

157

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**



FACULTAD DE QUIMICA

SELECCION DE DISOLVENTES MEDIANTE PARAMETROS
DE SOLUBILIDAD EN EL RECICLAJE DE POLIMEROS.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
I N G E N I E R O Q U Í M I C O
P R E S E N T A :
DAVID GUSTAVO URIBE MORALES



MEXICO, D. F.



2002

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

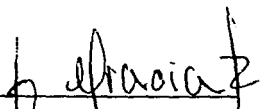
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:


PRESIDENTE : JESÚS GRACIA FADRIQUE
VOCAL : JOSEFINA ADRIANA VERDEJO COSS Y LEON
SECRETARIO : RAFAEL HERRERA NAJERA
1er. SUPLENTE : MARIA GUADALUPE LEMUS BARAJAS
2do. SUPLENTE : EDUARDO VIVALDO LIMA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

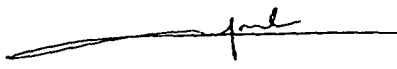
Laboratorio de Superficies
Departamento de Físicoquímica.
Facultad de Química.
Ciudad Universitaria.



Dr. JESÚS GRACIA FADRIQUE.
(Asesor del Tema)



M en C. EFREN HERNÁNDEZ BALTAZAR.
(Supervisor Técnico)



DAVID GUSTAVO URIBE MORALES.
(Sustentante)

ÍNDICE

Introducción	1
CAPÍTULO I	
Antecedentes	
1.1 Reciclaje de plásticos.	4
1.2 Solubilidad.	9
1.3 Teoría de soluciones.	10
1.3.1 La teoría de Van Laar.	11
1.3.2 La teoría de Scatchard-Hildebrand.	14
1.4 Parámetros de solubilidad.	17
1.4.1 Parámetro de solubilidad de Hildebrand.	18
1.4.2 Parámetro de solubilidad de Hansen.	20
1.4.3 Parámetro de Flory-Huggins.	22
1.4.4 Alcance de los diferentes parámetros de solubilidad.	24
1.5 Cálculo del Parámetro de Solubilidad de Hildebrand.	25
1.6 Parámetros de cohesión para polímeros.	27
1.7 Termodinámica y solubilidad.	29
1.8 Soluciones poliméricas.	31
1.9 Homomorfismo y parámetros de cohesión.	35
1.10 Diagramas de solubilidad.	37
1.11 Determinación experimental de parámetros de solubilidad de polímeros.	39
1.12 Selección de disolventes para procesos de separación.	41

CAPÍTULO 2

Desarrollo experimental.

2.1	Introducción.	43
2.2	Determinación experimental del parámetro de solubilidad a la poliamida por determinación de puntos de enturbiamiento.	46
2.3	Determinación de la viscosidad de soluciones poliméricas.	47
2.4	Determinación de la tensión superficial de soluciones.	49
2.5	Determinación de morfologías en solución del sistema : Poliamida-Aromina- Poliestireno a diferentes concentraciones	51
2.6	Recuperación de poliestireno en perlas.	53

CAPÍTULO 3

Resultados y análisis.

3.1	Recuperación de poliamida.	56
3.1.1	Precipitación y separación de partículas grasas de la poliamida.	58
3.1.2	Viscosidad de la disolución Poliamida / Aromina 100.	60
3.1.3	Efecto de la temperatura en la viscosidad de una disolución poliamida/aromina.	62
3.1.4	Recuperación de Poliamida por precipitación con no disolventes.	64
3.2	Pruebas de solubilidad al poliestireno.	65
3.2.1	Viscosidad de una disolución Poliestireno/Disolvente 1.	67
3.2.2	Medición de la tensión superficial del sistema Agua/Disolvente 1.	69
3.2.3	Obtención de perlas de poliestireno.	72
3.2.4	Tensión superficial y viscosidad en la obtención de perlas de poliestireno.	75
3.3	Tamaño de partícula de sistemas dispersos: (poliestireno-aromina-poliamida).	78

CAPÍTULO 4

Conclusiones y recomendaciones.

4.1 Conclusiones.

84

Apéndice

87

Glosario de símbolos

90

Bibliografía

91

INTRODUCCIÓN

Somos una sociedad de consumo acostumbrada a utilizar recursos como materia prima para la elaboración de satisfactores, pero una vez que los productos constituidos por diversos materiales, han sido utilizados, se convierten en un desecho y un problema. Actualmente se busca que en su mayoría los materiales no se conviertan en un residuo final, para proteger el medio ambiente de la presencia de materiales desechados, con naturaleza inocua o peligrosa, el tipo de residuos que se generan son materiales metálicos, vidrios, maderas, etc. En su mayoría son materiales que ya habían sido utilizados desde tiempos remotos pero ahora se encuentran dentro de nuevos compuestos. En el caso de los polímeros, estos son materiales relativamente nuevos, que han tenido un gran crecimiento, no obstante que su nacimiento al comercio global no llega al siglo de existencia.

La mayoría de los productos son mezclas de materiales, con una vida útil determinada, lo anterior se busca desde el diseño del producto, con el fin de alentar el consumo y abaratar la producción. A través de la historia hemos podido determinar el avance de cada civilización por medio del tipo y cantidad de materiales que desechaba, así entonces; recordando que la nuestra es una era de comercio global, donde se halla la más amplia variedad de productos, en grandes cantidades y con tantos materiales inmersos como nunca antes se había visto; nos es fácil entender, que tenemos la imperiosa necesidad de reciclar materiales en mayor medida que en el pasado.

En la actualidad, una sociedad que no recicla no funciona de manera óptima pues no reutiliza sus materiales; se constituye de esta forma en una consumidora eterna de recursos y contraviene su propio desarrollo sustentable. No se trata de que las sociedades reciclen por reciclar sino de rehabilitar recursos para su reprocesamiento y consecuente reutilización. Antes de reciclar, se debe tener un fin para el material

reciclado, pues de otra manera, el material estará rehabilitado pero no será reutilizado y dado que el reciclaje tiene un costo, se habrán desperdiciado recursos en aras de un fin incierto. Si no existe tecnología aplicable al reciclado de cierto material, éste no podrá ser recuperado aunque existiera un fin para su recuperación; cuando la tecnología existe, entonces hay que analizar el aspecto de factibilidad económica ya que si este factor no resulta positivo, difícilmente se podrá llevar a cabo el proyecto pues nadie está interesado en invertir recursos en proyectos no rentables.

Podemos mencionar dentro de los aspectos principales a analizar antes de efectuar el reciclaje de un material los siguientes puntos: existencia de un fin para el material reciclado (necesidad), factibilidad económica y tecnologías existentes.

Los principales métodos por los cuales se reciclan los polímeros actualmente son: metanólisis, pirólisis, gasificación, termoformado, glicólisis, incineración, etc. La opción de reciclaje de polímeros vía disolución ha sido soslayada. Este trabajo pretende contribuir a generar nuevas líneas para el reciclaje de polímeros, principalmente mediante el manejo y aplicación tecnológica del concepto de parámetro de solubilidad. El parámetro de solubilidad, puede ser determinado por mediciones directas, correlaciones con otros parámetros físicos o mediante cálculos indirectos. El parámetro de solubilidad de disolventes es usualmente determinado de manera directa; el parámetro de solubilidad de polímeros sólo puede ser determinado de manera indirecta y ser afectado por variaciones en la constitución química del polímero tales como el número de entrecruzamientos y la distribución de grupos funcionales a lo largo de la cadena.

El uso de los parámetros de solubilidad y otros parámetros de cohesión, tiene como meta principal, proporcionar un método simple para correlacionar y predecir las propiedades de energía cohesiva y adhesión de los materiales a partir del

conocimiento de las propiedades de los componentes puros. Existen numerosas teorías además del parámetro de solubilidad, que pueden ser empleadas si se requiere de una descripción precisa, pero no existe ninguna que pueda ser usada fácilmente para estimar las propiedades de la mezcla.

Los polímeros solubilizados serán destinados a su reutilización por disolución, extracción y/o precipitación selectiva por no disolventes. Los materiales poliméricos destinados a ser recuperados en el desarrollo de este trabajo son poliestireno (Unicel) y poliamida (Nylon), luego de experimentaciones previas ambos materiales han demostrado ser candidatos para ser recuperados mediante esta vía.

Este trabajo plantea aplicaciones finales para los materiales reciclados, pero en todo momento se debe tener claro que las aplicaciones pueden variar según el caso al coincidir una necesidad específica con las propiedades presentadas por un material polimérico determinado. Se ha buscado fundamentar en todo momento, las causas y efectos de los principios fisicoquímicos involucrados en el proceso de reciclaje; de esta manera, se espera acortar el camino a seguir en futuros trabajos que sigan una línea de investigación similar a la aquí presentada.

CAPÍTULO I ANTECEDENTES

1.1 Reciclaje de plásticos.

El reciclaje de plásticos es una práctica útil para reducir los desperdicios sólidos. En los Estados Unidos, los plásticos representan cerca del 10% de los residuos sólidos totales de ese país; por esta razón se ha dado especial atención al desarrollo de líneas de investigación, que generen tecnologías de reciclaje. Las primeras tecnologías de reciclaje surgieron en los años 70's, cuando algunos países empezaron a incinerar sus residuos plásticos. Desde entonces, se han logrado importantes avances en la manera de reciclar plásticos, dando como resultado cuatro tipos de reciclaje de plásticos. El tipo de reciclaje a usar depende de diversos factores, tales como limpieza y homogeneidad del material, propiedades del material, valor del material de desecho y la aplicación final.

1.2 Tipos de reciclaje.

Reciclaje Primario.

El reciclaje primario consiste en la conversión del desecho plástico en artículos con propiedades físicas y químicas idénticas a las del material original. El reciclaje primario se lleva a cabo con termoplásticos, que son materiales plásticos susceptibles de ser vueltos a moldear, mediante calentamiento, el polietilentereftalato (PET), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) , polipropileno (PP), poliestireno (PS) y cloruro de polivinilo (PVC); son ejemplos de termoplásticos. Las propiedades de los termoplásticos son la base del reciclaje primario, debido a su capacidad de fundirse a bajas temperaturas, sin presentar cambios notables en su estructura.

Capítulo I

El proceso de reciclaje primario es el mismo para los distintos plásticos y consiste de manera básica en la separación, limpieza y peletizado; para finalmente volver a moldear el material. La separación es difícil, tanto, que se han desarrollado algunos sistemas automatizados para llevarla a cabo; como ejemplos de estos sistemas, podemos mencionar las máquinas foto-ópticas, las cuales reconocen forma y transparencia; sistemas de separación automatizada basados en propiedades tales como gravedad específica, difracción de rayos X y disolución. Los métodos de separación pueden ser clasificados en separación macro, micro y molecular. La macroseparación se hace sobre el producto completo, usando el reconocimiento óptico del color o la forma, la separación manual se incluye dentro de esta categoría; esta última clasificación se ve auxiliada por un código de números. La microseparación puede hacerse mediante una propiedad física específica como el tamaño, peso, densidad, etc. Por otra parte, la separación molecular involucra procesar el plástico por disolución, para posteriormente separar los plásticos.

Reciclaje secundario

El reciclaje secundario, recupera el plástico en artículos con propiedades que son inferiores a las del polímero original. Ejemplos de plásticos recuperados de esta forma son los termoestables. El proceso de mezclado de plásticos, es representativo del reciclaje secundario, éste elimina la necesidad de separar y limpiar los plásticos, así, la mezcla de plásticos, incluyendo tapas de aluminio, etiquetas de papel, polvo, etc., se muelen y funden juntas dentro de un extrusor. Los plásticos pasan por un tubo hacia un baño de agua y luego son cortados a varias longitudes dependiendo de las especificaciones del producto final. Los plásticos termoestables son partes que no se funden y que tienden a acumularse en el centro de la mezcla, mientras que los plásticos más viscosos, se ubican en la superficie de la mezcla, dándole al producto final una apariencia uniforme.

Capítulo I

Reciclaje Terciario.

El reciclaje terciario, degrada al polímero a compuestos químicos básicos y combustibles. Este tipo de reciclaje, es fundamentalmente diferente de los dos anteriores, ya que involucra un cambio químico y no sólo un cambio físico. En el reciclaje terciario, las cadenas del polímero se rompen en monómeros, monóxido de carbono e hidrógeno principalmente. Hoy en día, el reciclaje terciario cuenta con dos métodos principales: pirolisis y gasificación, pero otros métodos como la metanólisis y la glicólisis se encuentran en desarrollo.

Pirólisis.

El estudio de los métodos pirolíticos para recuperación de residuos sólidos, se empezó en los años 70's en los Estados Unidos. La pirólisis o cracking térmico, es una técnica conocida en el procesado del petróleo; al calentar los hidrocarburos de cadena larga en ausencia de oxígeno; estas cadenas largas se rompen en moléculas pequeñas. Existen variantes de la pirólisis, como son la pirolisis de cauce fijo, cauce fluido, cauce dirigido y cauce agitado. Entre estos, el cauce fluido ha recibido especial atención, porque puede convertir una gran variedad de materiales, incluyendo plástico, aceites, etc. en petroquímicos crudos. Los sistemas de cauce fluido usan un gas de polímero o un gas inerte para fluidizar el cauce de arena, a temperaturas entre los 400 y 800°C, para producir productos de petróleo líquidos. El lecho fluidizado de arena, provee un buen mezclador y transferencia de calor. La pirólisis no involucra ningún paso de separación, además de lograr la reconversión de polímeros.

Gasificación.

La gasificación tiene el mismo principio que la pirólisis, el calentamiento convierte las cadenas grandes de polímero en cadenas pequeñas, en condiciones más drásticas que en la pirólisis (temperaturas superiores a los 900°C y presiones arriba de los 60

Capítulo I

bares). Como ejemplo de este tipo de procesos, podemos mencionar procesos con capacidad para producir 660 kg de gas de síntesis, 220 kg de escoria, 23 kg de metales y 18 kg de sales por tonelada métrica de desecho. En este proceso, el desecho es inicialmente compactado, desgasificado y finalmente pirolizado a 600°C, alimentado al gasificador a 2000°C, el gas de síntesis obtenido de la gasificación puede ser usado para producir electricidad, metanol o amoníaco [9].

Reciclaje cuaternario.

El reciclaje cuaternario consiste en el calentamiento del plástico, con el objeto de usar la energía térmica liberada, para llevar a cabo otros procesos, el plástico es usado como un combustible, con objeto de reciclar energía. La incineración puede incluirse en esta clasificación, siempre que la recuperación de calor sea acompañada de un generador de vapor o por el uso directo de gases de humo de alta temperatura, en un proceso que requiera una fuente de calor externa. Estos gases de humo se emplean en el recalentamiento, secado o templado de hornos.

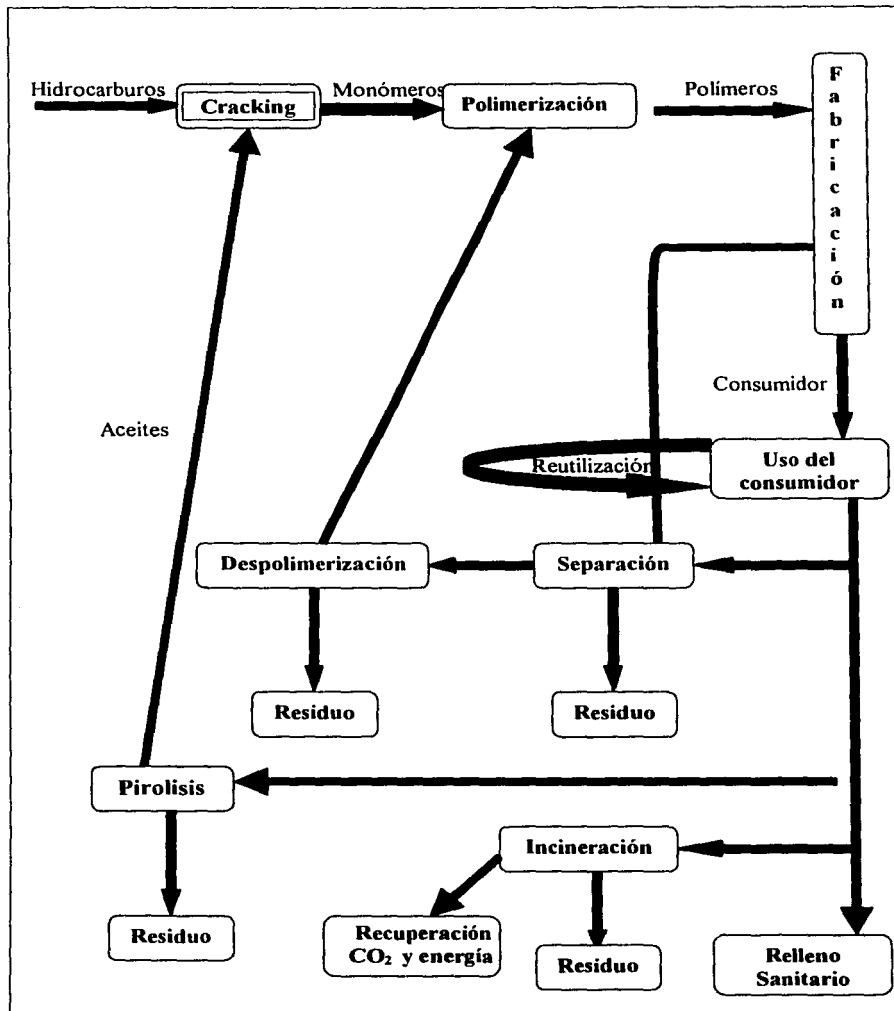


Figura 1.1 Ciclo de vida de polímeros.

Capítulo I

1.2 Solubilidad.

Dentro del reciclaje primario se contempla el uso de disolventes dado que, como veremos, la solubilidad es una propiedad susceptible de ser aprovechada para estos fines. El término solubilidad se refiere a la capacidad de una sustancia para ser disuelta en un disolvente a una temperatura y presión dadas; el fenómeno de disolución es el resultado de la “similitud energética y geométrica” que existe entre moléculas de soluto y disolvente. La disolución implica interacciones entre moléculas; inicialmente se modificarán las interacciones disolvente-disolvente por la presencia de las moléculas de soluto y se generarán interacciones soluto-disolvente, donde el tipo de interacciones existentes y su magnitud son factores que repercuten en la espontaneidad del proceso.

Conceptualmente, podemos separar la disolución en varias etapas, donde la primera etapa consiste en la formación de una cavidad en el disolvente para acomodar al soluto, rompiendo las fuerzas cohesivas del disolvente. Después las fuerzas de dispersión son activadas; éstas son universales pues se aplican a solutos y disolventes no polares y altamente polarizables tanto como a polares y polarizables. Por último son activadas otras fuerzas dando contribuciones de interacciones de moléculas polares con moléculas polares o polarizables y de interacciones donador-aceptor, tales como el puente de hidrógeno. Esto es una aproximación para separar esas etapas conceptuales en distintas contribuciones a la energía libre de Gibbs total de mezclado. A diferencia de lo que ocurre en el caso de moléculas pequeñas, cuando un polímero se disuelve, el primer paso es la solvatación y penetración de moléculas de disolvente en el polímero, hinchándolo; polímeros lineales y ramificados se disuelven en un segundo paso, pero polímeros entrecruzados permanecen en la primera condición.

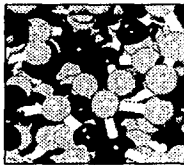


Figura 1.2. Representación de la penetración de moléculas de disolvente (esferas rojas) al interior del polímero (esferas en amarillo y azul).

Capítulo I

1.3 Teoría de soluciones.

El objetivo de la teoría de soluciones es expresar las propiedades de la mezcla en términos de fuerzas intermoleculares y la estructura de la mezcla líquida. Cuando dos o más líquidos puros son mezclados para formar una solución líquida se generan sistemas con diferentes propiedades.

La teoría más simple de soluciones líquidas es la propuesta por Raoult,

$$p = P^{\circ}x \quad (1)$$

A presiones bajas, esta relación arroja aproximaciones razonables, para el caso de mezclas líquidas en las que sus componentes son químicamente similares.

La relación de Raoult es exacta solo cuando los componentes de la mezcla son químicamente similares en tamaño molecular, forma y fuerzas intermoleculares. La relación de Raoult se usa como referencia para expresar las desviaciones que presentan soluciones reales con respecto del comportamiento ideal. A partir de los trabajos de G. N. Lewis se ha expresado el comportamiento de soluciones reales en términos de coeficientes de actividad, descritos en función de propiedades (o constantes) con significado molecular.

Uno de los requisitos indispensables para que una teoría física sea exitosa es el asumir simplificaciones adecuadas. Si deseamos contemplar la totalidad de los fenómenos involucrados en un problema, seguramente nos pondremos en una situación difícil. La diferencia entre llevar a cabo adecuadamente lo anterior o no hacerlo, trascenderá en la construcción de un modelo que concuerde con los resultados experimentales u otro que resulte ser meramente teórico.

Capítulo I

1.3.1 La teoría de Van Laar.

Van Laar consideró una mezcla de dos líquidos: x_1 moles de líquido 1 y x_2 moles del líquido 2, asumió que el mezclado de los dos líquidos se daba a presión y temperatura constantes de tal manera que el $\Delta v_{mezclado}$, $v^E = 0$ y que la entropía de exceso es igual a cero, $S^E = 0$. Por lo tanto a presión constante,

$$g^E = u^E + Pv^E - Ts^E, \quad (2)$$

A partir de las consideraciones de Van Laar la expresión anterior queda como:

$$g^E = u^E. \quad (3)$$

Para calcular el cambio de energía de mezclado, Van Laar construyó un ciclo termodinámico isotérmico de tres pasos donde los líquidos son inicialmente vaporizados a una presión baja arbitraria, mezclados a esa misma presión y entonces comprimidos.

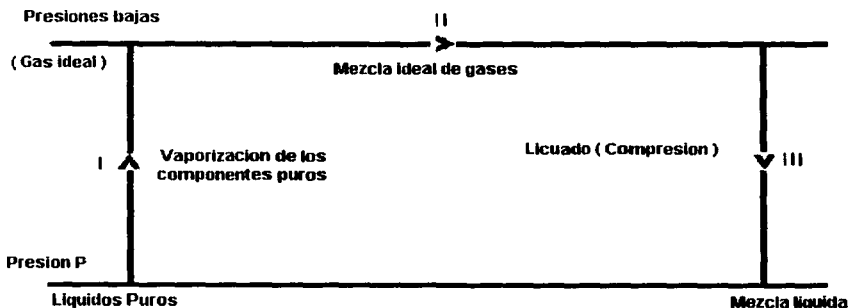


Figura 1.3 CICLO TERMODINAMICO PARA FORMAR UNA MEZCLA LIQUIDA A PARTIR DE LIQUIDOS PUROS A TEMPERATURA CONSTANTE.

El cambio de energía es calculado para cada paso y dado que el cambio de energía de mezclado es una función de estado independiente de la trayectoria, el cambio de energía en el mezclado, Δu , está dado por la suma de los tres cambios de energía. Esto es,

Capítulo I

$$\Delta u = u^E = \Delta u_I + \Delta u_{II} + \Delta u_{III} . \quad (4)$$

Etapa I. Los dos líquidos puros son vaporizados isotérmicamente hacia el estado de gas ideal. El cambio de energía asociado a este paso es calculado por la siguiente ecuación termodinámica.

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P. \quad (5)$$

Van Laar asume que las propiedades volumétricas de los líquidos puros están dadas por la ecuación de Van der Waals. En ese caso;

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}, \quad (6)$$

Donde a es la constante de la ecuación de Van der Waals. Con x_1 moles del líquido 1 y x_2 moles del líquido 2, obtenemos exactamente una mol de mezcla. Entonces

$$x_1(u_{ideal} - u)_1 = \int_{v_1^L}^{\infty} \frac{a_1 x_1}{v^2} dv = \frac{a_1 x_1}{v_1^L} \quad (7)$$

y

$$x_2(u_{ideal} - u)_2 = \int_{v_2^L}^{\infty} \frac{a_2 x_2}{v^2} dv = \frac{a_2 x_2}{v_2^L} \quad (8)$$

Donde u_{ideal} es la energía del gas ideal y v^L es el volumen molar del líquido puro. De acuerdo con la ecuación de Van der Waals, el volumen molar de un líquido donde su temperatura crítica puede ser remplazada aproximadamente por la constante b . Así

$$\Delta u_1 = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2} \quad (9)$$

Etapa II. Mezclado isotérmico de gases a presión baja (Mezcla ideal de gases) se lleva a cabo sin cambio de energía.

$$\Delta u_{II} = 0. \quad (10)$$

Etapa III. La mezcla ideal de gases se comprime isotérmicamente y se condensa a la presión original. Van Laar consideró que las propiedades volumétricas de la mezcla están dadas por la ecuación de Van der Waals.

$$\Delta u_{III} = -\frac{a_{mezcla}}{b_{mezcla}} \quad (11)$$

Capítulo I

Es necesario expresar las constantes a y b en términos de las constantes de los componentes puros. Van Laar usó las expresiones.

$$a_{mezcla} = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} \quad (12)$$

$$b_{mezcla} = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (13)$$

La ecuación para describir a_{mezcla} implica que sólo las interacciones entre dos moléculas son importantes y que a_{12} es la constante característica de las interacciones entre dos moléculas diferentes y es determinada como una media geométrica. La ecuación para b_{mezcla} nace a partir de la consideración de que no existe cambio de volumen en el mezclado de dos líquidos. Utilizando las ecuaciones anteriores se llega a una expresión para g^E ,

$$g^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (14)$$

La concordancia entre la ecuación de Van Laar y resultados experimentales no es buena, lo cual se debe al uso de la ecuación de Van der Waals y no a las consideraciones propuestas por Van Laar. La contribución de Van Laar fue asumir simplificaciones adecuadas, haciendo al problema manejable sin alterar de manera importante la realidad física del problema.

Capítulo I

1.3.2 La teoría de Scatchard-Hildebrand.

Hildebrand encontró que las propiedades termodinámicas experimentales de soluciones de Yodo en varios solventes no polares concordaban con las propiedades que resultaban aplicando las consideraciones propuestas por Van Laar. Hildebrand nombró a este tipo de solución como “solución regular”, definiendo a la solución regular como aquella en la que el mezclado de los componentes no provoca una entropía de exceso y no hay cambio de volumen en el mezclado.

Hildebrand y Scatchard trabajaron de manera independiente, encontrando que la teoría de Van Laar podía ser mejorada sustancialmente si ésta se manejaba sin las limitaciones provocadas por el uso de la ecuación de estado de Van der Waals.

Esto se podía lograr definiendo un parámetro c de acuerdo a la siguiente expresión:

$$c \equiv \frac{\Delta u^v}{v^l} \quad (15)$$

Donde Δu^v es la energía interna de vaporización y v^l el volumen molar del líquido saturado, el parámetro c se denomina densidad de energía cohesiva.

Una vez definido c , el paso clave logrado por Hildebrand y Scatchard, consistió en generar el concepto de energía cohesiva para una mezcla binaria por mol de mezcla,

$$-(u_{\text{líquido}} - u_{\text{gas ideal}})_{\text{mezcla binaria}} = \frac{c_{11}v_1^2x_1^2 + 2c_{12}v_1v_2x_1x_2 + c_{22}v_2^2x_2^2}{v_1x_1 + x_2v_2} \quad (16)$$

La ecuación anterior asume que la energía de una mezcla líquida binaria (relativa a el estado de gas ideal a la misma temperatura y composición) puede ser expresada como una función cuadrática de la fracción volumétrica, lo que implica que el volumen de una mezcla líquida binaria está dado por la fracción mol promedio de los

Capítulo I

volúmenes de los componentes puros ($v^E = 0$). La constante c_{11} se refiere a las interacciones entre moléculas de la especie 1, c_{22} se refiere a las interacciones entre moléculas de la especie 2 y c_{12} se refiere a las interacciones entre moléculas diferentes. Para líquidos saturados, c_{11} y c_{22} son únicamente función de la temperatura.

Para simplificar la notación, introducimos los símbolos Φ_1 y Φ_2 los cuales designan a las fracciones volumétricas de los componentes 1 y 2, definidas como:

$$\Phi_1 \equiv \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad \text{y} \quad \Phi_2 \equiv \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (17)$$

Sustituyendo Φ_1 y Φ_2 dentro de la ecuación de energía interna para una mezcla binaria.

$$-(u_{\text{liquido}} - u_{\text{gas ideal}})_{\text{mezcla binaria}} = (x_1 v_1 + x_2 v_2) [c_{11} \Phi_1^2 + 2c_{12} \Phi_1 \Phi_2 + c_{22} \Phi_2^2] \quad (18)$$

El cambio de energía molar de mezclado (el cual es también la energía en exceso de mezclado) es definido como:

$$u^E \equiv u_{\text{mezcla binaria}} - x_1 u_1 - x_2 u_2 \quad (19)$$

Para el caso ideal

$$u_{\text{ideal}}^E = 0 \quad (20)$$

Reordenando algebraicamente

$$u^E = (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \Phi_1 \Phi_2 (x_1 v_1 + x_2 v_2) \quad (21)$$

Proponiendo una relación media geométrica entre c_{11} , c_{22} y c_{12} .

$$c_{12} = (c_{11} c_{22})^{1/2} \quad (22)$$

Sustituyendo lo anterior en el último arreglo, se tiene

$$u^E = (x_1 v_1 + x_2 v_2) \Phi_1 \Phi_2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (23)$$

donde

$$\delta_i \equiv c_{ii}^{1/2} = \left(\frac{\Delta u^v}{v} \right)_i \quad (24)$$

Capítulo I

y entonces;

$$\delta_2 \equiv c_{12}^{1/2} = \left(\frac{\Delta u^v}{v} \right)_2^{1/2} \quad (25)$$

A la raíz cuadrada de c se le da el símbolo δ el cual es conocido como:

PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD.

Capítulo I

1.4 Parámetros de solubilidad.

La naturaleza de las mezclas líquidas puede ser interpretada en términos de interacciones moleculares. Dependiendo de la magnitud de las fuerzas de interacción se pueden clasificar como reactivas o no reactivas. La no idealidad de soluciones se puede entender si se consideran ambas fuerzas, las químicas y las físicas; la situación real de la solución se ubica de hecho entre esos dos extremos. La aproximación del parámetro de solubilidad es básicamente enfocada en fuerzas físicas, pero la introducción de interacciones específicas añade un grado más preciso en la predicción de propiedades.

Teorías más complejas del estado líquido y soluciones involucran expresiones sumamente complejas que ligan energía térmica, volumen e interacciones moleculares. No obstante lo anterior, para la mayor parte de los casos prácticos es útil el hacer simplificaciones. Se ha encontrado que un buen disolvente o mezcla de disolventes para un polímero tiene un parámetro de solubilidad muy cercano al del soluto,

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 \leq 0 \quad (26)$$

La consideración básica del concepto de “parámetro de solubilidad” es que existe una correlación entre la densidad de energía cohesiva (energía potencial por unidad de volumen) y la solubilidad.

Recientemente se han construido sistemas multicomponentes, también llamados parámetros de solubilidad “multidimensionales”, basándose en una amplia variedad de métodos empíricos. Estos sistemas únicamente buscan aumentar el grado de certeza en las predicciones de propiedades de soluciones.

Capítulo I

1.4.1 Parámetro de solubilidad de Hildebrand.

La fuerza de Van der Waals total se refleja en el parámetro de solubilidad más simple: el parámetro de solubilidad de Hildebrand; el parámetro de solubilidad es un valor que indica la capacidad de disolución de una sustancia en un líquido determinado.

De la falta de idealidad común a todas las soluciones resultan diferencias en las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las diferentes especies presentes. Hildebrand ha expresado esta fuerza en función del parámetro de solubilidad. En las soluciones líquidas, el parámetro de solubilidad de un componente se expresa en función de la energía interna de vaporización del componente puro saturado a la temperatura de interés, dividida por su volumen molar en el estado líquido saturado. La energía interna de vaporización incluye la expansión a su estado gaseoso ideal.

Esto puede ser entendido al considerar los eventos entre dos líquidos cuando son mezclados: las moléculas de cada uno de los líquidos son separadas físicamente por las moléculas del otro líquido, de manera similar al fenómeno que ocurre durante la vaporización. Las fuerzas de Van der Waals deben ser vencidas en ambos casos. Así :

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta E_i}{v_i} \right)^{1/2} = \left(\frac{(U^* - U)_{sL}}{v_{ul}} \right)^{1/2} \quad (27)$$

En donde δ es el parámetro de solubilidad.

$\Delta E = (U^* - U)_{sL}$ = Energía interna de vaporización del líquido saturado al estado gaseoso ideal a la temperatura T.

v_{ul} = Volumen molar del líquido saturado a la temperatura T.

Capítulo I

El calor latente de vaporización o energía interna de vaporización, es la energía necesaria para que se lleve a cabo la transición de un estado líquido a estado vapor en condiciones de presión y temperatura constantes.

Así, el parámetro de solubilidad de Hildebrand queda descrito bajo la siguiente expresión:

$$\delta = \left[(\Delta_v^* H - RT) / V \right]^{1/2} \quad (28)$$

$\Delta H = Jmol^{-1}$ = Calor de Vaporización

$R = 8.314 Jmol^{-1}K^{-1}$ = Constante de los gases

$T = K$ = Temperatura

$V = (cm^3)mol^{-1}$ = Volumen molar del líquido

$$\delta = \left[\frac{Jmol^{-1} - (Jmol^{-1}K^{-1}) * K}{(cm^3)mol^{-1}} \right]^{1/2} = \left(\frac{J}{cm^3} \right)^{1/2}$$

La densidad de energía cohesiva de un líquido es un valor que indica la energía necesaria para romper las fuerzas de Van der Waals y la posterior expansión del gas hacia un estado gaseoso ideal. El parámetro de solubilidad de Hildebrand tiene unidades de energía por unidad de volumen de ahí que también se le conozca como densidad de energía cohesiva; regularmente δ se expresa y encuentra en la literatura con las siguientes unidades: $(cal/cm^3)^{1/2}$ o $(Mpa)^{1/2}$.

1.4.2 Parámetro de solubilidad de Hansen.

Si suponemos que la energía cohesiva está constituida por una combinación lineal de contribuciones de energía de enlace no polar o interacciones de dispersión ($-U_d$), interacciones polares ($-U_p$) y puentes de hidrógeno o interacciones específicas similares ($-U_h$), entonces :

$$-U = -U_d - U_p - U_h \quad (29)$$

Considerándolos como parámetros de presión cohesiva y cohesión podemos definirlo de la siguiente manera:

$$-U/V = -U_d/V - U_p/V - U_h/V \quad (30)$$

Hansen propuso una extensión del parámetro de Hildebrand a sistemas de enlaces polares y puentes de hidrógeno. Así, los parámetros de dispersión, polar y puentes de hidrógeno son válidos simultáneamente y relacionados por la siguiente ecuación:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (31)$$

El parámetro de Hansen resulta tener una mayor concordancia con datos experimentales al comparar con los resultados para diferentes mezclas. Se sabe que el parámetro de cohesión total de Hansen, δ_t , corresponde al parámetro de Hildebrand para líquidos no polares, aunque no debe esperarse que las dos cantidades sean idénticas; exceptuando el caso de líquidos con interacciones específicas, ambos son muy similares cuando se determinan por métodos iguales.

Hansen combinó un elaborado procedimiento de espectros de disolventes con otros métodos de evaluación en la derivación de los parámetros de cohesión tricomponente. Los datos de solubilidad se encuentran por inspección visual de mezclas de polímeros en concentraciones de 0.5 g de soluto por 5 cm³ de disolvente (10 % w/v) y fueron

Capítulo I

clasificados como sigue: soluble, casi soluble, fuertemente hinchado, ligeramente soluble, poco hinchado y efecto no visible.

Los disolventes viscosos en los cuales el soluto no parecía disolverse a temperatura ambiente fueron calentados, el grado de solubilidad comenzó a elevarse, después, la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente. Cada soluto, j , fue caracterizado por un conjunto de parámetros de Hansen, (definiendo al centro de la esfera de solubilidad, como el componente i de la siguiente ecuación), y una interacción del radio jR . Para la predicción de una solubilidad, jR tiene que tener una distancia menor que jv_R de la posición $(^i\delta_d, ^i\delta_p, ^i\delta_h)$ del solvente del centro de la esfera de solubilidad.

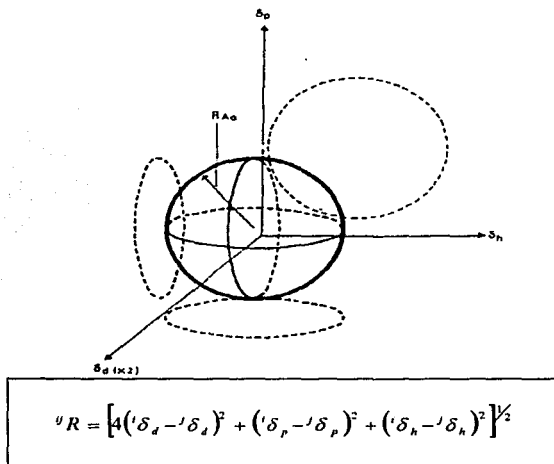


Figura 1.4.2. Esfera de solubilidad de Hansen.

La región de solubilidad esta caracterizada por la distancia entre el soluto y el disolvente. El factor "4" fue incluido en el primer termino para hacer que la solubilidad volumétrica se aproxime a la forma de una esfera.

Capítulo I

1.4.3 Parámetro de Flory-Huggins.

Bajo las restricción de que el volumen no cambie en el mezclado, que ignora las propiedades de los componentes puros y que no considera propiamente la enorme diferencia de tamaño entre polímero y disolvente, Flory demostró que un polímero y un disolvente son completamente miscibles cuando el parámetro de Flory-Huggins χ alcanza la condición:

$$\chi \leq \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{m}} \right)^2 \quad (32)$$

Donde m es la relación del volumen molar del polímero con el del disolvente. Para polímeros de alto peso molecular, $m \gg 1$, el parámetro de Flory alcanza un valor crítico $\chi_c \cong 0.5$.

Se pueden obtener valores de χ a partir de una variedad de mediciones experimentales incluyendo viscosidad, presión de vapor y presión osmótica. Dado que χ es un parámetro de energía libre de Gibbs, este consiste de un término entrópico y otro entálpico.

$$\chi = \chi_s + \chi_H \quad (34)$$

Estudios experimentales muestran que χ_s varía de 0.1 a 0.5, para muchos sistemas este es cercano a 0.34. Para sistemas no polares el término de entalpía puede ser expresado en términos del parámetro de solubilidad δ :

$$\chi_H = \frac{V_2(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (35)$$

Donde el sufijo 1 se refiere al polímero y el 2 al disolvente. Mientras el parámetro de solubilidad puede ser obtenido a partir de datos del componentes puro para el disolvente, el parámetro de solubilidad del polímero debe ser calculado indirectamente, dado que los polímeros no pueden ser vaporizados. Sheehan y Bisio combinaron las 2 ecuaciones anteriores para obtener,

$$\delta_2 = \delta_1 \pm \left[RT \frac{(\chi - \chi_s)}{V_2} \right]^{1/2} \quad (36)$$

Asumiendo χ_s igual a 0.34, encontraron que para series homólogas de disolventes, se pueden construir diagramas de $\left[RT \frac{(\chi - \chi_s)}{V_2} \right]^{1/2}$ contra δ_2 donde el gráfico resultan ser líneas rectas en el gráfico para cada polímero.

[4] Shechan y Bisio proponen utilizar un sistema gráfico para obtener χ en sistemas binarios donde se utilizan compuestos halogenados, cetonas y ésteres como disolventes. El parámetro de solubilidad del disolvente es conocido y presentaron gráficas de algunos polimeros en alcanos. Muchos de estos son sistemas de interés práctico pero la mayor parte de sus datos se desvían considerablemente del comportamiento de líneas rectas.

Capítulo I

1.4.4 Alcance de los diferentes parámetros de solubilidad.

El parámetro de Hildebrand (δ) proporciona amplia información cualitativa del comportamiento de la mayoría de los sistemas y buenos resultados para un número reducido de hidrocarburos. El parámetro de solubilidad tiende a fallar cuando las fuerzas de interacción difieren significativamente en su naturaleza por lo que el parámetro de solubilidad ha sido descompuesto en tres contribuciones buscando refinar los resultados al aplicar este criterio en la mezcla de polímero y disolvente.

El parámetro de Hansen es un parámetro tricomponente (δ_a , δ_p , δ_h) donde los componentes describen la interacción de fuerzas de dispersión, momento dipolo y puente de hidrógeno. Como otros parámetros parciales similares, proporciona una medida cuantitativa aproximada de la magnitud de interacciones para los sistemas y buenos resultados para un número limitado de sistemas sin interacciones químicas específicas.

El parámetro de interacción de Flory (χ) es de uso limitado, debido a que tiene poco significado teórico y solo se considera como una constante empírica, que casi siempre resulta ser una función de la composición y la temperatura, sus componentes de entalpía y entropía difieren del valor que debe ser predicho con diferencias que tienden a ser compensadas. No aporta valores precisos y debe ser calculado experimentalmente para cada sistema polímero-disolvente. No puede manejar sistemas con interacciones significativamente polares, puente de hidrógeno o interacciones ácido-base entre polímero y disolvente.

Capítulo I

1.5 Cálculo del Parámetro de Solubilidad de Hildebrand.

La característica principal de la vaporización es la coexistencia de dos fases, de acuerdo con la regla de las fases un sistema de dos fases formado por una sola especie es univariante y su estado intensivo está determinado por la especificación de una sola propiedad intensiva. Por tanto el calor latente que acompaña a un cambio de fase es una función exclusiva de la temperatura y está relacionado con el resto de las propiedades de un sistema por una ecuación termodinámica exacta.

Si se toma un punto de equilibrio en la región de saturación liquido-vapor, por condición de equilibrio tenemos:

$$\mu^L = \mu^V \quad (37)$$

$$d\mu^L = -\bar{S}^L dT + \bar{V}^L dP \quad (38)$$

$$d\mu^V = -\bar{S}^V dT + \bar{V}^V dP \quad (39)$$

Donde μ^L y μ^V son los potenciales químicos del líquido y el vapor respectivamente.

\bar{V}^L y \bar{V}^V son los volúmenes molares del líquido y el vapor.

\bar{S}^L y \bar{S}^V son las entropías molares del líquido y del vapor.

T es la temperatura y P es la presión.

$$-\bar{S}^L dT + \bar{V}^L dP = -\bar{S}^V dT + \bar{V}^V dP \quad (40)$$

$$(\bar{S}^V - \bar{S}^L) dT = (\bar{V}^V - \bar{V}^L) dP \quad (41)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}^V - \bar{S}^L}{\bar{V}^V - \bar{V}^L} = \frac{\Delta\bar{S}_{vap}}{\Delta\bar{V}} \quad (42)$$

Si $T \ll T_c \Rightarrow \Delta\bar{H}_{vap} = T\Delta\bar{S} \cong CTE$

$$\Delta H = T\Delta V \frac{dP^{sat}}{dT} \quad (43)$$

Dado que $\bar{V}^V \gg \bar{V}^L$ y lejos del crítico $\bar{V}^V = \frac{RT}{P}$

Capítulo I

Esta ecuación es conocida como:

Ecuación de Clapeyron

$$\Delta H = T\Delta V \frac{dP^{sat}}{dT} \quad (44)$$

donde para una especie pura a una temperatura T,

ΔH = Calor latente de vaporización

ΔV = Cambio de volumen que acompaña al cambio de fase

P^{sat} = Presión de saturación

Cuando la ecuación anterior se aplica a la evaporación de un líquido puro, dP^{sat}/dT es la pendiente de la presión de vapor contra la temperatura a la temperatura de interés, ΔV es la diferencia entre los volúmenes molares del vapor y del líquido saturados y ΔH es el calor latente de vaporización. Por tanto, los valores de ΔH pueden calcularse a partir de datos de presión de vapor y volumétrico.

Lo anterior es posible a partir de los datos proporcionados por la ecuación de Antoine y otras ecuaciones similares que relacionan la presión de vapor con la temperatura.

Ecuación de Antoine

$$\log P = A - \frac{B}{T + C} \quad (45)$$

En la cual:

P = Presión de vapor en mmHg.

T = Temperatura en °C

A, B y C son constantes conocidas para cada disolvente que tienen validez dentro de un intervalo de temperaturas.

Capítulo I

1.6 Parámetros de cohesión para polímeros.

El método de análisis por contribución de grupos, consiste en la construcción de un parámetro de solubilidad a partir de la suma de las contribuciones de energía cohesiva aportada por cada uno de los grupos presentes en la cadena polimérica, dividida entre el volumen molar total del polímero; es en general aplicable a oligómeros y polímeros tanto como para líquidos de peso molecular bajo. La masa molar de la unidad repetida "M, puede ser usada en lugar de la masa molar del monómero como se ilustra a continuación.

La entalpía molar de vaporización de un oligómero o polímero constituido por n unidades repetidas puede ser subdivida en la forma siguiente.

$$\Delta_i^s H = 2^* \Delta H + (n-2)^u \Delta H \quad (46)$$

Donde $2^* \Delta H$ y $^u \Delta H$ son las contribuciones de los grupos terminales de las unidades repetidas respectivamente, para la entalpía molar de vaporización $\Delta_i^s H$ la correspondiente masa molar es,

$$M = 2^* M + (n-2)^u M \quad (47)$$

Donde $^* M$ es la masa molar del grupo terminal y $^u M$ la de la unidad repetida.

Reescribiendo la primera ecuación:

$$\Delta_i^s H / M = 2^* \Delta H / M + \frac{(n-2)^u \Delta H}{2^* M + (n-2)^u M} \quad (48)$$

En polímeros donde M es grande, $2^* \Delta H / M$ y $2^* M$ son despreciable, entonces

$$\Delta_i^s H / M = ^u \Delta H / ^u M \quad (49)$$

Con $\rho = M/V$, sustituyendo,

$$\Delta_i^s H / V = \rho^u \Delta H / ^u M \quad (50)$$

Y de la definición del parámetro de Hildebrand

$$\delta = \left[(\Delta_i^s H - RT) / V \right]^{1/2} \quad (28)$$

Capítulo I

Con RT/V despreciable dado que V es grande.

$$\delta = \left(\rho^u \Delta H / {}^u M \right)^{\frac{1}{2}} \quad (51)$$

Si se extiende este concepto en términos de atracciones constantes molares por grupos,

$$\delta = \sum_z Z^F / V \quad (52)$$

Entonces el parámetro de Hildebrand para un oligómero es

$$\delta = \left[{}^u F (V - {}^* V) / {}^u V + {}^* F \right] / V \quad (53)$$

Donde el número relativo de unidades repetidas esta dado por $(V - {}^* V) / {}^u V$.
Utilizando ${}^u F / {}^u V = {}^u \delta$,

$$\delta = {}^u \delta (1 - {}^* V / V) + {}^* \delta V / V \quad (54)$$

Con ${}^* V \ll V$ (Para polímeros)

$$\delta = {}^u \delta = {}^u F / {}^u V \quad (55)$$

En la penúltima ecuación se observa que es posible evaluar ${}^u \delta$ a partir de valores observables de δ y V de líquidos, monómeros y oligómeros volátiles, utilizando el volumen molar del miembro más pequeño para una serie homóloga como ${}^* V$.
También es posible extrapolar valores del parámetro de Hildebrand para series homólogas de masa molar alta por medio de relaciones como:

$$\log \delta = \log \delta_a + Bn^{-1} \quad (56)$$

Donde el coeficiente B depende de la temperatura y δ_a es independiente de la temperatura.

[1] Las contribuciones de energía cohesiva por grupos para polímeros no son necesariamente iguales a las de sus compuestos semejantes de masa molar pequeña. Se han publicado tablas con datos relativos a energía cohesiva por grupos para átomos y estructuras derivando en atracciones molares por grupos. Los valores calculados de δ por este método están dentro del rango de los reportados experimentalmente encontrándose errores razonables.

Capítulo I

1.7 Termodinámica de Solubilidad.

La solubilidad de un componente en otro esta gobernada por la ecuación de energía libre de mezclado.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (57)$$

Donde ΔG_M es el cambio en la energía libre de Gibbs de mezclado, ΔH_M es la entalpía de mezclado, T es la temperatura absoluta y ΔS_M es la entropía de mezclado. Un valor negativo de ΔG_M indica que el proceso de solubilización ocurrirá de manera espontánea. El termino $T \Delta S_M$ es siempre positivo dado que siempre existe un incremento de entropía en el mezclado, por esto el signo de ΔG_M depende fundamentalmente del valor de ΔH_M .

El valor de la entalpía de mezclado es siempre positivo oponiéndose al mezclado, esto ocurre del mismo modo para moléculas pequeñas y grandes, la mayoría de las excepciones ocurren cuando las dos especies en cuestión se atraen una a la otra por tener polaridades opuestas a través de la existencia de puente de hidrógeno e interacciones similares.

Los valores de entalpía de mezclado positivos constituyen el caso más común para compuestos orgánicos relativamente no polares. Hildebrand y Scott propusieron la siguiente expresión derivada de la teoría de solución regular,

$$\Delta H_M = V_M \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] v_1 v_2 \quad (58)$$

Capítulo I

Donde V_M representa el volumen total de la mezcla, ΔE representa la energía de vaporización y V es el volumen molar de los componentes, para las especies 1 y 2. La cantidad v representa la fracción volumétrica del componente 1 o 2 en la mezcla, por convención el componente 1 es el disolvente y el componente 2 es el polímero.

No obstante dado que la mayoría de las soluciones poliméricas tienen calores de mezclado positivos la teoría ha encontrado un número considerable de casos en los que es aplicable. Así la entalpía de mezclado de ambas sustancias es dependiente de

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (26)$$

Esas relaciones son principalmente sólo para entalpías de mezclado positivas cuando el término de entalpía de mezclado se opone a la disolución. Dado que el término $(\delta_1 - \delta_2)^2$ no puede ser negativo la ecuación falla para valores negativos en la entalpía de mezclado.

El pronóstico por este método puede fallar debido al peso molecular, temperatura o a las interacciones moleculares, etc. No obstante lo anterior es frecuente encontrar que un polímero se disuelve en disolventes que poseen parámetros de solubilidad con valores de más o menos una unidad.

1.8 Soluciones poliméricas.

Podemos considerar a las soluciones poliméricas como mezclas líquidas constituidas por grandes cadenas macromoleculares y moléculas pequeñas de disolvente. La gran cantidad de cadenas implica el empleo de ciertos modelos teóricos, los cuales deben tomar en cuenta entre otras cosas las numerosas y diversas conformaciones que esas estructuras flexibles pueden asumir. Esta particularidad no es consistente con un comportamiento que pudiera ser considerado como ideal, resulta fácil entender que los estudios enfocados a la evaluación de las propiedades fisicoquímicas se hallen centrados en el caso de soluciones diluidas donde las cadenas se encuentran separadas por grandes distancias y por lo tanto las interacciones entre cadenas se reducen al mínimo, dichas interacciones son despreciadas por simplicidad pero también debido a que las propiedades de soluciones diluidas son gobernadas por las propiedades de las macromoléculas de manera individual. En el caso de soluciones concentradas las cadenas se encuentran envolviendo unas a otras, sus interacciones aumentan y en tal condición el sistema no es susceptible de ser analizado desde el punto de vista de la contribución de cada una de las macromoléculas en particular.

La disolución de un polímero se da mediante una capa altamente viscosa y concentrada, cada partícula de polímero se hincha inicialmente en su superficie y las moléculas de polímero tienen que escapar del estado gel por difusión hacia el disolvente circundante. La disolución será más rápida en cuanto el polímero se hinche más rápido, la capa de gel será entonces menos viscosa y las moléculas de polímero estarán aptas para difundirse más rápido. Este proceso es promovido mediante un aumento de la temperatura preferentemente por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero, dado que las cadenas adquieren más movilidad; el calentamiento se vuelve esencial para disolver el polímero pues debilita la viscosidad del gel y promueve la difusión, sin embargo, se debe ser cuidadoso cuando las concentraciones de polímero y viscosidad de la solución son

Capítulo I

muy altas pues las cadenas pueden llegar a ser degradadas por los grandes esfuerzos que actúan sobre ellas.

Existen reglas generales para la solubilización de polímeros basadas en observaciones experimentales a partir de las cuales es posible llegar a conclusiones interesantes. Se ha visto que la disolución de polímeros depende no solamente de sus propiedades físicas sino también de su estructura química, propiedades tales como: polaridad, peso molecular, grado de entrecruzamiento, ramificaciones y cristalinidad son factores que influyen en el proceso de disolución. Macromoléculas polares tales como la poli (acrilamida) y poli (vinil alcohol) son solubles en agua mientras que polímeros no polares o con baja polaridad tales como el poliestireno, poli (vinil metacrilato) y poli (cloruro de vinilo) son solubles en disolventes no polares. El peso molecular de polímeros juega también un papel importante en su solubilidad, para un disolvente dado a una temperatura particular, se tiene que cuando el peso molecular se incrementa, la solubilidad del polímero disminuye, este mismo comportamiento se observa con el grado de entrecruzamiento, dado que polímeros con alto grado de entrecruzamiento inhibirán las interacciones entre cadenas de polímero y moléculas de disolvente, evitando que las cadenas de polímero sean transportadas hacia la solución. Polímeros ramificados generalmente presentan buena solubilidad, no obstante que la rapidez a la cual su solubilidad ocurre depende del tipo de ramificación cadenas con ramificaciones grandes provocan que las moléculas se enreden densamente dificultando la penetración de moléculas de disolvente, en tales casos la solubilidad del polímero es más lenta que en los casos en los que las ramificaciones son cortas donde las interacciones entre cadenas prácticamente no existen. Basados en lo anterior, se pueden esperar notables diferencias en el comportamiento exhibido en disolución para diferentes polímeros debido a su tamaño, forma, fuerzas de atracción y repulsión. También se entiende el porqué las moléculas de polímero se disuelven más lentamente que las moléculas de bajo peso molecular.

Capítulo I

Billmeyer Jr. (1975) señala que existen dos etapas involucradas en el proceso de disolución, en primer lugar el hinchamiento del polímero y después la disolución que se contempla como un fenómeno puramente difusivo.

Las cadenas de polímero en disolución son afectadas por fuerzas intermoleculares, energías cohesivas, fuerzas de dispersión, interacciones dipolo-dipolo, inducción, puente de hidrógeno, etc.. Si las interacciones polímero-disolvente son mas grandes que las interacciones atractivas polímero-polímero, las cadenas de polímero comienzan a absorber moléculas de disolvente incrementando el tamaño de la matriz polimérica, decimos entonces que los segmentos se encuentran "solvatados" en lugar de "agregarse", como si estuvieran en el estado sólido.

El proceso completo "solvatación-penetración-hinchado" toma tiempo y se encuentra influenciado únicamente por las interacciones polímero-disolvente, el calentamiento no juega ningún papel en este caso. Resulta deseable comenzar el proceso de disolución con materiales poliméricos con la mayor superficie expuesta posible con el fin de aumentar al máximo las interacciones polímero-disolvente.

Cuando este proceso ocurre con materiales cristalinos, puentes de hidrógeno ó altamente entrecruzados en donde las interacciones polímero-polímero son suficientemente fuertes el proceso se detiene en la primera etapa resultando un gel hinchado. Si por el contrario las interacciones polímero-disolvente son suficientemente fuertes, el proceso "solvatación-penetración-hinchado" continuará hasta que los segmentos se encuentren solvatados, por lo tanto el polímero se difundirá dispersándose en la solución, en esta etapa la desintegración de la masa hinchada puede ser favorecida por calentamiento, lo cual aumenta la rapidez de disolución. Una vez que todos los segmentos de cadena han sido dispersados en la fase disolvente mantienen su conformación en espiral, ahora se encuentran desdoblados, totalmente solvatados con moléculas de disolvente llenando totalmente los espacios entre segmentos, el polímero en espiral con moléculas de disolvente en

Capítulo I

su interior adopta una forma esférica o elipsoidal, ocupando entonces un volumen conocido como volumen hidrodinámico del polímero.

El comportamiento exhibido por las moléculas de polímero explica la alta viscosidad de soluciones poliméricas. En el caso de solutos de bajo peso molecular su movilidad molecular no está restringida y por lo tanto la fricción intermolecular no se incrementa drásticamente, la viscosidad del disolvente y la solución son similares, pero con soluciones poliméricas el tamaño molecular del soluto es mucho más grande que el del disolvente, durante el proceso de disolución las moléculas se hinchan apreciablemente restringiendo su movilidad y en consecuencia la fricción intermolecular aumenta, la disolución en tales casos se vuelve altamente viscosa.

La investigación de soluciones poliméricas tiene un carácter fisicoquímico que está constituido por diferentes factores, uno de los cuales es la comprensión del comportamiento y propiedades físicas y químicas de macromoléculas, la cual ha sido principalmente sostenida en estudios llevados a cabo en disolución como por ejemplo la determinación de la masa molecular evaluada a través de viscosimetría ó cromatografía de permeación en gel (GPC). Otro factor importante es que las soluciones poliméricas son altamente viscosas aun a bajas concentraciones por lo que sus aplicaciones comerciales abarcan una amplia variedad de productos desde pinturas hasta alimentos procesados.

Capítulo I

1.9 Homomorfismo y parámetros de cohesión.

En cualquier sistema de parámetros de cohesión multicomponentes nos encontramos con el problema de evaluar cada uno de los componentes por separado y generar modelos que aporten una aproximación para comparar las propiedades de compuestos que difieren únicamente en la presencia o ausencia de un cierto grupo. Aquí el concepto de *Homomorfía* es importante: el homomorfo de una molécula polar es una molécula no polar con forma y tamaño muy parecidos [4].

Con el fin de estimar el componente de dispersión de la densidad de energía cohesiva, evaluando la entalpía de vaporización del homomorfo a la misma temperatura reducida que el derivado polar, Bondi y Simkin propusieron al homomorfo de una molécula polar, como el hidrocarburo cuya estructura es la misma o similar a la molécula polar, siguiendo la recomendación adicional de que el homomorfo, debe tener el mismo volumen molar que el compuesto polar y una estructura lo mas similar posible.

Con lo anterior es posible estimar los diferentes componentes del parámetro de Hansen δ_d, δ_p y δ_h a partir de propiedades físicas moleculares, no obstante se pueden hallar correlaciones entre los componentes del parámetro de cohesión y sus valores, es usualmente mas conveniente usar métodos basados en contribuciones estructurales.

La fórmula para el parámetro de dispersión es la siguiente,

$$\delta_d = \left(\sum_i^2 F_d \right) / V \quad (59)$$

Si sólo hay un grupo polar presente el parámetro polar (δ_p) se puede calcular como

$$\delta_p = F_p / V \quad (60)$$

Cuando existe más de un grupo polar es necesario corregir por interacciones de grupos polares,

$$\delta_p = \left(\sum_i F_p^2 \right)^{1/2} / V \quad (61)$$

Esto debe ser reducido multiplicando el δ_p calculado en la ecuación anterior por un factor de simetría si dos grupos polares se encuentran presentes en posiciones simétricas:

0.5 para un plano de simetría.
0.25 para dos planos de simetría
0 para 3 ó mas planos de simetría.

Hansen y Beerbower proveen valores alternativos advirtiendo sobre adiciones indiscriminadas de contribuciones de grupos funcionales. No obstante que el método de contribución por grupos no es aplicable directamente a el calculo de δ_h , Hansen y Beerbower han asumido que la densidad de energía cohesiva del puente de hidrógeno es aditiva, utilizando

$$\delta_h = \left(\frac{-\sum_z z U_h}{V} \right)^{1/2} \quad (62)$$

Otra vez, se debe ser muy cuidadoso al aplicar el método de contribución por grupos en el calculo el parámetro de puente de hidrógeno para describir la interacción real existente entre los componentes donador y aceptor.

Capítulo I

1.10 Diagramas de solubilidad.

Charles Hansen utilizó un modelo tridimensional para representar la solubilidad de polímeros, este modelo genera un diagrama que es aproximadamente esférico y en donde el polímero es soluble en todos los puntos que caen dentro de este volumen. Las coordenadas al interior de la esfera de solubilidad son localizadas por medio de los tres componentes ($\delta_h, \delta_p, \delta_d$) y el radio de la esfera es conocido como el radio de interacción R (figura 1.4.2).

Otras gráficas como las de la figura 1.11 son determinadas de manera experimental y también pueden ser representadas en tres dimensiones representando volúmenes.

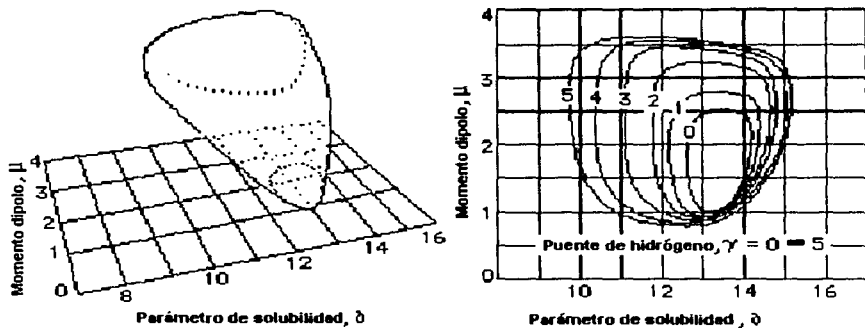


Figura 1.10 Mapa de solubilidad del acetato de celulosa.

Esta es una representación del mapa de solubilidad para el acetato de celulosa. Para construir este tipo de gráficos es necesario llevar a cabo numerosos experimentos. Mapas como el anterior pueden ser usados con tablas de parámetro de solubilidad de tres componentes de disolventes para crear diversas opciones polímero-disolvente ó mezcla de disolventes, que cumplan con especificaciones deseadas.

Capítulo I

Las gráficas tridimensionales pueden ser vistas a un valor fijo de una de las tres variables generando gráficas en dos dimensiones y con más de un polímero en una sola gráfica.

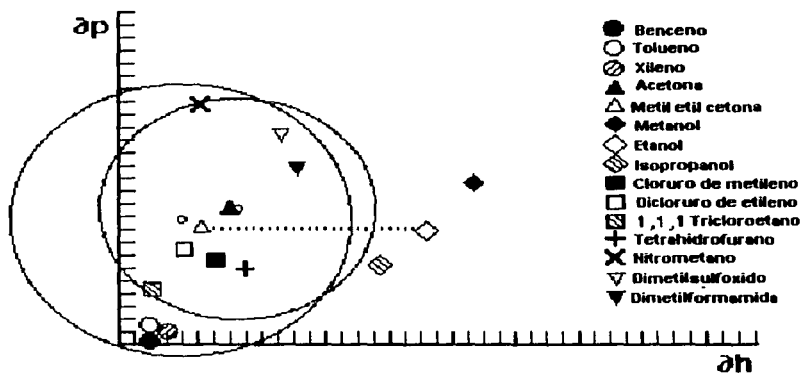


Figura 1.10.1 Diagrama de solubilidad de dos polímeros.

La gráfica superior corresponde al poli (metil metacrilato) (Círculo pequeño) y al poli (etil metacrilato) (Círculo grande). Los parámetros de los diferentes disolventes están enmarcados por símbolos, los círculos pequeños indican el centro de las esferas de solubilidad. La línea punteada ilustra el uso de una mezcla metil etil cetona y etanol.

Capítulo I

1.11 Determinación experimental de parámetros de solubilidad de polímeros.

El principio básico que lleva a la determinación del parámetro de solubilidad de polímeros por métodos indirectos es que líquidos con parámetros de solubilidad similares son aptos para disolver los mismos solutos y ser mutuamente compatibles, la disolución de un polímero en un líquido de bajo peso molecular causa la expansión de la cadena hacia un volumen mayor del que ocupa el polímero sin disolvente, pasando de esta forma hacia un estado amorfo. Si el polímero es entrecruzado la disolución no puede ocurrir pero la cadena polimérica formará un gel, se esperará un valor máximo de hinchado cuando el valor del parámetro de solubilidad del soluto y disolvente concuerden.

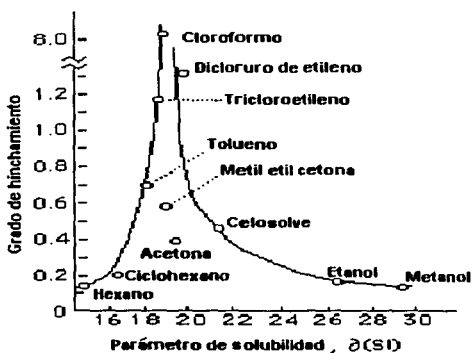


Figura 1.11 Comportamiento de hinchado de una película de aceite de linaza en varios disolventes.

En la gráfica anterior se observa que de entre los disolventes enlistados el cloroformo resulta obtener el mayor grado de hinchamiento del polímero, casi seis veces más que el dicloruro de etileno y diez veces más que el tolueno. Disolventes con grandes diferencias en el valor de su parámetro de Hildebrand tienen un efecto de hinchado menor y el rango donde se encuentra el máximo grado de hinchamiento

Capítulo I

ocupa menos de dos unidades de Hildebrand de extensión, es de esperarse que cualquier disolvente o mezcla de disolventes con un valor en su parámetro de solubilidad entre 19 y 20 logren disolver la película de aceite de linaza. Dado que un polímero debe encontrarse hinchado antes de que su parámetro de solubilidad pueda ser determinado el análisis del comportamiento de hinchado es un fenómeno importante para la asignación de valores de parámetros de solubilidad.

Cuando el polímero se compone de macromoléculas individuales el flujo viscoso puede ocurrir y la viscosidad se incrementará conforme se expanda el polímero, se espera que cuando el polímero y el disolvente tienen el mismo valor de parámetro de solubilidad ocurrirá la máxima expansión y por lo tanto la mayor viscosidad (para una concentración dada) será obtenida. Por medición de viscosidad de soluciones del mismo polímero a las mismas concentraciones (usualmente diluidas) en una variedad de disolventes, se puede deducir un valor consistente del parámetro de solubilidad del polímero.

También existen métodos que envuelven determinaciones del punto de enturbiamiento, en tales determinaciones la resina es disuelta en un buen disolvente y tratada con otro disolvente hasta que la mezcla se torna turbia, entonces se determina el rango de solubilidad. Pruebas del punto de enturbiamiento con una variedad de disolventes y diluyentes posibilitan la obtención de datos precisos del parámetro de solubilidad para polímeros.

Otros métodos incluyen combinaciones de pruebas empíricas como punto de enturbiamiento y solubilidad/hinchamiento con la adición de cálculos teóricos basados en la comparación de su estructura química contra la de otros materiales cuyos valores de parámetro de Hildebrand son conocidos.

Capítulo I

1.12 Selección de disolventes para procesos de separación.

La separación de una mezcla en sus componentes es generalmente alcanzada con la ayuda de un agente de separación, cuando este es un líquido se le llama disolvente. El propósito del agente de separación es ayudar a crear una segunda fase o alterar la composición de equilibrio de las dos fases creadas por la agregación en la mezcla de otros componentes, por ejemplo una evaporación parcial. La extracción líquido-líquido, la destilación extractiva, la destilación azeotrópica y la absorción son ejemplos de separaciones realizadas mediante el uso de un disolvente.

Factores de separación y selectividad.

La separación de mezclas con la ayuda de un disolvente se basa de manera principal en la afinidad preferencial de un disolvente por alguno de los componentes de la mezcla alimentada con relación a los otros. Como resultado, la concentración de los componentes en una de las fases es diferente en la otra fase. El factor de separación (α_{AC}) para los componentes A y C de una mezcla se define por:

$$\alpha_{AC} = \frac{x_A^\beta}{x_A^\alpha} \left(\frac{x_C^\beta}{x_C^\alpha} \right)^{-1} \quad (63)$$

Donde x^a y x^β son las composiciones al equilibrio en las dos fases. Para que el disolvente sea un agente de separación efectivo, α_{AC} debe ser diferente de la unidad, entre más se aleje de la unidad el disolvente será más selectivo. De acuerdo a las ecuaciones de equilibrio para un sistema líquido-líquido tenemos:

$$\alpha_{AC} = \frac{\gamma_A^\beta}{\gamma_A^\alpha} \left(\frac{\gamma_C^\beta}{\gamma_C^\alpha} \right)^{-1} \quad (64)$$

Los criterios que se utilizan para la separación de una mezcla vía disolución o mezcla de disolventes son los siguientes:

Capítulo I

Selectividad.

El requerimiento primario de un disolvente efectivo es su selectividad con respecto a uno ó más de los componente de la mezcla, la selectividad es generalmente la primera propiedad que se debe considerar cuando se selecciona un disolvente. Entre mayor sea la selectividad de un disolvente mayor será el factor de separación. Una mayor selectividad se dará siempre con un mayor número de etapas de separación. El cálculo de la selectividad requiere del conocimiento del coeficiente de actividad a las condiciones presentes en el proceso de separación, un orden relativo de las selectividades puede ser obtenido a partir de los coeficientes de actividad a dilución infinita de los componentes claves.

Capacidad.

La capacidad del disolvente para disolver uno o todos los componentes presentes en la mezcla determina la cantidad de disolvente por unidad de alimentación. Se prefiere un disolvente con alta capacidad, dado que este requiere equipo e inventario de disolvente más pequeños. En la mayoría de los casos los disolventes con alta capacidad presentan una baja selectividad.

Capacidad de recuperación del solvente.

El disolvente usado en el proceso de separación debe ser recuperado para volver a ser usado y también alcanzar requerimientos de pureza requeridos. La recuperación del disolvente es frecuentemente uno de los conceptos que implican un mayor costo en el proceso.

Las características básicas de los disolventes utilizados dependen de una combinación de propiedades interrelacionadas que si son vistas de manera individual solo describen de manera parcial al disolvente. La volatilidad por ejemplo esta relacionada con el punto de ebullición, presión de vapor, rapidez relativa de vaporización y calor de vaporización. El manejo de un disolvente también depende de su olor, flamabilidad, toxicidad y consideraciones ambientales.

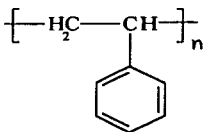
CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 Introducción.

Para entender mejor las características de los materiales que se recuperaron en este trabajo es positivo el conocer al menos de manera general como es que este tipo de materiales son generados pues estos detalles arrojan información que es valiosa al contemplar las posibilidades de reciclado.

Fórmula estructural del poliestireno.



Poliestireno

Figura 2.1 Estructura del poliestireno

Fabricación del poliestireno expandido.

Las perlas de poliestireno que provienen de una polimerización en suspensión son impregnadas con un hidrocarburo como el pentano. Las perlas pueden ser utilizadas para formar estructuras formadas u hojas delgadas mediante un espumado, donde usualmente se utiliza un agente de nucleación como el ácido cítrico ó bicarbonato de sodio para controlar el tamaño de celda.

Las perlas son aplicadas a su forma final en un proceso de dos pasos, preespumado y finalmente el espumado : El pre-espumado se efectúa a una densidad muy parecida a

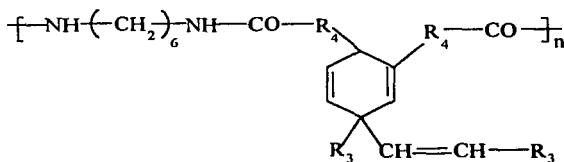
Capítulo II

la densidad del objeto final, para lograr este pre-espumado se emplea vapor caliente en un tanque agitado con un tiempo de residencia de sólo unos minutos. Luego estas perlas expandidas pueden ser almacenadas por semanas antes de su moldeo final. En el espumado final, las perlas pre-espumadas se vacían en un molde típico, donde el molde es cerrado e inyectado de vapor. Las perlas pre-espumadas se expanden aun más y funden cuando la temperatura excede a la T_g . El producto moldeado debe ser enfriado a una temperatura por debajo de la T_g (Temperatura de transición vítrea) antes de ser removido.

Fabricación de Nylon.

El primer paso en la producción diferentes tipos de Nylon diácido es la formación de una sal de amina y ácido (sin condensación), el segundo paso implica una policondensación. La solución de sal de amina se concentra hasta un 75% de sólidos antes de ser cargada con un terminador de cadena, por ejemplo ácido acético en un autoclave, con un tiempo de residencia y una temperatura de 280 °C llevando a pesos moleculares de 12 a 15 x 10³ mol/cm³. El tipo de Nylon susceptible de ser usado en adhesivos y recubrimientos es un Nylon amorfo.

Fórmula estructural de un Nylon amorfo.



Nylon amorfo

Figura 2.2 Estructura de una poliamid

Capítulo II

No todos los tipos de Nylon son altamente cristalinos. La poliamida basada en un ácido graso dimerizado es soluble en disolventes comunes y contiene insaturaciones residuales. Este tipo de materiales es usado como recubrimiento o agente de reacción durante el curado de resinas epóxicas en recubrimientos o adhesivos. El Nylon ordinario es soluble solamente en disolventes polares, tal como lo es una mezcla al 90% de ácido fórmico o metracresol.

Polímero	Moldes de plástico	Plástico de extrusión	Películas	Laminados	Llantas	Fibras	Adhesivos y recubrimientos
Nylon 66							
Nylon 6							
Nylons aromáticos							
Nylons amorfos							
Poliimidas							
poli(bencidimazol)							
Nylons N-alkilados							

Tabla 2.1 Principales usos y aplicaciones finales de poliamidas y polimeros relacionados

Particularidades de los polímeros recuperados durante esta investigación.

El poliestireno reciclado es el utilizado normalmente para empaque de electrónicos, fabricación de vasos y demás artículos de uso común, este material no presenta contaminantes que hagan necesaria una primera etapa de separación. El nylon proviene de la industria de la impresión y se encuentra contaminado principalmente por grasa, pigmentos, celulosa y disolventes que se aglomera junto con este material en las maquinas impresoras. Finalmente es importante aclarar que ambos materiales son los que fueron recuperados y es a ellos a los que nos referimos como poliestireno y poliamida a lo largo de esta experimentación y no nos referimos a los polímeros puros.

Capítulo II

2.2 Determinación experimental del parámetro de solubilidad a la poliamida por determinación de puntos de enturbiamiento.

2.2.1 Diseño experimental.

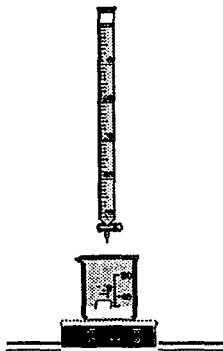
Con el fin de determinar experimentalmente el parámetro de solubilidad adecuado para una disolución polimérica, se realizó un análisis de punto de enturbiamiento, mediante el uso de disolventes con valores de parámetro de solubilidad conocidos.

2.2.2 Procedimiento experimental.

El experimento se llevo a cabo adicionando un volumen definido de disolvente a la solución (Aromina/Nylon). Dicha disolución contenía inicialmente 10 % en peso de polímero y 90% en peso de disolvente, para cada una de las pruebas, se tomaron alícuotas de 5 mililitros con una pipeta graduada y se colocaron en un matraz. A este volumen se le agregó el disolvente en cuestión para cada uno de los casos en intervalos de 1 ml hasta que la solución problema mostrara turbiedad presentara de dos fases bien definidas.

2.2.3 Material y sustancias.

- Matraz Erlenmeyer.
- Bureta de 50 ml.
- Disolución poliamida-aromina.
- Pipeta graduada de 10 ml.
- Balanza analítica.
- Agitador magnético.
- Disolventes.



Capítulo II

2.3 Determinación de la viscosidad de soluciones poliméricas.

Generalidades

El viscosímetro Brookfield consta de una carátula giratoria, con una escala que va de cero a cien, existen dos modelos el LVT y el RVT. La diferencia entre ambos es el número de husillos que poseen. Los husillos son piezas metálicas con diferentes áreas de corte dependiendo de la viscosidad del fluido, es decir, si el fluido es muy viscoso se utiliza un husillo de menor área, en contraparte para bajas viscosidades será necesario utilizar un husillo con mayor área de corte.

2.3.1 Diseño experimental.

Con el fin de determinar el comportamiento de la viscosidad de las disoluciones se realizaron medidas de esta variable a diferentes concentraciones de polímero. Es importante el conocer dicho comportamiento ya que esta variable puede alcanzar valores que dificulten el proceso de recuperación.

2.3.2 Procedimiento experimental.

Se midió la viscosidad de dos diferentes disoluciones, Poliestireno- Disolvente 1 y Poliamida-Aromina 100 a diferentes concentraciones. Las mediciones de viscosidad se realizaron en un viscosímetro tipo Brookfield conforme a la norma estándar **D 2196-86** ASTM (American Standard of Testing Materials). En esta norma se contempla que la determinación de viscosidades deberá ser llevada a cabo a temperatura constante, previa calibración del equipo. Se utilizó un viscosímetro Brookfield modelo LVT de cuatro husillos (No. 1,2,3,4). Las determinaciones se realizaron haciendo un barrido desde 0, 1.5, 3, 6, 12, 30 y 60 revoluciones por minuto. La calibración debe de llevarse a cabo con los estándares de viscosidad

Capítulo II

proporcionados por el proveedor. Los husillos se deben de enroscar con mucha precaución pues se puede llegar a desnivelar el aparato y afectar la lectura. Durante la experimentación se debe de tener mucho cuidado de que no existan burbujas presentes ya que la presencia de las mismas puede afectar la lectura. En el momento en el que el husillo se sumerge en el fluido, el fluido debe de llegar hasta la marca que tiene el husillo y cubrirla ligeramente. Es necesario que el viscosímetro se encuentre en posición horizontal, para lo que debe de nivelarse con la ayuda de los tornillos que se encuentran en la base, observando que la burbuja se encuentre al centro de la carátula destinada para ese fin.

Es importante hacer notar que en cada medición el viscosímetro tenía que estabilizarse con el fin de obtener una medición más confiable. El baño a temperatura constante se utilizó solamente en el caso de la disolución poliamida-aromina 100 con 30% en peso de poliamida, ya que se exploró el aumento de temperatura como una posibilidad para incrementar la rapidez de precipitación de partículas grasas del polímero.

2.3.3 Material y sustancias.

- Viscosímetro Brookfield modelo LVT.
- Celdas de temperatura controlada.
- Baño a temperatura constante.
- Disoluciones Poliestireno-Disolvente 1.
- Disoluciones Poliamida-Aromina 100.

Capítulo II

2.4 Determinación de la tensión superficial de soluciones.

Generalidades

Tensiómetro de Du Noüy

Con este método se determina la fuerza necesaria para separar un anillo metálico de la superficie de un líquido, mediante un hilo de torsión. La fuerza para despegarlo está relacionada con la tensión superficial o interfacial por la expresión:

$$\gamma = \frac{\beta \times f}{4 \times \pi \times R}$$

Donde f es el empuje aplicado al anillo en dinas, R es el radio del anillo y β es un factor de corrección. Para tener ángulos de contacto cero se utiliza un anillo de platino limpio. Es esencial que el anillo repose plano en una superficie estática.

2.4.1 Diseño experimental.

Se midió la tensión superficial de disoluciones Disolvente-Agua y Tensoactivo-Agua a diferentes concentraciones para determinar la variación de la tensión superficial de estos sistemas y comprobar si esta variable es susceptible de ser aprovechada en el desarrollo de tecnologías de reciclaje.

2.4.2 Procedimiento experimental.

Se midió la tensión superficial de diferentes disoluciones, Disolvente 1/Agua, Disolvente/Agua/Tensoactivo. Las mediciones se realizaron utilizando el método del

Capítulo II

anillo de Du Noüy que se basa en la medición de la fuerza necesaria para levantar un anillo de alambre de Pt-Ir que se coloca en superficie del líquido.

En el caso de recuperación de poliestireno se midió el cambio de tensión superficial para conocer que ocurre al añadir un segundo componente a diferentes concentraciones, estas variaciones fueron relacionadas con el cambio de diámetro de esfera provocado por el cambio de tensión superficial.

Técnica experimental.

Se limpia el anillo con un disolvente adecuado y se calienta hasta el rojo vivo para hacer una calibración del tensiómetro. Se debe de nivelar el aparato mediante el ajuste de los niveladores de tornillo y el uso de un indicador de nivel. Una vez calibrado el instrumento se coloca la sustancia problema en una caja petri, el anillo se sumerge en la sustancia problema, se aumenta la tensión en el anillo hasta que se desprende de la superficie de la sustancia para finalmente, medir en ese momento el valor de la tensión superficial. Cada vez que se hace una determinación se debe de limpiar el anillo exponiéndolo a la flama del mechero. Este método de medición requiere de un desplazamiento del anillo muy lento conforme se compensa la fuerza aplicada, para que las mediciones posean la calidad necesaria, es importante que en todo momento el perfil del indicador coincida con la imagen que proyecta y tener cuidado de no cometer errores de paralelaje mediante el adecuado uso del espejo.

2.4.3 Material y sustancias.

- Tensiómetro de anillo de Du Noüy.
- Caja petri.
- Soluciones H₂O-Disolvente1, H₂O-Disolvente 1-Tensoactivo.
- Mechero.

Capítulo II

2.5 Determinación de morfologías en solución del sistema : Poliamida-Aromina- Poliestireno a diferentes concentraciones.

Generalidades.

Las propiedades de una mezcla de polímeros dependen de muchos factores , donde cada uno de ellos es independiente entre si. Dentro de estos factores se incluyen los siguientes:

- Polímeros seleccionados.
- Composición.
- Compatibilidad de los polímeros.
- Morfología de las fases.
- Método de preparación de la mezcla.

Es muy frecuente el caso en que las propiedades de la mezcla no dependan simplemente de su composición, una propiedad puede alcanzar un valor máximo o mínimo conforme varia la composición, tal comportamiento casi siempre puede ser relacionado con un cambio en la estructura de las fases. El cambio mas importante en morfología de fases que puede ocurrir es la inversión de fases. En general es la fase matriz la más importante para determinar las propiedades de la mezcla..

La morfología de fases y por lo tanto las propiedades de la mezcla están casi siempre determinadas de manera práctica por el método de preparación de la mezcla, el cual casi siempre es el mezclado (mezcla mecánica). La meta generalmente es alcanzar una dispersión del menor componente tan alta como sea posible. Esto frecuentemente implica el uso de dispersores por diversos periodos de tiempo. Cuando dos polímeros son mezclados, el resultado mas frecuente es un sistema que exhibe una casi total separación de fases. La compatibilidad de los

Capítulo II

polímeros que componen la mezcla se refleja en las propiedades de la misma y en la fuerza que la mezcla exhibe en conjunto.

2.5.1 Diseño experimental.

Se utilizó un microscopio electrónico, para analizar la morfología de las fases que se presentaban en películas formadas por una disolución polimérica, dichas morfologías son comparadas entre si. Con el fin de conocer cual de las distintas composiciones resulta mas estable, reflejándose lo anterior en las propiedades de las diferentes películas.

2.5.2 Procedimiento experimental.

Se generaron disoluciones de poliestireno y poliamida en aromina a diferentes concentraciones con un agitador que operaba a 100 rpm, durante 5 minutos, con el fin de homogenizar las disoluciones poliméricas, luego dichas disoluciones fueron aplicadas en película sobre un portaobjetos dejándose secar, se tomaron fotografías de las imágenes captadas con el microscopio óptico de luz invertida (CARL ZEISS ICM 405) el cual esta conectado a una computadora que recibe las imágenes de una cámara de video SANYO modelo VDC 3825 instalada en el porta lente del microscopio, la imagen captada se proyecta en un monitor JAVELIN, donde es rastreada.

2.5.3 Material y sustancias.

- Microscopio electrónico.
- Portaobjetos.
- Disoluciones Poliestireno-Poliamida-Aromina 100.
- Agitador.

Capítulo II

2.6 Recuperación de poliestireno en perlas.

Generalidades.

A continuación se explican algunos temas que facilitan la comprensión de la formación de perlas de poliestireno mediante una precipitación por no disolventes y finalmente se describe la metodología de experimentación seguida en el presente trabajo.

Precipitación.

Cuando un polímero se encuentra disuelto en un buen disolvente y un no disolvente es agregado a la solución, puede presentar una separación de fases. Un diagrama de fases a temperatura constante se presenta a continuación para ilustrar este caso.

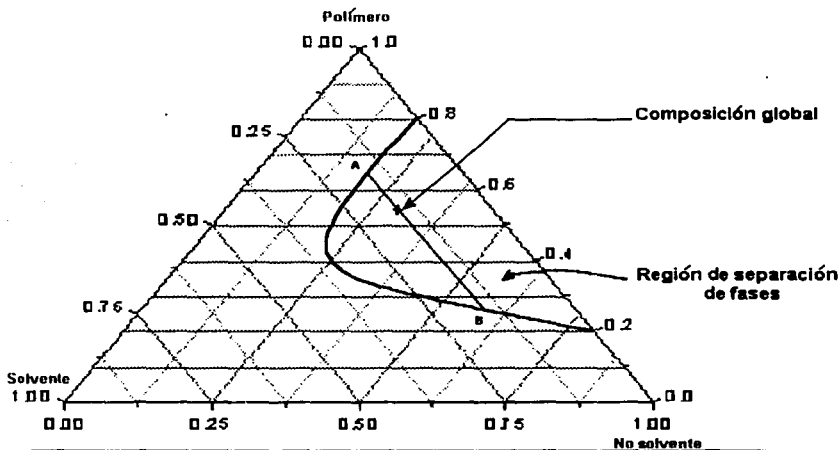


Figura 2.6 Diagrama ternario para: Polímero-Disolvente-No disolvente

El diagrama anterior es un diagrama de fases para tres componentes, en este se ilustra la separación de fases provocada por un cambio en la composición de un sistema formado por dos disolventes y un polímero, mediante el goteo de una

Capítulo II

disolución de polímero en un no disolvente, este diagrama señala el porque existe la posibilidad de recuperación de un polímero mediante la extracción por no disolventes.

Forma y tamaño de perlas.

El tamaño de las perlas se ve afectada por variaciones en la interfase debido a cambios en la energía de superficie. La energía libre de formación de una superficie es siempre positiva, dado que un trabajo es siempre necesario para generar una nueva superficie. Esto incrementa la energía libre total en el sistema. El trabajo, W , requerido para crear una unidad de área, dA , esta dado por la siguiente expresión.

$$W = \bar{\gamma}dA$$

La tensión superficial, $\bar{\gamma}$, tiene unidades de $ergs/cm^2$ en el sistema cgs o de J/m^2 en unidades del SI. Dado que el trabajo puede ser expresado también en forma de fuerza por distancia, se acostumbra expresar como $dinas/cm$. Por lo tanto las superficies pueden ser tratadas usando tanto el concepto de tensión superficial como por el concepto equivalente de energía libre de superficie.

$$\bar{\gamma} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n}$$

La tensión superficial es usualmente definida bajo la consideración de una fase en equilibrio con su vapor. En el caso de un polímero, donde la presión de vapor es cercana a cero, el polímero se considera en contacto con aire, la forma de las gotas es el resultado de la suma de la tensión superficial y la fuerza gravitacional. La

Capítulo II

forma esférica se debe a la tendencia de los sistemas a adquirir el estado mínimo de energía, esto es, el estado de menor área superficial.

2.6.1 Diseño experimental.

Se determinó la influencia de la tensión superficial sobre el diámetro promedio de las perlas de poliestireno mediante el uso de un agente tensoactivo.

2.6.2 Procedimiento experimental.

Se gotea la disolución polimérica con una presión mínima sobre la jeringa, las gotas fueron recibidas en agua con otros componentes que hacían por ejemplo, la función de tensoactivos, generando así perlas de poliestireno de diferentes diámetros debido a la presencia de tensiones superficiales distintas. Una vez obtenidas las perlas estas eran medidas con un Vernier con el fin de determinar un diámetro promedio.

2.6.3 Material y sustancias.

- Tensiómetro de Du Noüy.
- Caja Petri.
- Mechero.
- Jeringa.
- Disoluciones (Poliestireno/Disolvente 1) precipitadas sobre agua, agua-tensoactivo, y (Agua/Etanol).
- Vernier.

CAPÍTULO 3

Resultados y análisis

3.1 Recuperación de poliamida

3.1.a Determinación experimental del parámetro de solubilidad de la poliamida.

Se procedió de acuerdo con lo señalado en el capítulo 2.2, en la siguiente tabla se reporta el volumen de enturbiamiento para una disolución de poliamida en aromina 100, los resultados son un reflejo de la capacidad de solubilización que cada uno de los disolventes tiene para solubilizar al polímero en función de su parámetro de solubilidad.

Tabla de resultados experimentales:

Disolvente	Parámetro de solubilidad Mpa ^{1/2}	Volumen de enturbiamiento (ml)
Heptano	15.3	30
Ciclohexano	16.8	50
Xileno	18.2	50
Toluceno	18.3	50
acetona	19.7	7
ctanol	26.2	3
Metanol	29.7	1
Agua	48	1

Tabla 3.1 Volúmenes de enturbiamiento para la poliamida

En los casos de ausencia de enturbiamiento se llegó hasta un volumen adicionado de 50 ml por considerarse que con este volumen se recorría de manera significativa el espectro de solubilidad de la poliamida frente al disolvente en cuestión. De acuerdo a lo anterior los cuadros en los que se indica un volumen de 50 ml, no señalan la

presencia de enturbiamiento sino su ausencia, lo que finalmente nos indica que se trata de un buen disolvente.

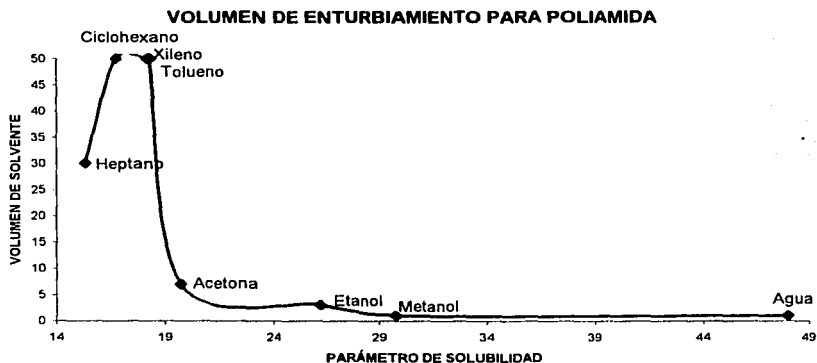
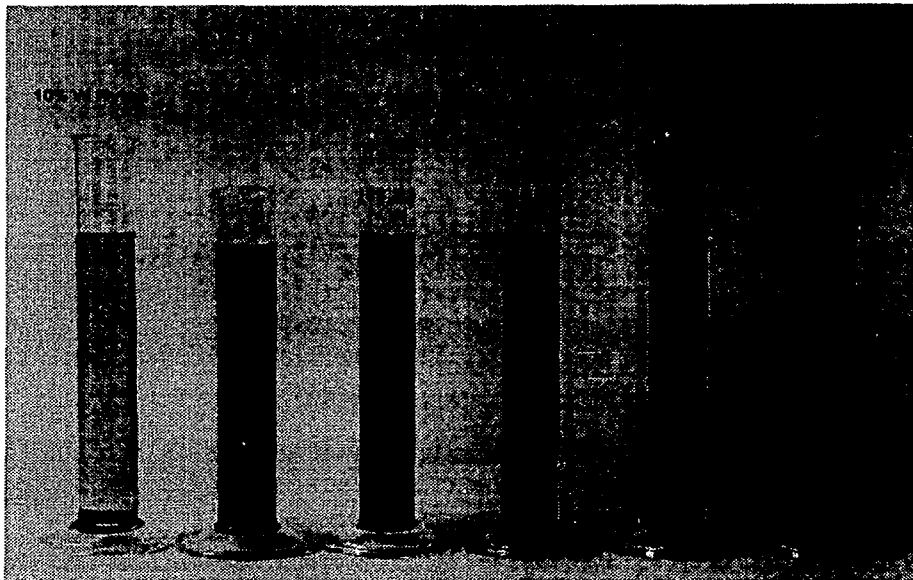


Figura 3.1.a

3.1.b Análisis de resultados.

De acuerdo con la grafica anterior los valores de parámetro de solubilidad que favorecen la solubilidad de la poliamida, se encuentran alrededor de $18 \text{ MPa}^{1/2}$. Los disolventes con parámetro de solubilidad superior a $18 \text{ MPa}^{1/2}$ presentaban insolubilidad del polímero de dos formas diferentes, esto es, precipitación de polímero o formación de dos fases dispersas, mientras que en valores inferiores a los $18 \text{ MPa}^{1/2}$ se forman también 2 fases muy bien definidas.

3.1.1 Precipitación y separación de partículas grasas de la poliamida.



Fotografía 3.1.1

La fotografía muestra las disoluciones de poliamida (nylon) residual a diferentes concentraciones, utilizando como disolvente aromina 100 en un volumen inicial de 100 ml. Las disoluciones muestran un aumento gradual de color que es aportado por la presencia de partículas grasas, pigmentos y residuos de celulosa contaminantes. En el fondo se observa un precipitado constituido por las partículas grasas, pigmentos, residuos de celulosa, etc. La rapidez de separación del precipitado varió desde el caso de horas para las disoluciones al 10, 20 y 30 % W Nylon hasta días e incluso meses para el par de disoluciones de mayor concentración.

Capítulo III

La disminución en la velocidad de difusión del disolvente en el polímero conforme aumenta la concentración es debida a que el polímero tiende a precipitarse en el fondo exponiendo una superficie mínima, de este modo se retarda aun más el ingreso del disolvente al interior del polímero, lo cual redunda en un aumento en el tiempo de residencia necesario para completar la etapa de disolución. La agitación es una solución posible, además se explorara la opción de calentamiento pues se piensa que un calentamiento de la disolución aumenta la velocidad de precipitación al disminuir la viscosidad, esta opción es analizada en el capítulo 3.1.3.

Capítulo III

3.1.2 Viscosidad de la disolución Poliamida / Aromina 100.

Se determinó la viscosidad de disoluciones de Poliamida / Aromina 100 a diferentes porcentajes en peso de poliamida. En tales determinaciones se procedió de acuerdo con lo expresado en el capítulo 2.3.

Tabla de resultados experimentales.

% W	μ (cP)
10	8.5
20	20.5
30	60
40	177.5
50	500
60	1280

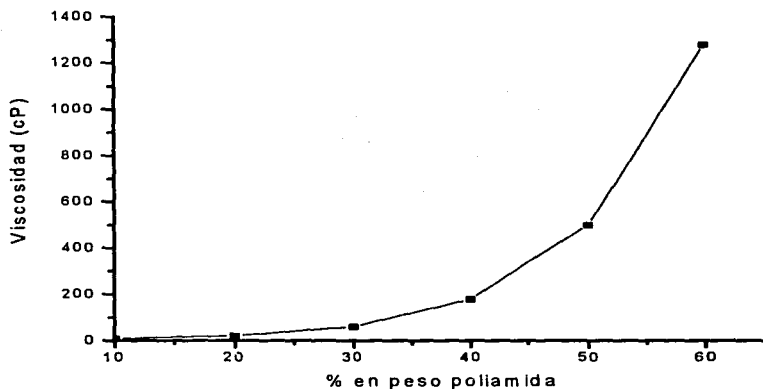


Figura 3.1.2.a Crecimiento de la viscosidad con el porcentaje en peso de poliamida

En la gráfica se observa un claro aumento en la viscosidad de las disoluciones conforme aumenta la concentración de polímero, dicho aumento en la viscosidad dificulta la rapidez de separación de la materia contaminante.

Capítulo III

Con el fin de describir la relación existente entre los datos obtenidos experimentalmente, los datos fueron sometidos al siguiente modelo:

$$\eta = \frac{K}{(1-w)^D} \quad (65)$$

Donde η es la viscosidad.

w es la fracción peso.

K y D son dos constantes que pueden ser evaluadas al aplicar logaritmos a ambos lados de la ecuación

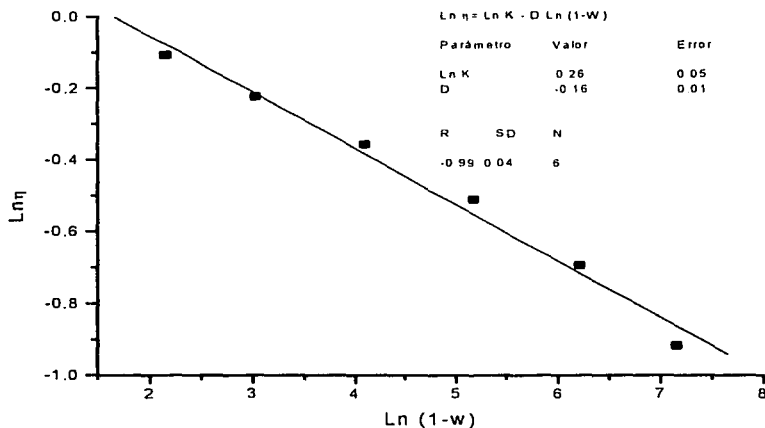


Figura 3.1.2.b

Esta grafica nos ilustra la relación que existe entre el aumento de concentración en peso de poliamida en Aromina y el aumento de viscosidad de dicha disolución. Cuando la fracción en peso de polimero es igual a cero la viscosidad de la disolución es determinada por el valor de las constantes K y D que son específicas para cada disolvente, mientras que cuando la fracción en peso de polímero aumenta la viscosidad crece hasta alcanzar valores con crecimiento exponencial.

Capítulo III

3.1.3 Efecto de la temperatura en la viscosidad de una solución poliamida/aromina.

3.1.3.a. Para determinar la viscosidad a diferentes temperaturas, se procedió de acuerdo con lo mencionado en el capítulo 2.3. se utilizó un baño a temperatura constante para variar la temperatura del medio. Este análisis del cambio de viscosidad con respecto a la temperatura se realizó a una disolución del 30% en peso de Poliamida en Aromina 100, se varió la temperatura desde los 22.5°C hasta 60°C en los intervalos registrados en la siguiente tabla.

Tabla de resultados experimentales.

Temperatura °C	Viscosidad cp
22.5	50
30	39
40	32.5
50	28
60	24

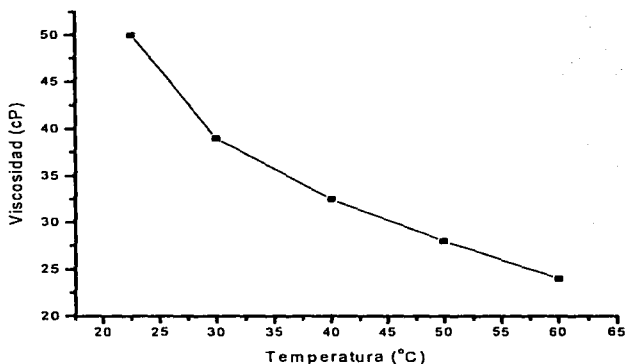


Figura 3.1.3.a Viscosidad de una disolución Poliamida/Aromina Vs Temperatura

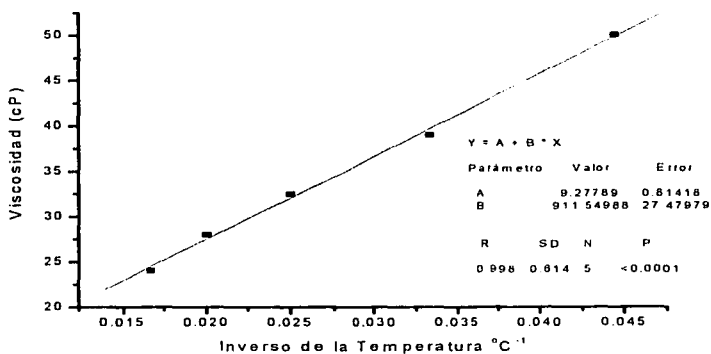


Figura 3.1.3.b Viscosidad de una disolución Poliamida/Aromina Vs Inverso de la temperatura

A partir de esta gráfica se observa que es recomendable un aumento de la temperatura de la disolución con el fin de facilitar la precipitación de las partículas grasas, como se ha observado la viscosidad es un factor que afecta la velocidad de separación de las fases.

Un aumento de 37.5 °C provoca una caída en la viscosidad de la disolución de 36 cP, es importante recordar que no es recomendable un aumento excesivo en la temperatura pues se puede llegar a provocar la degradación de las cadenas poliméricas.

Capítulo III

3.1.4 Recuperación de Poliamida por precipitación con no disolventes.

Una vez disuelta la poliamida en aromina se exploró la posibilidad de recuperarla por la adición de un no disolvente para buscar recuperar el material en su estado original, la recuperación del polímero depende en gran parte de la elección adecuada de un no disolvente, esto se realizó de manera experimental utilizando varios disolventes con valores de su parámetro de solubilidad de Hildebrand conocidos, los resultados experimentales se reportan en la tabla 3.1.4.

Disolvente	δ (Mpa) ^{1/2}	Disolvente ó No disolvente	Observaciones
Agua	48	No disolvente	El agua no disuelve al polímero pero tampoco lo precipita.
Metanol	29.7	No disolvente	El metanol insolubiliza favorablemente al polímero.
Etanol	26.2	No disolvente	El etanol insolubiliza favorablemente al polímero se obtiene una película plástica.
Disolvente I	23.1	Disolvente	Disuelve al polímero.
Heptano	15.3	Disolvente pobre	Disuelve pobremente al polímero.
Xileno	18.2	Disolvente	Disuelve al polímero.
Acetona	19.7	Disolvente pobre	Disuelve de manera lenta.
Ciclohexano	16.8	Disolvente pobre	Disuelve parcialmente.
Tolueno	18.2	Disolvente	Disuelve al polímero.

Figura 3.1.4 Tabla de resultados para selección de no disolventes de poliamida

Al referirnos al polímero nos referimos en realidad al material (polímero-restos de impurezas) que se recuperó luego de la precipitación referida en el capítulo 3.1.

De toda la variedad de disolventes utilizados se seleccionó a los alcoholes metanol y etanol como buenos no disolventes para la separación del polímero, otros disolventes generaron disolución o una disolución pobre, en todo caso cualquier resultado que no sea la no disolución y obvia precipitación será de poca importancia para el fin que perseguimos, la recuperación del material. Una vez insolubilizado el material se le separo del disolvente, el material se recupera en forma de una película plástica. El material recuperado puede aplicarse con fines muy diversos tales como la formación de recubrimientos o adhesivos.

Capítulo III

3.2 Pruebas de solubilidad al poliestireno.

Para conocer los disolventes que pueden disolver al poliestireno, se realizaron pruebas de tipo cualitativo con un grupo de disolventes, considerando el valor de su parámetro de solubilidad de Hildebrand con respecto al del poliestireno como suficiente para predecir solubilidad.

Se utilizaron los valores del parámetro de solubilidad de Hildebrand como criterio para la disolución del poliestireno, específicamente el único criterio tomado fue que los disolventes debían tener un valor cercano al valor del parámetro de solubilidad del poliestireno. La experimentación se llevo a cabo colocando 1 gramo de poliestireno expandido en un vaso de precipitados y agregándole 5 ml de cada uno de los disolventes señalados en la Tabla 3.2.

Compuesto	Parámetro de solubilidad (δ) (cal/cm^3) ^{1/2}
Poliestireno	9.1
Tolueno	8.9
Ciclohexano	8.2
Tetrahidro furano THF	9.1
Benceno	9.2
Tetracloruro de Carbono (CCl ₄)	8.6
Piridina	10.6
Acetona	9.6
Dioxano	10.1
Acetofenona	10.5
Metil etil cetona (MEK)	9.5
N Metil Pirrolidona (NMP)	9.3
Aromina	9

Tabla 3.2 Lista de disolventes con su parámetro de solubilidad respectivo

Capítulo III

3.2.a. Resultados

El poliestireno se disolvió en: Tolueno, dioxano, hexano, ciclohexano, trietilamina, tetracloruro de carbono, tetrahidro furano, metil etil cetona, piridina, acetofenona, n-metil pirrolidona y aromina.

3.2.b. Conclusiones.

De los resultados se observa que el poliestireno expandido es un material que se disuelve con la mayoría de los disolventes comerciales con parámetros de solubilidad cercanos. Cabe mencionar que los disolventes que tuvieron mejores resultados fueron MEK (Métil etil cetona), THF (Tetrahidro furano), tolueno, CCl_4 (tetracloruro de carbono), disolvente 1 y aromina.

El parámetro de solubilidad de Hildebrand es un parámetro suficiente para la selección de disolventes adecuados para el poliestireno. Finalmente, de todos los disolventes que dieron resultados positivos seleccionamos el disolvente 1 para continuar nuestra investigación ya que se ha comprobado que este sistema (poliestireno-disolvente 1) posee propiedades que pueden ser útiles para generar material reciclado.

Capítulo III

3.2.1 Viscosidad de una disolución Poliestireno/Disolvente 1.

3.2.1.a. Determinación de la viscosidad.

Para determinar la viscosidad a diferentes concentraciones en peso de poliestireno, se procedió de acuerdo con lo mencionado en el capítulo 2.3, trabajando a temperatura ambiente, las concentraciones a las que se realizaron las determinaciones son las indicadas en la tabla 3.2.1.

Tabla de resultados experimentales.

(%W) PS	μ (cP)
10	13.1
20	129.8
30	293.1
35	1013
40	2976
45	5473

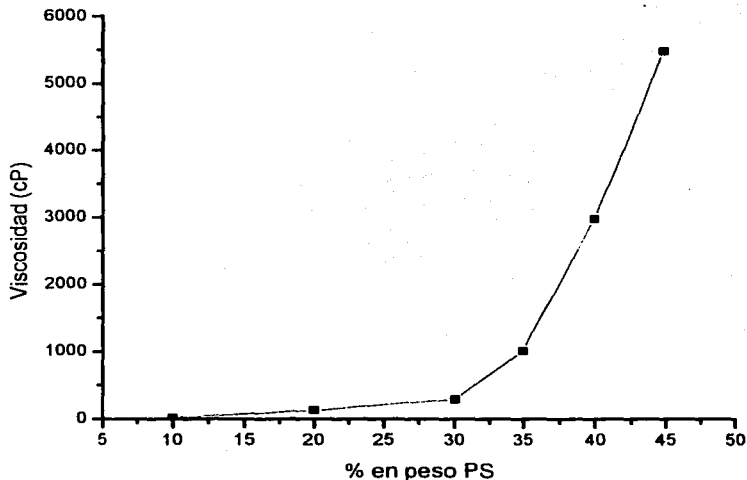


Figura 3.2.1 Crecimiento de la viscosidad con el porcentaje en peso de polímero.

Capítulo III

3.2.1.b Análisis de resultados.

Se observa un aumento en la viscosidad de la disolución conforme aumenta la cantidad de poliestireno. Este aumento de viscosidad puede llegar a provocar dificultades de flujo.

Los datos fueron sometidos al siguiente modelo:

$$\eta = \frac{K}{(1-w)^D} \quad (65)$$

Donde η es la viscosidad.

w es la fracción peso.

K y D son dos constantes que pueden ser evaluadas al aplicar logaritmos a ambos lados de la ecuación.

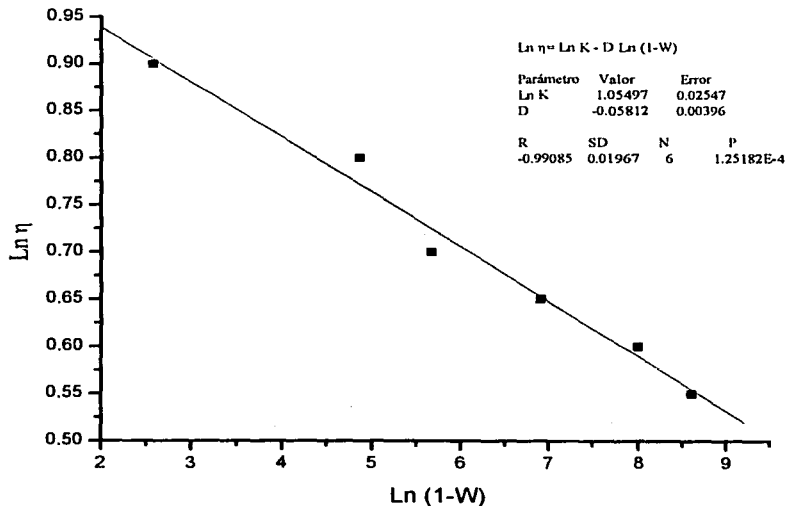


Figura 3.2.1.b

3.2.2 Medición de la tensión superficial del sistema Agua/Disolvente 1.

Se realizó la determinación de la tensión superficial del sistema agua/disolvente 1 de acuerdo con la metodología planteada en el Capítulo 2.4, para diferentes concentraciones del disolvente 1 en agua con el fin de conocer la interacción interfacial que tiene el poliestireno al ser precipitado en agua.

Se consideró la generación de calor de mezclado en el proceso de mezclado del agua/disolvente 1, ya que cuando este ocurre provocaba un aumento en la temperatura de aproximadamente 4 °C, dicho calor de mezclado es generado por las interacciones que ocurren entre las moléculas de agua y el disolvente 1 y el agua al generar la mezcla, provocando una variación en el valor experimental de la tensión superficial. Se esperó a que el sistema alcanzara nuevamente el equilibrio térmico con el ambiente, ya que todo el experimento se llevó a cabo bajo estas condiciones. Las determinaciones se hicieron a una $T_{prom} = 22.5^{\circ}\text{C}$.

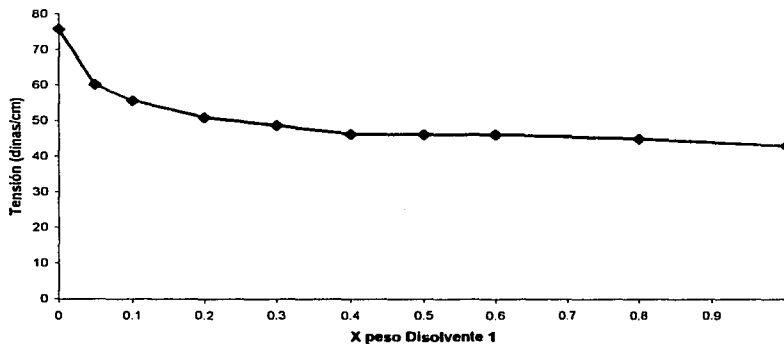


Figura 3.2.2.a Tensión superficial para el sistema Disolvente/H₂O a diferentes concentraciones

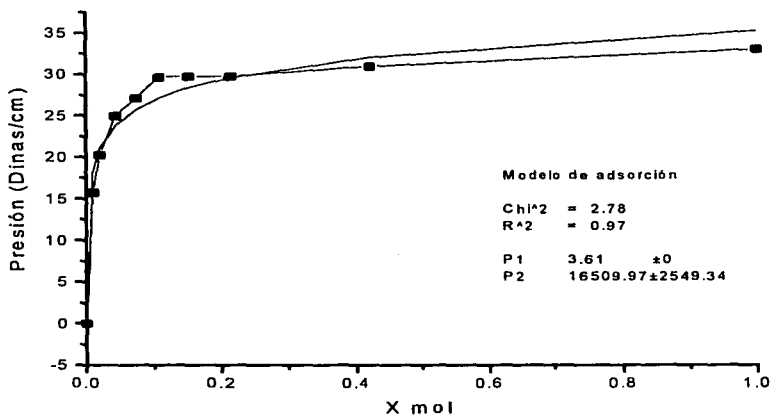


Figura 3.2.2.b Comparación de una curva de adsorción teórica contra datos experimentales

Se construyó el siguiente gráfico con el fin de determinar la concentración de saturación para la superficie por moléculas del disolvente 1; dado que cuando,

$$\left(\frac{d\Pi}{d \ln X} \right) \text{ es máxima} \Rightarrow \Gamma \text{ es máxima.}$$

Entonces

$$\Gamma_{\text{máxima}} = \Gamma_{\text{Saturación}}$$

Finalmente se realizó la regresión lineal para la primera zona de datos, con el fin de saber si el cambio de la presión de superficie con respecto al $\ln X_{\text{disolvente 1}}$ resultaba ser constante.

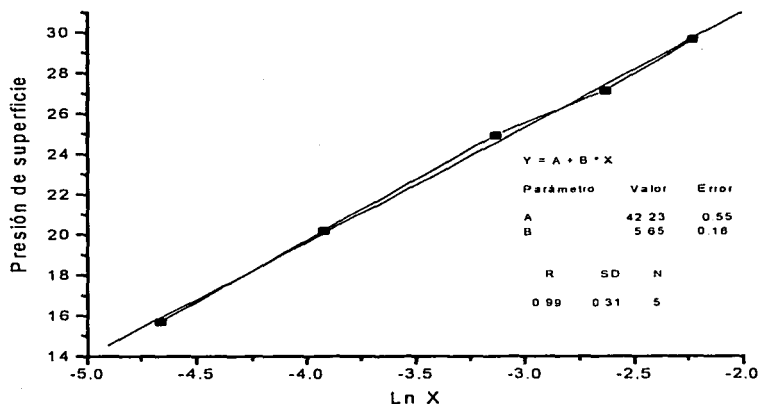


Figura 3.2.2.c Regresión lineal de datos de adsorción

Análisis de resultados.

Los datos para el intervalo de composiciones de (0- 0.1)X mol muestran que la adsorción del disolvente 1 y por lo tanto la caída de tensión superficial, para este sistema se da principalmente en este intervalo de composiciones.

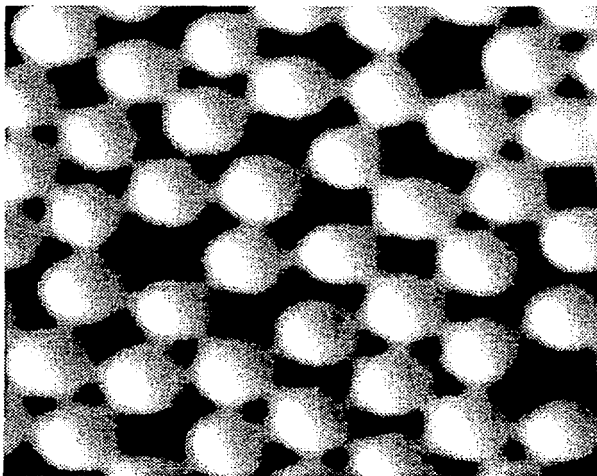
De acuerdo con los datos obtenidos la caída de la tensión superficial para este sistema es de alrededor de 30 (dinas/cm) por lo que planteando la hipótesis de que la variación de tensión superficial afecta al diámetro de las perlas formadas a partir de una disolución de poliestireno al ser precipitada en agua, entonces se pensaría que los cambios en el diámetro promedio de las esferas de poliestireno se deberán dar dentro del mismo intervalo, lo que será analizado en los dos experimentos siguientes.

Capítulo III

3.2.3 Obtención de perlas de poliestireno.

Se trabajó de acuerdo con lo mencionado en el capítulo 2.6, con el fin de conocer como el poliestireno se separa del disolvente soluble en agua, se realizó una prueba cualitativa donde se preparó una disolución de polímero al 10, 20 y 30 % en peso de poliestireno en Aromina. Estas disoluciones se depositaron en Agua mediante el uso de una jeringa de 5 ml con una aguja 21G x 32mm.

Se formaron esferas de una disolución polimérica (de baja concentración) usando una aguja roma como medio para formar gotas y posteriormente precipitarlas en una disolución que favorezca la formación y estabilización de la gota como esferas sólidas huecas mediante la insolubilización del polímero.

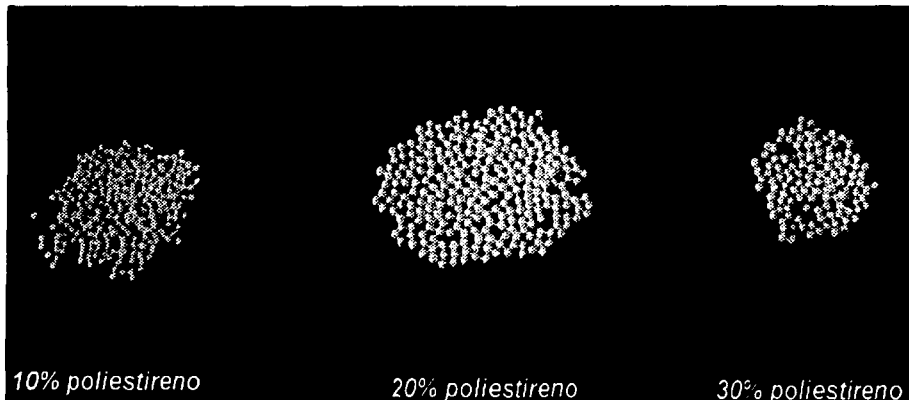


Fotografía 3.2.3.a Esferas de poliestireno obtenidas mediante el método de precipitación por no solventes.

Capítulo III

Se escogieron las soluciones al 10, 20 y 30 % en peso de poliestireno en el Solvente I porque mas allá de estas concentraciones las disoluciones dejaban de ser útiles, ya que las viscosidades resultan elevadas para ser manejadas por la aguja, estas viscosidades se encuentran en el apartado 3.2.1 de esta tesis.

Las perlas que se forman al caer la solución de polímero en agua son esféricas con un tamaño de partícula de 2 a 3 cm. El tamaño de estas perlas es la referencia para la siguiente experimentación.



Fotografía 3.2.3.b Perlas de poliestireno reciclado mediante precipitación por no disolventes

Se prepararon soluciones de agua con diferentes tensoactivos, todas ellas al 10% en peso, se observó que al bajar la tensión superficial del agua el tamaño de las perlas depositadas disminuía, este efecto fue determinado desde un punto de vista cuantitativo. No sólo se observa un cambio de tamaño, también es visible que las perlas se abren cuando el tamaño es mayor.

Capítulo III

Al preparar disoluciones de cloruro de potasio al 10 y 20% en peso se observó que el tamaño de las perlas depositadas en este medio resultó menor que con el agua. Al dejar caer estas perlas sobre la solución de cloruro de potasio, éstas ya formadas, flotan en la superficie. Esto sucedió en el caso de las soluciones salinas, en los demás casos las perlas formadas se hundían precipitándose al fondo de la solución.

Se prepararon soluciones de metanol, propanol y butanol con agua en proporción de 1:1, en este caso tampoco se formaron perlas, se formaron hojuelas de diferentes tamaños, este tamaño también era en función del número de carbonos del alcohol presente, en el alcohol de menor contenido de carbonos el tamaño de la hojuela era el mayor y el menor tamaño de hojuela se obtuvo con el alcohol de mayor número de carbonos.

Finalmente se secaron todas las perlas obtenidas mediante la precipitación por no disolventes, se observó que estas son partículas huecas. El secado se llevó a cabo en una estufa de vacío con una temperatura no mayor a los 50 °C.

Capítulo III

3.2.4 Tensión superficial y viscosidad en la obtención de perlas de Poliestireno.

Se trabajó con la metodología mencionada en el capítulo 2.6, añadiendo gotas de una disolución de poliestireno/disolvente 1 en agua, dado que el Disolvente 1, es completamente soluble en agua a diferencia del poliestireno, ya que el poliestireno precipita en forma de gotas. Se añadió un tensoactivo (dioctil succinato de sodio) con el fin de disminuir el tamaño de la gota para conocer el efecto que ejerce la tensión superficial sobre el radio de las perlas de poliestireno.

Se obtuvieron los siguientes datos para el caso de una solución al 10% en peso de poliestireno en aromina añadiendo el tensoactivo antes mencionado con el fin de bajar la tensión superficial y observar el impacto de este cambio sobre el diámetro promedio de las esferas.

Fracción peso $X=0.1$

Fracción peso	Tensión superficial	Diámetro promedio de esfera
0.1	72	2.7
0.1	57	2.6
0.1	44	2.5
0.1	40	2.2

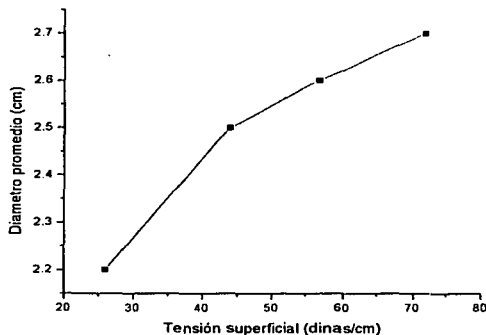


Figura 3.2.4.a Variación de diámetro de perlas de una disolución 0.1 de poliestireno

Capítulo III

Fracción peso $X=0.2$

Fracción peso	Tensión superficial	Diámetro promedio de esfera
0.2	72	2.8
0.2	55	2.7
0.2	42	2.6
0.2	28	2.4

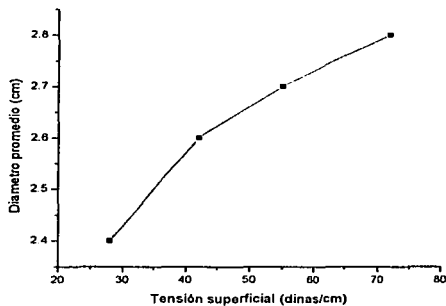


Figura 3.2.4.b Variación de diámetro de perlas de una disolución 0.2 de poliestireno

Fracción peso $X=0.3$

Fracción peso	Tensión superficial	Diámetro promedio de esfera
0.3	72	2.9
.03	60	2.83
0.3	42	2.69
0.3	28	2.65

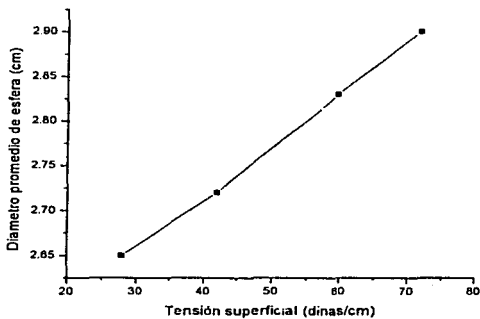


Figura 3.2.4.c Variación de diámetro de perlas de una disolución 0.3 de poliestireno

Capítulo III

3.2.4 a Análisis de resultados.

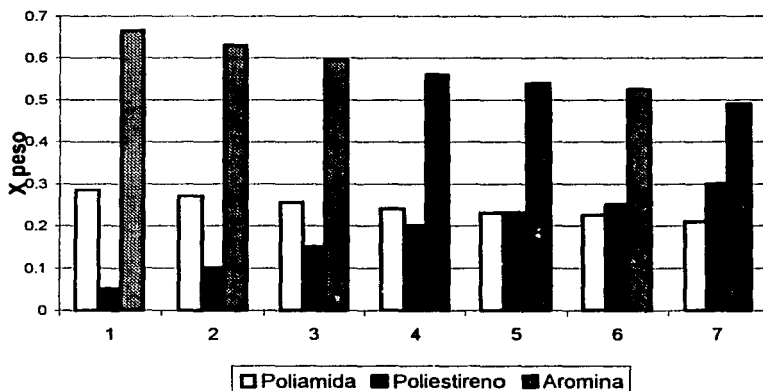
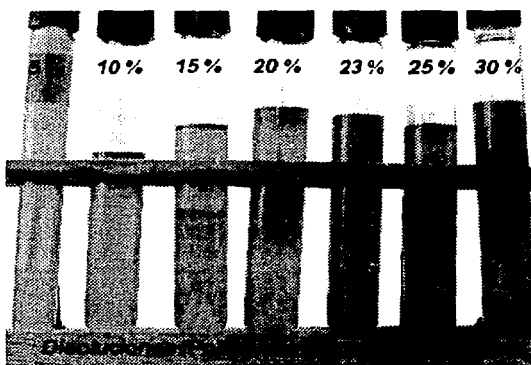
De acuerdo con los resultados obtenidos se observa un decremento en el tamaño de las perlas de poliestireno al reducir la tensión superficial, cabe recordar que este fenómeno se ve también influenciado por la difusión del disolvente hacia el agua, ya que se requiere de un tiempo de residencia de la gota de polímero en el agua para que este se termine de insolubilizar totalmente pero el tamaño de las esferas ya no varía, una prueba de lo anterior es el hecho de que las perlas sean huecas.

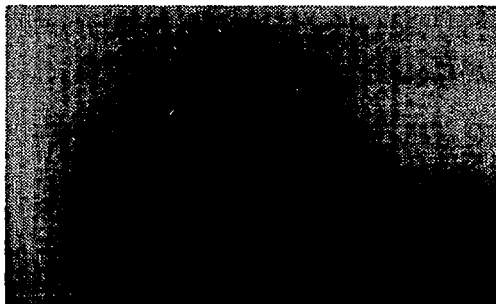
No obstante que de manera rigurosa la tensión que influye sobre el tamaño de las esferas de poliestireno, es la tensión interfacial entre la solución de polímero y el agua, observamos que es posible seguir el fenómeno de la formación de esferas mediante el decremento de la tensión superficial del agua, aunque esta sea una manera indirecta. Se observó que al disminuir la tensión superficial del agua el tamaño de las esferas también disminuye, por lo que es posible variar el tamaño de dichas esferas dentro del intervalo que se determinó de manera experimental. La viscosidad no parece tener un efecto importante en la formación de perlas para los intervalos de composición analizados.

Capítulo III

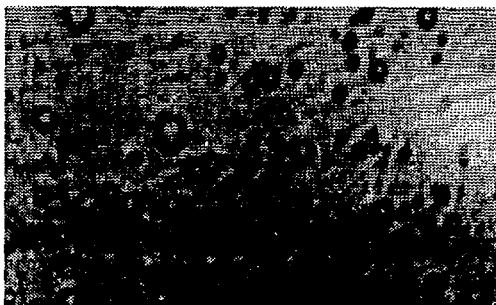
3.3 Tamaño de partícula de sistemas dispersos : (poliestireno-aromina-poliamida)

Trabajando de acuerdo con lo expresado en el Capítulo 2.5, se prepararon mezclas de dos polímeros en un disolvente común a diferentes concentraciones con el fin de conocer la interacción entre las fases formadas por el sistema (nylon-aromina-poliestireno). La concentración inicial de la disolución fue del 30% en peso de poliamida en aromina.

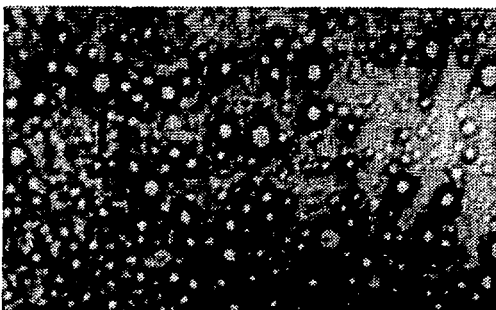




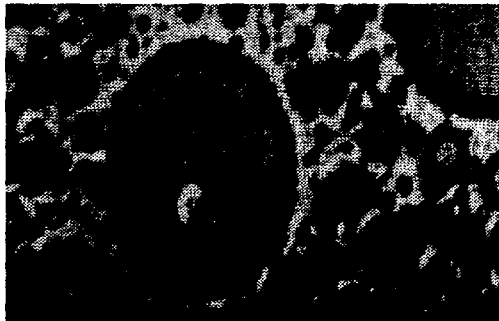
0 % en peso de Policistireno en la
disolución Poliamida-Aromina.
Fotografía disolución 1 dispersada



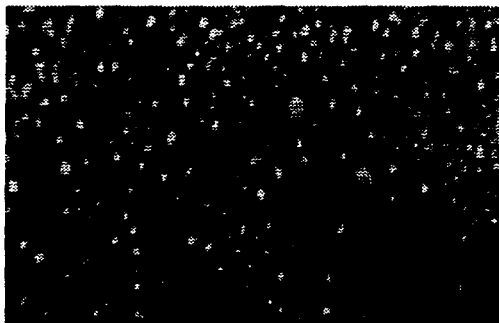
5 % en peso de Policistireno en la
disolución Poliamida-Aromina.
Fotografía disolución 2 dispersada



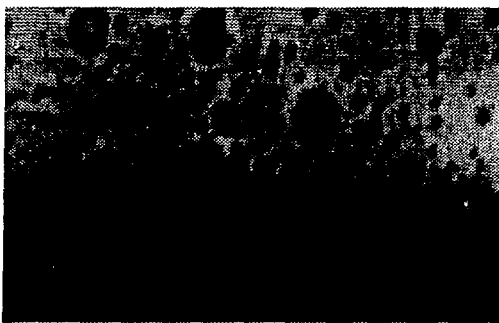
10 % en peso de Policistireno en la
disolución Poliamida-Aromina.
Fotografía disolución 3 dispersada



15 % en peso de Policistireno en la disolución Poliamida-Aromina.
Fotografía disolución 4 dispersada

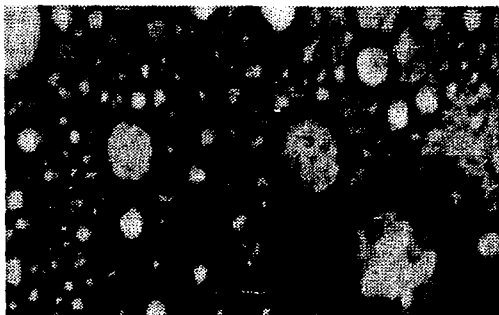


20 % en peso de Policistireno en la disolución Poliamida-Aromina.
Fotografía disolución 5 dispersada

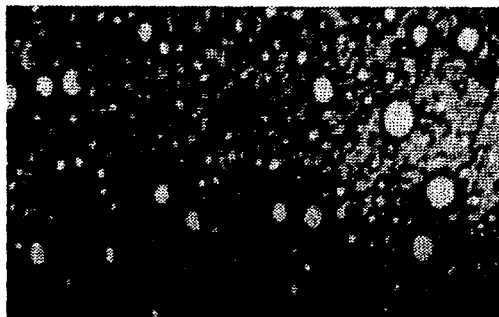


23 % en peso de Policistireno en la disolución Poliamida-Aromina.
Fotografía disolución 6 dispersada

Capítulo III



25 % en peso de Poliestireno en la
disolución Poliámina-Aromina.
Fotografía disolución 7 dispersada



30 % en peso de Poliestireno en la
disolución Poliámina-Aromina.
Fotografía disolución 8 dispersada

Capítulo III

3.3.a Análisis de resultados.

De acuerdo con lo observado experimentalmente el tamaño de partícula varía en función de la concentración, esto provoca que las propiedades de la película formada sean diferentes, así mientras una película hecha con poliestireno resulta ser rígida y quebradiza, otra película hecha únicamente con poliamida es sumamente plástica, una película hecha a partir de la mezcla de ambos polímeros tiene propiedades que son el resultado de la mezcla de las propiedades de los componentes puros, con el presente trabajo experimental se visualiza la formación de fases a nivel microscópico. Existen dos mecanismos mediante los cuales se determina el comportamiento de los componentes de una mezcla, el primero es la nucleación y crecimiento, el siguiente en actuar es el mecanismo de descomposición de fases, a continuación se describe brevemente a cada uno de ellos:

1.-Nucleación y crecimiento.

- a) Fragmentación inicial hacia conformaciones de fases más estables.
- b) Dos contribuciones de energía libre:
 - (i) Gasto de trabajo en la formación de la superficie.
 - (ii) Ganancia de trabajo en la formación del seno de la fase.
- c) La concentración en las vecindades del núcleo es reducida y por lo tanto la difusión es positiva.
- d) El tamaño de las gotas crece inicialmente.
- e) Se requiere una energía de activación.

2.-Descomposición de fases.

- a) Fluctuaciones de amplitud de composición inicialmente pequeñas.
- b) Las fluctuaciones de amplitud de composición se incrementan con el tiempo.
- c) La difusión se hace más difícil por la baja concentración en el seno de la fase.
- d) La difusión se vuelve un proceso inestable.
- e) Las fases tienden a estar interconectadas.

Capítulo III

Ambos mecanismos actúan sobre la mezcla determinando la evolución de las fases a través del tiempo.

Las propiedades de la película formada puede depender de la rapidez de evaporación del disolvente; las propiedades de las películas varían a través del tiempo hasta llegar a un equilibrio, así aunque ciertas películas se pueden mostrar inicialmente adecuadas para una aplicación determinada puede ocurrir que en el mediano o largo plazo estas se tornen por ejemplo quebradizas debido a que el equilibrio de dicha mezcla se alcanza con una composición donde la cantidad de disolvente es baja o incompatibilidad entre los componentes.

CAPITULO 4

Conclusiones

4.1 Conclusiones.

El uso de disolventes para reciclaje de polímeros es un asunto que si bien puede ser guiado por teoría como la del parámetro de solubilidad, necesita de aproximaciones aportadas por valores experimentales para alcanzar buenas predicciones de solubilidad, el uso de parámetros de solubilidad es extenso por ser un método práctico y sencillo para determinar solubilidad.

Limitaciones adicionales que afectan las predicciones de solubilidad, como por ejemplo el peso molecular del polímero, el grado de orden en la macromolécula, la distribución de pesos moleculares, etc. fueron también enfrentadas. En el presente trabajo experimental se obtuvieron resultados favorables al utilizar este parámetro para el caso de la recuperación de poliamida y poliestireno; cabe señalar que se realizaron otros esfuerzos con materiales como el polietilentereftalato, estos trabajos no rindieron resultados positivos pero si conclusiones interesantes con respecto a que materiales con pesos moleculares altos, entrecruzados y con cargas tales como colorantes, plastificantes, etc. que son difíciles de disolver. Existen además limitaciones provocadas por la toxicidad de algunos disolventes y las precauciones que se deben de tener en el manejo de dichos materiales.

El presente trabajo experimental buscó determinar el impacto de interacciones moleculares entre polímero y disolvente sobre las propiedades de flujo, de bulto y superficie de las disoluciones poliméricas generadas. El trabajo experimental concuerda en gran medida en lo señalado por las teorías existentes, con las implicaciones que cada teoría posee obteniendo resultados prácticos que contribuyen al desarrollo de tecnología para el reciclaje de materiales.

Capítulo IV

Si bien el hecho de no conocer el peso molecular de los polímeros reciclados y los no reciclados constituyó en primera instancia un problema, generó una oportunidad para determinar de manera experimental el valor de sus parámetros de solubilidad, ya que al intentar reciclar dichos materiales sin conocer el valor de esta variable se llegó de manera directa e indirecta a conclusiones interesantes en lo referente a entrecruzamiento, peso molecular, pigmentos, plastificantes en el polímero y otras variables que afectan la disolución.

En el caso de la poliamida, su parámetro de solubilidad fue determinado experimentalmente ya que no se conocía específicamente que tipo de poliamida era ni su peso molecular, lo anterior aunado a la presencia de materia contaminante dificultaba el empleo de valores de parámetro de solubilidad reportados en la literatura.

El caso del poliestireno es sencillo ya que se trata de un material del que se tiene amplia información, en este caso se experimentó con varios disolventes para conocer las propiedades de la disolución. La caracterización del poliestireno con respecto a su grado de solubilidad muestra que es un material soluble en varios disolventes. Para la correcta elección del disolvente es necesario el conocimiento preciso de la utilización final a la que el poliestireno será sometido. Se generaron disoluciones poliestireno/ Disolvente 1 mismas a las que les fue determinada su viscosidad para entender mejor el comportamiento de esta propiedad de flujo y su repercusión en la aplicación final.

Fue necesario caracterizar el comportamiento superficial del sistema poliestireno/disolvente 1/agua, ya que este sistema posee las propiedades fisicoquímicas de bulto y superficie necesarias para formar perlas de poliestireno, al ser un sistema completamente miscible entre el disolvente 1/agua, presentando también miscibilidad entre poliestireno/disolvente 1 pero siendo el poliestireno

Capítulo IV

totalmente insoluble en Agua. La disolución del poliestireno en el disolvente presenta un comportamiento favorable para aplicaciones de reciclado mediante estas tecnologías.

En el caso de mezcla de dos polímeros en disolución en un solo disolvente se obtuvieron resultados interesantes con respecto a la compatibilidad de los polímeros y su morfología de fases. Se observó que muchas de las propiedades de la mezcla dependían de la naturaleza de los arreglos de las fases y se encontró que el tamaño de las fases trascendía sobre las propiedades mecánicas de las películas.

Se exploraron distintas vías de recuperación para la poliamida y el poliestireno tales como la separación del polímero vía disolución del polímero, precipitación de materia contaminante por sedimentación, extracción por precipitación con un no disolvente, formación de películas, mezcla de polímeros para la generación de películas y formación de perlas de poliestireno mediante precipitación de gotas de una disolución polimérica en un no disolvente. Finalmente es posible concluir que el reciclado de algunos polímeros mediante disolución es posible y que representa una opción, que sumada a otras mencionadas en este trabajo es capaz de contribuir al desarrollo sustentable de nuestro entorno.

Valores reportados del parámetro de solubilidad de Hildebrand.

Parámetros de solubilidad de Hildebrand		
Standard Hildebrand values from Hansen, <i>Journal of Paint Technology</i> Vol. 39, No. 505, Feb 1967		
SI Hildebrand values from Barton, <i>Handbook of Solubility Parameters</i> , CRC Press, 1983		
Values in parenthesis from Crowley, et al., <i>Journal of Paint Technology</i> Vol. 38, No. 496, May 1966		
Disolvente	δ (cal/cm³)^{1/2}	δ(SI)
n-Pentano	(7.0)	14.4
n-Hexano	7.24	14.9
Freon® TF	7.25	
n-Heptano	(7.4)	15.3
Eter dietílico	7.62	15.4
1,1,1 Tricloroetano	8.57	15.8
n-Dodecano	7.9	16.0
Ciclohexano	8.18	16.8
Acetato amílico	(8.5)	17.1
Tetracloruro de carbono	8.65	18.0
Xileno	8.85	18.2
Acetato de etilo	9.10	18.2
Tolueno	8.91	18.3
Tetrahidrofurano	9.52	18.5
Benceno	9.15	18.7
Cloroformo	9.21	18.7
Tricloroetileno	9.28	18.7
Cellosolve® acetate	9.60	19.1
Metil etil cetona	9.27	19.3
Acetona	9.77	19.7
Diacetone alcohol	10.18	20.0

Apéndice

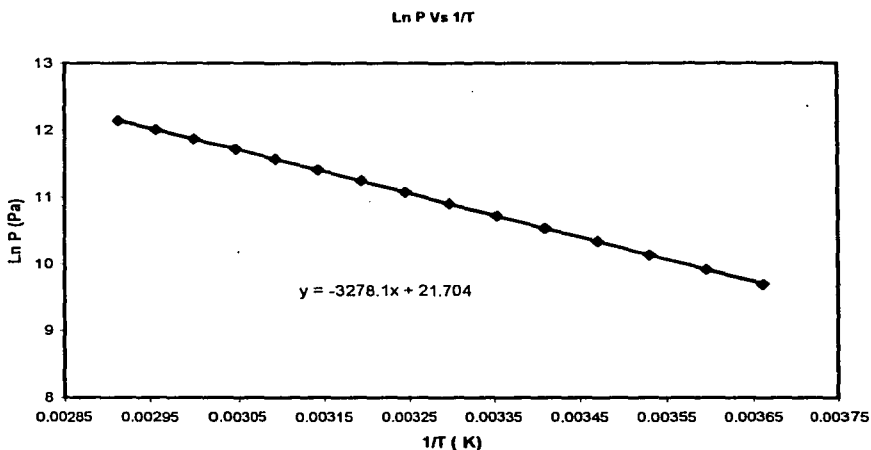
Cálculos.

Para el caso del n-Pentano las constantes respectivas son:

A	B	C
6.864	1070.6	232.69

Estas mismas resultan confiables en el intervalo de los -4.4° a los 68° centígrados.

Graficando el Log P VS Inverso de la Temperatura.



Dado que:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + C$$

Apéndice

Ahora es posible calcular el valor de ΔH^{vap} multiplicando el valor de la pendiente de

la grafica anterior por $R = 8.314 \frac{Pa \times m^3}{K \times mol}$

$$\Delta H^{vap} = 3278.1K \times 8.314 \frac{m^3 Pa}{mol K} \times \frac{1mol}{72.1498g} \times \frac{1000g}{1Kg} = 377743 \frac{m^3 Pa}{Kg}$$

Esto es, 377 Kcal/Kg o 27254.1234 Jmol⁻¹

El valor reportado en la literatura es de 371 Kcal/Kg .

El parámetro de solubilidad de Hildebrand esta descrito bajo la siguiente expresión:

$$\delta = \left[(\Delta_f^L H - RT) / V \right]^{\frac{1}{2}}$$

$\Delta H = Jmol^{-1}$ = Calor de Vaporización

$R = 8.314 Jmol^{-1} K^{-1}$ = Constante de los gases.

$T = K$ = Temperatura.

$V = (cm^3)mol^{-1}$ = Volumen molar del líquido.

$$\delta = \left[\frac{Jmol^{-1} - (Jmol^{-1} K^{-1}) * K}{(cm^3)mol^{-1}} \right]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{J}{cm^3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Caso n-pentano (C₅H₁₂).

$$\delta_{C_5H_{12}} = \left[\frac{27254.1234 Jmol^{-1} - 8.314 Jmol^{-1} K^{-1} (298.15K)}{115.01 cm^3 mol^{-1}} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[215.4186 \frac{J}{cm^3} \right]^{\frac{1}{2}} =$$

$$\left[215.4186 \frac{J}{cm^3} \left(\frac{0.239006 cal}{1J} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[93.03 \frac{cal}{cm^3} \right]^{\frac{1}{2}} = 7.17 (cal/cm^3)^{\frac{1}{2}}$$

El valor reportado en la literatura "Directory of solvents" es de 7.06 (cal/cm³)^{1/2}

Glosario de símbolos

S^E	Entropía de exceso
Δu	Cambio de energía en el mezclado
v^E	Volumen molar de exceso
P	Presión
P^o	Presión ideal
T	Temperatura
a y b	Constantes de Van der Waals
g^E	Energía libre de exceso
u_{ideal}	Energía del gas ideal
v^L	Volumen molar del líquido puro
δ	Parámetro de solubilidad de Hildebrand
Φ	Fracción volumétrica
Δu^v	Energía interna de vaporización
v^l	Volumen molar del líquido saturado
c	Densidad de energía cohesiva
U_{Is}	Energía interna de vaporización
v_{Is}	Volumen molar del líquido saturado
ΔH	Calor de vaporización
ΔG	Cambio de energía libre de Gibbs
R	Constante de los gases
V	Volumen molar del líquido
U_d	Interacción de dispersión ó energía de enlace no polar
U_p	Interacción polar
U_h	Interacción puente de hidrógeno
δ_t	Parámetro de cohesión total de Hansen
χ	Parámetro de interacción de Flory
m	Relación del volumen molar del polimero con el del disolvente
μ	Potencial químico
P^{sat}	Presión de saturación
M	Masa molar
α	factor de separación

Bibliografia.

- [1] H. G. Harris and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1969.
- [2] J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "Regular Solutions", Prentice Hall, N. J; 1962.
- [3] J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, and R. L. Scott, "Regular and Related Solutions", Van Nostrand-Rreinhold, Princeton N. J; 1970.
- [4] J. H. Hildebrand and R. L. Scott "Solubility of Non-Electrolytes", 3rd ed, Reinhold, New York, 1950.
- [5] G. M. Barrow, "Physical Chemistry" 3rd ed, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [6] Allan F. M. Barton. *CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters.*
- [7] Ulrich Eisele. *Introduction to Polymer physics*, 1990.
- [8] H. G. Harris and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem; Fundam.* 1969.
- [9] Billmeyer W. Fred. *Texbook of Polymer Science.* Wiley interscience, third edition, 1984.
- [10] P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [11] J. Brandup E. H. Immergut. *Polymer handbook.* Third edition, 1989.
- [12] Ed. by B. P. Whim and P. G. Johnson. *Directory of solvents*, 1996.
- [13] Yuri G. Yanovsky. *Polymer rheology: theory and practice*, 1993.
- [14] J. F. Agassant and P. Avenas Hanser , 1991.
- [15] Leszek A. Utracki *Polymer Alloys and Blends. (thermodynamics and rheology)*, 1990.
- [16] Ferdinand Rodriguez. *Principles of Polymer Systems.* Fourth Edition, 1996.
- [17] C. M. Hansen, *Ind. Eng. Chem.; Prod. Res. Dev;* 1969.
- [18] G. Scatchard, *Chem. Rev;* 44, 1949.
- [19] A. F. M. Barton, "Solubility Parameters" *Chemical Reviews*, 1975.
- [20] A. F. M. Barton, "The Dynamic Liquid State" , Longman, London, 1974.
- [21] Charrier, J. M. *Polymeric Materials and Processing*, 1991. Hanser Publisher.

-
- [22] Allan F. M. Barton. Chemical reviews. Solubility parameters, 1974.
- [23] C. M. Hansen, "Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient", Danish Technical Press, Copenhagen, 1967.
- [24] Takeshi Sako. National Institute of Materials and Chemical Research. "Chemical Recycling of Waste Plastics using Supercritical Methanol".
- [25] Christian Bindschaedler, Robert Gurny, Eric Doelker and Nikolaos A. Peppas. Department of Pharmaceutics, School of Pharmacy, University of Geneva, 1985. "Thermodynamics of swelling of Polymer Latex Particles by a Water-Soluble Solvent".
- [26] H. Burrell. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 12 1970.
- [27] J. S. Rowlinson, "Liquids and Liquid Mixtures", 2nd ed. London. 1969.
- [28] G. Allen, Polymer, 1960.
- [29] M. L. McGlashan, "Pphysicochemical Quantities and Units", 2nd ed., London 1971.
- [30] E. S. Thomsen, "The energy of Mixing of Non Polar Liquids", Copenhagen, 1965.
- [31] I. Prigogine, "The Molecular Theory of Solutions", Amsterdam, 1957.
- [32] H.N.V. Temperley, "Physics of Simple Liquids", Amsterdam, 1968.
- [33] N. W. Taylor in "Modern for the Engineer and Scientist", McGraw-Hill, New York, 1957.
- [34] R. F. Weiner and J. M. Prausnitz, Hydrocarbon Process, 1965.
- [35] J. E. Gordon, Tech. Methods Org. Organomet. 1969.
- [36] G. C. Pimentel, "The Hydrogen Bond", San Francisco, 1960.
- [37] I. A. Wiehe, "Thermodynamics of Alcohol – inert Solvents Solutions", 1967.
- [38] J. M. Scigliano, "Considerations of Complex Solutions Using Internal Pressure Measurements", 1972.
- [39] J. Brandrup, "Polymer Handbook", 2nd Ed, New York. 1966.
- [40] R. B. Seymour, "Introduction to Polymer Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1971.

-
- [41] A. Beerbower, *Colloid Interface Sci.*, 1971.
- [42] L. R. Snyder, "Principles of Adsorption Chromatography", New York, 1968.
- [43] P. Becher, "Emulsions, Theory and Practice", 2nd Ed, American Chemical Society Monograph , N. Y. 1965.
- [44] D. E. Matire in "Gas Chromatography 1966" , London 1967.