

**ANÁLISIS DEL PROCESO DE DESTRUCCIÓN DE AROMÁTICOS POR MEDIO
DE OXIDACIÓN CATALÍTICA: APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DEL
POLIESTIRENO**

**ERIKA DUARTE SANDOVAL
LAURA DANIELA GIL SUÁREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**ANÁLISIS DEL PROCESO DE DESTRUCCIÓN DE AROMÁTICOS POR MEDIO
DE OXIDACIÓN CATALÍTICA: APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DEL
POLIESTIRENO**

**ERIKA DUARTE SANDOVAL
LAURA DANIELA GIL SUÁREZ**

Tesis de grado para optar por el título de Ingenieras Químicas

**Director:
GIOVANNI MORALES MEDINA
Doctorado en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

Este trabajo, es uno de los tantos logros que se me irán presentando en el camino y no hubiera sido posible primordialmente por aquel ser todo poderoso que permite que todos los días continúe cumpliendo mis sueños.

Quiero dedicarle este trabajo a aquellas personas que de una u otra forma se convirtieron en mis angelitos de camino:

A mis padres Samuel Gil y María Claudia Suárez, por ser mi apoyo incondicional, mi felicidad y mi mayor bendición.

A mi tía Glo que desde siempre ha sido mi madre putativa y mi maestra de vida.

A mi nona Gloria y nono Alfonso, mis tías Cristina y Pilar, mis tíos Henry y Nelson y a mis primitos, Paulis, Milo, Majo, Sebas y Gabi, quienes me han enseñado que la familia es lo más importante.

A mi novio Andrés Felipe, por ser mi compañía, mi apoyo y mi mejor sonrisa.

A mi compañera de tesis Erika Duarte, porque sin su dedicación y amistad este trabajo no hubiera sido posible.

A mis amigas a quienes quiero mucho: Danny, Pau, Rolis y Mapis, por haberme dado momentos increíbles para recordar; a Gabriela Ibarra por haber sido un gran apoyo durante todo el transcurso universitario.

Laura Daniela Gil Suárez

DEDICATORIA

Las metas, los proyectos, los sueños se cumplen gracias al ser todo poderoso que nos guía, por eso toda mi gratitud por este logro es para él.

Este proyecto y mi carrera van dedicados a esas personas que me apoyaron e hicieron todo esto posible:

Mis padres, Luz Marina y Ramón que siempre estuvieron apoyándome tanto emocional como económicamente.

A mis hermanas por su apoyo y comprensión.

A mi novio Jonathan que siempre estuvo a mi lado desde el momento que inicié este sueño de ser ingeniera, apoyándome y dándome todo su cariño.

A mis amigos, Carlos, Dani, Ale y Christian que siempre estuvieron ahí con su amistad a lo largo de toda la carrera.

A mi compañera de proyecto Daniela Gil, por su dedicación y esmero que hicieron que este proyecto terminará con éxito.

Erika Duarte Sandoval

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Giovanni Morales Medina, por su guía y acompañamiento durante todo el transcurso de la investigación.

A Joaquín y al ingeniero Guillermo por toda su ayuda en los análisis de las pruebas y guía en el laboratorio.

A Don Eduardo, por permitirnos usar toda la instrumentación del laboratorio.

Al profesor Fernando Viejo por dejarnos hacer uso de su laboratorio.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. OBJETIVOS.....	23
1.1 OBJETIVO GENERAL	23
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
2. MARCO TEÓRICO	24
2.1 POLIESTIRENO	24
2.2 OXIDACIÓN CATALÍTICA CON RUTENIO	25
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	27
3. METODOLOGÍA	29
3.1 PROTOCOLO EXPERIMENTAL	30
3.2 REACTIVOS Y EQUIPOS.....	30
3.3 DIAGRAMA DEL MONTAJE DEL PROTOCOLO EXPERIMENTAL	31
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	32
4.1 PRUEBAS EXPERIMENTALES	32
4.2 CARACTERIZACIÓN (FTIR)	34
4.2.1 Muestras sólidas antes de la adición de Hidróxido de Bario	34
4.2.2 Muestras sólidas con adición de Hidróxido de Bario.....	40
4.3. PROPOSICIÓN DE POSIBLES PRODUCTOS DE OXIDACIÓN.	47
4.3.1 Benzoato de bario	47
4.3.2 Acetato de bario	47
4.3.3 Tolueno	48
4.3.4 Etilbenceno	48
4.3.5 Ácido benzoico.....	48
4.4 IR DE LAS MUESTRAS LÍQUIDAS	52
5. CONCLUSIONES	54

6. RECOMENDACIONES.....	55
BIBLIOGRAFÍA.....	56
ANEXOS.....	64

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Tipo de Material Aprovechado en Colombia.....	18
Figura 2. Reacciones de RICO aplicada a estructuras aromáticas.....	22
Figura 3. Obtención de Poliestireno.....	24
Figura 4. Ciclo catalítico de la oxidación asistida con rutenio.....	26
Figura 5. Oxidación con Rutenio.....	27
Figura 6. Esquema de la metodología de investigación.....	29
Figura 7. Montaje protocolo experimental.....	31
Figura 8. Evidencias fotográficas reactivos y pruebas.....	33
Figura 9. Desprendimiento de CO ₂	34
Figura 10. Muestras sólidas sin la adición de Ba(OH) ₂	35
Figura 11. Muestra No.1 sin la adición Ba(OH) ₂	37
Figura 12. Muestra No.2 sin la adición de Ba(OH) ₂	37
Figura 13. Muestra 3 sólida sin la adición de Ba (OH) ₂	38
Figura 14. Estructura 3D del PS.....	38
Figura 15. Espectro FTIR del rutenio.....	38
Figura 16. Espectro FTIR del metaperyodato.....	39
Figura 17. Muestra 6 sólida sin la adición de Ba (OH) ₂	39
Figura 18. Sistema antes y después de la adición del Ba(OH) ₂	41
Figura 19. Muestras después de la adición de Ba(OH) ₂	41
Figura 20. Espectro FTIR de las muestras 1 y 2 sólidas con adición de Ba(OH) ₂	42
Figura 21. Espectro FTIR de la muestra 3 sólida con adición de Ba (OH) ₂	43
Figura 22. Espectro FTIR de la muestra 6 sólida con adición de Ba (OH) ₂	43
Figura 23. Posible formación del benzoato de bario.....	47
Figura 24. Posible formación del ácido benzoico.....	49
Figura 25. Posible formación del ácido fenil valérico.....	50

Figura 26. Posible formación de ácido poliacrílico.	50
Figura 27. Posible formación de ácido bencenobutanoico.....	51
Figura 28. Formación del ácido 4-fenil hexanoico.....	52
Figura 29. Muestras líquidas con adición de Ba(OH) ₂	53

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Porcentaje de máximos y mínimos de los residuos sólidos clasificados por comunas.....	19
Tabla 2. Pruebas experimentales.	32

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A Precio de los reactivos usados.....	64
Anexo B. Blanco	65
Anexo C. Espectro IR del poliestireno atáctico	66
Anexo D. Muestras No. 1 y 2 sólidas sin Ba(OH) ₂	67
Anexo E. Muestra 3 sólida sin Ba(OH) ₂	68
Anexo F. Muestras 1 y 2 sólidas con Ba (OH) ₂	69
Anexo G. Muestra 3 sólida con Ba (OH).....	70
Anexo H. Muestra 6 sólida con Ba(OH) ₂	71
Anexo I. Espectro FTIR del benzoato de bario	72
Anexo J. Espectro FTIR ácido benzoico.	73
Anexo K. Espectro FTIR ácido fenil valérico.	74
Anexo L. Espectro FTIR ácido poliacrílico.	75
Anexo M. Espectro FTIR ácido benceno butanoico.	76
Anexo N. Espectro FTIR ácido 4-fenil hexanoico.....	77
Anexo O. Tabla 4.2. Posibles compuestos formados y picos característicos.	78
Anexo P. Espectro FTIR del Hidróxido de Bario.	79

RESUMEN

TITULO: ANÁLISIS DEL PROCESO DE DESTRUCCIÓN DE AROMÁTICOS POR MEDIO DE OXIDACIÓN CATALÍTICA: APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DEL POLIESTIRENO*

AUTORES: DUARTE SANDOVAL, ERIKA
GIL SUÁREZ, LAURA DANIELA**

PALABRAS CLAVE: POLIESTIRENO, OXIDACIÓN CATALÍTICA CON IONES DE RUTENIO (RICO), DEGRADACIÓN

DESCRIPCIÓN:

Esta investigación tuvo como propósito proponer y validar un protocolo experimental para la oxidación catalítica de anillos aromáticos en compuestos poliméricos utilizando derivados del rutenio. Para ello se realizaron 6 ensayos con diferentes solventes. Inicialmente se prepararon las 6 muestras, mezclando poliestireno, el respectivo solvente, como activador peryodato de sodio ($\geq 99,8\%$) y como catalizador tetracloruro de rutenio hidratado. Se dejaron las muestras 24 horas en reacción. Pasado este tiempo, el sistema adquirió una coloración café claro y una porción importante de PS permaneció en la superficie flotando, al cual sirvió como muestra para el respectivo análisis IR. Después, al sistema se le adicionó hidróxido de bario, hasta alcanzar un pH de aproximadamente 12; los sólidos generados después de 24 h de realizada la adición de hidróxido fueron analizados por IR. Al analizar los espectros IR de los sólidos resultantes de la oxidación de PS con RuO_4 sin adición de Ba(OH)_2 , se observó que exhiben los mismos picos característicos pero con diferente intensidad; esta intensidad puede deberse a la diferente solubilidad que presentan los compuestos según el solvente bifásico utilizado; además se detectaron grupos funcionales diferentes a los determinados en el IR del PS utilizado; esto se debe a la acción oxidante del tetróxido de rutenio sobre los anillos aromáticos y sobre el carbono terciario de la cadena principal del PS. La comparación de los IR de sólidos filtrados después de 24 h de la adición de Ba(OH)_2 , con el espectro del PS confirma el rompimiento de la estructura polimérica durante el proceso de oxidación. Además, el análisis de los espectros derivados de la oxidación del PS con rutenio, sugiere la generación de diferentes compuestos como: etilbenceno, benceno, tolueno, ácido benzoico, ácido fenil valérico, benzoato de bario, acetato de bario, ácido benzeno butanoico y ácido 4-fenil hexanoico.

* Trabajo de investigación

** Facultad de ingeniería Físicoquímicas, Ingeniería Química. Giovanni Morales Medina

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF THE PROCESS OF AROMATIC DESTRUCTION THROUGH CATALYTIC OXIDATION: APPLICATION IN THE TREATMENT OF POLYSTYRENE*.

AUTHORS: DUARTE SANDOVAL, ERIKA
GIL SUÁREZ, LAURA DANIELA**.

KEYWORDS: POLYSTYRENE, RUTHENIUM ION CATALYZED OXIDATION (RICO), DEGRADATION

DESCRIPTION:

The purpose of this research was to propose and validate an experimental protocol for the catalytic oxidation of aromatic rings in polymeric compounds using ruthenium derivatives. For this, 6 tests with different solvents were carried out. Initially the 6 samples were prepared, mixing polystyrene, the respective solvent, as periodate sodium activator ($\geq 99.8\%$) and as hydrated ruthenium tetrachloride catalyst. Samples were left for 24 hours in reaction. After this time, the system acquired a light brown color and a significant portion of PS remained on the surface floating, which served as a sample for the respective analysis IR. Then, barium hydroxide was added to the system, until reaching a pH of approximately 12; the solids generated after 24 h after the addition of hydroxide were analyzed by IR. When analyzing the IR spectra of the solids resulting from the oxidation of PS with RuO_4 without addition of $\text{Ba}(\text{OH})_2$, it was observed that they exhibit the same characteristic peaks but with different intensity; this intensity may be due to the different solubility that the compounds present according to the biphasic solvent used; In addition, functional groups different to those determined in the IR of the PS used were detected; this is due to the oxidant action of ruthenium tetroxide on the aromatic rings and on the tertiary carbon of the PS backbone. The comparison of the IRs of solids filtered after 24 h of the addition of $\text{Ba}(\text{OH})_2$, with the PS spectrum confirms the breakdown of the polymer structure during the oxidation process. In addition, the analysis of the spectra derived from the oxidation of the PS with ruthenium, suggests the generation of different compounds such as: ethylbenzene, benzene, toluene, benzoic acid, phenyl valeric acid, barium benzoate, barium acetate, benzene butane acid and acid 4-phenyl hexanoic.

* Degree Work

** Faculty of Physical chemistry Engineering, Chemical Engineering, Giovanni Medina Morales

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la producción de plásticos ha aumentado de forma exponencial; Gever *et al.* reportan que, a nivel mundial, hasta el año 2017 8.300 millones de toneladas de plásticos fueron producidas, de las cuales, 6.300 millones fueron convertidas en residuos, y solo el 9% fueron recicladas. El plástico restante, está siendo desechado en vertederos, causando acumulación de grandes cantidades de plástico en océanos. La acumulación ha llegado a tal punto que se ha formado una isla de plástico, denominada como La Gran Mancha de Basura del Pacífico (The Great Pacific Garbage Patch-GPGP), en la cual al menos 79 mil toneladas de plástico oceánico flotan dentro de un área de 1.6 millones de km²¹. Con la producción actual de plásticos, los pronósticos aseguran que para el año 2050, habrá 12 mil millones de toneladas de residuos plásticos en el ambiente².

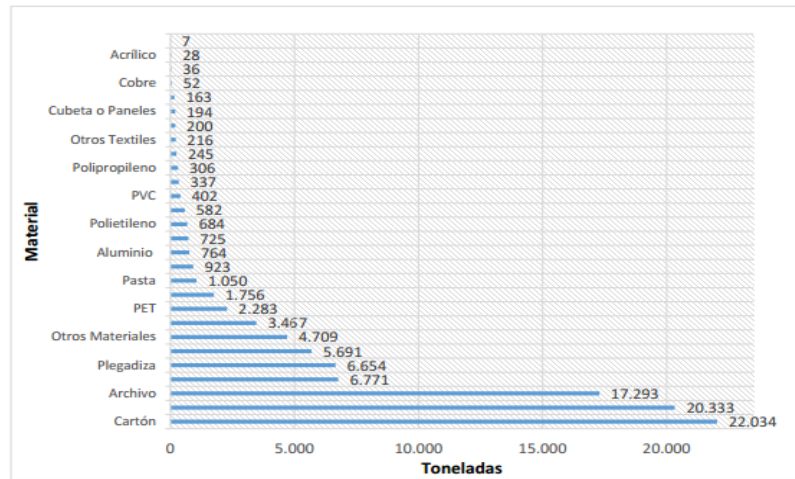
En Colombia, durante el 2014, la Superintendencia de Servicios registró un total 26.528 toneladas de residuos sólidos por día, de los cuales, el 13% corresponde a plásticos³ de tipo acrílico, pasta, PET, PVC, plástico blanco, polietileno, soplado, polipropileno, entre otros. La Figura 1.1 muestra la cantidad reciclada en el 2016 de cada uno de los plásticos nombrados.

¹ LEBRETON, L. et al. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. En: Revista Science Report. Marzo, 2018. Vol 8. [en línea] Disponible en: <https://www.nature.com/articles/s41598-018-22939-w.pdf>.

² PARKER, Laura. A Whopping 91% of Plastic Isn't recycled. En: Revista National Geographic. Julio, 2017.

³ QUINTERO, Carlos. Reciclaje termo- mecánico del poliestireno expandido (Icopor), como una estrategia de mitigación de su impacto ambiental en rellenos sanitarios. Tesis de maestría Manizales.: Universidad de Manizales. 2013. 15 p.

Figura 1. Tipo de Material Aprovechado en Colombia.



Fuente: SUPERINTENDENCIA DE SERVICIOS PÚBLICOS DOMICILIARIOS. Informe Nacional de aprovechamiento: Informe Nacional 2016. [en línea]. Bogotá D.C., diciembre 2017. [Consultado 12 junio 2018]. Disponible en: <http://www.andi.com.co/Uploads/22.%20Informa%20de%20Aprovechamiento%2018http://www.andi.com.co/Uploads/22.%20Informa%20de%20Aprovechamiento%20187302.pdf7302.pdf>

En la ciudad de Bucaramanga, entre el año 2014-2015, el centro de estudios e investigaciones ambientales CEIAM-UIS realizó un estudio de caracterización de residuos sólidos del área. Según el estudio en promedio 8.8% de los residuos sólidos generados corresponden a desechos plásticos (Tabla 1.1). De este porcentaje el 70% corresponde a plásticos tipo PET y el restante 30% de los diferentes plásticos⁴.

Por otra parte, la actividad de reciclaje en la ciudad reporta que la cantidad de poliestireno recolectado es de 15.50 ton/mes de un total de 209.03 ton/mes de residuos plásticos⁵.

⁴ ALCALDÍA DE BUCARAMANGA. Plan de gestión integral de residuos sólidos PGIRS 2016-2027. 2016 [en línea] [citado el 25 abril 2018]. Disponible en http://www.bucaramanga.gov.co/laruta/download/plan_integral_de_residuos_solidos/PLAN_DE_GeSTION_INTEGRAL_DE_RESIDUOS_SOLIDOS_BUCARAMANGA_2016-2027_2.pdf.

Tabla 1. Porcentaje de máximos y mínimos de los residuos sólidos clasificados por comunas.

RESIDUOS		PORCENTAJE GENERAL DE RESIDUOS		
		MÍNIMO	MÁXIMO	PROMEDIO
RESIDUOS ORGÁNICOS	RES. DE COMIDA	17.3	41.8	33.3
	PAPEL	1.5	9.2	3.7
	CARTÓN	1.7	15.7	5.7
	PLÁSTICO	4.1	23.3	8.8
	TEXTIL	1.8	12.1	4.5
	GOMA	0.3	9.4	1.7
	CUERO	0.2	15.7	2.7
	RES. DE JARDÍN	2	17	8.4
	MADERA	0.5	7.8	3.5
	MISCELÁNEOS	6	27.7	15.8
	TOTAL			88.2
RESIDUOS INORGÁNICOS	VIDRIO	1.6	7.7	3.4
	METAL	0.8	5.2	2.1
	CERÁMICA	0.5	2.5	1.1
	SUCIEDAD Y CENIZAS	0.3	1.7	0.7
	RES. ESPECIALES Y PELIGROSOS	2.3	6.1	4.5
	TOTAL			11.8

Fuente: ALCALDÍA DE BUCARAMANGA. Plan de gestión integral de residuos sólidos PGIRS 2016-2027. [en línea] [citado el 25 abril 2018] Disponible en http://www.bucaramanga.gov.co/laruta/download/plan_integral_de_residuos_solidos/PLAN_DE_GESTION_INTEGRAL_DE_RESIDUOS_SOLIDOS_BUCARAMANGA_2016-2027_2.pdf

Con este panorama de producción de desechos a nivel mundial y local, la búsqueda y la aplicación de tratamientos de reciclaje y/o descomposición, corresponde a una prioridad en diferentes áreas de la técnica y la investigación. La ASTM D5033-00 divide las técnicas de degradación en cuatro tipos dependiendo de los productos generados⁵. Una de las técnicas hace referencia al reciclaje químico o terciario, en el cual se enmarcan la pirólisis térmica y el tratamiento catalítico. La pirólisis térmica, al requerir temperaturas elevadas, presenta desventaja en cuanto a la pureza de los productos obtenidos, haciendo que el proceso sea complejo e ineficiente. Por su parte, el tratamiento catalítico en diversos casos incrementa la eficiencia de los

⁵ ALMEIDA, Débora and MARQUES, Maria de Fátima. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. *Polímeros* 2016, vol.26, n.1, p.44-51. [en línea] Disponible en: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282016000100007&lng=en&nrm=iso>.

procesos de aprovechamiento de los residuos, produciendo hidrocarburos con mayor valor agregado –e.g. combustibles, aceites y materias primas petroquímicas–

Por otra parte, existen variedades de plásticos con estructuras aromáticas como poliestireno (PS), policarbonato (PC), tereftalato de polietileno (PET) y resina de fenol- formaldehído. Debido a sus características de fácil producción y bajo peso, su resistencia a variedad de solventes químicos, el poliestireno (PS) presenta diferentes aplicaciones, desde embalaje y etiquetado hasta usos ingenieriles. Sin embargo, a causa de su constante producción, difícil reciclaje, tiempo de degradación (hasta mil años⁶), el PS se ha convertido en un problema no solo ambiental, sino de salud pública que necesita ser tratado con prontitud. El PS expandido (EPS), conocido como icopor en Colombia, representa el 10% en peso de los residuos plásticos totales, pero en volumen podría llegar a ca. 40% del total de plásticos desechados⁷.

Estudios previos, han tratado al poliestireno con reciclaje químico usando como catalizador albita y montmorillonita, reportando la generación de estireno como producto principal⁸. Otros reportes han aplicado catalizadores de zeolitas pertenecientes a las familias ZSM-5, zeolita- β y zeolita-Y, obteniendo rendimientos apreciables de benceno, etilbenceno, indeno, indano y derivados del naftaleno⁹. Asimismo, catalizadores a base de zinc (Zn, ZnO y ZnCl₂) han sido usados en la pirólisis termo-catalítica del EPS, generando conversiones a tolueno y etilbenceno⁴.

⁶ GRACÍA, Adriana. El poliestireno, la famosa plumavit. En: Revista Reciclación. Agosto, 2013.

⁷ ADNAN; SHAHA, Jasmin; RASUL, Muhammad. Thermo.catalytic pyrolysis of polystyrene in the presence of zinc bulk catalyst. ScienceDirect septiembre de 2014 [en línea] [citado el 5 de abril de 2018]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107014001424>.

⁸ CHO, Kyo-Hyun; CHO, Dal-Rae; KIM, Kyung-Hoon y PARK, Dae-Won. Catalytic degradation of polystyrene using albita and montmorillonite. Springer link 22 de octubre de 2006 [en línea] [citado 5 de abril de 2018]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-007-5048-6>.

⁹ KUMAR, Deepak; VINU, R. Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites. ScienceDirect mayo de 2015 [en línea], [citado el 5 de abril de 2018]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237015000674>.

De otro lado, la oxidación catalítica con tetróxido de rutenio, RuO₄, denominada RICO (ruthenium ion catalyzed oxidation) ha sido aplicada a estructuras aromáticas y aromáticas policondensadas con niveles elevados de conversión. Diversos reportes demuestran que la oxidación RICO es una herramienta eficiente en la caracterización de las estructuras aromáticas policondensadas de las fracciones pesadas del petróleo¹⁰; la oxidación RICO permite la conversión selectiva de carbonos aromáticos a dióxido de carbono¹¹, mientras las ramas alifáticas unidas a los centros aromáticos son oxidadas a los respectivos ácidos carboxílicos¹² (Figura 1.2). Además de la reducción en la aromaticidad de la materia prima, otra de las ventajas de la oxidación RICO corresponde a que la reacción se efectúa a temperatura ambiente y en tiempos relativamente cortos¹³. Con lo anterior, la oxidación RICO se presenta como una opción viable en el tratamiento de la estructura aromática contenida en el EPS; es importante mencionar que en la literatura abierta no se encontraron reportes tendientes al tratamiento terciario del EPS con RuO₄; esto puede deberse a que la oxidación RICO ha sido aplicada mayoritariamente a escala laboratorio.

El presente documento propone una metodología para la aplicación de la oxidación RICO en la degradación del poliestireno expandido, y expone los resultados más relevantes de esta técnica a escala laboratorio.

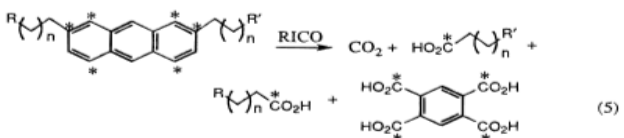
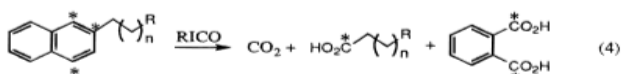
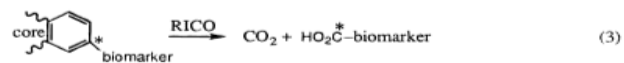
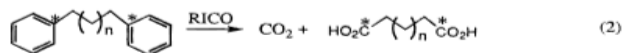
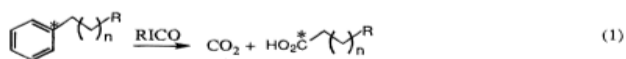
¹⁰ ZHANG GANG, Zhan, et al. Alkyl side chains connected to aromatic units in dagang vacuum residue and its supercritical fluid extraction and fractions (SFEFs). [Base de datos en línea]. Octubre 23 de 2008. *Revista Energy & Fuels*, 23(1), 374-385. [en línea] [citado el 24 abril 2018]. Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef8006883>

¹¹ BAKKE, Jan y FRØHAUG, Astrid. Ruthenium Tetraoxide mediated reactions: The mechanisms of oxidations of hydrocarbons and ethers. [Base de datos en línea]. 1996. *Revista Journal of physical organic chemistry*, 9(6), 310-318. [en línea] [citado el 25 de abril 2018]. Disponible en https://www.researchgate.net/publication/230383347_Ruthenium_Tetraoxide_Mediated_Reactions_The_Mechanisms_of_Oxidations_of_Hydrocarbons_and_Ethers .

¹² BRESSAN, Mario y FORTI, Luca. Ruthenium-catalyzed oxidation of alkylaromatics by monopersulfate with preferential oxidative fission of the benzene ring. [Base de datos en línea]. Abril 23 de 1993. *Revista Journal of Molecular Catalysis*, 84(3), 59-66. [en línea] [citado el 25 de abril 2018]. Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304510293800848>.

¹³ ANSLEY, Harrison. Catalytic Ruthenium Tetroxide Oxidation of alkenes under anhydrous conditions. Tesis de grado en Licenciatura en Artes Liberales y Ciencias con Concentración en Química. Florida. Wilkes Honors College of Florida Atlantic University, 2014, p. 7.

Figura 2. Reacciones de RICO aplicada a estructuras aromáticas.



Fuente: ZHANG GANG, Zhan, et al. Alkyl side chains connected to aromatic units in dagan vacuum residue and its supercritical fluid extraction and fractions (SFEFs). Octubre 23 de 2008. Revista Energy & Fuels, 23(1), 374-385[en línea] [citado el 24 abril 2018]. Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef8006883>

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar los resultados de un protocolo experimental aplicado a la descomposición de la estructura polimérica de residuos de poliestireno expandido comercial utilizando la oxidación asistida con tetróxido de rutenio.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

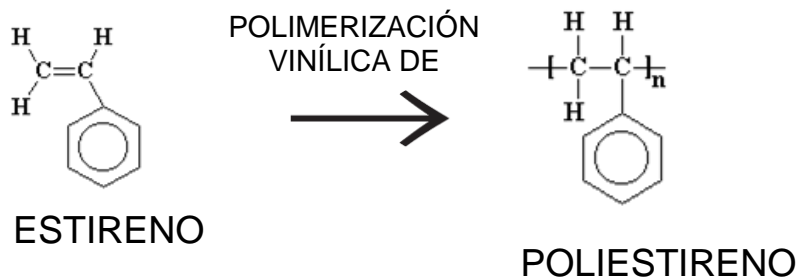
- Desarrollar un protocolo experimental de tratamiento de residuos de poliestireno expandido comercial utilizando la oxidación RICO.
- Validar la efectividad del protocolo propuesto a escala laboratorio por medio de análisis de espectroscopía infrarroja aplicada a los productos de reacción sólidos y líquidos.
- Proponer estructuras de posibles productos resultantes de la oxidación RICO aplicada a residuos de poliestireno expandido comercial.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 POLIESTIRENO

El poliestireno (PS), es un polímero termoplástico, que se obtiene a partir de la polimerización del estireno. Posee propiedades mecánicas y térmica, combinada con baja densidad y adecuada fragilidad, que lo hacen útil para su aplicación en diversas áreas de la industria, en el embalaje y en la vida cotidiana.¹⁴. Estructuralmente, el poliestireno es un polímero lineal, con una cadena larga hidrocarbonada, con un grupo fenilo unido cada dos átomos de carbono. El monómero utilizado como base en la obtención del poliestireno es el estireno (vinilbenceno). Este monómero es sometido a una polimerización vinílica de radicales libre para tener como producto poliestireno (Figura 2.1)

Figura 3. Obtención de Poliestireno



Dentro de las propiedades que presenta este polímero se encuentran: baja resistencia al impacto, baja elongación, buen brillo, liviano y puede ser procesado en un amplio rango de temperaturas. Asimismo, el PS posee elevada fuerza de

¹⁴ BILLMEYER, Fred. Ciencia de los Polímeros: El poliestireno y los polímeros con el relacionados. España.: Reverté, 2004. 409 p.

tensión, es resistente a químicos inorgánicos y al agua y, es soluble en hidrocarburos aromáticos. A continuación se reportan algunas propiedades con sus valores: densidad 0.96 - 1.04 g/cm³, conductividad eléctrica (σ) 10-16 S/m, y conductividad térmica menor a 0.03 W/(m·K).

2.2 OXIDACIÓN CATALÍTICA CON RUTENIO

El rutenio es considerado como un poderoso oxidante que actúa sobre numerosos compuestos orgánicos. La oxidación de anillos aromáticos a ácidos carboxílicos con tetróxido de rutenio es una reacción rápida y eficiente; esta oxidación se denomina comúnmente como RICO (*ruthenium ion catalized oxidation*). El ciclo catalítico de la oxidación de enlaces insaturados C=C asistida con rutenio, con la correspondiente generación del grupo funcional carbonilo, requiere de un activador como el peryodato de sodio (Figura 2.2). De otro lado, los alcanos lineales pueden ser oxidados a alcoholes o a cetonas por medio de la reacción RICO¹⁵.

Los solventes usualmente utilizados en la oxidación RICO son tetracloruro de carbono (CCl₄), diclorometano (CH₂Cl₂), acetonitrilo (CH₃CN) y agua¹⁶; McNeill y Du Bois¹⁷ sugieren la participación del agua como fuente de oxígeno, para la producción del grupo hidroxilo, basados en ensayos con agua formada con el isótopo ¹⁸O. Los periodos de la reacción de oxidación, suelen ser de 2-3 horas, y la temperatura

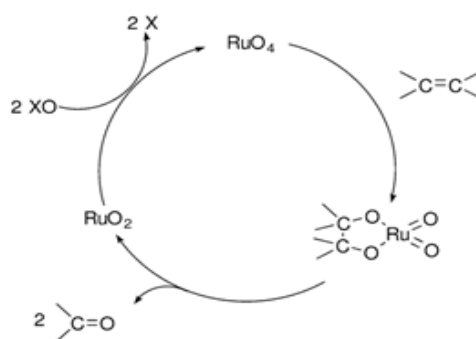
¹⁵ ZHOU, Xibin, et al. Analysis of saturated hydrocarbons by redox reaction with negative-ion electrospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. [en línea]. 2012. Revista Analytical Chemistry, 84 (7), 3192-3199. [en línea] [citado el 24 abril 2018] Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac203035k>.

¹⁶ NUÑEZ, M. y MARTIN, Victor. Efficient Oxidation of Phenyl Groups to Carboxylic Acids with Ruthenium Tetraoxide. A Simple Synthesis of (R)- γ -Caprolactone, the Pheromone of *Trogoderma granarium*. 1989. The Journal of Organic Chemistry, 55. 10.1021, 1928-1932. [en línea] [citado el 24 julio 2018]. Disponible en https://www.researchgate.net/publication/231581086_Efficient_oxidation_of_phenyl_groups_to_carboxylic_acids_with_ruthenium_tetraoxide_A_simple_synthesis_of_R--caprolactone_the_pheromone_of_Trogoderma_granarium

¹⁷ MCNEILL, E.; DU BOIS, J. Ruthenium catalized oxidations of unactivated tertiary C-H bonds. 2010. J. AM. CHEM. SOC, 132, 10202-10204

controlada dentro de un rango de 25-40°C. Si la temperatura disminuye de los 20°C, es probable que la reacción se detenga; y si sobrepasa los 40°C, puede que se produzca un sobrecalentamiento en el que la temperatura no se pueda controlar. Cuando la reacción se hace a pequeña escala, no es necesario un control de la temperatura, siempre y cuando se realice en un recipiente abierto para evitar la presurización causada por los gases de CO₂ generado¹⁹. La Figura 2.3 ilustra algunos productos de oxidación RICO según el reactivo.

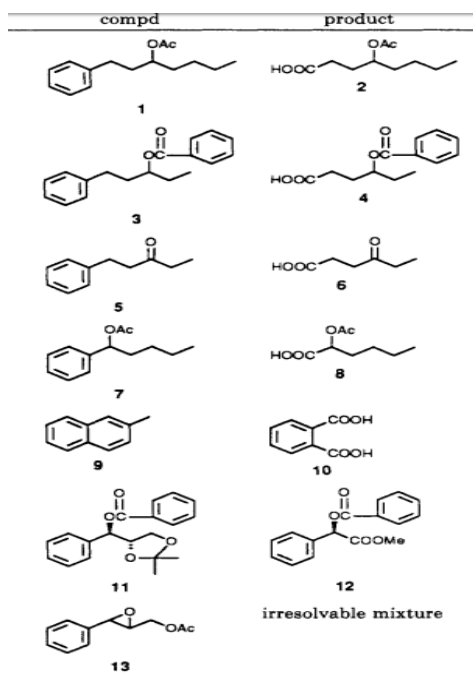
Figura 4. Ciclo catalítico de la oxidación asistida con rutenio.



XO = NaOCl, NaIO₄, RCO₃H etc.

Fuente: SHELDON, Roger, ARENDS, Isabel y HANEFELD, Ulf. Green Chemistry and Catalysis. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007. p.158. ISBN 978-3-527-30715-9.

Figura 5. Oxidación con Rutenio.



Fuente: NUÑEZ, M. y MARTIN, Victor. Efficient Oxidation of Phenyl Groups to Carboxylic Acids with Ruthenium Tetraoxide. A Simple Synthesis of (R)- γ -Caprolactone, the Pheromone of *Trogoderma granarium*. 1989. *The Journal of Organic Chemistry*, 55. 10.1021, 1928-1932.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La espectroscopia infrarroja (FTIR), es una técnica analítica instrumental para la caracterización de compuestos, ya que permite conocer el principal grupo o grupos funcionales y otros enlaces que pueden proporcionar una fórmula aproximada. Esta información se observa en el espectro de absorción que se obtiene cuando el compuesto se ha sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro¹⁸. Su fundamento se basa en que los enlaces moleculares vibran al absorber la energía adecuada, dando lugar a un espectro característico; dependiendo de qué tan fuertes sean los enlaces y la masa de los átomos implicados será necesaria más o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación infrarroja¹⁸. En un espectro típico se representa el % T

(transmitancia) versus el número de onda (cm^{-1}), mostrando las bandas de absorción de distinta intensidad en el intervalo en estudio¹⁸.

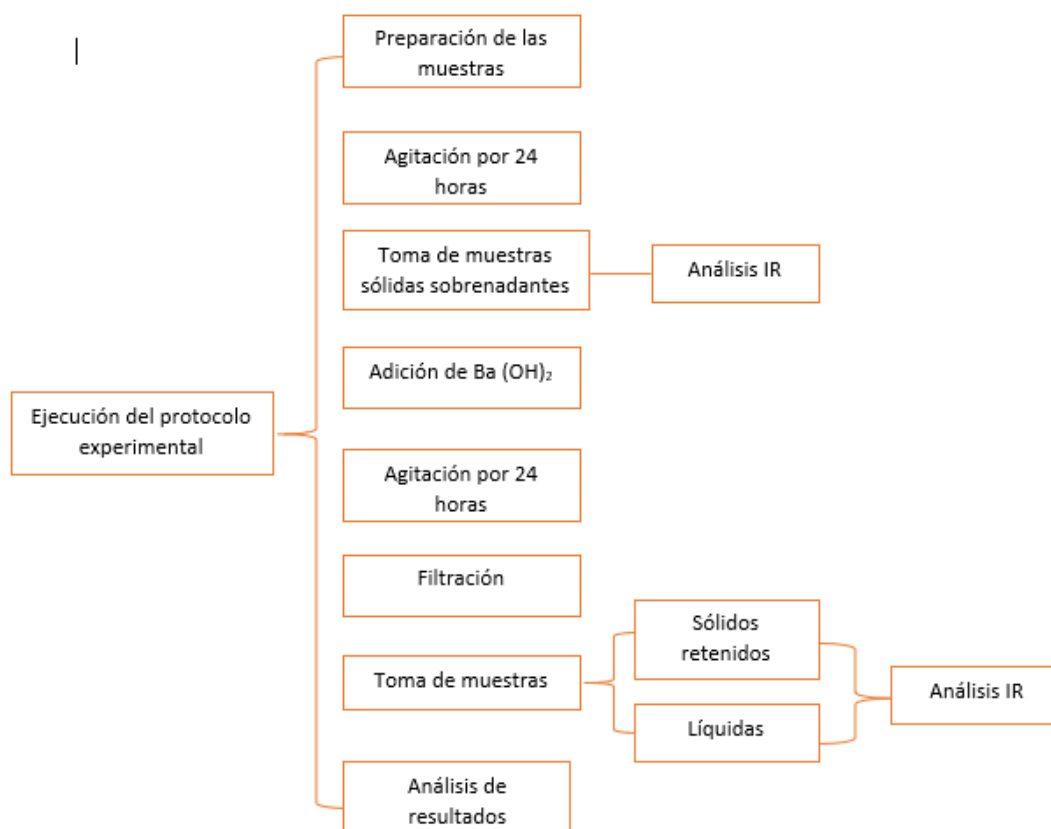
Una de las grandes ventajas del FTIR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre. Otra ventaja es que requiere una mínima o nula preparación de la muestra y ofrece un análisis cuantitativo no destructivo¹⁸.

¹⁸ SERRANO, Jose. Espectroscopía 1-Fundamentos [en línea] [citado el 21 julio 2018]. Disponible en https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf.

3. METODOLOGÍA

La metodología fue propuesta con base en la oxidación RICO aplicada a asfaltenos^{11 19}. La metodología experimental usada para el desarrollo del presente proyecto se representa en el esquema de la Figura 3.1.

Figura 6. Esquema de la metodología de investigación.



¹⁹ ZHOU, Xibin, et al. Analysis of saturated hydrocarbons by redox reaction with negative-ion electrospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. 2012. Revista Analytical Chemistry, 84 (7), 3192-3199. [en línea] [citado el 24 abril 2018] Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac203035k>

3.1 PROTOCOLO EXPERIMENTAL

En un balón aforado se adicionaron solvente y agua, cuyas cantidades varían dependiendo del ensayo. Posteriormente se agregó 0,1g de cloruro de rutenio hidratado como catalizador, 1 g de peryodato de sodio como activador, junto con el poliestireno expandido cuyas cantidades dependen del ensayo. La mezcla fue agitada por 24 horas. Del poliestireno sobrenadante se tomó una muestra para ser analizada por IR.

Después de las 24 horas, hidróxido de bario fue adicionado hasta llegar a un pH ligeramente superior a 12, con lo cual la formación de las sales de bario de los ácidos orgánicos formados fue garantizada. El sistema fue agitado y mantenido por 24 horas. Pasadas las 24 horas la solución fue filtrada. El residuo sólido retenido por el papel filtro fue secado y llevado a análisis (IR); el líquido filtrado fue concentrado por re-evaporación y llevado a análisis IR. La Figura 3.2 muestra el diagrama del montaje del protocolo experimental.

También, el protocolo involucró la preparación de blancos para la comparación de resultados y verificación de la acción catalítica del tetróxido de rutenio. Los blancos fueron preparados con los solventes, el agua y el poliestireno según las proporciones del ensayo respectivo. Posterior a 24 h, el hidróxido de bario fue agregado hasta alcanzar un pH ligeramente superior a 12. La solución básica fue mantenida por 24 horas adicionales. Los sólidos resultantes fueron llevados a análisis por IR.

3.2 REACTIVOS Y EQUIPOS

Los reactivos empleados en este trabajo fueron de tipo analítico. Como solventes se usaron acetonitrilo anhídrido (99.8%), acetona ($\geq 99.8\%$), diclorometano

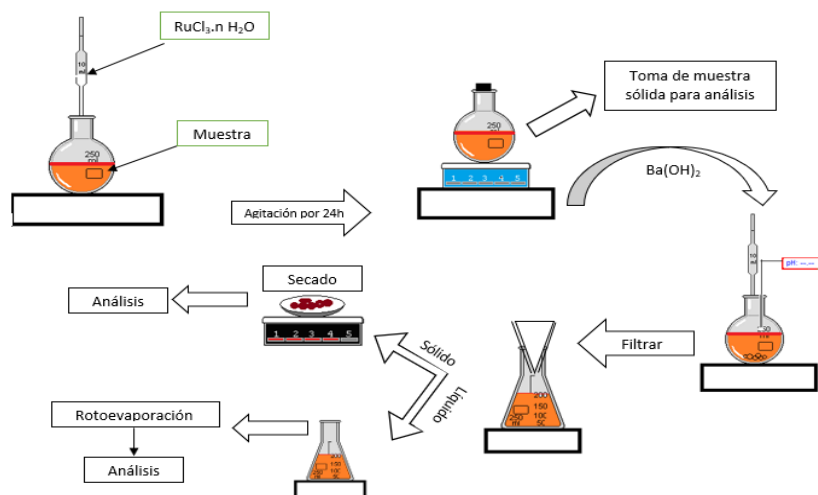
anhídrido ($\geq 99.8\%$). Como estabilizador de pH se usó solución de hidróxido de bario (0.3N). Como activador peryodato de sodio ($\geq 99.8\%$) y como catalizador tetracloruro de rutenio hidratado. El Anexo 1 muestra los precios de cada uno de los reactivos utilizados, cuyo proveedor es SIGMA-ALDRICH.

Por otro lado, el equipo utilizado fue un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), marca SHIMADZU modelo IR Tracer-100 con sistema ATR y celda de diamante/ZnSe. La resolución fue de 4, el escaneo de 240; los resultados fueron reportados en archivos de texto y gráficamente en coordenadas de transmitancia versus número de onda (4000 a 400 cm^{-1}).

3.3 DIAGRAMA DEL MONTAJE DEL PROTOCOLO EXPERIMENTAL

La figura 3.3 muestra el diagrama del montaje del protocolo experimental en donde hizo uso de Erlenmeyer, balones aforados, pipetas, probetas, agitadores magnéticos, medidores de pH, papel filtro se prepararon las diferentes muestras anteriormente nombradas.

Figura 7. Montaje protocolo experimental.



4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 PRUEBAS EXPERIMENTALES

En total, la experimentación constó de 6 ensayos con diferentes solventes (Tabla 4.1); estos ensayos fueron definidos en un marco de brevedad y economía de la investigación. Los solventes utilizados poseen diferente polaridad y poder de disolución sobre el poliestireno; según la escala de polaridad discutida por Reichardt²⁰, el orden de polaridad corresponde a diclorometano (0.309) < acetona (0.355) < acetonitrilo (0.460). Asimismo, los ensayos consideraron los blancos para cada prueba ejecutada.

Tabla 2. Pruebas experimentales.

Muestra	Tipo de solvente	Poliestireno (g)	Cantidad de solvente (ml)	Agua (ml)	Catalizador (g)	Activador (g)
1	Acetonitrilo	1.0541	150	100	0.1012	1.0545
2	Acetonitrilo	1.0112	50	33	0.1085	1.0132
3	Diclorometano	0.1077	3	15	0.1071	1.0521
4	Acetona	0.1077	3	15	0.1199	1.1230
5	Acetona	0.1010	3	15	0.1072	1.2372
6	Acetona	0.1098	15	15	0.1479	1.0024

La Figura 4.1 presenta evidencias fotográficas de los ensayos realizados, así como de los reactivos y los productos para cada caso. En todas las pruebas, un aumento en la temperatura fue detectado al inicio de la reacción. De igual forma, una porción importante de los granos de poliestireno permaneció flotando durante la reacción,

²⁰ REICHARDT, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 2008. Wiley-VCH- Publisher. 3 edición. ISBN 9783527324736

excepto para el sistema bifásico diclorometano-agua, en donde el poliestireno exhibió una pérdida de consistencia, formando una goma maleable; presumiblemente, una porción de PS habrá sido disuelta en el CH_2Cl_2 ; lo anterior se debe al valor de polaridad bajo para el diclorometano según la escala discutida por Reichardt.

Figura 8. Evidencias fotográficas reactivos y pruebas.

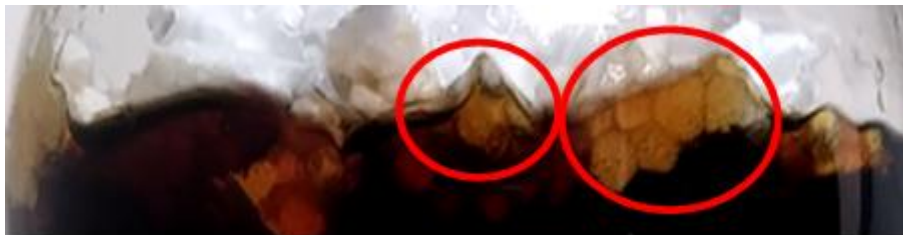


Asimismo, la adición del $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tornó a los sistemas bifásicos con una coloración café oscura (Figura 4.1-4.2). Durante el curso de los ensayos, la formación de burbujas gaseosas fue detectada sobre la superficie de los granos de poliestireno (Figura 4.2), lo cual sugiere desprendimiento de CO_2 resultante de la oxidación de anillos aromáticos (Figura 1.2); la detección y cuantificación de este producto gaseoso es indispensable en análisis relacionados con la estequiometría y la cinética de la oxidación.

Después de 24 h, el sistema adquirió una coloración café claro, mostrando una dispersión de sólidos (Figura 4.1); es necesario precisar que una porción importante de PS inicial permaneció en la superficie flotando –excepto en la muestra 3–. De este PS, una muestra fue tomada en cada ensayo para el respectivo análisis IR. Después, al adicionar el hidróxido de bario, el sistema adquirió una coloración

blancuzca, con un aumento en la cantidad de sólidos dispersos (Figura 4.1); el ensayo finalizó al término de 24 h de la adición del hidróxido (*vide* capítulo 3). La prueba en el sistema bifásico Cl_2CH_2 presentó una disminución importante de líquido al término del ensayo debido a la presión de vapor del diclorometano.

Figura 9. Desprendimiento de CO_2



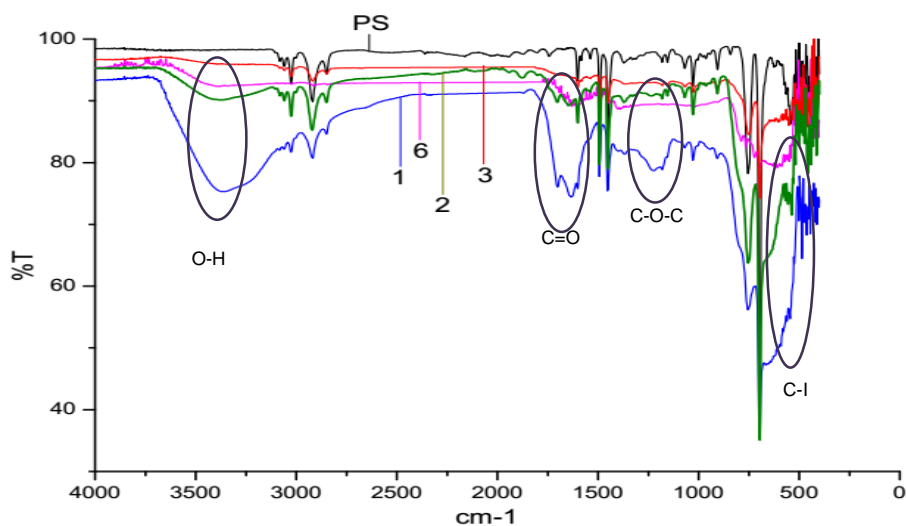
4.2 CARACTERIZACIÓN (FTIR)

Los ensayos involucraron la generación de sales de bario a partir de la adición de hidróxido de bario hasta un pH de ca. 12; la adición de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ fue realizada al completar 24 h de reacción; los sólidos generados después de 24 h de realizada la adición de hidróxido fueron analizados por IR. Con lo anterior, dos muestras por ensayo fueron recolectadas, antes y después de la adición de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ –24 y 48 h de iniciado la prueba, respectivamente– con el fin de identificar los ácidos formados a partir de sus correspondientes sales de Bario. Según pruebas efectuadas sin el catalizador, ni su activador (Blancos, Anexo 2), un pH básico no presenta influencia en el proceso de dilución del poliestireno, así como tampoco genera cambios químicos en este material.

4.2.1 Muestras sólidas antes de la adición de Hidróxido de Bario. La Figura 4.3 muestra los espectros FTIR medidos a las muestras tomadas del sólido de la superficie del sistema antes de la adición de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Esta figura también presenta el espectro del PS utilizado en la experimentación. La comparación entre los

espectros contenidos en esta figura denota que las bandas distintivas del PS son conservadas, revelando una baja eficiencia en el proceso de oxidación de estas muestras sólidas sobrenadantes. El PS analizado presenta bandas características en la región de los 696.48 cm^{-1} y 755.85 cm^{-1} , en donde se encuentran las vibraciones del grupo funcional de los aromáticos; también se evidencian bandas en la región de 907 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} y 1066 cm^{-1} , las cuales son vibraciones tipo flexión C-H aromática fuera del plano o flexión C-H alifática fuera del plano. Asimismo, el espectro del PS presenta bandas en la región de 1452 cm^{-1} y 1492 cm^{-1} , pertenecientes a vibraciones de tipo flexión C-H alifática asimétrica y la banda de 1603 cm^{-1} , cuya vibración corresponde al estiramiento C=C; también se encuentran las bandas de 2849 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} y 3028 cm^{-1} , donde las vibraciones son características de estiramientos del grupo C-H de tipo simétricos y asimétricos, respectivamente. Según el IR, el PS comercial usado corresponde al isómero tipo atáctico (Anexo 3).

Figura 10. Muestras sólidas sin la adición de $\text{Ba}(\text{OH})_2$



Los espectros FTIR tomados de los sólidos sobrenadantes exhiben picos adicionales y anchos de bandas diferentes, a los del PS analizado. Las Figuras 4.4-4.6, muestran la comparación de los espectros infrarrojos de las muestras 1-3, con

el espectro del PS. Según estas figuras las bandas cerca a los 696.48 cm^{-1} y 755.5 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones del grupo funcional aromático; la presencia del benceno y sus derivados es factible debido a que su punto de ebullición se encuentra por encima de la del ambiente²¹.

También las Figuras 4.4-4.6, exhiben bandas entre $2800\text{-}3230\text{ cm}^{-1}$, en 3369 cm^{-1} y entre $1440\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$, las cuales son características de las vibraciones de un estiramiento C-H alifático asimétrico o simétrico, estiramiento tipo O-H, flexión C-H alifática o estiramiento C-C²², respectivamente. Asimismo, las Figuras 4.4 y 4.5 presentan un pico en 1703 cm^{-1} que puede ser clasificado como el estiramiento de una estructura C=O con insaturación en el carbono α o β ; Wade²³ reporta que el grupo carbonilo con una insaturación tipo alqueno en el carbono α , exhibe una banda en 1690 cm^{-1} , mientras que C=O sin insaturaciones en sus ramas laterales reporta la banda en 1710 cm^{-1} ; es decir, la banda característica del C=O es desplazada hacia menores números de onda con la disminución en la longitud del enlace insaturado en el carbono α . Por consiguiente, si la insaturación en el carbono α es de tipo aromático, la banda se encontraría entre 1710 y 1690 cm^{-1} ; lo anterior sugiere que la banda exhibida por las muestras 1-2 en 1703 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo C=O con una insaturación aromática en el carbono α .

Por otra parte, los espectros de las muestras sólidas presentan un porcentaje de transmitancia importante entre la región de $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, la cual puede deberse a la contribución relacionada con el enlace C-X, donde X corresponde a un halógeno²⁴ (el yodo proveniente del activador). También, en la Figura 4.4, el IR de la muestra 1 exhibe una banda en 1229.09 cm^{-1} , que sugiere la presencia de un estiramiento C-O-C asimétrico; esta vibración puede ser el resultado de alguna contaminación,

²¹ BARROW, Gordon. Química Física. 4 ed. Barcelona.: Reverté, S.A. 2002. 364 p. ISBN: 84-291-7058-8.

²² YADAV, L. Organic Spectroscopy. Allahabad. Springer-Science+Business Media, B.V. 2005. 86 p. ISBN: 978-1-4020-2575-4

²³ WADE L.G. Jr. Organic Chemistry. 7 edición. 2010. Pearson education, Inc.

ya que esta banda no se encuentra en la muestra número 2 que se realizó con el mismo solvente. Respecto a las bandas del Rutenio y del metaperyodato (Figuras 4.8 y 4.9), estas se encuentran solapadas en las bandas de los sólidos analizados. (La respectivas bandas y vibraciones de las muestras 1-3 sin adición de hidróxido de bario se encuentran contenidas en las tablas de los Anexos 4 y 5)

Figura 11. Muestra No.1 sin la adición Ba(OH)₂

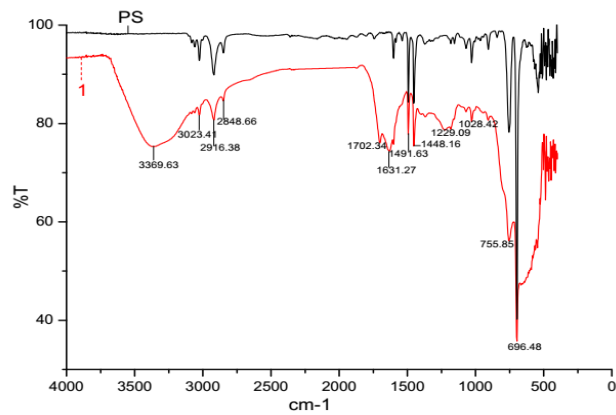


Figura 12. Muestra No.2 sin la adición de Ba(OH)₂

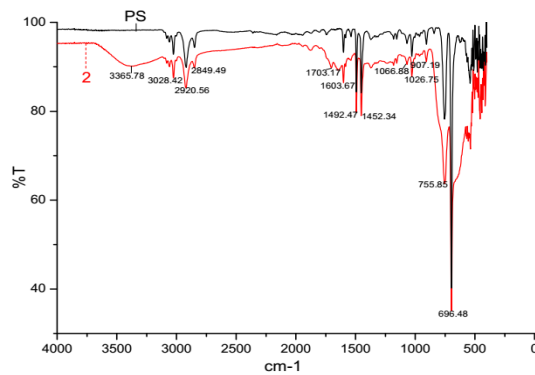


Figura 13. Muestra 3 sólida sin la adición de Ba (OH)₂

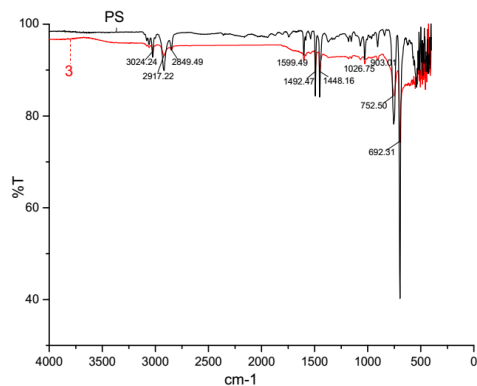
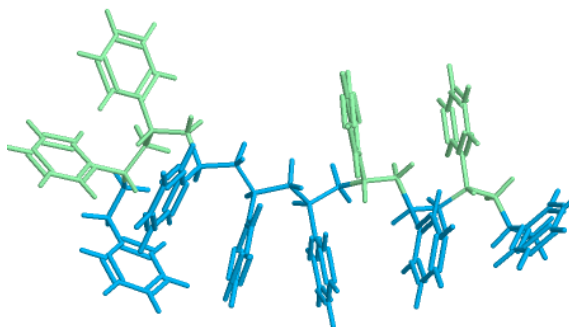


Figura 14. Estructura 3D del PS



Fuente: UNIVESITY OF LIVERPOOL. Polystyrene. Chem tube 3D. [en línea] [citado el 10 mayo 2018]. Disponible en http://chemtube3d.com/polymer/_polystyrenef.html

Figura 15. Espectro FTIR del rutenio

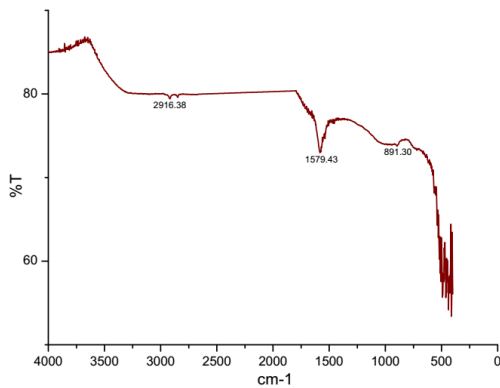


Figura 16. Espectro FTIR del metaperyodato

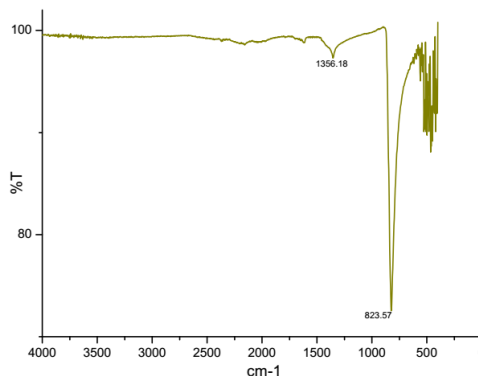
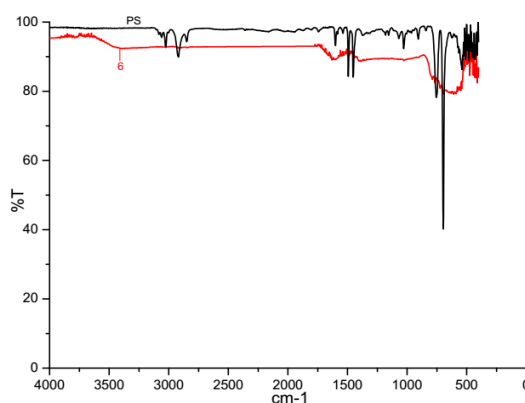


Figura 17. Muestra 6 sólida sin la adición de Ba (OH)₂



Según lo descrito en los párrafos anteriores, los espectros de los sólidos resultantes de la oxidación de PS con RuO₄ sin adición de Ba(OH)₂, exhiben los mismos picos característicos pero con diferente intensidad; esta intensidad puede deberse a la diferente solubilidad que presentan los compuestos según el solvente bifásico utilizado. Respecto a la comparación con los reactivos, una gran similitud del espectro de los sólidos con el IR del PS puede ser denotada, excepto en 4 zonas, las correspondientes a las vibraciones características del grupo hidroxilo, del carbonilo, del estiramiento C-O-C y del estiramiento C-I. La presencia del grupo hidroxilo y del carbonilo, probablemente formando el grupo carboxilo, pone de manifiesto la factibilidad de la oxidación del PS con RuO₄. Estos grupos funcionales detectados diferentes al PS utilizado se deben a la acción oxidante del tetróxido de

rutenio sobre los anillos aromáticos y sobre el carbono terciario de la cadena principal del PS (Figura 4.7); la oxidación del enlace C-H de carbonos terciarios por parte del tetróxido de rutenio ha sido reportada por diferentes autores²⁴

A pesar de la identificación anterior, esta información es de tipo cualitativo e insuficiente para proponer productos de reacción específicos.

4.2.2 Muestras sólidas con adición de Hidróxido de Bario. Con la adición del Ba(OH)₂ se obtuvo un incremento en los sólidos del sistema, los cuales tomaron una coloración blanca (Figura 4.11). La Figura 4.12 exhibe los espectros medidos a los sólidos filtrados de cada ensayo. Según esta figura, las bandas características del PS no son encontradas en los espectros de los sólidos filtrados. En comparación con lo encontrado en las muestras sólidas de la etapa anterior (Figura 4.3), las bandas del PS que no se encuentran corresponden a 696 cm⁻¹, 755 cm⁻¹, 907 cm⁻¹, 1026 cm⁻¹, 1066 cm⁻¹, 1492 cm⁻¹, 1603 cm⁻¹, 2849 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ y 3028 cm⁻¹. Por otra parte, bandas similares aparecen en los IR de los sólidos filtrados, independiente del sistema bifásico respectivo, sugiriendo baja influencia de los solventes utilizados en los productos resultantes; diferentes fuentes consultadas coinciden en la poca intervención de los solventes durante la oxidación de estructuras aromáticas y alquílicas utilizando el tetróxido de rutenio^{25 26 27}.

²⁴ ARENDS, W. y SHELDON, R. Oxidations Using Ruthenium Catalysts. 2004. Topics Organomet Chem. 11, 277-320.

²⁵ PICCIALLI, V. Rutenio Tetróxido y perrutenato Química. Avances recientes y transformaciones relacionadas mediadas por otras especies oxo de metal de transición. [Base de datos en línea]. 2014. Molecules, 19 (5), 6534-6582. [en línea] [citado el 12 de abril 2018]. Disponible en <http://www.mdpi.com/1420-3049/19/5/6534>.

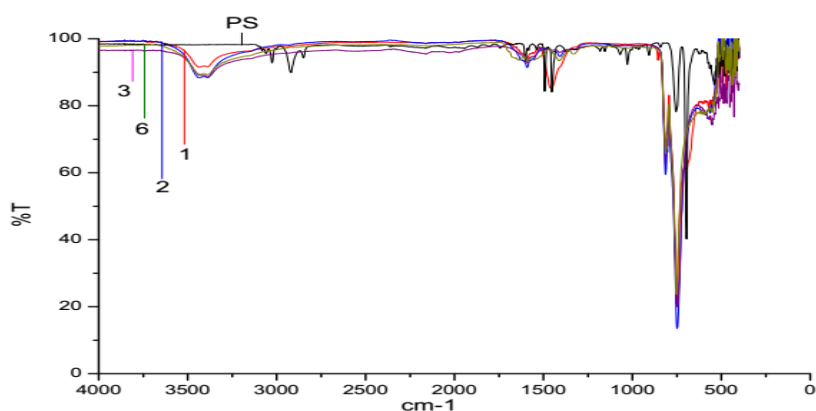
²⁶ THOMPSON, Mark y MEYER, Thomas. Mechanisms of Oxidation of 2-Propanol by Polypyridyl Complexes of Ruthenium (III) and Ruthenium (IV). [Base de datos en línea]. 1982. Journal of the American Chemical Society. 104 (15), 4106-4115 [en línea] [citado el 12 de abril 2018]. Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00379a011>.

²⁷ TAKEUCHI, Yasushi, et al. Electrochemical oxidation of tris(β-diketonato)-ruthenium (III) in acetonitrile solutions at platinum electrodes. [Base de datos en línea]. 1985. The Journal of Physical Chemistry, 185 (1985) 185-189 [en línea] [citado el 12 de abril de 2018]. Disponible en <https://dokumen.tips/documents/electrochemical-oxidation-of-tris-diketonato-rutheniumiii-in-acetonitrile.html>.

Figura 18. Sistema antes y después de la adición del Ba(OH)₂



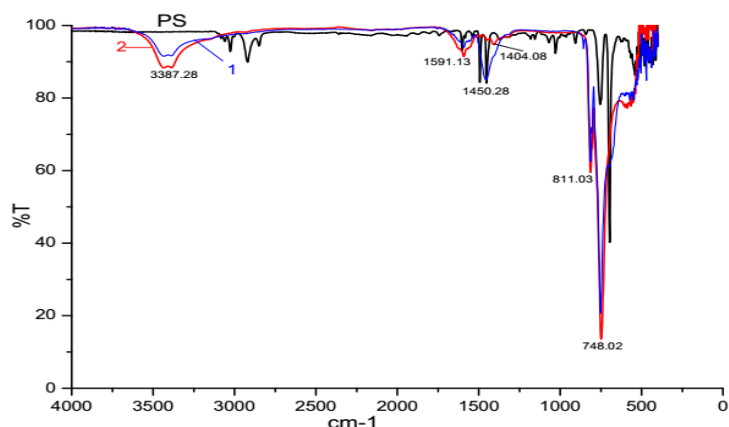
Figura 19. Muestras después de la adición de Ba(OH)₂



La Figura 4.13, compara el IR del PS con los espectros de los sólidos filtrados 1 y 2. En esta figura es posible observar bandas relacionadas con los aromáticos; los picos 748 cm^{-1} y 811 cm^{-1} pertenecen a vibraciones características del grupo funcional aromático. También, los IR de estos sólidos presentan las bandas alrededor de 1591 cm^{-1} y 3387 cm^{-1} , relacionadas con las vibraciones representativas del estiramiento C=O y el estiramiento del grupo funcional O-Ba-O, respectivamente. Esta última banda, se localiza en la misma región que el grupo hidroxilo del espectro IR de las muestras sólidas de la sección anterior (Figuras 4.4, 4.5 y 4.6), aunque con un ancho de banda menor; esta reducción en el ancho de banda es característico de la conversión de ácidos carboxílicos a sales con bajo

nivel de hidratación^{28 29}. También, el espectro del sólido 1, exhibe una banda en 1453 cm^{-1} , la cual puede corresponder a la vibración de tipo flexión del grupo C-H alifático o al estiramiento C-C. Por otra parte, en el espectro de la muestra 2 se observa una banda en 1404 cm^{-1} , que puede corresponder al grupo C=O. (La respectivas bandas y vibraciones de las muestras 1-2, 3 y 6 con adición de hidróxido de bario se encuentran contenidas en las tablas de los anexos 6-8).

Figura 20. Espectro FTIR de las muestras 1 y 2 sólidas con adición de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

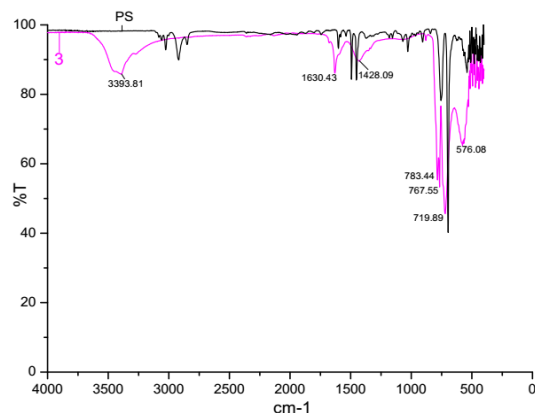


Asimismo, la figura 4.14 exhibe el espectro FTIR del sólido filtrado 3; este espectro muestra una banda en 576 cm^{-1} característica de un estiramiento C-X, con X un halógeno, indicando una posible reacción del peryodato de sodio con el PS. Por otra parte, en la región entre $719\text{--}784\text{ cm}^{-1}$ se presentan vibraciones tipo flexión del grupo C-H aromático. También, en esta figura se observan las bandas de 1428.09 cm^{-1} , 1630.43 cm^{-1} y 3393.81 cm^{-1} , características de vibraciones de tipo flexión C-H, estiramiento C=O y estiramiento tipo O-Ba-O, respectivamente.

²⁸ FROST, R.; MUSUMECI, A. y Waclawik, E. spectroscopic study of the mineral pectite (calcium acetate). 2007. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 67, 649-661.

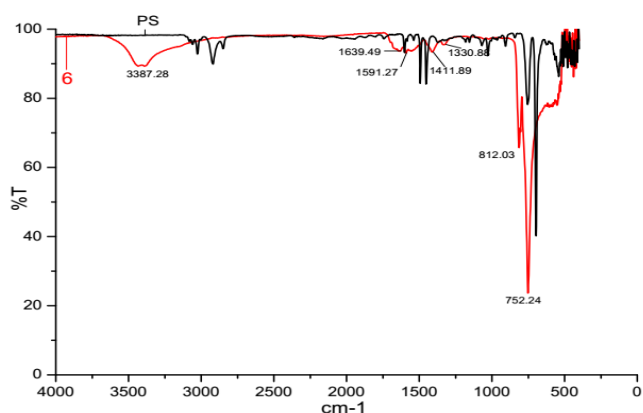
²⁹ ACEVEDO, J. et al. Chemical synthesis of bone-like carbonate hydroxyapatite from hen eggshells and its characterization. 2007. *Boletín de la Sociedad española de Cerámica y Vidrio*. 46, 225-231.

Figura 21. Espectro FTIR de la muestra 3 sólida con adición de Ba (OH)₂.



La Figura 4.15 detalla el espectro del sólido filtrado del sistema 6. Según esta figura, al igual que en los anteriores ensayos, la estructura del poliestireno faltante. En la Figura 4.15, las bandas 752.24 cm⁻¹ y 812.03 cm⁻¹ sugieren vibraciones tipo flexión C-H aromática; igualmente, en la región de 1330-1420 cm⁻¹, se encuentran vibraciones características del estiramiento C=O. Asimismo, la banda ancha con centro en 3387 cm⁻¹, sugiere la presencia de la vibración característica de sales orgánicas de Ba con baja hidratación^{33 34}.

Figura 22. Espectro FTIR de la muestra 6 sólida con adición de Ba (OH)₂.



La comparación de los IR de sólidos filtrados con el espectro del PS confirma el rompimiento de la estructura polimérica durante el proceso de oxidación (Figuras

4.13-4.15). Asimismo, una porción importante de los anillos aromáticos es conservada dentro de los productos de oxidación, lo cual difiere de la oxidación RICO tradicional; en la oxidación RICO la mayor parte de las estructuras monoaromáticas es convertida a CO₂, mientras que sus ramas son convertidas al ácido carboxílico respectivo; en RICO, la mayor porción de los productos con estructuras monoaromáticas (tipo ácidos policarboxílicos de benceno) proviene de la oxidación de anillos aromáticos policondensados. En la estructura del PS tradicional sólo se encuentran anillos monoaromáticos, con lo cual se esperaba la obtención de ácidos alifáticos y la oxidación completa de los anillos de benceno en CO₂. Las estructuras aromáticas visualizadas en los espectros IR de las muestras sólidas resultantes de la oxidación del PS, sugieren un mecanismo diferente para la reacción catalizada con rutenio, respecto de la tradicional oxidación RICO.

En la aplicación del tetróxido de rutenio se reporta el tratamiento de estructuras aromáticas con ramas alquílicas de tamaño mayor a 4 carbonos (C₄-C₂₆)¹⁴, lo cual genera estructuras de ácidos y di-ácidos alifáticos por oxidación. En la estructura del PS, los anillos monoaromáticos se encuentran separados por 3 átomos de carbono (Figura 4.7 del PS en 3D), lo cual afectaría el mecanismo y los productos de oxidación; adicionalmente, el carbono de unión entre los aromáticos y la cadena principal del PS es un carbono terciario C-H, que debido a su baja energía de enlace –respecto a los CH aromáticos–, establece una ruta competitiva en la oxidación del PS; cálculos computacionales muestran que la barrera de oxidación de un enlace C-H terciario utilizando RuO₄, es menor en 2.5 kcal/mol respecto a un enlace C-H secundario³⁰. Asimismo, pruebas experimentales, por un tiempo de 24 horas, reportaron una hidroxilación de ca. 35% de la cantidad de C-H terciarios en un compuesto alquíl aromático (conversión determinada por pruebas ¹H NMR)²⁵. De igual modo, IMAJO et al., 1979, reportan reacción de oxidación insatisfactoria del

³⁰ DRESS, M. STRASSNER, T. Ruthenium Tetraoxide Oxidations of Alkanes: DFT Calculations of Barrier Heights and Kinetic Isotope Effects .2006. J.Org.Chem. 71, 1755-1760

anillo aromático de la estructura $\text{PhCH}(\text{t-Bu})\text{CH}_3$ utilizando RuO_4 (conversión muy baja a la estructura $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{t-Bu})\text{CH}_3$ ³¹).

Por otro lado, según Bakke y Frohaug¹¹, la oxidación con rutenio exhibe un favoritismo estérico; según experimentos de estos autores, los carbonos terciarios C-H en posición ecuatorial en sistemas tipo ciclohexano reportaron la mayor rapidez de hidroxilación. Esta posición se manifiesta en el C-H terciario del PS (Figura 4.7), conduciendo a una reacción de competencia entre la hidroxilación de este carbono y la oxidación del anillo aromático próximo. La oxidación de carbonos terciarios C-H conduce a la formación de estructuras con grupos hidroxilo, los enlaces C-C pueden experimentar rompimiento debido a la acción del RuO_4 . De hecho, BLOKKER et al., 2000, reportan la obtención de un fragmento a partir de la oxidación de un biopolímero alifático que conforma el tejido cutáneo de la microalga tipo *Botryococcus braunii* con RuO_4 ³²; este fragmento involucra el rompimiento irregular de enlaces sencillos C-C asociados a carbonos terciarios con doble enlace. La estructura del PS puede contener una distribución electrónica que envuelva a los carbonos terciarios, lo cual, a las condiciones de la experimentación disminuya la oxidación de los anillos aromáticos y promueva el rompimiento de la cadena principal del PS en los carbonos unidos al carbono terciario.

La hidroxilación del carbono terciario y el posterior rompimiento del enlace C-C puede estar favorecida por un efecto estereoelectrónico debido a la orientación del enlace C-H y la nube de electrones π del anillo aromático; el rompimiento del enlace C-H se favorece por una orientación colineal con el anillo aromático, habilitando el solapamiento entre los orbitales del enlace σ y los del anillo aromático³³. Adicional a este solapamiento la estructura 3D del PS exhibe interacción entre los anillos

³¹ IMAJO et al. Absolute Configuration of Dimethyl tert-Butylsuccinate and tert-Butyl- α -naphthylacetic Acid: Degradation of the Aromatic Ring with Ruthenium Tetroxide. 1919. J. Org. Chem. 44, 20.

³² BLOKKER et al. A comparative study of fossil and extant algaenans using ruthenium tetroxide degradation. 2000. Geochimica et Cosmochimica Acta. 64, 2055-2065.

³³ BACIOCCHI, E.; BIETTI, M. y LANZALUNGA, O. Mechanistic Aspects of σ -Bond-Cleavage Reactions of Aromatic Radical Cations. 2000. Acc. Chem. Res. 33, 243-251.

aromáticos, interacción de tipo π cara-cara (π -stacking face to face), redundando en la estabilidad de los anillos aromáticos durante la oxidación con RuO_4 a las condiciones de las pruebas^{34 35 36}). Lo anterior conduce a una mayor estabilización del carbocatión formado por el C alifático terciario que por el C aromático³⁷. Cálculos basados en química computacional son recomendados para dilucidar la participación del carbono terciario en el rompimiento de la cadena polimérica del PS y en la formación de los productos aromáticos resultantes de la oxidación RICO.

Respecto al medio, las pruebas efectuadas en el presente trabajo concuerdan con reportes de la literatura en que los solventes diclorometano, acetonitrilo y acetona, en mezcla bifásica con el agua no afectan los productos de reacción; lo anterior sugiere un mecanismo de reacción de tipo no iónico.

Por otra parte, Mayer y colaboradores realizaron un estudio experimental de la oxidación de alcanos con OsO_4 , mostrando que la oxidación presenta una dependencia con el pH del medio; en condiciones básicas estos autores proponen la generación del anión $\text{OsO}_4(\text{OH})^-$. El RuO_4 tiene una reactividad similar al OsO_4 ³⁸, con lo cual es muy probable la formación del anión $(\text{RuO}_4(\text{OH})^-)$ en condiciones básicas, con la consecuente alteración en el mecanismo de reacción o en la desactivación de la actividad catalítica del tetróxido³³. Pruebas adicionales son recomendadas para la verificación de la dependencia de la oxidación respecto al pH del medio.

³⁴ SHI, y.; et al. π - π stacking increases the stability and loading capacity of thermosensitive polymeric micelles for chemotherapeutic drugs. 2013. *Biomacromolecules*. 14, 26-37.

³⁵ MAKWANA, M. K. y MAHALAKSSHMI, R. Implications of aromatic-aromatic interactions: From protein structures to peptide models. 2015. *Protein Sci*. 24, 1920-1933.

³⁶ PICKETT, P.; RADZINSKI, S. y TILLMAN, E. Probing the Effects of p-p Stacking on the Controlled Radical Polymerization of Styrene and Fluorinated Styrene. 2012. *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY*. 50, 156-165.

³⁷ NOWICKA; et al. Selective Oxidation of Alkyl-Substituted Polyaromatics Using Ruthenium-Ion-Catalyzed Oxidation. 2015. *Chem.Eur. J*. 21, 4285-4293.

³⁸ MAYER, J.M. Et al. J.M. 2005. *J. Am.Chem.Soc.*127,2832-2833.

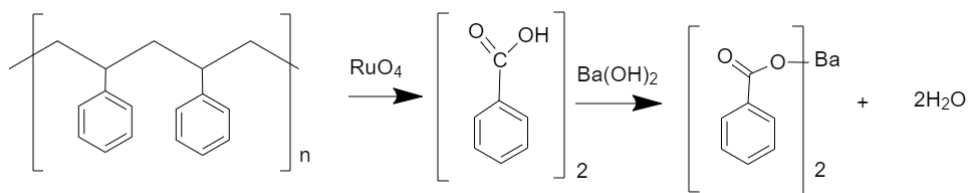
4.3. PROPOSICIÓN DE POSIBLES PRODUCTOS DE OXIDACIÓN.

El análisis de los espectros derivados de la oxidación del PS con rutenio, sugiere la generación de diferentes compuestos monoaromáticos con el grupo funcional carboxilo. A continuación, diferentes productos monoaromáticos son propuestos, basados en los espectros IR.

4.3.1 Benzoato de bario La presencia de los estiramientos asimétricos y simétricos de C=O de anión de carboxilato, junto con las vibraciones de los anillos aromáticos sugiere la presencia de benzoato de bario ya que estos grupos contribuyen a la formación de esta estructura³⁹(Figura 4.16)

Es apreciable la aparición de este compuesto en las muestras con adición de Ba(OH)₂, ya que en ambas se dilucida la presencia de vibraciones características del FTIR (ver anexo 9 espectro benzoato de bario) como lo son los picos en las regiones de 720-820 cm⁻¹ , 1400-1600 cm⁻¹.³⁰

Figura 23. Posible formación del benzoato de bario.



4.3.2 Acetato de bario Analizando el espectros después de la adición de hidróxido de bario, se puede observar que se encuentran picos característicos del acetato de bario: se presentan los picos de 1428.09 cm⁻¹ y 3393.81 cm⁻¹, además del pico de

³⁹ MARUYAMA, Swamy, et al. Alkaline earth layered benzoates as reusable heterogeneous catalysts for the methyl esterification of benzoic acid. [Base de datos en línea]. 2012. Quimic Nova. 35(8), 1510-1516. [en línea] [citado el 8 mayo 2018]. Disponible en <http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n8/v35n8a04.pdf>.

576.08 cm^{-1} , , el cual se reportan en investigaciones como bandas características del acetato bario⁴⁰.

4.3.3 Tolueno Por otro lado, analizando los puntos de aproximadamente 748, 1450 y 1590 cm^{-1} y comparándolos con el espectro infrarrojo del Tolueno proporcionado por la base de datos NIST⁴¹ , se puede evidenciar la presencia de estas bandas en el espectro del tolueno, este compuesto pudo haber quedado impregnado en las muestras sólidas ya que es insoluble en agua y se secaron a temperatura ambiente y su temperatura de ebullición es de 110.6°C.⁴²

4.3.4 Etilbenceno El análisis infrarrojo de la muestra 3 sólida con hidróxido de bario rotoevaporada sugiere la presencia de grupos funcionales de aromáticos que pueden ser asignados al etilbenceno⁴³, debido a la presencia de bandas entre los 719- 784 cm^{-1} y de la banda de 576.08 cm^{-1} . Estos aromáticos se pudieron haber formado debido a que el etilbenceno es insoluble en agua y pudo quedar impregnado en el sólido, ya que se secó a temperatura ambiente, la cual es mucho menor a la temperatura de ebullición del etilbenceno que es de 136.2 °C⁴⁴.

4.3.5 Ácido benzoico La similitud entre los espectros permite la proposición de compuestos sólidos comunes como producto de reacción. La figura 4.17 presenta la posible formación del ácido benzoico a partir de la reacción de oxidación del PS. . En esta figura se señala el carbono aromático que sería objeto de ataque por parte del tetroxido de rutenio, el cual procedería según lo sugerido en la literatura para la reacción RICO (Figura. 4.17), excepto en la formación de un producto final di ácido.

⁴⁰ MANEVA, M y NIKILOKA, D. Thermal and calorimetric investigations of ordinary and deuterated hydrates of barium acetate. 1898. En: Journal of thermal analysis. 34(1988), 637-644.

⁴¹ Clobentz Society. Toluene. Colección. Nueva York. 2009. [en línea] [citado el 19 abril 2018]. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Scan=cob10130&Type=IR>

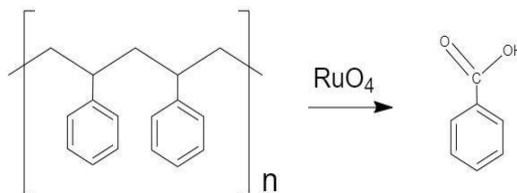
⁴² HAYNES, W. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Edición 95. CRC Press LLC, Boca Raton: FL 2014-2015. p. 3-514

⁴³ CLOBENTZ SOCIETY. Ethylbenzene Colección . Nueva York. 2009 [en línea] [citado el 13 abril 2018]. Disponible en: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Scan=cob4779&Type=IR>

⁴⁴ JUDSON, C. Procesos de separación. España: Reverté, S.A., 2003. p. 688. ISBN. 84-291-7301-3.

La formación de di-ácidos a partir de la oxidación de asfaltenos con ramas alquílicas se encuentra reportada para estructuras de gran tamaño, a partir de 4 carbonos (C4-C26)¹⁴; el poliestireno presenta anillos aromáticos separados por cadenas de 3 átomos de carbono, lo cual puede incidir en que no se forme diácido lineal, sino el ácido benzoico; este ataque presuntamente es de carácter nucleofílico. Este compuesto presenta bandas similares a las de las muestras sólidas, en las regiones de 685-708 cm⁻¹, 1450-1490 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹ y 3000 cm⁻¹, las cuales corresponden a tipo flexión C-H aromático, flexión C-H alifática, estiramiento C-C, estiramiento C=O y estiramiento C-H tipo asimétrico y simétrico, respectivamente; el Anexo 10 muestra el espectro IR del ácido benzoico proporcionado por la base de datos NIST⁴⁵.

Figura 24. Posible formación del ácido benzoico.



Las muestras sólidas sin adición de hidróxido de bario sugieren la presencia del ácido fenil valérico; en el Anexo 11 se puede observar las bandas características de este ácido proporcionadas por su espectro FTIR en la base de datos NIST⁴⁶, que comparándolo con los infrarrojos de las muestras, se encuentra, que en la región de 600 a 800 cm⁻¹ y 1400 a 1700 cm⁻¹ existe coincidencia de picos, estas bandas son vibraciones características del grupo funcional aromático y flexión C-H alifática

⁴⁵ CLOBENTZ SOCIETY. Benzoic Acid. Colección. Nueva York. 2009. [en línea] [citado el 11 abril 2018]. Disponible en <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Scan=cob6267&Type=IR>.

⁴⁶ CLOBENTZ SOCIETY. 5- phenyl valeric acid. Colección. Nueva York. 2009. [en línea] [citado el 24 mayo 2018]. Disponible en <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C2270204&Mask=80>

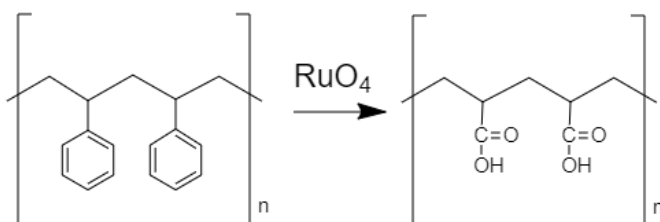
asimétrica o estiramiento de tipo C=O, respectivamente. La reacción de la posible formación del ácido fenil valérico se muestra en la Figura 4.18.

Figura 25. Posible formación del ácido fenil valérico.



El ácido poliacrílico se sugiere como posible compuesto (Figura 4.19), las bandas del espectro infrarrojo del ácido poliacrílico encontradas en la literatura⁴⁷ (Anexo 12), al ser comparadas con el espectro FTIR de los sólidos sin la adición de hidróxido de Bario, se observa la presencia de bandas similares, en la región de aproximadamente 1450 cm⁻¹, las cuales son vibraciones características de δ(CH₂) y en la región de 1700 cm⁻¹ que hacen referencia a vibraciones características de puentes de hidrógeno.

Figura 26. Posible formación de ácido poliacrílico.

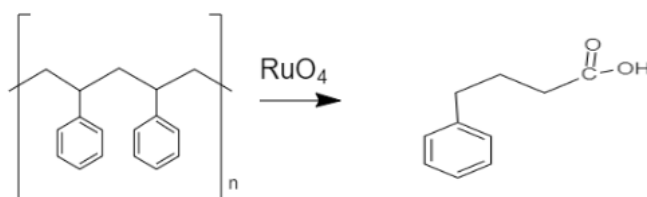


El ácido benceno butanoico, cuya posible reacción se muestra en la Figura 4.20, se presenta como posible compuesto formado. El Anexo 13 contiene el espectro del

⁴⁷TODICA, et al. IR and Raman Investigation of some Poly(acrylic) Acid Gels in Aqueous and Neutralized State. [Base de datos en línea]. 2015. Acta Physica Polonica A, 128 (2015) 128-135. [en línea] [citado el en 20 abril 2018). Disponible en <http://psjd.icm.edu.pl/psjd/element/bwmeta1.element.bwnjournal-article-appv128n128kz>

ácido benceno butanoico proporcionado por la base de datos NIST⁴⁸ que comparándolo con los espectros resultantes de las muestras sólidas sin adición de hidróxido de bario, se puede observar que varios picos coinciden entre ellos, como lo son los picos de 696.48 cm^{-1} , 755.85 cm^{-1} correspondiente a vibraciones características del grupo funcional aromático; también 1448.16 cm^{-1} , el cual corresponde a flexión C-H alifática asimétrica y 1631.27 cm^{-1} que representa un estiramiento tipo C=O.

Figura 27. Posible formación de ácido bencenobutanoico.

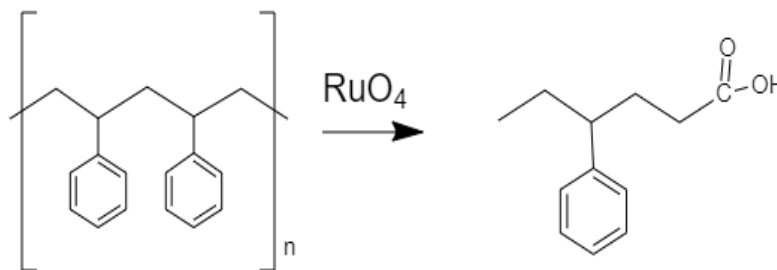


La figura 4.21 expone la posible formación del ácido 4- fenil hexanoico y el Anexo 14 muestra el espectro FTIR del ácido proporcionado por la base de datos NIST⁴⁹, en donde se encontró similitud en algunas bandas de las muestras sin adición de hidróxido de bario, los picos son 696.48 cm^{-1} y 755.85 cm^{-1} correspondiente a vibraciones características del grupo funcional aromático, 1452.34 cm^{-1} que representa una flexión C-H alifática de tipo asimétrica, 1492.47 cm^{-1} que muestra un estiramiento C-C, 1599.49 cm^{-1} correspondiente a un estiramiento C=C y por último 1703.17 cm^{-1} que exhibe un estiramiento C=O.

⁴⁸ CLOBENTZ SOCIETY. Benzenebutanoic acid. Colección. Nueva York. 2009. [en línea] [citado el 24 mayo 2018]. Disponible en <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1821121&Mask=80#IR-Spec>

⁴⁹ CLOBENTZ SOCIETY. Hexanoic acid, 4-phenil- Colección. Nueva York. 2009. [en línea] [citado el 24 mayo 2018]. Disponible en <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C5354041&Mask=80>.

Figura 28. Formación del ácido 4-fenil hexanoico.



En el Anexo 15 se resumen los posibles compuestos presentes en las muestras, junto con sus picos característicos que permiten identificarlos en los FTIR de las muestras.

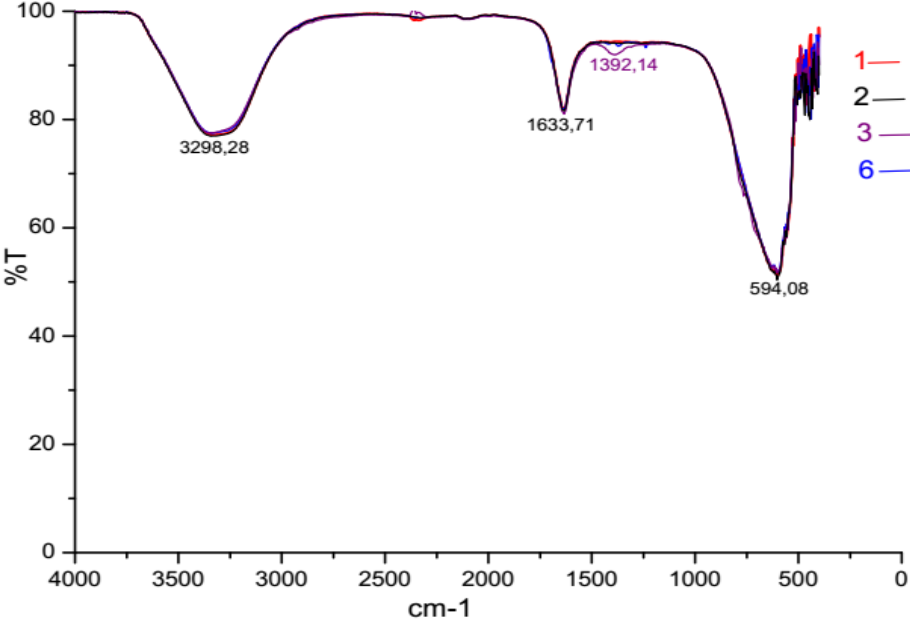
4.4 IR DE LAS MUESTRAS LÍQUIDAS

Las muestras líquidas antes de pasar por FTIR, fueron sometidas a rotoevaporación, con una temperatura de 80°C y una presión de vacío de 50 mbar, con el fin de evaporar el agua para poder obtener un espectro infrarrojo claro ya que esta no permite dilucidar los grupos funcionales presentes en cada muestra.

En la Figura 4.22 de los espectros de las muestras líquidas 1, 2, 3 y 6, todas con adición de Ba(OH)₂, se puede ver la presencia de agua, al comparar las bandas características de su espectro FTIR con el de las muestras en cuestión; también hace presencia el Ba(OH)₂, pues los picos de 594,08 cm⁻¹, 1633,71 cm⁻¹ y 3298,28 cm⁻¹, característicos de su espectro FTIR (Anexo 16) , se hacen visibles en los espectros de las muestras en cuestión.

La muestra 3 líquida con Ba(OH)₂ difiere de las demás muestras en el pico de 1392.14 cm⁻¹, siendo este característico del grupo anión carboxilato.

Figura 29. Muestras líquidas con adición de Ba(OH)₂



5. CONCLUSIONES

- El protocolo experimental propuesto para la oxidación RICO aplicada a los residuos de poliestireno comercial conduce a la fractura de la cadena polimérica y a la generación de compuestos aromáticos con grupos funcionales hidroxilo y carbonilo, presumiblemente formando el grupo carboxilo.
- Los análisis de los espectros IR de las muestras sólidas resultantes de la aplicación de la oxidación RICO a residuos de poliestireno comercial sugieren un mecanismo no iónico, con una participación importante del carbono terciario de la cadena principal del poliestireno. El efecto estereoelectrónico de la oxidación ante la presencia del carbono terciario conduce a los diferentes productos de reacción; entre los productos de reacción se encuentran compuestos aromáticos. Lo anterior difiere de la oxidación RICO convencional aplicada a estructuras poliaromáticas condensadas.
- Los análisis infrarrojo realizados a las muestras sólidas permitieron plantear la formación de posibles productos resultantes de la oxidación con tetróxido de rutenio como: Benzoato de bario, ácido benzoico, ácido fenil valérico, tolueno, acetato de bario, etilbenceno, ácido poliacrílico, ácido benceno butanoico y ácido 4-fenil hexanoico.
- Respecto a la influencia del solvente, los ensayos mostraron que los productos de reacción, así como el mecanismo, son independientes del líquido bifásico utilizado en la oxidación RICO de residuos de poliestireno comercial.

6. RECOMENDACIONES

- El análisis de la cinética de la oxidación RICO aplicada a residuos de poliestireno comercial contribuirá a la clarificación de la participación del carbono terciario en la generación de los productos de reacción.
- Pruebas adicionales ayudarían a la verificación de la dependencia de la oxidación respecto al pH del medio.

BIBLIOGRAFÍA

ACEVEDO, J. et al. Chemical synthesis of bone-like carbonate hydroxyapatite from hen eggshells and its characterization. 2007. Boletín de la Sociedad española de Cerámica y Vidrio. 46, 225-231.

ADNAN; SHAHA, Jasmin; RASUL, Muhammad. Thermo.catalytic pyrolysis of polystyrene in the presence of zinc bulk catalyst. ScienceDirect septiembre de 2014 [en línea] [citado el 5 de abril de 2018]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107014001424>.

ALCALDÍA DE BUCARAMANGA. Plan de gestión integral de residuos sólidos PGIRS 2016-2027. 2016 [en línea] [citado el 25 abril 2018]. Disponible en http://www.bucaramanga.gov.co/laruta/download/plan_integral_de_residuos_solidos/PLAN_DE_GESTION_INTEGRAL_DE_RESIDUOS_SOLIDOS_BUCARAMANGA_2016-2027_2.pdf.

ALMEIDA, Débora and MARQUES, Maria de Fátima. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. Polímeros 2016, vol.26, n.1, p.44-51. [en línea] Disponible en: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282016000100007&lng=en&nrm=iso.

ANSLEY, Harrison. Catalytic Ruthenium Tetroxide Oxidation of alkenes under anhydrous conditions. Tesis de grado en Licenciatura en Artes Liberales y Ciencias con Concentración en Química. Florida. Wilkes Honors College of Florida Atlantic Univeristy, 2014, p. 7.

ARENDS, W. y SHELDON, R. Oxidations Using Ruthenium Catalysts. 2004. Topics Organomet Chem. 11, 277-320.

BACIOCCHI, E.; BIETTI, M. y LANZALUNGA, O. Mechanistic Aspects of σ -Bond-Cleavage Reactions of Aromatic Radical Cations. 2000. Acc. Chem. Res. 33, 243-251.

BAKKE, Jan y FRØHAUG, Astrid. Ruthenium Tetraoxide mediated reactions: The mechanisms of oxidations of hydrocarbons and ethers. [Base de datos en línea]. 1996. Revista Journal of physical organic chemistry, 9(6), 310-318. [en línea] [citado el 25 de abril 2018). Disponible en https://www.researchgate.net/publication/230383347_Ruthenium_Tetraoxide_Mediated_Reactions_The_Mechanisms_of_Oxidations_of_Hydrocarbons_and_Ethers .

BARROW, Gordon. Química Física. 4 ed. Barcelona.: Reverté, S.A. 2002. 364 p. ISBN: 84-291-7058-8.

BILLMEYER, Fred. Ciencia de los Polímeros: El poliestireno y los polímeros con el relacionados. España.: Reverté, 2004. 409 p.

BLOKKER et al. A comparative study of fossil and extant algaenans using ruthenium tetroxide degradation.2000. Geochimica et Cosmochimica Acta. 64, 2055-2065.

BRESSAN, Mario y FORTI, Luca. Ruthenium-catalyzed oxidation of alkylaromatics by monopersulfate with preferential oxidative fission of the benzene ring. [Base de datos en línea]. Abril 23 de 1993. Revista Journal of Molecular Catalysis, 84(3), 59-66. [en línea] [citado el 25 de abril 2018). Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304510293800848>.

CHO, Kyo-Hyun; CHO, Dal-Rae; KIM, Kyung-Hoon y PARK, Dae-Won. Catalytic degradation of polystyrene using albite and montmorillonite. Springer link 22 de octubre de 2006 [en línea] [citado 5 de abril de 2018]. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11814-007-5048-6>.

CLOBENTZ SOCIETY. 5- phneyl valeric acid . Colección. Nueva York. 2009. [en línea] [citado el en 24 mayo 2018]. Disponible en <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C2270204&Mask=80>

CLOBENTZ SOCIETY. Benzenebutanoic acid. Colección. Nueva York. 2009. [en línea] [citado el 24 mayo 2018]. Disponible en <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1821121&Mask=80#IR-Spec>

CLOBENTZ SOCIETY. Benzoic Acid. Colección. Nueva York. 2009. [en línea] [citado el 11 abril 2018). Disponible en <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Scan=cob6267&Type=IR>.

CLOBENTZ SOCIETY. Ethylbenzene Colección . Nueva York. 2009 [en línea] [citado el en 13 abril 2018]. Disponible en: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Scan=cob4779&Type=IR>

CLOBENTZ SOCIETY. Hexanoic acid, 4-phenil- Colección. Nueva York. 2009. [en línea] [citado el en 24 mayo 2018]. Disponible en <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C5354041&Mask=80>.

CLOBENTZ SOCIETY. Toluene. Colección. Nueva York. 2009. [en línea] [citado el en 19 abril 2018. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Scan=cob10130&Type=IR>

DRESS, M. STRASSNER, T. Ruthenium Tetraoxide Oxidations of Alkanes: DFT Calculations of Barrier Heights and Kinetic Isotope Effects .2006. J.Org.Chem. 71, 1755-1760

FROST, R.; MUSUMECI, A. y Waclawik, E. spectroscopic study of the mineral paceite (calcium acetate). 2007. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 67, 649-661.

GRACÍA, Adriana. El poliestireno, la famosa plumavit. En: Revista Reciclación. Agosto, 2013.

HAYNES, W. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Edición 95. CRC Press LLC, Boca Raton: FL 2014-2015. p. 3-514

IMAJO et al. Absolute Configuration of Dimethyl tert-Butylsuccinate and tert-Butyl-naphthylacetic Acid: Degradation of the Aromatic Ring with Ruthenium Tetroxide. 1919. J. Org. Chem. 44, 20.

JUDSON, C. Procesos de separación. España: Reverté,S.A.,2003.p.688. ISBN. 84-291-7301-3.

KUMAR, Deepak; VINU, R. Resource recovery via catalytic fast pyrolysis of polystyrene using zeolites. ScienceDirect mayo de 2015 [en línea], [citado el 5 de abril de 2018]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237015000674>.

LEBRETON, L. et al.Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. En: Revista Science Report. Marzo, 2018. Vol 8. [en línea] Disponible en: <https://www.nature.com/articles/s41598-018-22939-w.pdf>.

MAKWANA, M. K. y MAHALAKSSHMI, R. Implications of aromatic–aromatic interactions: From protein structures to peptide models. 2015. *Protein Sci.* 24, 1920-1933.

MANEVA, M y NIKILOKA, D. Thermal and calorimetric investigations of ordinary and deuterated hydrates of barium acetate. 1898. En: *Journal of thermal analysis.* 34(1988), 637-644.

MARUYAMA, Swamy, et al. Alkaline earth layered benzoates as reusable heterogeneous catalysts for the methyl esterification of benzoic acid. [Base de datos en línea]. 2012. *Quimic Nova.* 35(8), 1510-1516. [en línea] [citado el 8 mayo 2018]. Disponible en <http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n8/v35n8a04.pdf>.

MAYER, J.M. Et al. J.M. 2005. *J. Am.Chem.Soc.* 127, 2832-2833.

MCNEILL, E.; DU BOIS, J. Ruthenium catalyzed oxidations of unactivated tertiary C-H bonds. 2010. *J. AM. CHEM. SOC.* 132, 10202-10204

NOWICKA; et al. Selective Oxidation of Alkyl-Substituted Polyaromatics Using Ruthenium-Ion-Catalyzed Oxidation. 2015. *Chem.Eur. J.* 21, 4285-4293.

NUÑEZ, M. y MARTIN, Victor. Efficient Oxidation of Phenyl Groups to Carboxylic Acids with Ruthenium Tetraoxide. A Simple Synthesis of (R)- γ -Caprolactone, the Pheromone of *Trogoderma granarium*. 1989. *The Journal of Organic Chemistry*, 55. 10.1021, 1928-1932. [en línea] [citado el 24 julio 2018]. Disponible en https://www.researchgate.net/publication/231581086_Efficient_oxidation_of_phenyl_groups_to_carboxylic_acids_with_ruthenium_tetraoxide_A_simple_synthesis_of_R-caprolactone_the_pheromone_of_Trogoderma_granarium

PARKER, Laura. A Whopping 91% of Plastic Isn't recycled. En: Revista National Geographic. Julio, 2017.

PICCIALLI, V. Rutenio Tetróxido y perrutenato Química. Avances recientes y transformaciones relacionadas mediadas por otras especies oxo de metal de transición. [Base de datos en línea].2014. Molecules, 19 (5), 6534-6582. [en línea] [citado el 12 de abril 2018). Disponible en <http://www.mdpi.com/1420-3049/19/5/6534>.

PICKETT, P.; RADZINSKI, S. y TILLMAN, E. Probing the Effects of p-p Stacking on the Controlled Radical Polymerization of Styrene and Fluorinated Styrene. 2012. JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY. 50, 156-165.

QUINTERO, Carlos. Reciclaje termo- mecánico del poliestireno expandido (Icopor), como una estrategia de mitigación de su impacto ambiental en rellenos sanitarios. Tesis de maestría Manizales.: Universidad de Manizales. 2013. 15 p.

REICHARDT, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 2008. Wiley-VCH- Publisher. 3 edición. ISBN 9783527324736

SERRANO, Jose. Espectroscopía 1-Fundamentos [en línea] [citado el 21 julio 2018]. Disponible en https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf.

SHI, y.; et al. Π - π stacking increases the stability and loading capacity of thermosensitive polymeric micelles for chemotherapeutic drugs. 2013. Biomacromolecules. 14, 26-37.

TAKEUCHI, Yasushi, et al. Electrochemical oxidation of tris(β -diketonato)-ruthenium (III) in acetonitrile solutions at platinum electrodes. [Base de datos en línea]. 1985.

The Journal of Physical Chemistry, 185 (1985) 185-189[en línea] [citado el en 12 de abril de 2018]. Disponible en <https://dokumen.tips/documents/electrochemical-oxidation-of-tris-diketonato-rutheniumiii-in-acetonitrile.html>.

THOMPSON, Mark y MEYER, Thomas. Mechanisms of Oxidation of 2-Propanol by Polypyridyl Complexes of Ruthenium (III) and Ruthenium (IV).[Base de datos en línea]. 1982. Journal of the American Chemical Society. 104 (15), 4106-4115[en línea] [citado el 12 de abril 2018]. Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00379a011>.

TODICA, et al. IR and Raman Investigation of some Poly(acrylic) Acid Gels in Aqueous and Neutralized State. [Base de datos en línea]. 2015. Acta Physica Polonica A, 128 (2015) 128-135. [en línea] [citado el en 20 abril 2018). Disponible en <http://psjd.icm.edu.pl/psjd/element/bwmeta1.element.bwnjournal-article-appv128n128kz>

WADE L.G. Jr. Organic Chemistry. 7 edición. 2010. Pearson education, Inc.

YADAV, L. Organic Spectroscopy. Allahabad. Springer-Science+Business Media, B.V. 2005. 86 p. ISBN: 978-1-4020-2575-4

ZHANG GANG, Zhan, et al. Alkyl side chains connected to aromatic units in dagang vacuum residue and its supercritical fluid extraction and fractions (SFEFs). [Base de datos en línea]. Octubre 23 de 2008. Revista Energy & Fuels, 23(1), 374-385. [en línea] [citado el 24 abril 2018). Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef8006883>

ZHOU,Xibin, et al. Analysis of saturated hydrocarbons by redox reaction with negative-Ion electrospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. [en línea]. 2012. Revista Analytical Chemistry, 84 (7), 3192-3199. [en

[en línea] [citado el 24 abril 2018] Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac203035k>.

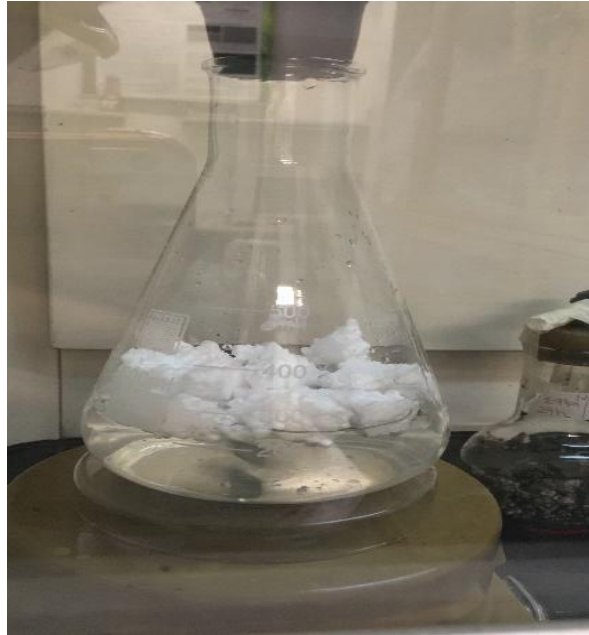
ZHOU,Xibin, et al. Analysis of saturated hydrocarbons by redox reaction with negative-ion electrospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. 2012. Revista Analytical Chemistry, 84 (7), 3192-3199. [en línea] [citado el 24 abril 2018] Disponible en <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac203035k>

ANEXOS

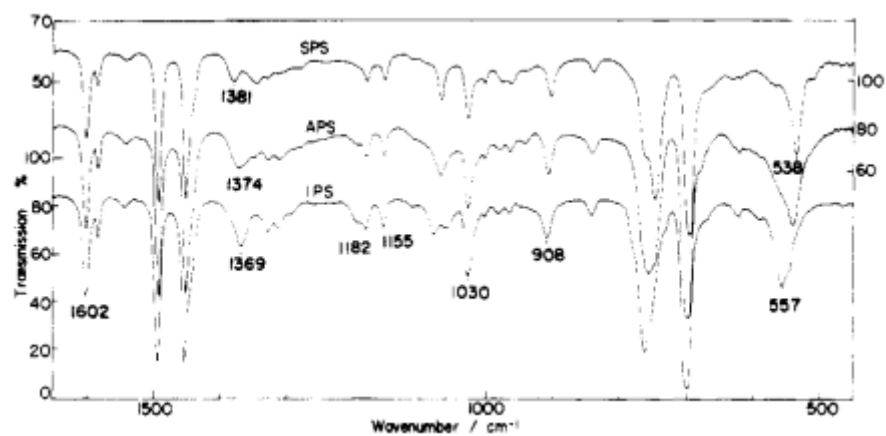
Anexo A Precio de los reactivos usados

REACTIVO	PRECIO (USD)
Acetonitrilo anhídrido (99,8%) (1L)	137
Acetona	94
Diclorometano anhídrido ($\geq 99,8\%$) (1L)	77.5
Hidróxido de bario (0,3N) (500 mL)	99.5
Peryodato de sodio	167
Tetracloruro de rutenio hidratado	548

Anexo B. Blanco



Anexo C. Espectro IR del poliestireno atáctico



Fuente: KOBAYASHI, M. y ISHIHARA, N. Polymorphic Structures and Molecular Vibrations of Syndiotactic Polystyrene. 1969. *Macromolecules*. 22, 4377-4382.

Anexo D. Muestras No. 1 y 2 sólidas sin Ba(OH)₂

MUESTRA	LONGITUD DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN
1 SÓLIDA SIN Ba(OH)₂	650-769	Flexión O-H fuera del plano
	690-710	Flexión C-H aromático fuera del plano
	730-770	Flexión C-H aromático fuera del plano
	735-770	Flexión C-H aromática fuera del plano
	750-810	Flexión C-H aromático fuera del plano
	800-1200	Estiramiento C-C
	810-950	C-O-C estiramiento simétrico
	900-940	Flexión C-H alifática fuera del plano
	1000-1300	Flexión C-H aromático fuera del plano
	1020-1075	C-O-C estiramiento simétrico
2 SÓLIDA SIN Ba(OH)₂	1060-1150	C-O-C estiramiento asimétrico
	1200-1275	C-O-C estiramiento asimétrico
	1430-1470	Flexión C-H alifática asimétrica
	1445-1485	Flexión C-H alifática asimétrica
	1450±10	C-C estiramiento esquelético
	1540-1640	C=O estiramiento; β- dicetona enólica
	1550-1650	C=O estiramiento asimétrico
	1600±5	C-C estiramiento esquelético
	1620-1680	Alqueno
	1680-1705	C=O estiramiento; α y β insaturado; alifático
	1695-1715	C=O estiramiento; aromático
	2840-3000	C-H Estiramiento
2840-3050	C-H Estiramiento Asim. y Sim.	
3000-3100	C-H Estiramiento	
cerca 3000	C-H Estiramiento Asim. y Sim	
3200-3600	Estiramiento O-H intermolecular unido por hidrógeno	

Anexo E. Muestra 3 sólida sin Ba(OH)₂

MUESTRA	LONGITUD DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN
3 SÓLIDA SIN Ba(OH)₂	650-769	Flexión O-H fuera del plano
	690-710	Flexión C-H aromático fuera del plano
	735-770	Flexión C-H aromática fuera del plano
	750-810	Flexión C-H aromático fuera del plano
	800-1200	Estiramiento C-C
	810-950	C-O-C estiramiento simétrico
	900-940	Flexión C-H alifática fuera del plano
	1000-1300	Flexión C-H aromático fuera del plano
	1000-1260	Estiramiento C-O
	1020-1150	C-O-C estiramiento simétrico
	1430-1470	Flexión C-H alifática asimétrica
	1445-1485	Flexión C-H alifática asimétrica
	1441-1471	Flexión C-H asimétrica
	1450±10	C-C estiramiento esquelético
	1500±25	Estiramiento esquelético aromático
	1540-1640	C=O estiramiento; β- dicetona enólica
	1600±5	C-C estiramiento esquelético C=C
	2500-3200	Estiramiento OH intermolecular unido por hidrógeno
	2840-3000	Estiramiento C-H alifático
	2840-3050	C-H Estiramiento Asim. y Sim.
3000-3100	Estiramiento C-H alifático	
cerca 3000	C-H Estiramiento Asim. y Sim	

Anexo F. Muestras 1 y 2 sólidas con Ba (OH)₂

MUESTRA	LONGITUD DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN	
1 SÓLIDA CON Ba(OH)₂	650-769	Flexión O-H fuera del plano	
	735-770	Flexión C-H aromática fuera del plano	
	725-770	Flexión C-H aromático fuera del plano	
	790-840	Estiramiento C-C	
	800-1200	Flexión C-H alqueno fuera del plano	
	800-860	Flexión C-H aromático fuera del plano	
	2 SÓLIDA CON Ba(OH)₂	810-950	C-O-C estiramiento simétrico
		1330-1420	Flexión O-H en el plano
		1300-1400	C=O estiramiento simétrico
		1430-1470	Flexión C-H alifática asimétrica
1445-1485		Flexión C-H alifática asimétrica	
1450±10		C-C estiramiento esquelético	
1500±25		C-C estiramiento esquelético aromático	
1580±5		C=C estiramiento esquelético aromático	
1540-1640		C=O estiramiento; β- dicetona enólica	
1550-1650		C=O estiramiento asimétrico	
	3200-3600	Estiramiento O-H intermolecular unido por hidrogeno	

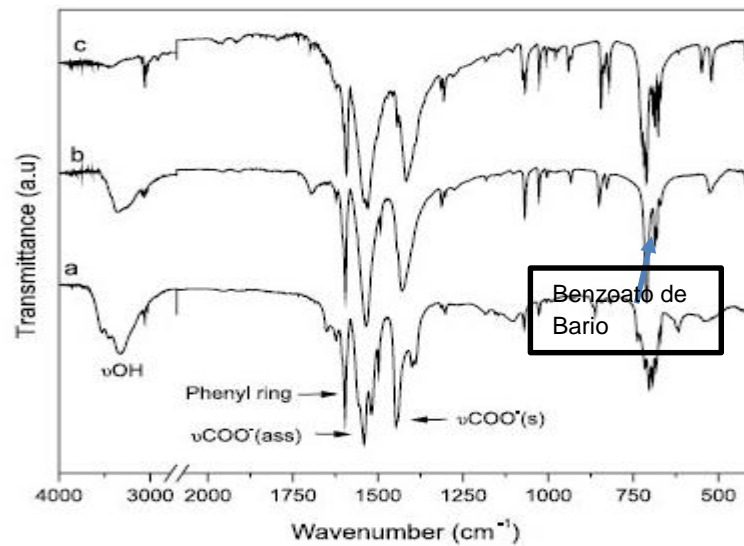
Anexo G. Muestra 3 sólida con Ba (OH)

MUESTRA	LONGITUD DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN
3 SÓLIDA CON Ba(OH)₂	675-730	C-H estiramiento alqueno fuera del plano
	650-769	Flexión O-H fuera del plano
	680-725	Flexión C-H aromático fuera del plano
	730-770	Flexión C-H aromática fuera del plano
	725-770	Flexión C-H aromático fuera del plano
	650-769	Flexión O-H fuera del plano
	750-810	Flexión C-H aromático fuera del plano
	1430	Flexión C-H alcano fuera del plano
	1540-1640	C=O estiramiento; β- dicetona enólica
	1620-1680	Alqueno
	1550-1650	C=O estiramiento asimétrico
	3200-3600	Estiramiento O-H intermolecular unido por hidrogeno

Anexo H. Muestra 6 sólida con Ba(OH)₂

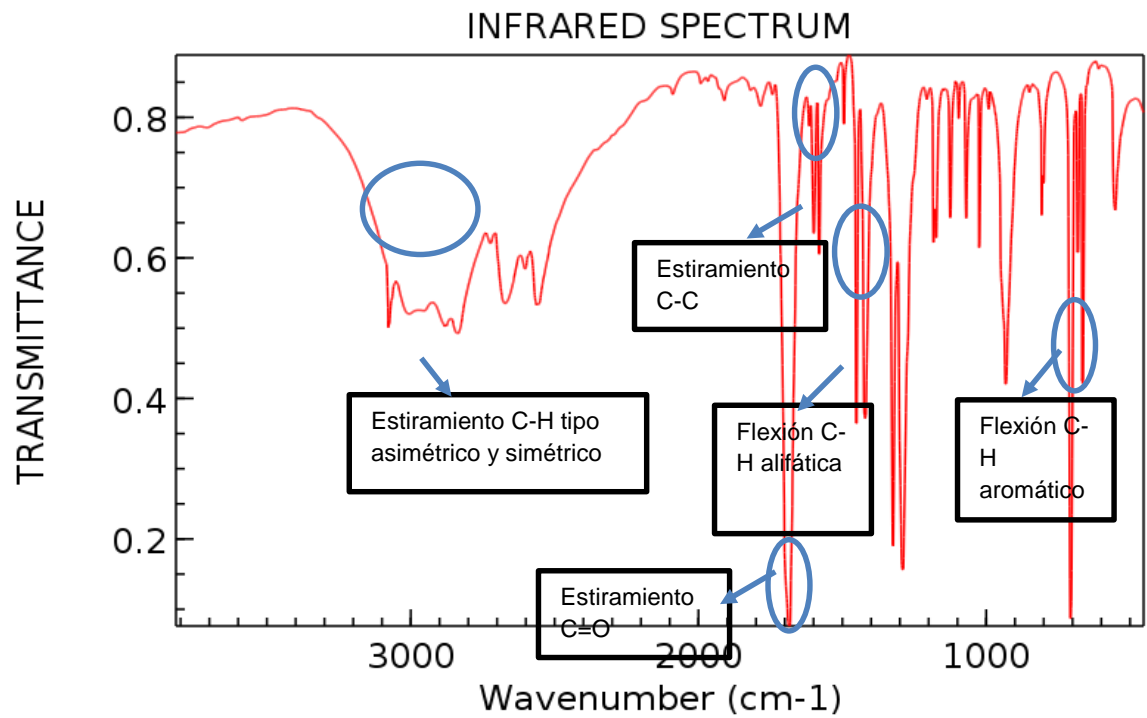
MUESTRA	LONGITUD DE ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN
6 SÓLIDA CON Ba(OH)₂	730-770	Flexión C-H aromática fuera del plano
	735-770	Flexión C-H aromático fuera del plano
	750-780	Flexión C-H aromático fuera del plano
	790-840	Estiramiento C-C
	800-1200	Flexión C-H alqueno fuera del plano
	800-860	Flexión C-H aromático fuera del plano
	1330-1420	Flexión O-H en el plano
	1300-1400	C=O estiramiento simétrico
	1580±5	C=C estiramiento esquelético aromático
	1540-1640	C=O estiramiento; β- dicetona enólica
	1550-1650	C=O estiramiento asimétrico
	1540-1640	C=O estiramiento; β- dicetona enólica
	1620-1680	Alqueno
	1550-1650	C=O estiramiento asimétrico
3200-3600	Estiramiento O-H intermolecular unido por hidrogeno	

Anexo I. Espectro FTIR del benzoato de bario



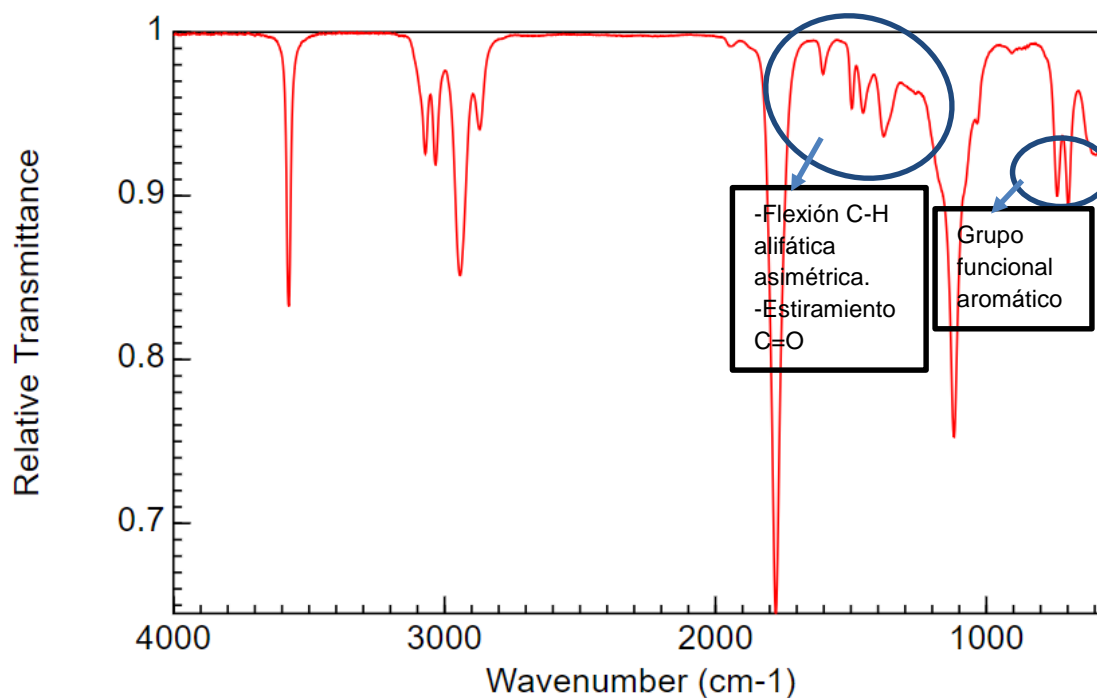
Fuente: MARUYAMA, Swamy, et al. Alkaline earth layered benzoates as reusable heterogeneous catalysts for the methyl esterification of benzoic acid. [Base de datos en línea]. 2012. Quimic Nova. 35(8), 1510-1516

Anexo J. Espectro FTIR ácido benzoico.



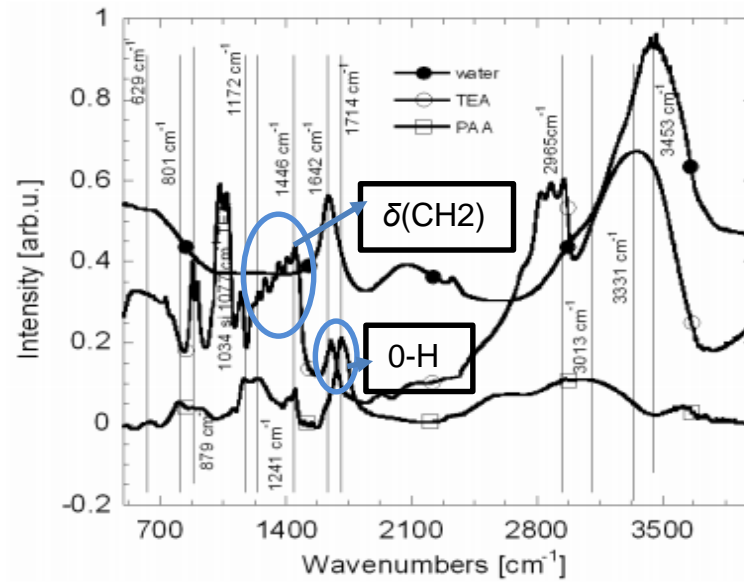
Fuente: Clobentz Society. Benzoic Acid. [En línea]. Colección. Nueva York. 2009. (Recuperado en 11 abril 2018). Disponible en <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Scan=cob6267&Type=IR>.

Anexo K. Espectro FTIR ácido fenil valérico.



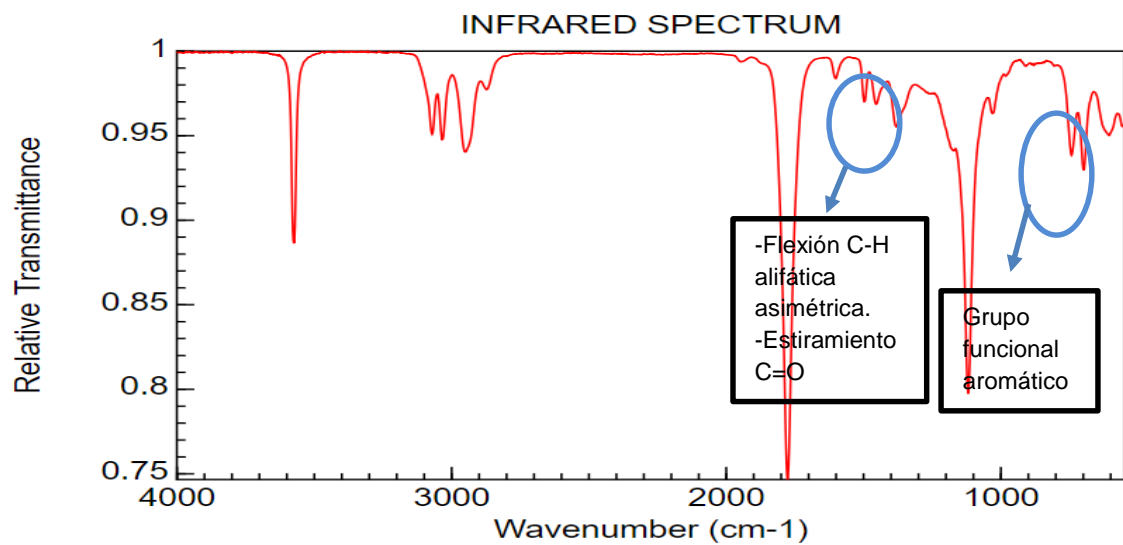
Fuente: Clobentz Society. 5- phneyl valeric acid . [En línea]. Colección. Nueva York. 2009. (Recuperado en 24 mayo 2018). Disponible en <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C2270204&Mask=80>

Anexo L. Espectro FTIR ácido poliacrílico.



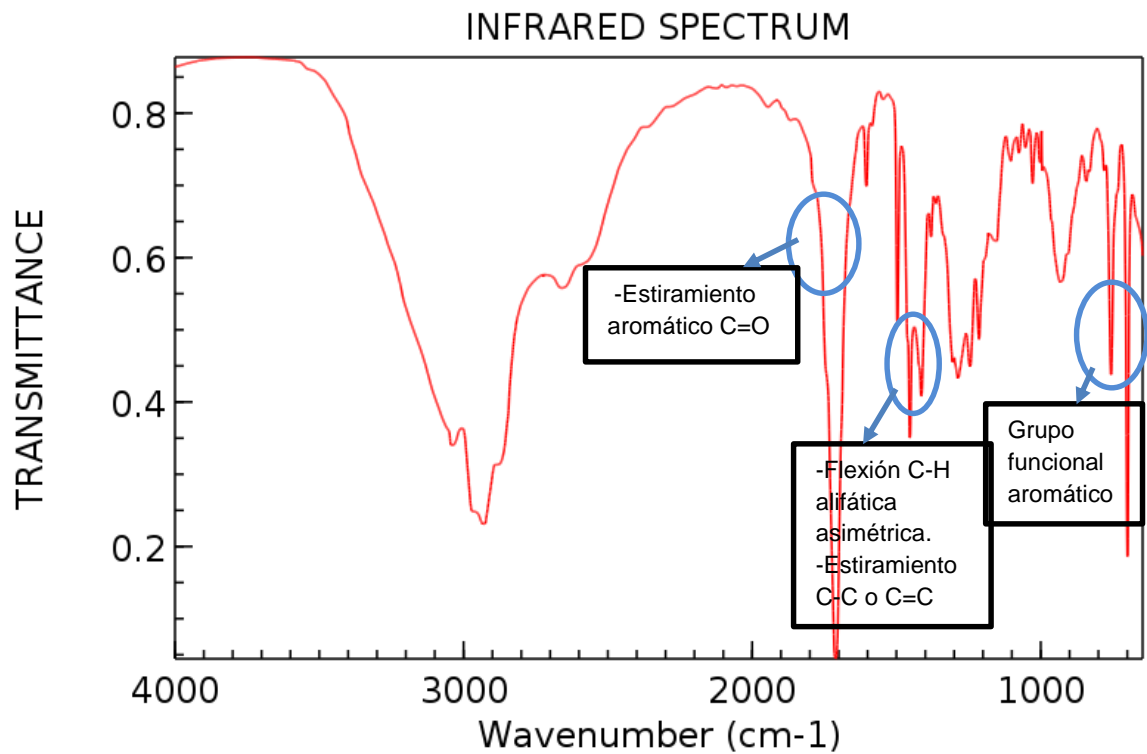
Fuente: TODICA, et al. IR and Raman Investigation of some Poly(acrylic) Acid Gels in Aqueous and Neutralized State. [Base de datos en línea]. 2015. Acta Physica Polonica A, 128 (2015) 128-135.

Anexo M. Espectro FTIR ácido benceno butanoico.



Fuente: Clobentz Society. Benzenebutanoic acid. [En línea]. Colección. Nueva York. 2009. (Recuperado en 24 mayo 2018). Disponible en <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1821121&Mask=80#IR-Spec>

Anexo N. Espectro FTIR ácido 4-fenil hexanoico.



Fuente: Clobentz Society. Hexanoic acid, 4-phenil- [En línea]. Colección. Nueva York. 2009. (recuperado en 24 mayo 2018). Disponible en <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C5354041&Mask=80>

Anexo O. Tabla 4.2. Posibles compuestos formados y picos característicos.

POSIBLE COMPUESTO	LONGITUD DE ONDA CARACTERÍSTICA (cm⁻¹)
ETILBENCENO	696.48 -755.85-907.19 1452.34-1492.47 1603.67
BENCENO	696.48-1492.47 1603.67
TOLUENO	748 -811-1450-1591
ÁCIDO BENZOICO	696.48-1452.34 1490.47-1603.67
ÁCIDO FENIL VALÉRICO	692.31-752.50 1448-1492
BENZOATO DE BARIO	719.89-767.55 1428.09-1630.43
ACETATO DE BARIO	576.08-1428.09 3393.81
ÁCIDO BENCENO BUTANOICO	696.48-755.85 1448.16-1631.27
ÁCIDO 4-FENIL HEXANOICO	696.48-755.85 1452.34-1492.47 1599.49- 1703.17

Anexo P. Espectro FTIR del Hidróxido de Bario.

