

Síntesis de resinas catalíticas para la transformación del glicerol en fase acuosa

Rosa María Jaime Sepúlveda

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de Ingeniera Química

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

PhD. en ingeniería Química

Codirectores

Victor Stivenson Sandoval Bohorquez

MSc. en Ingeniería Química

Carolina Ardila Suárez

PhD. en ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

A Dios por haberme permitido llegar hasta este punto de mi vida y haberme dado salud para lograr mis objetivos y afrontar con sabiduría cada una de las dificultades que se presentaron a lo largo de la carrera, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente, por estar conmigo en cada paso que doy y por haber puesto en mi camino aquellas personas que han sido mi soporte y mi compañía durante todo mi crecimiento personal y profesional.

A mis padres Alvaro Jaime y Armida Sepúlveda, a mis hermanos Hermes, Dulfary, Fabio Y a mi sobrina Emily y a Yadira quienes a lo largo de mi vida han velado por mi bienestar y educación siendo mi apoyo en todo momento y los principales motores de mi sueño, por su paciencia, amor y comprensión durante duras noches de trabajo y sacrificio, por ser un ejemplo de motivación e inspiración para salir adelante y por creer en mí y en mis expectativas. A todos y cada uno de mis familiares por incluirme en sus oraciones y por brindarme su apoyo y sus consejos para hacer de mí una mejor persona.

A los ingenieros, Stivenson y carolina por su comprensión y disposición a ayudar, al ingeniero Luis Restrepo, por ser una gran persona y amigo a quien quiero con todo mi corazón, por hacerme reír con sus locuras y sus anécdotas en los momentos más difíciles del proyecto, por quedarse conmigo hasta tardes horas de la noche haciendo reacciones y analizando resultados, y por ser mi voz de aliento en el laboratorio cuando ya quería tirar la toalla.

A la vida por este nuevo triunfo y a mis compañeros y a amigos, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías y tristezas durante estos siete años que estuvieron a mi lado apoyándome y soñando junto conmigo en la realización de esta tesis.

Rosa María Jaime Sepúlveda

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander (UIS), por haberme dado la oportunidad de ser parte de ella y abierto las puertas de su seno científico para llevar a cabo mi formación profesional, así como también a los diferentes docentes por su dedicación, orientación y sabiduría transmitida, durante el desarrollo del programa de pregrado.

En especial a mi director de tesis, el profesor Víctor Gabriel Baldovino, por haber confiado en mí como estudiantes de pregrado y darme la oportunidad de vivir una experiencia de investigación inigualable en las instalaciones del centro de investigaciones en catálisis de la UIS (CICAT), por su amplio conocimiento sobre el tema de investigación, sus consejos, su apoyo y comprensión en el desarrollo y elaboración de este proyecto.

A mis codirectores de trabajo de grado, los ingenieros Stivenson Sandoval y Carolina Ardila por su dedicación, esfuerzo y comprensión durante el desarrollo y redacción de esta tesis.

A Cada uno de mis compañeros y colegas del grupo de investigación (CICAT) por compartir todos sus conocimientos y acompañarme durante toda esta travesía, en especial a los ingenieros Luis Restrepo, Raúl, Iván, Henry, Elisabeth, Wilson, Edwing, Carol, Mery, María, Paula, Damián, Diana Sánchez y a Julieth, Lina y Rodrigo.

Al personal de seguridad y servicios generales del PTG, por su entusiasmo, alegría, atención, amabilidad y buenos consejos, que fueron fuente de motivación para cumplir mis metas, en especial a mis buenos amigos Gabriel, Marlon, Arley, José, Alexander.

Al laboratorio de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la Universidad Industrial de Santander por proporcionar servicios para el desarrollo de este proyecto.

Contenido

	Pág.
Introducción	15
1. Objetivos	21
1.1 Objetivo General	21
1.2 Objetivos Específicos.....	21
2. Descripción Metodológica	21
2.1 Síntesis del catalizador.....	22
2.1.1 Pulverización del PSE.....	22
2.1.2 Mezclado de polímeros.....	22
2.1.3 Entrecruzamiento entre PSE y divinilbenceno.	23
2.2 Sulfonación de las matrices poliméricas.....	25
2.3 Determinación de propiedades fisicoquímicas	26
2.3.1 Determinación de Grupos Funcionales.....	26
2.3.2 Morfología, Área Superficial y Porosidad.	26
2.3.3 Degradación y Transición Térmica.....	27
2.3.4 Capacidad de Intercambio Catiónico.	27
2.4 Evaluación catalítica	28
3. Resultados	31
3.1 Propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados.....	31

3.1.1 Determinación de Grupos Funcionales.....	31
3.1.2 Morfología, área superficial y porosidad.....	35
3.1.3 Degradación y Transición Térmica.....	38
3.1.4 Capacidad de intercambio catiónico.....	41
3.2 Comportamiento catalítico de las resinas	42
4. Conclusiones	44
5. Recomendaciones	45
Referencias Bibliográficas	46
Apéndices.....	50

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Porcentaje atómico estimado por EDS de las resinas.	38
Tabla 2. Capacidad de intercambio catiónico para cada material por triplicado.	42

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Estructura química del poliestireno. Adaptado de (Wade, 2012).	15
<i>Figura 2.</i> Esquema sustitución electrofílica aromática. E: SO ₃ H, Y: OH (Wade, 2012).	17
<i>Figura 3.</i> (a) Ruptura homolítica del peróxido de benzoilo y formación del radical libre y (b) polimerización y entrecruzamiento de estireno por radicales libres (Cjuno, 2005).	18
<i>Figura 4.</i> Estructura química de una resina de intercambio catiónico (Cjuno, 2005).	19
<i>Figura 5.</i> Esquema de reacción para la esterificación de glicerol con ácido acético (Caballero G. B., Kinetic assessment of the production of acetins via glycerol esterification with acetic acid over amberlyst-35).	20
<i>Figura 6.</i> Sistema para el proceso de pirólisis.	24
<i>Figura 7.</i> Sistema para el proceso de polimerización y sulfonación.	25
<i>Figura 8.</i> Sistema para la esterificación del glicerol.	29
<i>Figura 9.</i> Diagrama de flujo de la metodología.	30
<i>Figura 10.</i> Espectros ATR de las matrices PSE, PSE-50%PEBD, PSE-50%PET antes (a) y después (b) del proceso de sulfonación.	32
<i>Figura 11.</i> Enlaces éster de la estructura del PET (Wade, 2012).	33
<i>Figura 12.</i> Espectros ATR de las matrices PSE, PSp-DVB, PSa-DVB (a) antes y (b) después del proceso de sulfonación y la Amberlita-35.	35

<i>Figura 13.</i> Micrografías SEM y distribución de tamaño de partícula para la matriz (a-c) PSp-DVB y (b-d) PSa-DVB.	36
<i>Figura 14.</i> Micrografías SEM del (a) resina PSp-DVB, (b) resina PSa-DVB y (c) la Amberlita-35.....	37
<i>Figura 15.</i> Átomos de carbono del estireno que pueden ser sulfonados (Wade, 2012).	37
<i>Figura 16.</i> Curvas termogravimétricas de las matrices (a) PSp-DVB y (b) PSa-DVB.....	39
<i>Figura 17.</i> Curvas termogravimétricas de las resinas (a) PSp-DVB, (b) PSa-DVB, y (c) la Amberlita-35.	40
<i>Figura 18.</i> Curvas gravimétricas para las matrices poliméricas y las resinas	41
<i>Figura 19.</i> (a) Conversión de glicerol y (b) selectividad hacia acetinas para los distintos catalizadores o resinas.....	43

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Determinación del peso molecular promedio del PSE usado para la síntesis de las resinas de intercambio catiónico.....	50
Apéndice B. Composito PSE-PEBD 50 % p/p de cada polímero.....	52
Apéndice C. Datos usados para el cálculo de H^+	56

Lista de Abreviaturas

ATR: Attenuated Total Reflectance

BSED: Back Scattered Electrón Detector

DSC: Differential Scanning Calorimetry

DVB: Divinilbenceno

E: Electrófilo

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy

ETD: Everhart Thornley Detector

GC: Gas chromatography

PEBD: Poliestireno de baja densidad

PET: Polietilentereftalato

PS: Poliestireno

PSa-DVB: Copolímero obtenido a partir de estireno analítico

PS-DVB: Poliestireno-Divinilbenceno

PSE: Poliestireno expandido

PSp-DVB: Copolímero obtenido a partir de estireno producto de pirólisis

S: Estireno

SEM: Scanning Electron Microscopy

TGA: Thermal Gravimetric Análisis

Resume

Título: Síntesis de resinas catalíticas para la transformación del glicerol en fase acuosa *

Autor: Rosa María Jaime Sepúlveda **

Palabras Clave: Resina de intercambio iónico, poliestireno expandido, polimerización, sulfonación, esterificación de glicerol.

Descripción:

En este estudio se sintetizaron resinas de intercambio iónico a partir de poliestireno expandido de desecho (PSE), y se usaron como catalizadores en la transformación del glicerol con ácido acético en fase líquida a acetinas. Para el desarrollo metodológico se sometió al poliestireno expandido a un proceso de descomposición térmica a 380°C, este proceso permitió reducir el poliestireno al monómero de estireno que posteriormente fue reticulado al 2% con divinilbenceno (DVB) por medio de polimerización en suspensión, las esferas resultado de la polimerización son un copolímero entre poliestireno y divinilbenceno (PS-DVB) con resistencia química y térmica alta, estas perlas fueron sometidas a una reacción electrofílica aromática para sulfonarlas, el resultado, después de caracterización muestra una semejanza con respecto al catalizador industrial Amberlita- 35, ya que los resultados de los análisis de titulación con NaOH mostraron que la resina sintetizada posee 7mmol H⁺g⁻¹ (o sitios activos para la esterificación), mientras que la Amberlita-35 posee 5mmol H⁺g⁻¹, y luego de los ensayos catalíticos usando las resinas sintetizadas en este trabajo, y el análisis por medio de cromatografía de gases dio como resultado una conversión de glicerol cercana al 90% algo más que la que se reporta usando el catalizador industrial Amberlita -35.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química; Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Codirectores: Víctor Stivenson Sandoval Bohorquez, Carolina Ardila Suárez.

Abstract

Title: Synthesis of catalytic resins for liquid phase esterification of glycerol*

Author: Rosa María Jaime Sepúlveda**

Key Words: Polystyrene, ion-exchange resin, Pyrolysis, polymerization, sulfonation, glycerol, esterification.

description:

In this study, ion exchange resins were synthesized from expanded waste polystyrene (PSE), which were used as a catalyst in the transformation of glycerol with acetic acid in liquid phase to acetins. For the methodological development, the expanded polystyrene was subjected to a thermal decomposition process at 380 ° C, this process allowed to reduce the polystyrene to the styrene monomer that was subsequently crosslinked to 2% with divinylbenzene (DVB) by means of suspension polymerization, Spheres resulting from the polymerization are a copolymer between polystyrene and divinylbenzene (PS-DVB) with high chemical and thermal resistance, these pearls were subjected to an aromatic electrophilic reaction to sulfonate them, the result, after characterization shows a similarity with respect to the industrial catalyst Amberlite-35, since the results of titration analyzes with NaOH showed that the synthesized resin has 7mmol H⁺g⁻¹ (or active sites for esterification), while Amberlite-35 has 5mmol H⁺g⁻¹, then of the catalytic tests using the resins synthesized in this work, and the analysis by means of chromatography of gases resulted in a conversion of glycerol close to 90% somewhat more than that reported using the industrial catalyst Amberlita -35.

* Degree work

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química; Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Codirectores: Víctor Stivenson Sandoval Bohorquez, Carolina Ardila Suárez.

Introducción

Uno de los mayores retos al cual nos enfrentamos como sociedad es estandarizar un mecanismo de reciclaje efectivo para los residuos sólidos; especialmente, el poliestireno expandido, PSE, conocido en Colombia como *Icopor*. El PSE; cuya estructura química se presenta en la **Figura 1**, es un polímero lineal termoplástico compuesto por 98% de aire y 2% de poliestireno, soluble en solventes orgánicos, ampliamente usado en la industria de envase y transporte de alimentos por sus propiedades higiénicas, y aprovechado como aislante en las construcciones y en embalaje de electrodomésticos por su excelente capacidad de absorción de impactos y aislamiento termoacústico (Schmidt, 2011). El uso desmedido de este polímero ha ocasionado innumerables consecuencias sobre el medio ambiente y, generalmente, termina en vertederos donde se acumula sin ningún propósito particular, ya que los recicladores no lo consideran un desperdicio valioso debido a su baja densidad. En Colombia aproximadamente el 1% del total de los desechos sólidos al año corresponde al PSE (Jaramillo, 2008), tras este motivo surge la necesidad de buscar soluciones que favorezcan la reutilización o reciclaje de estos residuos (Arandes, 2004).

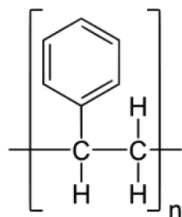


Figura 1. Estructura química del poliestireno. Adaptado de (Wade, 2012).

Los estudios han demostrado que a partir del PSE es posible sintetizar resinas de intercambio iónico, las cuales son materiales ampliamente usados en procesos de purificación de agua y catálisis. Dichas resinas son sólidos que poseen una alta concentración de grupos polares, ácidos o básicos, incorporados en una matriz polimérica comúnmente basada en copolímeros de estireno-divinilbenceno (PS-DVB). Las resinas se clasifican principalmente en dos tipos: (1) según la estructura de la matriz en: tipo gel o no porosas, macroporosas (tamaño de poro mayor a 50nm) e isoporosas (tamaño de poro uniforme), y (2) según el grupo funcional: fuertemente ácidas (ácidos sulfónicos, $\text{SO}_3\text{-H}^+$), débilmente ácidas (ácido carboxílico, COOH), fuertemente básicas (amonio cuaternario, $\text{N}(\text{CH}_3)^3\text{OH}$) y débilmente básicas (aminas, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) (León R. , 2007) (Díez, 1994).

En la literatura, se ha propuesto como ruta de síntesis de resinas fuertemente ácidas la sulfonación directa del PSE. Este proceso se da por medio de una sustitución electrofílica aromática que consiste en reemplazar un átomo de hidrógeno presente en el anillo aromático por un grupo electrófilo (E), en presencia de un catalizador; comúnmente, sulfato de plata (Ag_2SO_4), convirtiéndose en una resina de intercambio catiónico, como se observa en la **Figura 2** (Wade, 2012). Como ejemplo de lo anterior, Bekri et al. (Bekri, 2006) sulfonaron parcialmente poliestireno de desechos de vasos. El poliestireno se trituró en trozos de 1-200mm² y se hicieron diferentes sulfonaciones en H_2SO_4 variando el tiempo, temperatura y el tamaño de partícula del polímero. La resina con mayor grado de sulfonación ($\sim 0.57\text{mmol H}^+ \text{g}^{-1}$) se obtuvo con partículas de 1mm², 60°C y 1h bajo agitación. Sulkowski et al. (Sulkowski, Study of the sulfonation of expanded polystyrene waste and of properties of the products obtained, 2009) sulfonaron PSE a través de una ruta heterogénea usando como catalizador SiO_2 pretratado con HClSO_2 . Para el proceso, primero disolvieron el polímero en dicloroetano y H_2SO_4 . Posteriormente, lo decantaron sobre el SiO_2 con una relación molar agente sulfonante/PSE entre 1.5 y 4.0. Los experimentos realizados

con una relación de 2.0, a 60°C durante 7h produjeron resinas con una capacidad de intercambio catiónico de 3.1mmol H⁺ g⁻¹; dicho valor es similar al de las resinas comerciales del tipo Amberlita: 3–5mmol H⁺ g⁻¹. En otro estudio, los mismos autores (Sulkowski, Chemical recycling of polystyrene. Sulfonation with different sulfonation agents, 2010) utilizaron Ag₂SO₄ como catalizador. El PSE fue pulverizado mediante molienda hasta tamaños entre 400-1040 μm y luego se mezcló con H₂SO₄ concentrado en presencia del catalizador. La mezcla de reacción se sometió a 80-90°C y 100-110°C y se agitó durante 0.25 y 12h. El mayor grado de sulfonación reportado fue 1.1mmol H⁺ g⁻¹; que se obtuvo a 100-110°C después de 1.5h de reacción.



Figura 2. Esquema sustitución electrofílica aromática. **E**: SO₃H, **Y**: OH (Wade, 2012).

Otra ruta para la síntesis de resinas es la copolimerización del estireno con divinilbenceno y posterior sulfonación, donde el estireno se puede obtener mediante la pirólisis -descomposición térmica bajo atmósfera no oxidante- del PSE. El método de copolimerización más empleado es la polimerización en suspensión o polimerización en perlas, por la estructura final del copolímero, este proceso ocurre en fase heterogénea en donde el monómero y el iniciador (ver **Figura 3a-b**) son insolubles en el medio dispersante; generalmente, agua. Además, se adicionan agentes estabilizantes para evitar la adhesión entre las partículas que se van formando, siguiendo el esquema presentado en la **Figura 3b**. Los factores más importantes en el proceso de polimerización son: el grado de entrecruzamiento del copolímero que se relaciona con la absorción de agua (hinchamiento), y en segundo lugar la velocidad de agitación del sistema ya que define el tamaño de las perlas formadas (Cjuno, 2005).

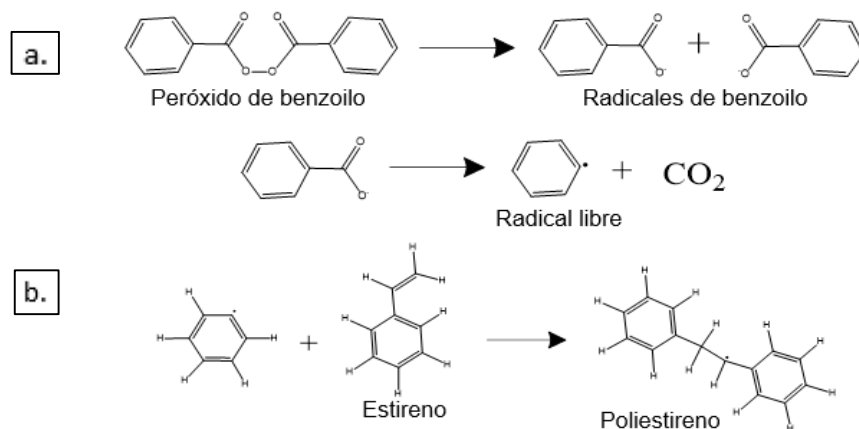


Figura 3. (a) Ruptura homolítica del peróxido de benzoilo y formación del radical libre y (b) polimerización y entrecruzamiento de estireno por radicales libres (Cjuno, 2005).

Cjuno et al. (Cjuno, 2005) estudiaron la descomposición térmica de residuos de PSE entre 160-400°C. Los análisis del destilado mostraron que el rendimiento a estireno fue entre 45-60%, el monómero obtenido se polimerizó en suspensión usando 6% en volumen de DVB y peróxido de benzoilo como iniciador, las microesferas del copolímero obtenidas se sulfonaron con una relación molar $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{copolímero}$ de 15 a 100°C durante 5h, se encontró que la resina sintetizada (ver **Figura 4**) poseía una capacidad de intercambio catiónico de $5\text{mmol H}^+ \text{g}^{-1}$ y características similares a la de la resina comercial Ionac® C-249. Por su parte, Cautinho et al. (Coutinho, 2004) sintetizaron dos matrices de PS-DVB con 40 y 60% de DVB por medio de la polimerización en suspensión y usando como solvente mezclas de tolueno y heptano en distintas proporciones. Para el proceso de sulfonación, primero se saturaron los poros del copolímero con diclorometano y luego se expusieron a ácido sulfúrico concentrado a 90°C durante 1h. Las resinas preparadas con 60% de DVB y una relación volumétrica tolueno/heptano de 30/70 presentaron una capacidad de intercambio de $4.8\text{mmol H}^+ \text{g}^{-1}$, área superficial BET de $139\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, y la mayor actividad catalítica en la esterificación n-butanol con ácido acético entre las resinas sintetizadas.

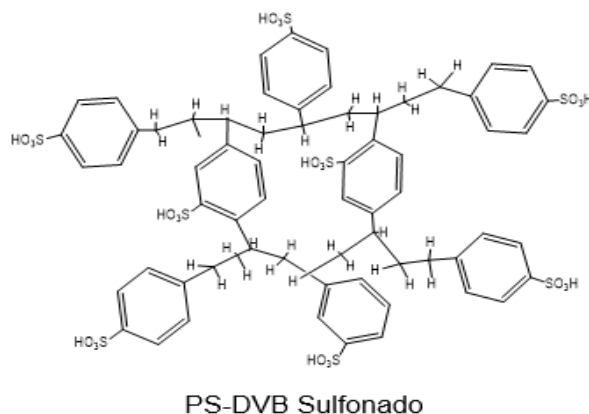


Figura 4. Estructura química de una resina de intercambio catiónico (Cjuno, 2005).

Las ventajas del uso de estos materiales poliméricos como catalizadores sólidos ácidos incluyen: una reducción de la corrosión del reactor, la facilidad de separación de productos, una menor contaminación en las corrientes de desechos y el reciclaje del catalizador (Hamer, 2001). Entre las distintas reacciones que emplean resinas de intercambio catiónico se encuentra la esterificación de glicerol, subproducto de la producción de Biodiesel, con ácido acético para la síntesis de mono- di- y tri-acetinas (ver **Figura 5**); estas últimas empleadas para mejorar la calidad de los combustibles y en la industria cosmética y de alimentos (Posada, 2010). La reacción de esterificación de glicerol con ácido acético usando resinas del tipo Amberlita se ha estudiado anteriormente en el Centro de Investigaciones en catálisis (CICAT) (Caballero G. B., Kinetic assessment of the production of acetins via glycerol esterification with acetic acid over amberlyst-35, 2019). Los resultados han mostrado que este tipo de catalizador supera a los óxidos inorgánicos en cuanto a desempeño catalítico (Caballero, 2013) (Garcia, 2017) siendo más activos y estables químicamente en la reacción.

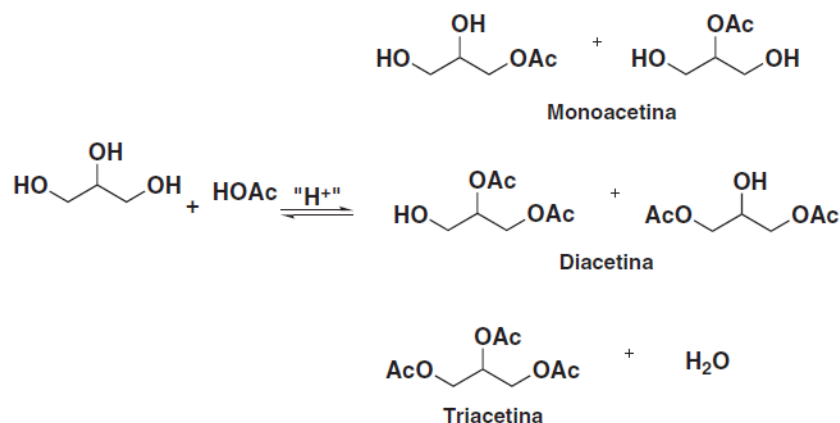


Figura 5. Esquema de reacción para la esterificación de glicerol con ácido acético (Caballero G. B., Kinetic assessment of the production of acetins via glycerol esterification with acetic acid over amberlyst-35).

En este contexto, el presente trabajo se enfocó en desarrollar una metodología para la síntesis de resinas de intercambio catiónico a partir de poliestireno expandido y evaluar el comportamiento catalítico de éstas en la esterificación del glicerol. Cabe mencionar que la síntesis de las resinas se hizo usando como materia prima poliestireno expandido en aras de buscar alternativas para reciclar los residuos de este tipo de polímeros. El estudio se enfocó en analizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales clave para su comportamiento catalítico.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar la síntesis de resinas catalíticas a partir de poliestireno expandido para la esterificación de glicerol con ácido acético.

1.2 Objetivos Específicos

Desarrollar un método para la transformación de poliestireno expandido en una resina sulfónica.

Estudiar el desempeño catalítico de las resinas en la esterificación del glicerol.

Analizar la relación entre las propiedades fisicoquímicas de las resinas y su desempeño en la reacción.

2. Descripción Metodológica

En esta sección, se presenta el protocolo de preparación de las resinas catalíticas y se exponen las técnicas de caracterización utilizadas. Además, se hace una descripción del procedimiento, las

condiciones empleadas durante la evaluación catalítica y las expresiones empleadas para presentar los resultados.

2.1 Síntesis del catalizador

Las matrices poliméricas para la síntesis de la resina catalítica se obtuvieron mediante tres procesos distintos: (1) la pulverización del poliestireno expandido (PSE); (2) la realización de un proceso de mezclado entre PSE-poliestireno de baja densidad (PEBD) y PSE-polietilentereftalato (PET), y (3) el entrecruzamiento de PSE con divinilbenceno.

2.1.1 Pulverización del PSE. Para este proceso, ~5g de perlas de poliestireno expandido comercial de peso molecular aproximado de $\sim 206000 \text{ g mol}^{-1}$ (ver **Apéndice A**) se diluyeron en 20mL de diclorometano (Merck, 99.9%) y luego esta solución se adicionó gota a gota a 100mL de etanol (Merck, 99.99%) para separar el polímero del solvente aprovechando la diferencia de polaridades. Como resultado, se obtuvo una pasta moldeable que se secó en una mufla a 105°C durante 2h. Finalmente, el sólido resultante se llevó a un molino planetario de bolas (Retsch PM100) usando una velocidad de molienda de 300rpm por 2h. Luego de la molienda, el material se tamizó y se clasificó por tamaños de partícula.

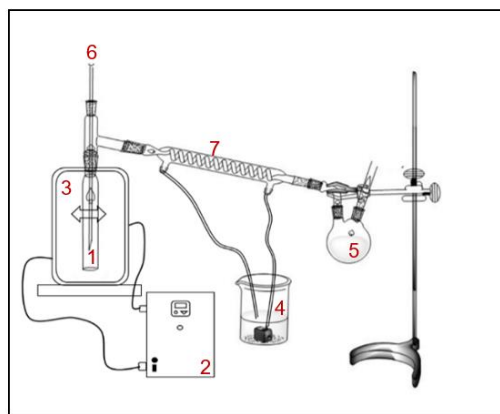
2.1.2 Mezclado de polímeros. Se sintetizaron un composito de poliestireno expandido con 50% p/p de polietileno de baja densidad (PSE-PEBD) y cuatro de poliestireno expandido con 50, 20, 10 y 2% p/p de polietilentereftalato (PSE-PET). Para la síntesis del composito de PSE-PEBD, se mezclaron cantidades adecuadas de una solución de 1g de PEBD (bolsa transparente comercial)

por 10mL de xileno (JT Baker, 98%) con otra solución de 1g de perlas de PSE por 20mL de diclorometano de tal manera que la cantidad resultante de composito fuese 1g con la concentración de polietileno deseada. La mezcla resultante se añadió gota a gota en 20mL de etanol. Se filtró la pasta obtenida y se secó en una mufla a 105°C por 6h. De manera similar, para la síntesis de los compositos de PSE-PET, se mezcló una solución de 3g de PET por 15mL de una mezcla de diclorometano y ácido trifluoroacético (Aldrich, 99%), relación volumétrica diclorometano/ácido trifluoroacético de 4, con otra solución de 1g de perlas de PSE por 20mL de diclorometano. Se usaron las cantidades necesarias de cada solución para obtener 1g de composito. La mezcla se goteó lentamente en 20mL de etanol. Se filtró la pasta obtenida y se secó en una mufla a 105°C por 6h. Para el proceso de mezclado de polímeros, se realizó una molienda criogénica con hielo seco, para evitar la degradación del composito, empleando el mismo molino planetario de bolas mencionado antes. El molino fue operado a 300rpm por 80min.

2.1.3 Entrecruzamiento entre PSE y divinilbenceno. Se realizó un entrecruzamiento de estireno con 2% en volumen de divinilbenceno. Para ello, se utilizó estireno analítico (Merck, 99%) y estireno proveniente de la pirólisis de perlas de poliestireno expandido comercial. El proceso de pirólisis se llevó a cabo a 380°C; velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹, durante 4h empleando ~60g de poliestireno expandido (pretratado a 150°C en una mufla por 1h). Para la pirólisis, se utilizó nitrógeno como gas de arrastre para llevar los vapores generados hacia un condensador y se ventearon los vapores que no condensaron como se ilustra en la **Figura 6**.

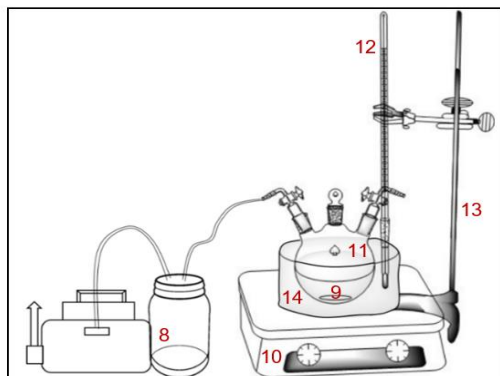
Para la etapa de polimerización, se empleó el método de polimerización en suspensión usando como agente dispersante agua desionizada y como estabilizante colágeno (gelatina sin sabor). La polimerización se llevó a cabo en el sistema que se muestra en la **Figura 7**. Para el proceso, se

empleó un balón de tres bocas de 100mL, en el cual se cargaron 50mL de agua, 5mL de estireno y 0.01mL de divinilbenceno. La mezcla se agitó magnéticamente a 300rpm durante 1h a temperatura ambiente. Luego, a esta suspensión se vertió una mezcla de 100mg de peróxido de benzoilo (Merck, 75%) en 5mL de agua desionizada y se incrementó lentamente la temperatura a 92°C. En este punto, se adicionó una mezcla precalentada a 100°C de 5g de colágeno disuelto en 30mL de agua desionizada. Finalmente, el sistema se sometió a vacío durante 10min, se purgó con N₂ y se selló por 1h. El sólido obtenido se filtró, se lavó con agua desionizada y etanol, y se secó en una mufla a 105°C durante 6h. En el transcurso del texto, PSa-DVB se refiere a la matriz polimérica obtenida a partir de estireno analítico, mientras que PSp-DVB se refiere a la sintetizada con estireno proveniente de la pirólisis.



1. Reactor
2. Controlador de temperatura
3. Horno
4. sistema de enfriamiento por bombeo
5. Depósito de estireno
6. Entrada de N₂
7. Condensador

Figura 6. Sistema para el proceso de pirólisis.



8. Sistema de vacío
9. Agitador magnético
10. Plancha de calentamiento con T controlada
11. Balón tres bocas
12. Termómetro
13. Soporte
14. Baño aceite mineral

Figura 7. Sistema para el proceso de polimerización y sulfonación.

2.2 Sulfonación de las matrices poliméricas

El proceso de sulfonación se llevó a cabo en un balón tres bocas de 100mL, en el cual 15mL de H_2SO_4 (Merck, 99.9%) con 0.02g de Ag_2SO_4 (Carlo Erba, 99%) se calentaron gradualmente hasta 90°C mediante un baño térmico de aceite mineral (ver **Figura 7**). Una vez la temperatura se estabilizó, se adicionó ~1g de alguna de las matrices sintetizadas anteriormente. Se purgó el sistema de reacción con nitrógeno y se mantuvo así por 4h. El contenido del balón se vertió en una solución acuosa 6M de H_2SO_4 sumergida en un baño de agua con hielo y se agitó durante 10min. El sólido resultante se filtró y se lavó dos veces con agua desionizada y etanol para eliminar el exceso de ácido. Finalmente, el sólido se secó a 90°C en una mufla durante toda la noche.

2.3 Determinación de propiedades fisicoquímicas

2.3.1 Determinación de Grupos Funcionales. Estos análisis se realizaron por medio de Espectroscopía infrarroja en un equipo ThermoFisher Nicolet iS50, empleando la técnica de ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Para el análisis, se emplearon 64 barridos con una resolución de 4cm^{-1} . Los espectros se midieron en el intervalo entre 400 y 4000cm^{-1} . Las muestras fueron colocadas directamente sobre la celda ATR; modelo Platinum Bruker con cristal de diamante.

2.3.2 Morfología, Área Superficial y Porosidad. El análisis morfológico se realizó con un microscopio electrónico QUANTA FEG 650 (FEI) en modo de alto vacío con un voltaje de aceleración de 20kV y equipado con un detector de electrones secundarios, Everhart Thornley Detector (ETD) y retro dispersados, Back Scattered Electrón Detector (BSED). Las muestras se colocaron sobre talones metálicos con cinta adhesiva de carbón y fueron recubiertas con una película fina de oro en un equipo Quorum 150ES. El análisis elemental EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) se realizó con un detector EDAX APOLO X con una resolución de 126.1 eV (en $\text{Mn K}\alpha$). La información semi-cuantitativa de los elementos químicos se efectuó con el Software EDX Genesis. La determinación de las propiedades texturales de las resinas se realizó mediante el análisis de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K obtenidas en un equipo 3FLEX (Micromeritics). Antes de cada prueba, 0.5g de muestra se desgasificaron bajo vacío durante toda la noche a 110°C . Las condiciones completas del análisis fueron similares a lo descrito en trabajos previos del CICAT (Molina, 2018) (Hernandez, 2018). El área superficial se estimó con el método Brunauer-Emett-Teller (Brunauer, 1938) en conjunto con el criterio de Rouquerol para seleccionar los puntos experimentales donde se minimiza la constante CBET (Rouquerol, 2005).

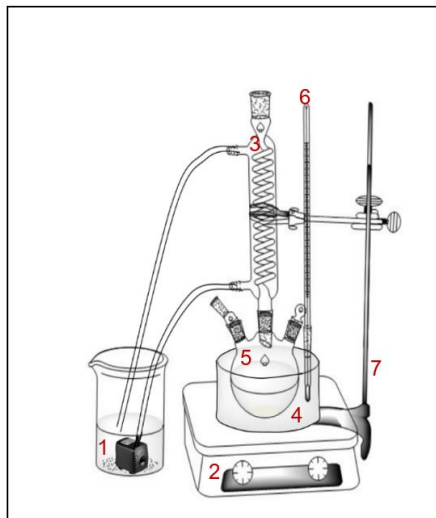
2.3.3 Degradación y Transición Térmica. La degradación térmica de las matrices poliméricas y de las resinas se determinaron mediante la técnica de Análisis Termogravimétrico (TGA) usando un equipo TGA Discovery (TA Instruments, Inc.). El intervalo de temperatura del análisis fue de 30 a 800°C; utilizando una velocidad de calentamiento de 5°C/min, bajo una atmósfera de nitrógeno (50mL/min), con el fin de evitar la degradación termo-oxidativa. Las temperaturas de transiciones vítreas y los eventos exotérmicos de las matrices y resinas sintetizadas se evaluaron mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido con Modulación de Temperatura (MTDSC) utilizando un equipo DSC Discovery (TA Instruments, Inc.). Los experimentos se realizaron bajo las siguientes condiciones: temperatura entre -10°C y 500°C, velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹, y bajo una atmósfera de nitrógeno (50mL min⁻¹).

2.3.4 Capacidad de Intercambio Catiónico. La capacidad de intercambio catiónico (mmol H⁺ g⁻¹) de las resinas sintetizadas y de una Amberlita-35, usada como referencia, se obtuvieron por medio de titulación ácido-base realizada en un equipo LitesizerTM500, Anton Paar, acoplado a un sistema de dosificación automatizado (Metrohm). El tratamiento de datos se llevó a cabo mediante el programa Kaliopé. Para los análisis, se dispersaron 60mg de la muestra en 60mL de una solución 0.01M de NaNO₃ en el vaso del equipo dotado con un agitador magnético. La titulación se realizó con una solución 0.1M de NaOH usando volúmenes de inyección de 0.025mL y una velocidad de inyección de 0.02mL min⁻¹ hasta un pH de 11. La capacidad de intercambio (C_{pI}) se calculó asumiendo una estequiometría de 1mol NaOH/1mol de SO₃H y con el volumen de solución necesario para llevar la muestra hasta un pH de 7 (v_{acu} en mL). Los resultados se normalizaron dividiendo por el peso de la muestra analizada (m_{cat} , en g), como se indica en la **Ecuación 1**. Donde, C_{base} es la concentración de la base empleada en mmol mL⁻¹.

$$CpI = \frac{C_{base} * v_{acu}}{m_{cat}} \quad (Ec. 1)$$

2.4 Evaluación catalítica

Las resinas sintetizadas se ensayaron en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. Las reacciones se llevaron a cabo en un balón de tres bocas con reflujo, sumergido en un baño de aceite mineral sobre una placa de agitación magnética con control de temperatura como se aprecia en la **Figura 8**. El reactor se cargó con 14g de glicerol, se agitó a 700 rpm, y se calentó lentamente hasta 100°C. En este punto, se añadió una mezcla de 40g ácido acético (relación en peso ácido acético/glicerol de 4.4) y 0.14g de catalizador (1% p/p respecto al glicerol). Se tomaron muestras de reacción (~0.5mL) a los 6, 9, 16, 29, 46 y 60min de operación. Las muestras se filtraron empleando filtros de jeringa con membrana de celulosa y diámetro de poro nominal de 0.45µm, con el fin de retirar las partículas de resina en suspensión. El análisis de productos se realizó por cromatografía de gases utilizando un equipo GC Agilent 6890 provisto de un brazo automatizado para la inyección y un detector de ionización de llama (FID). Se usó una columna capilar HP-1 (100 m x 0.25 mm x 0.5 µm, J&W Scientific) para la separación de moléculas y helio (99.99%, Linde Colombia) como gas de arrastre. Para el análisis cromatográfico, 140µL de la muestra se diluyeron en 1000µL de etanol (Merck, 99,9%) y se añadieron 140µl de 1,4-dioxano (Baker, 99%) como estándar interno. Se inyectaron muestras de 1 µl de esta solución en el GC. El horno del GC se programó con una rampa de temperatura inicial de 90°C durante 1min seguido de un calentamiento hasta 230°C a una velocidad de 5°C/min; ésta se mantuvo durante 1min.



1. Sistema de enfriamiento por bombeo.
2. Plancha de calentamiento con temperatura controlada
3. Sistema de reflujo
4. Baño térmico
5. Reactor (balón tres bocas)
6. Termómetro
7. Soporte

Figura 8. Sistema para la esterificación del glicerol.

Finalmente, la **Figura 9** muestra un diagrama de flujo que resume la metodología previamente descrita.

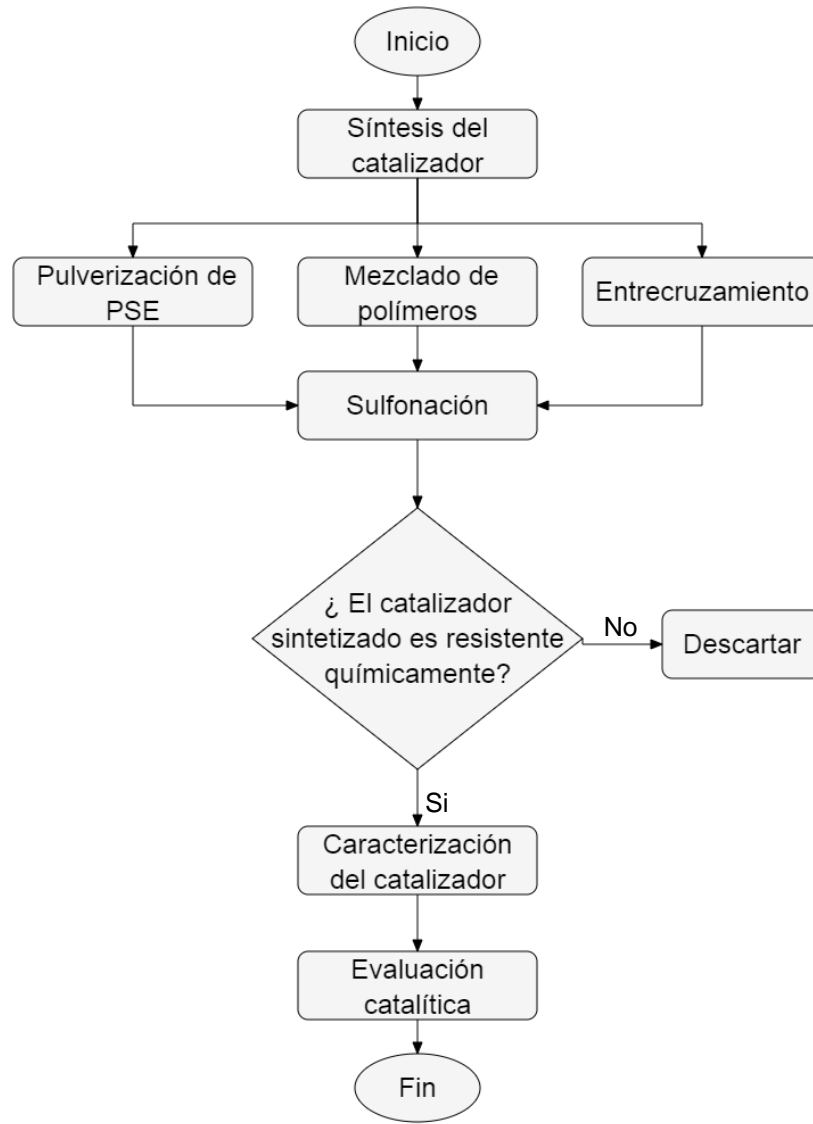


Figura 9. Diagrama de flujo de la metodología.

3. Resultados

Una vez sintetizadas las matrices poliméricas mediante las técnicas de pulverización, mezclado de polímeros y entrecruzamiento, se sometieron al proceso de sustitución electrofílica aromática (o sulfonación), obteniendo resinas de intercambio iónico que se caracterizaron y posteriormente se ensayaron como catalizadores en la esterificación de glicerol con ácido acético en fase líquida.

3.1 Propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados

3.1.1 Determinación de Grupos Funcionales. La **Figura 10a** exhibe los espectros ATR de las matrices poliméricas sintetizadas mediante las técnicas de pulverización y mezclado de polímeros. Se observan bandas características presentes en dichas matrices poliméricas, tales como: la presencia de una señal en 2916cm^{-1} relacionada con la tensión aromática de los enlaces C-H, una señal alrededor de 1492cm^{-1} que corresponde al estiramiento del enlace C-C y otra a 696cm^{-1} asociada a los aromáticos de frecuencia combinada C-H. Estas bandas son representativas de la estructura del poliestireno expandido (León R. , 2007) (Vardhan, 2018) (León S. , 2008). Por otro lado, la adición de un nuevo polímero al poliestireno llevó a la detección de las contribuciones propias de cada material incorporado, tales como: una señal en 2847cm^{-1} correspondiente al estiramiento asimétrico fuerte del enlace $-\text{CH}_2$ presente en el polietileno de baja densidad (Gulmine, 2002), una señal en 1678cm^{-1} debida a la vibración de tensión de $\text{C}=\text{C}$ y una señal en

1284 cm^{-1} relacionadas con la tensión de los enlaces C-O presentes en la estructura del polietilentereftalato (Ramírez, 2015).

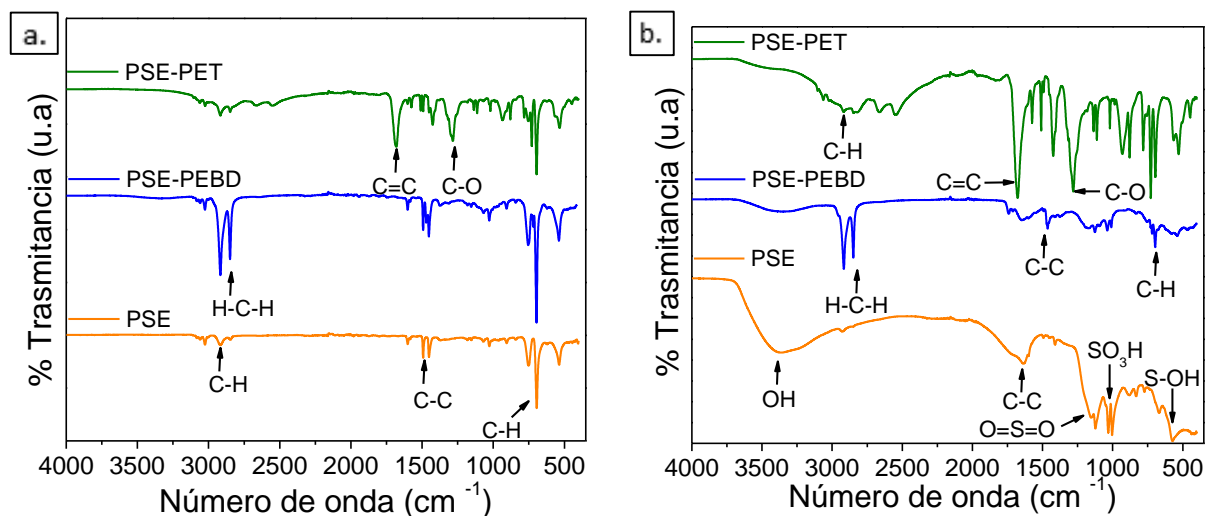


Figura 10. Espectros ATR de las matrices PSE, PSE-50%PEBD, PSE-50%PET antes (a) y después (b) del proceso de sulfonación.

Por otra parte, la **Figura 10b** muestra los espectros ATR de las matrices sulfonadas. Para el caso del poliestireno expandido, se observó una banda ancha en la región entre 3600-3100 cm^{-1} que es típica del estiramiento de los grupos hidroxilos del ácido sulfónico. También, se registraron señales en 1221 y 1121 cm^{-1} que están relacionadas con los estiramientos asimétrico y simétrico del enlace O=S=O, respectivamente, y, finalmente, un pico en 1070 cm^{-1} que es característico del estiramiento simétrico del enlace SO₃H-anillo aromático (León R. , 2007) (Cjuno, 2005). Estos resultados confirmaron una sulfonación exitosa, aunque, en este caso, las resinas sintetizadas se solubilizaron muy fácilmente en agua y en etanol. Ambos líquidos fueron usados para el lavado de las resinas. Debido a la altísima solubilidad de estas resinas, las mismas fueron descartadas en lo subsiguiente de la investigación. De manera similar, para el composito PSE-PEBD se

DVB es un polímero entrecruzado con estructura tridimensional (Wade, 2012). La **Figura 12b** muestra los espectros ATR-IR de las matrices sometidas al proceso de sulfonación. Las estructuras de ambos materiales son similares según la distribución de grupos funcionales de acuerdo con las señales presentes en 1221 y 1121cm^{-1} , correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, respectivamente; la señal en 1070cm^{-1} , relacionada con el estiramiento del enlace SO_3H que aporta los sitios activos a la resina, y la señal en 675cm^{-1} , debida a la flexión débil del enlace $\text{S}-\text{O}$ sulfónico. Las bandas relacionadas con la presencia de grupos sulfónicos que fueron registradas para las resinas aquí sintetizadas fueron similares a las encontradas para la resina comercial Amberlita-35 empleada como referencia, **Figura 12b**. Por otro lado, en la región entre $3600\text{-}3100\text{cm}^{-1}$, correspondiente al estiramiento de los grupos hidroxilos del agua, cada material muestra bandas con distinta intensidad lo que sugiere que poseen diferentes grados de hidratación. En el **Apéndice B3** se muestra el hinchamiento por la hidratación de las resinas PSp-DVB y PSa-DVB, corroborando la intensidad en la banda de hidroxilos que se observa en el espectro IR en la **Figura 12b**. El grado de hidratación depende principalmente del porcentaje de reticulación y de la capacidad de intercambio iónico (o grado de sulfonación) de los materiales; entre mayor sea el valor de estas dos propiedades, más alto es el grado de hidratación (Cjuno, 2005) (Guan, 2005). Teniendo en cuenta que las resinas PSa-DVB y PSp-DVB presentaron una capacidad de intercambio cercana (ver **Sección 4.1.4**), las diferencias en el grado hidratación se pueden deber al porcentaje de reticulación. En este caso, la resina PSa-DVB probablemente presenta un mayor porcentaje de reticulación. Si hay una diferencia en el grado de reticulación de las dos resinas, esta diferencia puede estar asociada con la pureza del estireno (ver **Apéndice B4**) y no a las variaciones en las condiciones de síntesis, se replicó los materiales y se obtuvo el mismo comportamiento, como se muestra en el **Apéndice B5**. Aparte de los hallazgos mencionados, las resinas PSa-DVB

y PSp-DVB fueron estables químicamente y, en consecuencia, fueron usadas en las siguientes etapas de la investigación.

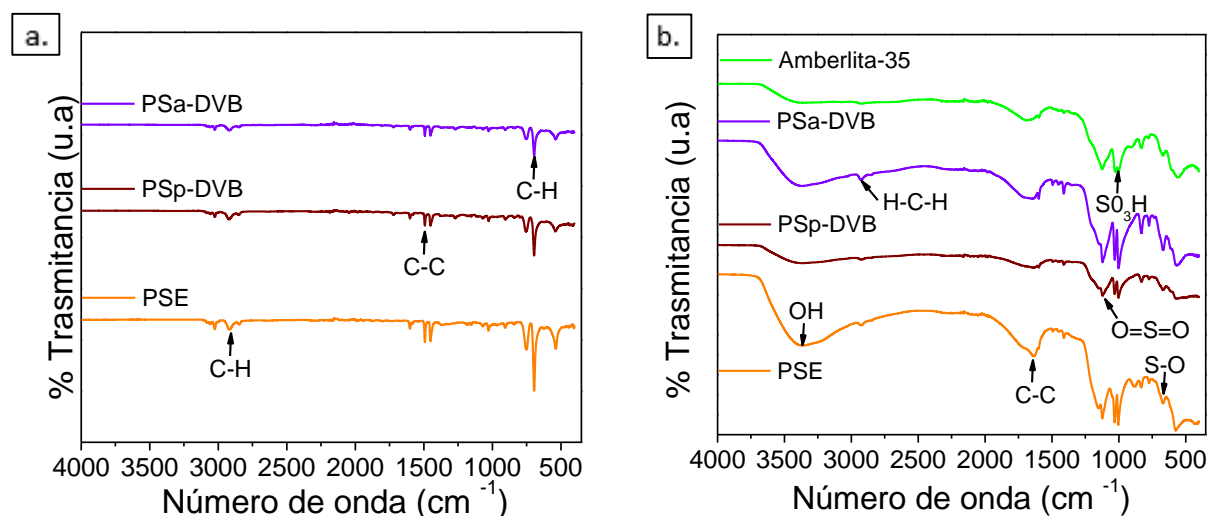


Figura 12. Espectros ATR de las matrices PSE, PSp-DVB, PSa-DVB (a) antes y (b) después del proceso de sulfonación y la Amberlita-35.

3.1.2 Morfología, área superficial y porosidad. La Figura 13 presenta los resultados de microscopía electrónica de barrido para las matrices poliméricas PSp-DVB y PSa-DVB y los histogramas ASH (The Buriak Group Data Plotter, 2000) para las distribuciones de tamaño de partículas registradas, como se puede apreciar los materiales presentan morfología esférica, que es lo esperado por el método de polimerización usado en este trabajo. El PSp-DVB exhibió una distribución de diámetro de partícula bimodal que oscila entre 50-300 μm con máximos en alrededor de 150 μm y 250 μm , mientras que el PSa-DVB mostró una distribución unimodal entre 50-300 μm con un máximo en 150 μm . Estos resultados son similares a las perlas de copolímero de estireno-DVB sintetizadas por Pepper (Pepper, 1951).

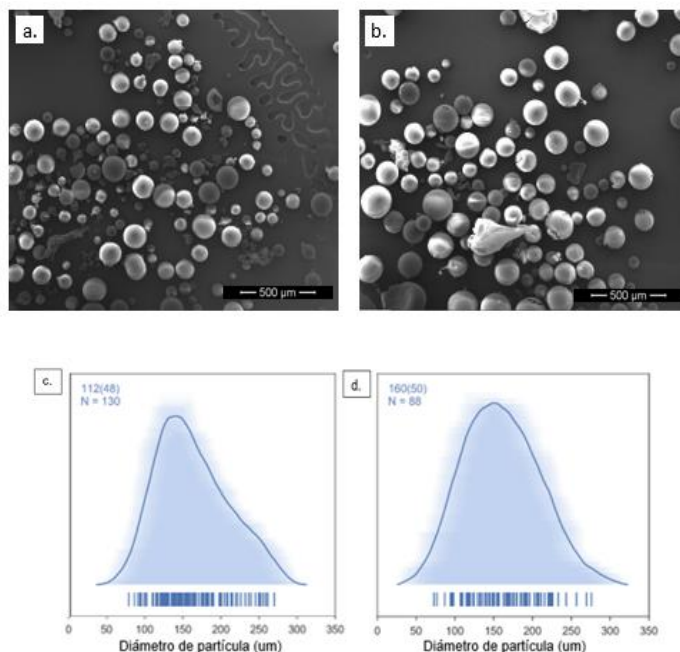


Figura 13. Micrografías SEM y distribución de tamaño de partícula para la matriz (a-c) PSp-DVB y (b-d) PSa-DVB.

Por otro lado, la **Figura 14** muestra las micrografías para las resinas. Se observa que, después de la sulfonación, las esferas se transformaron en un material granulado. Esto puede atribuirse a la ruptura de las perlas causada por la tensión generada mediante la introducción del grupo SO_3H (Coutinho, 2004). Para el caso de la Amberlita-35, la micrografía presentada muestra que esta resina posee una morfología esférica. Los análisis EDS de estos materiales (ver **Tabla 1**) mostraron que las composiciones atómicas de las resinas sintetizadas son similares a la de la Amberlita-35. Particularmente, la relación atómica S/C para PSp-DVB fue ~ 0.21 , para PSa-DVB fue ~ 0.17 y para la Amberlita-35 fue ~ 0.17 . Dado la baja cantidad de DVB empleado en la polimerización (2%), es posible asumir que la matriz polimérica está formada principalmente por estireno que posee ocho átomos de carbono de los cuales dos átomos del anillo aromático se pueden sulfonar, preferiblemente en posición *para*- (ver **Figura 15**) (Wade, 2012). Bajo esta consideración, la

máxima relación atómica S/C es 0.25. Teniendo esto en cuenta, las resinas sintetizadas poseen un grado de sulfonación de ~80% que son similares a la de la Amberlita comercial. Finalmente, los resultados de fisisorción de N₂ mostraron que las resinas sintetizadas son sólidos no porosos con área superficial BET menor que 1m² g⁻¹, por tanto son resinas tipo gel (Díez, 1994), en comparación con la Amberlita-35 que es un material mesoporoso con diámetro promedio de poro de 31nm y área BET de 38m² g⁻¹ (Caballero G. B., Revisiting glycerol esterification with acetic acid over Amberlyst-35 via statistically designed experiments: overcoming transport limitations, 2019).

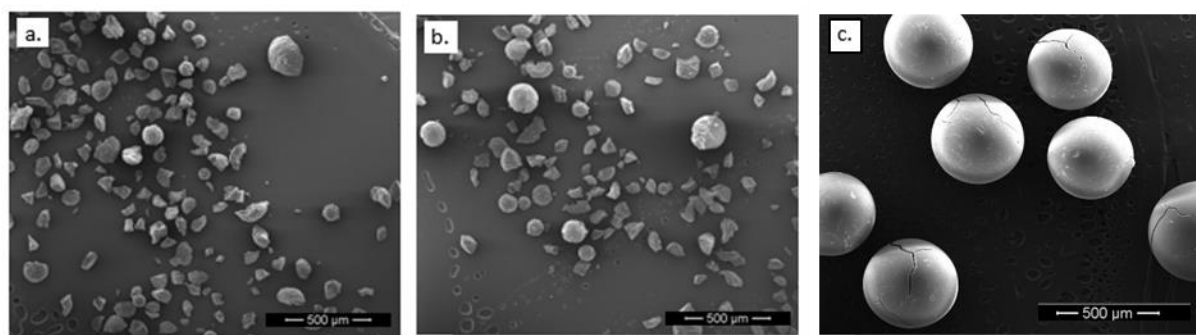


Figura 14. Micrografías SEM del (a) resina PSp-DVB, (b) resina PSa-DVB y (c) la Amberlita-35.

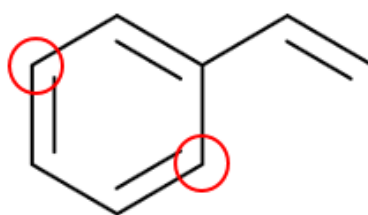


Figura 15. Átomos de carbono del estireno que pueden ser sulfonados (Wade, 2012).

Tabla 1.

Porcentaje atómico estimado por EDS de las resinas.

Elemento	PSp-DVB	PSa-DVB	Amberlita-35
CK	66.89	68.08	68.68
OK	18.34	20.10	19.31
AuM	00.58	00.45	00.43
SK	14.19	11.38	11.59

3.1.3 Degradación y Transición Térmica. Los resultados del análisis termogravimétrico para los polímeros entrecruzados PSa-DVB y PSp-DVB se exhiben en la **Figura 16**, en donde se puede evidenciar la pérdida de peso en cada material a medida que se aumenta la temperatura. La **Figura 16a** presenta las curvas TGA y su derivada para la matriz PSp-DVB. La primera pérdida de peso corresponde al 6,9% entre 100-205°C, que se atribuye a los volátiles y agua. A continuación, hubo una pérdida del 90.5% entre 360-450°C que representa la descomposición total del polímero. El comportamiento descrito para los polímeros entrecruzados PSp-DVB fue similar al de la matriz polimérica PSa-DVB, **Figura 16b**, que presentó pérdidas de peso de 2.5 y 97% entre 120-180 y 360-450°C, respectivamente. Una diferencia en los termogramas obtenidos radicó en la amplitud de la derivada en la segunda pérdida de peso, la cual fue mayor en la matriz PSp-DVB indicando una mayor polidispersidad del copolímero, es decir, una mayor variación en los tamaños de las cadenas poliméricas. Gutch et al. (Gutch, 2011) y Bratek et al. (Bratek, 2002) reportaron intervalos de degradaciones térmicas similares en sus trabajos con materiales análogos.

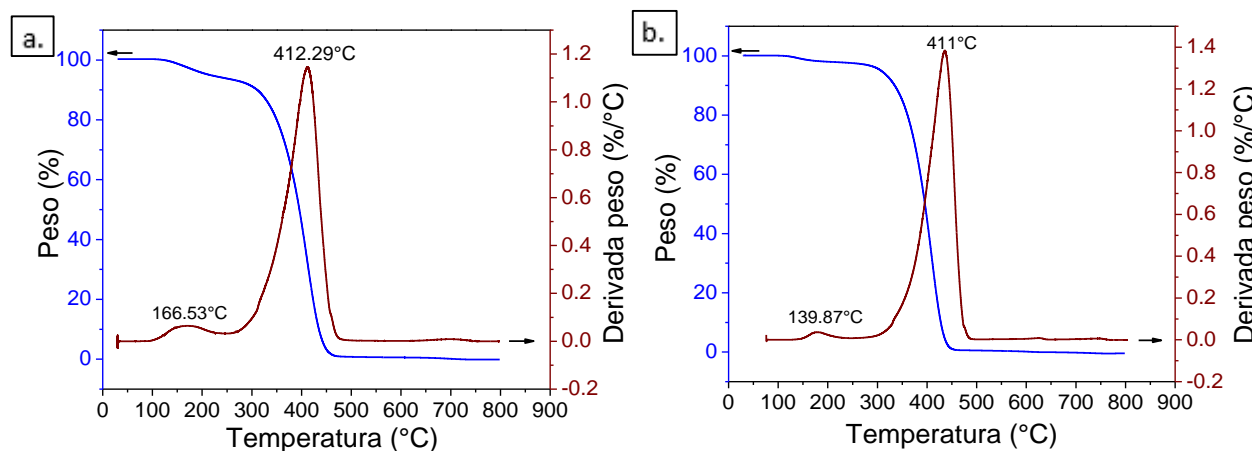


Figura 16. Curvas termogravimétricas de las matrices (a) PSp-DVB y (b) PSa-DVB.

Por otra parte, la **Figura 17** muestra los termogramas de las resinas sintetizadas y la Amberlita-35. La **Figura 17a** permite observar la descomposición térmica de la resina PSp-DVB. Ésta presenta tres pérdidas de peso, la primera equivale a un 23% y ocurre entre 50-100°C, asociada a la vaporización de agua, la segunda del 20% sucede entre 250-320°C y se atribuye a la descomposición de grupos de ácido sulfónico y la tercera del 14% se lleva a cabo entre 390-450°C, en donde se alcanza un grado parcial de descomposición del polímero (Guan, 2005) (Suresh, 2017). Ahora bien, en la **Figura 17b** se muestra la descomposición térmica de la resina PSa-DVB cuyo comportamiento fue similar al anteriormente descrito, pérdidas de peso del 26, 21 y 17% durante los mismos rangos de temperatura. Adicionalmente, la **Figura 17c** presenta la descomposición térmica de la Amberlita-35, usada como referencia. Ésta presentó pérdidas de peso de 19% entre 40-80°C que típicamente se asocia a los compuestos volátiles, otra pérdida de 22% entre 140-180°C perteneciente a la descomposición de grupos de ácido sulfónico. Por último, entre 260-330°C, se generó una pérdida del 20% asociada a la descomposición parcial de la matriz polimérica. La comparación de los termogramas permite observar que la temperatura de degradación de las resinas sintetizadas fue mayor que la de la Amberlita-35. Por tanto, se puede

concluir que las resinas aquí sintetizadas poseen una mayor estabilidad térmica que la Amberlita comercial.

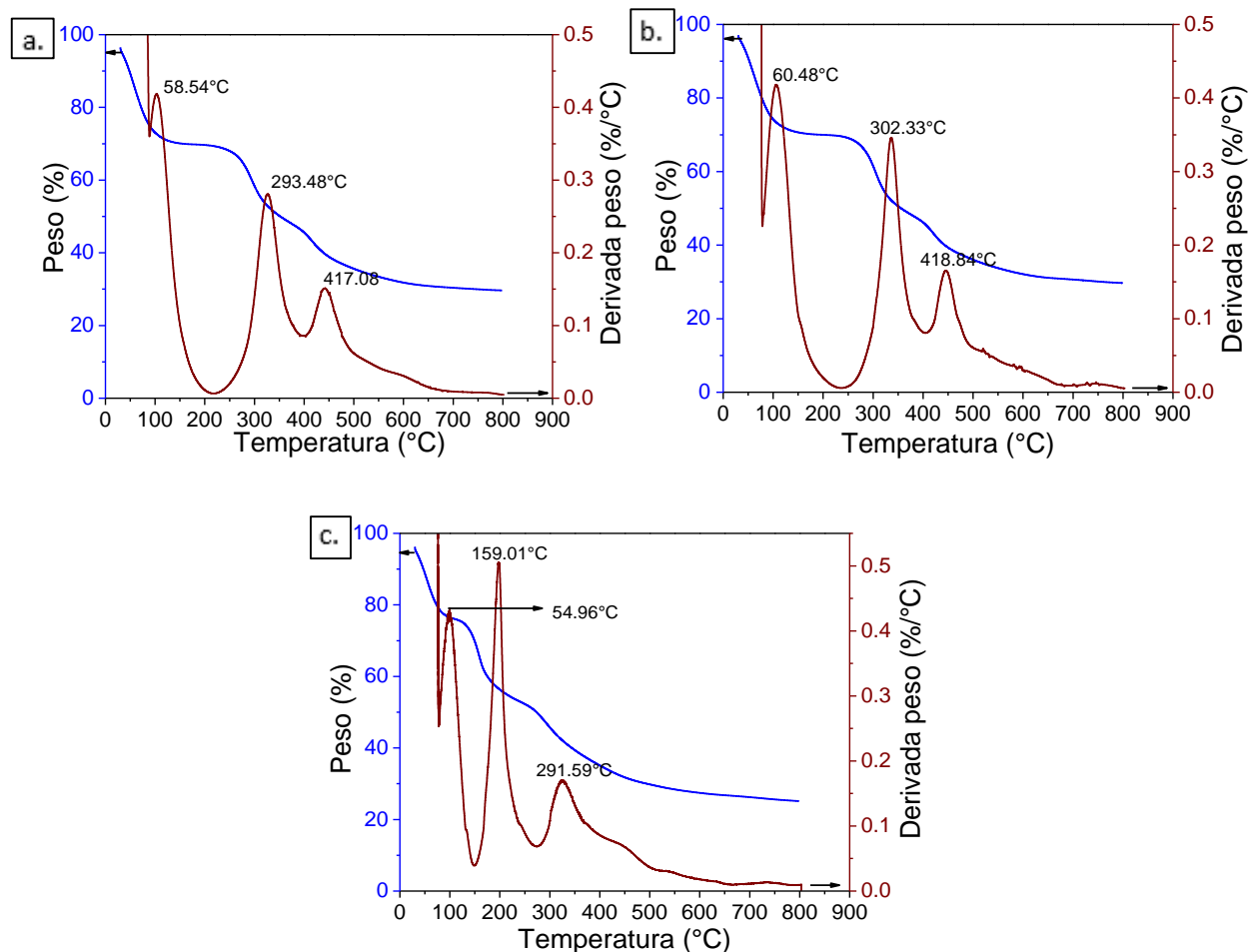


Figura 17. Curvas termogravimétricas de las resinas (a) PSp-DVB, (b) PSa-DVB, y (c) la Amberlita-35.

A continuación, se presenta el análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), a partir del cual, se logró conocer la temperatura de transición vítrea (T_g), es decir, la temperatura por debajo de la cual puede usarse el material sin ninguna alteración estructural. La **Figura 18** muestra la comparación de las curvas calorimétricas para cada material. Las matrices poliméricas PSp-

DVB y PSa-DVB mostraron temperaturas de transición vítrea equivalentes: 98 y 99°C, respectivamente. Estos valores son levemente menores que el del poliestireno, 102°C. Las resinas derivadas de PSp-DVB y PSa-DVB también presentaron una temperatura de transición similar; 91 y 89°C, respectivamente, en concordancia con lo reportado en la literatura (Martins, 2007) (Suresh, 2017). Los valores de T_g de las resinas aquí sintetizadas son inferiores a la de la Amberlita-35; 102°C, lo que evidencia que hay una diferencia estructural entre estos materiales.

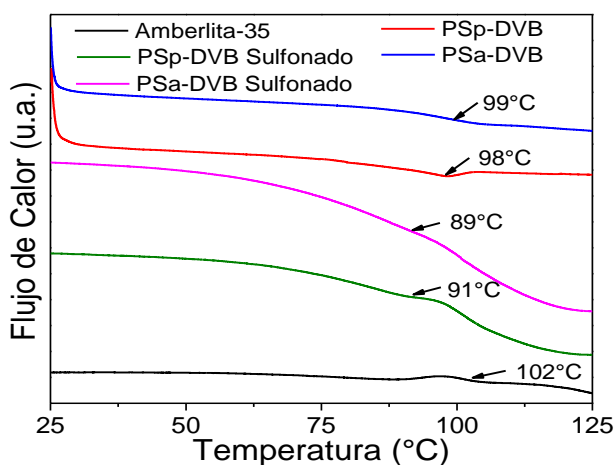


Figura 18. Curvas gravimétricas para las matrices poliméricas y las resinas

3.1.4 Capacidad de intercambio catiónico. Los resultados que se exhiben en la **Tabla 2** representan la capacidad de intercambio (en mmol H⁺ g⁻¹) de las resinas sintetizadas y de la Amberlita-35. En orden de mayor a menor capacidad de intercambio se obtuvo: PSa-DVB > PSp-DVB > Amberlita-35. Ver **Apéndice C**, en donde se presentan los valores empleados en la ecuación 1 para el cálculo de esta propiedad. Los resultados obtenidos indican que las resinas aquí sintetizadas poseen mayor capacidad de intercambio iónico o sitios activos catalíticos que los encontrados en una Amberlita-35 comercial.

Tabla 2.

Capacidad de intercambio catiónico para cada material por triplicado.

Resinas	mmol H ⁺ g ⁻¹			Desv. estándar
	R1	R2	R3	
PSp-DVB	7.7	7.6	7.7	0.05
PSa-DVB	9.1	9.0	9.2	0.08
Amberlita-35	5.0	5.1	5.1	0.05

3.2 Comportamiento catalítico de las resinas

Los productos de reacción observados y cuantificados en los ensayos catalíticos fueron: mono-, di- y tri-acetina. La evolución de la actividad catalítica y la selectividad hacia los diferentes productos de reacción en función del tiempo se presentan en la **Figura 19b**. Durante el transcurso de la reacción, las resinas sintetizadas presentaron mayor conversión de glicerol y selectividad hacia di- y tri-acetinas que la Amberlita-35. Por ejemplo, a los 16min, las conversiones y las selectividades hacia di-acetinas fueron 60, 50 y 42%, y 20, 18 y 6% para PSp-DVB, PSa-DVB y la Amberlita-35, respectivamente, y a los 60min, las selectividades hacia tri-acetinas 3.5, 3.0 y 0.5%, respectivamente. Estos resultados reflejan el hecho que los materiales sintetizados cuentan con un mayor número de sitios activos (o mmol H⁺ g⁻¹) y a que, además, carecen de nanoporos. Por tanto, los sitios activos se encuentran completamente expuestos en la superficie de los catalizadores, favoreciendo la esterificación del glicerol. Uno de los inconvenientes que se tienen con las resinas nanoporosas en reacciones de esterificación son las limitaciones de transferencia de masa, ya que los productos de reacción son moléculas grandes lo que dificulta su salida de los poros y retrasa el proceso catalítico, como es el caso de las acetinas (Caballero G. B., Revisiting glycerol esterification with acetic acid over Amberlyst-35 via statistically designed experiments:

overcoming transport limitations, 2019). Otro inconveniente que presentan las resinas nanoporosas es la retención del agua producida en la reacción dentro de los poros, ya que esto puede inhibir los sitios activos (Coutinho, 2004).

La **Figura 19a** también muestra que la resina PSp-DVB presentó mayores conversiones de glicerol y selectividad hacia di- y tri-acetinas en comparación con PSa-DVB; a pesar de que esta última mostró una mayor concentración de sitios activos o capacidad de intercambio. Esto último se atribuye a que la resina PSa-DVB se hidrata con facilidad (ver **Sección 4.1.1**), desplazando el equilibrio de la reacción dado que el agua es un producto y se está reteniendo en el catalizador. Finalmente, los materiales después de la reacción se lavaron con abundante agua y etanol, se secaron y se les realizó una titulación acido-base para constatar que no hubo pérdidas de sitios activos por lixiviación. Se encontró que la capacidad de intercambio catiónico se mantuvo intacta para ambos materiales indicando que no hubo lixiviación de los sitios activos.

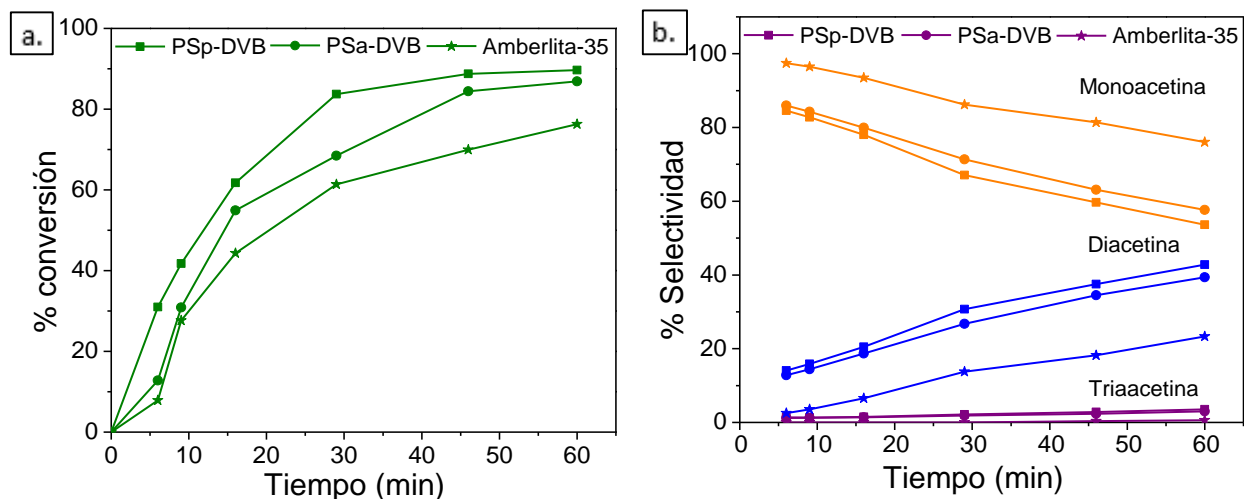


Figura 19. (a) Conversión de glicerol y (b) selectividad hacia acetinas para los distintos catalizadores o resinas.

4. Conclusiones

Se logró establecer una metodología para la síntesis de resinas de intercambio iónico y catalíticas estables, a partir de la modificación química de poliestireno expandido, lo que constituye una alternativa para el reciclaje de residuos provenientes de este tipo de material.

Las resinas sintetizadas presentaron una alta estabilidad térmica y una alta capacidad de intercambio catiónico en comparación con una resina comercial Amberlita-35. Esto último se tradujo en una alta concentración de sitios activos para la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético. Estas características aunadas con la ausencia de nanoporos favorecieron el desempeño catalítico durante la esterificación de glicerol. En específico, las resinas sintetizadas tuvieron una mayor actividad catalítica y selectividad hacia di- y tri-acetinas que la referencia comercial empleada.

5. Recomendaciones

Dados los resultados de esta investigación, se recomienda evaluar y mejorar cada una de las etapas de la síntesis de las resinas de intercambio iónico obtenidas, en aras de una probable implementación del proceso a escala piloto.

Referencias Bibliográficas

- Anton Paar. (2016). Measure what is measurable and make measurable that which is not. Austria.
- Arandes, B. L. (2004). Resiclado de residuos plásticos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v(1), 28-45.
- Barrett, J. H. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I computations from nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, LXXIII(1), 373-380. doi:10.1021/ja01145a126
- Bekri, B. B. (2006). Converting Waste Polystyrene into Adsorbent: Optimisation of Reaction Parameters and Properties. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, XXII(3), 185-195.
- Bratek, B. K. (2002). Carbo adsorbent from waste ion-exchange. *CARBON*, XL(1), 2213-2220.
- Brunauer, E. T. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers . *Journal of the American chemical society*, LX(2), 309-312.
- Caballero. (2013). Esterificación de glicerol con catalizadores ácidos para la producción de triacetina. Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander.
- Caballero, G. B. (2019). Kinetic assessment of the production of acetins via glycerol esterification with acetic acid over amberlyst-35. *Chemical Engineering Science*, CCVII(1), 91-104.
- Caballero, G. B. (2019). Revisiting glycerol esterification with acetic acid over Amberlyst-35 via statistically designed experiments: overcoming transport limitations. *Chemical ENGINEERING Science*, CCVII(1), 91-104.

- Cjuno, A. A. (2005). Síntesis de un intercambiador catiónico a partir de poliestireno comercial/residual. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, VIII(1), 3-10.
- Coutinho, S. G. (2004). Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts. *European Polymer Journal*, XL(1), 1525-1532.
- Díez. (1994). Estudio, desarrollo y caracterización de resinas quelantes de iones metálicos. Aplicación en sistemas de impacto ambiental y en el diseño de nuevos métodos cromatográficos. Bellaterra: Departament de Química.
- Garcia, L. (2017). Exploración de metales sulfatados soportados para la reacción de esterificación de glicerol. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Guan, Z. L. (2005). Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics. *European Polymer Journal*, XLI(1), 1554-1560.
- Gulmine, J. H. (2002). Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, XXI(1), 557-563.
- Gutch, S. (2011). N,N-Dichloro Poly(styrene-co-divinyl benzene) Sulfonamide Polymeric Beads: An Efficient and Recyclable Decontaminating Reagent for O,S-Diethyl MethylPhosphonothiolate, a Simulant of VX. *Journal of Applied Polymer Science*, CXXI(1), 2250-2256. doi:10.1002/app.33886
- Hamer, S. (2001). Solid acid catalysis using ion-exchange resins. *Applied catalysis*, V(1), 45-62.
- Hernandez, R. (2018). Síntesis por ablación láser pulsada de nanopartículas de oro y uso de las mismas en catalizadores soportados para combustión catalítica de metano. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Jaramillo, Z. (2008). Aprovechamiento de los residuos sólidos orgánicos en Colombia. Medellín.
- León, R. (2007). Síntesis, caracterización y aplicación del PS retrecruzado a partir de residuos de PS. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, VII(2), 112-137.

- León, S. (2008). Synthesis and characterization of the polystyrene-asphaltene graft copolymer by FT-IR spectroscopy. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, III(4), 157-.
- Malvern Instruments Ltd. (2017). Molecular weight measurements with the Zetasizer Nano system. Malvern. Retrieved from www.malvern.co.uk
- Martins, H. A. (2007). NMR analysis of sulfonated polystyrene. *Ann. Magn. Reson.*, VI(1), 46-55.
- Molina, S. (2018). Análisis de la hidroxilación de guayacol bajo diferentes condiciones de temperatura y cantidad de sitios activos sobre un catalizador de níquel soportado en alúmina modificada con silicio. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Pepper. (1951). Sulphonated cross-linked polystyrene. a monofunctional cation- exchange resin. *Journal of Applied Chemistry*, I(1), 124-131.
- Posada, C. (2010). Análisis de la refinación de glicerina como coproducto en la producción de biodiésel. *Redalyc.org*, XIV(1), 9-27.
- Ramírez, V. A. (2015). Comportamiento térmico de películas de almidón de plátano con poli(etileno tereftalato) degradado. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, XIV(2), 513-521.
- Rouquerol, L. (2005). Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII)*. Aix-En-Provence, VII(1), 49-56. doi:10.1016/s0167
- Schmidt, C. V. (2011). Flexural test on recycled polystyrene. *Journal Procedia Engineering*, X(1), 931-935.
- Sulkowski, N. S. (2009). Study of the sulfonation of expanded polystyrene waste and of properties of the products obtained. *Pure and Applied Chemistry*, LXXXI(12), 2417-2424.
- Sulkowski, N. S. (2010). Chemical recycling of polystyrene. Sulfonation with different sulfonation agents. *Taylor & Francis*, DXXIII(1), 218-227.

Suresh, A. V. (2017). Esterification of free fatty acids in non- edible oils using partially sulfonated polystyrene for biodiesel feedstock. *Industrial Crops and Products*, XCIX(1), 66-74.

Técnica, I. C. (2019, Enero). Retrieved from <http://www.ictsl.net/productos/propiedadestecnicas/plastico/021b0798660e8bb04.html>

The Buriak Group Data Plotter. (2000, Enero 7). Retrieved Octubre 1, 2019, from <https://maverick.chem.ualberta.ca/plot/>

Vardhan, S. (2018). FT-IR investigations on effect of high doses of gamma radiation-induced damage to polystyrene and mechanism of formation of radiolysis products. *Radiation and Environmental Biophysics*, LVII(2), 301-310.

Wade. (2012). *Química Orgánica*. Naucalpan de Juárez: PEARSON EDUCACIÓN.

Apéndices

Apéndice A. Determinación del peso molecular promedio del PSE usado para la síntesis de las resinas de intercambio catiónico.

El peso molecular promedio del poliestireno expandido se halló usando el sistema Zetasizer Nano por dispersión estática de luz a 90°. Este método utiliza la ecuación de Rayleigh (Malvern Instruments Ltd, 2017) que se muestra a continuación:

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2C \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde, K_C es la constante de Debye, C es la concentración de la muestra, R_{θ} es la relación de Rayleigh, M_w es la masa molecular promedio en peso y A_2 es el segundo coeficiente virial. Se prepararon cuatro soluciones a diferentes concentraciones de tolueno y PSE, tales como 36, 28, 20 y 12mL/mg, empleando como solvente de referencia tolueno. Posteriormente, se introdujo un 1mL de cada solución en una celda de cuarzo con dimensiones internas 10mm x 10mm x 45mm, que se insertó en la cámara del equipo litesizerTM500, y se dio inicio al análisis en el software Kalliope (Anton Paar, 2016), para finalmente construir el gráfico Debye que relaciona $\left(\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}}\right)$ en función de la concentración de PSE en cada solución analizada, tal como se muestra a continuación:

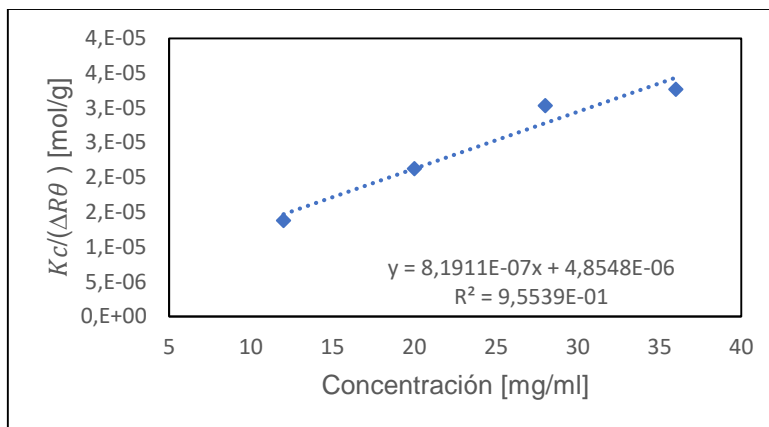


Figura A. Gráfico Debye

Mediante el inverso del intercepto ($4.8548E-06$) es posible determinar el peso molecular promedio del PSE que equivale a 205981.70 (g mol^{-1}).

Apéndice B. Composito PSE-PEBD 50 % p/p de cada polímero

- 1) En la siguiente figura se observa la separación en dos fases de los polímeros constituyentes de la mezcla PSE-PEBD 50 %.

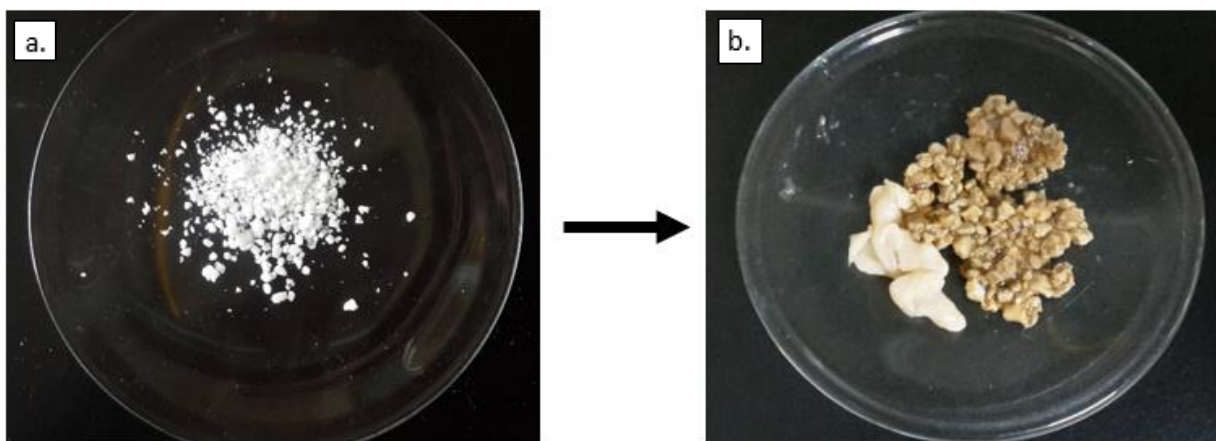


Figura B1. Composito PSE-50%PEBD a) antes b) después del proceso de sulfonación.

- 2) Espectros ATR para las diferentes composiciones de composites sintetizados, con composiciones de 2,10 y 20% p/p de PET.

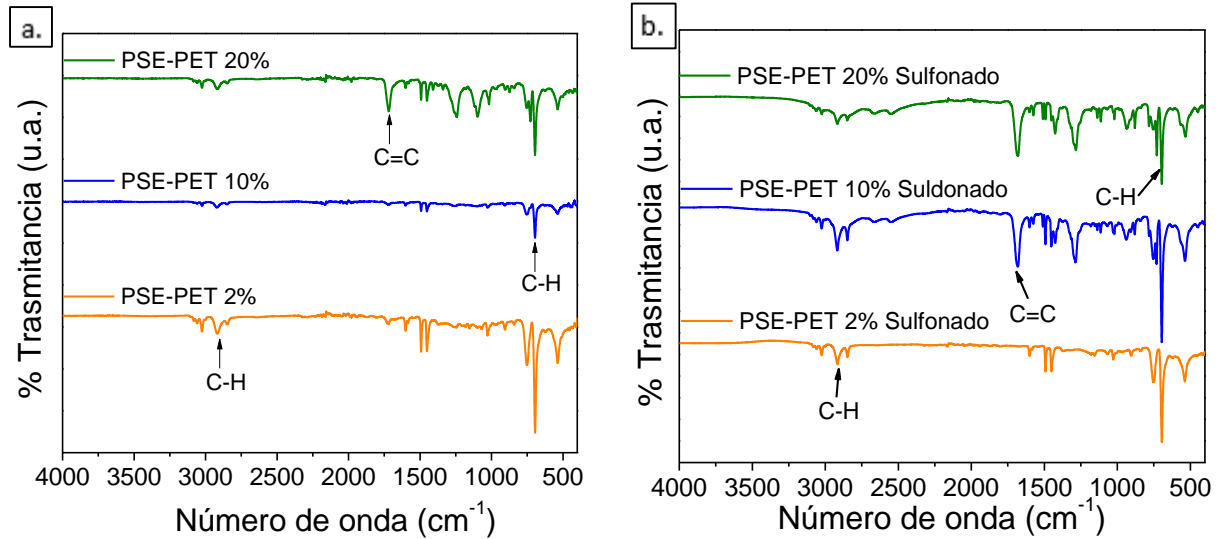


Figura B2. Espectros ATR a) composites b) Composites luego de la sulfonación.

- 3) Hinchamiento de las resinas PSp-DVB, PSa-DVB sulfonadas.

El grado de absorción de agua es dependiente del porcentaje de reticulación y el grado de sulfonación, en la siguiente figura se observa un mayor hinchamiento en la resina PSa-DVB ya que el grado de sulfonación es más alto con respecto a la resina PSp-DVB.

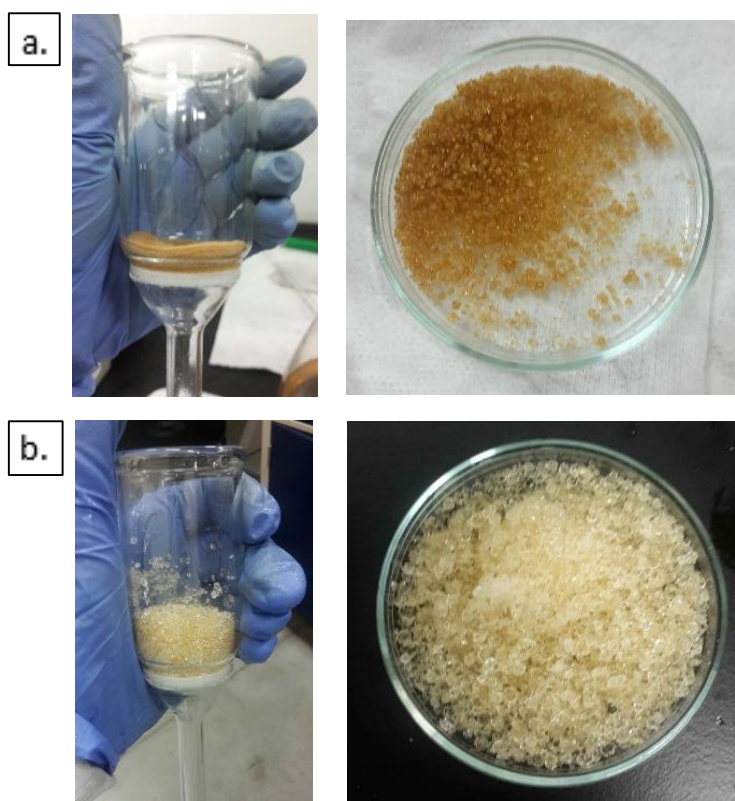


Figura B3. Hinchamiento por absorción de agua a) resina PSp-DVB b) resina PSa-DVB.

4) Espectros ATR del estireno producto del proceso de pirólisis y estireno de grado analítico.

En la **Figura B4** se exhibe el espectro ATR del estireno producto del proceso de pirólisis en comparación con el estireno de grado analítico, se puede observar la presencia de una señal en 3025 cm^{-1} representativa del estiramiento C-H, otra señal en 1630 y 1430cm^{-1} típicas del estiramiento vinílico y aromático del C=C respectivamente, y una señal en 930cm^{-1} correspondiente al estiramiento de =C-H (Wade, 2012).

Es importante destacar que en el espectro del estireno producto de pirólisis tiene una contribución adicional y diferente con respecto al estireno analítico que se presume que se debe a las impurezas en el proceso de pirólisis, Sin embargo, esto no se estudió a detalle.

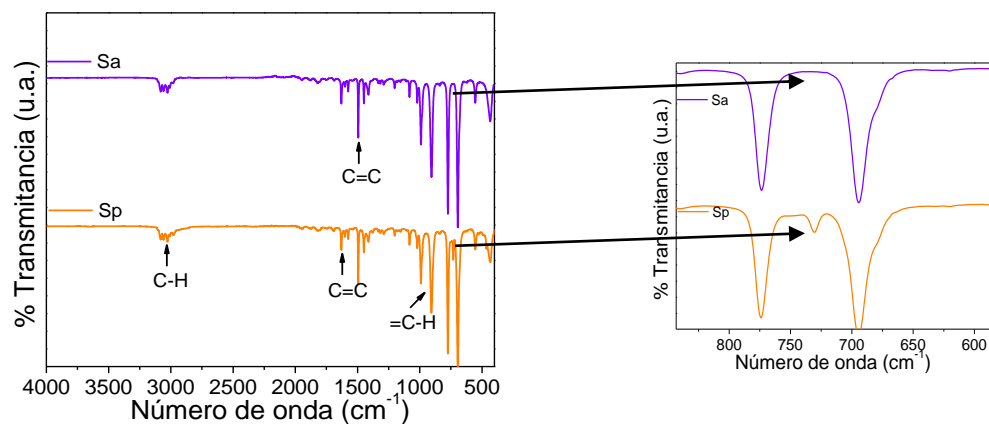


Figura B4. Espectros ATR de estireno producto de pirólisis comparado con el estireno de grado analítico.

5) Espectros ATR de las réplicas de los copolímeros antes y después del proceso de sulfonación.

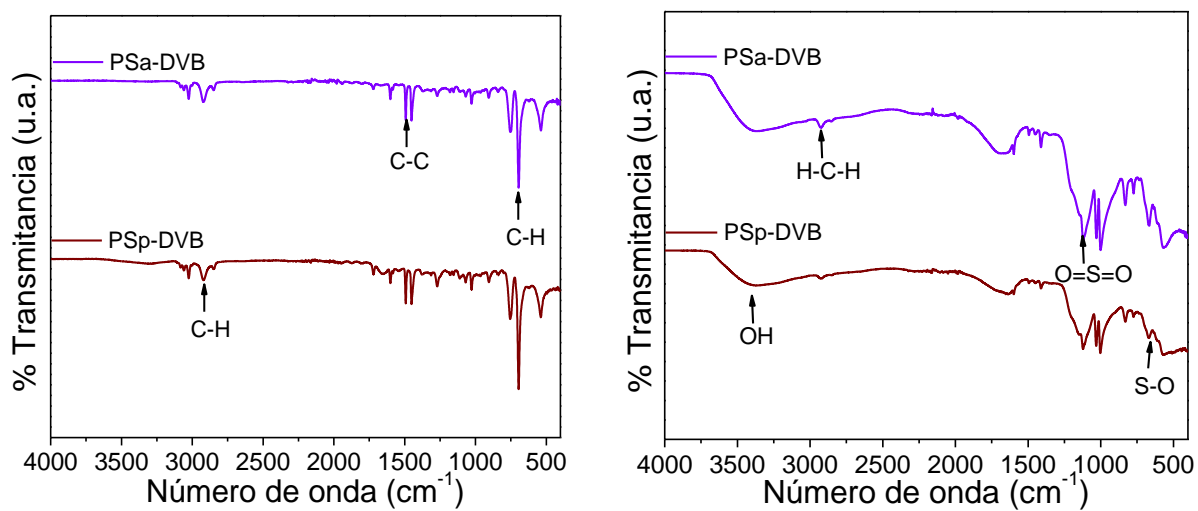


Figura B3. Espectros ATR de las matrices PSp-DVB, PSa-DVB (a) antes y (b) después del proceso de sulfonación

Apéndice C. Datos usados para el cálculo de H^+

Tabla C1.

Valores usados para calcular la capacidad de intercambio de las resinas sintetizadas mediante la ecuación (1).

Replica	Resinas	NaOH (M)	pH	Volumen (mL)	Masa cat (g)
R1	PSp-DVB	0.1	7.02	4.76	0.0615
	PSa-DVB	0.1	7.07	5.31	0.058
	Amberlita-35	0.1	6.93	3.03	0.0605
R2	PSp-DVB	0.1	7.09	4.65	0.0611
	PSa-DVB	0.1	7.10	5.47	0.0607
	Amberlita-35	0.1	7.01	3.12	0.0614
R3	PSp-DVB	0.1	7.05	4.78	0.0618
	PSa-DVB	0.1	7.09	5.56	0.0607
	Amberlita-35	0.1	6.97	3.11	0.0614

Tabla C2.

Capacidad de intercambio catiónico para las resinas sintetizadas y sus réplicas.

Resinas	NaOH (M)	pH	Volumen (mL)	Masa cat (g)	H⁺ (mmol H⁺g⁻¹)
PSp-DVB	0.1	7.02	4.76	0.0615	7.74
PSp- DVB(replica)	0.1	7.10	4.37	0.0597	7.31
PSa-DVB	0.1	7.07	5.31	0.0580	9.16
PSa- DVB(replica)	0.1	7.10	4.98	0.0610	8.17
Amberlita-35	0.1	6.93	3.03	0.0605	5.00