

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DEL PS ENTRECRUZADO A PARTIR DE RESIDUOS DE PS

Reynaldo León Almaraz y Mario Albero Ramírez Cruz

Universidad Autónoma de Baja California. Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería.
Ave. Calzada Tecnológico 14418 Tijuana B. C. CP 22390. Correo electrónico: lear1982@hotmail.com

Recibido: Octubre de 2006; Aceptado: Enero 2007

RESUMEN

Se empleo como materia prima, residuos de PS, el cual se modifico químicamente para formar el PS sulfonado entrecruzado. Al producto obtenido, se le realizaron diferentes pruebas cualitativas y cuantitativas para su identificación.

Como principal aplicación del PS sulfonado entrecruzado es el de emplearlo como resina de intercambio iónico para remover Cr^{+6} proveniente de efluentes acuosos. Para eso, se realizaron diferentes pruebas de varias soluciones que contenían cromo hexavalente.

Para determinar la capacidad de retención de cromo, se alimentaron varias disoluciones patrones de entre 130 a 200 mg/L de CrO_3 . La composición de las muestras se determinó por medio de ICP y absorción atómica. Una vez determinadas las concentraciones de cromo en agua, tanto de la muestra alimentada como de la muestra tratada, se encontró que la resina de PS sulfonado, alcanzo a remover hasta un 98,00% en promedio de Cr^{+6} . Los resultados obtenidos demuestran la habilidad de este material para remover cromo presente en efluentes acuosos.

Palabras claves: Poliestireno comercial, Poliestireno sulfonado entrecruzado, Intercambio iónico y Grado de sulfonación.



1. INTRODUCCIÓN

1.1. Polímeros, tipos y características. Hace más de medio siglo, *Wilhelm Ostwald* dijo “*el país de desdeñadas dimensiones*” para describir el intervalo de tamaños entre el molecular y el microscópico en que se presentan la mayoría de las partículas coloidales. La expresión “*desdeñadas dimensiones*” podría haberse aplicado con igual fortuna al mundo de las moléculas polímeras, los compuestos de alto peso molecular que son tan importantes para el hombre y su moderna tecnología. Hacia la década de los treinta, fue cuando la ciencia de los altos polímeros comenzó a surgir, y el gran desarrollo de la tecnología de estos materiales vino aún mas tarde.

Un *polímero* es una gran molécula constituida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a como una cadena la forma sus eslabones. En otros casos las cadenas son *ramificadas* o interconectadas formando *retículos tridimensionales*. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero.

El estudio de las propiedades de los polímeros comenzó gradualmente. Casi todos ellos fueron al comienzo llamados anómalos, pues tenían propiedades muy diferentes de las de los compuestos de bajo peso molecular. Sin embargo, enseguida los investigadores se percataron que las macromoléculas era mucho mayores las sustancias ordinarias. Se demostró que las supuestas propiedades anómalas de los polímeros eran normales para tales materiales, si se tenía en cuenta su tamaño en los tratamientos teóricos de sus propiedades.

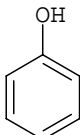
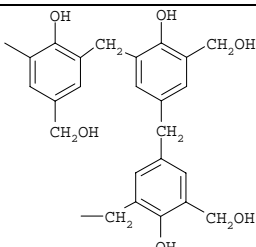
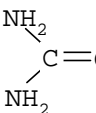
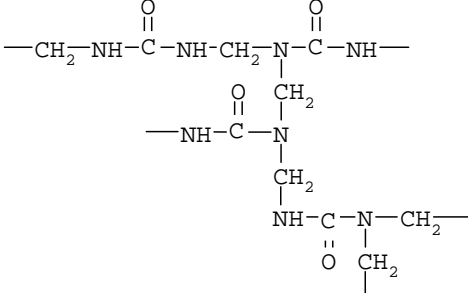
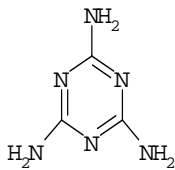
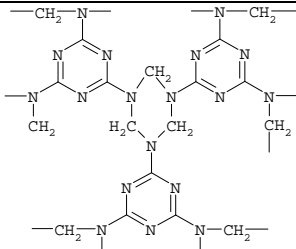
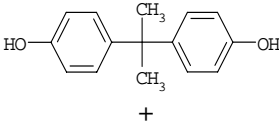
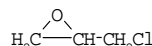
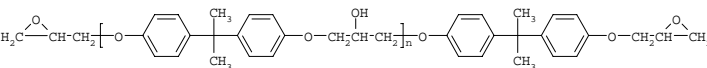
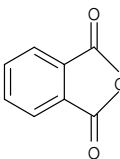

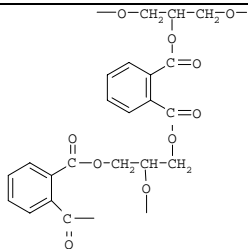
Tabla 1. Algunos polímeros lineales, sus monómeros y sus unidades respectivas.

Polímero	Monómero	Unidad repetitiva
Poli(etileno)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$
Poli(cloruro de vinilo)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ Cl
Poli(isobutileno)	$\text{CH}_2=\text{C}$ CH ₃ CH ₃	$\text{---CH}_2\text{---C---}$ CH ₃ CH ₃
Poli(stireno)	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ 
Poli(caprolactama (nylon 6))	$\text{H---N---(CH}_2)_5\text{---C---OH}$ H O	$\text{---N---(CH}_2)_5\text{---C---}$ H O
Poli(isopreno (caucho natural))	$\text{CH}_2=\text{CH---C=CH}_2$ CH ₃	$\text{---CH}_2\text{---CH=C---CH}_2\text{---}$ CH ₃

Por contraste con las moléculas de cadena lineal de las que hemos tratado hasta aquí (véase la Tabla 1), algunos polímeros tienen cadenas ramificadas, con frecuencia como resultado de reacciones no deseadas durante el proceso de polimerización. El termino *ramificación* significa que las moléculas individuales son todavía discretas; que dan aún otros

casos en los que se forman *estructuras de enlaces entrecruzados o reticulares*, como en la utilización de monómeros que contienen mas de dos grupos reactivos en la polimerización por etapas.

Tabla 2. Algunos altos polímeros entrecruzados (*termoestables*), sus monómeros y sus unidades respectivas.

Polímero	Monómeros	Polímero entrecruzado
Resina fenólica	 + HCOH	
Resina ureica	 + HCOH	
Resina de melamina	 + HCOH	
Resina epoxídica	 + 	
Resina de poliéster	 + 	

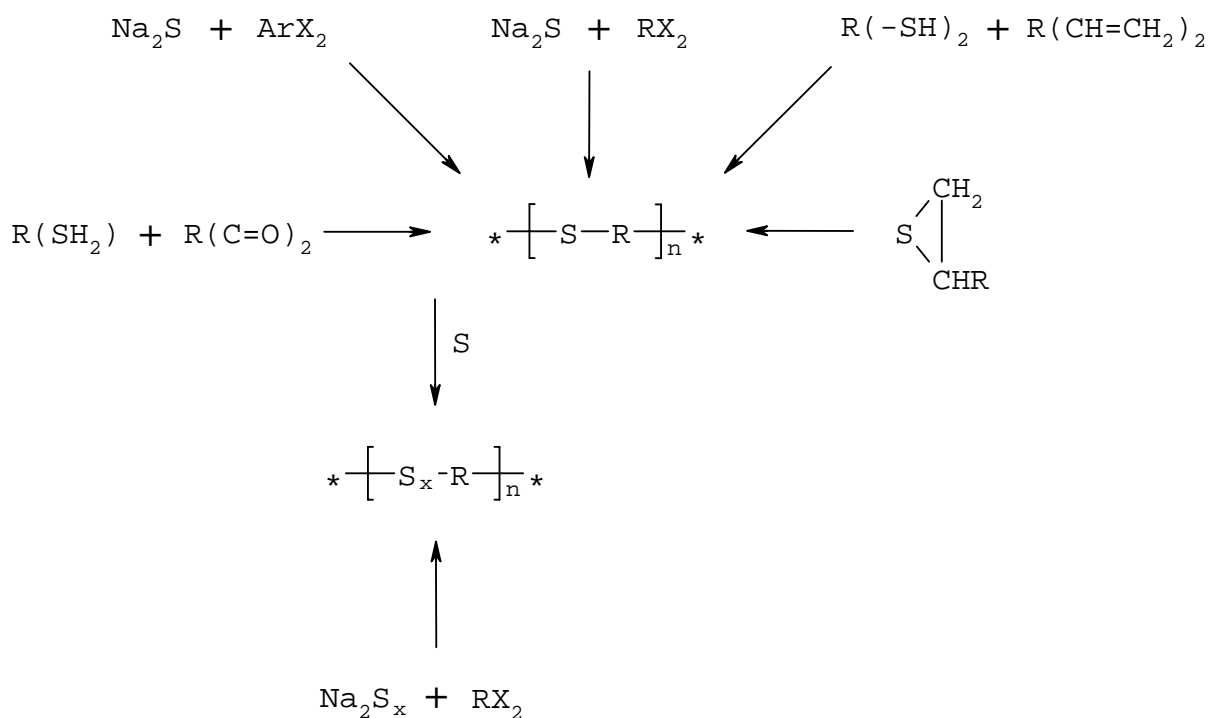
En la práctica, pueden tener lugar reacciones de reticulación durante la fabricación de artículos hechos con resinas *termoestables*. La estructura reticular que se

obtiene hace que el material sea estable al calor. Por contraste, la mayoría de los polímeros lineales pueden ablandarse y hacer que tomen nuevas formas por la aplicación de calor y presión. Se dicen que son *termoplásticos*.

Los polímeros termoestables (véase la Tabla 2), son aquellos que cambian irreversiblemente bajo la influencia de calor, pasando de un material fusible y soluble a otro no fusible e insoluble por formación de un retículo térmicamente estable debido a la formación de enlaces covalentes. En algunos de los sistemas, la formación de la red se produce con poco o nada de calor implicado, como en la producción de las espumas de poliuretano y en el uso de las resinas de poliésteres insaturados [1].

3.2 Polímeros funcionales con grupos derivados del azufre.

Azufre polimérico. Cuando el azufre se calienta a altas temperaturas, primero se funde como un líquido amarillento de baja viscosidad a 113°C. Este líquido consiste en anillos de S₈, el cual no muestra propiedades usuales en el intervalo de temperatura de los 159°C. Después de esta temperatura existe una abrupta y un gran aumento en la viscosidad, seguida de una disminución a muy altas temperaturas. Los cambios de viscosidad son preferentemente reversibles. La temperatura de 159°C se denomina la *temperatura de transición vítrea* [2].



Esquema 1. Diferentes tipos de polisulfuros [3].

Polisulfuros. Los elastómeros polisulfuros son los productos de reacción de los dihaluros de etileno y los sulfuros alcalinos. Se descubrió en 1920 que podía sintetizarse un material con propiedades elastoméricas a partir de estos reactivos. La producción comercial comenzó en 1930 y los productos tuvieron bastante éxito (a pesar de poseer ciertas desventajas como, por ejemplo, su olor) debido a su resistencia. Como se muestra en el esquema 1, los cauchos de polisulfuros son polímeros lineales de condensación.

Las propiedades físicas de los materiales dependen de la longitud del grupo alifático y del número de átomos de azufre presentes. Con cuatro azufres por monómero todos los productos son tipo goma, mientras que con solo dos azufres se necesitan en el dihaluro como mínimo cuatro grupos metileno para lograr propiedades elastoméricas.

Polisulfonas: Estos materiales se caracterizan por la unidad repetitiva de sulfona de difenileno. Poseen temperaturas de distorsión térmica altas y velocidades de flujo lento muy bajas. Una polisulfona puede utilizarse durante grandes periodos de tiempo a 260°C, conservando unas resistencias a la tracción y a la compresión buena. En la Figura 2 puede verse la estructura molecular de una polisulfona.

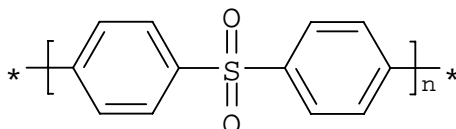


Figura 2. Estructura molecular de una polisulfona.

Matrices poliméricas sulfonadas: La sulfonación del polietileno tiene lugar por ataque electrófilo, preferentemente a los metilenos de las zonas amorfas del polímero y/o a los finales de las cadenas. Esto tipos de polímeros se emplean generalmente como resina de intercambio iónico para eliminar algunos metales disueltos en efluentes acuosos. En la Figura 3 se muestra la estructura molecular de un PS sulfonado.

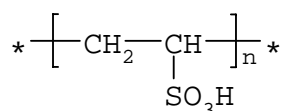


Figura 3. Estructura molecular de una matriz sulfonada.

3.3 Sulfonación de materiales poliméricos. Con el término sulfonación se designa la fijación química del grupo sulfónico (-SO₃H) a un átomo de carbono de una molécula orgánica. El uso de compuestos orgánicos sulfonados está ligado a la presencia del grupo -SO₃H, por su carácter hidrófilo muy polar. Cuando el grupo sulfónico se combina con una fracción orgánica liposoluble los compuestos resultantes pueden ser utilizados como

detergentes, emulsificantes y agentes dispersantes. Si se combina con una cadena tipo polisacárido le confiere propiedades anticoagulantes muy interesantes en el campo de los biomateriales. La presencia del grupo sulfónico en tintes, compuestos antiparásitos y agentes curtidores sintéticos los hace solubles en agua y los fija después a la fibra o a la piel que se quiera tratar. Los grupos sulfónicos están presentes en algunas resinas intercambiadoras de iones en las que funcionan como ácidos fuertes frente a otras resinas que llevan grupos carboxilo de carácter menos ácido. Por otra parte los polímeros sulfonados solubles en agua son interesantes como gomas sintéticas y agentes de relleno. En este trabajo se utilizarán polímeros sulfonados entrecruzados por su carácter de polianión para aplicarlo como resina intercambiadora de iones a partir de residuos de poliestireno comercial.

Los agentes de sulfonación, más enérgicos son el trióxido de azufre (SO_3), el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el óleum (SO_3 en H_2SO_4). Todos ellos se utilizan para la sulfonación de matrices poliméricas. Para sulfonaciones realizadas en condiciones suaves se han utilizado complejos de los agentes mencionados con moléculas orgánicas (SO_3 -piridina, SO_3 -dioxano, SO_3 -trimetilamina, H_2SO_4 -anhídrido acético, etc.).

De entre estos reactivos, para la sulfonación del PS, se eligió el óleum, ya que presenta una muy buena reactividad y produce reacciones secundarias como el entrecruzamiento, que es el objetivo final [4].

3.4. Sulfonación del poliestireno. La familia de los polímeros de estireno incluye el PS, los copolímeros de estireno, con otros monómeros de vinilo, los polímeros de derivados del estireno, y las mezclas del PS y copolímeros de estireno con elastómeros.

El poliestireno es un termoplástico con muchas propiedades deseables. Es transparente, fácilmente coloreable y fácil de producir. Posee propiedades mecánicas y térmicas razonablemente buenas, pero es ligeramente frágil y se reblandece a menos de 100°C . El PS es un polímero amorfo por lo general, soluble en muchos disolventes orgánicos y relativamente estable al ataque químico. La cadena principal es la del polietileno, en la que de cada dos unidades $-\text{CH}_2-$ una lleva un anillo aromático sustituyente, lo que le confiere carácter amorfo y su peculiar reactividad.

El proceso de sulfonación homogénea se puede visualizar en dos reacciones químicas. El primero, la síntesis de un copolímero sulfonable controlable desde dos monómeros y segundo, la sulfonación en ácido sulfúrico concentrado en la posición orto en residuos de hidroquinona enlazados con el grupo etersulfona en el copolímero. La degradación de la sulfonación es controlada por la cantidad de hidroquinona que se agrega en la solución. La

forma ácida del polímero sulfonado puede ser convertido en su forma de sal haciéndolo reaccionar con una solución concentrada de hidróxido de sodio. La síntesis que tiene lugar se muestra en la Figura 4.

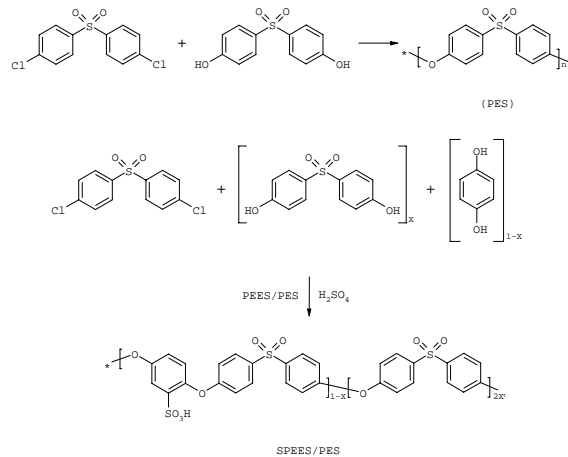


Figura 4. Reacción química en la formación de SPEES/PES.

Con el objeto de disponer de una matriz polimérica sulfonada y con una sustitución variable, se ha procedido a la preparación del PS sulfonado entrecruzado. Esta matriz polimérica se lleva a cabo con residuos de PS con una solución de óleum, que consiste en ácido sulfúrico con trióxido de azufre (SO₃) al 33%, todo esto a temperatura ambiente ya que permite llevarse a cabo el entrecruzamiento entre el anillo aromático del PS y el grupo sulfona (-SO₂-), pero permite a la vez formar grupos sulfónicos (-SO₃H) provenientes de la no formación del entrecruzamiento entre las sulfona y el anillo aromático del PS. La reacción que se lleva a cabo, se muestra en la Figura 5.

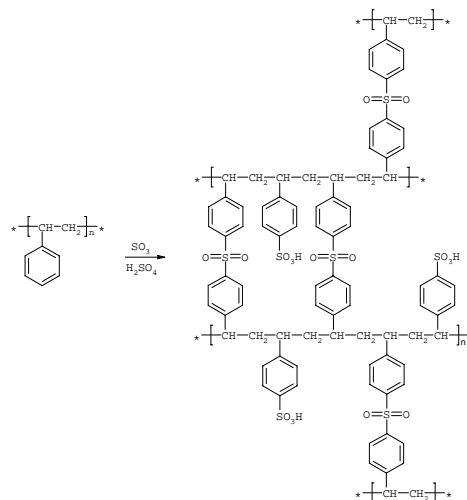


Figura 5. Reacción entre PS y óleum para la formación de PS sulfonado entrecruzado.

Existen partículas de PS entrecruzado la cual cuenta con muchas aplicaciones como en columnas de intercambio iónico, celdas de membranas y catálisis por nombrar algunas aplicaciones. Estas partículas son creadas a partir del entrecruzamiento entre divinilbenceno y PS sulfonado de sodio. En la Figura 6 se muestra la estructura química del copolímero entrecruzado [5].

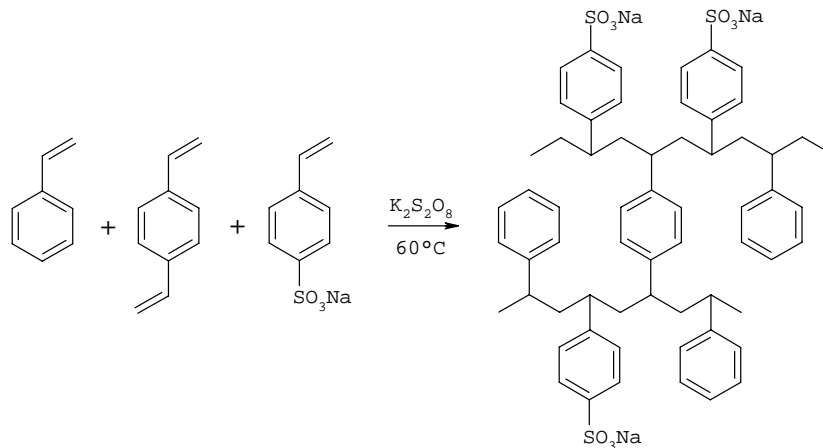


Figura 6. Estructura molecular del polímero entrecruzado entre el estireno, divinilbenceno y el estireno sulfonado de sodio.

Pero algunas resinas se encuentran en su forma ácida que actúan de forma catalítica a base de copolímeros de PS-divinilenceno sulfonado. Estas se basan en la medición de adsorción de amoníaco (NH₃) para caracterizar la acidez superficial en general y en particular, sitios ácidos accesibles (véae la Figura 7).

Como se sabe, el proceso de disolver un polímero suele ser lento. Con frecuencia, y en particular para redes poliméricas altamente entrecruzadas, la adición de un disolvente sólo hace que el polímero se hinche conforme el disolvente permea la matriz polimérica. Para otros polímeros, la disolución se efectúa en un período de tiempo prolongado después del proceso inicial de hinchazón. En general, las fracciones con menor masa molar son más solubles; esta propiedad puede emplearse para separar al polímero en fracciones de diferentes masas molares promedio.

Las interacciones entre soluto y disolvente son relativamente grandes comparadas con las interacciones entre moléculas mas pequeñas. Como resultado, el comportamiento de las soluciones, incluso muy diluidas, pueden alejarse mucho de comportamiento ideal.

La configuración de un polímero en solución depende mucho del disolvente. En un buen disolvente existe una interacción más fuerte entre el disolvente y el polímero que entre las moléculas de disolvente, o entre varios segmentos del polímero. El polímero se extiende para la solución (se desenrolla). En un disolvente no adecuado, los segmentos del polímero

prefieren permanecer enlazados con otros segmentos de la molécula polimérica; de este modo, aunque se separa de otras moléculas en el sólido, la molécula se enreda sobre sí misma. Estas distintas conformaciones tienen enorme influencia en la viscosidad. La viscosidad de una solución de grandes cadenas extendidas es mucho mayor que la de una solución que contenga a las moléculas enredadas [7]. Para este caso, probablemente la interacción entre un buen disolvente y el poliestireno sulfonado entrecruzado sea nula, debido a que la estructura tridimensional del polímero no permite una buena penetración del disolvente y esto hace que sólo se pueda hinchar. Probablemente el poliestireno sulfonado entrecruzado presente una propiedad muy diferente a lo de los demás polímeros entrecruzados, para esto se hará una minuciosa selección de disolventes que puedan interactuar con el producto.

Cabe recordar que el PS sulfonado entrecruzado cuenta con grupos terminales sulfónicos que a la vez estos grupos puedan permitir una baja interacción entre el disolvente y la red polimérica.

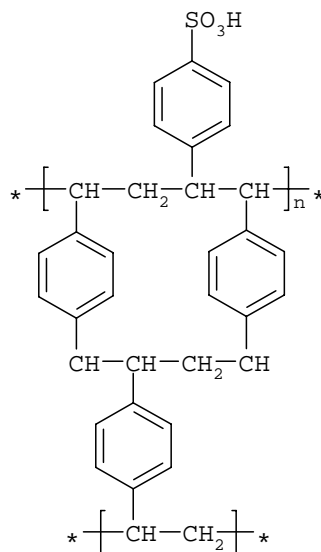


Figura 7. Copolímero de PS-divinilbenceno sulfonado [6].

3.5. Aplicación del PS sulfonado entrecruzado como intercambiador de iones. La determinación de iones metálicos preciosos y tóxicos en cantidades trazas es muy difícil. Es necesario aplicar un proceso de preconcentración para determinar estos iones metálicos [8].

Las resinas sintéticas de intercambio iónico consisten en una matriz polimérica reticulada por la acción de un agente entrecruzante y derivatizada con grupos inorgánicos que

actúan como grupos funcionales. Son los materiales más habituales en las aplicaciones de intercambio iónico en la industria.

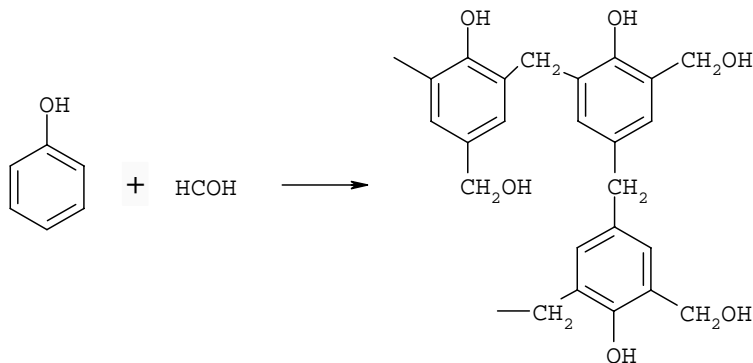


Figura 8. Policondensación entre el fenol y el formaldehído.

El desarrollo de las resinas sintéticas comenzó con la síntesis de las mismas mediante polimerización por condensación (fenol-formaldehído, epíclorhidrina-amina, véase la Figura 8) y, posteriormente, se sintetizaron mediante polimerización por adición. La mayoría de las resinas comerciales están basadas en la estructura estireno-divinilbenceno, debido a su buena resistencia química y física y a su estabilidad en todo el intervalo de pH y a la temperatura. También se emplean matrices poliméricas basadas en el ácido acrílico o metacrílico (véase la Figura 9).

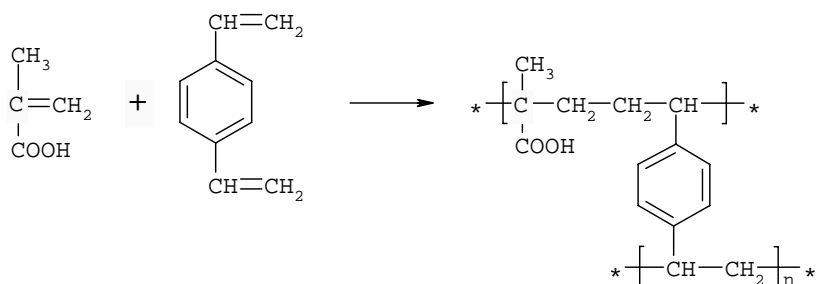


Figura 9. Polimerización entre divinilbenceno y el ácido metacrílico.

Las resinas de intercambio de cationes contienen grupos ácidos, mientras que las resinas de intercambio de aniones tienen grupos básicos. Los intercambiadores de tipo ácido fuerte tienen grupos de ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) unidos a la matriz del polímero y tienen mayor aplicación que los intercambiadores de tipo de ácido débil, cuya acción se debe a los grupos ácido carboxílico ($-\text{COOH}$). De manera parecida, los intercambiadores de aniones de tipo base fuerte contienen grupos de aminas cuaternarias [$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$], mientras que los del tipo de base débil contienen aminas secundarias o terciarias. En la Figura 10, se muestran las diferentes estructuras químicas de los diferentes tipos de resinas de intercambio iónico que existen [9].

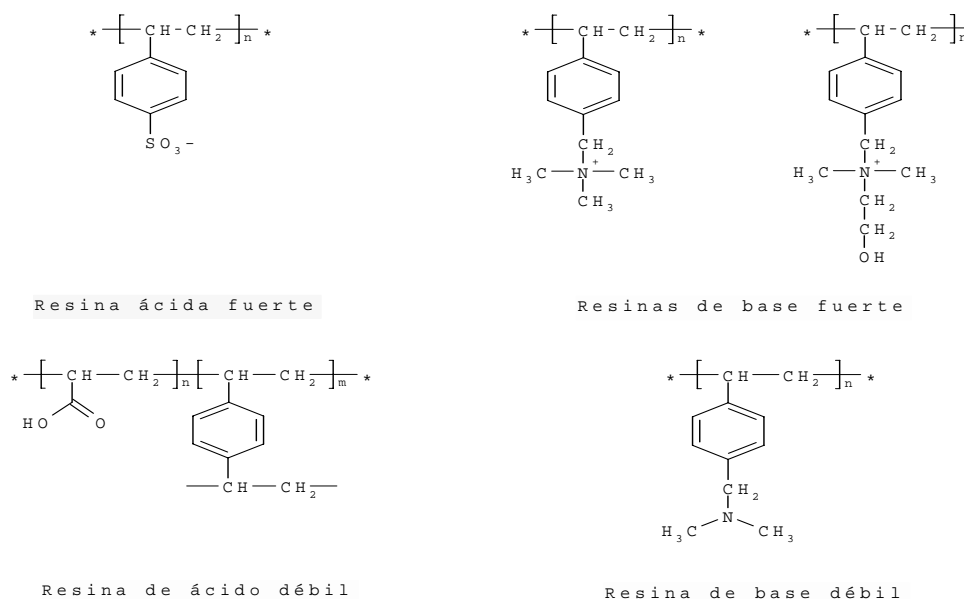


Figura 10. Estructuras moleculares de algunos polímeros sintéticos que tienen aplicación en el intercambio iónico.

Éstas son redes tridimensionales de polímeros orgánicos insolubles a la que se adhieren grupos funcionales, los cuales son el origen de sus propiedades de intercambio iónico. La carga de los iones intercambiables solubles se equilibra con una carga igual, pero de signo contrario, que está sobre la red; aunque los iones intercambiables son solubles en agua no pueden eliminarse de la resina a menos que sean sustituidos por un número equivalente de iones cargados de forma semejante.

El intercambio iónico es una reacción química en la que los iones libres móviles de un sólido (el intercambiador de iones) se cambian por distintos iones de carga similar de una disolución. El intercambiador debe tener una estructura de malla abierta, ya sea orgánica o inorgánica, que retenga los iones sobre sí y que permita el paso a su través de otros iones. Los intercambiadores de iones son compuestos orgánicos o inorgánicos, naturales o sintéticos. Entre los más utilizados actualmente se encuentran las resinas de intercambio iónico.

Las resinas de intercambio iónico se utilizan para eliminar iones que de otra forma podrían interferir con un análisis. Por ejemplo, el hierro (III) y el aluminio (III), al igual que muchos otros cationes, tienden a coprecipitar con el sulfato de bario durante la determinación del ion sulfato. Si una solución que contiene sulfatos se pasa a través de una resina de intercambio catiónico, se produce la retención de estos cationes y la liberación de un número equivalente de iones hidrógeno. Los iones sulfato atraviesan libremente de la columna y se pueden precipitar del efluente como sulfato de bario.

Otra valiosa aplicación de las resinas de intercambio iónico comprende la concentración de iones a partir de una solución muy diluida. Así, a partir de grandes cantidades de aguas naturales se pueden recolectar trazas de elementos metálicos sobre una columna de intercambio catiónico y posteriormente liberarse de la resina por tratamiento con un volumen pequeño de una solución ácida; el resultado es una solución bastante mas concentrada, para el análisis [9].

El objetivo principal de preparar el poliestireno sulfonado entrecruzado, es el de emplearlo como resina de intercambio iónico ya que, no todo el poliestireno se encuentra entrecruzado y, por consiguiente, quedan grupos sulfónicos libres que sirven de intercambiadores para atrapar metales provenientes de efluentes acuosos. En este proyecto se expondrá la remoción de cromo hexavalente en aguas industriales.

En la Figura 11 se plantea como el poliestireno sulfonado entrecruzado funciona como intercambiador de iones reteniendo algunos iones metálicos. Se muestra en este caso, la retención de cromo hexavalente que proviene de efluentes acuosos.

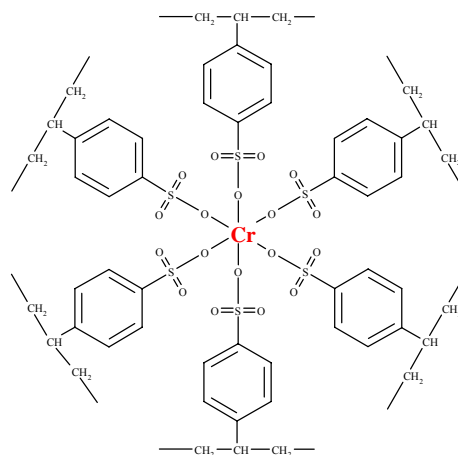


Figura 11. Intercambio iónico entre el PS sulfonado entrecruzado y cromo hexavalente.

Esto nos permite darnos una idea de cómo funciona el PS sulfonado entrecruzado y conocer como ocurre la interacción entre el metal. El protón que se encuentra libre permite intercambiar el metal que se encuentra disuelto en el efluente acuoso y retenerlo para así disminuir la concentración del metal que se desea.

Coefficiente de distribución de Freundlich. El modelo de *Freundlich* es utilizado para describir los fenómenos de adsorción de metales entre fases sólido-líquido. Esta ecuación se expresa de la forma siguiente:

$$\frac{x}{m} = k_f C^{1/n} \quad (1)$$

o, tomando logaritmos:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C \quad (2)$$

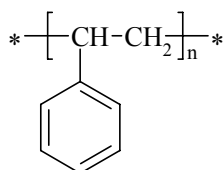
donde x es la cantidad o concentración del contaminante adsorbido, m es la masa del material adsorbente, C es la concentración del contaminante en la fase líquida, k_f es la constante de afinidad entre el material adsorbente y el contaminante adsorbido a la que se le llama constante de *Freundlich*, y n es el grado de adsorción. Las constantes son determinadas por regresión lineal simple. Experimentalmente el valor de (x) se calcula de la siguiente manera:

$$q = \frac{(C_o - C_A) \cdot V}{m} \quad (3)$$

donde q es la cantidad del metal adsorbido en el polímero. C_o y C_A son las concentraciones del metal en la solución inicial y en la fase acuosa después de la adsorción, respectivamente (expresado en ppm). V es el volumen de la fase acuosa (expresado en mL), y m es el peso del polímero (g) [10].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación del poliestireno sulfonado entrecruzado. Este trabajo, comienza con la recolección de residuos de poliestireno para llevar a cabo la modificación química con el fin de realizar estudios sobre el producto obtenido al final de la reacción, *poliestireno sulfonado entrecruzado*.



Para la preparación del PS sulfonado entrecruzado se procedió a recolectar residuos de PS de peso molecular promedio en peso (M_w) entre $4,0 \cdot 10^3$ y $2,0 \cdot 10^5$ g/mol, densidad 1,06 g/mL a 25°C y una temperatura de reblandecimiento en el intervalo 60 a 93°C [9]. La muestra de poliestireno se trituró del tal forma que se obtuvieran pequeños trozos uniformes para que asegurara que durante el proceso de modificación tuviese la mayor área de contacto. A continuación se procedió a pesar una cantidad de poliestireno de aproximadamente 10 g y a

continuación se colocó la muestra sobre una matraz bola de 250 mL provisto de un condensador, embudo de adición, trampa para la humedad y un baño maría. Al PS se le adicionó ácido sulfúrico concentrado y se enriqueció con una solución de óleum (trióxido de azufre en ácido sulfúrico al 33%). La mezcla resultante se calentó por aproximadamente tres horas, posteriormente se burbujeó nitrógeno para eliminar el remanente de trióxido de azufre o ácidos que pudiesen estar libres y sin reaccionar. Después de este proceso, se procedió a enfriar a temperatura ambiente y se transfirió a un recipiente que contenía hielo para precipitar el producto. El producto obtenido se filtró y se lavó con agua fría para eliminar el posible exceso de ácidos que pudieran estar libres. Una vez preparado el producto, se procedió a secarlo en una estufa a la temperatura de 60°C para eliminar el agua proveniente de los lavados. El rendimiento del producto obtenido oscila entre el 95 al 100%.

El producto final se caracterizó por métodos convencionales tanto físicos como químicos. Los espectros de infrarrojo para el PS y el PS sulfonado entrecruzado se muestran en las Figuras 12 y 15.

Tabla 3. Datos espectroscópicos de IR del PS.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Intensidad	Vibración	Grupo Funcional	
3050,00	Fuerte	Estiramiento	C-H	Aromático
2923,07	Débil	Estiramiento	-CH ₂ -	Alifático
1643,06	Fuerte	Estiramiento	C-C	Aromático
1541,85	Media	Estiramiento	-C=C-	Aromático
781,94	Débil	Flexión	C-H	Monosustitución

Con respecto al espectro de infrarrojo del PS comercial empleado en este proyecto, muestra las siguientes bandas características: Una banda fuerte a aproximadamente 3050 cm⁻¹ debido a las tensiones C-H del anillo aromático; una banda a 2923 cm⁻¹ que surgen de la vibración simétrica y asimétrica de los grupos -CH₂-; se muestra una banda a los 1643 cm⁻¹ debido a la presencia de las vibraciones de tensiones entre C-C del anillo aromático; y finalmente, una banda a los 782 que denota la monosustitución sobre el anillo aromático. Los datos del espectro del infrarrojo del PS pueden verse en la Tabla 3.

En el espectro que se realizó para el PS sulfonado entrecruzado, muestra las siguientes bandas: Una banda media a 3425 cm⁻¹ que denota la presencia de grupos O-H; presenta una banda a los 2929 cm⁻¹ que indica los grupos -CH₂- alifáticos; Una banda débil a 1652 cm⁻¹

que denota los enlaces C-C del anillo aromático; presenta una banda a 1287 cm^{-1} 1176 por la presencia de grupos sulfona tanto asimétrico como simétrico; A los 1070 cm^{-1} presenta una banda debido a la presencia de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$; se presenta a los 852 cm^{-1} , una banda que indica la sustitución *para* sobre el anillo aromático; se presenta dos bandas, una a los 6745 cm^{-1} que indica el enlace $-\text{S}-\text{O}-$ del grupo sulfónico y otra a 653 cm^{-1} que denota el enlace $-\text{C}-\text{S}-$ sobre el anillo aromático; y al final del espectro, se nota una banda de 615 cm^{-1} debido al enlace $-\text{S}-\text{OH}$.

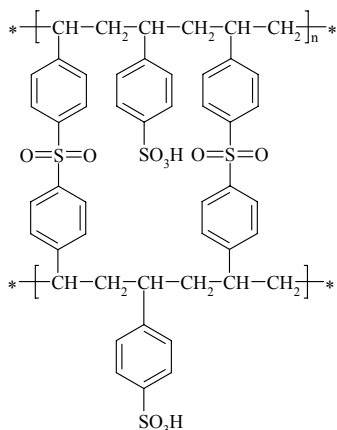


Fig. 12. Estructura química del Poliestireno Sulfonado Entrecruzado.

Tabla 4. Datos espectroscópicos del poliestireno sulfonado entrecruzado.

Frecuencia (cm^{-1})	Intensidad	Vibración	Grupo Funcional	
3425	Media	Estiramiento	O-H	
2929	Débil	Estiramiento	$-\text{CH}_2-$	Alifático
1652	Débil	Estiramiento	C-C	Aromático
1322	Media	Estiramiento	R-SO ₂ -R	Asimétrico
1287	Media	Estiramiento	O=S=O	Asimétrico
1176	Fuerte	Estiramiento	O=S=O	Simétrico
1070	Media	Estiramiento	$-\text{SO}_3\text{H}$	
852	Media	Estiramiento	$-\text{C}-\text{S}-$	Sust. para
675	Débil	Flexión	$-\text{S}-\text{O}-$	Sulfónico
653	Débil	Flexión	$-\text{C}-\text{S}-$	Aromático
615	Media	Flexión	$-\text{S}-\text{OH}$	Sulfónico

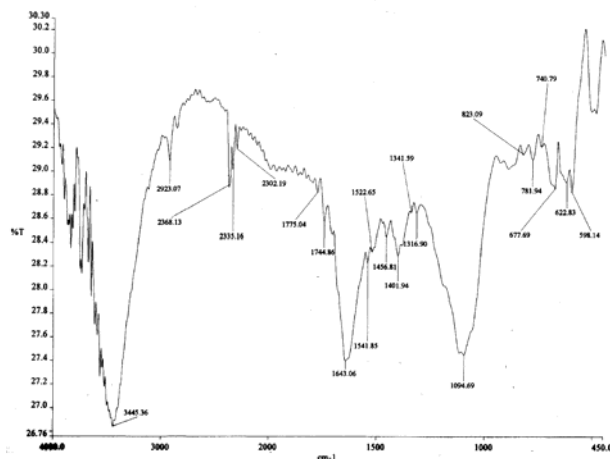


Figura 12. Espectro de infrarrojo (IR) del poliestireno.

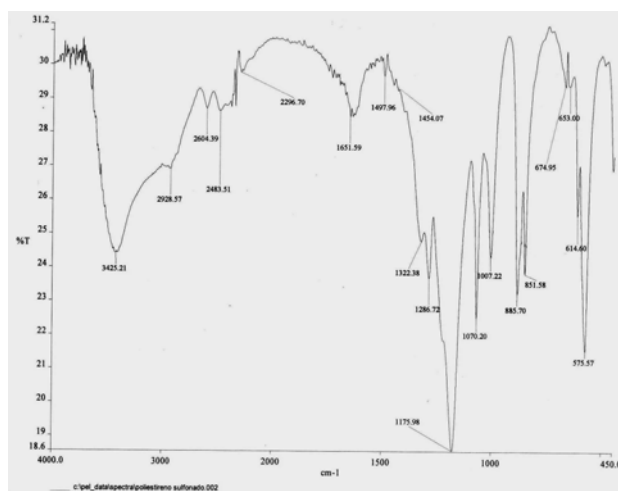


Figura 13. Espectro de infrarrojo (IR) del poliestireno sulfonado entrecruzado

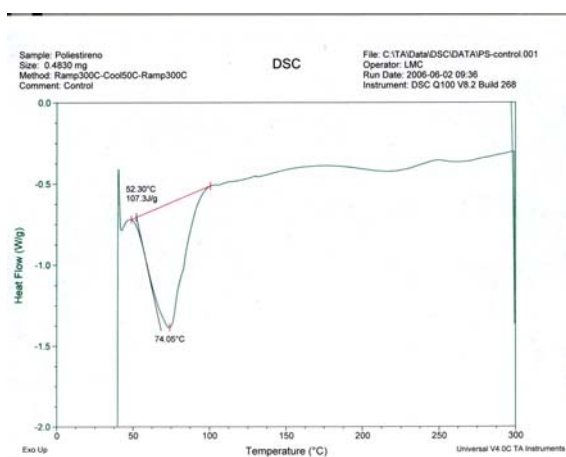


Figura 14. Curva calorimétrica del PS.

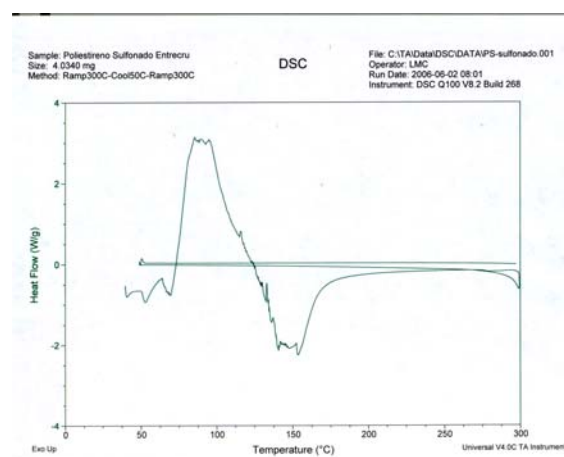


Figura 15. Curva calorimétrica del PS sulfonado entrecruzado.

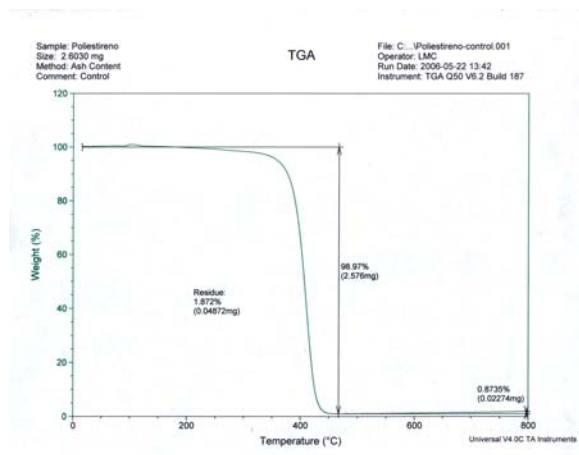


Figura 16. TGA del poliestireno.

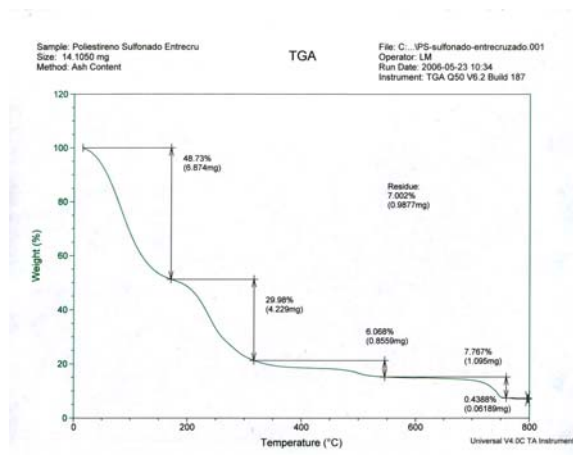


Figura 17. TGA del PS sulfonado entrecruzado.

2.2. Propiedades Físicas.

Solubilidad. Después de un exhaustivo análisis para poder desarrollar una de las propiedades físicas básicas de los polímeros es la solubilidad. En la Tabla 5 se muestran los disolventes que se emplearon, así como las temperaturas a las que fueron tratadas y los resultados obtenidos.

Tabla 5. Solubilidad del poliestireno sulfonado entrecruzado.

Disolvente	Temperatura ambiente	Temperatura alta	Agitación x 7 días
Agua	(-)	(-)	(-)
Ac. oleico	(-)	(-)	(-)
Acetonitrilo	(-)	(-)	(-)
Alcohol amílico	(-)	(-)	(-)
Ciclohexanol	(-)	(-)	(-)
Ac. Fórmico	(-)	(-)	(-)
Anilina	(-)	(-)	(-)
Etanol	(-)	(-)	(-)
Dimetilformamida	(-)	(-)	(-)
Tetrahidrofurano	(-)	(-)	(-)
o-Toluidina	(-)	(-)	(-)
Acetoacetato de metilo	(-)	(-)	(-)
Dioxano	(-)	(-)	(-)
Piridina	(-)	(-)	(-)
Morfolina	(-)	(-)	(-)

De lo anterior, podemos observar que en ningún disolvente se es posible disolver el polímero obtenido, por lo que habrá que recurrir a otras técnicas físicas para evaluar la caracterización de este polímero.

Cabe mencionar que durante el proceso de solubilidad, uno de los disolventes presento un comportamiento muy diferente a los demás disolventes. Resulta ser que, al adicionar agua sobre el polímero, este tiende a absorber agua y como consecuente hincharse. Por eso se procedió a realizar otra prueba física, la de determinar el porcentaje de retención de agua sobre el polímero.

Retención de agua. Para esta prueba, se colocaron tres muestras en una estufa y se dejaron por 24 horas para eliminar la mayor cantidad de agua que haya estado retenida. En la Tabla 6 se muestran los datos de los pesos de cada parámetro y con ellos se determino el porcentaje de retención de agua.

$$\% \text{ Retención de agua} = \frac{W_2 - W_1}{W_2} \quad (4)$$

Tabla 6. Retención de agua.

Muestra	Peso de la muestra húmeda	Peso de la muestra seca	% Retención
1	4,8255g	0,7053g	85,3830
2	4,5927g	0,6777g	85,2439
3	4,4590g	0,6257g	85,9668

Con los resultados obtenidos para la retención de agua, se tiene que para cada gramo de polímero se puede retener hasta un 85,5%. Con este resultado podemos demostrar que el poliestireno sulfonado entrecruzado es capaz de retener un alto grado de agua.

Por su alto grado de retención de agua, aplicaremos este producto como resina de intercambio iónico. Mas adelante se muestran tanto el proceso que se empleo para realizar esta aplicación al polímero como los resultados que se obtuvieron detalladamente, el poliestireno sulfonado entrecruzado se empleara para remover iones cromo hexavalente proveniente de efluentes acuosas.

Densidad. Después de realizar esta prueba física para el poliestireno sulfonado entrecruzado, en la Tabla 7 se muestran los resultados de la densidad obtenida y el peso verdadero:

$$\text{Densidad} = \frac{(W_4 - W_1) \times \frac{(W_3 - W_1)}{(W_2 - W_1)}}{(W_4 - W_1) + (W_3 - W_5)} \quad (5)$$

Tabla 7. Determinación de la densidad.

Muestra	W ₁ g	W ₂ g	W ₃ g	W ₄ g	W ₅ g	Densidad g/mL
1	73,662	124,030	119,314	97,851	124,615	1,1607
2	73,194	123,109	118,583	97,036	124,505	1,2098
3	73,174	123,507	118,569	100,597	122,056	1,0333
4	76,541	126,905	122,525	114,510	127,818	1,0609
5	72,734	122,851	117,944	103,436	121,954	1,0376
6	73,376	123,473	118,694	102,728	125,122	1,1583
7	73,033	123,330	118,240	102,244	122,384	1,0474
8	73,303	123,334	118,603	102,486	126,559	1,2448

Con los datos anteriores para la determinación de la densidad del poliestireno sulfonado entrecruzado se tiene en promedio una densidad de 1,1191 g/mL. Este dato es muy importante ya que el resultado obtenido en la determinación de la densidad del poliestireno sulfonado entrecruzado demuestra que es más denso que el poliestireno y como referencia cabe mencionar que se tomo agua como disolvente.

2.3. Propiedades químicas.

Grado de Sulfonación. En la Figura 18 se muestra el comportamiento del inverso del peso relativo en función del tiempo de sulfonación del poliestireno durante el proceso de entrecruzamiento.

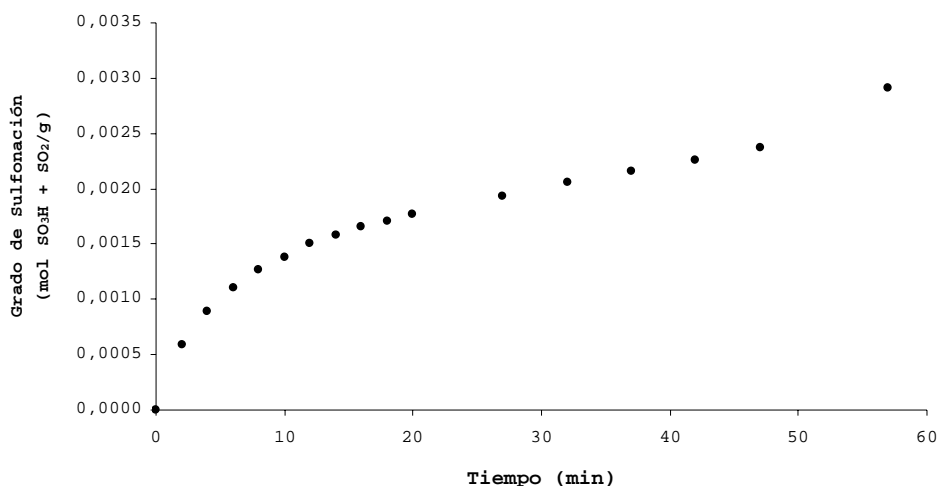


Figura 18. Incremento de peso relativo en función del tiempo en minutos.

Con lo anterior, se demuestra que conforme hay mayor tiempo de contacto entre el poliestireno y la disolución de óleum se tiene un mayor grado de sulfonación. Esto, también nos permite conocer que para un tamaño de partícula conocida saber que cantidad de sulfonación se puede tener de acuerdo al procedimiento realizado.

Valoración Ácido–Base. En la Tabla 8, se muestran los datos calculados a partir de la ecuación 6 para la determinación de grupos sulfónicos libres por cada gramo de poliestireno sulfonado entrecruzado

$$\text{mol - SO}_3\text{H} = \frac{[\text{NaOH}] \times [V_{\text{NaOH}}]}{\text{g Muestra}} \quad (6)$$

Tabla 8. Resultados de la valoración ácido–base del poliestireno sulfonado entrecruzado.

Muestra	W _{Polímero}	V _{NaOH} gastado	mol –SO ₃ H/g pol.
1	0,4393 g	1,5 mL	5,3683 · 10 ⁻⁴
2	0,5015 g	2,4 mL	7,5239 · 10 ⁻⁴
3	0,7627 g	3,9 mL	8,0393 · 10 ⁻⁴
4	0,4787 g	2,2 mL	7,2254 · 10 ⁻⁴
5	0,4325 g	1,9 mL	6,9067 · 10 ⁻⁴
6	0,4444 g	2,0 mL	7,0756 · 10 ⁻⁴
7	0,3846 g	1,8 mL	7,3582 · 10 ⁻⁴
8	0,5676 g	3,8 mL	1,05256 · 10 ⁻³
9	0,5015 g	3,5 mL	1,09724 · 10 ⁻³
10	0,4946 g	2,6 mL	8,2647 · 10 ⁻⁴

De acuerdo a los resultados obtenidos en la determinación de grupos sulfónicos libres por valoración ácido–base, se determino en promedio 7,26 · 10⁻³ –SO₃H/g.

Intercambio iónico. El equipo que se empleo para la cuantificación de cromo en las disoluciones fue el modelo *Perkin Elmer* Atomic Absorption Spectrometer 3100 con módulo HGA-600 y automuestreador *Perkin Elmer* Autosample AS-60. La técnica que se empleo para el análisis de cromo fue la de horno de grafito cuya temperatura de pirolisis de 1.600°C y temperatura de atomización de 2.500°C. Lámpara de cromo, corriente de 25 mA, longitud de onda a 358 nm, rendija de 0,7 y una intensidad de corriente de 58 mA.

En la Tabla 9 se muestran los datos y resultados obtenidos para el intercambio iónico entre el poliestireno sulfonado entrecruzado y cromo. En el cálculo se empleo la ecuación 3.

Tabla 9. Resultados del intercambio iónico entre el poliestireno sulfonado entrecruzado y cromo hexavalente.

Muestra	Peso resina	C ₀ mg/L	C _A mg/L	Volumen mL	q mg/g	Porcentaje retención
1	1,0090 g	125,00	4,56	100	11,94	96,3507
2	1,0045 g	128,00	4,76	100	12,27	96,2813
3	1,0008 g	129,00	4,52	100	12,44	96,4961
4	1,0019 g	133,00	4,72	100	12,80	96,4511
5	1,0120 g	136,00	4,75	100	12,97	96,5073
6	1,0011 g	148,00	4,52	100	14,33	96,9459
7	1,0055 g	151,00	4,46	100	14,57	97,0463
8	1,0094 g	155,00	4,64	100	14,90	97,0067
9	1,0044 g	180,00	4,81	100	17,44	97,3277
10	1,0026 g	238,00	4,62	100	23,28	98,0588

La Figura 19 muestra la cantidad de metal retenido por gramo de polímero, en función de la cuantificación de cromo alimentado. La Figura 20 representa el porcentaje de retención de cromo también en función de la concentración de cromo alimentado.

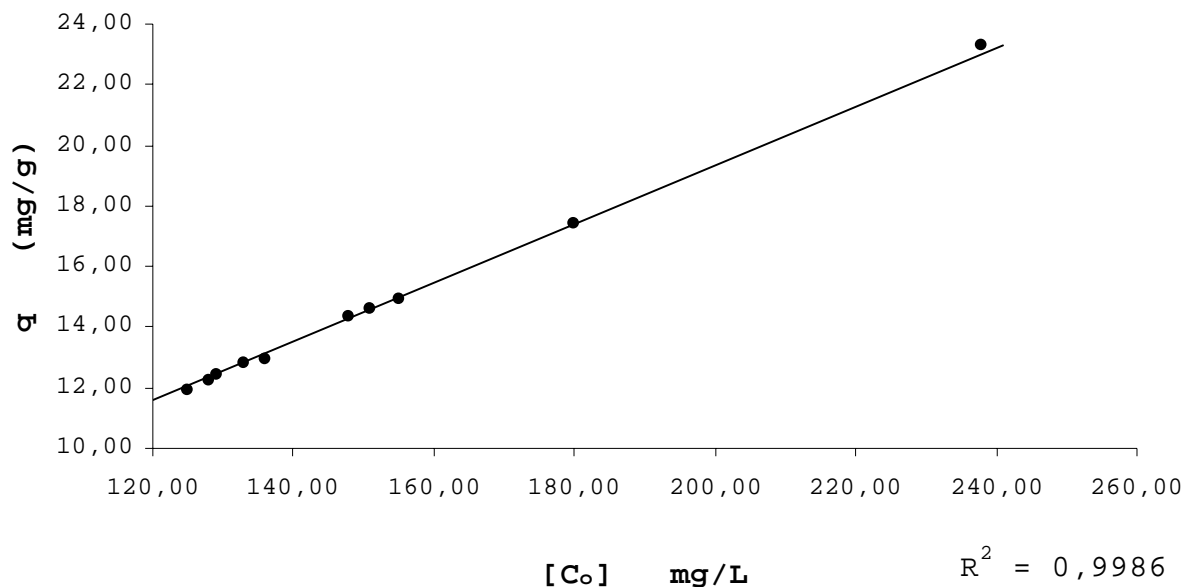


Figura 19. Retención de cromo hexavalente, retención del metal en función de la concentración inicial sobre el polímero.

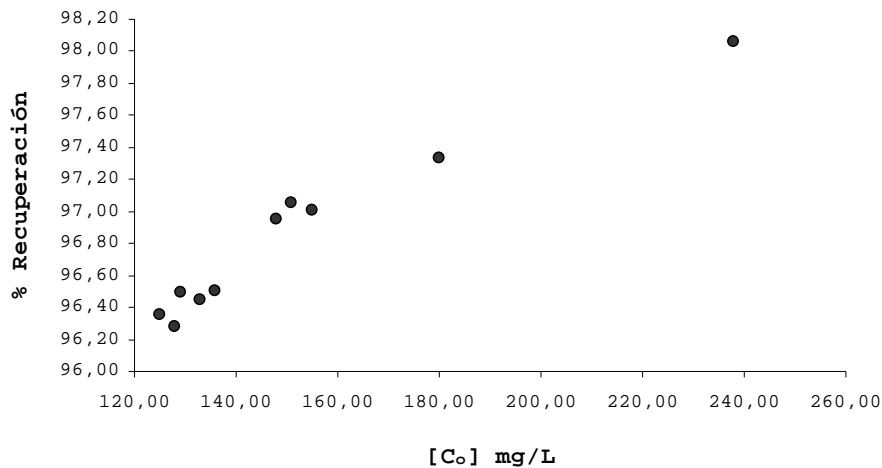


Figura 20. Porcentaje de recuperación de cromo hexavalente sobre el polímero en función de la concentración inicial del metal.

3. ANALISIS DE RESULTADOS

Para la sulfonación del poliestireno se empleó residuos de poliestireno comercial cuyas características físicas se mencionan en la parte experimental. El tamaño de partícula oscila entre los 1,4 y 2,0 mm. Una vez sulfonado el poliestireno comercial, se procedió a su caracterización por espectroscopia de infrarrojo, TGA y DSC para ambos casos, poliestireno comercial y poliestireno sulfonado entrecruzado.

Se investigó mediante DSC la T_g frente al poliestireno comercial y el poliestireno sulfonado entrecruzado. El poliestireno comercial presenta un T_g de $74,05^\circ\text{C}$ con una curva que no es lineal por lo que se puede observar que es amorfo, mientras que el poliestireno sulfonado entrecruzado no muestra ninguna banda característica indicativa de una temperatura de transición vítrea el cual nos permitiera observar a que temperatura se puede descomponer pero si se puede observar que el poliestireno sulfonado entrecruzado presenta la característica de ser amorfo como se muestra en el termograma correspondiente a la corrida.

Se investigó mediante análisis termogravimétrico la composición química tanto del PS comercial como el del PS sulfonado entrecruzado encontrándose, que para el PS comercial presenta una caída en la banda a los 400°C aproximadamente indicativo por el porcentaje que se presenta. Mientras que para el PS sulfonado entrecruzado presenta cuatro caídas de banda que comienza aproximadamente a los 50°C con la pérdida de agua y las otras tres bandas son indicativas de la presencia de los grupos sulfona como de los grupos sulfónicos y de las cadenas hidrocarbonadas provenientes del PS.

De las muestras que se tomaron para el análisis de solubilidad, ninguna muestra de PS sulfonado entrecruzado presentó solubilidad de acuerdo a la Tabla 5 la cual hace referencia a

los disolventes que se emplearon y a las diferentes condiciones de temperaturas que se sometieron.

Se investigó que para el PS sulfonado entrecruzado, presenta una densidad promedio de 1,1191 g/mL, observándose así, una mayor densidad que la del PS comercial (1,06 g/mL) tomando como referencia agua.

Durante la determinación del porcentaje de retención de agua sobre el poliestireno sulfonado entrecruzado se observó que presenta un alto grado de retención de agua logrando retener así, cerca de un 85,53% de acuerdo a la Tabla 6, característico de las resinas de intercambio iónico.

El grado de sulfonación para el poliestireno se determinó por el gráfico del incremento del peso relativo en función del tiempo de reacción como se demuestra en la Figura 18, $GS = 0,0029 \text{ mol } -\text{SO}_3\text{H} + \text{SO}_2/\text{g}$.

Se cuantificó grupos sulfónicos libres en muestras de poliestireno sulfonado entrecruzado mediante valoración ácido – base con una solución alcalina de hidróxido de sodio valorada hasta el punto de cambio de coloración de la solución, indicativo de la presencia de los grupos sulfónicos libres. Se encontró que el poliestireno sulfonado entrecruzado se compone de $7,93 \cdot 10^{-4}$ mol de $-\text{SO}_3\text{H}$ por cada gramo de polímero.

Al presenciar la cuantificación de grupos sulfónicos libres en la matriz polimérica entrecruzada, se empleó esta matriz polimérica entrecruzada como resina de intercambio iónico para remover cromo hexavalente proveniente de efluentes acuosos. En la Tabla 9 y las Figuras 19 y 20, se muestran los datos que se obtuvieron tanto a la entrada de la solución sobre la columna empacada con el polímero entrecruzado como a la salida, removiendo un 96 a 98% del cromo hexavalente respecto a la concentración de entrada.

4. CONCLUSIONES

A continuación, se describen las conclusiones a las que nos conduce esta investigación:

De los métodos más comunes que existen para las sulfonación de matrices poliméricas como el poliestireno, ninguno presenta entrecruzamiento entre sí de acuerdo a los medios en la cual se lleva a cabo la sulfonación. La disolución de óleum frente al poliestireno comercial provoca un entrecruzamiento entre anillos aromáticos por medio de grupos sulfonas como lo demuestra el espectro de infrarrojo.

Se ha obtenido información sobre muestras de poliestireno comercial y poliestireno sulfonado entrecruzado mediante DSC indicándonos la temperatura de transición vítrea para

ambos casos. Se pudo observar en el caso del poliestireno sulfonado entrecruzado de acuerdo al barrido que se realizó dos bandas, una banda hacia arriba indicándonos una reacción exotérmica y por otro lado, una banda hacia abajo que nos proporciona una reacción endotérmica.

La información obtenida mediante TGA sobre muestras de poliestireno comercial y de poliestireno sulfonado entrecruzado nos muestran la composición química para ambos casos. Se confirma la composición química del poliestireno comercial como lo demuestra el termograma correspondiente. En el caso del poliestireno sulfonado entrecruzado se observa que existe gran cantidad de agua, esto se supone estrictamente por la incorporación de los grupos sulfónicos libres que existen en la estructura química de la matriz polimérica.

Se confirma la presencia de grupos sulfónicos libres de acuerdo a los espectros de infrarrojo, análisis termogravimétrico y a la valoración ácido-base que se realizaron sobre muestras de poliestireno sulfonado entrecruzado.

Se demostró que el poliestireno sulfonado entrecruzado presenta un cierto grado de retención de agua, esto se pudo observar mediante la prueba de solubilidad que se realizó frente a otros disolventes.

Para la investigación de la densidad de este tipo de matrices poliméricas entrecruzadas se pudo encontrar que la densidad que presenta el poliestireno sulfonado entrecruzado es mayor que la del material de partida, poliestireno comercial, tomando como referencia agua como disolvente.

En la determinación del grado de sulfonación se ha observado que para un intervalo de sulfonación alcanzado tras un tiempo de sulfonación existe un incremento en el peso comparado con el material de partida.

Se ha observado un incremento en el grado de sulfonación determinado en las partículas de poliestireno comercial en cuanto a valores de $GS = 0,0029 \text{ mol } -\text{SO}_3\text{H} + \text{SO}_2/\text{g}$. Esto se debe principalmente a la forma en la cual se preparó el poliestireno sulfonado entrecruzado y también se puede observar este fenómeno en la valoración ácido-base, ya que se preparó de forma directa en contacto con la disolución de óleum y no en disolución lo que provoca que la mayor parte se encuentre entrecruzado por los grupos sulfonas.

Después de identificar y cuantificar por los diferentes métodos instrumentales los grupos sulfónicos libres en el poliestireno sulfonado entrecruzado, se empleó como resina de intercambio iónico. Se observó que después de pasar las diferentes soluciones de cromo hexavalente y de diferentes concentraciones sobre la columna empacada con la matriz

polimérica entrecruzada, esta puede remover cerca de un 96 a 98% de la concentración inicial a la entrada de la columna. También se observó que puede remover gran cantidad de metales que se encuentra en efluentes acuosos como magnesio, níquel, aluminio, cinc y plomo que no se describen en este proyecto pero si se cuentan con resultados.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Pavia D.L., Gary M.L., George S. K. “*Introduction to Spectroscopy*”, Brooks/Cole, 5ª edición, Nueva York 2001.
2. Stanley R.S., Wolf K. “*Sourcebook of Advance Polymer Laboratory Preparations*”, Academic Press, Nueva York, 1998.
3. Arribas C. “*Investigación de nuevos materiales conductores: Polipirrol crecido en polímeros sulfonados*”, Tesis Doctoral; España (1991). Universidad de Madrid.
4. Douglas A.S., James H., Timothy A.N. “*Principios de Análisis Instrumental*”, McGraw Hill, 5ª edición, Madrid (2001).
5. Durán J.A. “*El análisis químico moderno en la agroindustria. Trazas, ultratrazas y especiación por ICP plasma*”, *J. Ingeniería Agroindustrial*, **14(3)**, 28 (2004). Universidad de Cartagena, Colombia.
6. Ayres G.H. “*Análisis Químico Cuantitativo*”, Oxford 4ª edición; México (2001).
7. Douglas A.S., Donald M.W., James H., Stanley R.C. “*Química Analítica*”, McGraw Hill 7ª edición; México (2001).
8. Dr. Siddaramaiah; Department of Polymer Science and Technology, SJ College of Engineering “*Practicals in Polymer Science, Synthesis and Qualitative & Quantitative Analysis of Macromolecules*”, CBS Publicaciones y distribuidores; India, 2005.
9. Aldrich Chemical Company “*Catalog Handbook of Fine Chemicals*” (2006).
10. Tobolsky A.V. y MacKnight W.J. “*Polymeric Sulfur and Related Polymers*”, Interscience, Nueva York, 1965.
11. Gilbert W.C. “*Fisicoquímica*”, Editorial Pearson Educación, 2ª edición; México (1998).
12. Cengiz K., Savaş M., S. Ali Tuncel, Bekir S. “*Selective adsorption and recovery of precious metal ions from geological samples by 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol anchored poly(p-CMS-DVB) microbeads*”, *Reactive & Functional Polymers*; **66(2)**, 275 (2006)
13. Juan T.P. “*Acumulación de metales traza en suelo de la ciudad industrial Otay Nueva Tijuana y regiones aledañas*”, Tesis de Maestría en Ciencias Químicas; México (1995).

14. Prem F.S. y David R.B. “*Acid site accessibility in sulfonated polystyrene acid catalyst: Calorimetric study of NH₃ adsorption from flowing gas stream*”, Department of Chemical and Biological Sciences, University of Huddersfield, Huddersfield, HD1 3DH, UK. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **252(1-2)** (2006).
15. Smita B.B., Steven S., R.A.W., Montgomery T. “*Synthesis and Characterization of Cross-linked Sulfonated Polystyrene Nanoparticles*”, Polymer Program, Institute of Materials Science and Department of Chemical Engineering, University of Connecticut, Storrs, Connecticut 06269, *J. Ing. Eng. Chem. Res.*, **44(21)**, 8039 (2005)
16. Yasuhito I., Miyuki K., Tsutomu y Haruo W. “*Reclamation of waste polystyrene by sulfonation*”, Center for Environmental Technology, Sony Corporation Research Center, 2-1-1, Shinsakuragaoka, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240-0036, Japan. *J. Phys. Chem. B., ACS*, **15(12)** 1999.
17. Raimond B.S., Charles E. C. jr. “*Introducción a la química de los polímeros*”, Reverté 3^a edición, Barcelona 1995.
18. Frank N.K., John Mc. “*Manual del agua. Su naturaleza, Tratamiento y Aplicaciones*”, McGraw Hill, Tomo 1; México (2001)