

SÍNTESIS DE UN INTERCAMBIADOR CATIONICO A PARTIR DE POLIESTIRENO COMERCIAL / RESIDUAL

J. Américo Cjuno H., Juan Arroyo C., Neptalí Ale B., Edda G. Pacheco O.,
J. Martín Costilla S. y Roger Cubas C.

Facultad de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos

RESUMEN

Muestras de poliestireno comercial residual (PS_{cr}) se han sometido a procesos de descomposición térmica entre 433 a 673 K (160 a 400 °C). Los análisis del destilado han confirmado que el PS ha sido transformado a estireno con un rendimiento entre el 45 al 60%. El monómero obtenido se ha polimerizado en suspensión usando peróxido de benzoilo como iniciador y divinilbenceno (DVB) en proporciones de 2, 6 y 10%. Las microesferas obtenidas del copolímero (PS-DVB) han sido sulfonadas. El resultado, después de la caracterización, fue aquel del 6% de DVB presenta características similares a las de la resina comercial de intercambio catiónico fuertemente ácida Sybron Chemicals Inc. Ionac[®] C-249.

Palabras clave: Poliestireno, copolímero, sulfonación, intercambio catiónico, reciclado.

ABSTRACT

Residual commercial polystyrene samples (PS_{cr}) have been undergone to thermal decomposition processes between 433 and 673 K (160 at 400 °C). The analyses of the distilled have confirmed that PS has been transformed into styrene with a yield from 45 to 60%. The monomer obtained has been polymerized in suspension using benzoyl peroxide like initiator and divinylbenzene (DVB) in proportions of 2, 6 and 10%. The obtained microspheres of copolymer (PS-DVB) have been sulfonated. After characterization, the results showed that 6% of DVB, presents similar characteristic than the commercial strongly acid cationic exchange resin Sybron Chemicals Inc. Ionac[®] C-249.

Keywords: Polystyrene, copolymer, sulfonation, cation-exchanger, recycled.

INTRODUCCIÓN

Las resinas de intercambio iónico se conocen como cadenas tridimensionales de hidrocarburos a las cuales se han adicionado grupos ionizables^[1] a través de procesos de sulfonación, aminación o análogos, resultando de ellos resinas intercambiadoras catiónicas y aniónicas respectivamente^[2].

En la literatura hay consenso en lo que se refiere a las etapas de síntesis de resinas catiónicas^[3,4,5], pudiendo ser la polimerización en suspensión^[6] y la sulfonación^[2,7,8,9]. Una clasificación^[3] de intercambiadores catiónicos

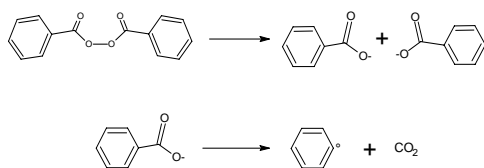
considera tres grupos: a) Fuertemente ácidas (hidrocarburos -SO₃H y fenoles -CH₂SO₃H), b) Moderadamente ácidas (hidrocarburos -P(O)(OH)₂) y c) Débilmente ácidas (alifáticos -COOH y fenoles -OH/-COOH).

Dentro de la familia de los polímeros del estireno se incluye el poliestireno (PS)^[5]. Este es un termoplástico inerte ampliamente usado en la actualidad. Su gran producción (artículos descartables como vasos, platos, juguetes, etc.) ha originado problemas de contaminación ambiental cuyo tratamiento de reciclaje merece especial atención.

El poliestireno es un polímero lineal, siendo el producto comercial atáctico, amorfo y rígido. Puede producirse poliestireno isotáctico pero ofrece pocas ventajas en sus propiedades, por lo que no está disponible comercialmente.

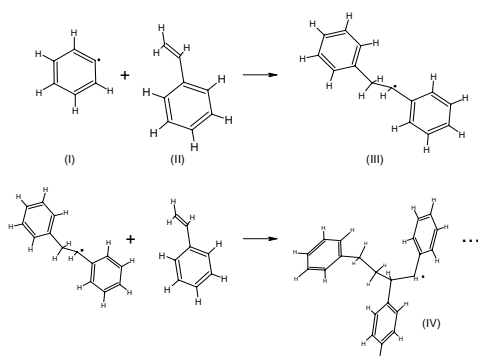
La tacticidad es determinante en las propiedades del poliestireno. Por lo general, la polimerización por radicales libres, conocida también como vinílica, sólo puede producir polímeros atácticos. En los últimos años se ha desarrollado una polimerización catalizada por metallocenos^[10], que permite obtener poliestireno sindiotáctico y cristalino, y se funde a 270 °C (es considerado como polímero del futuro).

Para la síntesis^[4,6,9] del poliestireno se utiliza como agente iniciador del mecanismo radicalario el peróxido de benzoilo, cuya disociación es:



Esquema N.º 1. Etapas de formación de los radicales libres a partir del peróxido de benzoilo.

Según las reacciones del esquema N.º 1, el fenilo se adiciona al monómero de estireno favorecido por la temperatura^[6,1], para dar lugar a la primera etapa y siguientes, según las reacciones:



Esquema N.º 2. Etapas iniciales de polimerización del PS.

La secuencia de reacciones del esquema N.º 2, explica la formación del polímero lineal, la misma que puede dar lugar a tres posibilidades de polimerización representadas en la figura N.º 1.

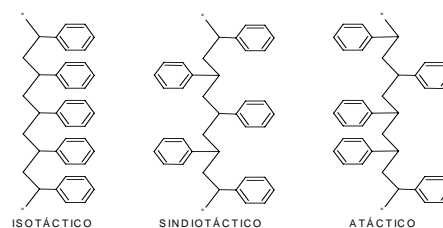


Fig. N.º 1. Tacticidad en la polimerización del PS.

El polímero es termoplástico, soluble en solventes orgánicos como el xilol, hexano y otros. Tras modificaciones como la sulfonación se convierte en un intercambiador catiónico soluble en agua. Para su aplicación es necesario hacerlo insoluble en agua, por lo que se adiciona un agente reticulante como el divinilbenceno (DVB) obteniéndose una molécula tridimensional denominada copolímero PS-DVB.

Tecnológicamente^[2,3], el intercambiador catiónico se obtiene a través de un proceso de polimerización en suspensión, donde el monómero PS en proporción conveniente con el DVB y peróxido de benzoilo como iniciador radicalario forman el PS-DVB. A partir del 0,1% de DVB el copolímero es insoluble y pierde su termoplasticidad^[6], y según se incremente dicho porcentaje la reticulación o porosidad^[12] será mayor.

El PS-DVB se somete a un proceso de sulfonación que resulta en un intercambiador catiónico (PS-DVB-sulfonado, fuertemente ácido). El grado de reticulación proveniente del PS-DVB es una característica importante, ya que se relaciona con la absorción^[7,8] de agua (hinchamiento) y su gran capacidad de intercambio; esto aclara que el intercambio no sólo es superficial sino que se lleva a cabo en toda la extensión interna y externa del material, situación que es importante considerar a la hora de determinar su rapidez de intercambio.

En la figura N.º 2 se muestran las estructuras de los reactivos utilizados y posibles fórmulas mínimas involucradas en la síntesis del PS-DVB-sulfonado.

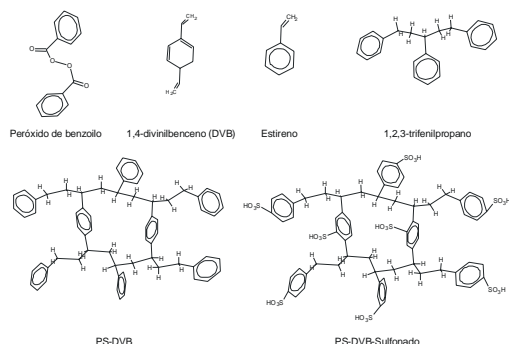


Fig. N.º 2. Estructuras involucradas en la síntesis del intercambiador catiónico.

Dentro de los **métodos de reciclado**, la reducción de los polímeros a sus monómeros es factible por procesos de pirólisis^[13]. Aun cuando esta vía puede ser más o menos ventajosa que los métodos de reciclado por disolución, la pirólisis del PS es un proceso que puede ensayarse directamente en seco para obtener el monómero. En este trabajo, el método que se ha empleado para obtener el estireno es éste, luego de lo cual se polimeriza y sulfona para obtener un intercambiador catiónico.

En la tabla N.º 1 se muestran algunas de las propiedades del PS clasificado como termoplástico^[5].

Tabla N.º 1. Propiedades de poliestireno.

Propiedad	Valor
Gravedad específica	1,06
Índice de refracción	1,60
Resistencia al calor	65 - 70 °C
Punto de fusión	104 - 116 °C
Temperatura flexión *	82 - 88 °C
Absorción de agua	0,04 - 0,06 %

* Artículos que no pueden ser esterilizados.

Fuentes: Lange. *Manual de Química*. McGraw-Hill, 13.^a edic. en español (1990); F. W. Billmeyer (1978) ^[5].

Las reacciones involucradas en la pirólisis son complejas, sin embargo, en una primera aproximación se pueden considerar como inversas a las de polimerización mostradas en el esquema N.º 2. Las posibles estructuras implicadas en las reacciones mostradas han servido también para cálculos teóricos^[14], cuyos resultados son utilizados para explicar algunas observaciones experimentales.

EXPERIMENTAL

Pirólisis del PS y redistilado del estireno (S)

La conversión de PS a S se ha efectuado por pirólisis en un equipo como el descrito en la figura N.º 3 (a). Al balón de destilación se le han colocado 50 g de PS comercial seco, y picado en tamaños de entre 3 a 4 mm; calentando gradualmente hasta 360 ± 10 °C y manteniendo por cierto tiempo se obtuvo un destilado líquido amarillento transparente.

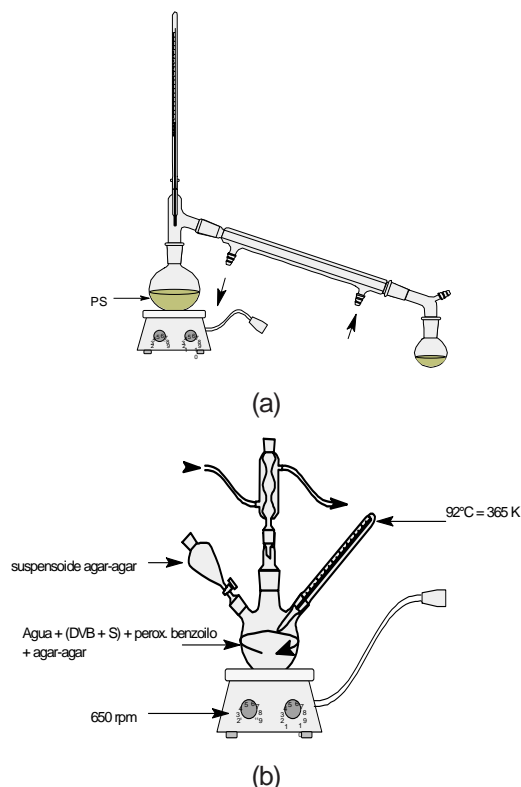


Fig. N.º 3. (a) Aparato de pirólisis del PS y destilación del estireno. (b) Aparato de polimerización en suspensión con agitación magnética.

El líquido obtenido se redestiló entre 145 a 160 °C, sus características se muestran en la tabla N.º 2.

Tabla N.º 2. Propiedades del estireno obtenido por pirólisis del PS.

Propiedad	Valor
Gravedad específica ^a	0,911 ± 0,001
Índice de refracción ^b	1,548 (20 °C)
Punto de ebullición ^c	146 - 148 °C
Rendimiento ^d	45 - 60%

^a Determinado con picnómetro capilar.

^b Medido con refractómetro de Abbe.

^c Determinado por el método de Siwoloboff.

^d Del redestilado en relación a la masa inicial de PS.

La fracción redestilada, el residuo y el DVB utilizados también se analizaron por espectroscopía UV en un equipo Perkin Elmer UV/VIS Lambda 40. Los espectros se muestran en la figura N.º 4. Los máximos de absorción para el redestilado corresponden al estireno obtenido (248.8 nm). El valor referencial para anillos bencénicos sustituidos con $-\text{CH}=\text{CH}_2$ es 248 nm.

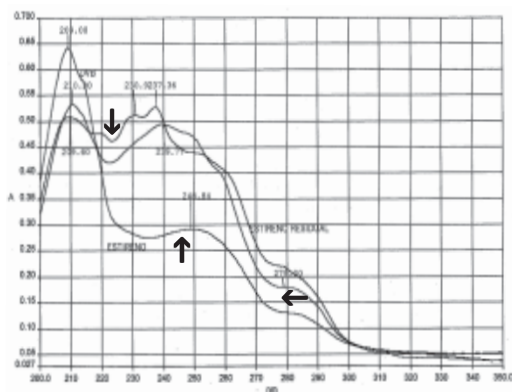


Fig. N.º 4. Espectros UV del estireno redestilado (h), residuo (i) y DVB (f).

El residuo muestra una mayor absorción frente al destilado, con valores cercanos al DVB (grado reactivo), mostrando probablemente DVB utilizado en la polimerización. La obtención de estireno de alta pureza y el residuo con buen contenido de DVB nos hacen suponer que la pirólisis puede explicarse como reacciones que van en sentido contrario a las de formación del polímero, mostradas en el esquema N.º 2.

La polimerización en suspensión para la obtención del PS-DVB

Se hizo en un equipo de reflujo, como el mostrado en la figura N.º 3(b) (balón de 100 mL). Se introdujo 50 mL de agua y sobre éste 0,10 mL de DVB y 5 mL de estireno (S) (correspondiente al 2% de DVB y 98% de S), y análogamente para las relaciones de 4% hasta 10%.

Para cada caso, el agitador magnético se reguló a 650 rpm (las revoluciones determinan el tamaño de esférulas) manteniéndose durante 10 minutos a temperatura ambiental (20 °C = 293 K) tiempo en el que se formó una suspensión de esférulas de la mezcla DVB y S más o menos de diámetro homogéneo. Sobre la suspensión, se adicionó una suspensión de 100 mg de peróxido de benzoilo, pasado por malla 100 ASTM, en 5 mL de agua destilada.

Se reguló el termostato del equipo de modo que la temperatura de la suspensión alcanzó a 92 ± 1 °C = 365 K, y en este punto se descargó 5 mL de una suspensión caliente de agar-agar en agua al 5% (suspensioide). Bajo tales condiciones se dejó polimerizar por 2 horas y para finalizar se reflujo por 10 minutos. Cada media hora se tomaron muestras de las esférulas para controlar el avance de la polimerización hasta obtenerlas rígidas.

El proceso de la polimerización con forma esférica puede explicarse según la figura N.º 5. En ésta se plantea un modelo que muestra el inicio de la polimerización en la interfase estireno-DVB/peróxido de benzoilo-agua y que avanza hacia el interior de la microesfera.

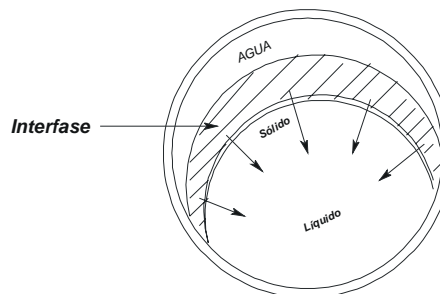


Fig. N.º 5. Formación, en suspensión, de una esférula del copolímero PS-DVB. La polimerización inicia en la interfase estireno-DVB//agua-peróxido de benzoilo y la solidificación va hacia el centro de la esfera.

Una vez enfriado, todo el contenido del balón se filtró en malla 100 de polietileno para recoger y lavar con agua destilada las esférulas de PS-DVB. Se secó y con el peso se obtuvo un rendimiento del 85% con respecto a la masa del estireno (S).

La figura N.º 6 muestra diversos tamaños y el color transparente de las esférulas obtenidas.

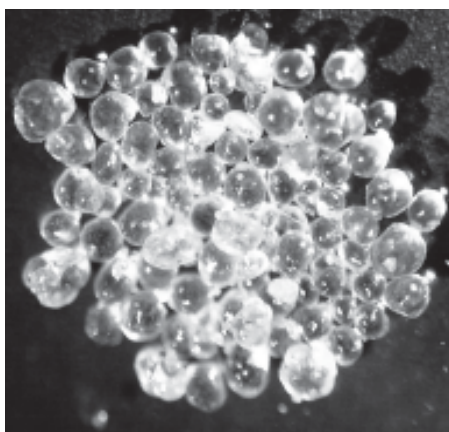


Fig. N.º 6. Fotografía de las esférulas de PS-DVB a 650 rpm y 6% de DVB, ampliada a 10 veces.

Posteriormente se pasó por mallas 25 (0,705 mm), 60 (0,250 mm) y 100 (0,149 mm) ASTM. Para los tratamientos posteriores se utilizó la fracción que pasó por la malla 25 y fue retenida en la malla 60, es decir, entre 255 y 700 micras. Esta fracción corresponde al 60% (el rendimiento más bajo fue del 45%), la misma que ha sido utilizada para la sulfonación. En la figura N.º 7 se muestran los diversos tamaños de esferas.

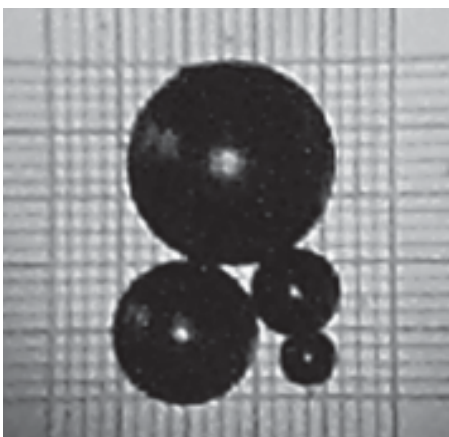


Fig. N.º 7. Micrografía (10X) de tamaños de las esferas de PS-DVB obtenidas. Los cuadrados más pequeñas de la cámara de Newbauer son de 0,05 mm de lado. El diámetro de la esfera más grande es de 0,60 mm.

Los análisis de humedad para muestras de PS-DVB, luego de haberse dejado por 72 horas al ambiente, mostraron valores de cero, por lo que consideramos que bajo estas condiciones son hidrofóbicas.

La densidad se determinó usando el arreglo experimental realizado dentro de una balanza analítica (ver figura N.º 8). El arreglo ha permitido medir densidades de muestras con masas entre 0,05 a 0,10 g, lo que sería imposible en la balanza clásica de Mohr- Westphal.



Fig. N.º 8. Determinación de la densidad del PS-DVB. La cesta de aluminio, que contiene la muestra, está sumergida en etanol del 95% con densidad conocida.

Tabla N.º 3. Propiedades del PS-DVB.

PS-DVB	PROPIEDAD	VALOR
10% DVB	Gravedad específica	1,0664 ± 0,0008
	Absorción de agua	0,00%
6% DVB	Gravedad específica	1,0790 ± 0,0008
	Absorción de agua	0,00%

Las muestras correspondientes al 10 y 6% se han analizado por espectroscopía IR en un equipo Nicolet IMPAT 410 (figura N.º 9). La figura N.º 10 corresponde al espectro de referencia del PS.

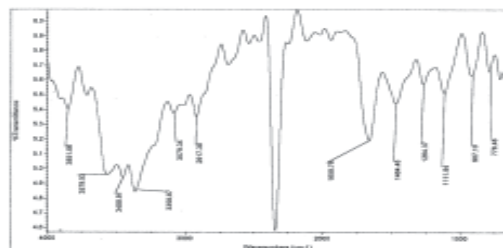


Fig. N.º 9. Espectros IR de PS-DVB. Arriba: 6% DVB; abajo: 10% DVB.

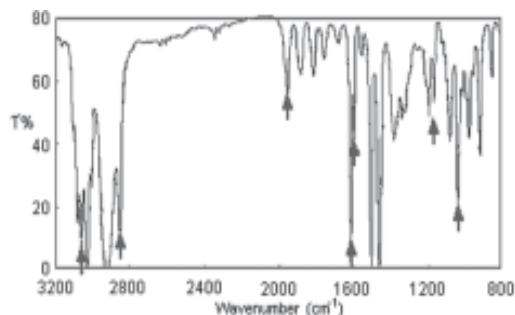


Fig. N.º 10. Espectro IR referencial (NPL polystyrene wavenumber QA standard).

Complementariamente se han realizado cálculos para las frecuencias vibracionales del estireno y la estructura IV del esquema N.º 2. Se utilizó el programa Gaussian 98^[15] implementado en una computadora personal Compaq con procesador Intel Pentium (R) 4 CPU 2.00GHz y 1GB de RAM. El tipo de cálculo fue ROHF/6-31G*, obteniéndose el conjunto de frecuencias vibracionales para los estados fundamentales y en fase gaseosa, con los que se han obtenido las figuras N.º 11(a) y 11(b).

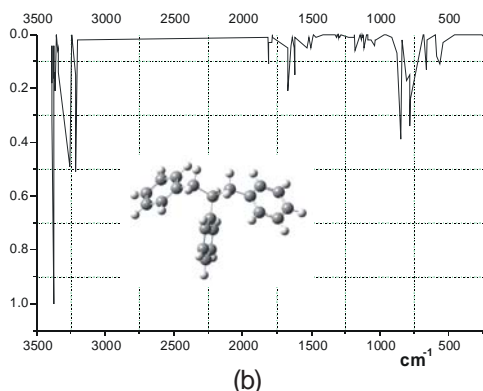
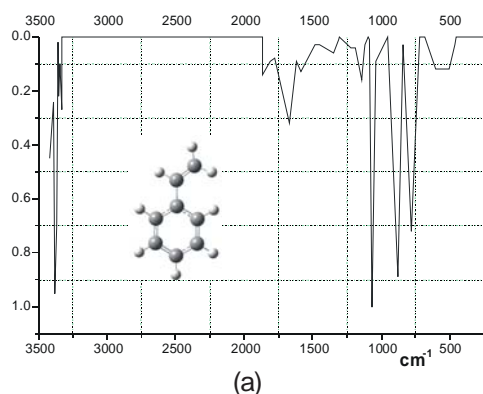


Fig. N.º 11. Espectros IR teóricos: a) estireno y b) estructura IV del esquema N.º 2.

Relacionando las figuras N.º 9 y 10 queda evidente la monosustitución del anillo aromático

del poliestireno (figura N.º 10) (1700 a 2000 cm^{-1}) y la disustitución 1, 4- ó una pequeña proporción de trisustitución 1, 3, 5- presentada por el copolímero PS-DVB (figura N.º 9).

La trisustitución es un aspecto que no ha sido deslindado. Sin embargo, la semejanza y diferencias de intensidades, entre los dos espectros de la figura N.º 9, muestran una clara influencia de la proporción de DVB.

Los espectros teóricos de la figura N.º 11 definen bien la monosustitución y las variaciones de intensidades en relación con el mayor número de anillos monosustituídos (figura N.º 11(b)).

La **sulfonación** se realizó durante 5 horas a 100 °C según el procedimiento de Gregor, Bregman y otros^[16] manteniendo la relación 1 mol de PS-DVB: 15 moles de ácido sulfúrico. Seguidamente se eliminó el ácido por diluciones sucesivas y lavados, sobre embudo de filtración con malla 100 de nylon, hasta obtener una reacción negativa al cloruro de bario en la solución.

El producto final seco, obtenido y expuesto al ambiente por 24 horas, presenta un aspecto granular suelto, formado por esferas bien definidas de color ámbar y constituye el intercambiador catiónico obtenido. En la figura N.º 12 se muestran cuatro tonalidades desde el claro (no sulfonado) y gris claro hasta el oscuro, este último obtenido con mayor tiempo de sulfonación. Para la caracterización se ha utilizado la resina de color ámbar intermedia.

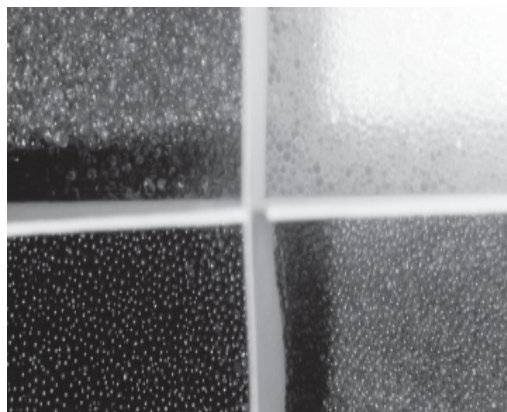


Fig. N.º 12. Fotografía de muestras de PS-DVB no sulfonado claro translúcido (superior derecha) y ámbar a oscuro (mayor tiempo de tratamiento) sulfonados. Para la prueba de intercambio se ha utilizado el de color intermedio (superior izquierda).

Según los detalles experimentales dados en la tabla N.º 4 y los resultados representados en el gráfico N.º 2, se han determinado las capacidades de intercambio con el Ca^{2+} , para el intercambiador sintetizado en este trabajo y la comercial utilizada como referencial. Ésta corresponde a la denominación IONAC C-249 catiónica fuertemente ácida (ciclo de sodio), de marca SYBRON.

Tabla N.º 4. Valores para la capacidad de intercambio de la resina catiónica sintetizada (micrométodo volumétrico).

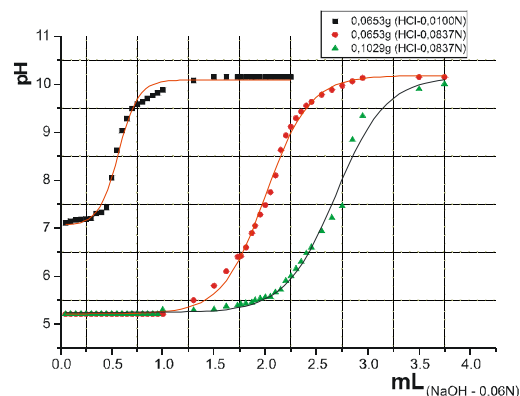
T	I [*] (g)	H ₂ O (mL)	Ca ²⁺ 0,05 N (mL)	Ca ²⁺ (N) $\times 10^{-3}$	EDTA mL	Ca ²⁺ Int ^{**} $\times 10^{-5}$	Ca/I (g/g) $\times 10^{-4}$
A	0,0478	8	0	0	0	0	0
B	0,0529	7	1	6.24	0.07	2.08	9.50
C	0,0535	6	2	12.5	0.13	4.06	18.7
D	0,0544	5	3	18.7	0.19	6.09	27.8
E	0,0547	4	4	25.0	0.21	8.19	39.1
F	0,0636	3	5	31.2	0.25	10.0	41.5
G	0,0637	2	6	37.4	0.34	12.0	47.9
H	0,0650	1	7	43.7	0.50	14.0	51.1
I	0,0670	0	8	50.0	0.70	15.7	51.0
J	0,0677	8	0	0	0	0	0
K	0,0729	3	5	31.2	0.21	10	39.1
a	-	8	0	0	0	-	-
b	-	7	1	6.24	0.29	-	-
c	-	6	2	12.5	0.57	-	-
d	-	5	3	18.7	0.85	-	-
e	-	4	4	25.0	1.14	-	-
f	-	3	5	31.2	1.40	-	-
g	-	2	6	37.4	1.67	-	-
h	-	1	7	43.7	1.95	-	-
i	-	0	8	50.0	2.19	-	-
j	-	8	0	0	0	-	-
k	-	3	5	31.2	1.40	-	-

Antes de determinar las capacidades de intercambio, ambas muestras se han tratado con una solución de ácido clorhídrico 0,0835 N, luego con abundante agua destilada de 0,5 de conductividad hasta pH = 5,3.

Valoraciones directas del intercambiador sintetizado con hidróxido de sodio han mostrado que existe una dependencia con la concentración del ácido tratado.

Los resultados que se muestran en el gráfico N.º 1 corresponden a la resina sintetizada. Para la resina de referencia el comportamiento es similar.

Gráfico N.º 1. Valoración directa del ión hidrógeno intercambiable en la resina sintetizada.



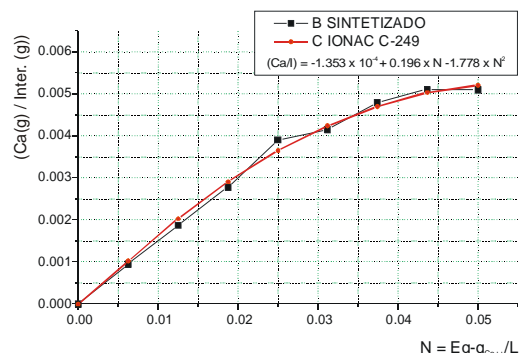
* I = Intercambiador catiónico anhidro deducido a partir del original húmedo (19%).

**Int = Ca^{2+} -intercambiado en gramos
= $(b-B) \times 2,294 \times 10^{-4}$; (c-C)...

Solución valorante = $2,294 \times 10^{-4} \text{ g Ca/mL}_{\text{EDTA}}$.

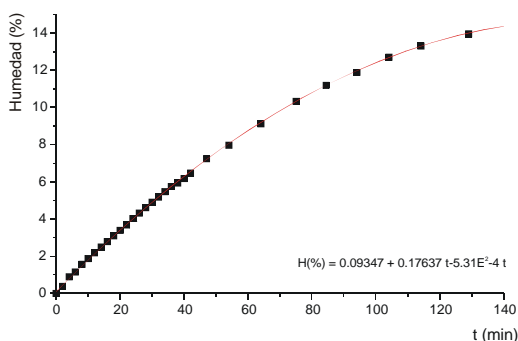
Del gráfico N.º 2 se desprende que la capacidad de intercambio de la resina sintetizada presenta características similares a las del referencial, es decir a 0.3 miliequivalentes de Ca^{2+} por gramo de intercambiador. Esto puede aumentar drásticamente si el tratamiento se realiza con HCl de mayor concentración (hasta 4 mEq/g).

Gráfico N.º 2. Capacidad de intercambio catiónico para el intercambiador catiónico sintetizado y referencial.



Se ha evaluado también la rapidez de absorción de humedad a partir de una muestra anhidra. El gráfico N.º 3 muestra este comportamiento bastante regular, observándose que éste es reversible.

Gráfico N.º 3. Velocidad de absorción de humedad ambiental.



CONCLUSIONES

1. Se ha establecido un procedimiento a nivel de laboratorio para la síntesis de un tipo de resina de intercambio catiónico a partir de poliestireno reciclable.
2. Los análisis del destilado, provenientes de la descomposición térmica, han confirmado que el PS ha sido transformado a estireno con un rendimiento entre el 45 al 60%.
3. El monómero obtenido se ha polimerizado en suspensión usando peróxido de benzoilo como iniciador y divinilbenceno (DVB) en proporciones de 2, 6 y 10%.
4. Las microesferas obtenidas del copolímero (PS-DVB) han sido sulfonadas. El resultado, después de la caracterización de la muestra con 6% de DVB, presentó características similares a las de la resina comercial de intercambio catiónico fuertemente ácida Sybron Chemicals Inc. Ionac® C-249.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Guccione, Eugene. *Chem. Eng.* March 18, 1963, p. 163.
- [2] Guccione, Eugene. *Chem. Eng.* April 15, 1963, p. 138-140.
- [3] Michalson, A. W. *Chem. Eng.* March 18, 1963.
- [4] Mason, J. Phillip. *The technology of plastics and resins*. D. Van Nostrand Co. Inc., 1945.
- [5] Billmeyer, Fred. W. *Ciencia de los polímeros*. Editorial Reverté S. A., España, 1978.
- [6] Savidan, L. *Resinas cambiadoras de iones*. Edit. Alambra S. A., México, 1967.
- [7] Waxman, Monroe H. y otros. *Water vapor sorption by polystyrene sulfonic acid*. Dec., 969-973, 1953.
- [8] Sandheim, Benson R. y otros. *Water vapor sorption by cross-linked poliestyrene sulfonic acid resins*. Dec., 974-978, 1953.
- [9] The Nuffield Foundation. *Química: intercambio iónico*. Editorial Reverté S.A., España, 1974.
- [10] Quijada, R. *et al. Macromolecules*. 34, 2411-2417, 2001.
- [11] Pine, Stanley H. y otros. *Química orgánica*. Mc Graw-Hill, España, 1982.
- [12] Viklend, Camila *et al. Macromolecules*. 34, 4361-4369, 2001.
- [13] Seymour, Raymond B. *J. of Chem. Ed.* Vol. 53, N.º 10, oct. 1976, p. 653.
- [14] Cjuno H., J. A.; Pacheco O., E. G. y Cubas G., R. *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.* Vol. 7, N.º I, 45-50, 2004.
- [15] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel H. B. *et al. GAUSSIAN 98W*. Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [16] Gregor, H. P. *et al. J. Colloid Sci.*, 6, 20, 1951.