

**ESTUDIO DE UNA VIA DE RECICLAJE DEL POLICLORURO DE VINILO (PVC)  
POST-CONSUMO**

**SULAY ANDREA CASTELBLANCO RODRÍGUEZ  
GLORIA BEATRIZ PINO DÍAZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2004**

**ESTUDIO DE UNA VIA DE RECICLAJE DEL POLICLORURO DE VINILO (PVC)  
POST-CONSUMO**

**SULAY ANDREA CASTELBLANCO RODRÍGUEZ  
GLORIA BEATRIZ PINO DÍAZ**

**Trabajo realizado como requisito para obtener  
el Título de Químico**

**Director: Ms.C. José Carlos Gutiérrez  
Codirector: Ph.D. Edgar Fernando Castillo**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2004**

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	3
1.1 PLÁSTICOS	3
1.1.1 Clasificación de los plásticos	3
1.2 POLICLORURO DE VINILO (PVC)	5
1.2.1 Obtención	5
1.2.2 Proceso de polimerización	6
1.2.3 Solubilidad	8
1.2.4 Aditivos	10
1.2.5 Aplicaciones	13
1.3 RECICLAJE DE PLÁSTICOS	13
1.3.1 Reciclaje Mecánico	16
1.3.2 Reciclaje Químico	18
1.3.3 Incineración	20
1.4 REACCIONES DE HALOGENUROS DE ALQUILO	21
2. PARTE EXPERIMENTAL	22
2.1 GENERALIDADES	22
2.2 CARACTERIZACIÓN DEL POLICLORURO DE VINILO (PVC)	23
2.2.1 Reconocimiento del material	23
2.2.2 Pruebas de solubilidad	23
2.2.3 Espectroscopía Infrarroja	24
2.3 PROCEDIMIENTO DE MODIFICACIÓN DEL POLICLORURO DE VINILO FLEXIBLE	24

2.3.1 Procedimiento de modificación del PVC sin tratamiento fisicoquímico	24
2.3.2 Procedimiento de modificación del PVC después de tratamiento fisicoquímico	26
2.3.2.1 Tratamiento fisicoquímico del PVC post-consumo	26
2.3.2.2 Caracterización del PVC limpio	27
2.3.2.3 Procedimiento para la reacción de modificación	27
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS MODIFICADOS	29
2.4.1 Prueba de Solubilidad	29
2.4.2 Procedimiento para la Determinación de Cloro en el Polímero modificado por el método de Carius.	30
2.4.3 Procedimiento para la Identificación de grupos hidroxilo en el Polímero modificado por acetilación.	30
2.4.4 Espectroscopía Infrarroja	31
3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS	32
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL POLICLORURO DE VINILO	32
3.1.1 Análisis preliminar	32
3.1.2 Análisis por Espectroscopía Infrarroja	34
3.2 RESULTADOS DE LA REACCIÓN DE MODIFICACIÓN DEL PVC	35
3.2.1 Modificación del PVC sin tratamiento previo	36
3.2.2 Modificación del PVC después de tratamiento fisicoquímico	37
4. MODIFICACIÓN BÁSICA DEL POLICLORURO DE VINILO EN MEDIO ALCOHÓLICO	44
4.1 GENERALIDADES	44
4.2 ANÁLISIS DEL POLÍMERO MODIFICADO	45
4.2.1 Análisis de solubilidad del Polímero modificado	48
4.2.2 Análisis de Cloro remanente en el material modificado	49
4.2.3 Análisis de grupos hidroxilo en la cadena polimérica modificada	51
4.2.4 Análisis por espectroscopia Infrarroja de los productos modificados	52
4.2.5 Aplicaciones del PVC modificado	63
CONCLUSIONES	68
RECOMENDACIONES	70

ANEXO 1. Espectro del PVC	72
ANEXO 2. Ciclohexanona	73
ANEXO 3. Pruebas cualitativas. Permanganato y Br <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub>	74
ANEXO 4. Propuesta de la ruta de reacción de modificación del PVC limpio en medio básico alcohólico	78
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	82
BIBLIOGRAFÍA	87

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de los Plásticos	4
Tabla 2. Capacidad instalada para la producción de resinas plásticas 1999-2001 en Colombia.	5
Tabla 3. Composición porcentual de los residuos sólidos urbanos en Colombia	14
Tabla 4. Tratamiento de los residuos plásticos domiciliarios. Tecnologías aplicadas en diferentes países.	16
Tabla 5. Parámetros para llevar a cabo la reacción de modificación del PVC sin tratamiento Físicoquímico	25
Tabla 6. Variables para determinar el medio más favorable para la reacción de modificación del PVC limpio.	28
Tabla 7. Parámetros de estudio para la modificación del PVC limpio en medio básico alcohólico.	28
Tabla 8. Características de la llama del PVC. Ensayo de Beilstein.	32
Tabla 9. Resultado característico obtenido del PVC utilizando la reacción de Lieberman-Storch-Morawski	33
Tabla 10. Comparación de los datos de literatura y experimentales para la solubilidad del Policloruro de Vinilo a temperatura ambiente 25 °C	33
Tabla 11. Asignación de bandas de absorción del espectro infrarrojo del PVC.	35
Tabla 12. Condiciones para las reacciones de modificación ácida, NaOH/H <sub>2</sub> O y NaOH/EtOH del PVC después del tratamiento Físicoquímico.	38
Tabla 13. Comparación de los resultados obtenidos en las pruebas cualitativas de producto obtenido en la reacción en medio ácido con el PVC limpio	39
Tabla 14. Comparación de los resultados obtenidos en las pruebas cualitativas de producto obtenido en la reacción en medio básico acuoso con el PVC limpio.	40
Tabla 15. Principales asignaciones de bandas del espectro infrarrojo para el PVC en reacción 48 horas en NaOH/H <sub>2</sub> O 6 M.	41

Tabla 16 Comparación de los resultados obtenidos en las pruebas cualitativas de producto obtenido en la reacción en medio básico alcohólico con el PVC limpio.	46
Tabla 17. Resultados obtenidos en el análisis cualitativo del PVC limpio.	45
Tabla 18. Resultados obtenidos en el análisis cualitativo en los productos modificados con soda alcohólica 2 M	46
Tabla 19. Resultados obtenidos en el análisis cualitativo en los productos modificados con soda alcohólica 0.8 M	46
Tabla 20. Resultados obtenidos en el análisis cualitativo en los productos modificados con soda alcohólica 0.2 M	47
Tabla 21. Pruebas de solubilidad medidas a temperatura ambiente 25 °C de los productos modificados a 100 °C	49
Tabla 22. Resultados obtenidos por titulación para comprobar la presencia de algunos grupos hidroxilo acetilados en el material modificado.	51
Tabla 23. Muestras analizadas por espectroscopía Infrarroja de los productos modificados.	53
Tabla 24. Asignación de bandas más representativas para el espectro Infrarrojo del polímero modificado 3 horas 2 M.	54
Tabla 25. Asignación de bandas más representativas para el espectro Infrarrojo del polímero modificado 6 horas 2 M.	55
Tabla 26. Asignación de bandas más representativas para el espectro Infrarrojo del polímero modificado 24 horas 2 M.	56
Tabla 27. Asignación de bandas más representativas para el espectro Infrarrojo del polímero modificado 72 horas 2 M.	57
Tabla 28. Asignación de bandas más representativas para el espectro Infrarrojo del polímero modificado 1 semana 2 M.	59
Tabla 29. Asignación de bandas más representativas para el espectro Infrarrojo del polímero modificado 72 horas 0.8 M.	60
Tabla 30. Asignación de bandas más representativas para el espectro Infrarrojo del polímero modificado 72 horas 0.2 M.	61
Tabla 31. Observación y comparación de los espectros Infrarrojos de los productos modificados en NaOH/EtOH.	62

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Cadena de producción del PVC	9
Figura 2. Tamaño de partícula del PVC para la reacción de modificación sin tratamiento fisicoquímico	25
Figura 3. Montaje experimental para la dispersión del PVC en ciclohexanona.	27
Figura 4. Montaje experimental para la recuperación del PVC en etanol.	27
Figura 5. Montaje experimental para la eacción de modificación del PVC.	29
Figura 6. Montaje experimental para llevar a cabo las pruebas de Cloros e Hidroxilos.	31
Figura 7. Espectro Infrarrojo del PVC.	34
Figura 8. Policloruro de Vinilo antes y después del tratamiento Fisicoquímico.	37
Figura 9. Espectro Infrarrojo del PVC en reacción 6 M NaOH/H <sub>2</sub> O, 48 horas.	41
Figura 10. Productos obtenidos a partir de las reacciones de modificación del Policloruro de Vinilo en medio básico alcohólico.	45
Figura 11. Análisis de Cloro (g AgCl) vs. tiempo, en los polímeros modificados.	50
Figura 12. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 3 horas 2 M.	54
Figura 13. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 6 horas 2 M.	55
Figura 14. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 24 horas 2 M.	56
Figura 15. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 72 horas 2 M.	57
Figura 16. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 1 semana 2 M.	58
Figura 17. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 72 horas 0.8 M.	60
Figura 18. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 72 horas 0.2 M.	61
Figura 19. Espuma de Poliuretano producida a partir del producto obtenido con sustitución del 30% de Polirol.	66

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por permitirnos pasar un nuevo ciclo de nuestra vida.

A nuestras Familias, por el cariño y apoyo que siempre nos han brindado.

Al Profesor José Carlos Gutiérrez, por su apoyo incondicional, por el tiempo de dedicado en la elaboración de este proyecto y por sus consejos.

Al Profesor Edgar Fernando Castillo y al CEIAM, por su colaboración

A los Laboratoristas de la Escuela de Química: Jairo, Adolfo, Alejo, Jorge, Chucho y Ramiro, y de la Escuela de Ingeniería Química: Eduardo y Wilson, por su colaboración y ayuda.

A nuestros Amigos y compañeros, por su compañía y ayuda incondicional.

A Edwin Acosta por sus consejos y apoyo.

***Las Autoras***

## **RESUMEN**

## TÍTULO

ESTUDIO DE UNA VIA DE RECICLAJE DEL POLICLORURO DE VINILO (PVC) POST-CONSUMO.\*

## AUTORES

Castelblanco Rodríguez, Sulay Andrea. Pino Díaz, Gloria Beatriz \*\*

## PALABRAS CLAVES

PVC, Modificación Química, Hidróxido de Sodio, Reciclaje, Plásticos Post-consumo.

## DESCRIPCIÓN

El reciclaje de materiales plásticos post-consumo comprende una alternativa para la minimización de residuos en los vertederos. Del reciclaje se derivan diversos beneficios, entre los cuales se pueden citar: Protección del medio ambiente, Generación de Empleo, Ahorro de energía y materias Primas, Conciencia Cultural y ciudadana, etc.

La modificación química de Polímeros es un método fundamental en la obtención de materiales con nuevas propiedades a partir de polímeros convencionales para la fabricación de nuevos productos diferentes a su precursor. El Policloruro de Vinilo (PVC) es un Polímero termoplástico introducido en todas las áreas de producción y consumo de la sociedad, debido a su bajo costo y a la gran variedad de aplicaciones. En el presente trabajo se lleva a cabo una alternativa de reciclado que consiste en el estudio de la modificación química del Policloruro de Vinilo post-consumo, con o sin tratamiento Fisicoquímico previo.

Esta modificación involucra la incorporación de grupos olefinicos y grupos Hidroxilos. Se estudian las variables óptimas de operación (Temperatura de reacción, Medio de reacción, Tiempo de reacción y Concentración del reactante). Los resultados obtenidos se analizan mediante análisis de Espectroscopia Infrarroja y propiedades fisicoquímicas. Gracias a la incorporación de estos grupos; el Polímero modificado puede tener diferentes aplicaciones, una de ellas para la obtención de productos a partir de reacciones de Polimerización o para la formación de Poliuretanos.

## SUMMARY

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. José Carlos Gutiérrez

## TITLE

STUDY OF A VIA OF RECYCLING OF THE WASTE POLYCHLORINE OF VINYL(PVC) \*

## AUTHORS

Castelblanco Rodríguez Sulay Andrea, Pino Díaz Gloria Beatriz \*\*

## KEYWORDS:

PVC, Chemical Modification, Sodium Hidroxide, Recycling, Waste Plastic

## DESCRIPTION

The recycling of wasted plastic materials is understood as an alternative to reduce residuals in the dump. The recycling are derived diverse benefits, among which can be: protection of the environment, generation of employment, energy saving and raw material, awareness cultural and civic, etc.

The chemical modification of Polymers is a fundamental method in obtaining materials with new properties starting from conventional polymers for the production of new products different to its precursor. The Polychlorine of Vinyl (PVC) is a termoplastic polymer introduced in all the production areas and consumption of the society, due to their low costs and great variety of applications. In this document an alternative of recycling is discussed that consists of the study of the chemical modification of the wasted Polychlorine of Vinyl, with or without previous chemical-physical treatment.

This modification involves the incorporation of alkenes groups and hydroxide groups. The variables of operation are studied (reaction temperature, half of reaction, time of reaction and concentration of the reactant). The obtained results are analyzed by analysis of Infrared spectroscopy and chemical-physical properties. Thanks to the incorporation of these groups; the modified Polymer can have different applications, one of them for the obtaining of products starting from reactions of Polymerization or for the formation of Polyurethanes.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. José Carlos Gutiérrez

## INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos encuentran aplicación en todas las áreas de producción y consumo de la sociedad, han superado cinco veces el consumo del cobre y aluminio, es similar al consumo del vidrio, tres veces mayor que el del caucho, la mitad de consumo de madera, y aproximadamente, la novena parte que el del acero.

Uno de estos materiales de mayor consumo es el Policloruro de Vinilo (PVC) debido a la facilidad que tiene este material de ser combinado y mezclado con una multitud de aditivos y modificadores dando los productos adecuados para la fabricación de una gran variedad de objetos industriales, con lo que crece la demanda en el mercado y a su vez se incrementa la cantidad para disposición final del material.

El principal tipo de PVC que se encuentra en el vertedero es el flexible; debido a esta problemática surge la necesidad de desarrollar un estudio basado en el reciclaje de este material, que permita, en lugar de producir grandes cantidades de desperdicio lograr tener una fuente de inversión.

El reciclado de materiales plásticos ha tomado una gran importancia durante estos últimos años, a causa, entre otras cosas, de la toma de conciencia pública sobre la disminución de las disponibilidades actuales y la búsqueda de nuevos y grandes vertederos.

Las estrategias que se pueden adoptar para el manejo de residuos plásticos se basan en el reaprovechamiento vía reciclaje mecánico y reciclaje químico. El reciclado mecánico es un proceso físico mediante el cual se recuperan los residuos plásticos para permitir su utilización en aplicaciones diferentes, pero es una técnica difícil de ejecutar en residuos plásticos post-consumo ya que son materiales sucios, contaminados y de alguna manera presentan afectación en sus propiedades mecánicas. El reciclado químico se basa en diferentes procesos, mediante los cuales las moléculas de los polímeros son modificadas para su utilización como materias primas en otras industrias.

Este estudio presenta una vía alterna de reciclaje del Policloruro de Vinilo(Tipo Flexible), lo que corresponde a un aporte en el mejoramiento y reducción de los volúmenes que se encuentran en los vertederos. Esta vía alterna comprende la modificación del material post-consumo, con el fin de aprovecharlo y reutilizarlo en la fabricación de poliuretanos u otros productos, igualmente al surgimiento de nuevas empresas dedicadas al reciclaje y al procesamiento de materiales reciclados.

Por lo tanto, los plásticos post-consumo de hoy, pueden considerarse como los combustibles o las materias primas del mañana.

## 1. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 1.1 PLÁSTICOS

El término genérico “plásticos” se refiere a un grupo de materiales orgánicos, generalmente sintéticos, solamente unos pocos ocurren naturalmente. Las moléculas de los plásticos están formadas principalmente de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno.<sup>(1)</sup> Las propiedades de los plásticos dependen en gran parte del tamaño y forma de las moléculas de las cuales están compuestos. La ventaja en el uso de los plásticos en comparación con otros materiales incluye un amplio rango de posibilidades de color, adaptabilidad a los métodos de producción en masa, buenas propiedades físicas y excelente resistencia química.<sup>(2)</sup>

1.1.1. Clasificación de los Plásticos. Los plásticos que se encuentran en el mercado suelen diferenciarse mediante un número del "1" al "7", tal como se ilustra en la tabla 1<sup>(2)</sup>, este número está ubicado generalmente en su parte inferior. Esta es la clasificación de la Sociedad de Industrias del Plástico (SPI en inglés), que ha sido adoptada en todo el mundo. Dado que la calidad de un plástico se deteriora rápidamente al combinarlo con otro plástico diferente, la utilidad de este código es ayudar en la separación de los diferentes tipos de plástico y maximizar así el número de veces que puede ser reciclados.

Una de las formas para clasificar de una manera muy general a los plásticos es en: termofijos y termoplásticos<sup>(3)</sup>.

Tabla 1. CLASIFICACIÓN DE LOS PLÁSTICOS<sup>(2)</sup>

<b>TIPO DE PLÁSTICO</b>	<b>ABREVIATURA</b>	<b>NÚMERO DE CLASIFICACIÓN</b>
Polietilentereftalato	PET	1
Polietileno de alta densidad	PEHD	2
Policloruro de Vinilo	PVC	3
Polietileno de baja densidad	PEBD	4
Polipropileno	PP	5
Poliestireno	PS	6
Otros		7

Termofijo, este es un adjetivo aplicado a los plásticos que se solidifican o se fijan por el calentamiento y que no pueden ser refundidos. Ejemplos de estos son los materiales fenólicos y las úreas. En general, los materiales termofijos no pueden ser remoldados una vez que han sido completamente curados.

Termoplástico, este es un adjetivo aplicado a los plásticos que pueden ser ablandados por el calor y que con enfriamiento retornan a su estado sólido aun cuando el proceso sea repetido. Típicos de este grupo son los poliestirenos, acrílicos y vinilos.<sup>(4)</sup>

Desde el desarrollo de los materiales termoendurecibles, el primer tipo de polímero que una vez formado puede soportar tensiones tan elevadas como las que resiste el acero, hasta el de los termoplásticos, tan versátiles que pueden ser moldeados repetidas veces o mezclados con otros materiales para producir materiales con propiedades avanzadas. Los materiales plásticos por sus excelentes propiedades permiten ser utilizados en diferentes campos de producción y se ven reflejados en el crecimiento de su capacidad instalada.<sup>(5)</sup> (tabla 2)

Tabla 2. Capacidad Instalada para la producción de resinas plásticas 1999-2001 en Colombia.

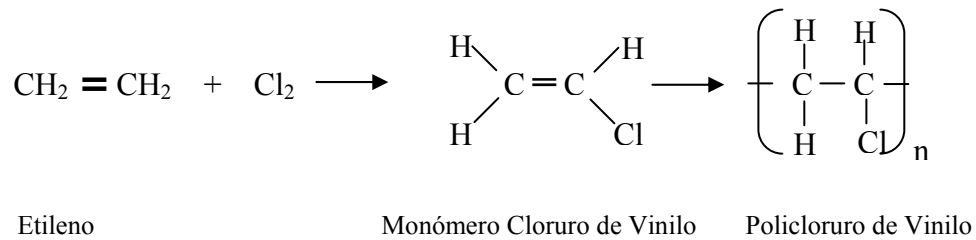
<b>RESINA</b>	<b>1999*</b>	<b>2000*</b>	<b>2001*</b>
PVC	260	285	300
PS	1110	110	110
PEBD	56	56	56
PET	45	45	45
PP	140	140	280
Otras resinas	35	35	35
Total	646	671	826

\*Estos datos se encuentran en miles de toneladas.

## 1.2 POLICLORURO DE VINILO (PVC)

1.2.1 Obtención. El monómero es el cloruro de vinilo  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ , el cual fue obtenido por primera vez por V. Regnault en 1835, al tratar el dicloroetano con una disolución alcohólica de potasa cáustica. De forma casual, también se descubrió el polímero al haber expuesto a la luz un tubo de ensayo que contenía monómero.

En 1914 KLATTE deposita la patente de fabricación del cloruro de vinilo por reacción del ácido clorhídrico (HCl) sobre el acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) y la obtención de masas plásticas a partir de aquí, previo desarrollo de la polimerización, reacción química de transformación del monómero Cloruro de Vinilo (VC), al polímero Policloruro de Vinilo (PVC) que consiste en obtener largas cadenas moleculares.



El PVC es un material termoplástico, resistente, con una masa molecular de 300 a 400 mil unidades; fabricado por polimerización del cloruro de vinilo, obtenido a su vez de un 57% de cloro, constituyente de la sal común y el otro 47% de etileno, producto de la destilación del petróleo. Físicamente, todas las resinas de PVC tienen el aspecto de un polvillo blanco y muy fino. No obstante, lo que se conoce como PVC en un artículo terminado no es el polímero puro. Las resinas de PVC deben mezclarse con diversos aditivos para convertirse en lo que se denomina compuesto de PVC, material que, de esta forma, incorpora todas las propiedades requeridas para poder ser transformado en productos útiles.<sup>(6,7)</sup>

1.2.2 Proceso de Polimerización. Polimerización por adición, se caracteriza porque se forma con una sola clase de monómeros. Estos son generalmente unas pequeñas moléculas orgánicas que contienen dobles enlaces que al romperse, por acción del calor, presión y catalizadores, permite que las unidades monoméricas se encadenen entre sí a través de enlaces sencillos. Durante este proceso no se obtiene ningún producto diferente al polímero. Dentro de la cadena pueden haber o no grupos funcionales, en el caso de que los haya solo se presentan como grupos laterales a uno y otro lado de la cadena principal, pero nunca actúan como enlace entre los monómeros.

En la preparación de polímeros de adición es necesario que el producto de adición de dos monómeros sea capaz de intervenir en otra reacción de adición para que el proceso continúe hasta formar una macromolécula. La polimerización de adición implica, la formación inicial de una especie reactiva que puede ser un radical libre o un ion, seguida de la adición de esta especie reactiva a otra molécula, con regeneración de la parte reactiva; así, la reacción puede ocurrir en forma continua.

El grupo R puede ser cualquier sustituyente como H, grupos alquilo o arilo, halógenos, nitrilo, ácido, éter, alcohol, cetona, ester, etc. En la polimerización por adición, la unidad que se repite tiene la misma composición química del monómero.

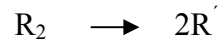
Las propiedades de los polímeros de adición dependen en buena parte del grupo R proporcionado por el monómero. Así, es evidente que a medida que el grupo R cambia, así también van cambiando las propiedades y aplicaciones de los polímeros.

Para que la polimerización tenga éxito se debe regular la velocidad de la reacción añadiendo el iniciador (catalizador) de tal manera que se mantenga constante la concentración de radicales libres.

La química de los polímeros se vuelve más compleja si las unidades iniciales son asimétricas. Un ejemplo de polimerización por adición es el Policloruro de Vinilo (PVC), el átomo de Cl además de que le confiere polaridad a las cadenas, es voluminoso y por lo tanto es muy rígido y muy resistente lo que permite que sea usado para tuberías, canaletas, estructura de ventanas, etc. La polimerización por adición se divide en tres etapas<sup>(8)</sup>:

**Iniciación:**

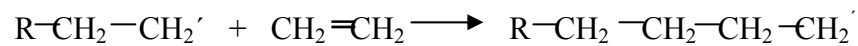
Primero se calienta una molécula iniciadora ( $R_2$ ) para producir dos radicales.



El radical reactivo ataca una molécula de etileno y se genera un nuevo radical,

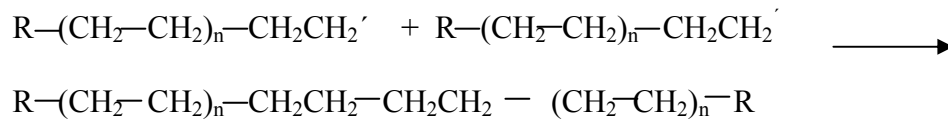


Que luego reacciona con otra molécula de etileno



**Terminación:**

Para luego producir polietileno:

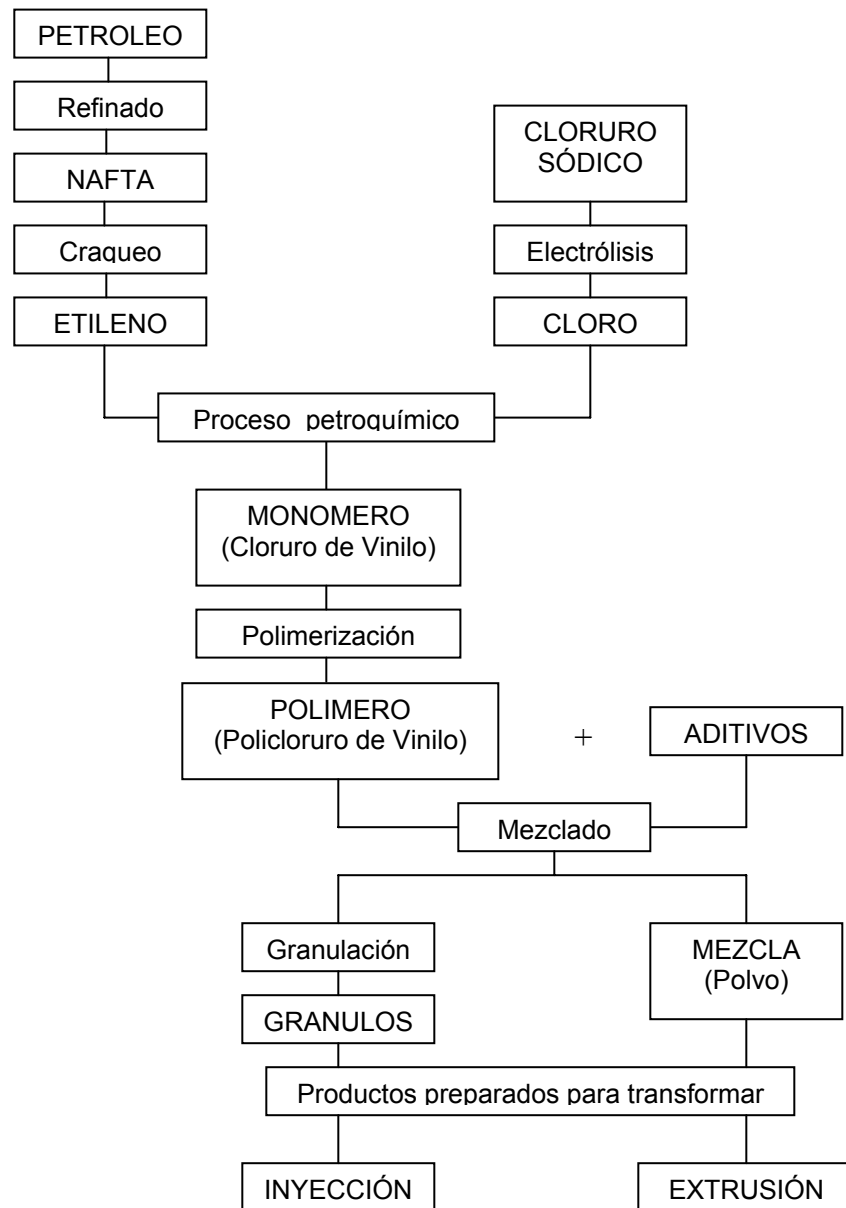


En la figura 1 se muestran las etapas de producción que involucra el PVC desde la consecución de sus materias primas.

1.2.3 Solubilidad. Su solubilidad en solventes orgánicos es muy limitada y los únicos que lo disuelven son: ciclohexanona, tetrahidrofurano, dimetilformamida y nitrobenzeno.

De acuerdo con esto el PVC es insoluble en hidrocarburos alifáticos, aceites minerales, alcoholes y ésteres.<sup>(9)</sup>

Figura 1. Cadena de producción del PVC



1.2.4 Aditivos<sup>(10)</sup>. El policloruro de vinilo es uno de los materiales más importantes y utilizados actualmente en la fabricación de materiales plásticos. Sus muy diversas variedades y formulaciones hacen que se emplee en numerosas aplicaciones. Su principal desventaja es su limitada estabilidad térmica y fotoquímica, lo cual hace que requieran la adición de un gran número y cantidad de aditivos, tanto a nivel de producción como de transformación y utilización, más que las de otros materiales poliméricos

Entre los diferentes aditivos para los materiales de PVC están:

➤ Estabilizantes Térmicos: previenen la decoloración y pérdida de propiedades mecánicas. Previene también el desprendimiento de cloruro de hidrógeno, el cual cataliza la degradación, acelerándola. Entre estos encontramos sales metálicas: Sales de bario, cadmio, plomo y zinc y sus mezclas. De estas, el principal conveniente lo presentan las sales de plomo y cadmio que son tóxicas y están bajo fuertes presiones legislativas asociadas a peligros potenciales para el ser humano y el medio ambiente. Ejemplos, BDLT- Fosfito dibásico de Plomo, se usa en algunos productos para aplicación en exteriores, por ejemplo, algunos marcos de ventana, donde es esencial una buena estabilidad a la luz, pero se excluye en otras aplicaciones debido a su naturaleza venenosa, DBLPh- Ftalato dibásico de Plomo, Estearato de cadmio, Etilhexanonatos de bario y cadmio. Para procesos con poca transferencia de calor, el estearato de calcio es efectivo y no es tóxico, pero pronto pierde su efectividad si se alarga el proceso.

➤ Estabilizantes organometálicos: especialmente son utilizados compuestos de estaño tetravalente Sn(IV) que está rodeado fundamentalmente de grupos alquílicos y ligantes ácidos orgánicos o de azufre. Provocan una buena transparencia al material acabado y confieren una excelente estabilidad al calor y la luz. Ejemplos, bis-sales de dialquil estaño y las tris-sales de monoalquil estaño. Los grupos alquilo más frecuentes son el butilo y los octilos. Algunos productos, en especial los octilos,

tienen muy baja toxicidad y por lo tanto pueden ser utilizados en tuberías de agua potable y en materiales que van a estar en contacto con alimentos.

➤ Estabilizantes orgánicos (libres de metal): fosfitos orgánicos, Feniltioureas, ácido  $\beta$ -aminocrotónico y sus ésteres (para PVC de emulsión), resinas epoxi.

➤ Plastificantes: de acuerdo con la definición de las normas ASTM (ASTM-D-883), un plastificante es un material que se incorpora a un plástico para facilitar su procesado y mejorar su flexibilidad. La adición de un plastificante puede hacer que disminuya la viscosidad en estado fundido, el módulo de elasticidad, y la temperatura de transición vítrea de un plástico ( $T_g$ )<sup>(11)</sup>. El PVC es el que mayor consumo tiene de plastificantes. Existen diversos plastificantes, plastificantes polímero y oligómeros los cuales son por lo general poliésteres basados en ácido adípico y poliésteres de glicoles (polietilenglicolfталato) son más resistentes a la lixiviación con disolventes o detergentes para lavado, pero se usan poco en plastisoles debido a su viscosidad alta. Entre las principales aplicaciones se pueden mencionar, recubrimientos, sector textil, electricidad en cables. Plastificantes Grados epoxi, para materiales que van a estar en contacto con alimentos; y para PVC que va a tener buenas propiedades a baja temperatura se utilizan estearatos de epoxialilo en forma líquida. Plastificantes de ésteres de ácidos grasos, sebacatos y adipatos, el primer tipo en forma líquida, puede ser utilizado como agente de control de viscosidad para pastas de PVC y también como plastificante secundario, los adipatos (DIDA-diisodecil adipato) son buenos plastificantes para bajas temperaturas y adecuados para aplicaciones alimentarias, los ésteres con 2-etilhexil o isononil alcohol del anhídrido trimetílico tienen muy baja volatilidad y se usan en productos eléctricos para alta temperatura. Otros plastificantes son de ésteres de alta temperatura de ebullición, por ejemplo, de ácido ftálico, este es el grupo más amplio de plastificantes para PVC, el más utilizado es el di-2-etilhexilftalato (DEHF, generalmente llamado dioctilftalato DOP) pero es un sospechoso carcinógeno humano.

- **Lubricantes:** es un aditivo muy importante en el PVC rígido, ya que mejoran las propiedades de flujo durante el procesado y reducen la adherencia del fundido a las partes de la maquinaria. Son utilizadas concentraciones relativamente altas de Estearato de calcio y ceras hidrocarbonadas, que son respectivamente buenos lubricantes internos y externos. Las siliconas también tienen unas excelentes propiedades lubricantes.
  
- **Modificadores de Impacto:** utilizado generalmente en el PVC rígido. Son de muy amplia utilización algunos cauchos (Butadieno-acrilonitrilo), terpolímeros de metracrilato-butadieno-estireno. Entre los inorgánicos hay que mencionar el carbonato cálcico tratado superficialmente con ácido esteárico.
  
- **Cargas:** son utilizadas para reducir costos del material. Las más utilizadas son el carbonato cálcico, calcita microcristalina, caolín, talco, arcillas, trihidrato de alúmina.
  
- **Pigmentos:** dan color al plástico. Los pigmentos se clasifican en orgánicos e inorgánicos. Los primeros son más brillantes, ligeros y de menor tamaño de partícula que los colorantes inorgánicos más ampliamente usados y más opacos. Pueden producir una pigmentación blanco y negro. El más importante de todos es el dióxido de titanio, anatasa, tratados superficialmente. En el caso del PVC el objetivo es minimizar el efecto fotocatalítico que presenta. Estrictamente para una coloración negra se utiliza el negro de carbono que es el pigmento orgánico más utilizado y el sulfuro de antimonio.
  
- **Pirorretardantes:** el PVC en sí, es retardador de llama por su alto contenido de cloro, pero algunos de sus aditivos, pueden ser muy inflamables. En general se utilizan complejos inorgánicos de magnesio/zinc y complejos de molibdeno. Los

retardadores de llama, como muchos otros compuestos orgánicos, pueden ser tóxicos o producir gases tóxicos al quemarse.

1.2.5 Aplicaciones. El PVC es el segundo plástico más vendido en el mundo. En Colombia PETCO S.A. (PETROQUÍMICA DE COLOMBIA), es su principal productor<sup>(12)</sup>.

Del policloruro de vinilo plastificado se preparan láminas flexibles (para el recubrimiento de los pisos y revestimiento de las paredes), películas, piezas estampadas por compresión, se emplea para la producción de cuero artificial y guantes de protección. Del policloruro de vinilo rígido, no plastificado se producen tuberías (estas no se someten a la corrosión y reemplazan a las plúmbicas en la producción de aparatos químicos), piezas de las puertas, ventanas, enchapes, sellos de seguridad, drogas y productos alimenticios. En la electrotécnica el policloruro de vinilo se utiliza para el aislamiento de cables y para la producción de piezas de aparatos, automóviles, y en fibras ópticas. Se producen también juguetes, artículos deportivos y de oficina, manteles, cortinas, persianas, mangueras para jardín, zapatos y tarjetas de crédito, entre muchos otros.<sup>(13,14)</sup>

### **1.3 RECICLAJE DE PLÁSTICOS**

En general, se define el reciclaje como cualquier proceso donde materiales de desperdicio son recolectados y transformados en nuevos materiales que pueden ser utilizados o vendidos como nuevos productos o materias primas<sup>(15)</sup>.

La composición de residuos sólidos urbanos es diferente en cada país, varía en su composición de país a país en función de muchas variables y de las estrategias que se adopten para el manejo integral de los residuos sólidos. En la tabla 3, se muestra

la composición de los residuos sólidos en Colombia, determinados por la UESP (Bogotá) en 1996. <sup>(16)</sup>

Tabla 3. Composición porcentual de los Residuos Sólidos Urbanos en Colombia

<b>Residuos Sólidos</b>	<b>Porcentaje (%)</b>
Residuos Orgánicos	58
Papel y Cartón	20.8
Vidrio	9.4
Plásticos	4
Metales	1.8
Otros	6

Aunque en el vertedero existe un porcentaje bajo de plásticos, como residuos sólidos, estos ocupan un volumen considerable debido a su baja densidad, desperdiciando el espacio adecuado para los materiales putrescibles no reutilizables.

El reciclaje se produce por cuatro razones básicas:

- Razones Altruistas (humana), en la que es evidente que la protección del medio ambiente y la conservación de los recursos responde a los intereses generales de todo el mundo.
- Imperativos Económicos, en la que se involucra el costo evitado en la manufactura de material virgen, pudiendo transformar el material que va a ser tratado como desecho. El PVC reciclado tiene diversas aplicaciones. Es utilizado en la camada central de tubos de cloacales, en refuerzos para

calzados, juntas de dilatación para concreto, perfiles, conos de señalización. En el mercado brasileño, los productos obtenidos con el PVC reciclado incluyen suelas, laminados flexibles, mangueras para jardín, tarimas y pisos.

- Consideraciones Legales, aunque en Colombia no existan reglamentaciones de protección medioambientales en cuanto a la producción de dioxinas y el uso de PVC es necesario tener en cuenta que la acumulación de material es nociva.
- Laborales, en la que se considera una fuente de empleo.

Entre las diferentes opciones para el reciclado de residuos plásticos, los principales tipos son: el reciclado mecánico, el reciclado químico y la incineración.

Los datos de reciclado de residuos de envases plástico, por países, indican que Alemania está reciclando el 43%, Francia un 9,4%, Italia un 7%, España un 6% e Irlanda, Portugal y Grecia un 2,2%, 1,2% y 0,6% respectivamente.<sup>(5)</sup>

En la tabla 4, se resume el tipo de tratamiento que se le da a los residuos plásticos en diferentes estados importantes, en función de muchas variables tales como, legislación, aspectos sociales, tecnologías y disponibilidad de espacios entre otras. El conocer cuál de estos tipos se debe usar depende de factores tales como la limpieza, homogeneidad del material, el valor del material de desecho y la aplicación final<sup>(18)</sup>.

Tabla 4. Tratamiento de los Residuos Plásticos Domiciliarios. Tecnologías Aplicadas en diferentes países <sup>(17)</sup>

<b>Tecnología</b>	<b>Europa Occidental 1997</b>	<b>Estados Unidos 1996</b>	<b>Japón 1996</b>
Relleno Sanitario	72%	55%	22%
Recuperación energética	18%	-	38%
Reciclado Mecánico	4%	30%	0.4%
Reciclado Químico	3%	-	-
Incineración sin recuperación de energía	2%	15%	39.6%
Exportaciones	1%	-	-
Total	100%	100%	100%
Total (toneladas)	11.102.000	No disponible	4.550.000

1.3.1 Reciclaje Mecánico. Consiste en transformar los residuos de fabricación del plástico con propiedades físicas y químicas idénticas a la del material original, incorporándolo en el material virgen, para disminuir los costos de producción y con el fin de mejorar sus propiedades en diferentes aplicaciones. Este reciclaje se hace con termoplásticos. <sup>(19)</sup>

Procesos del reciclaje mecánico:

1. Separación: La separación puede hacerse por una propiedad física específica como tamaño, peso, color, forma, etc.
2. Granulado: Por medio de un proceso industrial el plástico se muele y convierte en gránulos.

3. Limpieza: Se basa en retirar las impurezas que puedan haberse impregnado al material, tales como, polvo, papel, pegamento, etc.
4. Peletizado: Para esto, el plástico granulado debe fundirse y pasarse a través de un tubo delgado y enfriarse en un baño de agua. Una vez frío, es cortado en pedacitos llamados pellets, los cuales son incorporados nuevamente en la producción inicial.

A nivel mundial el reciclaje de plásticos, se está llevando a cabo en su mayoría mediante esta vía a nivel industrial.<sup>(20)</sup>

Por ejemplo, las botellas de PVC son recogidas en Europa para su reciclado; estas botellas son prensadas mediante rodillos calientes, separadas de éstos mediante una cuchilla, almacenadas y embaladas en máquina, para convertirlo nuevamente en productos terminados que cumplan las mismas características que su precursor, siempre y cuando cumplan con el saneamiento exigido para el caso de botellas en el uso de bebidas. En Estados Unidos, el uso y la recuperación de botellas de PVC es menos común, dado que las técnicas de recogida son bastante deficientes.<sup>(17,18)</sup>

Existe también, una firma francesa que ha desarrollado una tecnología para producir fibras a partir de botellas de PVC. Partiendo de botellas de agua mineral, las cuales sufren un proceso de selección y lavado, éstas se someten a un proceso por el cual se obtiene una fibra para tejidos muy aislantes y con propiedades ignífugas, idóneas para la fabricación de joyas y telas sintéticas.<sup>(21)</sup>

Los envases de PVC de moldeo por soplado se cortan dejando recortes en forma de “esqueleto”, cuando se muelen estos esqueletos conducen a un material limpio, claro y de alto impacto que ha sido de gran utilidad para algunos fabricantes de láminas.

En Colombia el reciclaje de plásticos ha tomado en particular este tipo de reciclaje. En Cali, se creó una empresa cuya visión es generar una nueva propuesta de productos, los cuales son fabricados con plástico reciclado. Sus productos consisten en tablas de madera sintética, mobiliario urbano (bancas, mesas para exteriores, cabinas telefónicas y casetas de ventas) y juegos de niños. En Bogotá existe una empresa similar llamada CEBA la cual distribuye maderas plásticas para todo tipo de propósitos tales como: postes, cercos, repisas, vigas y triplex plásticos<sup>(22)</sup>.

A nivel local, se han creado nuevas empresas encargadas de fabricar productos con materiales residuales como los siguientes: <sup>(23)</sup>

- Elaboración de tubos para instalaciones eléctricas, a partir de PVC reciclado: los tubos de PVC, representan los únicos productos elaborados en la ciudad a partir de PVC recuperado.
- Elaboración de estibas, a partir de PEHD reciclado: en el proceso de elaboración de este producto, se utiliza un 40% de material virgen y un 60% de material reciclado. El material recuperado usado proviene de cajas de bebidas y lácteos de diversos colores.
- Elaboración de mangueras de riego, a partir de PEBD reciclado

1.3.2 Reciclaje Químico. Este tipo de reciclaje conduce a productos tales como monómeros de partida, gas de síntesis, corrientes hidrocarbonadas y otros productos modificados, mediante la aplicación de procesos de depolimerización, gasificación y otros tradicionales del refino, tanto térmicos como catalíticos. <sup>(24)</sup>

- Depolimerización: La reconversión directa a los monómeros de partida de un polímero, que pueden así ser de nuevo polimerizados regenerado al polímero virgen es aplicable a macromoléculas de policondensación. La depolimerización

química se efectúa, fundamentalmente, a través de reacciones de hidrólisis, alcoholólisis o glicólisis.

- Gasificación: En la gasificación tiene lugar la oxidación parcial de los hidrocarburos que produce gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) que puede utilizarse como combustible para la generación de electricidad, materia prima para la fabricación de metano, amoníaco, incluso como agente reductor para la producción de hacer en altos hornos, presenta la ventaja frente a otros procedimientos de reciclado químico de poder admitir como alimentación toda la corriente de residuos municipales, sin necesidad de clasificar previamente los plásticos.
- Reciclado con generación de fracciones hidrocarbonadas: Este reciclaje es empleado en la industria del refino para transformar fracciones petrolíferas de alto peso molecular en otras mas ligeras. Una de las posibles clasificaciones de la gran variedad de procesos utilizables atiende al uso, o no, de agentes catalíticos<sup>(25)</sup>. Los procesos meramente térmicos, que no emplean catalizador, tales como el cracking térmico, la pirólisis y la termólisis. La pirólisis presenta una ventaja sobre la gasificación debido a que presenta una reducción en volumen de los productos gaseosos del 5 al 20%, lo que conduce a un considerable ahorro en los equipos de acondicionamiento de gases. Además y esto es lo más importante, los contaminantes se concentran en un residuo en forma de matriz de carbón de cok. Para el aprovechamiento de los residuos plásticos también se pueden utilizar procesos catalíticos de refino tales como el cracking, hidrocracking o la hidrogenación<sup>(26)</sup>.

En la Universidad Industrial de Santander, se han realizado estudios sobre proyectos de reciclado químico del PET con la finalidad de la obtención de subproductos derivados a partir del ácido tereftálico empleando alcoholes grado comercial. Los productos obtenidos fueron dimetiltereftalato (materia prima para la

producción del PET), dietiltereftalato y dioctiltereftalato estos últimos plastificantes.<sup>(27)</sup>

Otro importante estudio realizado fue el estudio del reciclaje del poliestireno espumado para la obtención de resinas de intercambio iónico, llevando a cabo la sulfonación del poliestireno para elaborar una resina catiónica.<sup>(28)</sup>

Aunque no se ha avanzado en el reciclaje químico de plásticos, se han estudiado diferentes tipos de modificaciones y tratamientos de algunos polímeros.

1.3.3. Incineración. Se basa en el calentamiento del plástico con el objeto de usar la energía térmica liberada de este proceso para llevar a cabo otros procesos, es decir, el plástico es usado como combustible para reciclar energía. El inconveniente ambiental producido por la incineración del PVC se basa en la producción de ácido clorhídrico como producto de combustión pero que puede ser fácilmente neutralizado en los gases de la chimenea y la producción de dioxinas por la volatilización de Cloros.

Alrededor del 18% de los residuos de Europa Occidental son incinerados, donde los residuos son cremados en hornos automatizados, para la recuperación de energía, previa neutralización de los gases.

En Colombia, la incineración es realizada en algunos municipios en botaderos abiertos o en hornos de ladrillo refractario. Generalmente se utiliza leña o combustóleo como combustible donde se incinera toda la basura mezclada (plásticos, productos orgánicos del hogar, papel, y demás desechos comunes)<sup>(29,30)</sup>.

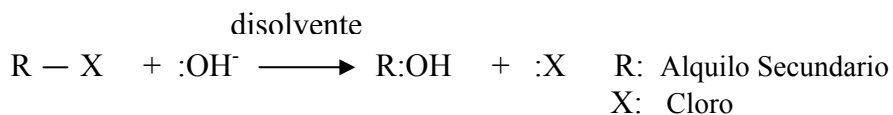
## 1.4 REACCIONES DE HALOGENUROS DE ALQUILO

El Policloruro de Vinilo pertenece a la familia de los halogenuros de alquilo, el cual tiene fórmula general R-X, donde R representa el grupo alquilo. La característica principal de la estructura del halogenuro de alquilo es el átomo de halogenuro, -X, y las reacciones características son las que tienen lugar en el halógeno<sup>(31,32)</sup>.

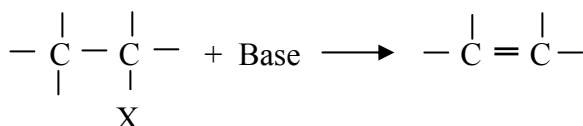
Debido a que el ión halogenuro de alquilo débilmente básico, es un buen grupo saliente, los halogenuros de alquilo son excelentes sustratos para la sustitución nucleofílica.

Los halogenuros de alquilo no sólo sufren sustitución, sino también eliminación. Tanto la sustitución como la eliminación son inducidas por medio de reactivos básicos, por lo que siempre habrá competencia entre ambas reacciones. Esta competencia se ve afectada por factores tales como la estructura del halógeno y la naturaleza del nucleófilo particular que se utilice como reactivo.

*Reacción de Sustitución:*



*Reacción de Eliminación:*



Las reacciones que tienen lugar en estos sustratos son: la reacción de sustitución nucleofílica y la deshidrohalogenación: eliminación.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 GENERALIDADES**

El material trabajado para llevar a cabo el estudio fue el PVC flexible post-consumo, el cual fue suministrado por la Empresa de Reciclaje de Plásticos de Santander, REPLASANDER<sup>(33)</sup>.

Los reactivos utilizados para los ensayos preliminares y durante todo el procedimiento experimental fueron de fácil acceso y de grado comercial; y en su mayoría se reutilizaron.

El estudio de las vías de reciclaje de PVC se llevó por dos rutas, las cuales se diferencian por el tipo de tratamiento dado al PVC inicialmente. En la ruta uno, se estudia la factibilidad de la modificación de la estructura del PVC cuyo material de partida para llevar a cabo la reacción no posee ningún tratamiento fisicoquímico previo; la reacción se analiza en Condiciones drásticas (reacción sólido – sólido a 300 °C), Condiciones suaves (Soluciones básicas con diferentes solventes) y en Medio ácido. En la ruta dos se estudia la factibilidad de la modificación de la estructura del PVC cuyo material de partida para llevar a cabo la reacción se encuentra en forma lanosa (al que se le llamó PVC limpio) obtenidas mediante un tratamiento fisicoquímico del PVC (dispersión y posterior recuperación). Se analiza la modificación en medio ácido, en medio básico acuoso y en medio básico alcohólico.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DEL POLICLORURO DE VINILO (PVC)

### 2.2.1 Reconocimiento del material

➤ Ensayo de BEILSTEIN. El cloro en las cadenas poliméricas puede ser detectado sensiblemente mediante este ensayo. Para llevar a cabo se calentó el extremo de un hilo de cobre en la llama del mechero hasta que la llama se hizo incolora. Después de enfriar se colocó una pequeña cantidad de PVC sobre el hilo de cobre y se puso a la llama en la parte correspondiente a los bordes de la llama incolora. La presencia del halógeno puede ser confirmada si la llama se colorea de un color verde o verde-azulado<sup>(34)</sup>. Estas observaciones fueron registradas en la tabla 8.

➤ Reacción de Liebermann-Storch-Morawski. Ensayo coloreado que indica la presencia de algunos polímeros, no es específico pero es muy a menudo bastante útil como un indicador.

Se realizó del modo siguiente: Se suspendieron unos pocos miligramos de PVC finamente dividido en 2mL de anhídrido acético caliente, después de enfriar se añadieron 3 gotas de ácido sulfúrico al 50%. Se observa el color de la reacción inmediatamente y después de que la muestra ha permanecido en reposo durante diez minutos<sup>(34)</sup>. Estos datos están reportados en la tabla 9.

2.2.2 Pruebas de Solubilidad. Se tomo 1g de Policloruro de vinilo flexible y se adicionaron 3mL de solvente orgánico. Esta prueba se realizó a una temperatura ambiente de 25 °C, usándose los siguientes solventes: ácido acético, hexano, thinner, gasolina, metiletilcetona, tetrahidrofurano, querosene, nitrobencono, tetracloruro de carbono, etanol, ciclohexanona, xileno, acetato de etilo, agua y 2-propanol. Los resultados de solubilidad se encuentran en la tabla 10.

2.2.3 Espectroscopia Infrarroja. Todos los espectros de infrarrojo presentados en este trabajo, se tomaron en un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier marca Bruker, Modelo Tensor 27.

El tratamiento dado a la muestra, fue la disolución de Policloruro de Vinilo en ciclohexanona, al evaporarse el solvente se obtuvo una película delgada, la cual fue llevada directamente al espectrofotómetro. El espectro correspondiente al PVC se indica en la figura 7 y las asignaciones de las principales bandas se observan en la tabla 11.

### 2.3 PROCEDIMIENTO DE MODIFICACIÓN DEL POLICLORURO DE VINILO FLEXIBLE

2.3.1 Procedimiento de modificación del PVC sin tratamiento fisicoquímico

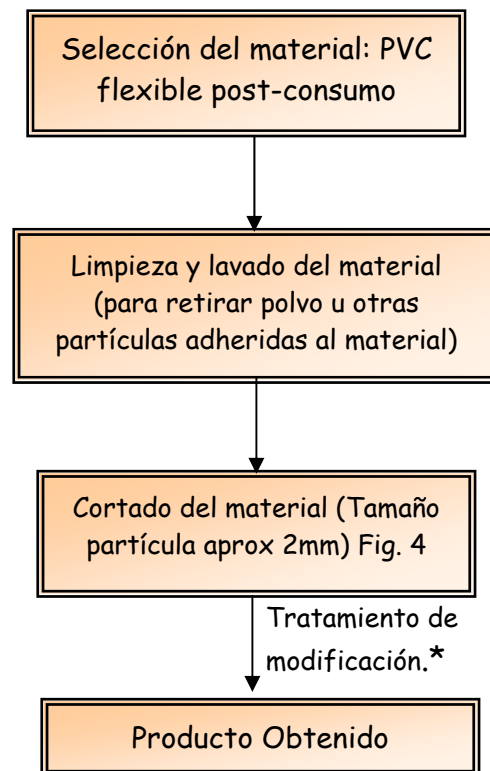


Figura 2. Tamaño de partícula del PVC para la reacción de modificación sin tratamiento Físicoquímico.



\*El tratamiento de modificación se llevó a cabo en un tubo de acero sellado (Figura 5) que contenía una relación Polímero/Muestra Reactante según las condiciones trabajadas (condiciones drásticas, suaves y ácida). Estas soluciones se sometieron a calentamiento dependiendo de la temperatura de ebullición del reactante. En la tabla a continuación se resumen las variables que se tuvieron en cuenta en cada uno de los ensayos preliminares.

Tabla 5. Parámetros para llevar a cabo la reacción de modificación del PVC sin tratamiento Físicoquímico

Condición Reacción	Concentración reactante	T (°C)	Tiempo (horas)	Relación Polímero/Reactante	
Condición drástica	Lentejas NaOH	300	20	5g/10g	
			48		
			72		
Condiciones suaves	NaOH/H <sub>2</sub> O 6M	90	10	10g/50mL	
	NaOH/EtOH 2.5 M	70			
	NaOH/EtOH-Glicerina (6g/40mL/40mL)	70			20
					48
					72
NaOH/Glicerina (6g/50mL)	150				
Condiciones ácidas	Ácido sulfúrico concentrado	100	10	10g/50mL	
			20		

2.3.2 Procedimiento de modificación del PVC después de tratamiento fisicoquímico.

2.3.2.1 Tratamiento fisicoquímico del PVC post-consumo. Con los ensayos preliminares de solubilidad (tabla 10) se determinó que el mejor solvente para dispersar el PVC es la Ciclohexanona.

➤ Procedimiento de dispersión y recuperación del PVC.

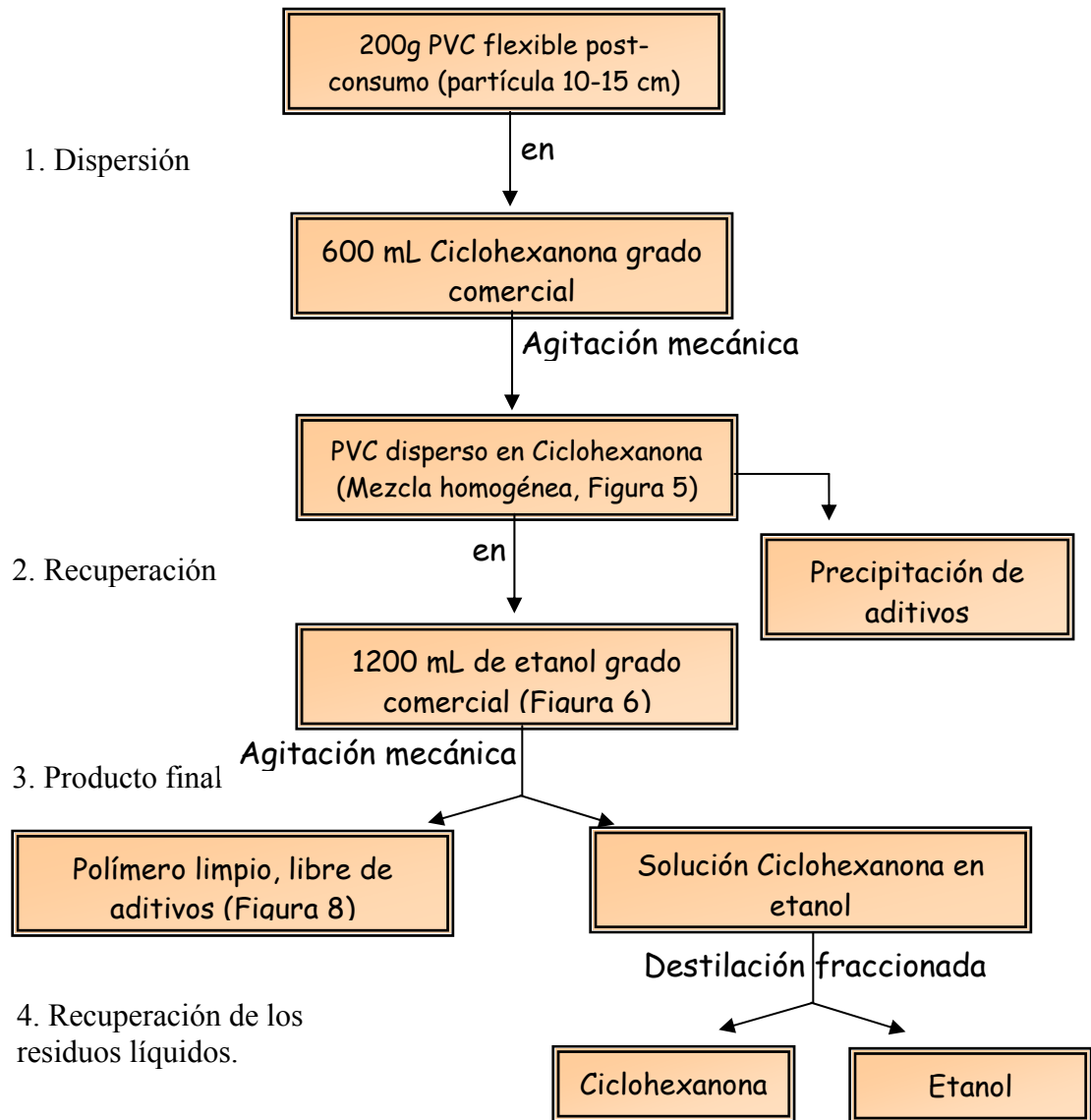


Figura 3. Montaje experimental para la dispersión del PVC en ciclohexanona

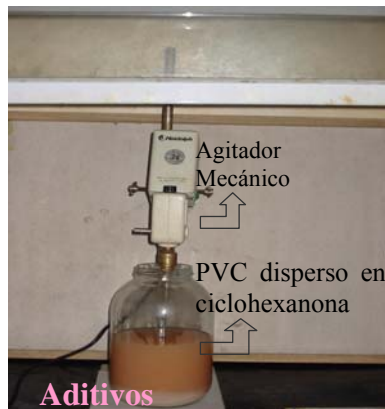
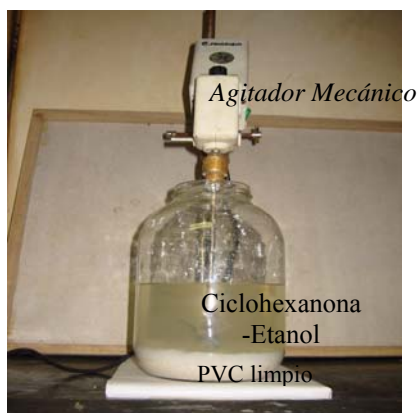


Figura 4. Montaje experimental para la recuperación de PVC en etanol.



2.3.2.2 Caracterización del PVC limpio. Esta caracterización se hizo con el fin de comprobar que después del tratamiento citado en el numeral 2.3.2.1 el PVC se mantiene invariable respecto a los ensayos estudiados en el numeral 2.2.

2.3.2.3 Procedimiento para la reacción de modificación. Se puso en reacción en cada uno de los experimentos, polímero limpio y agente modificante en una relación constante 1:100 (p/v) en un tubo de acero sellado (Figura 5). Las variables estudiadas están registradas en la tabla 6. Los resultados y observaciones se encuentran en el numeral 3.2.2.

Tabla 6. Variables para determinar el medio más favorable para la reacción de modificación del PVC limpio

Tiempo (horas)	3			6			12			24			48		
Temperatura(°C) Reactante	0	70	100	50	70	100	50	70	100	50	70	100	50	70	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18 M			18 M			18 M			18 M			18 M		
	9 M			9 M			9 M			9 M			9 M		
NaOH acuoso	3 M			3 M			3 M			3 M			3 M		
	4.5 M			4.5 M			4.5 M			4.5 M			4.5 M		
	6 M			6 M			6 M			6 M			6 M		
NaOH alcohólico	2 M			2 M			2 M			2 M			2 M		
	3 M			3 M			3 M			3 M			3 M		

Con estos ensayos preliminares se determinó que el medio más favorable, para llevar a cabo la reacción de modificación del Policloruro de Vinilo fue en medio básico en solución alcohólica, a una temperatura de 100 °C. Se procedió a estudiar la influencia de las variables concentración y tiempo (ver tabla 7, los números dentro de la tabla indican el número designado a cada muestra) en el proceso de modificación del PVC limpio, colocando en el reactor una relación polímero/solución reactante, 1:100 (p/v).

Tabla 7. Parámetros de estudio para la modificación del PVC limpio en medio básico alcohólico.

Tiempo [Reactante]	3 horas	6 horas	24 horas	72 horas	1 semana	2 semanas	3 semanas
2 M	1	2	3	4	5	6	7
0.8 M	8	-	-	9	-	-	-
0.2 M	10	-	-	11	-	-	-

Figura 5. Montaje experimental para la reacción de modificación del PVC



## 2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS MODIFICADOS

La caracterización se realizó a los productos que fueron obtenidos en las reacciones llevadas a cabo en solución 2 M, 0.8 M y 0.2 M NaOH/EtOH a 100°C.

2.4.1 Prueba de solubilidad. Se tomaron 0.1 g del producto y se adicionaron 3mL de solvente orgánico. Esta prueba se realizó a una temperatura ambiente de 25°C, usándose los siguientes solventes: acetato de etilo, acético glacial, ácido acético, ácido fórmico, alcohol bencílico, alcohol isopropílico, anhídrido acético, benceno, glicerina, nitrobenzono, ciclohexanona, propilenglicol, thinner. Los resultados de solubilidad se encuentran en la tabla 21.

2.4.2 Procedimiento para la identificación de Cloros en el polímero modificado por el Método de Carius. Los cloruros se determinan convirtiéndolos en cloruros de plata insolubles, y pesando el producto acumulado. Se mezclaron 0.01 g del polímero modificado, con 0.17 g de cristales de nitrato de plata, y se colocó todo junto en un tubo de vidrio muy resistente. Se cubrió toda la mezcla sólida con 3 mL de ácido nítrico concentrado, el tubo se sella y se encapsula en un tubo de acero. Después se mantuvo a una temperatura de 200 °C durante 6 horas, después se dejó enfriar y se abrió con cuidado. Se extrajo el contenido con agua caliente y el precipitado insoluble de cloruro de plata, se recogió, se lavó, se secó y se pesó<sup>(35)</sup>. Estos datos se representan en la figura 11.

2.4.3. Procedimiento para la determinación de grupo hidroxilo en el polímero modificado por acetilación. El método más común para la determinación de grupos hidroxil es por acetilación con un exceso conocido de anhídrido acético. Cuando la piridina es usada junto con anhídrido acético, la reacción procede cuantitativamente. Después que la esterificación es completada, el anhídrido acético residual es hidrolizado por la adición de agua.

Procedimiento.

a. Preparación de la muestra. Se Introdujo aproximadamente 0.01 g de polímero modificado a un tubo de vidrio por medio de un embudo. Se adicionaron 3 mL del reactivo (10 mL de anhídrido acético grado reactivo en 30 mL de piridina). Se cerró el tubo rápidamente.

b. Acetilación. Se agitó la mezcla y se Introdujo en un baño de arena a 200 °C durante 6 horas.

c. Titulación. Se abrió el tubo y se agregó a un erlenmeyer que contenía 1 mL de agua destilada. En el erlenmeyer se introdujo un agitador y dos gotas de fenolftaleína y se tituló con una solución estandarizada 0.3736 N de Hidróxido de

sodio alcohólico, hasta que la solución cambió a rosado<sup>(36)</sup> El volumen de soda gastada se encuentra reportado en la tabla 22.

Figura 6. Montaje experimental para llevar a cabo las pruebas de cloros e hidroxilos



2.4.4 Espectroscopía Infrarroja. Se llevó a cabo por el método de preparación de la pastilla de KBr y se tomó en el espectrómetro con transformada de Fourier marca Bruker modelo tensor 27.

### 3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

El presente capítulo comprende la caracterización del Policloruro de Vinilo de partida mediante características de la llama, solubilidad y espectro infrarrojo y se analiza la factibilidad de la modificación del polímero llevada a cabo en las dos rutas estudiadas: polímero sin tratamiento y con tratamiento fisicoquímico, donde las variables de trabajo fueron: medio de reacción, concentración de reactante, temperatura de reacción y tiempo de reacción.

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL POLICLORURO DE VINILO

##### 3.1.1 Análisis preliminar

Tabla 8. Características de la llama del PVC. Ensayo de Beilstein

<i>Polímero</i>	<i>Característica de la llama</i>	<i>Comportamiento físico del material.</i>	<i>Características del olor</i>
Policloruro de Vinilo (PVC)	Bordes amarillento-verdoso, Autoextinguible.	Oscurece hasta el color marrón-negro. Al final es un material duro y negro.	Vapores ácidos picantes, ácido clorhídrico.

Estas observaciones coinciden con los datos reportados en la literatura acerca del PVC, donde su principal característica es el color verdoso de la llama y su autoextinción.

Tabla 9. Resultado característico obtenido del PVC utilizando la reacción de Liebermann-Storch-Morawski.

Material Plástico	Color Inmediato	Color Después De 10 Minutos	Color Después de Calentar 100 °C
PVC	Amarillento	Marrón	Marrón-Negro

Estos resultados coinciden con los datos reportados en la literatura, característicos para resinas vinílicas.

Tabla 10. Comparación de los datos de literatura y experimentales para la solubilidad del Policloruro de Vinilo a Temperatura ambiente 25 °C.

SOLVENTE	DATO EXPERIMENTAL	DATO REPORTADO
		EN LITERATURA
Acido Acético	Insoluble	Insoluble
Hexano	Insoluble	Insoluble
Thiner	Insoluble	Insoluble
Gasolina	Insoluble	Insoluble
MEK	Soluble	Soluble
Tetrahidrofurano	Soluble	Soluble
Querosene	Insoluble	Insoluble
Nitrobencono	Parcialmente Soluble	Soluble
Tetracloruro de Carbono	Insoluble	Insoluble
Etanol	Insoluble	Insoluble
Ciclohexanona	Soluble	Soluble
Xileno	Parcialmente Soluble	Soluble
Acetato de Etilo	Parcialmente Soluble	Soluble
Agua	Insoluble	Insoluble
2-propanol	Insoluble	Insoluble

\*\* Tablas de solubilidad de materiales poliméricos. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Año: 44, No 448. (oct. 1993); p.455.

El PVC presenta solubilidad en MEK (Metiletilcetona), THF (tetrahidrofurano) y Ciclohexanona. Se utilizó la Ciclohexanona como solvente para dispersar el Policloruro de vinilo debido a que es un reactivo que se puede conseguir de tipo comercial, es relativamente económico y de fácil acceso.

Según las tablas 8, 9 y 10 se puede observar que el Policloruro de Vinilo post-consumo usado como material de partida para la reacción de modificación posee las mismas propiedades y características que el Cloruro de Vinilo polimerizado.

3.1.2 Análisis por Espectrometría Infrarroja. La asignación de las bandas del espectro infrarrojo del PVC limpio mostrado en la Figura 7, se resume en la tabla 11.

Figura 7. Espectro Infrarrojo del PVC

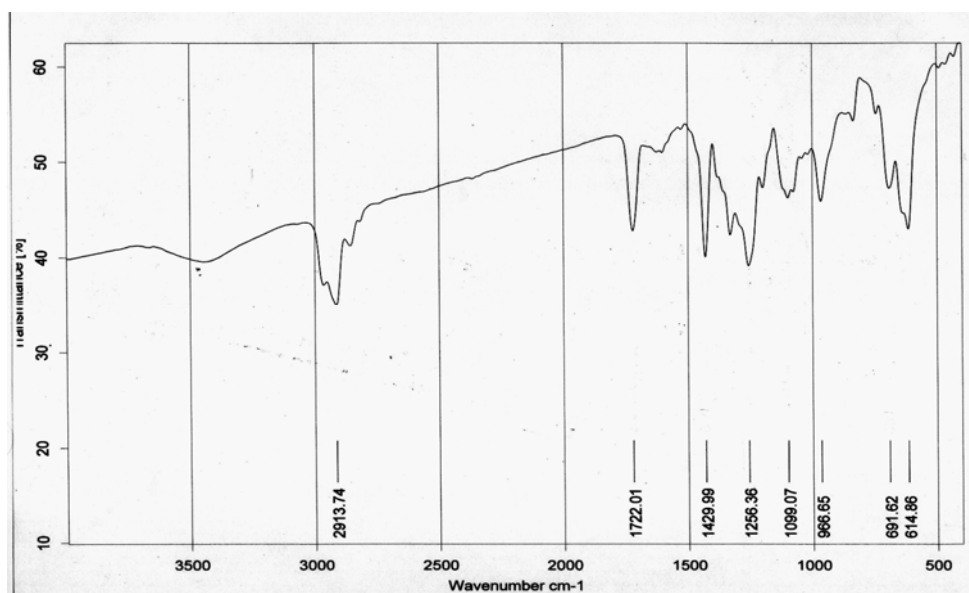


Tabla 11. Asignación de bandas de absorción del espectro Infrarrojo del PVC

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
2913.74	Alargamiento C-H
1722	Vibración C=O, ciclohexanona
1430	Vibración grupo metileno
1099	Vibración grupo metileno
690	Vibraciones C-Cl
614	Vibraciones C-Cl

Estas bandas son las principales asignaciones para el PVC, es correspondiente con el espectro publicado en el Standard Methods of Chemical Analysis Sixth edition volume two part B 1975. (Ver anexo 1)

Sin embargo, se presentan unas bandas donde se ven los picos de la ciclohexanona, en 2913 solapado con las vibraciones C-H del PVC y en 1722 debido a la vibración C-O. (Este pico es debido a que el tratamiento dado a la muestra para tomar el espectro Infrarrojo fue la dispersión con Ciclohexanona, lo cual, después de evaporarse quedan algunas trazas en la superficie del polímero)

### 3.2. RESULTADOS DE LA REACCIÓN DE MODIFICACIÓN DEL PVC.

Lo que se quiere encontrar por medio de la reacción de modificación del PVC es proponer una alternativa de reciclaje químico fabricando a partir de este, nuevos productos, aumentando así su vida útil. Es muy importante destacar que en este trabajo se utilizó un material post-consumo, del cual no se ha hecho estudio en

Colombia, con lo que se está perdiendo la oportunidad de rescatarlo de los vertederos.

En esta reacción se quiere realizar la modificación en la estructura del PVC para la formación de un nuevo producto que contenga grupos hidroxilo (OH) en el PVC con la disminución de Cloros en la cadena.



3.2.1 Modificación del PVC sin tratamiento previo. Se analizó la modificación mediante los siguientes ensayos (ver tabla 5)

➤ Una prueba drástica, que consistió en una reacción sólido-sólido a una temperatura de 300 °C. En este ensayo se observó la destrucción total del polímero, confirmándose esto con la prueba a la llama, en donde no se tenía prueba positiva para halógenos y sólo se obtuvo pequeñas trazas de carbono (hollín).

➤ En las condiciones suaves, polímero en reacción con solución básica en diferentes medios (NaOH/H<sub>2</sub>O 6M, NaOH/EtOH 2.5M, NaOH/EtOH-Glicerina (6g/40mL/40mL), NaOH/Glicerina (6g/50mL)), el polímero no presentó ningún cambio en el tamaño de partícula, ni en su aspecto, corroborándolo con estudios de solubilidad.

➤ En la reacción ácida con ácido sulfúrico concentrado [18 M] a una temperatura de 100 °C, se observó la descomposición de los plastificantes por acción del ácido concentrado el cual quemaba los plastificantes de la superficie de las partículas,

dejando intacto el polímero rígido, sin modificación alguna, su tamaño y apariencia permanecían invariables.

En los ensayos propuestos bajo estas condiciones no se observó ningún tipo de reacción que comprometiera todo el polímero, salvo las modificaciones superficiales, el PVC permaneció intacto y por tal motivo no se siguió adelante con el estudio.

3.2.2 Modificación del PVC después del tratamiento fisicoquímico. El procedimiento previo a esta modificación consistió en un tratamiento Fisicoquímico del Policloruro de vinilo, que implica dispersión, seguida de precipitación, y posterior recuperación, como se observa en las figuras 3 y 4, el porcentaje de recuperación fue del 80%. Después del tratamiento Fisicoquímico se obtiene un polímero blanco, libre de cargas y aditivos, de aspecto lanoso, en contraste con el polímero de partida (PVC tipo flexible post-consumo, cara de muñeca), ver figura 8. El producto obtenido hasta aquí, se considera un subproducto importante debido a que puede ser utilizado e incorporado nuevamente en las cadenas de producción que usa PVC virgen, en formulaciones nuevas, o como aditivo en la producción de Plastisoles, entre otros.

Figura 8. Policloruro de Vinilo antes y después del tratamiento Fisicoquímico



A este polímero recuperado (PVC limpio) se le hicieron las pruebas preliminares, ensayo de Beilstein, Reacción de Lieberman-Storch-Morawski, pruebas de solubilidad y espectro infrarrojo mediante preparación de la pastilla. Los resultados presentan las mismas características de llama, Color (Reacción Lieberman-Storch-Morawski) y espectro infrarrojo con lo que se concluye que hasta este momento el PVC no presenta ninguna modificación sustancial en su estructura.

Posteriormente se llevaron a cabo las siguientes reacciones (ver tabla 12): Estos ensayos fueron para determinar el medio más favorable para la reacción de modificación del PVC, Se realizaron en medio ácido, en medio acuoso y en medio básico alcohólico. Las pruebas cualitativas tenidas en cuenta, para afirmar que ocurrió algún cambio en el polímero y para determinar el medio más favorable fueron: Prueba de solubilidad en Ciclohexanona (Si el producto presenta un cambio en su estructura, se verifica con un cambio en su solubilidad), Prueba con Permanganato ( $\text{KMnO}_4$ . Confirma la presencia de grupos oxidables) si se observa un precipitado café y solución translúcida es prueba positiva, si presenta coloración violeta es prueba negativa (Anexo 3) y cambios en el aspecto físico.

Tabla 12. Condiciones para las reacciones de modificación Ácida,  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaOH}/\text{EtOH}$  del PVC después del tratamiento Fisicoquímico.

Condición	Característica				
	Temperatura de trabajo ( $^{\circ}\text{C}$ )	50		70	
Tiempo de reacción (horas)	3	6	12	24	48
Concentración medio reactante	<i>En medio Ácido:</i>				
	$\text{H}_2\text{SO}_4$				
	<i>En medio básico acuoso</i> $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ : 3M, 4.5M y 6M				
	<i>En medio básico alcohólico</i> $\text{NaOH}/\text{EtOH}$ : 2 M, 3 M				
Agitación	No				
Relación Polímero/Reactante	1/100 (p/v)				



## MODIFICACIÓN EN MEDIO ÁCIDO

Tabla 13. Comparación de los resultados obtenidos en las pruebas cualitativas del producto obtenido en la reacción en medio ácido con el PVC limpio.

<b>Polímero Analizado</b>	<b>Prueba <math>\text{KMnO}_4</math></b>	<b>Prueba solubilidad</b>	<b>Aspecto físico</b>	<b>Conclusión</b>
PVC limpio	Violeta	Soluble en Ciclohexanona	Color: Blanco-Rosado Textura: lanoso	
PVC Después de reacción con $\text{H}_2\text{SO}_4$ $T^\circ\text{C}.$ : 50, 70, 100 $t$ (horas): 3, 6, 12, 24, 48	Violeta	Soluble en Ciclohexanona	Color: polímero y solución negro. Atribuible a pirolisis de plastificantes y aditivos remanentes en la superficie de las partículas de polímero. Textura: lanoso	En la reacción con ácido sulfúrico el polímero no presentó ningún cambio. El $\text{H}_2\text{SO}_4$ no mostró un medio favorable para que se lleve a cabo la modificación del polímero en las condiciones evaluadas



## MODIFICACIÓN BÁSICA EN MEDIO ACUOSO

Tabla 14. Comparación de los resultados obtenidos en las pruebas cualitativas del producto obtenido en la reacción en medio básico acuoso con el PVC limpio.

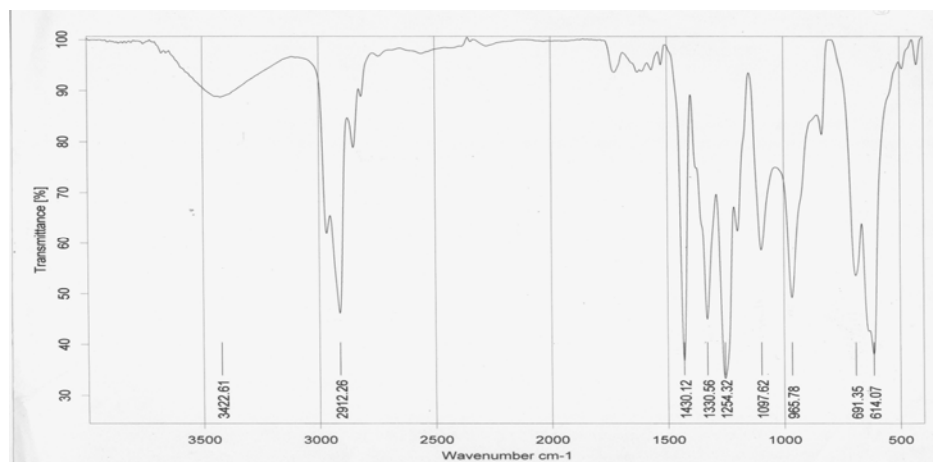
<b>Polímero Analizado</b>	<b>Prueba <math>KMnO_4</math></b>	<b>Prueba solubilidad</b>	<b>Aspecto físico</b>	<b>Conclusión</b>
PVC limpio	Violeta	Soluble en Ciclohexanona	Color: Blanco-Rosado Textura: lanoso	
PVC Después de reacción con NaOH/agua: 3M, 4.5M y 6M T°C.:50, 70, 100 t (horas): 3, 6, 12, 24, 48	Violeta	Soluble en Ciclohexanona	Color: café Textura: lanoso	En la reacción con NaOH/agua, el polímero no presentó ningún cambio. La reacción con NaOH/agua no mostró un medio favorable para que se lleve a cabo la modificación del polímero en las condiciones evaluadas.

Adicionalmente a las pruebas cualitativas se tomó un espectro infrarrojo a la muestra NaOH/agua 6M después de 48 horas de reacción, el espectro se muestra en la figura 9, en donde no se observaron bandas nuevas con respecto al espectro del PVC (Figura 7). La asignación de estas bandas se encuentran en la tabla 15. También se realizó la prueba de Carius para análisis de Cloro, se determinó un peso de 0.0434g de Cloruro de Plata, este valor muy cercano al obtenido del PVC limpio (0.05760), indicando que no presenta deshalogenación. Con lo cual se corrobora que el polímero no presenta ninguna modificación.

Tabla 15. Principales asignaciones de bandas del espectro infrarrojo del PVC después de 48 horas de reacción en NaOH/H<sub>2</sub>O 6 M

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
2913.74	Alargamiento C-H
1722	Vibración C=O, ciclohexanona
1430	Vibración grupo metileno
1099	Vibración grupo metileno
690	Vibraciones C-Cl
614	Vibraciones C-Cl

Figura 9. Espectro Infrarrojo del PVC después de 48 horas de reacción en NaOH/H<sub>2</sub>O 6 M.



Después de realizar las pruebas cualitativas y semi – cuantitativa se concluye que bajo las condiciones llevadas a cabo en la reacción de modificación del Policloruro de Vinilo en medio básico acuoso éste no presentó ninguna modificación significativa.



## MODIFICACIÓN BÁSICA EN MEDIO ALCOHÓLICO

Tabla 16. Comparación de los resultados obtenidos en las pruebas cualitativas del producto obtenido en la reacción en medio básico alcohólico con el PVC limpio.

Polímero Analizado		Prueba $KMnO_4$	Prueba solubilidad	Aspecto físico	Conclusión
PVC limpio		Violeta	Soluble en Ciclohexanona	Color: Blanco - Rosado Textura: lanoso, no se deja macerar	
PVC Después de reacción con NaOH/ EtOH 2 M, 3 M	T°C: 50 tiempo (horas) 3, 6, 12, 24, 48	Violeta	Soluble en Ciclohexanona	Color: café Textura: lanoso, no se deja macerar	En la reacción con NaOH/EtOH el polímero no presentó modificación en las condiciones evaluadas.
	T°C: 70 tiempo (horas) 3, 6, 12, 24	Violeta	Soluble en Ciclohexanona	Color: café Textura: lanoso, no se deja macerar	En la reacción con NaOH/EtOH el polímero no presentó ningún cambio, indicando que no se ha presentado ninguna modificación en las condiciones evaluadas.
	T°C: 70 tiempo 48 horas	Solución Translúcida Precipitado café	Insoluble en Ciclohexanona	Color: café Textura: se deja macerar	En la reacción con NaOH/EtOH en las condiciones evaluadas, el polímero presentó cambio en las propiedades cualitativas, indicando modificación.

	T°C: 100 T (horas) 3, 6, 12, 24, 48	Solución Translúcida Precipitado café	Insoluble en Ciclohexanona	Color: varía de café oscuro a amarillo oscuro. Textura: se deja macerar	Estas condiciones mostraron un cambio en el polímero en todas las características cualitativas respecto al polímero limpio, demostrando que ha ocurrido un cambio en su estructura en un corto tiempo de reacción.
--	--	--	-------------------------------	---	--

Bajo estas condiciones de trabajo se observa que el PVC reacciona más favorable en medio básico alcohólico. Por este motivo, se tiene en un capítulo aparte el estudio de las variables que influyen durante la reacción (tiempo y concentración de soda alcohólica), manteniendo constante la temperatura a 100 °C, ya que en los ensayos anteriores mostró los mejores resultados en un tiempo más corto, y una relación de polímero/NaOH-EtOH constante de 1/100 (p/v).

## 4. MODIFICACIÓN BÁSICA DEL POLICLORURO DE VINILO LIMPIO EN MEDIO ALCOHÓLICO

### 4.1 GENERALIDADES

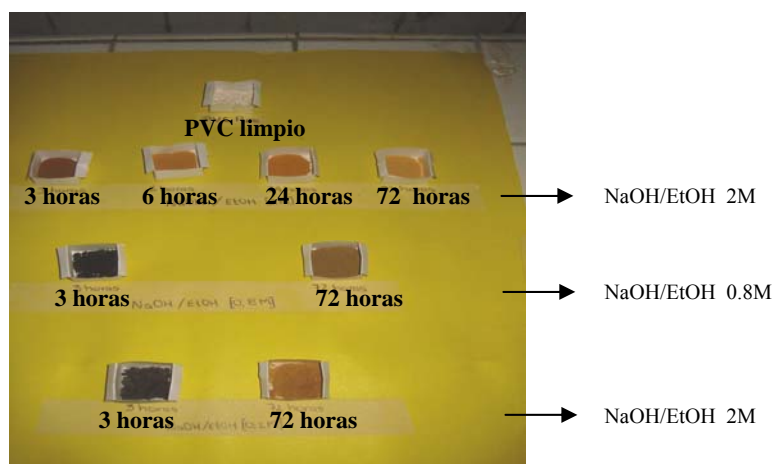
En este capítulo se estudian las variables concentración y tiempo y su influencia en la modificación básica del PVC en medio alcohólico. A estos productos se les hicieron pruebas para verificar alguna modificación del Policloruro de Vinilo; las pruebas cualitativas fueron color, textura, punto de fusión, reacción con permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ , para comprobar presencia de grupos oxidables, Anexo 3), reacción con  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  (para determinar la presencia de dobles enlaces, Anexo 3) y Solubilidad. Otras pruebas realizadas al producto modificado fueron: determinación de Cloros por el método de Carius, identificación de grupos hidroxilo por acetilación y análisis por espectroscopía infrarroja.

Los análisis de cloro y grupos hidroxilo, se hicieron mediante una valoración semicuantitativa y cualitativa respectivamente, debido a que el polímero es una cadena muy larga y puede ocurrir impedimento estérico para que las reacciones se lleven a cabo completamente. En cuanto a la identificación de grupos OH se hace una acetilación parcial debido a que el polímero modificado puesto en reacción es una muestra sólida.

## 4.2 ANÁLISIS DEL POLÍMERO MODIFICADO

Los productos obtenidos después de la reacción en medio básico alcohólico del Policloruro de Vinilo limpio, bajo las condiciones establecidas en la tabla 7, se muestran en la siguiente figura.

Figura 10. Productos obtenidos a partir de las reacciones de modificación del Policloruro de Vinilo en medio básico alcohólico.



En las siguientes tablas (18-20) se muestran los resultados obtenidos en los análisis cualitativos de color, textura, Temperatura de degradación, Reacción con  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$ , Reacción con  $\text{KMnO}_4$ , Solubilidad, en los productos modificados y se compara con los Resultados obtenidos para el PVC limpio en la tabla 17.

Tabla 17. Resultados obtenidos en el análisis cualitativo del PVC limpio.

Sustancia	Color	Textura	Temp. degradación °C	Reacción $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$	Reacción $\text{KMnO}_4$	Solubilidad
PVC limpio	Blanco/Rosa	Lanoso	200-220	Rojo	Color violeta	Soluble en Ciclohexanona

Tabla 18. Resultados obtenidos en el análisis cualitativo en los productos modificados con soda alcohólica 2M

Tiempo reacción	Color	Textura	Temp. degradación °C	Reacción Br <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub>	Reacción KMnO <sub>4</sub>	Solubilidad
3 horas (1)	Café oscuro	Polvo	240-250	Café claro	Sin Translucida y precipitado café.	Insoluble en ciclohexanona
6 horas (2)	Café oscuro	Polvo	240-250	Café claro	Sin Translucida y precipitado café.	Insoluble en ciclohexanona
24 horas (3)	Café claro	Polvo	244 -252	Amarillo oscuro	Sin Translucida y precipitado café	Insoluble en ciclohexanona
72 horas (4)	Amarillo	Polvo	244-255	Amarillo oscuro	Sin Translucida y precipitado café	Insoluble en ciclohexanona
1 semana (5)	Amarillo	Polvo	244-255	Amarillo oscuro	Sin Translucida y precipitado café	Insoluble en ciclohexanona
2 semanas (6)	Amarillo	Polvo	244-255	Amarillo oscuro	Sin Translucida y precipitado café	Insoluble en ciclohexanona
3 semanas (7)	Amarillo	Polvo	244-255	Amarillo oscuro	Sin Translucida y precipitado café	Insoluble en ciclohexanona

Tabla 19. Resultados obtenidos en el análisis cualitativo en los productos modificados con soda alcohólica 0.8M

Tiempo de reacción	Color	Textura	Temp. degradación °C	Reacción Br <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub>	Reacción KMnO <sub>4</sub>	Solubilidad
3 horas (8)	Negro	Ianoso	210-220	Rojo	Violeta	Soluble en ciclohexanona
72 horas (9)	Café oscuro	Polvo	245-250	Café claro	Sin Translucida y precipitado café	Insoluble en ciclohexanona

Tabla 20. Resultados obtenidos en el análisis cualitativo en los productos modificados con soda alcohólica 0.2M

Tiempo de reacción	Color	Textura	Temp. degradación °C	Reacción Br <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub>	Reacción KMnO <sub>4</sub>	Solubilidad
3 horas (10)	Negro	lanoso	200-220	Rojo	Violeta	Soluble en ciclohexanona
72 horas (11)	Café oscuro	granulada	225-230	Café claro	Sin Translucida y precipitado café	Parcialmente soluble en ciclohexanona

En las anteriores tablas se observa que el tiempo y la concentración de la soda son parámetros que influyen en la modificación, las observaciones en cuanto a los análisis cualitativos fueron:

- Textura: En la reacción donde la concentración de la soda es 2M se observa que transcurridas 3 horas (muestra 1) ya hay cambio en la textura, el polímero se deja macerar hasta convertirse en un polvo fino, y fácil de manipular. Mientras que en las reacciones donde la concentración de la soda es 0.2M y 0.8M para el mismo tiempo de reacción (muestras 10 y 8) el polímero ha cambiado de color pero su textura es muy parecida al polímero original, pero ya a 72 horas empieza a observarse un cambio mayoritario en la reacción 0.8 M similar a la reacción con soda 2 M 6 horas.
- Temperatura de degradación: Es el punto de cambio de color del polímero con la temperatura. Se ve que se mantiene casi invariable al aumentar el tiempo de reacción y la concentración de la soda.

- Prueba con Permanganato de Potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), cuando la solución es incolora con un precipitado café oscuro indica la presencia de grupos oxidantes. Los productos modificados que indicaron prueba positiva fueron los productos obtenidos en solución 2 M a partir de 3 horas de reacción y las soluciones 0.8 M y 0.2 M a las 72 horas de reacción.

- Prueba con  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  permite comprobar la presencia de dobles enlaces en la cadena polimérica. La presencia del color rojo inmediato indica la ausencia de dobles enlaces. Los productos modificados que indicaron la presencia de dobles enlaces fueron los productos obtenidos en solución 2 M a partir de 3 horas de reacción y las soluciones 0.8 M y 0.2 M a las 72 horas de reacción.

Comparando estos resultados con el PVC limpio en la tabla 17, indica que ha habido modificación en el PVC, en las reacciones llevadas a cabo con una solución de soda 2M a partir de las 3 horas de reacción y para las soluciones 0.8 M y 0.2 M a las 72 horas de reacción.

4.2.1 Análisis de solubilidad del Polímero modificado. Las pruebas de solubilidad para los productos obtenidos en la reacción de modificación del Policloruro de Vinilo en  $\text{NaOH}/\text{EtOH}$  a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , fueron tomados a temperatura ambiente  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , usando 0.1 g de polímero modificado en 3 mL de solvente.

En la siguiente tabla se observa que el polímero fue modificado debido a la diferencia que presentó en cuanto a su solubilidad en comparación con el PVC (tabla 10); sin embargo, no se encontró solubilidad total en ninguno de los reactivos analizados.

Tabla 21. Pruebas de solubilidad medidas a temperatura ambiente 25 °C de los Productos modificados a 100 °C.

Solvente	3 h 2 M	6 h 2 M	24 h 2 M	72 h 2 M	1,2,3 s 2 M	3 h 0.8 M	72 h 0.8 M	3 h 0.2 M	72 h 0.2 M
Acetato de etilo	P.S.	P.S.	P.S.	P.S.	P.S.	N.S.	P.S.	N.S.	P.S.
Acético glacial	P. S.	P. S.	P. S.	P. S.	P. S.	N.S.	P. S.	N.S.	P. S.
Ácido acético	P.S	P.S	P.S	P.S	P.S	N.S.	P.S	N.S.	P.S
Ácido fórmico	P.S.	P.S.	P.S.	P.S.	P.S.	N.S.	P.S.	N.S.	P.S.
Alcohol bencílico	P.S.	P.S.	P.S.	P.S.	P.S.	N.S.	P.S.	N.S.	P.S.
Alcohol isopropílico	P.S.	P.S.	P.S.	P.S.	P.S.	N.S.	P.S.	N.S.	P.S.
Anhídrido acético	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
Benceno	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
Glicerina	P.S.	P.S.	P.S.	P.S.	P.S.	N.S.	P.S.	N.S.	P.S.
Nitrobenzeno	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	P.S.	N.S.	P.S.	P.S.
Ciclohexanona	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	S.	N.S.	S.	P.S.
Propilenglicol	P.S	P.S	P.S	P.S	P.S	N.S	P.S	N.S	P.S
Thinner	P.S.	P.S.	P.S.	P.S.	P.S.	N.S.	P.S.	N.S.	P.S.

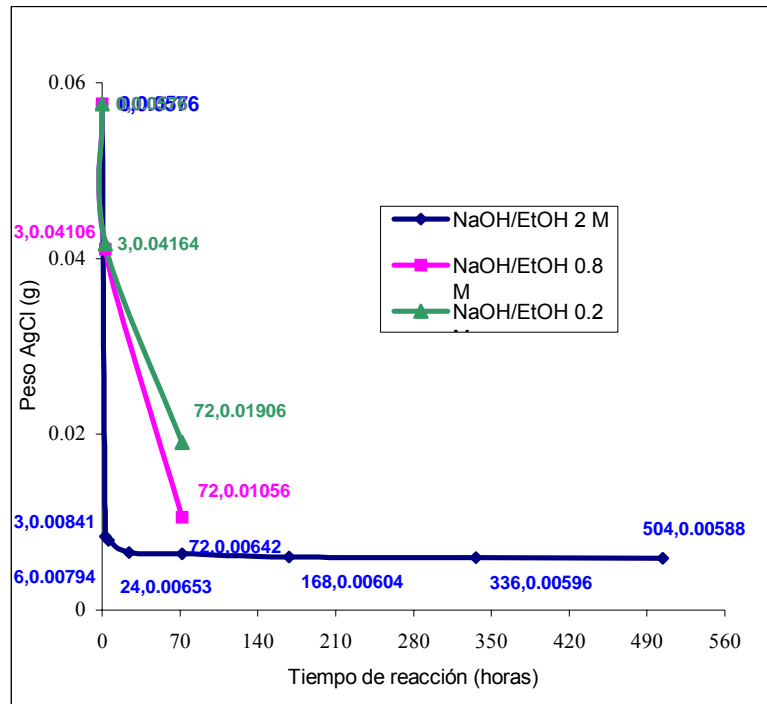
S. Soluble

P.S. Parcialmente soluble

N.S. Insoluble

4.2.2 Análisis de Cloro remanente en el material modificado<sup>(35)</sup>. En la figura 11 se registran los pesos de cloro obtenidos como cloruro de plata, a partir de los productos de las reacciones de modificación. Los valores registrados son los promedios obtenidos de las pruebas realizadas por duplicado. Se tomó como referencia el polímero sin modificación (polímero limpio) cuyo peso fue 0.05760 g de AgCl, que se tomó como tiempo de reacción cero en la figura a continuación.

Figura 11. Análisis de Cloro (g AgCl) Vs. Tiempo, en los Polímeros Modificados



En la gráfica se ve la tendencia en el desprendimiento de Cloro, demostrando que ha sucedido modificación en el PVC.

- En las reacciones con una concentración de soda 2 M: Transcurridas tres horas de la reacción, se observó una gran diferencia, con respecto al PVC limpio en el peso del Cloro como AgCl en el polímero, sigue disminuyendo hasta las 24 horas, tiempo a partir del cual se mantiene casi constante la cantidad de Cloro en el polímero modificado.
- En cuanto a las soluciones más diluidas 0.2 M y 0.8 M: Se observó que a tres horas se encuentra poca diferencia con el PVC limpio, indicando que no ha habido modificación por desprendimiento de Cloros. Mientras que después de 72 horas de

reacción de la solución 0.8 M se empieza a presentar un cambio similar al que ocurre a las 6 horas de reacción con soda 2 M.

4.2.3 Análisis de grupos hidroxilo en la cadena polimérica modificada<sup>(36)</sup>. En la tabla se registra el Volumen de Soda gastado en la titulación del anhídrido residual hidrolizado. Los valores registrados son los promedios obtenidos de las pruebas realizadas por duplicado.

Tabla 22. Resultados obtenidos por Titulación para comprobar la presencia de algunos grupos hidroxilos acetilados en el material modificado.

<b>Tiempo de reacción</b>	<b>[NaOH]/EtOH</b>	<b>V (mL) soda gastada</b>
3 horas	2 M	48.1
24 horas	2 M	48.0
72 horas	2 M	47.2
1 semana	2 M	47.1
3 semanas	2 M	47.1
72 horas	0.8 M	48.2
PVC Limpio		173.5

El procedimiento llevado a cabo para verificar la presencia de grupos OH en el polímero modificado, fue por medio de una acetilación con anhídrido acético, el cual acetila los grupos OH presentes en el polímero. El anhídrido acético que queda sin reaccionar fue hidrolizado y titulado con soda alcohólica estandarizada [0.3736 M], hasta un punto final determinado por el cambio de color de solución incolora a fucsia, dado por el indicador fenolftaleína, lo cual indica que el volumen de soda requerido para la titulación es directamente proporcional al anhídrido acético residual e inversamente proporcional a los OH presentes en el polímero modificado. La diferencia en el volumen gastado de soda, en los productos modificados y en el

PVC limpio, comprueban que hubo acetilación de algunos grupos hidroxilo en el polímero modificado.

Con las pruebas de identificación de grupos hidroxilo y de análisis de cloros se verifica que ha ocurrido una modificación en la estructura del PVC limpio, con la incorporación de grupos OH en su cadena; estos OH no fueron cuantificados debido a que el polímero no presentó solubilidad total con ninguno de los solventes utilizados (tabla 21), solo se comprueba que existen OH libres mediante la acetilación y al titular con soda el anhídrido residual, se observó que se requieren menos volúmenes para titular el polímero modificado que el polímero limpio.

La incorporación de grupos hidroxilo en la cadena polimérica hacen de éste, un polímero nuevo y con gran aplicabilidad en la formación de poliuretanos, recubrimientos, entre otros. Representa un aporte importante para la sociedad, debido a que los polímeros que han sido extraídos de las basuras y tratados químicamente, pueden ser incorporados en la industria disminuyendo así costos de producción.

4.2.4 Análisis por Espectroscopía Infrarroja<sup>(37)</sup> de los productos modificados. Los espectros presentados son los más representativos e ilustrativos en cuanto a mostrar cambios en la estructura del PVC limpio. Estos espectros corresponden a las muestras que se indican en la tabla 23. Los espectros fueron tomados en el espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier marca Bruker modelo tensor 27, con la pastilla de KBr. Estas muestras fueron:

Tabla 23. Muestras analizadas por Espectroscopía Infrarroja de los polímeros modificados

Concentración	Tiempo
NaOH/EtOH 2 M a 100°C	3 horas
	6 horas
	24 horas
	72 horas
	1 semana
NaOH/EtOH 0.8 M a 100°C	72 horas
NaOH/EtOH 0.2 M a 100°C	72 horas

En el análisis de cada espectro se explora el progreso de la reacción, en donde se observa la aparición de nuevas bandas, el ensanchamiento y la desaparición algunas de éstas. Estas bandas, que son las más representativas para el análisis de los siguientes espectros son las bandas de vibración del C – Cl que aparece a una frecuencia de  $690\text{ cm}^{-1}$ , las bandas de vibración del grupo O – H en el intervalo de  $3550 - 3200\text{ cm}^{-1}$  y las vibraciones del doble enlace C = C entre  $1670 - 1640\text{ cm}^{-1}$  y  $3070 - 3060\text{ cm}^{-1}$ . Esta especulación se debe a que sólo el espectro Infrarrojo no puede dar con certeza el recorrido real de la reacción.

◆ Espectro Infrarrojo del PVC modificado 3 horas 2 M

En el espectro a continuación se observa la aparición de nuevas bandas en comparación con el espectro del PVC en la figura 7, estas bandas se encuentran a una frecuencia de  $3060$  y  $1657\text{ cm}^{-1}$  donde se observa la vibración del doble enlace C=C, y la frecuencia  $3438\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de la banda de alargamiento OH. La banda C-Cl todavía se conserva pero con una intensidad menor.

Figura 12. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 3 horas 2 M

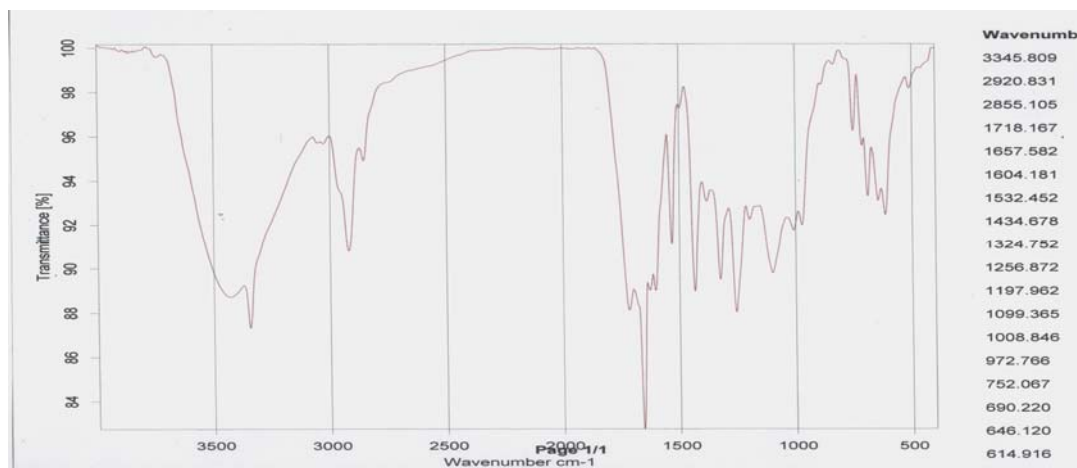


Tabla 24. Asignación de bandas más representativas para el espectro Infrarrojo del polímero modificado 3 horas 2M

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3435	Alargamiento O-H
3060	Alargamiento C-H olefínico
2920	Alargamiento C-H metilo
1657	Vibración alargamiento C=C
1385	Flexión O-H
1099	Alargamiento C-O alcohol secundario saturado, solapado vibración grupo metílico
972	Flexión C-H olefínico
690	Vibración C-Cl alifático

◆ Espectro Infrarrojo del PVC modificado 6 horas 2 M

Este espectro muestra el recorrido que sigue esta reacción, en donde se observa que siguen presentes las bandas de vibración pertenecientes al alqueno, grupo hidroxilo y el enlace con el halógeno.

Figura 13. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 6 horas 2 M

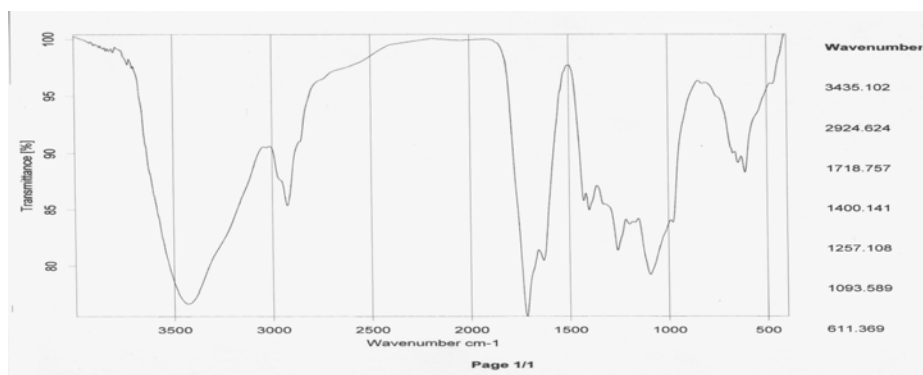


Tabla 25. Asignación de bandas más representativas para el espectro Infrarrojo del polímero modificado 6 horas 2M

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3435	Alargamiento O-H
3060	Alargamiento C-H olefínico
2924	Alargamiento C-H metilo
1657	Vibración alargamiento C=C
1400	Flexión O-H
1094	Alargamiento C-O alcohol secundario -saturado, solapado vibración grupo metílico
972	Flexión C-H olefínico
690-611	Vibración C-Cl alifático

◆ Espectro Infrarrojo del PVC modificado 24 horas 2 M

En este espectro se muestra el ensanchamiento de la banda de vibración OH y la disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a las vibraciones del doble enlace y el enlace carbono - cloro.

Figura 14. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 24 horas 2 M

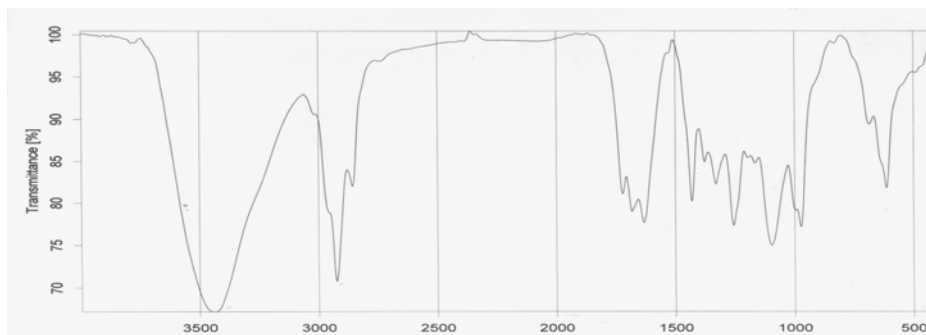


Tabla 26. Asignación de bandas más representativas del espectro Infrarrojo del polímero modificado 24 horas 2M

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3435	Alargamiento O-H
3060	Alargamiento C-H olefínico
2923	Alargamiento C-H metilo
1667	Vibración alargamiento C=C
1385	Flexión O-H
1096	Alargamiento C-O alcohol secundario saturado, solapado vibración grupo metílico
690	Vibración C-Cl alifático

◆ Espectro Infrarrojo del PVC modificado 72 horas 2 M

En este espectro se observa que el recorrido de la reacción va encaminado al ensanchamiento de la banda OH, a la vez se ve la tendencia a la disminución de las bandas características de los grupos alquenos y las vibraciones C - Cl.

Figura 15. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 72 horas 2M

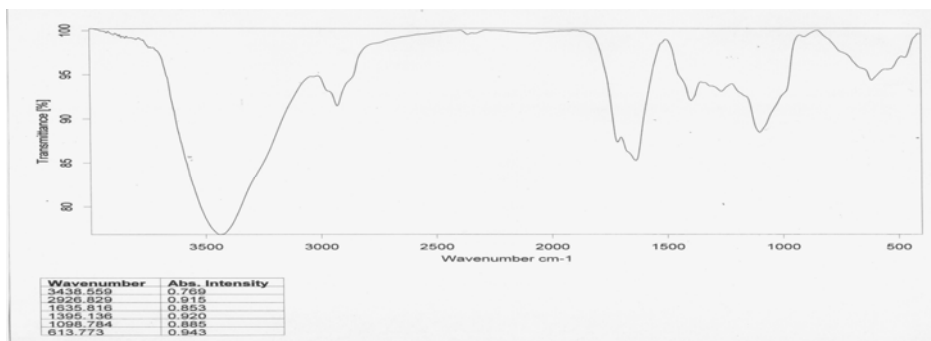


Tabla 27. Asignación de bandas más representativas para el espectro Infrarrojo del polímero modificado 72 horas 2M

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3438	Alargamiento O-H
2926	Alargamiento C-H metilo
1385	Flexión O-H
1098	Alargamiento C-O alcohol secundario saturado, solapado vibración grupo metílico

Las bandas a continuación se observan también en el espectro pero con una intensidad muy baja.

Frecuencia (cm-1)	Asignación
3060	Alargamiento C-H olefínico
1673	Vibración alargamiento C=C
690	Vibración C-Cl alifático

◆ Espectro Infrarrojo del PVC modificado 1 semana 2 M

Este espectro es muy similar al espectro mostrado en la reacción de 72 horas 2 M (figura 15), lo cual podría indicar que la reacción sigue constante.

Figura 16. Espectro Infrarrojo de la muestra 1 semana 2M

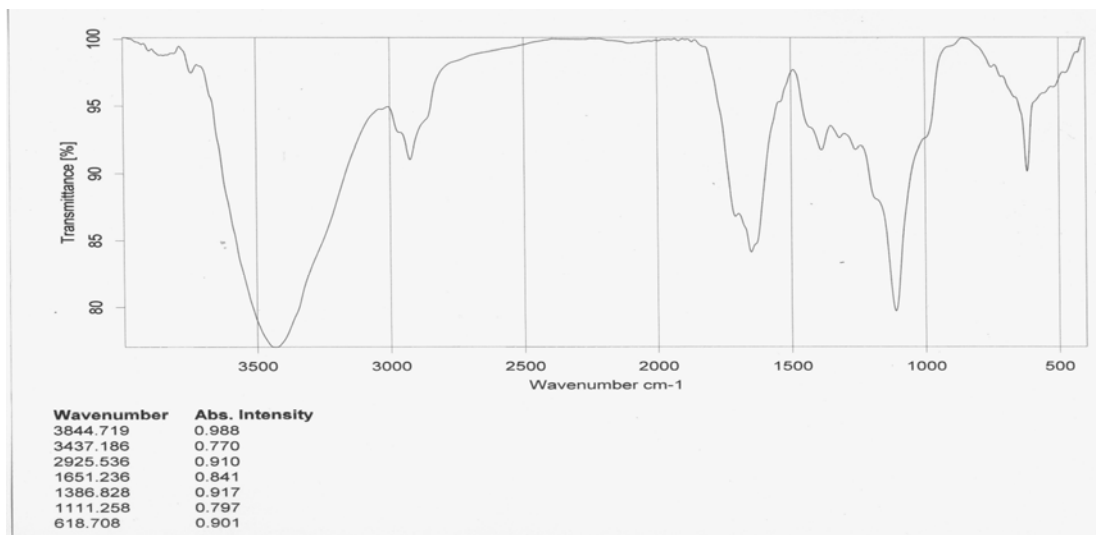


Tabla 28. Asignación de bandas más representativas para el espectro Infrarrojo del polímero modificado 1 semana 2M

<b>Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Asignación</b>
3437	Alargamiento O-H
2925	Alargamiento C-H metilo
1386	Flexión O-H
1111	Alargamiento C-O alcohol secundario saturado, solapado vibración grupo metílico

Las bandas a continuación se observan también en el espectro pero con una intensidad muy baja, al igual que en el espectro de reacción de 72 horas mostrado en la figura 15.

<b>Frecuencia (cm-1)</b>	<b>Asignación</b>
3060	Alargamiento C-H olefínico
1673	Vibración alargamiento C=C
690	Vibración C-Cl alifático

◆ Espectro Infrarrojo PVC modificado 72 horas 0.8 M

En el siguiente espectro se observa que a partir de las 72 horas bajo estas condiciones empieza a ocurrir una modificación en su estructura; según las bandas observadas en el espectro se aprecia una similitud con espectro del PVC modificado a 3 horas en solución 2 M (figura 12).

Figura 17. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 72 horas 0.8 M

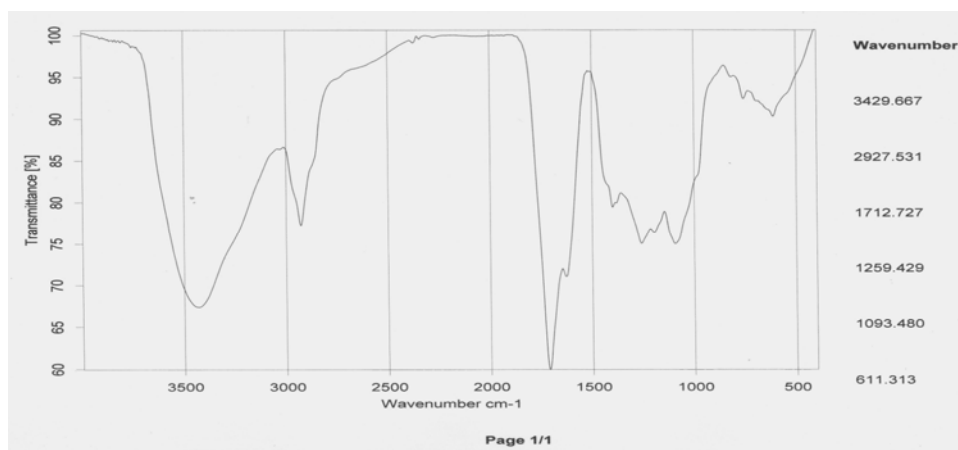


Tabla 29. Asignación de bandas del espectro Infrarrojo del polímero modificado 72 horas 0.8 M

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3430	Alargamiento O-H
3060	Alargamiento C-H olefínico
2924	Alargamiento C-H metilo
1657	Vibración alargamiento C=C
1400	Flexión O-H
1093	Alargamiento C-O alcohol secundario - saturado, solapado vibración grupo metílico
690-611	Vibración C-Cl alifático

◆ Espectro Infrarrojo PVC modificado 72 horas 0.2 M

En el siguiente espectro se observa que a partir de las 72 horas bajo estas condiciones empieza a ocurrir una modificación en su estructura; según las bandas

observadas en el espectro se aprecia una similitud con espectro del PVC modificado a 6 horas en solución 2 M (figura 13), de igual manera se aprecia lo mismo en la figura 17.

Figura 18. Espectro Infrarrojo del polímero modificado 72horas 0.2 M

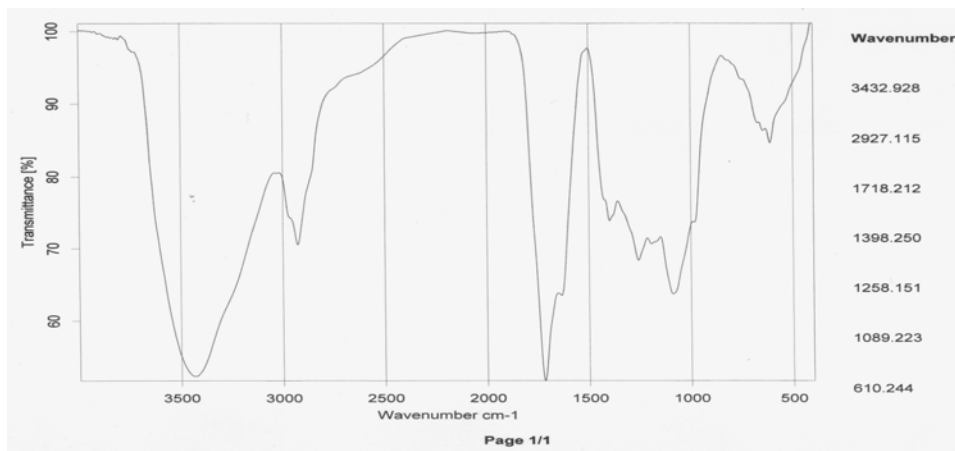


Tabla 30. Asignación de bandas para el espectro Infrarrojo del polímero modificado 72 horas 0.2M

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3430	Alargamiento O-H
3060	Alargamiento C-H olefínico
2927	Alargamiento C-H metilo
1657	Vibración alargamiento C=C
1400	Flexión O-H
1093	Alargamiento C-O alcohol secundario - saturado, solapado vibración grupo metílico
690-611	Vibración C-Cl alifático

De los espectros mostrados anteriormente, se resumen los cambios presentados durante el Tiempo de Reacción.

En la siguiente tabla se tuvo en cuenta las bandas más representativas que indicara cambios en el espectro en la condición estudiada, estas bandas fueron: bandas de vibración del C – Cl, bandas de vibración del grupo O –y las vibraciones del doble enlace C = C, Comparándolas con las registradas en el espectro del PVC (figura 7). Estos cambios están reportados en la tabla 31.

Tabla 31. Observación y comparación de los espectros Infrarrojos de los productos modificados en NaOH/EtOH

CONDICIÓN	TIEMPO	CAMBIOS OBSERVADOS EN EL ESPECTRO	EXPLICACIÓN
NaOH/EtOH 2 M a 100°C	3 horas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bandas C – Cl: Permanecen.</li> <li>• Bandas O – H : Se observa su aparición.</li> <li>• Vibraciones doble enlace C = C: Se observa claramente la aparición de esta nueva banda.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• De las 3 a las 24 horas de reacción se observa que ocurre la deshidrocloración de la cadena polimérica, formando dobles enlaces y con la consecuente formación de OH<sup>-</sup>. A partir de este tiempo (24 horas) se observa que la pérdida de Cloro es más baja, formando los dobles enlaces necesarios que conllevan a la formación de grupos OH<sup>-</sup> haciendo que la reacción continúe hasta las 72 horas.</li> </ul>
	6 horas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bandas C – Cl: Se observa disminución, con respecto al anterior.</li> <li>• Bandas O – H: Se observa un pequeño ensanchamiento.</li> <li>• Vibraciones del doble enlace C = C: Permanece.</li> </ul>	
	24 horas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bandas C – Cl: Se observa disminución.</li> <li>• Bandas grupo O – H: Se observa un ensanchamiento mayor.</li> <li>• Vibraciones del enlace C = C: Se observa disminución.</li> </ul>	
	72 horas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bandas C – Cl: No se observa cambio respecto a la condición anterior.</li> <li>• Bandas grupo O – H: Se observa un ensanchamiento mayor.</li> <li>• Vibraciones doble enlace C = C: No se observan claramente.</li> </ul>	

	1 semana	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bandas de vibración de C – Cl, O – H, C = C: No se observan cambios comparándolo con la condición anterior.</li> </ul>	Los resultados en los parámetros analizados para 1, 2 y 3 semanas, presentan semejanzas en los resultados obtenidos para un tiempo de reacción de 72 horas con lo que se puede suponer que el tiempo de reacción de modificación es de 72 horas ó indicando que se ha consumido el reactivo límite.
NaOH/EtOH 0.8 M a 100°C	72 horas	Se observan similitud con cambios presentes en la condición experimental 2M 6 horas, en las bandas de vibración de C – Cl, O – H, C = C	
NaOH/EtOH 0.2 M a 100°C	72 horas	No se observan cambios respecto a la condición anterior, en las bandas de vibración de C – Cl, O – H, C = C	

#### 4.2.5 Aplicaciones del PVC modificado

El polímero modificado puede tener diferentes usos, gracias a que contiene dobles enlaces y grupos hidroxilos activos. Uno de estos, es la aplicación como sustituto parcial de polioli para la formación de espumas y otros productos de poliuretano, así como en la preparación de polímeros tipo poliéster en polimerizaciones que siguen la ruta de condensación, o en aquellas donde intervienen los dobles enlaces y radicales libres para producir polimerizaciones por adición.

Los poliuretanos<sup>(38)</sup> son una extensa familia de polímeros que poseen como elemento estructural característico al grupo uretano (-NH-CO-O-), el cual se puede considerar como un éster del ácido carbámico o como una éter-amida del ácido



dentro de la gel, formando celdas unitarias interconectadas entre sí. Los catalizadores, los más utilizados son las aminas, se utiliza para controlar y balancear la reacción de gelación (formación de espuma). Los surfactantes, ayudan al control del tamaño de la celda de la espuma, estabilizando las burbujas de gas y reduciendo las concentraciones de tensión en las paredes; aumenta la miscibilidad de los ingredientes, como un ejemplo están las siliconas líquidas.

Los poliuretanos tipo flexible pueden ser utilizados para fabricar espumas para amortiguar en mobiliarios, espumas para acolchados, espumas para piezas de automóviles, refuerzos en alfombras, juguetería, espumas y elementos misceláneos para el hogar, materiales para filtros, usos industriales para aislamiento y construcción.

Los poliuretanos componen la única familia más versátil de polímeros que existe. Pueden ser elastómeros y pueden ser pinturas. Pueden ser fibras y pueden ser adhesivos. Aparecen en todas partes. Un poliuretano maravillosamente extraño es el spandex.

Los elastómeros, es una elegante palabra que significa "similar al caucho". Entre los polímeros que son elastómeros se encuentran el poliisopreno o caucho natural, el polibutadieno, el poliisobutileno, y los poliuretanos. La particularidad que destaca a los elastómeros es su facilidad para rebotar. Lo particular de los elastómeros es que pueden ser estirados hasta muchas veces su propia longitud, para luego recuperar su forma original sin una deformación permanente.

Las fibras poliméricas es un polímero cuyas cadenas están extendidas en línea recta (o casi recta) una al lado de la otra a lo largo de un mismo eje. Los polímeros ordenados en fibras como éstas, pueden ser hilados y usados como textiles. Las

prendas que común y corriente se usa, están hechas de fibras poliméricas. También las alfombras. También las sogas.

Figura 19. Espuma de Poliuretano producida a partir del producto obtenido con sustitución del 30% de Polioliol.



Esta espuma fue preparada incorporando un 30% del polímero modificado en este estudio (la muestra utilizada fue la obtenida en la reacción NaOH/EtOH 2M a un tiempo de 72 horas, se mezcló con el polioliol sorbitol, en presencia de octoato de estaño como catalizador, amina, silicona y agua) en la reacción con el Toluendiisocianato (TDI) para la formación de poliuretanos. La espuma obtenida, presentó buenas propiedades (analizadas por observación directa) de esponjosidad, se deja deformar, no presenta fragilidad, adicional a esto presenta propiedades de autoextinción conferidas por los cloros remanentes en el polímero modificado.

Se debe tener en cuenta que cualquier cantidad de Polioliol que sea remplazada por el PVC representa un ahorro energético, y económico. El material de partida en este estudio fue el PVC post-consumo que hasta el momento solo estaba provocando problemas en su disposición final, y después de un tratamiento químico llevado a cabo en este trabajo se puede fabricar poliuretanos u otros productos a partir de este.

La reacción del polímero modificado con el TDI, confirmando la presencia de los grupos OH que han sido incorporados al polímero de partida (PVC)

## CONCLUSIONES

1. Mediante un tratamiento fisicoquímico realizado al Policloruro de vinilo post-consumo es posible recuperarlo y obtenerlo limpio, libre de aditivos, y libre de cargas, para que pueda ser reincorporado en el proceso de producción con material virgen.
2. En el presente estudio se concluye que para llevar a cabo la reacción de modificación en la estructura del PVC, se debe realizar un tratamiento Fisicoquímico previo al material de partida (PVC).
3. Los reactivos utilizados en el tratamiento fisicoquímico del material, pueden ser recuperados e incorporados en el proceso por medio de una destilación fraccionada.
4. El estudio de la vía del reciclaje del PVC consistió en la modificación realizada al PVC flexible post-consumo la cual se llevó a cabo bajo condiciones de temperatura, concentración y tiempo, donde se encontró que los mejores resultados de reacción se dieron en medio básico con disolvente etanol, a una temperatura de 100 °C, Solución alcohólica (NaOH/EtOH) 2M y un tiempo de 3 horas, cumpliéndose con el objetivo principal de este proyecto que consistía en modificar la estructura del PVC a escala laboratorio.
5. Se requiere menor tiempo de reacción para que se lleve a cabo la modificación en la cadena polimérica del PVC en soluciones concentradas de base en solución alcohólica y un mayor tiempo de reacción para las soluciones más diluidas.

6. Teniendo en cuenta las pruebas realizadas en los ensayos preliminares se determinó que a temperaturas menores de 70 °C y bajo las condiciones que se llevaron a cabo en este estudio no se presentó modificación alguna en la cadena polimérica del PVC.

7. En los productos modificados en condición NaOH/ EtOH [2M] a 100 °C Se comprobó la presencia de grupos OH por medio de la acetilación y espectros infrarrojos. Adicional a esta prueba se comprobó con la reacción con el TDI para la formación de poliuretano.

8. En los productos modificados en condición NaOH/ EtOH [2M] a 100 °C Se comprobó la presencia de grupos olefínicos por medio espectros infrarrojos, ensayos con Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>, y prueba con KMnO<sub>4</sub>.

9. Una de las aplicaciones del producto modificado llevado a cabo en este estudio fue como sustituto del 30% del Polioliol para la fabricación de poliuretano. Se observó que presenta buena calidad y apariencia, presentó propiedades de esponjosidad, se deja deformar, no presenta fragilidad. Esta vía de reciclaje muestra una fuente de ingreso para la Industria y familias dedicadas al reciclaje.

10. La elaboración de poliuretanos o la fabricación de otros productos a partir del PVC post-consumo se convierte en una vía de Reciclaje, donde se aprovecha este material que antes se encontraba como contaminante del medio ambiente, para fabricar productos con valor agregado e importancia.

## RECOMENDACIONES

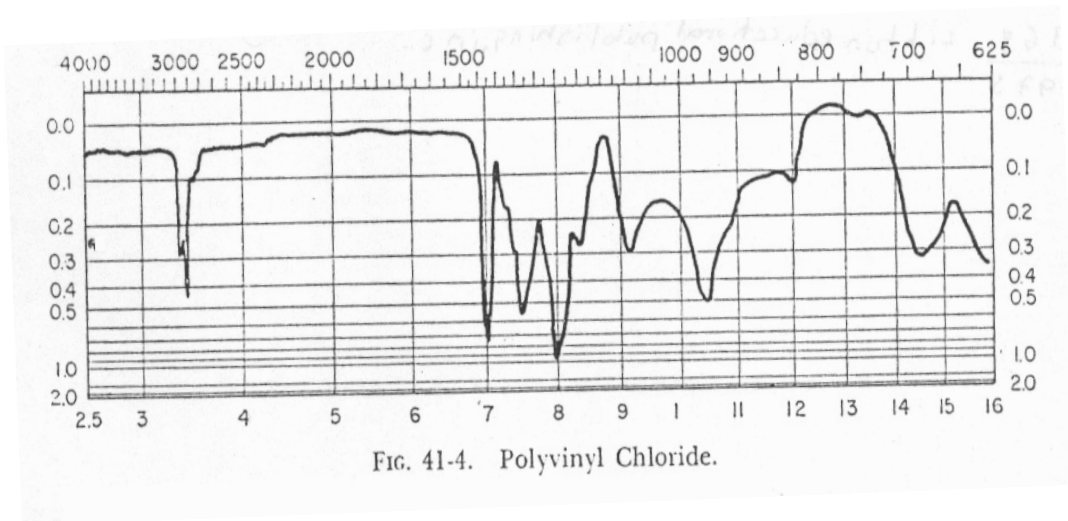
- Se recomienda ampliar y estudiar la variedad de usos que se le pueden asignar a los productos modificados del PVC.
- Se recomienda encontrar un uso adecuado a las cargas y plastificantes extraídos durante el tratamiento fisicoquímico del material.
- Se recomienda encontrar la solubilidad total de los productos modificados para facilitar su proceso en la fabricación de nuevos productos, y para determinar su peso su Peso Molecular.
- Se sugiere llevar el presente estudio a escala piloto con el fin de crear nuevas empresas e incrementar la mano de obra.
- Se sugiere hacer un estudio de factibilidad para el procesamiento para mezclas de PVC virgen (industrial) – PVC limpio (libre de cargas y aditivos, recuperado en el presente estudio)
- Se propone un estudio detallado con técnicas instrumentales para determinar el mecanismo por el cual se lleva a cabo la reacción de modificación del Policloruro de Vinilo en las condiciones trabajadas.

➤ Se propone ampliar el estudio en otros medios de reacción para conocer la capacidad y/o eficiencia en la modificación del PVC.

➤ Se recomienda ampliar el estudio para la formación de espumas de poliuretano fabricados a partir del PVC modificado.

## ANEXO 1. ESPECTRO DEL PVC LIMPIO

El espectro que se muestra a continuación ha sido extraído del libro Standard Methods of Chemical Analysis. Sixth edition. Volume two, part B 1975



## **ANEXO 2. CICLOHEXANONA**

### **Ficha Técnica de Seguridad**

Líquido aceitoso incoloro-amarillo pálido. Inflamable, poco volátil, vapor mas pesado que el aire. El fuego puede iniciarse a cierta distancia de la fuga. Moderadamente soluble en agua, puede acumular carga electrostática, puede formar peróxidos. riesgo de explosión.

Dañino por inhalación, ingestión y contacto. Incompatible con oxidantes fuertes, bases fuertes, ácido nítrico y agua oxigenada. Ataca al cobre, latón, bronce, plomo y muchos plásticos. Evitar calor, fuego, chispas y otras fuentes de ignición.

Se utiliza como disolvente general, síntesis orgánica, fabricación de barnices para madera y en el teñido y eliminación del brillo de la seda.

Temperatura de inflamación: 43°C

Presión de vapor : 0,004bar, poco volátil

Punto de fusión: -32°C

Punto de ebullición: 154 -156°C

Peso molecular: 98,1 g/mol

### **Almacenamiento Y Transporte**

Estado físico del transporte: líquido.

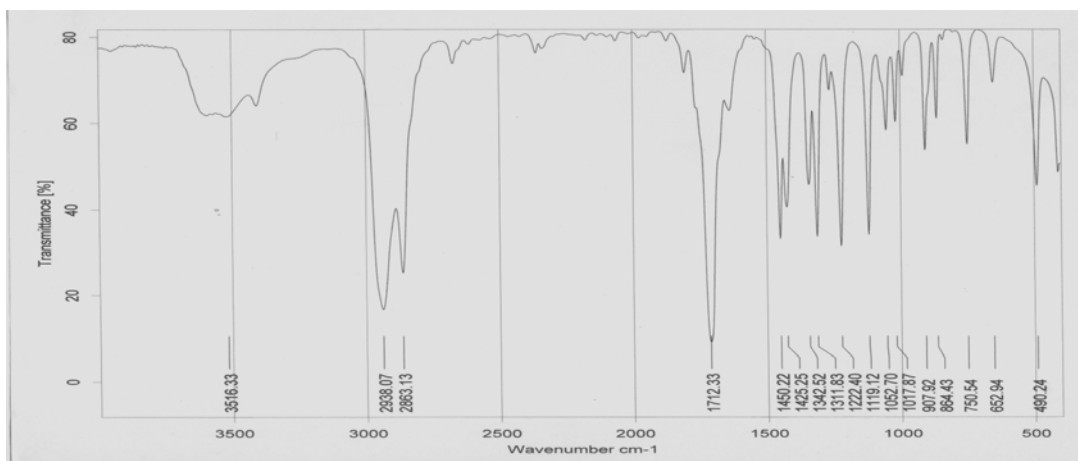
Almacenar en áreas frías, secas, bien ventiladas, alejadas de fuentes de calor e ignición.

Almacenar alejado de oxidantes, ácidos fuertes, bases fuertes y otras materias incompatibles.

Almacenar en recipientes irrompibles de materiales compatibles. Cerrar los contenedores herméticamente.

### Espectro Infrarrojo

Espectro de la ciclohexanona tomado en el espectrómetro Infrarrojo con transformada de Fourier marca Bruker, modelo tensor 27, es el mismo que se presenta en la Base de datos de la SADTLER Nro 51, Vol 1.



### ANEXO 3. Pruebas Cualitativas Permanganato y Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub>

#### 1. Permanganato de Potasio (KmnO<sub>4</sub>)

##### Ficha Técnica de Seguridad

Peso molecular: 158.04

Número CAS: 7722-64-7

Código W&Z: 30280

*Propiedades Físicas y Químicas:*

ESTADO FISICO	Líquido.
APARIENCIA	Color púrpura oscuro.
OLOR	Inodoro.
TEMPERATURA DE EBULLICION	No aplicable.
TEMPERATURA DE FUSION	240 °C (para Potasio Permanganato sólido).
SOLUBILIDAD	Completamente soluble en Agua.

##### Riesgos para la Salud

Manipular con precaución, irritante por inhalación, contacto con la piel, o los ojos.

Produce náuseas o vómito por ingestión.

## **PRUEBA PARA IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS OXIDABLES**

**Principio.** Es conocido como ensayo de Baeyer. El Permanganato es un oxidante poderoso, por lo cual hay que elegir cuidadosamente las condiciones de acidez, alcalinidad, temperatura, cantidad del reactivo a utilizar, para evitar una sobreoxidación.

**Procedimiento.** La prueba del permanganato se lleva a cabo agitando juntos y a temperatura ambiente el polímero y la solución acuosa de permanganato. A 0.1 g de polímero se añade gota a gota una disolución acuosa de  $\text{KMnO}_4$ . Si se forma un precipitado café y solución translúcida es prueba positiva; si se forma un color violeta en la solución o el polímero es prueba negativa.

## **2. Bromo**

### **Ficha Técnica de Seguridad**

Masa molecular  $\text{Br}_2$ : 159.8

NÚMERO CAS: 7726-95-6

NÚMERO RTECS: EF9100000

NÚMERO ICSC: 0107

NÚMERO NU: 1744

NÚMERO CE: 035-001-00-5

Estado físico; aspecto. Líquido humeante, entre rojo y marrón, de olor acre.

Peligros físicos. El vapor es más denso que el aire.

Peligros Químicos. Por calentamiento intenso se producen humos tóxicos. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con sustancias combustibles y reductoras. Reacciona violentamente con amoníaco, oxidantes, metales, compuestos orgánicos y fósforo, originando peligro de incendio y explosión. Ataca a algunas formas de plástico, caucho y recubrimientos.

precauciones	Toxicidad	Seguridad	Primeros auxilios
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Inhalación</b></li> </ul>	Corrosivo. Sensación de quemazón, dolor de garganta, tos, vértigo, dolor de cabeza, dificultad respiratoria.	Sistema cerrado y ventilación.	Aire limpio, reposo, posición de semiincorporado y proporcionar asistencia médica.
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Piel</b></li> </ul>	Corrosivo. Enrojecimiento, quemaduras cutáneas, dolor.	Guantes protectores y traje de protección.	Aclarar con agua abundante, después quitar la ropa contaminada y aclarar de nuevo y proporcionar asistencia médica.
<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Ojos</b></li> </ul>	Corrosivo. Enrojecimiento, dolor, quemaduras profundas graves.	Gafas ajustadas de seguridad. Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto, si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica

## PRUEBA DE ADICIÓN DE HALOGENOS

**Principio.** Se efectúa la reacción mezclando el polímero con  $\text{Br}_2$  en un disolvente inerte como el  $\text{CCl}_4$ . La adición procede velozmente a temperatura ambiente o inferior.

**Procedimiento.** A 0.1 g de polímero se trata con 5 o 6 gotas de una disolución de Bromo al 3% en una disolución de  $\text{CCl}_4$ . Si se forma una coloración roja en el polímero, es prueba negativa. Si no toma este color es prueba positiva.

**ANEXO 4**  
**PROPUESTA DE LA RUTA DE REACCIÓN DE MODIFICACIÓN DEL PVC**  
**LIMPIO EN MEDIO BÁSICO ALCOHÓLICO**

Las reacciones químicas de polímeros es uno de los campos de crecimiento más rápido en la química macromolecular moderna desde los años 60. La modificación química de polímeros es un método fundamental en la obtención de materiales con nuevas propiedades a partir principalmente de polímeros convencionales.

Para llevar a cabo un estudio para encontrar el mecanismo de reacción de un polímero debe hacerse un estudio muy profundo y con Técnicas instrumentales, debido a la complejidad que supone el estudio de los copolímeros resultantes, cuyas propiedades, composición, interacciones en el medio, etc, cambian constantemente durante la reacción.

La siguiente propuesta para el mecanismo de reacción es una visión muy pequeña, que se estudió y analizó teniendo en cuenta únicamente la información proporcionada por los espectros infrarrojos (En el cual se observaron la presencia de nuevas bandas correspondientes a grupos olefínicos, presencia y ensanchamiento a medida que transcurre el tiempo de grupos hidroxil, y la observación de bandas mas pequeñas correspondientes a las bandas de vibración C-Cl), prueba semicuantitativa de cloros remanentes en la cadena por el método de Carius e identificación de grupos OH por medio de la acetilación parcial del Polímero Modificado.

Es necesario aclarar que estas pruebas no son suficientes para decidir el mecanismo y la cinética por la cual se lleva a cabo la reacción, se pretende dar una explicación basado en los análisis y observaciones realizadas bajo este estudio.

A continuación se exponen las rutas por medio de la cual se podría explicar o sospechar el mecanismo de la reacción.

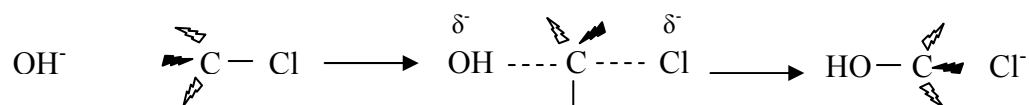
Experimentalmente se pudo analizar el curso de la reacción mediante la influencia de la concentración de soda con respecto a la velocidad de la reacción. Los espectros analizados antes en el numeral 4.2.4 muestran la presencia de bandas correspondientes a la vibración de grupos olefínicos formados por la deshidrohalogenación de la cadena polimérica. Además las pruebas cualitativas con  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  y prueba con  $\text{KMnO}_4$ , también lo confirmaron; indicando que la reacción esta ocurriendo mediante mecanismo  $\text{E}_2$  el cual es favorecido en condiciones de base concentrada y en disolvente Etanol y sigue un comportamiento de segundo orden.

Se observó una segunda reacción ya que los espectros infrarrojos analizados, las pruebas cualitativas con  $\text{KMnO}_4$  y las pruebas de acetilación, muestran la formación de grupos  $\text{OH}^-$  a medida que transcurre el tiempo, lo que sugiere que estaría ocurriendo una competencia de un mecanismo de eliminación con un mecanismo de sustitución. Esta competencia puede darse ya que el ataque del polímero se hace sobre los carbonos secundarios.

De manera exploratoria se observa que la reacción de modificación del PVC, transcurre mediante un mecanismo de Eliminación  $\text{E}_2$  y un mecanismo de Sustitución  $\text{S}_{\text{N}}2$  o una Hidratación de alquenos (por la presencia de agua en el Etanol que fue de tipo Comercial).



Mecanismo S<sub>N</sub>2. Esta reacción sucede en un solo paso, el ion hidróxido ataca en la cara mas remota del cloro, y con energía suficiente se forma un enlace C - OH y se rompe el enlace C - X, liberándose el ion cloruro.



El ion hidróxido permanece lo mas alejado posible del cloro durante el ataque, el ion ataca a la molécula por atrás.

La reactividad de este mecanismo no se ve tan eficiente debido a que en Policloruro de Vinilo el carbono que contiene el halógeno es secundario lo cual indica que la reactividad para S<sub>N</sub>2 es baja y además sus sustituyentes son de cadenas muy largas. De igual manera se vería afectada la molécula por el cambio en la isomería.

Para tener un indicio mayor de la caracterización del polímero modificado podría hacerse mediante análisis por ultravioleta. El contenido de las distintas configuraciones estructurales del polímero de partida y los diferentes polímeros modificados se podría evaluar mediante espectro de resonancia magnética de <sup>13</sup>C.

Debido a que el polímero es una cadena muy larga, y la reacción transcurre en un tiempo no muy extenso, se propone que la reacción debe transcurrir simultáneamente en distintos puntos de la misma molécula

Se recomienda hacer un estudio detallado con técnicas instrumentales que permitan comprobar y/o identificar el mecanismo que sigue esta reacción, conocer cual de los dos mecanismo sucede primero o si hay una mezcla de ambos, o si la reacción sucede por otro mecanismo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CÓMO SE forman los polímeros. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Año: 46, No 467. (mayo 1995); p.416.
2. SIMONDS, Hebert. CHURCH, James. Plásticos, Formulación y Moldeo. 2 ed. México: Continental. 1964.
3. IMPERIAL CHEMICAL Industries Limited. Plastic Division I. Thermoplastics properties an desion. Editorial John Wiler Sans. 1974
4. PVC. Revista Plásticos Modernos. Año: 48 Nro 493. (Julio 1997).
5. LAS MATERIAS Plásticas en Colombia: Principales variables de su evolución en el trienio 1999-2001. En: Plásticos en Colombia 2002-2003. XXXII ed.; p. 87
6. ALONSO, Alejandro. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Ano: 48, No 492. (junio 1997).
7. PVC. Revista Plásticos Modernos. Año: 48 Nro 492. (Junio 1997).

8. TÉCNICAS UTILIZADAS en las reacciones de poliadición. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Año 46, No 467 (mayo 1995); p.424-426
  
9. TABLAS DE solubilidad de materiales poliméricos. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Año: 44, No 448. (oct. 1993); p.455.
  
10. ADITIVOS PARA Plásticos. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Año: 46, No 471. (Sept. 1995); p. 225.
  
11. SEYMOUR, Raimond B. Introducción a la Química de los Polímeros. Barcelona: Editorial Reverte, S.A. 1995. p 459.
  
12. Disponible en Internet: [http://www. PETCO.co.com](http://www.PETCO.co.com)
  
13. CANALS, J.J. La Industria del PVC. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Año: 48, No 492. (junio 1997).
  
14. SARVETNICK, Harold A. Polyvinyl Chloride. Reinhold plastics application series. Van Nostrand Reinhold, 1982. p.138-145
  
15. LUND, HEBERT F. Manual McGraw-Hill de Reciclaje. España: Impresa. 1996.

16. EN LOS Países Desarrollados y en Colombia: Los residuos plásticos son recuperables y procesables. En: Plásticos en Colombia 2001-2002, XXXI ed. P,149.

17. PREFERENCIAS UNILATERALES en países industrializados: Beneficios aprovechables por Colombia. En: Plásticos en Colombia 2002-2003. XXXII ed. ; p. 149.

18. LÓPEZ, Mónica. Reciclaje de Plásticos. Departamento de Química y Biología. Universidad de las Américas. México. 1996.

19. RECICLADO DE Plásticos. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Año: 47, No 477. (marzo 1996); p. 286.

20. LAGUNA CASTELLANOS, O. Recuperación de Plásticos. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Año: 35, No 340. (dic. 1984); p. 665.

21. TUKKER, A., J.L.B DE GROOT. PVC en Europa: Aspectos Medio Ambientales. Disposiciones y Mercado. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Año: 47, No 479. (mayo 1996); p.501.

22. Disponible en Internet: [http://www. PostesplasticosCEBA.com](http://www.PostesplasticosCEBA.com)

23. WAGANOFF, Nicolás. Transformación de plásticos. Buenos Aires: Librería Nitro. 1969

24. VARGAS FERNANDEZ, Luis. Reciclado Químico de Plásticos. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Año: 47, No 477. (marzo 1996); p.290.

25. APROVECHAMIENTO DE resinas plásticas como parte de la alimentación del craqueo catalítico de hidrocarburos [online]. Argentina (Convocatoria año 2000)

26. MARCILLA, A. CONESA, J.A. Reciclado terciario de Plásticos Vía Pirólisis. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Año: 51, No 527.

27. RIOS ARCINIEGAS, Jorge Enrique. Extracción de ácido tereftálico vía reciclado químico del polietilentereftalato con énfasis en los residuos no reciclables por vía mecánica y síntesis a partir del ácido tereftálico de subproductos con mayor valor agregado. Bucaramanga, 2002. Trabajo de Grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

28. BAEZ ANGARITA, Doris Bibiana y HERRERA SANDOVAL, Gloria Marcela. Reciclaje del poliestireno espumado para la obtención de resinas de intercambio iónico: Bucaramanga, 2002. Trabajo de Grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

29. PINTO, Heidi. Estudio de la Cadena de Valor de los Materiales recuperados de los Residuos Sólidos Ordinarios y Comunes Ocurridos en la Ciudad de Bucaramanga: Bucaramanga, 2001. Trabajo de Grado (Ingeniera Industrial). Universidad Industrial de Santander. Facultad Fisicomecánicas. Ingeniería Industrial.

30. TCHOBANOGLIOUS. Gestión integral de residuos sólidos. España: McGraw-Hill. 1994.
31. POTAPOV, V.M., TATARINCHIK, S.N. Química Orgánica. URSS: Mir. 1979
32. MORRISON, Robert., BOYD, Robert. Química Orgánica. 5 ed. México: Addison Wesley Longman. 1998. ISBN 968 444 340 4
33. REPLASANDER. Información Técnica.
34. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN de materiales poliméricos. En: Revista de Plásticos Modernos: Ciencia y Tecnología de Polímeros. Año: 47, No 479. (mayo 1996).p. 455
35. CUY, WOODS. Compendio de Química Orgánica. México: Continental. S.A. 1964. p.42
36. CHERONIS, NOCHOLAS. Semimicro experimental Organic Chemistry; a laboratory manual. New York: JOHN DE GRAFF, 1958.
37. SILVERSTEIN, ROBERT M. Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos. México: Diana. 1980
38. SAUNDERS, J.H., FRISCH, K.C. Polyurethanes. October, 1961.

## BIBLIOGRAFÍA

SKOOG, Douglas. Química Analítica. Barcelona: Mc.Graw Hill. 1995

CHALITA, Roberto. Tecnología del PVC. Barranquilla: Mejoras Ltda. 1979

RECICLAJE. En: CONGRESO NACIONAL DE RECICLAJE (4°: 1997: Bogotá).  
Memorias del IV Congreso Nacional de Reciclaje. Ministerio Del Medio  
Ambiente. Imprenta Nacional de Colombia, 1997.

OCCIDENTAL CHEMICAL Corporation. Polyvinyl Chloride. Growth in construction  
markets and strained capacity mark versatile resin. En: Modern Plastics  
encyclopedia'96. Vol. 72, No 112 (nov 1995); p.B10-B13

OGORKIEWICZ, R.M. Termoplásticos. Influencia de los procesos de transformación  
en sus propiedades. España: Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato “Juan de  
la Cierva”

ENDO, K. KANEDA, N and WAKY, H. Control of main Chain structure and  
possibility of molecular weight control of polymer on polymerization of vinyl chloride  
with tert-butyllithium. En: Polymer. The international journal for the science and  
technology of polymers. Volume 44, No 9. (april 2003); p.2655

TAKAHASHI, N., KANAYA, T., NISHIDA K. Effects of cononsolvency on gelation of poly(vinylalcohol) in mixed solvents of dimethyl sulfoxide and water. En: Polymer. The international journal for the science and technology of polymers. Volume 44, No 15. (july 2003); p.4075

GUO, LIN. SHI, GAOQUAN. Poly(ethylene glycol)s catalyzed homogeneous dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) with potassium hydroxide. En: Polymer. The international journal for the science and technology of polymers. Volume 42, No 13. (june 2001); p.5581

MARTIN, T.M., YOUNG, D.M. Correlation of the glass transition temperature of plasticized PVC using a lattice fluid model. En: Polymer. The international journal for the science and technology of polymers. Volume 44, No 16. (july 2003); p.4747

YAHYA, G.O., ASROF ALI. Preparation and viscosity behavior of hydrophobically modified poly(vinylalcohol) (PVA). En: Journal of Applied Polymer Science. Volume 57. p. 343.

BRAUN, D. Poly(vinylchloride) on the way from the 19<sup>th</sup> century to the 21<sup>st</sup> century. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. Volume 42. p. 578

SAUNDERS, J.H., FRISCH, K.C. Polyurethanes. October, 1961.