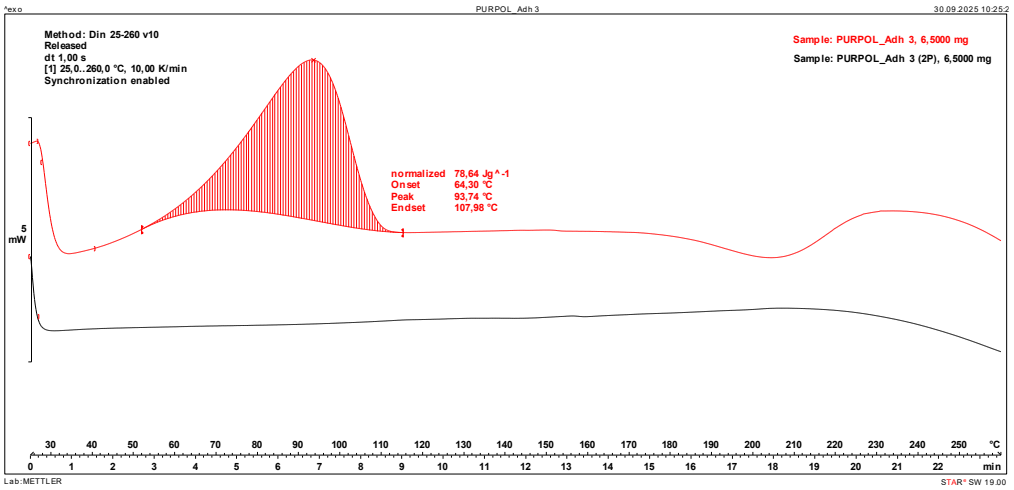


Figura 37. Termograma DSC del Adhesivo 3.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

- **Adhesivo 25F1**

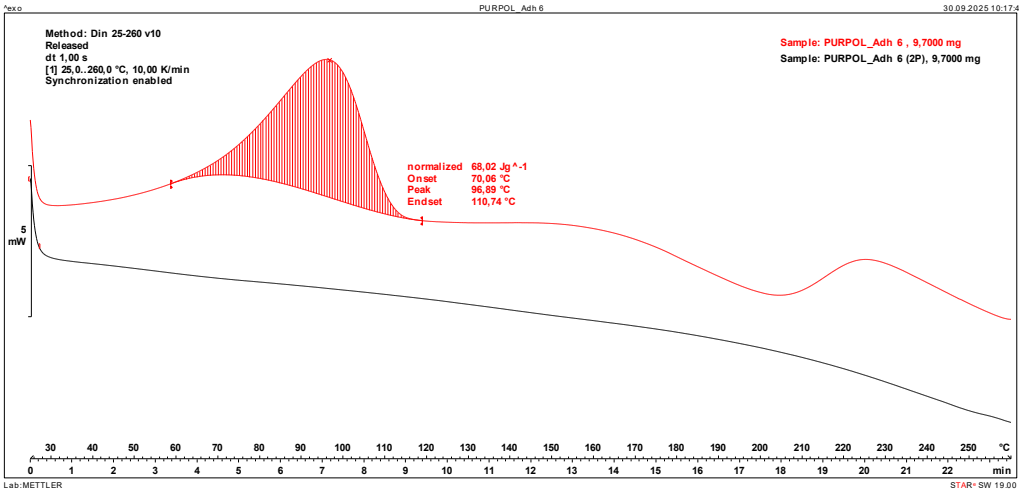


Figura 38. Termograma DSC del Adhesivo 25F1.

- **Adhesivo 50F1**

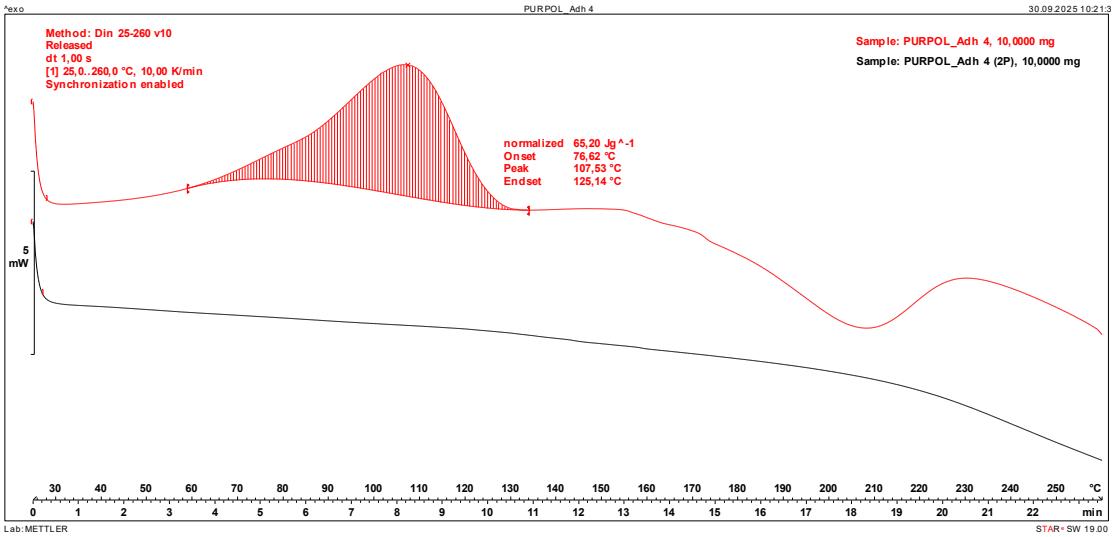


Figura 39. Termograma DSC del Adhesivo 50F1.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

- **Adhesivo 100F1**

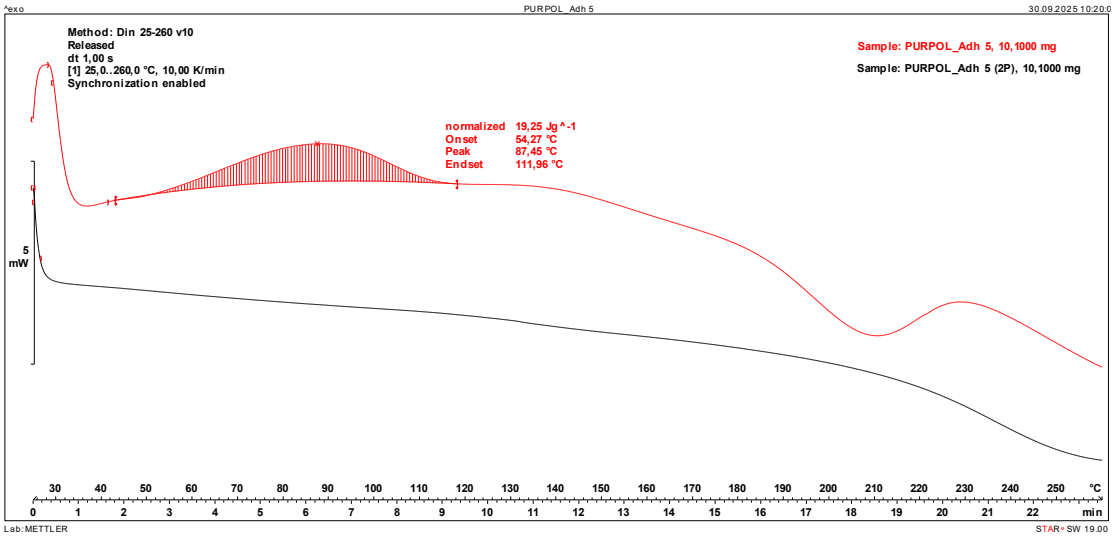


Figura 40. Termograma DSC del Adhesivo 100F1.

- **Adhesivo 25DES**

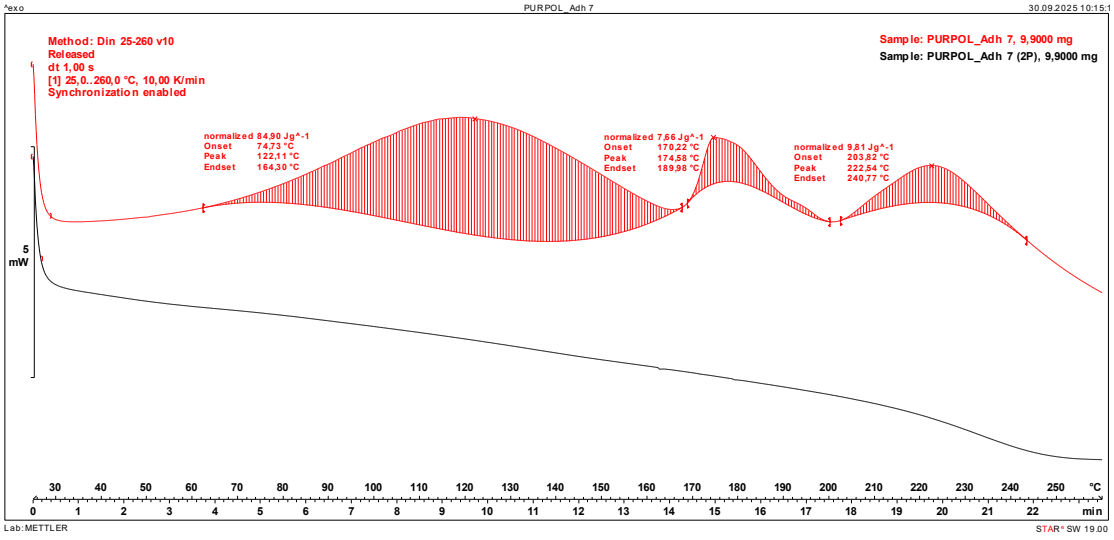


Figura 41. Termograma DSC del Adhesivo 25DES.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

5.2.2. Resistencia a la tracción

El ensayo de resistencia a la tracción permitió evaluar la capacidad de los adhesivos de poliuretano formulados con polioles reciclados para soportar cargas aplicadas perpendicularmente a la unión.

Siguiendo la norma UNE-EN ISO 205:2016, se prepararon probetas de madera de haya unidas con diferentes formulaciones y se sometieron a tracción axial tras un curado de 5 a 7 días.

Los resultados muestran que el Adhesivo 3, formulado solo con productos comerciales, presentó la mayor resistencia (12,71 N/mm²), por lo que se tomó como referencia para incorporar polioles reciclados.

Las formulaciones con polioles regenerados (25F1, 100F1, 25F2 y 25DES) alcanzaron valores de resistencia similares, entre 11,2 y 11,8 N/mm², e incluso superiores al adhesivo comercial (9,8 N/mm²), evidenciando que la sustitución parcial de polioles vírgenes por reciclados no compromete las propiedades mecánicas.

Solo el Adhesivo 50F1 mostró un rendimiento ligeramente menor (8,1 N/mm²), probablemente por un exceso de poliol reciclado o un curado incompleto.

En resumen, los resultados demuestran que los adhesivos formulados con polioles reciclados por glicólisis y DES ofrecen un comportamiento mecánico competitivo y aplicable en uniones estructurales de madera.



Figura 42. Placas adhesivadas correspondientes a los Adhesivos 1, 2 y 3.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea



Figura 43. Probetas ensayo tracción.

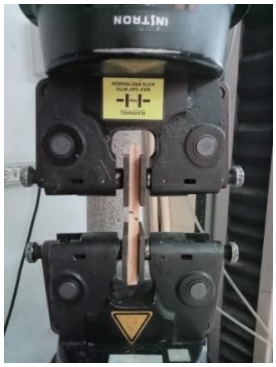


Figura 44. Equipo máquina de tracción.

Tabla 7. Resultados ensayo de tracción de adhesivos formulados con productos comerciales.

Referencia	fv (N/mm2)
Adhesivo 1	7,64
Adhesivo 2	6,12
Adhesivo 3	12,71

Tabla 8. Resultados ensayo de tracción de adhesivos formulados con poliol reciclado.

Referencia	fv (N/mm2)
Adhesivo 3	12,71
Adhesivo 25F1	11,2
Adhesivo 50F1	8,1
Adhesivo 100F1	11,3
Adhesivo 25F2	11,6
Adhesivo 25DES	11,8
Adhesivo Comercial	9,8

5.2.3. Validación de la eficacia de los adhesivos en aplicación del sector del mueble

La validación de los adhesivos en aplicaciones del sector del mueble tuvo como objetivo evaluar su eficacia en condiciones reales de uso, mediante ensayos de tracción perpendicular sobre uniones en "T" fabricadas con tableros de madera suministrados por la empresa LAGRAMA. Las muestras, curadas durante 5–7 días, se ensayaron en una Máquina Universal de Ensayos, midiendo la fuerza máxima de rotura (Fmax) para comparar las diferentes formulaciones frente a un adhesivo comercial.

Los resultados muestran que el Adhesivo 25F2 alcanzó la mayor resistencia (2028 N), superando ampliamente al adhesivo comercial (984,7 N) y al resto de formulaciones, lo que evidencia una red polimérica más densa y un mejor anclaje sobre la madera. El Adhesivo 25DES presentó un comportamiento intermedio (616,8 N), mientras que los Adhesivos 3 y 25F1 mostraron menores valores (357–378 N), atribuibles a un menor grado de reticulación.

Por tanto, los resultados confirman que los polioles reciclados pueden emplearse con éxito en adhesivos de poliuretano, ofreciendo resistencias comparables o incluso superiores a las formulaciones comerciales cuando se optimizan las proporciones y el proceso de curado.

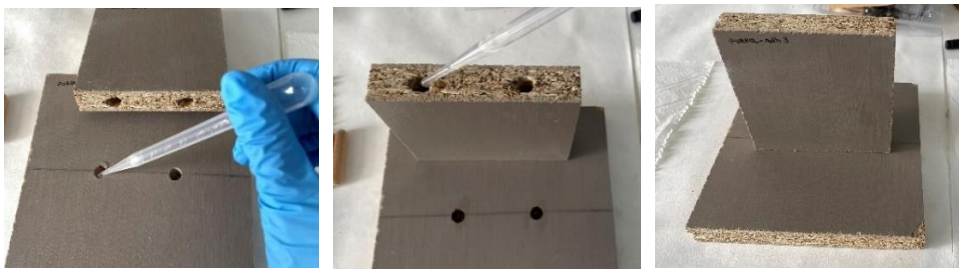


Figura 45. Montaje validación adhesivo 3.



Figura 46. Máquina universal de ensayos.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

Tabla 9. Resultados fuerza rotura para la validación de los adhesivos.

Adhesivo	Fmax (N)
Adhesivo 3	357.3
Adhesivo 25F1	377.9
Adhesivo 25F2	2028
Adhesivo 25DES	616.8
Adhesivo comercial	984.7

5.2.4. Análisis químico mediante espectroscopía FTIR

El análisis mediante espectroscopía FTIR permitió confirmar la correcta formación de los adhesivos de poliuretano y la ausencia de reactivos sin reaccionar en todas las formulaciones.

En los espectros de los adhesivos desarrollados (Adhesivo 3, 25F1, 25F2, 25DES) y del adhesivo comercial, se identificaron las bandas características de los enlaces uretano: una banda ancha entre 3400–3300 cm^{-1} correspondiente al estiramiento N–H/O–H, señales en 2940–2850 cm^{-1} de los C–H alifáticos, y un pico intenso entre 1725–1700 cm^{-1} asociado al C=O del grupo uretano, junto con absorciones en 1540–1530 cm^{-1} (N–H y C–N) y 1240–1100 cm^{-1} (C–O–C y C–O–H).

En todos los casos, la ausencia de la banda en 2270 cm^{-1} confirma que no quedan grupos isocianato (–NCO) libres, indicando un curado completo y una estructura polimérica estable y homogénea. Los resultados muestran que las formulaciones con polioles reciclados presentan un comportamiento espectroscópico equivalente al del adhesivo comercial, validando su correcta síntesis y su potencial de sustitución en aplicaciones industriales.

- **Adhesivo 3**

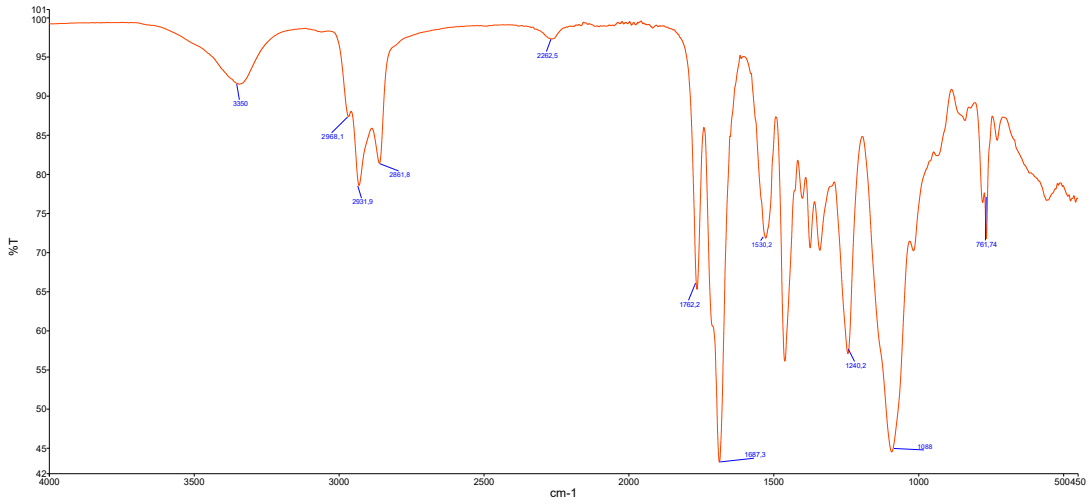


Figura 47. Espectro IR Adhesivo 3.

- **Adhesivo 25F1**

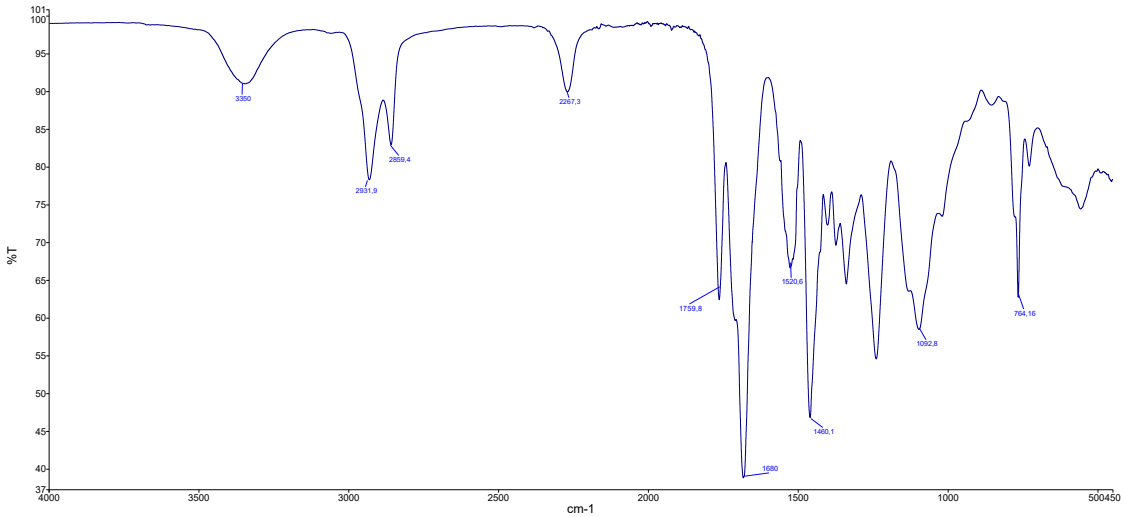


Figura 48. Espectro IR adhesivo 25F1.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

- **Adhesivo 25F2**

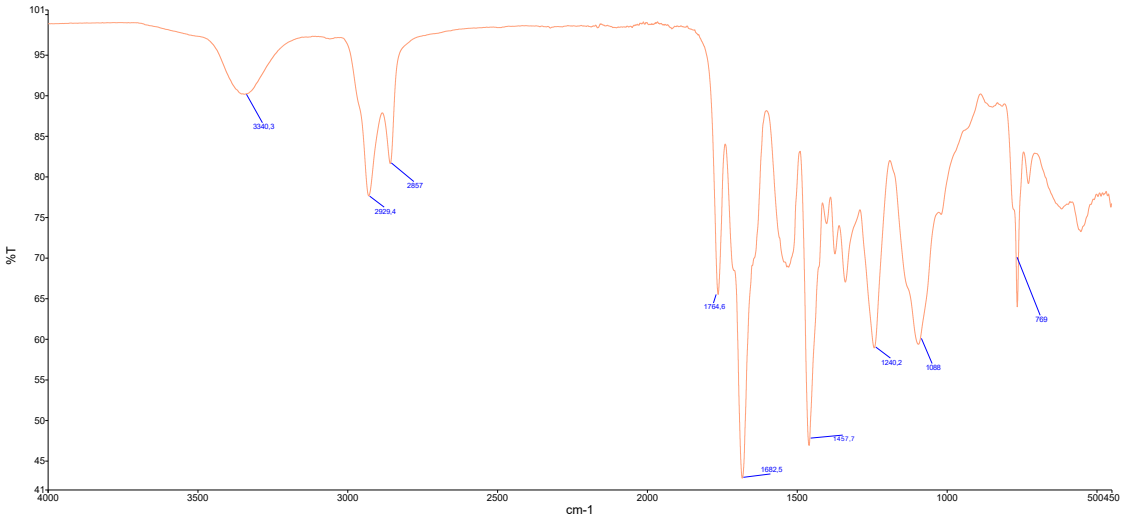


Figura 49. Espectro IR Adhesivo 25F2.

- **Adhesivo 25DES**

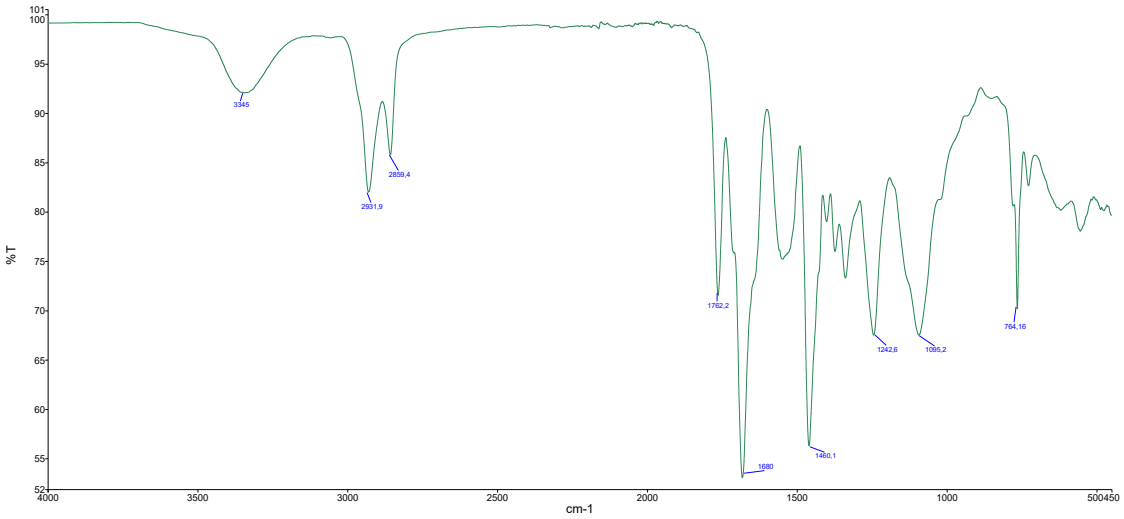


Figura 50. Espectro IR adhesivo 25DES.

AIDIMME Instituto Tecnológico
GENERALITAT VALENCIANA Conselleria de Innovación Industria, Comercio y Turismo
IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO DE COMPETITIVIDAD E INNOVACIÓN
Financiado por la Unión Europea

- **Adhesivo comercial**

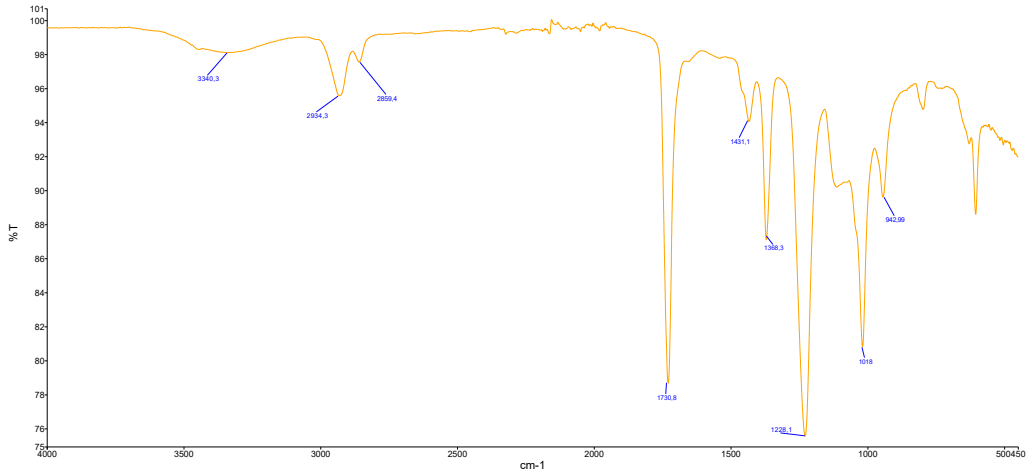


Figura 51. Espectro IR adhesivo comercial.

6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El proyecto PURPOL aborda la problemática ambiental asociada a la generación masiva de residuos de espumas flexibles de poliuretano (PUF), muy utilizadas en colchones y almohadas y gestionadas mayoritariamente mediante vertedero o incineración, con el consiguiente impacto ambiental. Para dar respuesta a este reto, el proyecto desarrolla y evalúa métodos sostenibles de reciclado químico y biológico con el objetivo de recuperar polioles de calidad, similares a los de partida, que puedan reincorporarse en nuevas cadenas de valor, concretamente en la formulación de adhesivos de poliuretano para el sector de la madera.

En primer lugar, se ha realizado la caracterización mecánica y química de diferentes PUF procedentes de residuos reales y procesos industriales (ensayos de compresión, deformación remanente, resistencia al desgarro y análisis FTIR), lo que ha permitido conocer su comportamiento y adecuación para los procesos de reciclado.

A continuación, se han estudiado distintas rutas de reciclado químico, seleccionándose la glicólisis y el empleo de disolventes eutécticos profundos (DES) como alternativas más prometedoras. Los ensayos de laboratorio, realizados bajo distintas condiciones y atmósferas (oxígeno y nitrógeno), han permitido obtener fracciones de polioles cuya estructura se ha confirmado mediante FTIR y HPLC-MS/MS, evidenciando similitudes con polioles comerciales de tipo poliéter.

Paralelamente, se ha puesto a punto un proceso de biodegradación de PUF en biorreactor utilizando consorcios bacterianos específicos, observándose degradación superficial de las espumas tras 43 días de incubación y manteniéndose la viabilidad de varias de las especies inoculadas, si bien sin llegar todavía a la generación cuantificable de polioles de interés.

Con los polioles obtenidos mediante reciclado químico se han formulado diferentes adhesivos de poliuretano, variando el porcentaje de sustitución de poliol comercial (hasta el 100 %) y el tipo de fracción empleada (Fase 1, Fase 2 y DES). La caracterización de estos adhesivos mediante DSC y FTIR ha confirmado la correcta formación de la red de poliuretano, la ausencia de grupos isocianato libres y un comportamiento térmico estable hasta 250 °C.

Los ensayos de tracción según UNE-EN ISO 205:2016 han mostrado que las formulaciones con polioles reciclados presentan resistencias mecánicas comparables o superiores a las de un adhesivo comercial. Finalmente, la validación en condiciones de uso real, mediante uniones en “T” con tableros de madera del sector del mueble, ha demostrado que determinados adhesivos con poliol reciclado pueden duplicar la resistencia alcanzada por formulaciones comerciales, confirmando su potencial de aplicación industrial.

7. BIBLIOGRAFÍA

[1] K. Ragaert, L. Delva y K. Van Geem, «Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste.,» *Waste management,* vol. 69, pp. 24-58, 2017.

[2] W. Yang, Q. Dong, S. Liu, H. Xie, L. Liu y J. Li, «Recycling and disposal methods for polyurethane foam wastes,» *Procedia environmental sciences,* vol. 16, pp. 167-175, 2012.

[3] K. Zia, H. Bhatti y I. Bhatti, «Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review,» *React. Func. Polym.,* vol. 67, pp. 675-692, 2007.

[4] D. Simón , A. Borreguero, A. De Lucas y J. Rodríguez, «Glycolysis of viscoelastic flexible polyurethane foam wastes,» *Polym. Degrad. Stab.,* vol. 116, pp. 23-25, 2015.

[5] J. Ru, Y. Huo y Y. Yang, «Microbial Degradation and Valorization of Plastic Wastes,» *Frontiers in Microbiology,* vol. 11, 2020.

[6] D. Danso, J. Chow y W. Streit, «Plastics: Environmental and Biotechnological Perspectives on Microbial Degradation,» *Applied and Environmental Microbiology,* vol. 85, 2019.

[7] J. Osaretin Onaifo, G. Osatohamwen Otabor y P. Idemudia Egodum, «Polyurethane Foam: Production Processes and Advance Material Characterization,» *Tropical Journal of Chemistry,* vol. 1, nº 1, pp. 31-36, 2025.

[8] P. Scarfato, L. Maio y L. Incarnato, «Structure and physical-mechanical properties related to comfort of flexible polyurethane foams for mattress and effects of artificial weathering,» *Composites Part B-engineering,* vol. 109, pp. 45-52, 2017.

[9] N. Gama, A. Ferreira y A. Barros-Timmons, «Polyurethane Foams: Past, Present, and Future,» *Materials,* vol. 11, 2018.

[10] L. Jang, G. Fletcher, M. Monroe y D. Maitland, «Biodegradable shape memory polymer foams with appropriate thermal properties for hemostatic applications,» *Journal of biomedical materials research. Part A,* 2020.

[11] D. Simón, A. Borreguero, A. de Lucas y J. Rodríguez, «Recycling of polyurethane from laboratory to industry, a journey towards the sustainability,» *Waste Manag,* vol. 76, pp. 147-171, 2018.

[12] A. Austin y D. Hicks, «A review of the global PU industry 2016 and outlook for 2017,» *PU Mag,* vol. 14, pp. 4-16, 2017.

[13] M. Rahman y C. Brazel, «The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers ans research trends to meet new challenges,» *Prog. Polym. Sci.,* vol. 29, pp. 1223-1248, 2004.

[14] «Polyurethane Foam Market Size Worth $91.96 Billion by 2024,» [En línea]. Available: https://www.grandviewresearch.com/press-

release/globalpolyurethane-foam-market, 2021.

[15] I. Vollmer, M. Jenks, M. Roelands, R. White, T. Van Harmelen, P. de Wild y G. van der Laan, «Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste,» *Angew. Chem.,* vol. 59, pp. 15402-15423, 2020.

[16] Y. Ying-Zheng, Y. E y A. Bassi, «A review of Plastic Waste Biodegradation,» *Critical Reviews in Biotechnology,* vol. 25, pp. 243-250, 2008.

[17] S. Bahl, J. Dolma, J. Singh y S. Sehgal, «Biodegradation of plastics: A state of the art review,» *Materials Today: Proceedings,* vol. 39, pp. 31-34, 2021.

[18] «IAL Consultants. The 12th Edition of Report on the MArkets for Polyurethane Chemicals and Products Europe, Middle Eastand Africa,» *IAL Consultants: Ealing,* 2018, UK.

[19] R. Geyer, J. Jambeck y K. Law, «Production, use, and fate of all plastics ever made,» *Asci. Adv.,* vol. 3, pp. 25-29, 2017.

[20] C. Wilcox, E. Van Sebille, B. Hardesty y J. Estes, «Threat of plastic pollution to seabirds is global, pervasive, and increasing».

[21] A. Muthukumar y S. Veerappapilla, «Biodegradation of Plastics - A Brief Review,» *Int. J. Pharm.,* vol. 31, pp. 204-209, 2015.

[22] K. Willis, C. Maureaud, C. Wilcox y B. Hardesty, «How successful are waste abatement campaigns and goverment policies at reducing plastic waste into the marine envirinment?,» *Marine Policy,* vol. 96, pp. 243-249, 2018.

[23] C. Avio, S. Gorbi y F. Regoli, «Plastics and microplastics in the oceans: from emerging pollutants to emerged threat,» *Mar. Environ. Res.,* vol. 128, pp. 2-11, 2017.

[24] L. Kanhai, K. Gardfeldt, T. Krumpen, R. Thompson y I. O'Connor, «Microplastics in sea ice and seawater beneath ice floes from the Artic Ocean,» *Sci. Rep.,* vol. 10, p. 5004, 2020.

[25] K. Amrutha y A. Warrier, «The first report on the source-to-sink characterization of microplastic pollution from a riverine environment in tropical India,» *Aci. Total Environ.,* vol. 739, p. 140377, 2020.

[26] L. Zhang, S. Zhang, J. Guo, K. Yu, Y. Wang y R. Li, «Dynamic distribution of microplasticsd in mangrove sediments in Beibu Gulf, South China: Implications of tidal current velocity and tidal range,» *Hazard Mater,* vol. 399, p. 122849, 2020.

[27] P. Masiá, D. Sol, A. Ardura, A. Laca, Y. J. Borrel, E. Dopico, A. Laca y G. Machado-Schiaffino, «Bioremediation as a promising strategy for microplastics removal in wastewater treatment plants,» *Mar. Pollut. Bull,* vol. 156, p. 111252, 2020.

[28] A. Sivan, «New perspectives in plastic biodegradation,» *Curr. Opin. Biotechnol,* vol. 22, pp. 422-426, 2011.

[29] E. Chua, J. Shimeta, D. Nugegoda, P. Morrison y B. Clarke, «Assimilation of Polybrominated Diphenyl Ethers from Microplastics by the Marine Amphipod,

Allorchestes Compressa,» *Environ. Sci. Technol,* vol. 48, pp. 8127-8134, 2014.

[30] G. Caruso, «Microplastics as vectors of contaminants,» *Mar. Pollut. Bull,* vol. 146, pp. 921-924, 2019.

[31] R. Thompson, C. Moore, F. VomSaal y S. Swan, «Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends,» *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences,* vol. 364, pp. 2153-2166, 2009.

[32] Greenpeace, «Maldito Plástico: reciclar no es suficiente,» 2019.

[33] J. Garcia y M. Robertson, «The future of plastics recycling,» *Science,* vol. 358, pp. 870-872, 2017.

[34] J. Datta, P. Kopczynksla, D. Simon y J. Rodríguez, «Thermo-Chemical Decomposition Study of Polyurethane Elastomer through Glycerolysis Route with Using Crude and Refined Glycerine as a Transesterification,» *Agent. J. Polym. Environ.,* vol. 26, pp. 166-174, 2018.

[35] J. Datta y M. Wloch, «In Polyurethane Polymer: Blends and Interpenetrating Polymer Networks,» de *Recycling of Polyurethanes*, Amsterdam, The Netherlands, Elservier, 2017, pp. 323-358.

[36] L. Helsen y A. Bosmans, «Matching wate with process. In Proceesings of the International Academic Symposium on Enhanced Landfill Mining,» de *Waste-to-Energy through thermochemical processes*, Belgium, Houthalen-Hechteren, 2010.

[37] W. Yang, Q. Dong, S. Liu, H. Xie, L. Liu y J. Li, «Recycling and Disposal Methods for Polyuretane Wastes,» *Procedia Environ. Sci,* vol. 16, pp. 167-175, 2012.

[38] D. Nestle, «Foam-Rebonding Methods». US Patente 5,292,462, 8 March 1994.

[39] A. Hulme y T. Goodhead, «Cost effective reprocessing of polyurethane by hot compression,» *J. Mater. Process. Technol,* vol. 139, pp. 322-326, 2003.

[40] G. Bleys, H. James y E. Cassidy, «Method for the Preparation of Polyurethane». US Patente 6,069,184 A, 30 May 2000.

[41] A. Kemona y M. Piotrowska, «Polyurethane Recycling and Disposal: Methods,» *Polymers,* 2020.

[42] S. Anuar Aharuddin, F. Abrisa, W. Wan Daun y M. Aroua, «A review on pyrolysis of plastic wastes.,» *Energy Convers. Manag.,* vol. 115, pp. 308-326, 2016.

[43] G. Jomaa, P. Goblet, C. Coquelet y V. Morlot, «Kinetic modeling of polyurethane pyrolysis using non-isothermal thermogravimetric analysis,» *Thermochim. ,* vol. 612, pp. 10-18, 2015.

[44] M. Garrido y R. Font, «Pyrolysis and combustion study of flexible polyurethane foam,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis,* vol. 113, pp. 202-215, 2015.

[45] R. Font, A. Fullana, J. Caballero, J. Candela y A. Garcia, «Pyrolysis study of polyurethane,» *J. Anal. Appli. Pyrolysis ,* vol. 59, pp. 63-77, 2001.

[46] X. Wang, H. Chen, C. Chen y H. Li, «Chemical degradation of thermoplastic polyurethane for recycling polyether polyol.,» *Fibers and polymers,* vol. 12, pp.

857-863, 2011.

[47] I. Mahoney, S. Weiner y F. Ferris, «Hydrolisis of Polyurethane Foam Waste,» vol. 8, pp. 135-139, 1974.

[48] M. Alavi Nikje, M. Nikrah y F. Mohammadi, «Microwave-assisted polyurethane bond cleavage via hydroglycolisis process at atmospheric pressure,» *J.Cell. Plast,* vol. 44, pp. 367-380, 2008.

[49] K. Troev, G. Grancharov, R. Tsevi y A. Tsekova, «A novel appoach to recycling of polyurethanes: Chemical degradation of flexible polyurethane foams by triethyl phosphate,» *Polymer 2000,* vol. 41, pp. 7017-7022.

[50] X. Guo, W. Zhang, L. Wang y J. Hao, «Comparative study of nitrogen migration among the products from catalytic pyrolisis and gasification of wate rigid polyurethane foam,» *J. Anal. Appl. Pyrolysis,* vol. 120, pp. 144-153, 2016.

[51] M. Modesti, E. Simioni, R. Murari y N. Baldón, «Recycling of flexible polyurethane foams with a low aromatic amine content,» *React. Func. Polym.,* vol. 26, pp. 157-165, 1995.

[52] M. Bauer, B. Jörg y K. Göcks, «Method of Decomposing Polycyanurate-Containing Materials.». U.S Patente 5,691,388, 25 Nov 1997.

[53] G. Rossignolo, G. Malucelli y A. Lorenzetti, «Recycling of polyurethanes: where we are and where we are going,» *Royal Society of Chemistry,* nº 26, pp. 1132-1152, 2023.

[54] Z. Yusifov, «Chemical Recycling of Polyuretane Waste: A Literature Review,» *Research Gate. University of Illinois Urbana-Champaign,* 2021.

[55] B. Liu, Z. Westman, K. Richardson, D. Lim, A. L. Stottlemyer, T. Farmer, P. Gillis, V. Vicek, P. Christopher y M. M. Abu-Omar, «Opportunities in Closed-Loop Molecular Recycling of End-of-Life Polyurethane,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering,* vol. 11, 2023.

[56] M. Grdadolnik, B. Zdovc, A. Drincic, O. Can Order, P. Utrosa, S. Garcia Ramos y E. Dominguez Ramos, «Chemical Recycling of Flexible Polyurethane Foams by Aminolysis to Recover High-Quality Polyols,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering,* vol. 11, pp. 10864-10873, 2023.

[57] N. Gama, B. Godinho y P. Madureira, «Polyurethane Recycling Through Acidolisis: Current Status and Prospects for the Future,» *Journal of Polymers and the Environment,* vol. 32, pp. 4777-4793, 2024.

[58] B. Godinho, N. Gama, A. Barros-Timmons y A. Ferreira, «Recycling of polyurethane wastes using different carboxylic acids via acidolysis to produce wood adhesives,» *Polymer Science,* vol. 59, pp. 697-705, 2021.

[59] M. Grdadolnik, A. Drincic, A. Oreski, O. Can Onder, P. Utrosa y D. Pahovnik, «Insight into Chemical Recycling of Flexible Polyurethane Foams by Acidolysis,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering,* vol. 10, pp. 1323-1332, 2022.

[60] B. Godinho, N. Gama, A. Barros-Timmons y A. Ferreira, «Recycling of different types of polyurethane foam wastes via acidolysis to produce polyurethane coating,» *Sustainable Materials and Technologies,* vol. 29, 2021.

[61] T. B. Bech, B. S. Donslund, S. K. Kristensen y T. Skrydstrup, «Chemical separation of polyurethane via acidolisis- combining acidolysis with hydrolysis for valorisation of aromatic amines,» *Green Chemistry,* nº 14, 2024.

[62] N. Gama, B. Godinho, G. Marques, R. Silva, A. Barros-Timmons y A. Ferreira, «Recycling of polyurethane scraps via acidolysis,» *Chemical Engineering Journal,* vol. 395, 2020.

[63] B. Liu, Z. Westman, K. Richardson, D. Lim, A. Stottlemyer, T. Farmer, P. Gillis, N. Hooshyar, V. Vicek, P. Christopher y M. Abu-Omar, «Polyurethane Foam Chemical Recycling: Fast Acidolysis with Maleic Acid and Full Recovery of Polyol,» *ACS Publications,* vol. 12, nº 11, 2024.

[64] J. Borda, G. Pásztor y M. Zsuga, «Foams and elastomers,» *Polymer Degradation and Stability,* vol. 68, pp. 419-422, 2000.

[65] R. Zevenhoven, «Treatment and disposal of polyurethane waste: Options for recovery and recycling,» *In Energy Eng. Envirom. Prot. Publ. Espoo 2004 Rep. TKK-ENY-19. Helsinki, Finland.*

[66] J. Datta, «Synthesis and investigation of glycolysates and obtained polyurethane elastomers,» *Journal of elastomers and plastics,* vol. 42, pp. 117-127, 2010.

[67] C. Molero, A. de Lucas, F. Romero y J. Rodríguez, «Influence of the use of recycled polyols obtained by glycolysis on the preparation and physical properties of flexible polyurethane,» *Journal of Applied Polymer Science,* vol. 109, pp. 617-626, 2008.

[68] H. Benes, J. Rösner, P. Holler, H. Synkova, J. Kotek y Z. Horák, «Glycolysis of flexible polyurethane foam in recycling of car seats,» *Polymer for advanced technologies,* vol. 18, pp. 149-456, 2007.

[69] C. Molero, A. De Lucas y J. Rodríguez, «Activities of octoate salts as novel catalysts for the transesterification of flexible polyurethane foams with diethylene glycol,» *Polymer Degradation and Stability,* vol. 94, pp. 533-539, 2009.

[70] R. Heiran, A. Ghaderian, A. Reghunadhan, F. Sedaghati, S. Thomas y A. Haghighi, «Glycolysis: an efficient route for recycling of end of life polyurethane foams,» *Journal of Polymer Research,* vol. 28, pp. 1-19, 2021.

[71] C. Wu, C. Chang, C. Cheng y H. Huang, «Glycolysis of waste flexible polyurethane foam,» *Polymer Degradation and Stability,* vol. 80, pp. 103-111, 2003.

[72] K. Wieczorek, P. Bukowski, K. Stawinski y I. Rylko, «Recycling of Polyurethane Foams via Glycolysis: A review,» *Materials,* vol. 17, 2024.

[73] P. Zahedifar, L. Pazdur, C. Vande Velde y P. Billen, «Multistage Chemical Recycling of Polyurethanes and Dicarbamates: A Glycolysis-hydrolysis Demostration,» *Sustainability,* 2021.

[74] E. Smith, A. Abbott y K. Ryder, «Deep eutectic solvents (DESs) and their applications,» *Chemical reviews,* nº 11060-82, p. 114 21, 2014.

[75] A. Paparella, S. Perrone, A. Salomone, F. Messa, L. Cicco, V. Capriati, F. Perna y P. Vitale, «Use of Deep Eutectic Solvents in Plastic Depolymerization,» *Catalysts,* 2023.

[76] A. Mohd Razib, M. Md Sarip, N. Nik Daud y I. Jainoo, «Review on Polyurethane Solubilization in Deep Eutectic Solvents (DES) for Plastic Recycling,» *Techno-socio ekonomika,* 2025.

[77] F. Li, X. Yao, R. Ding, Y. Bao, Q. Zhou, D. Yan, Y. Li, J. Xu, J. Xin y X. Lu, «Directional glycolysis of waste PET using deep eutectic solvents for preparation of aromatic-based polyurethane elastomers,» *Green Chemistry,* vol. 26, pp. 9802-9813, 2024.

[78] H. Zhang, X. Cui, H. Wang, Y. Wang, Y. Zhao, H. Ma, L. Chai, Y. Wang, X. Hou y T. Deng, «Degradation of polycarbonate-based polyurethane via selective cleavage of carbamate and urea bonds,» *Polymer Degradation and Stability,* vol. 181, 2020.

[79] A. N. M. Razib, M. S. M. Sarip, N. M. A. N. Daud y I. Jainoo, «Review on Polyurethane Solubilization in Deep Eutectic Solvents (DES),» *Techno-socio ekonomika,* vol. 18, 2025.

[80] E. Chiellini y R. Solaro, «Biodegradable polymeric materials,» *Adv. Mater.,* vol. 8, nº 8, pp. 305-313, 1996.

[81] A. Magnin, E. Pollet y L. Avérous, «Evaluation of biological degradation of polyurethanes,» *Biotechnol,* vol. 39, 2020.

[82] I. Kyrikou y D. Briassoulis, «Biodegradation of agricultural plastic films: a critical review,» *J. Polym. Environ.,* vol. 15, pp. 125-150, 2007.

[83] B. Singh y N. Sharma, «Mechanistic implications of plastic degradation,» *Polymer Degradation and Stability,* vol. 93, pp. 561-584, 2007.

[84] C. Albertsson, S. Karlsson y M. Dekker, «Controlled degradation by artificial and biological processes,» *Macromolecular design of polymeric materials,* pp. 793-802, 1997.

[85] A. Loredo-Trevino, G. Gutierrez-Sanchez, R. Rodriguez-Herrera y C. Aguilar, «Microbial Enzymes involved in Polyurethane Biodegradation: A Review,» *J. Polymer Environ.,* vol. 20, pp. 258-265, 2012.

[86] C. Gamerith, E. Herrero Acero, A. Pellis, A. Ortiner, R. Vielnascher, D. Lusching, B. Zartl y K. Haernvall, «Improving enzymatic polyurethane hydrolysis by tuning enzyme sorption,» *Polym. Degrad. Stab.,* vol. 132, pp. 69-77, 2016.

[87] G. Howard, «Biodegradation of polyurethane: A review,» *International Biodeterioration & Biodegradation,* vol. 49, pp. 245-253, 2002.

[88] M. Urgun-Demirtas, D. Singh y K. Pagilla, «Laboratory investigation of biodegradability of a polyurethane foam under anaerobic conditions,» *Polymer Degrad. Stabil.,* vol. 92, pp. 1599-1610, 2007.

[89] M. Cregut, M. Bedas, M. Durand y G. Thouand, «New insights into polyurethabe biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process,» *Biotech. Adv.,* vol. 31, pp. 1634-1647, 2013.

[90] R. Gautan, A. Bassi, E. Yanful y E. Cullen, «Biodegradation of automotive waste polyester polyurethane foam using Pseudomonas chlororaphis ATCC55729,» *International Biodeterioration & Biodegradation,* vol. 60, pp. 245-249, 2007.

[91] Z. Petrovic, Y. Xu, J. Milic, G. Glenn y A. Klamczynski, «Biodegradation of thermoplastic polyurethane from vegetable oils,» *Journal of Polymers and the Environment,* vol. 18, pp. 94-97, 2010.

[92] H. Omichi, Handbook of polymer degradation, CRC Press, 1992.

[93] T. Artham y M. Doble, «Biodegradation of aliphatic and aromatic polycarbonates,» *Macromolecular Bioscience,* vol. 8, pp. 14-24, 2008.

[94] K. Sklenicková, S. Abbrent, M. Halecký, V. Koci y H. Benes, «Biodegradability and ecotoxity of polyurethane foams: A review,» *Critical Reviews in Environmental Science and Technology,* vol. 52, pp. 157-202, 2022.

[95] J. Alvarez-Barrag, M. Dominguez-Malfavon, M. Vargas-Suarez, G. Gonzalez-Hernandez, G. Aguilar-Osorio y H. Loza-Tavera, «Biodegradative activities of selected environmental fungi on a polyester polyurethane varnish and polyester polyurethane foams,» *Applied and Environmental Microbiology,* vol. 82, pp. 5225-5235, 2016.

[96] A. Kemona y M. Piotrowska, «Microorganisms potentially useful in the management of polyurethane foam waste,» *Infrastructure and Ecology of Rural Areas,* vol. 2, pp. 1297-1308, 2016.

[97] L. Cosgrove, P. McGeechan, P. Handley y G. Robson, «Effect of biostimulation and bioaugmentation on degradation of polyurethane buried in soil,» *Applied and Environmental Microbiology,* vol. 76, pp. 810-819, 2010.

AIDIMME
INSTITUTO TECNOLÓGICO

Domicilio fiscal —
C/ Benjamín Franklin 13. (Parque Tecnológico)
46980 Paterna. Valencia (España)
Tlf. 961 366 070 | Fax 961 366 185

Domicilio social —
Leonardo Da Vinci, 38 (Parque Tecnológico)
46980 Paterna. Valencia (España)
Tlf. 961 318 559 - Fax 960 915 446

aidimme@aidimme.es
www.aidimme.es