



**Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.**

**Posgrado en Materiales Poliméricos**

**OBTENCION DE UN LATEX A BASE DE POLIESTIRENO EXPANDIDO /  
ACRILATOS EVALUADO EN UN PAPEL KRAFT**

Tesis que presenta

**JESUS ALBERTO CAAMAL CANCHÉ**

En opción al título de  
**Maestro en Ciencias**  
**(Materiales Poliméricos)**

**Mérida, Yucatán, México, Abril 2018**

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.  
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS*



#### **RECONOCIMIENTO**

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Jesús Alberto Caamal Canché** titulado **Obtención de un látex a base de poliestireno expandido/acrilatos evaluado en un papel Kraft** fue realizado en la **Unidad de Materiales**, dentro de la línea de **Reciclado y procesamiento de materiales**, en el **Laboratorio-taller** y el laboratorio de **Micro-mecánica** del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. José Gonzalo Carrillo Baeza y del Dr. Gonzalo Canché Escamilla, dentro de la opción de **Maestro en Ciencias**, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias de **Materiales Poliméricos** de este Centro.  
Atentamente.

---

Dr. Manuel Martínez Estevez  
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 13 de Abril de 2018

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco inmensamente a mi asesor el Dr. José Gonzalo Carrillo Baeza por brindarme la oportunidad de trabajar en esta investigación y por todas sus enseñanzas a lo largo de este proceso de aprendizaje. De igual manera, agradezco profundamente a mi Co-asesor, el Dr. Gonzalo Canché Escamilla, por sus relevantes aportes, comentarios y sugerencias en la revisión y desarrollo de esta investigación. De la misma manera, agradezco al Dr. Alex Valadez, al Dr. Felipe Carrillo, al Dr. Víctor Cruz y al Dr. Luis May por sus comentarios y observaciones en la revisión del documento final.

Agradezco de manera especial, Q.I. Santiago Duarte Aranda por todo el apoyo y sugerencias en el desarrollo de la parte experimental de esta investigación. También agradezco, a la Dra. Patricia Quintana por su apoyo en la utilización del equipo Zeta-Sizer Nano 3600 para determinar el tamaño de partículas del látex estudiado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para cubrir los gastos de manutención y colegiatura del posgrado. De igual manera, agradezco al Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) por la prestación de sus instalaciones y laboratorios para el desarrollo de esta investigación.

Finalmente, agradezco a cada uno de mis amigos del posgrado: Abraham Balam, Antonio Abreu, Priscila Collí, Juan Collí, Guido Zapata, Fernando Palma, Juan Encalada, Nancy González, Miguel Terrón, Soledad Pech, en especial a Ricardo Gamboa, Milton Jiménez y al Dr. Uribe Calderón, de quienes recibí apoyo incondicional de una u otra forma. Para cada uno, mil gracias.

## **DEDICATORIA**

A dios, que me ha brindado con sus bendiciones vida y salud en estos años de mi vida.

A mis abuelos, Clemente Canché y Felipa Poot, que gracias a sus valores y principios me han guiado para ser una mejor persona día a día ante la sociedad.

A mis padres, César Caamal y Margarita Canché, que gracias a su apoyo, confianza y consejos incondicionales pude llegar a este grado en mis estudios. A mis hermanos, Jessika, Alexis y Yajaidi, por estar siempre presentes apoyándome como mi gran familia.

En especial le dedicó este trabajo a mi esposa, Ingrid Uh, que gracias al afecto incondicional y a su apoyo, me ha dado la fortaleza para salir adelante ante las adversidades y obstáculos que se me han presentado en el paso de mi vida.

## **CRÉDITOS**

Este trabajo se realizó en los laboratorios de la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la asesoría del Dr. José Gonzalo Carrillo Baeza y la co-asesoría del Dr. Gonzalo Canché Escamilla

## CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
CRÉDITOS.....	v
CONTENIDO.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xi
RESUMEN .....	xiv
ABSTRACT .....	xv
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Generalidades .....	1
1.2 Definición del problema.....	4
1.3 Justificación.....	5
1.4 Objetivos.....	5
1.4.1 Objetivo general .....	5
1.4.2 Objetivos específicos.....	6
1.5 Hipótesis.....	6
FUNDAMENTO TEÓRICO.....	7
2.1 Producción general de los plásticos.....	7
2.2 Residuos sólidos urbanos.....	8
2.3 Poliestireno expandido .....	9
2.3.1 Reciclado mecánico.....	11
2.3.2 Reciclado químico.....	13
2.3.3 Recuperación de energía.....	15

2.4 Polimerización en emulsión .....	17
2.4.1 Aspectos generales de la polimerización en emulsión .....	18
2.4.2 Látex sintético obtenido mediante la polimerización en emulsión .....	21
2.5 Generalidades de caracterización físico-química y mecánica del látex .....	24
2.5.1 Dispersión dinámica de luz.....	24
2.5.2 Microscopía electrónica de barrido .....	25
2.5.3 Análisis termogravimétrico .....	26
2.5.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	27
2.5.5 Propiedades mecánicas a tensión.....	27
2.5.6 Calorimetría diferencial de barrido .....	28
METODOLOGÍA.....	30
3.1 Materiales .....	32
3.2 Obtención del látex PS .....	33
3.2.1 Disolución del poliestireno expandido, evaporación del solvente y obtención de película de PS .....	33
3.2.2 Emulsificación de las soluciones de PS (obtención del látex PS).....	35
3.3 Caracterización de los látex PS .....	37
3.3.1 Tamaño de partícula y estabilidad del látex PS.....	38
3.3.2 Contenido sólido total del látex PS .....	39
3.4 Obtención del látex PS-A a base de semillas del látex PS .....	40
3.5 Caracterización de la polimerización en emulsión de los acrilatos usando el látex PS como semillas .....	41
3.5.1 Contenido sólido total y conversión de monómero de acrilatos a poliacrilatos ..	41
3.5.2 Caracterización del tamaño de partícula del látex PS-A .....	42
3.5.3 Morfología del látex PS y PS-A .....	43

3.5.4 Formación de películas del látex PS y PS-A .....	44
3.6 Caracterización del polímero PS-Acrilatos obtenidos del látex PS-A .....	45
3.6.1 Análisis termogravimétrico .....	45
3.6.2 Temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido .....	46
3.6.3 Grupos funcionales por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. ....	46
3.6.4 Resistencia mecánica a tracción del látex PS y PS-A .....	47
3.7 Caracterización del uso del látex PS-Acrilatos como recubrimiento del papel Kraft	48
3.7.1 Absorción de agua (valor Cobb) del papel Kraft con y sin recubrimiento.....	49
3.7.2 Humectabilidad de la superficie del papel Kraft con o sin recubrimiento .....	53
3.7.3 Resistencia mecánica a tracción del papel Kraft con o sin recubrimiento .....	54
3.7.4 Resistencia mecánica a compresión del papel Kraft con o sin recubrimiento.....	56
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	58
4.1 Evaluación de la obtención del látex PS.....	58
4.1.1 Disolución del poliestireno expandido, evaporación del solvente y obtención de película .....	59
4.1.2 Evaluación de emulsificación de la resina polimérica a base de EPS .....	64
4.2 Evaluación de la caracterización del látex PS .....	66
4.2.1 Tamaño de partícula y estabilidad del látex PS.....	66
4.2.2 Contenidos sólidos del látex PS .....	69
4.3 Evaluación del látex de PS-A a base de semillas del látex PS .....	70
4.4 Caracterización de la polimerización en emulsión de los acrilatos usando el látex PS como semilla.....	72
4.4.1 Contenidos sólidos total del látex PS-A .....	73
4.4.2 Conversión de monómero de acrilatos (A) a poliacrilatos (PA) .....	73
4.4.3 Tamaño de partícula del látex PS-A.....	74

4.4.4 Morfología del látex PS y del látex PS-A .....	76
4.4.5 Formación de película del látex PS y látex PS-A.....	77
4.5 Caracterización del polímero PS-Acrilato obtenido del látex PS-A.....	78
4.5.1 Análisis termogravimétrico .....	78
4.5.2 Evaluación de la temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido del látex PS-A .....	80
4.5.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	82
4.5.4 Propiedades mecánicas a tracción de películas del látex PS y látex PS-A.....	84
4.6 Caracterización físico-mecánica del papel Kraft con y sin recubrimiento.....	87
4.6.1 Absorción de agua (valor Cobb) del papel Kraft.....	87
4.4.2 Humectabilidad de la superficie del papel Kraft con y sin recubrimiento .....	90
4.6.3 Resistencia mecánica a tracción del papel Kraft con y sin recubrimiento .....	93
4.6.4 Resistencia mecánica a compresión del papel Kraft con y sin recubrimiento PS-A y LN-PS .....	95
CONCLUSIONES.....	97
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	99

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Propiedades físicas y químicas de los disolventes. ....	35
Tabla 3.2. Formulación de los componentes para la emulsión de las soluciones de EPS....	37
Tabla 3.3. Componentes de la polimerización en emulsión con el 25% de semillas PS.....	41
Tabla 4.1. Tiempo de disolución del EPS en 3 diferentes disolventes .....	60
Tabla 4.2. Efecto de la concentración y velocidad de agitación sobre el tamaño de partícula de los látex de PS usando las soluciones de PS y CTAB como surfactante.....	67
Tabla 4.3. Porcentaje del contenido en peso del PS en la emulsión.....	69
Tabla 4.4. Concentración en fracción peso de los componentes para obtener el látex PS-A .....	71
Tabla 4.5. Contenidos sólidos del látex PS-A .....	73
Tabla 4.6. Conversión de monómero de acrilatos (A) a poliacrilatos (PA) .....	74
Tabla 4.7. Tamaño de partícula del látex PS-A (E5).....	75
Tabla 4.8. Temperatura de transición vítrea (Tg) de los copolímeros PMMA-co-PBA .....	81
Tabla 4.9. Resistencia mecánica a tracción de películas de látex.....	85
Tabla 4.10. Capacidad de absorción de agua (valor Cobb) del papel Kraft. ....	88
Tabla 4.11. Tasa promedio de humectabilidad del PK con y sin PS-A/LN-PS .....	91
Tabla 4.12. Propiedades mecánicas del PK con y sin recubrimiento PSA y LNPS .....	94
Tabla 4.13. Resistencia a compresión del papel Kraft con y sin recubrimiento .....	95

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Demanda mundial de materiales plásticos por tipos de resina en el 2006. ....	2
Figura 2.1. Generación anual de RSU por tipo de residuo del año 1992 al año 2012.....	8
Figura 2.2. Estructura química del d-limoneno o (+)-limoneno.....	15
Figura 2.3. Esquema de polimerización en emulsión. ....	18
Figura 2.4. Determinación de la Tg por la técnica DSC en un polímero. ....	29
Figura 3.1. Esquema general para obtener el látex PS (núcleo). ....	31
Figura 3.2. Esquema general para obtener látex núcleo-coraza PS-A.....	32
Figura 3.3. Procedimiento para obtener la resina polimérica; a) envases de EPS, b) disolvente y c) resina polimérica resultante. ....	34
Figura 3.4. Sistema de emulsificación (SE1), a) termostato y recirculador, b) agitador, c) termopar y d) matraz.....	36
Figura 3.5. Determinación del TP, a) estabilización del equipo, b) dispersión del látex y c) posicionamiento de muestra. ....	38
Figura 3.6. Contenido sólido total, a) molde y b) muestra de látex. ....	39
Figura 3.7. Precipitado del látex para determinar la CMP. ....	42
Figura 3.8. Determinación del TP del látex PS-A, a) dispersión ultrasónica y b) medición del TP.....	43
Figura 3.9. Determinación de la morfología del látex PS y PS-A, a) deposito del látex disperso, b) deposito del recubrimiento de oro y c) análisis de la morfología por SEM. ....	44
Figura 3.10. Obtención de película de los látex: a) agitación látex PS y b) vertido látex PS y c) vertido látex PS-A. ....	45
Figura 3.11. Equipo Termogravimétrico, marca Perkin-Elmer TGA7 .....	46
Figura 3.12. Equipo Infrarrojo Nicolet Protege 460, marca Thermo Scientific. ....	47
Figura 3.13. Ensayo de pruebas mecánicas a tracción, a) máquina de prueba, b) probeta y c) separación inicial entre mordazas.....	48
Figura 3.14. Aplicación del látex PS-A en papel Kraft, a) instrumento de aplicación y b) aplicación del látex PS-A en papel Kraft.....	49

Figura 3.15. Prueba de absorción de agua, a) muestra de papel Kraft/Látex, b) área y dispositivo de ensayo y c) medio de seguridad. ....	50
Figura 3.16. Ensayo de absorción de agua, a) vertido de agua y b) área de prueba. ....	51
Figura 3.17. Ensayo de absorción de agua, a) probeta sobre papel secante, b) papel secante sobre probeta y c) eliminación del exceso de agua por medio del rodillo.....	52
Figura 3.18. Procedimiento final de absorción de agua, a) probeta doblada a la mitad y b) peso final de la probeta después del ensayo. ....	52
Figura 3.19. Ángulo de contacto: a) muestra, b) mesa, c) equipo ramé-hart instrument co., d) micropipeteador y e) cámara instantánea. ....	54
Figura 3.20. Ensayo mecánico a tracción, a) equipo, b) muestra y c) separación inicial. ....	55
Figura 3.21. Ensayo a compresión, a) equipo, b) posicionamiento de porta-muestra. ....	57
Figura 4.1. Efecto del disolvente en la estructura del EPS, a) LN y b) CF. ....	60
Figura 4.2. Pérdida de peso de muestras de soluciones de PS con diferentes disolventes: a) 13% de EPS en CF y b) 22% de EPS en LN. ....	61
Figura 4.3. Películas de PS obtenidos de las soluciones de PS, a) CF secado a 60 °C, b) CF secado a 25 °C y c) LN secado a 60 °C. ....	62
Figura 4.4. Curva de TGA y DTGA de las películas obtenidas de soluciones de PS/LN....	63
Figura 4.5. Emulsificación de soluciones a base de EPS (30%), a) LN-PS y b) CF-PS. ....	64
Figura 4.6. Emulsificación de soluciones al 30% EPS utilizando el surfactante SDS, a) 2000, b) 4000 y c) 6000 rpm. ....	65
Figura 4.7. Emulsificación de PS (al 30% peso) con CTAB a 6000 rpm, a) LN y b) CF....	66
Figura 4.8. Tamaño de partícula del látex PS al paso del tiempo, a) LN-PS y b) CF-PS. ....	68
Figura 4.9. Contenido sólido del látex PS, a) Muestra líquida y b) Muestra sólida. ....	70
Figura 4.10. Muestras de emulsiones, a) CF-PS-A, b) LN-PS-A (E4), c) LN-PS-A (E5) y d) LN-PS-A (E6).....	72
Figura 4.11. Tamaño de partícula del látex PS-A (E5). ....	75
Figura 4.12. Morfología del látex PS, a) LN-PS y b) CF-PS. ....	76
Figura 4.13. Morfología del Látex PS-A.....	77
Figura 4.14. Obtención de películas en muestras de látex PS, a) película de látex PS y b) película del látex PS-A. ....	78

Figura 4.15. Termograma TGA, a) látex PMMA-co-PBA (referencia), b) látex PMMA-co-PBA (80/20) y c) látex PS-A (E5).....	79
Figura 4.16. Termograma DSC del látex PS y látex PS-A.....	82
Figura 4.17. Espectros IR del látex, a) PS y b) PS-A.....	84
Figura 4.18. Curvas esfuerzo-deformación del látex, a) látex PS (CF-PS), b) látex PS (LN-PS) y c) Látex PS-A. ....	86
Figura 4.19. Absorción de agua del papel Kraft-Látex PS-A a 120 s, a) antes del ensayo y b) después del ensayo. ....	89
Figura 4.20. Absorción de agua del PK/PS-A/LN-PS a 60 s. ....	90
Figura 4.21. Tasa promedio de la humectabilidad de PK con y sin PS-A/LN-PS. ....	92
Figura 4.22. Ángulo de contacto de los diferentes grupos de PK, a) PK, b) PK/PS-A, c) PK/PS-A/LN-PS1 y d) PK/PS-A/LN-PS2.....	93
Figura 4.23. Deformación del papel Kraft (ensayo de compresión en anillo), a) PK-LPSA-RLNPS1 y b) PK-LPSA-RLPS2. ....	96

## RESUMEN

El presente trabajo estudia las propiedades mecánicas y físico-químicas de un látex de poliestireno-acrilato (PS-A), utilizado como un recubrimiento en conjunto con una solución a base de limoneno-poliestireno (LN-PS) para un papel tipo Kraft (PK), donde se evalúa la capacidad de absorción de agua, humectabilidad y resistencia a esfuerzos mecánicos a tracción y compresión del material compuesto (PK/PS-A/LN-PS). El látex PS-A está compuesto de un látex poliestireno (PS) que se obtiene a partir del recuperado del poliestireno expandido (EPS, por siglas en Inglés), posteriormente, utilizado como base para la polimerización en emulsión sembrada de una mezcla de acrilatos (A). Este estudio fue propuesto para obtener un látex base agua, como una forma de reciclar el EPS que se encuentra en grandes cantidades y ocupando un gran volumen en los rellenos sanitarios y vertederos, además de ser un polímero complicado para su transporte y reciclado por su densidad.

Previo a la obtención del látex a base de semillas de PS, se evaluó la recuperación del PS en su forma expandida usando tres disolventes: dos derivados del petróleo (acetona (AC) y cloroformo (CF)) y uno proveniente de fuentes naturales (limoneno de naranja, LN). Las soluciones homogéneas obtenidas del estudio previo se emulsionaron en una solución acuosa de surfactante utilizando el dodecil sulfato de sodio “SDS” o bromuro de hexadeciltrimetilamonio “CTAB”; se determinó la estabilidad de los látex (dispersión coloidal de partículas) al paso del tiempo y su tamaño de partícula (TP).

Las partículas de PS presentes en el pre-látex se usaron como base o semilla para la polimerización en emulsión sembrada de butil acrilato (BA) y metil metacrilato (MMA). Los materiales resultantes de la polimerización en emulsión se caracterizaron mediante pruebas térmicas, mecánicas y físico-químicas. Finalmente, el látex resultante se aplicó como compatibilizante del papel Kraft (PK), seguido de un recubrimiento a base de LN-PS, evaluando su capacidad de absorción de agua, grado de humectabilidad y su resistencia mecánica a tensión y compresión del material compuesto.

## ABSTRACT

The present work studies the mechanical and physical-chemical properties of a polystyrene-acrylate latex (PS-A), used as a coating in conjunction with a solution based on limonene-polystyrene (LN-PS) for a Kraft type paper (PK), where the water absorption capacity, wettability and resistance to mechanical tensile stress and compression of the composite material (PK/PS-A/LN-PS) is evaluated. The latex PS-A is composed of a latex polystyrene (PS) that is obtained from the recovered expanded polystyrene (EPS, by acronyms in English), subsequently, used as a basis for emulsion polymerization seeded a mixture of acrylates (A). This study was proposed to obtain a water-based latex, as a way to recycle the EPS that is in large quantities and occupy a large volume in landfills and dumps, as well as being a complicated polymer for transport and recycling due to its density.

Prior to obtaining the latex based on PS seeds, the recovery of PS on its expanded form was evaluated with three solvents: two petroleum base (acetone (AC) and chloroform (CF)) and one from natural sources (orange limonene, LN). The homogeneous solutions obtained from the previous study were emulsified in an aqueous solution of surfactant using the sodium dodecyl sulfate "SDS" or hexadecyltrimethylammonium bromide "CTAB"; the stability of the latexes (colloidal dispersion of particles) was determined over time and the particle size (TP).

The PS particles present in the pre-latex were used as the base or seed for the emulsion polymerization sowed with Butyl Acrylate (BA) and Methyl Methacrylate (MMA). The materials resulting from the emulsion polymerization were characterized by thermal, mechanical and physic-chemical tests. Finally, the resulting latex was applied as a compatibilizer of a Kraft paper (PK), following a coating based on LN-PS, evaluating its water absorption capacity, degree of wettability and its mechanical strength at tension and compression of the composite material.

# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Generalidades

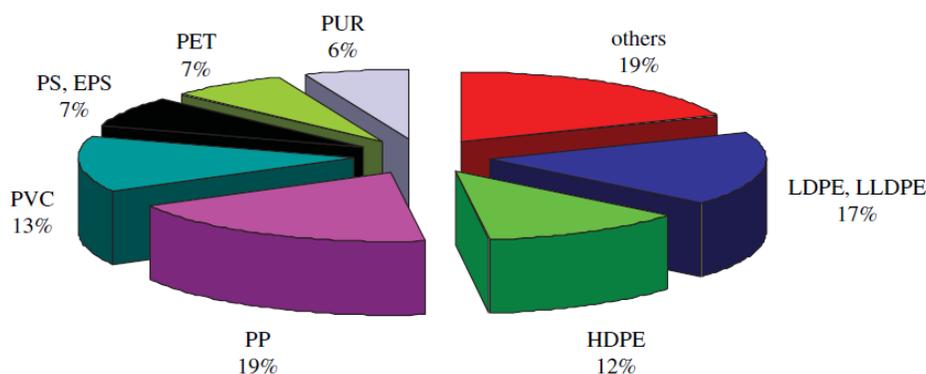
Los plásticos son materiales económicos, ligeros y duraderos, que se pueden moldear fácilmente en una variedad de productos que encuentran uso en una amplia gama de aplicaciones [1]. Generalmente, los plásticos se clasifican en dos categorías principales: los termoestables y los termoplásticos. Los termoestables son polímeros irreversibles que al curarse permanecen en estado sólido, siendo el curado una reacción química conocida como reticulación. Por otro lado, los termoplásticos son polímeros que se ablandan tras la exposición al calor y que pueden volver a su condición original a temperatura ambiente [2-6]. Las propiedades únicas de los plásticos, tales como su resistencia a la luz, a productos químicos y a esfuerzos mecánicos, los ha impulsado a ser un material con una demanda anual cerca de 308 millones de toneladas a nivel mundial, en el 2010. Incluso, se ha reportado que existe una tasa de crecimiento anual del 5% [4].

En la literatura, se ha encontrado que alrededor del 4% de la producción mundial de petróleo y gas, un recurso no renovable, se utiliza como materia prima para la producción de los plásticos, y entre el 3-4% se destina para suministrar la energía para su fabricación [1]. Una parte importante del plástico producido cada año se utiliza para hacer artículos desechables de envasado, embalaje u otros productos de vida corta que se descartan dentro del año de su fabricación en vertederos y hábitats naturales en todo el mundo, generando problemas ambientales por la durabilidad de estos, así como su uso desmedido.

Los plásticos desechados en vertederos y/o hábitats naturales son considerados como residuos sólidos plásticos (RSP), los cuales constituyen aproximadamente el 11% de los residuos sólidos urbanos (RSU) [7]. Algunos de los termoplásticos como el PET, PP, PE (LD-HD), PS y EPS presentados en la **Figura 1.1**, además de ser los más consumidos anualmente, también son los que más se desechan y reciclan por diferentes vías en la

actualidad. Algunas de estas alternativas de reciclaje y recuperación de RSP pueden ser, económica y/o ambientalmente viables. Entre las alternativas más implementadas para el tratamiento de los RSP, se utilizan las siguientes cuatro rutas: primaria (re-extrusión), secundaria (mecánica), terciaria (química) y cuaternaria (recuperación de energía) [3].

Las razones para tratar los RSP, es el aumento del costo y la disminución del espacio en los vertederos, el cual está forzando a crear alternativas para su disposición, debido al inconveniente que genera en el hábitat natural. Tal como se presenta en la **Figura 1.1**, el EPS se encuentra entre los termoplásticos de mayor demanda anualmente, en su gran mayoría empleado como producto de corta vida o para un solo uso bien definido, por hacer mención, está el uso de embalaje de envases y bienes con EPS. Después de su corta vida de uso, éste se desecha a cielo abierto y vertederos, por lo que, surge la necesidad de impulsar su reaprovechamiento y reciclado. Como se ha mencionado, las 4 rutas para el tratamiento de los RSP, se puede aplicar para el reciclado de los productos de post-consumo del EPS, donde se ha realizado investigaciones para un reciclado ambientalmente viable [3, 8-12].



**Figura 1.1. Demanda mundial de materiales plásticos por tipos de resina en el 2006.**

Fuente: Applications and societal benefits of plastics, 2009. Phil. Trans. R. Soc. B, Vol. 364.

Un tratamiento amigable con el medio ambiente y adecuado al reciclado del EPS es la implementación de disolventes (reciclado químico) que no degraden las cadenas poliméricas para permitir la obtención de una disolución homogénea de este plástico, de tal manera, el producto resultante se reincorpore de nuevo en un procesos de emulsificación

para obtener un látex amigable con el medio ambiente. Este proceso o sistemas en emulsión es uno de los métodos que está ganando importancia y continúa desarrollándose de manera incremental, siendo las razones económicas y ambientales las que impulsan el desarrollo de estos productos poliméricos por medio de estos sistemas [13, 14].

Entre las ventajas de utilizar la polimerización en emulsión podemos mencionar: a) es un proceso fácil de controlar, b) se obtienen altos pesos moleculares, c) es menos significativo el problema de control térmico y control de viscosidad, debido a que la transferencia de calor es buena en el sistema de reacción y d) el producto de la reacción es un látex, el cual, puede usarse directamente sin tratamiento alguno en la producción de pinturas, barnices, textiles, adhesivos, ligantes, espumados y uso general en recubrimientos [15].

El látex producto obtenido de los procesos en emulsión, es un polímero base agua en forma de partículas coloidales dispersas en un medio acuoso estabilizado por un surfactante, que resulta más barato y ecológicamente más amigable con el ambiente comparado con los polímeros base solventes con compuestos orgánicos volátiles (VOC, por siglas en Inglés) [16]. Las propiedades del látex obtenido mediante este proceso dependen de la composición de las partículas y de su morfología, tamaño de partícula, distribución del tamaño de partículas y temperatura de formación de película. Existe el interés de mezclar un polímero rígido con otro huloso, debido a que, es posible obtener propiedades diferentes a la de sus componentes individuales, y más aún, propiedades únicas bajo algunas condiciones sin afectar su estabilidad [17].

La estabilidad de un sistema disperso, se caracteriza por un comportamiento constante en el tiempo y la distribución uniforme de la fase dispersa en el medio. La estabilidad de las emulsiones es uno de los problemas más importante y complicado en la química coloidal [18]. A pesar de su inestabilidad termodinámica, muchas emulsiones son cinéticamente estables y no cambian apreciablemente durante un período prolongado (a veces durante décadas).

Schuman, T., et al. (2004) indican que las dispersiones de polímeros pueden usarse para revestir productos de papel con el fin de mejorar sus propiedades de barrera, al igual hace mención de su amplia utilización como ligantes en pinturas o en recubrimientos para la industria del papel y cartón, principalmente por su buena capacidad para aceptar pigmentos y fibras [19]. Por otro lado, Steward, P., et al (2000) mencionan que la gama de aplicaciones de los polímeros látex continuará aumentando en el próximo milenio, más allá de sus usos actuales en pinturas, adhesivos, aglutinantes, recubrimientos de papel, acabados textiles, productos farmacéuticos incluyendo las formulaciones de liberación controlada y sostenida, debido a la reducción del impacto de las emisiones de los compuesto orgánico volátil, por la sustitución de estos sistemas a base agua.

Con el reciclaje del EPS por medio de solventes para obtener una resina polimérica (RP) para su nuevo reproceso en un sistema de polimerización en emulsión y su posible aplicación para mejorar la interacción entre las fibras de celulosa del papel Kraft y el recubrimiento a base de LN-PS, se ha planteado generar una alternativa amigable al medio ambiente con los residuos sólidos de EPS. Cabe mencionar que en este estudio, se han utilizado vasos térmicos de EPS previamente usados en bebidas, esto con el objetivo de tener un mejor control en la procedencia y manipulación del material, asegurando su limpieza, previo al proceso de reciclado. En este trabajo se propone obtener por medio de la técnica de polimerización en emulsión sembrada por etapas un látex sintético con partículas núcleo-coraza a base de semillas de PS y una mezcla de acrilatos (BA y MMA), el producto final se denominó látex PS-A.

## **1.2 Definición del problema**

La acumulación del residuo de poliestireno expandido (EPS) en el medio ambiente va generando menos espacios en nuestros vertederos debido a su baja densidad ( $10\text{-}50\text{ kg/m}^3$ ), aunado a su corta vida y su utilización excesiva en productos de embalaje y envases. Como bien se mencionó, es un material ligero y voluminoso que al ser desechado (prácticamente nuevo) no se aprovecha en un segundo ciclo de vida, después de su primer uso. Con el

estudio propuesto aquí, se puede aumentar la posibilidad de su aprovechamiento, una vez que se demuestre su potencial para transformarse en un látex base agua.

### **1.3 Justificación**

El poliestireno expandido utilizado como producto de embalaje y envase al tener una utilidad única y bien definida, lo convierte en un producto de vida corta que se puede reciclar después de ser desechados por las rutas de tratamientos de los RSP. Motivo por el cual, en especial el EPS puede ser reciclado por medio de solventes (sin degradar la cadena principal del polímero) como el LN, AC y CF. Por lo que, el producto resultante de esta disolución se podría implementar en un proceso de emulsificación para la obtención de un látex, que es definido como un producto útil menos dañino para el medio ambiente. Por otro lado, se ha demostrado por medio de diversos estudios, que a través de la polimerización en emulsión sembrada y utilizando como materia prima o virgen los monómeros de estireno (St), BA y MMA se puede obtener látex sintéticos, pero no con la utilización de plásticos de desechos de EPS en el que se incorporen acrilatos por medio este método de polimerización. Motivo por el cual, se pretende demostrar que a partir del recuperado del PS de productos de envases de EPS y una mezcla de BA-MMA se puede obtener un látex, con la posibilidad de ser implementado como recubrimiento que mejore la hidrofobicidad y propiedades mecánicas a tensión y compresión del papel Kraft

### **1.4 Objetivos**

#### **1.4.1 Objetivo general**

Estudiar un látex compuesto de poliestireno expandido de desecho y mezcla de monómeros de acrilatos (BA y MMA) aplicado como un recubrimiento sobre un papel tipo Kraft para mejorar su hidrofobicidad y propiedades mecánicas a tensión y compresión.

### **1.4.2 Objetivos específicos**

- Obtener un látex de poliestireno (látex PS) a base de soluciones poliestireno expandido (EPS) reciclado con solventes (previamente evaluadas para obtener una disolución homogénea del poliestireno) variando 3 proporciones de EPS en la solución a 10, 20 y 30% en peso con el solvente, dos surfactantes (SDS y CTAB), 3 velocidades de agitación y 2 tipos de sistemas emulsificantes, evaluando el tamaño de partículas y estabilidad del látex.
- Obtener mediante la polimerización en emulsión (tipo batch) el látex PS-Acrilatos (látex PS-A) en relación peso 25/75%, respectivamente.
- Caracterizar el tamaño de partícula, morfología, transición térmica, formación de copolímero, contenidos sólidos totales y conversión de monómeros (BA y MMA) a polímero (PBA-PMMA) del látex PS-A.
- Tratar un papel Kraft con el látex PS-A, para posteriormente, aplicar un recubrimiento a base de LN-PS, determinando sus propiedades de absorción de agua, humectabilidad, resistencia mecánica a tensión y compresión del material compuesto.

### **1.5 Hipótesis**

La obtención de un látex PS-A compuesto de poliestireno expandido de desecho y una mezcla de monómeros de acrilatos, podrá aplicarse como un recubrimiento protector/acondicionador de un papel tipo Kraft, mejorando la hidrofobicidad, las propiedades mecánicas a tensión y compresión del material celulósico.

## CAPITULO II

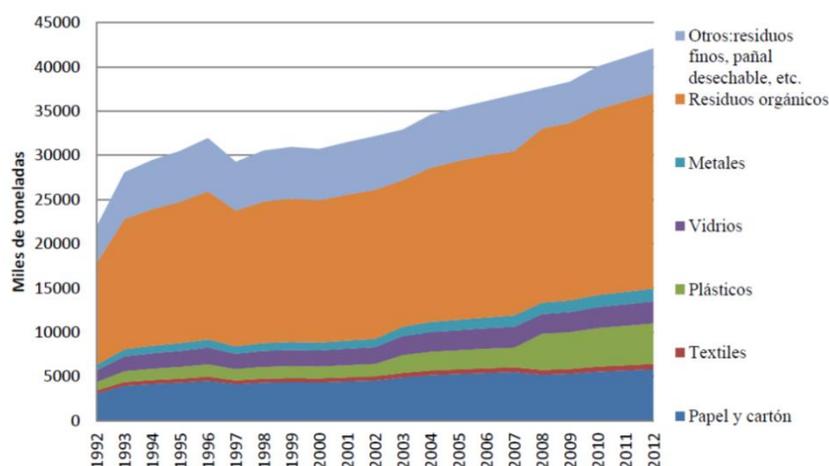
### FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 2.1 Producción general de los plásticos

Desde la primera obtención a escala industrial de los polímeros sintéticos en 1940, la producción, el consumo y la tasa de generación de residuos sólidos plásticos (RSP) ha aumentado considerablemente. Por lo tanto, el reciclaje de RSP en conjunto con los cambios en las cuestiones regulatorias y ambientales, han sido algunos argumentos para el desarrollo de líneas de investigación en las últimas décadas [3].

A nivel mundial, los patrones de consumo indican que existen entre 5 a 7 tipos de plásticos más utilizados en sus diferentes sectores de aplicación (ver **Figura 1.1**), donde la demanda parece ser consistentes en las regiones desarrolladas del mundo, habiendo una diferencia no significativa para los sectores no desarrollados. Más de un tercio del consumo de los plásticos se usan en aplicaciones de embalaje, envases y bolsas de plástico; otro tercio o más en productos de construcción que incluyen tubos de plástico o revestimientos de vinilo [4].

En el 2012, se reportó que a nivel nacional, la composición de los residuos sólidos urbanos (RSU) fue de 52.4% de residuos orgánicos (sobras de comida, residuos de jardín, entre otros); el 34% era potencialmente aprovechables (13.8% papel y cartón, 10.9% plásticos, 5.9% vidrio y 3.4% metales); y el restante se integraba de otros residuos (12.1%) y textiles (1.4%) [20]. La tendencia de la generación de RSU en México presentado en la **Figura 2.1** corresponde a los datos obtenidos entre 1992 a 2012, donde se aprecia que el aumento de los residuos generados año tras año es de forma ascendente, excepto en el porcentaje del papel y cartón, debido a que las dependencias dejaron de proporcionar información de las cifras que recolectaban.



**Figura 2.1. Generación anual de RSU por tipo de residuo del año 1992 al año 2012.**

Fuente: La gestión integral de residuos sólidos urbanos en México: entre la intención y la realidad, 2015, pp. 35.

Las entidades gubernamentales, privadas y algunas sociedades protectoras de medio ambiente han propuesto diferentes campañas para disminuir los RSU, pero no han sido efectivas por la falta de un hábito o cultura de separar, clasificar y reciclar los residuos plásticos por parte de los contribuyentes, por lo que, año tras año se van generando grandes depósitos en nuestros vertederos, hábitats natural o a cielo abierto. Por tal motivo, surge la necesidad de crear alternativas para reciclar los materiales potencialmente aprovechables para proporcionarle un valor agregado, y de esta manera contribuir en la disminución de estos materiales en dichos lugares informales.

## 2.2 Residuos sólidos urbanos

Actualmente, el reciclado de los residuos sólidos urbanos (RSU) es un tema de interés a nivel mundial. Por otro lado, uno de los problemas que se experimenta en la actualidad con los RSU es la disposición de los residuos sólidos plásticos (PSW, por siglas en inglés) [1, 3]. Debido a la gran versatilidad de los plásticos, hoy en día, se han convertido en los materiales esenciales para proporcionar una mejor calidad a la vida; con su variedad de características: baja densidad, flexibilidad, tenacidad, excelente barrera, propiedades

físicas, químicas y mecánicas, durabilidad, bajo costo y facilidad de fabricación [5, 21]. Aproximadamente el 50% de los plásticos se utilizan para aplicaciones en desechables de un solo uso, como embalajes, películas agrícolas y artículos de consumo desechables; entre el 20-25% para infraestructuras a largo plazo, como tuberías, revestimientos de cables y materiales estructurales, y 25-30% en la fabricación de fibras [1, 4]. Los termoplásticos contribuyen al consumo total de plástico en aproximadamente 80% de lo que se produce anualmente [3, 4].

Como consecuencia, la producción de los plásticos ha aumentado notablemente en los últimos 60 años. Los niveles actuales de su uso, acumulación y eliminación generan problemas ambientales, económicos y de gestión de sus residuos a largo plazo. Estas observaciones solo indican que el uso actual de los plásticos no es sostenible, debido a su durabilidad, donde grandes cantidades son depositados en vertederos y en hábitats naturales [1, 5].

Una de las maneras de contrarrestar este problema es por medio del reciclaje; alternativa de suma importancia para reducir estos impactos, además, brinda oportunidades para reducir las emisiones de dióxido de carbono y las cantidades de desechos que requieren su transformación y eliminación del medio ambiente [1]. La clasificación usada para el reciclaje de los residuos plásticos es compleja, debido a la amplia gama de actividades de reciclaje y recuperación. Esta clasificación incluye cuatro categorías principales: primario (reprocesamiento mecánico en un producto con propiedades equivalentes), secundario (reprocesamiento mecánico en productos que requieren propiedades más bajas), terciario (recuperación de constituyentes químicos) y cuaternario (generación de energía por combustión) [1, 3].

### **2.3 Poliestireno expandido**

Entre los termoplásticos de mayor demanda (ver **Figura 1.1**), se encuentra el poliestireno expandido (EPS) que es un material de vida corta, el cual se encuentra entre los plásticos de

mayor producción en conjunto con una multitud de aditivos y modificadores que generan productos plásticos adecuados para diferentes aplicaciones y usos [4, 22]. Siendo uno de los plásticos de mayor demanda a nivel mundial, nos compete procesar la información relacionada al EPS, analizando la producción anual en México, usos y aplicaciones, cantidad que se desecha en el medio ambiente, al igual el tipo de reciclado empleado para ser recuperado y tipo de aplicación final.

La Asociación Nacional del Poliestireno Expandido (ANAPE) define al poliestireno expandido (EPS) como un material plástico celular y rígido, fabricado a partir del moldeo de perlas pre-expandidas de poliestireno expandible (derivado del poliestireno, PS), normalmente de color blanco que presenta una estructura celular cerrada y rellena de aire hasta un 98% [23]. El Poliestireno (PS) es un polímero lineal, siendo un producto atáctico y amorfo. El PS es un termoplástico con muchas características y propiedades deseables, diáfano, transparente, fácilmente coloreable, posee propiedades mecánicas y térmicas razonablemente buenas, aunque es ligeramente frágil y se reblandece significativamente a menos de 100 °C. Por otro lado, el PS es fácilmente atacado por una gran diversidad de solventes, su estabilidad al envejecimiento atmosférico es mala; al ser expuesto a la intemperie, se vuelve amarillo y se fractura, sin embargo, muchos de estos defectos pueden tratarse con formulaciones apropiadas o por copolimerización y mezclas de acrilatos y metacrilatos.

Por tal motivo, el EPS es ampliamente utilizado en el sector de embalaje, envase y construcción civil por ser ligero, excelente en absorber energía y buen aislante térmico [21, 24-26]. En 2012, se reportó que a nivel mundial se fabricaron 288 millones de toneladas de plásticos, de los cuales el 7.5% fue poliestireno (PS) [27]. Datos recientes indican que en México al año se desechan aproximadamente 350 mil toneladas de EPS de las cuales solo se reciclan el 0.11%, lo equivalente a 385 toneladas [7].

Al no existir una cultura de separación y reciclaje del EPS de los RSU en México, surge la necesidad de plantear alternativas que sean amigables con el cuidado del medio ambiente,

generando valor agregado para el EPS de desecho. Al ser un material termoplástico se puede recuperar del medio ambiente por las 4 rutas principales de reciclado, mencionadas anteriormente. La baja densidad del EPS lo convierte en una desventaja al momento de su reciclaje (10 a 50 kg/m<sup>3</sup>), donde reutilizarlo o reciclarlo mecánicamente, no es viable económicamente. Su baja densidad lo hace voluminoso y liviano, por lo que, complica la oportunidad de negocio al transportarlo y comprarlo por masa (kg), como si lo es, el caso del tereftalato de polietileno (PET), el cual ya ha generado una cadena de valor en el mercado para su reciclaje [28]. El EPS después de ser utilizado, es destinado en los rellenos sanitarios y/o a cielo abierto [23, 29, 30]. Por lo que, su disposición a cielo abierto genera efectos nocivos al medio ambiente, donde puede tardar décadas en descomponerse [31].

Pese a las desventajas que presenta el EPS para ser reciclado mecánicamente, continuamente se están desarrollando alternativas ambientalmente viables para su reciclado y disminución entre los RSP a nivel mundial [3, 9]. Actualmente el EPS es propuesto como material de desecho para la generación de nuevos productos, con el objetivo de disminuir su volumen del medio ambiente a través de la recolección, reciclado y la reutilización con un tratamiento utilizando solventes orgánicos. En la literatura el EPS es ampliamente reportado como un material que bien puede ser reciclado con los siguientes tratamientos o métodos.

### **2.3.1 Reciclado mecánico**

La primera propuesta para la reutilización de las piezas de EPS de desecho es el reciclado por extrusión, que es una vía de recuperación más rápida solamente si la calidad es similar a la del material original; este tipo de reciclado es conocido como reciclado primario o por extrusión [10]. Por otro lado, el EPS de desecho en complemento con otros materiales se utilizan para la creación de nuevas piezas de EPS, mejora de suelos, viviendas construidas a base de ladrillos de EPS/hormigón con un peso ligero y acabados porosos, además que se utiliza en mezclas con mortero y enlucidos aislantes, también es empleado como relleno de

cojines, peluches, entre otros; este tipo de reciclado es conocido como reciclado secundario o mecánico [23, 32].

Por ello, Samper, M. D., et al. (2008), realizaron un estudio para reducir el volumen del EPS de desecho proveniente del sector de embalaje (producto voluminoso y de vida corta), donde reciclan el EPS por procesos mecánicos mediante calandras, trituradoras e inyectoras. Estos autores, estudiaron las características del EPS de desecho comparado con material de EPS virgen para comprobar su nueva reintroducción en procesos de producción. Los resultados de su estudio indicaron que el material reciclado no había sufrido degradación en el proceso de recuperación y que las características térmicas eran mejores que las del material virgen, también ambos materiales tenían un comportamiento mecánico similar. Afirman que el PS recuperado, puede sustituir o acompañar al material virgen en algunos procesos productivos, pudiendo disminuir el costo de los productos finales [33]. Sin embargo, este tipo de reciclado presenta problemas económicos relacionados con el costo de transporte, debido a la baja densidad del EPS lo hace un material complicado económicamente para su reciclaje a grandes cantidades.

Por otro lado, el ANAPE indica una manera más amplia y general de las aplicaciones que se pudiesen implementar para el uso de los residuos de EPS reciclado mecánicamente, como por ejemplo: a) fabricación de nuevas piezas de EPS a través del reciclado de los envases y embalajes de post-consumo, b) mejora de suelos con los residuos de EPS triturados y molidos, c) materiales de construcción obtenido de la mezcla de diferentes granulometría del EPS con materiales de construcción para la fabricación de ladrillos ligeros y porosos, morteros y enlucidos aislantes, hormigón ligero, etc., d) material de relleno para ser utilizado en cojines, peluches, almohadas, etc., y finalmente e) obtención de grana de PS obtenido del reciclaje de productos de embalaje mediante simples procesos de fusión o sinterizado empleando el procesamiento por inyección para la producción de perchas, bolígrafos, carcasas, etc. [8].

### 2.3.2 Reciclado químico

El reciclado químico implica la conversión de los residuos plásticos en combustibles u otros productos de alto valor [34]. Sin embargo, en la literatura se ha encontrado que la recuperación de los residuos plásticos con solventes es un proceso químico, tal como menciona García, M. T., et al. (2009) que una alternativa o método atractivo para el reciclaje del EPS podría llevarse a cabo por medio del reciclado químico utilizando disolventes adecuados y amigables al medio ambiente con el fin de recuperar el poliestireno de su forma espumada (sin degradar la cadena principal del polímero) [12].

El reciclado del EPS al utilizar solventes como el limoneno, cloroformo, xileno, tolueno, entre otros, para reducir la presencia de este termoplástico en rellenos sanitarios y tiraderos a cielo abierto, es definido como un método más limpios y sustentable [35-37]. Resaltando que la importancia de utilizar solventes orgánicos provenientes de fuentes naturales es uno de los procesos más baratos y más eficaces para la gestión de residuos del EPS. Los resultados experimentales de la recuperación del PS en su forma expandida han demostrado que el desarrollo de un proceso utilizando solventes orgánicos como el *d*-limoneno, *p*-cimeno, terpineno, felandreno, son los más adecuados para tratar los residuos de EPS, debido a que la acción de estos disolventes no produce ninguna degradación en las cadenas del polímero y por medio del proceso de destilación estos solventes se pueden recuperar fácilmente [12].

Perdomo, L., et al. (2012), obtuvieron un revestimiento a base de poliestireno expandido de desecho en el que utilizan el limoneno como disolvente, para su aplicación como revestimiento de un electrodo para procesos subacuáticos. Realizan una evaluación de este nuevo impermeabilizante, donde realizaron depósitos de soldadura en lámina bajo agua a 50 m de profundidad, comparándose el desempeño de los electrodos impermeabilizados de EPS/LN con un barniz tradicional, evaluaron la apariencia superficial del cordón y la formación de poros en el metal depositado a 50 m de profundidad, además realizaron la caracterización química a los depósitos obtenidos en lámina de agua y absorción de agua de

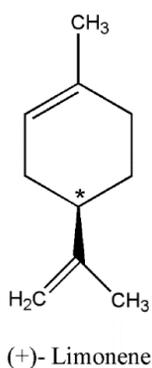
los electrodos. La evaluación evidenció la factibilidad de emplear el poliestireno expandido como material alternativo para la fabricación de impermeabilizante para los electrodos empleados en operaciones de soldadura subacuática [38].

López, D., et al. (2013), reciclaron químicamente al EPS por medio de solventes orgánicos naturales, estos autores le llaman “*solventes verdes*”. Inicialmente trituran los desechos de EPS, posterior lo disuelven en el d-limoneno por agitación mecánica y evalúan el porcentaje de solución polimérica, obteniéndose diferentes concentraciones de soluciones que fueron analizadas por espectroscopia infrarroja. Los espectros presentan las bandas características de los grupos funcionales de estireno y poliestireno. Posteriormente proponen una matriz de diseño factorial  $2^3$  para evaluar el efecto de la temperatura (30-80 °C), agitación (310-500 rpm) y porcentaje de mezcla (40-80 %) sobre la reducción del volumen ocupado por los residuos de EPS con tratamiento de solventes verdes. Las muestras obtenidas fueron analizadas por espectroscopia FTIR. Concluyen que al disolver EPS en Limoneno se puede reducir de un 25% hasta el 50% del volumen que inicialmente ocupa el EPS. El resultado del estudio de la matriz factorial  $2^3$  no evidenció cambios significativos en las muestras a pesar de trabajar con condiciones variadas de agitación (310-500 rpm) y temperatura (30-80 °C). Finalmente plantearon el diseño de una máquina con la que buscan tratar los residuos de poliestireno expandido en los puntos donde se genera este desecho plástico [30].

Por otro lado, Carrillo, J. G., et al. (2013), reportaron que al utilizar el limoneno (disolvente orgánico natural de la cascara de limón) para reciclar el EPS se obtiene una solución polimérica transparente aplicado como recubrimiento para papel Kraft, donde evalúan el efecto de las propiedades físico-mecánicas del papel Kraft al aplicar de 1 a 3 capas de esta solución. El resultado indica que las propiedades mecánicas a tracción y compresión son mejoradas a diferentes capas, y al evaluar la absorción de agua el material con 3 capas con la solución en comparación al material sin recubrimiento tiende a disminuir significativamente [39].

Los diversos estudios mencionados hacen referencia en utilizar solventes amigables con el medio ambiente, tal es el caso del d-limoneno [40, 41]. El limoneno es un terpeno monocíclico que comprende dos unidades de isopreno producidas en abundancia en la naturaleza como un metabolito secundario de la planta [40-42]. Este isómero es el componente principal de los aceites esenciales presentes en la corteza de los cítricos, como naranja, limón, mandarina, pomelo y lima.

El d-Limoneno o (+)-Limoneno (ver estructura química **Figura 2.2**) es un aceite de color amarillento escasamente soluble en agua  $13,8 \text{ mg L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , con un olor característico a cítrico, ampliamente utilizado en las industrias alimentaria y cosmética. Comercialmente, el terpeno se obtiene principalmente a partir de la cáscara de naranja residual (el residuo de cáscara de naranja seca contiene 3,8% en peso de d-limoneno) [42].



**Figura 2.2. Estructura química del d-limoneno o (+)-limoneno.**

Fuente: “Limonene: A versatile chemical of the bioeconomy”, 2014, Chemical Communications, Vol. 50 No.97; pp. 15288.

### 2.3.3 Recuperación de energía

El reciclaje cuaternario corresponde a la obtención de energía (incineración), el cual no es bien aceptado debido a que existen argumentaciones ambientales sobre las emisiones tóxicas, por el cual existe una resistencia pública contra el proceso de incineración del EPS,

siendo una alternativa no viable ambientalmente [12]. Los productos que se utilizan para este tipo de reciclado son aquellos que poseen un cierto grado de degradación por efectos a la exposición a factores ambientales, ampliamente sucios o con contenidos de residuos de productos adheridos en su estructura cuando es depositado en vertederos.

La ANAPE (s. f.) indica que, para los productos de EPS que por diversos motivos no pueden ser reciclados fácilmente, la recuperación de energía es un proceso aceptable. Los residuos sucios como los envases del transporte de pescado o semilleros son algunos de los productos que bien se pueden utilizar para la recuperación energética de una manera segura y adecuada, con la que se puede obtener un beneficio medioambiental. Señalan que las plantas modernas de combustión pueden controlar y filtrar cuidadosamente el contenido energético en forma de calor ayudando a la combustión del EPS emitiendo únicamente dióxido de carbono, vapor de agua y trazas de cenizas no tóxicos. También destacan que el EPS no contiene ningún gas de la familia de los clorofluorocarbonos (CFCs) y ningún otro compuesto clorado [23].

De los 4 tipos de reciclado del EPS que anteriormente se mencionaron, así como los subproductos que se obtienen de cada tipo de reciclado, el presente estudio se enfoca en implementar el uso de disolventes como medio para el reciclaje del EPS como una alternativa amigable al cuidado del medio ambiente, además de ser un proceso más económico y más eficiente en la recuperación de los desechos de EPS. La utilización de solventes con menos grado de toxicidad como el d-limoneno, la acetona y cloroformo en comparación del xileno, tolueno, entre otros, son algunos de los solventes que se pueden utilizar para la recuperación del EPS del medio ambiente, porque al evaporarse estos disolventes se obtiene la materia prima utilizada para la fabricación del EPS.

Por otro lado, los disolventes que resulten ser adecuados para recuperar el PS de su forma expandida para obtener una solución o resina polimérica (RP), se puede utilizar en procesos de emulsificación adicionando materiales que resulten ser compatibles con este polímero, como es el caso de los monómeros BA y MMA. El objetivo de utilizar el proceso de

emulsión es para obtener un material base agua (látex sintético) que sea más adecuado y menos dañino para el medio ambiente.

## 2.4 Polimerización en emulsión

La preparación de un látex sintético es un proceso muy complejo que está afectado por los monómeros seleccionados, el tensioactivo, el iniciador y el proceso de polimerización. El proceso o método semicontinuo es empleado con más frecuencia, ya que permite el control de la eliminación de calor de polimerización así como el control de la composición de los copolímeros que comprenden varios tipos de unidades monoméricas del polímero final [43]. Los grupos funcionales sirven para la reticulación, mejoramiento de la estabilidad coloidal, incremento de la polaridad y mejoramiento de la adhesión. Los polímeros látex de alto valor con morfología de partículas especiales, composición y otras características pueden ser creados mediante el uso de recetas especiales de polimerización que todavía es empírica.

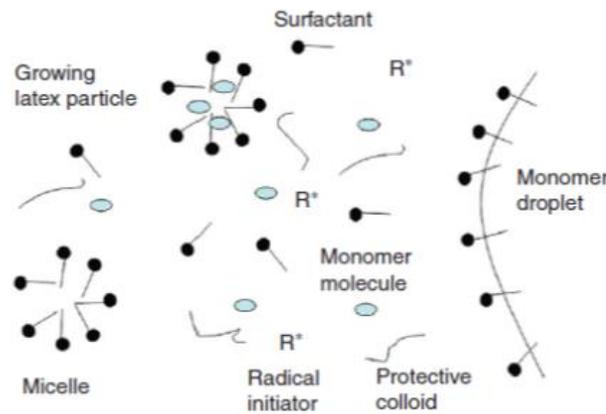
Con el objeto de entender el mecanismo de la polimerización en emulsión es necesario comenzar por simplificar y definir un sistema “ideal”, el cual contiene sólo los elementos necesarios (ver **Figura 2.3**): agua, monómero de baja solubilidad en agua, surfactante y un iniciador soluble en agua [14, 44]. La polimerización en emulsión es un proceso que se utiliza ampliamente para producir hules sintéticos así como polímeros vinílicos y acrílicos [44]; al igual es un proceso empleado a nivel industrial por la facilidad de control en la reacción, altas velocidades de reacción y obtención simultánea de polímeros de altos pesos moleculares [14, 44-46].

Tadros, T., et al. (2004), mencionan que el sistema ideal necesita de energía (ver **Ecuación 2.1**) para preparar una emulsión, donde indica que esta consideración de la energía requerida ( $\Delta G$ ) es para expandir el interfaz,  $\Delta A\gamma$  (donde  $\Delta A$  es el incremento en el área interfacial cuando el aceite a granel con el área  $A_1$  produce un gran número de gotitas con el área  $A_2$ ;  $A_2 \gg A_1$ , siendo  $\gamma$  la tensión interfacial). Dado que  $\gamma$  es positivo, la energía para

expandir la interfaz es grande y positiva. Este término de energía no puede ser compensado por la entropía pequeña de dispersión  $T\Delta S$  (que también es positiva) y la energía libre total de formación de una emulsión,  $\Delta G$ , que es positiva:

$$\Delta G = \Delta A\gamma - T\Delta S \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Por lo tanto, la formación de emulsión no es espontánea y se requiere de energía para producir las gotitas. La formación de gotitas más grandes (pocos micrómetros) como es el caso de las macro-emulsiones es relativamente fácil y por lo tanto los agitadores de alta velocidad tales como el mezclador Ultraturrax o Silverson son suficientes para producir la emulsión [47].



**Figura 2.3. Esquema de polimerización en emulsión.**

Fuente: Aqueous Emulsion Polymers. Lutz, H., Weitzel, H. P. & Huster, W., 2012. pp. 481.

#### 2.4.1 Aspectos generales de la polimerización en emulsión

Las emulsiones son dispersiones de dos fases líquidas en forma de gotas, una dentro de otra, el medio de dispersión es denominada fase continua o fase acuosa y el medio dispersado se denomina fase discontinua o fase dispersa. Las dos fases son inmiscibles

entre sí e inestables y por lo general presentan una apariencia blanca lechosa después de agitarlas [44, 45].

La estabilidad de un sistema disperso se caracteriza por un comportamiento constante en el tiempo de sus parámetros de base, a saber, la dispersidad y la distribución uniforme de la fase dispersa en el medio. La estabilidad es uno de los problemas más importantes y complicado en la química coloidal [18]. A pesar de su inestabilidad termodinámica, muchas emulsiones son cinéticamente estables y no cambian apreciablemente durante un período prolongado.

Para obtener una dispersión estable es necesario integrar al sistema un surfactante o tensioactivo, que posee una estructura química que consiste de un componente que atrae el medio disperso (aceite), normalmente llamado grupo hidrófobo y otro componente que tiene atracción por el medio continuo (agua), llamado grupo hidrófilo [44]. Las sustancias tensioactivas son compuestos que producen modificaciones marcadas en las propiedades superficiales de los medios líquidos, incluso cuando están presentes a concentraciones muy bajas, típicamente menos del 1%. Son de gran importancia para la tecnología de todos los sistemas coloidales liofóbicos, incluyendo el látex polimérico [48].

El tensioactivo tiene dos funciones principales que desempeñar: primero, disminuir la tensión interfacial, facilitando así la disgregación de las gotas; segundo, evitar (en un grado variable) la re-coalescencia. Además, si la concentración de tensioactivo es alta y la tensión interfacial resultante es muy baja, puede en algunas condiciones causar emulsificación espontánea debido a los fuertes gradientes de tensión interfacial inducidos. Tal ruptura de gotitas sin poner mucha energía mecánica sólo es importante en las etapas anteriores de la formación de la emulsión y tiene poco que ver con el tamaño final de la gotita obtenida, a menos que la emulsificación se logre por simple agitación o cuando entramos en el ámbito de las micro-emulsiones [49].

Para la mayoría de tales sustancias tensioactivas, el efecto principal es reducir significativamente la energía superficial libre de medios acuosos contra el aire y la energía interfacial libre de medios acuosos contra líquidos orgánicos inmiscibles. Las sales solubles en agua se usan ampliamente como espesantes y estabilizadores de coloides para látices, especialmente látices sintéticos. Las sales de sodio son las más comunes, pero otras sales de cationes monovalentes, en particular el amonio, también han encontrado una aplicación considerable [48]. El producto obtenido por medio de esta polimerización se le conoce como látex, definido como una dispersión coloidal de partículas de polímero en un medio acuoso; dicho material es la base para la fabricación de recubrimientos como: pinturas, adhesivos, impermeabilizantes, selladores, texturas, etc. [45, 50].

En general, los látex contienen alrededor de 40-60% de sólidos poliméricos y comprenden una gran población de partículas de polímero disperso en la fase acuosa (aproximadamente 10<sup>15</sup> partículas por mL de látex). El tamaño de partícula se encuentra dentro de un intervalo de 10-1000 nm de diámetro y generalmente son esféricas [44].

El medio de reacción es normalmente agua, donde su función es facilitar la agitación, la transferencia de masa y proporcionar un proceso inherentemente seguro. Otros factores que justifican este proceso son la versatilidad de la reacción y la capacidad de controlar las propiedades de los polímeros obtenidos. Debido a estas propiedades únicas, hoy en día la industria va adoptando estos sistemas más ecológicos produciendo polímeros a base de agua [45].

Para llevar a cabo una polimerización en emulsión, se disuelve un agente tensioactivo (surfactante) en agua, el cual forma estructuras esféricas llamadas micelas, luego se adiciona el monómero (insoluble en agua), del cual una parte se introduce dentro de las micelas, con otra parte se forman gotitas de monómero dispersas en el medio acuoso y una pequeña parte del monómero disuelto en el agua. Todo lo anterior en un sistema de baño de agua caliente (normalmente a la temperatura a la cual reacciona o se descompone el iniciador), se agrega un iniciador soluble en agua, el cual empieza a descomponerse y

genera radicales libres, estos entran a las micelas hinchadas para reaccionar con el monómero que está dentro de ellas y así iniciar la reacción de polimerización [51].

Una vez que la reacción de polimerización inicia, a estas micelas se les denomina partículas, la cinética de reacción inicia cuando el monómero dentro de las partículas es rápidamente consumido, pero las gotas de monómero son transferidas hacia las partículas para mantener la reacción. La reacción de polimerización termina dentro de una partícula cuando entra otro radical o cuando se transfiere la cadena a un monómero y el nuevo radical generado sale de la partícula [52].

Durante la emulsificación se producen tres procesos principales:

Primero: las gotitas están deformadas y/o dispersas. Segundo: el surfactante es transportado y adsorbido sobre las gotitas deformadas y recién formadas. Tercero: las gotitas se encuentran y posiblemente se unen.

#### **2.4.2 Látex sintético obtenido mediante la polimerización en emulsión**

La obtención de látex sintéticos por medio de la polimerización en emulsión a base de material virgen es ampliamente estudiada, a continuación se mencionan las partes importantes de su evaluación y caracterización para cada sistema, donde estos sistemas en algunos casos están propuestos como iniciativa para sustituir solventes tóxicos y dañinos del medio ambiente.

Hongdong, D., et al. (1999), sintetizaron látices de copolímeros de estireno y acrilatos (principalmente acrilato de butilo) para la obtención de un recubrimiento para papel. Utilizaron el dodecil sulfato de sodio y nonilfenol etoxilado (con diez unidades de óxido de etileno) como agentes tensioactivos y como iniciador el persulfato de potasio (KPS) para realizar la polimerización en emulsión. El recubrimiento de papel se hizo sobre la base de los látex de copolímero con pigmentos blancos. Su estudio consistió en variar la proporción del monómero, las cantidades de tensioactivos y del iniciador, se preparó un látex co-

polimérico adecuado para el recubrimiento de papel. El resultado fue un revestido de látex como recubrimiento que mostró propiedades satisfactorias en el brillo, la suavidad, así como la capacidad de absorción de tinta sobre el papel al ir variando las proporciones de los elementos en sus sistemas [53].

Osemeahon y Barminas (2013), investigaron las propiedades de un aglomerante para pinturas obtenido a base de desechos de EPS con diferentes disolventes tales como gasolina, tolueno, xileno, tetracloruro de carbono (CC14) y cloroformo. En dicho estudio reportan las propiedades como el índice de refracción, densidad, viscosidad, turbiedad, punto de fusión, el alargamiento a la rotura y absorción de humedad al variar de un disolvente a otro. De los 5 disolventes encontraron que la solución EPS/CC14 fue insoluble en agua en comparación con los otros 4 disolventes. Sin embargo, sólo el ligante desarrollado con gasolina mostró un apreciable porcentaje de elongación antes de su rotura, por el cual, la definen como la formulación de residuos de poliestireno/gasolina como aglutinante potencial para la formulación de la pintura en emulsión [54].

Puca, M. (2013), reporta acerca de la síntesis de polímeros núcleo-coraza (Poliestireno/Poliacrilato de butilo) utilizando un núcleo rígido como el poliestireno con coraza blanda como el poliacrilato de butilo (y viceversa) en las proporciones 40/60 y 60/40, obtenidos mediante polimerización en microemulsión y emulsión. Estudió las propiedades mecánicas del material sólido obtenido, así como de las películas formadas mediante la deposición de los látex en una superficie plana, secados a 30 °C. Las películas que obtuvo mediante polímeros núcleo/coraza en microemulsión, presentaron mayores valores de módulo de tensión y resistencia a la tensión que las películas preparadas utilizando polímero núcleo/coraza obtenido por emulsión.

López, R. S., et al. (2015), estudiaron la cinética de la copolimerización del acrilato de n-butilo (BA) y estireno (St), con una proporción de BA/St al 65/35, empleando como entrecruzantes el ácido metacrílico y dos tipos de amidas: acrilamida y n-metilol acrilamida (NMA). Emplearon dos tipos de iniciadores solubles en agua, persulfato de potasio (KPS) y

persulfato de amonio (APS) para obtener una resina con aplicación en impermeabilizantes. Se encontró que el uso de NMA como entrecruzante, incrementa la absorción de humedad tanto en la resina como en el producto final, debido a los puentes de hidrógeno formados por los grupos OH de la molécula de NMA. La película del látex fue caracterizada por FT-IR para determinar grupos funcionales presentes [44]. Concluyen que la copolimerización en emulsión del estireno/n-Butil acrilato usando acrilamida como entrecruzante y KPS como iniciador favorece la obtención de una resina que puede emplearse para la formulación de impermeabilizantes por sus altas conversiones y baja absorción de humedad. El uso de APS a 80 °C presenta un efecto caja, afectando la eficiencia del iniciador y la velocidad de polimerización ( $R_p$ ), obteniendo menores conversiones comparadas con el uso de KPS. El grupo OH presente en la molécula de la NMA genera puentes de hidrógeno dando como resultado altos porcentajes de absorción de humedad que dificultan su aplicación en impermeabilizantes [44].

Reyes, S. (2016), investigó el efecto sobre las propiedades mecánicas de compresión y flexión, la absorción de agua y la variación dimensional de la impregnación dentro de la *Guadua angustifolia kunth* macana con copolímeros obtenidos a partir de estireno (St), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (BuA). También identifican el papel del acrilato de butilo como agente plastificante en el copolímero. La copolimerización fue analizada a través de dilatometría, viscosimetría, porcentaje de sólidos, DSC, DTG, FTIR y ensayo a compresión. Los resultados indicaron que la impregnación dentro de la *Guadua* a., pudo realizarse usando la mezcla de monómeros St: MMA: BuA en relación 2:2:1, con 1.0% de PBO y 0.5% de dodecilmercaptano, polimerizados a 55 °C por menos de 90 minutos. La concentración óptima de BuA se estableció para alcanzar mínimo una  $T_g$  de 60 °C. La infiltración al vacío de sustancias fijadoras de tejido, glutaraldehído 2.5% y solución FAA, dentro de pequeñas probetas de *Guadua* a., no modificaron la dimensión de los vasos de metaxilema, y aumentaron el índice de cristalinidad [55]. En los resultados de los ensayos a compresión y flexión reportan que el tratamiento térmico, el tratamiento químico y las impregnaciones con polímeros mejoraron las propiedades mecánicas. También lograron la disminución de absorción de agua y reducir la variación dimensional [55].

Anteriormente se ha hecho mención de los elementos necesarios para un sistema de polimerización en emulsión, donde cabe destacar que en la literatura se han reportado trabajos donde emplean materiales vírgenes o solventes tóxicos que dañan el medio ambiente. El objetivo de esta investigación es implementar un sistema en el cual se obtengan látex sintético PS-A, a base del poliestireno expandido de desecho y la utilización de solventes afines al cuidado del medio ambiente. Con esta propuesta se pretende generar una alternativa de recuperación del poliestireno expandido de post-consumo rescatado de los diferentes sectores de aplicación o uso.

## **2.5 Generalidades de caracterización físico-química y mecánica del látex**

Una caracterización completa de cualquier sistema coloidal necesita de las aportaciones de técnicas complementarias para entender el mecanismo de polimerización. A continuación se describe de manera general, la finalidad de cada técnica utilizada para la evaluación del látex del presente estudio de investigación.

### **2.5.1 Dispersión dinámica de luz**

El tamaño de partícula (TP) define la arquitectura molecular de un material. Las propiedades importantes para la aplicación final de un látex como opacidad, colorabilidad, viscosidad, capacidad de formación de película, entre otras, están íntimamente ligadas al proceso de crecimiento de partícula y la distribución de tamaño conseguida [56]. Cuando se tiene una suspensión de partículas esféricas, lo más usual es que no sean todas del mismo tamaño, de tal manera que no se puede hacer referencia a un tamaño de partícula sino a una distribución del tamaño del conjunto.

Una de las maneras de conocer el TP es por medio de la técnica de dispersión de luz, la cual se ha constituido como una de las mejores herramientas para obtener información acerca del tamaño, forma y propiedades de las partículas [57, 58]. La técnica de dispersión

dinámica de luz también conocida como espectroscopia de correlación de fotones o dispersión cuasi-elástica de luz (DLS, por siglas en inglés) es una técnica para medir el tamaño de las partículas en la región de sub-micras, donde mide el movimiento browniano de las partículas causado por el bombardeo de las moléculas de los elementos que se encuentran a su alrededor, entre más grande sea la partícula, el movimiento browniano es menor [59].

En la actualidad el DLS es una de las técnicas físicas disponibles para el estudio de biopolímeros y sistemas macromoleculares y coloidales; no es destructivo, relativamente rápido y típicamente requiere solo cantidades modestas de material [60]. Dentro de las variables que tienen influencia en el análisis se encuentra la temperatura que debe ser estable durante la medición y la viscosidad del medio [59].

### **2.5.2 Microscopía electrónica de barrido**

La microscopia electrónica de barrido (SEM) se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto se consiguen hasta los 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras. La técnica de preparación de las muestras se denomina “sputtering” o pulverización catódica. Al alcanzar el haz la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas: a) electrones retrodispersados (e1) y b) electrones secundarios (e2) [61].

El control de la morfología de las partículas es una parte esencial de la producción de productos de látex de alta calidad para aplicaciones en revestimientos, adhesivos, modificadores de impacto y diagnósticos médicos, entre otros. Las técnicas para caracterizar estas morfologías son variadas, la más empleada es la microscopía electrónica de barrido [61].

### 2.5.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) examina el cambio de masa de una muestra como resultado de una variación en función de la temperatura o en función del tiempo por someter un material a una temperatura establecida [62, 63]. El TGA se utiliza para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de materiales en una variedad de condiciones y también para examinar la cinética de los procesos físico-químicos que se producen en la muestra [62]. Es importante aclarar que este método no permite identificar los cambios térmicos que no estén asociados con las variaciones de masa como la cristalización y la transición vítrea [63]. Con la termogravimetría se analizan procesos de desorción, adsorción y reacciones de descomposición en un ambiente de gas inerte o en presencia de oxígeno.

Cuando la variación de la masa del material en estudio está en función a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal), se conoce como análisis dinámico. Por otro lado, existe la opción de hacer un análisis termogravimétrico isotérmico, en el cual se mantiene la temperatura constante por un periodo establecido de tiempo [63]. La curva termogravimétrica es característica de un polímero o compuesto dado debido a la secuencia única de la reacción físico-química que se produce sobre rangos de temperatura y velocidades de calentamiento específicos que son en función de la estructura molecular. Las principales aplicaciones de TGA en polímeros son la determinación de la estabilidad térmica de los polímeros, análisis de composición e identificación de polímeros a partir de su patrón de descomposición [62].

Kelsey, M. and Foreman, J. (2000) describen que en el TGA, el calor fluye de las paredes del horno a la muestra principalmente por convección. Idealmente, el horno crea una región de temperatura uniforme para exponer la muestra, el recipiente de la muestra y el sensor térmico a las mismas condiciones. Sin embargo, incluso en condiciones ideales, la temperatura real de la muestra puede ser bastante diferente a la del sensor de temperatura

porque las velocidades de absorción de calor son diferentes para el sensor térmico y la muestra en su recipiente [64].

#### **2.5.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier**

Esta técnica es utilizada para identificar la composición de un compuesto o una muestra mediante la espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Es común en la industria como en la investigación científica, por ser útil como técnica rápida y confiable para las medidas, control de calidad y análisis dinámicos [65].

La estructura molecular de los polímeros presenta agrupaciones particulares de átomos que los clasifican dentro de los diferentes compuestos orgánicos. Los átomos que conforman las cadenas poliméricas al ser irradiados con la energía suficiente logran movimientos únicos y propios que lo identifican de los demás. Basados en esa propiedad, la espectroscopia en el infrarrojo mide la radiación absorbida por las moléculas de polímero en función de la longitud de onda irradiada sobre la muestra, en el espectro electromagnético entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  [55].

#### **2.5.5 Propiedades mecánicas a tensión**

La resistencia a la tracción es la tensión máxima que un material es capaz de desarrollar o alcanzar cuando es sometida a una carga dada. Se calcula a partir de la carga máxima soportada durante un ensayo de tracción y del área de la sección transversal original de la muestra. El ensayo de tracción proporciona una visión del comportamiento de tensión/deformación de un material bajo carga de tracción uniaxial y permite distinguir entre materiales frágiles y dúctiles. El módulo de tracción se toma como la tangente a la parte lineal inicial del diagrama carga/desplazamiento [66].

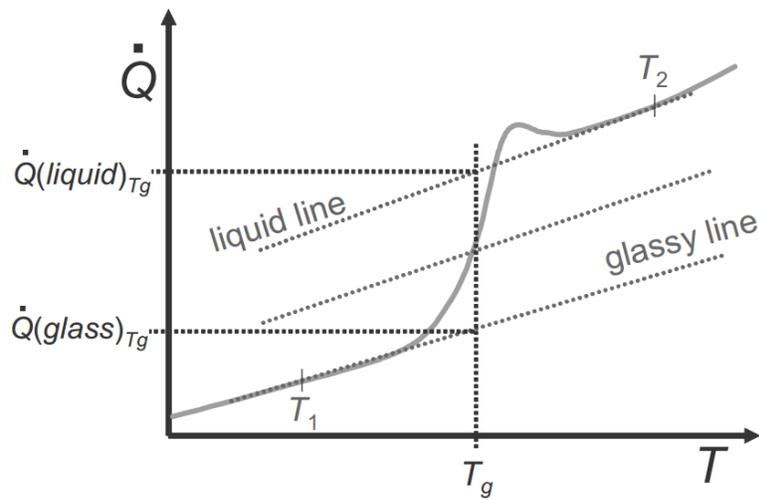
El comportamiento mecánico considera la deformación de un material cuando se aplica una fuerza. Así, un material isotrópico se caracteriza por tener las mismas propiedades mecánicas en todas las direcciones, ejemplos de estos materiales, son los polímeros amorfos no orientados y los polímeros vítreos, ya que es posible de describir su comportamiento elástico con solo un módulo de los tres que presenta [67].

Por otro lado, un material es considerado elástico, si al aplicarle una fuerza esta sufre una deformación instantánea y constante, una vez retirada la fuerza, esta se recupera instantánea y completamente, es decir, la muestra retorna a su forma original. En el caso de una prueba a tensión la deformación es llamada frecuentemente elongación y generalmente es expresada como un aumento en el porcentaje en la longitud comparada con la longitud inicial. Existen en la actualidad una gran variedad de pruebas mecánicas e instrumentos de pruebas. Las ya estandarizadas son descritas en la publicación de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales, (ASTM, por siglas en inglés) [67].

### **2.5.6 Calorimetría diferencial de barrido**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por siglas en inglés) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, por lo que, el análisis DSC es una técnica termoanalítica, donde la diferencia de calor entre una muestra y un material de referencia se mide como una función de la temperatura. El DSC requiere dos células equipadas con termopares, además de un horno programable, grabadora, y controlador de gas [68].

Por otro lado, el DSC es un método de control de calidad que mide la energía absorbida (endotérmica) o producida (exotérmica) durante un ciclo de tiempo y temperatura específico. Esta técnica se puede utilizar para determinar si un polímero se cura de la misma manera (comparación de un lote a otro). También se puede usar para mostrar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de un polímero, generalmente como una ruptura en la pendiente de la curva endotérmica en función de la temperatura (ver **Figura 2.4**) [6].



**Figura 2.4. Determinación de la  $T_g$  por la técnica DSC en un polímero.**

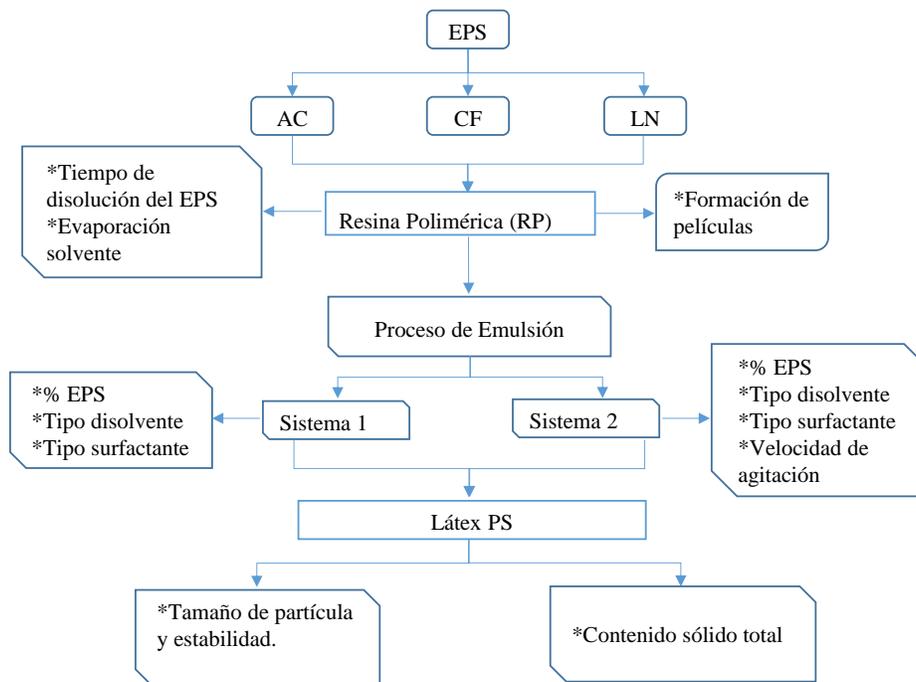
Fuente: Barrera, G.P. (2016) Caracterización de las propiedades mecánicas y térmicas de muestras de EPS pos consumo, utilizadas en la industria de alimentos y sometidas a un proceso de recuperación. pp. 40.

## CAPITULO III

### METODOLOGÍA

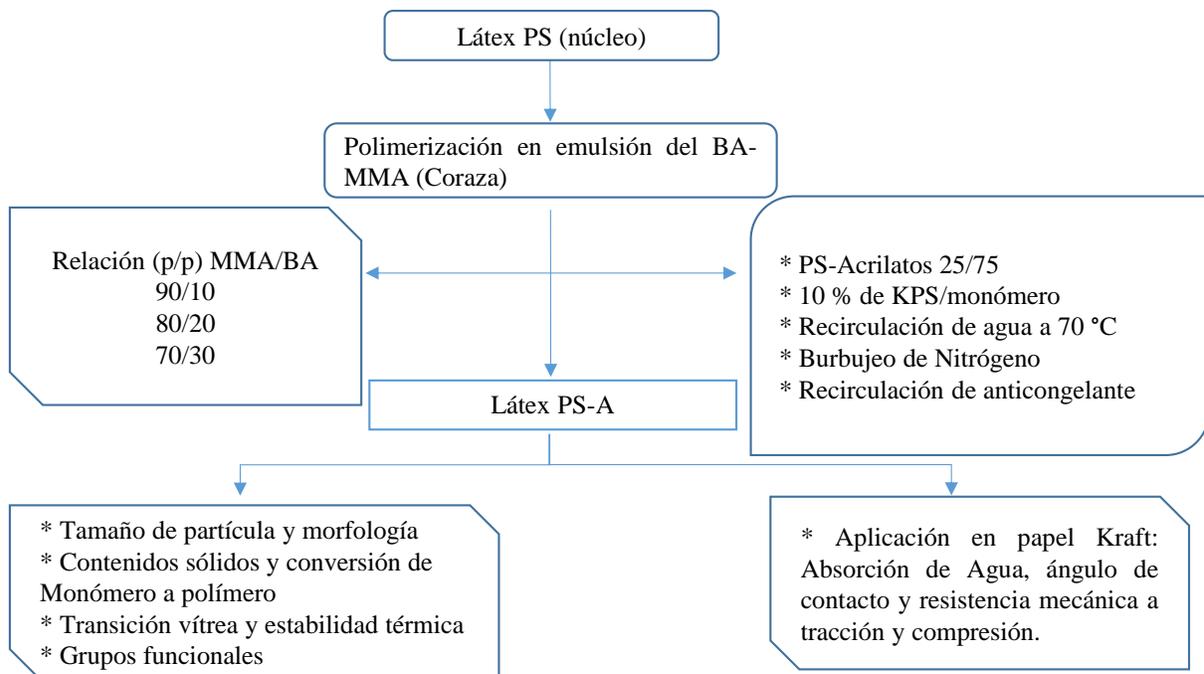
En el presente capítulo se describen los procedimientos que se llevaron a cabo para obtener látex PS-Acrilatos, el esquema de la **Figura 3.1**, describe el procedimiento previo a la obtención del látex PS-Acrilatos, inicialmente se realizó una evaluación de la disolución del EPS en 3 diferentes solventes (Acetona, AC; Cloroformo, CF; Limoneno, LN) con el objetivo de obtener una disolución homogénea del EPS, efecto de la temperatura de secado y tiempo en evaporarse el disolvente para obtener películas de PS. Seguidamente, las soluciones homogéneas se utilizaron en un proceso de emulsión para obtener un látex del reciclado del poliestireno-disolventes (látex PS), en donde se evaluaron dos sistemas diferentes de dispersión, cada una con diferentes variables. En estos dos sistemas, se analizó como afectan las variables (concentración de EPS-disolvente, tipo de surfactante y velocidad de agitación) el tamaño promedio de partícula y estabilidad del látex en un periodo de tiempo de 30 días.

La finalidad del estudio previo de la disolución del EPS en los diferentes disolventes fue para elegir el solvente adecuado que se utilizará en el sistema de emulsión y cómo las variables consideradas para la polimerización en emulsión (obtención del látex PS-A) puede afectar o beneficiar la obtención del producto deseado.



**Figura 3.1. Esquema general para obtener el látex PS (núcleo).**

Identificadas las variables que favorecen la estabilización de la dispersión del PS como: tipo de disolvente para recuperar el PS, tipo de sistema de emulsión, % óptimo de EPS en el sistema, tipo de surfactante y velocidad de agitación para obtener el látex de PS, el esquema de la **Figura 3.2** describe el procedimiento de la polimerización en emulsión sembrada tipo batch del BA y MMA en el látex PS, utilizando la relación porcentual 75/25 p/p de acrilatos/semillas de PS, respectivamente, para obtener el látex PS-A. Por otro lado, en este procedimiento se evalúan 3 diferentes proporciones de los monómeros con el objetivo de disminuir la transición vítrea del PS. Posteriormente, se caracterizó el látex PS-A que resultó ser estable, determinando: el tamaño de partícula y morfología, contenido sólido y conversión de monómero a polímero, temperatura de transición vítrea y estabilidad térmica, y grupos funcionales. Finalmente, se evaluó su aplicación en papel Kraft (PK) para determinar si mejoran las propiedades físicas y mecánicas del material celulósico con y sin aplicaciones del recubrimiento LN-PS.



**Figura 3.2. Esquema general para obtener látex núcleo-coraza PS-A.**

### 3.1 Materiales

Se adquirieron los siguientes materiales: monómeros MMA y BA, iniciador persulfato de potasio (KPS), surfactantes dodecil sulfato de sodio (SDS, denominado para este estudio tipo I) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, denominado en este estudio tipo II), disolventes acetona (AC) y cloroformo (CF), de la marca Sigma Aldrich. Los vasos térmicos de EPS se obtuvieron de la empresa Dart Container Corporation. El agua desionizada (AD) se adquirió de la empresa Agua Destilada del Sureste. El disolvente Limoneno de naranja (LN) se obtuvo de la empresa Arpen SA de CV.

Para el desarrollo del presente estudio, se recolectaron vasos térmicos de EPS utilizados para beber agua fría en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., con el objetivo de controlar la procedencia del EPS, así como su limpieza, propiedades mecánicas, características físicas, etc., pudiendo así concentrar el estudio a la

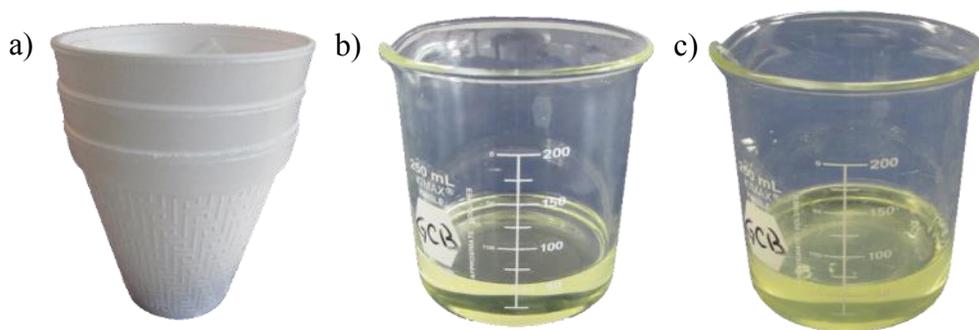
obtención del producto deseado; un látex núcleo-coraza a base de PS-Acrilatos. El EPS de los contenedores de basura o de los vertederos contiene impurezas del medio donde es depositado, es por ello, que no se utilizaron estos desechos, por lo que, será necesario realizar un estudio detallado para determinar la factibilidad y el proceso de limpieza que pudiera requerir este tipo de material de desecho, identificando sus fuentes de procesamiento, nivel de deterioro y contaminación ambiental.

### **3.2 Obtención del látex PS**

Para obtener el látex PS, inicialmente se realizó un estudio previo para elegir la(s) resina(s) polimérica(s) que resulten homogéneas de la disolución del EPS en los diferentes disolventes. Estudio previo que consistió en obtener una suspensión uniforme de las partículas del PS utilizando 10 g de EPS disuelto en 50 ml de disolvente, evaluando el tiempo de disolución del EPS, tiempo de evaporación del disolvente y formación de película.

#### **3.2.1 Disolución del poliestireno expandido, evaporación del solvente y obtención de película de PS**

La recuperación de PS (estudio previo a la obtención del látex PS) consistió en disolver las piezas del EPS en los 3 diferentes disolventes, donde se evaluó el tiempo de disolución, obtención de una solución homogénea y obtención de películas para determinar el tiempo de evaporación del disolvente. La disolución del EPS se presenta en la **Figura 3.3**, donde la **Figura 3.3a** corresponde a las piezas de EPS, **Figura 3.3b** representa al disolvente y finalmente la **Figura 3.3c** es el resultado de la suspensión uniforme del polímero en el disolvente, anteriormente denominado resina polimérica (RP). Debido a que son 3 disolventes utilizados para recuperar el PS, se usarán las siguientes siglas: AC-PS, LN-PS y CF-PS para el caso de las formulaciones de poliestireno con acetona, limoneno y cloroformo, respectivamente.



**Figura 3.3. Procedimiento para obtener la resina polimérica; a) envases de EPS, b) disolvente y c) resina polimérica resultante.**

Para medir el tiempo de disolución de las piezas de EPS, inicialmente, se trozaron los vasos de EPS para su mejor manipulación, al momento de introducir los fragmentos de polímero en el disolvente se inició la medición del tiempo con la ayuda de un cronómetro digital. Este procedimiento de disolución del EPS se realizó 3 veces por cada disolvente.

El procedimiento que se siguió para determinar el tiempo de evaporación del disolvente y formación de película fue el siguiente: se utilizaron moldes de papel aluminio que se pesa en una balanza analítica marca Ohaus con capacidad de peso de 210 g, posteriormente se vierte la RP utilizando 4.33 g de solución, tratando de ocupar la mayor área del fondo del molde para obtener una película con espesor uniforme. A la par del vertido, se fue monitoreando el peso de las muestras a tiempo constante para determinar la pérdida del disolvente a diferentes tiempos de secado en una estufa convencional marca Felisa.

En el caso de la formulación CF-PS las muestras se evaluaron a temperaturas de 25 °C y 60 °C, tomando una lectura de su peso cada 0.5 horas durante 24 horas; por otro lado, al utilizar la formulación LN-PS las muestras se evaluaron a 60 °C, tomando una lectura de su peso cada 24 horas durante 11 días. En el caso de la formulación AC-PS, no se realizó la evaluación de la evaporación del disolvente y formación de película, porque no se consiguió obtener una dispersión homogénea del PS. Cabe mencionar que los disolventes tienen propiedades físico-químicas diferentes (ver **Tabla 3.1**), motivo por el cual, la lectura

del peso de las películas de las diferentes formulaciones disolvente/PS con respecto al tiempo de evaporación, se realizó a diferentes intervalos de tiempo.

En la **Tabla 3.1** se reportan las propiedades físicas y químicas de los disolventes que son de interés para discutir el efecto de la suspensión de las partículas del PS en el disolvente. Tomando en cuenta que estas propiedades pueden afectar o beneficiar los procesos utilizados para la obtención del producto deseado.

**Tabla 3.1 Propiedades físicas y químicas de los disolventes.**

Solvente	Limoneno	Cloroformo
Aspecto: estado, color y olor.	Líquido, amarillento y olor característico a cítrico	Líquido, incoloro y olor dulce a cítrico
Formula Química	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	CHCl <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>
Peso Molecular (g/mol)	136.23	119.38
Punto inicial de Ebullición (°C)	176 a 177	60.5 a 61.5
Presión de Vapor (mmHg a 20 °C)	2	160
Densidad Relativa (g/cm <sup>3</sup> a 25 °C)	0.83	1.47
Solubilidad EPS (g/ml)	0.26*	1.28*
Solubilidad en Agua	insoluble	poco soluble

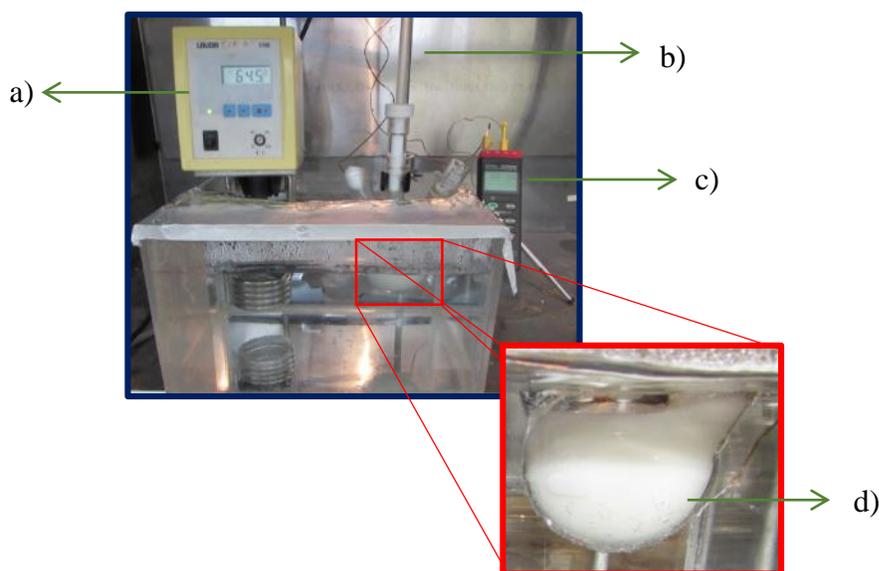
\* García, M.T., et al., Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process, waste management (2009), pag. 1816.

### 3.2.2 Emulsificación de las soluciones de PS (obtención del látex PS)

El proceso de emulsificación de las soluciones o resinas poliméricas (RP) CF-PS y LN-PS por separado, se realizó en dos sistemas diferentes:

**1.** El sistema emulsificante 1 (**SE1, Figura 3.4**) consiste en utilizar un termostato y recirculado de agua como medio de transferencia de calor a  $70 \pm 1$  °C, **Figura 3.4a**. Cuando la recirculación del agua alcanza la temperatura de 70 °C, se vierte la solución acuosa o fase acuosa (FA, por lo general, compuesta por el 99% agua desionizada/1% surfactante en fracción peso) en un matraz de 3 bocas; instalando en la boca central del

matraz un agitador con paleta tipo ancla para homogenizar la RP a una velocidad de agitación de 250 rpm (**Figura 3.4b**). Para corroborar la temperatura del sistema, se instaló en la boca lateral derecha del matraz un termopar que fue monitoreando la temperatura (**Figura 3.4c**) y para dosificar la RP se habilitó la boca lateral izquierda, agitando (**Figura 3.4d**) durante 2 horas. En este sistema se evaluó el concentrado de EPS (10-30% peso) con respecto al tipo de disolvente y el tipo de surfactante.



**Figura 3.4. Sistema de emulsificación (SE1), a) termostato y recirculador, b) agitador, c) termopar y d) matraz.**

2. El sistema emulsificante 2 (**SE2**) se compone de un agitador marca Ultraturrax con motor de alta velocidad (hasta 9000 rpm), en el cual, se instaló un agitador tipo aspas de acero inoxidable (ROTOTRON RST). En la base del agitador se posicionó un recipiente cilíndrico de vidrio para verter la FA (99% de agua/ 1% surfactante del tipo I o tipo II), posterior, se vertió la RP por goteo para lograr la dispersión de las partículas de PS, realizando la agitación del sistema durante 10 minutos. En este sistema se evaluaron dos tipos diferentes de surfactantes en cada RP, tres concentraciones de EPS (10, 20 y 30%

peso), tipo de solvente y 3 velocidades de agitación, dichas variables a evaluar se reporta en la **Tabla 3.2**.

Al evaluar 4 variables para obtener el látex PS (estabilidad de la dispersión de partículas de PS en la fase acuosa (FA)), fue necesario crear un diseño de experimentos para determinar las variables óptimas que mantiene estabilizado el sistema de emulsión; este diseño de experimentos se realizó de acuerdo a los datos de la **Tabla 3.2**, resultando 36 experimentos. El software de datos estadísticos utilizado para analizar las 4 variables de este sistema, fue el Minitab 16, alimentando como factor de respuesta los resultados del promedio del tamaño de partícula (TP) del látex PS, tal como se reporta en la literatura el TP de una emulsión; está ligado con la concentración de cada elemento utilizado en el sistema, tipo de surfactante, entre otras variables para mantener estabilizado el sistema de emulsión al paso del tiempo [69].

**Tabla 3.2. Formulación de los componentes para la emulsión de las soluciones de EPS.**

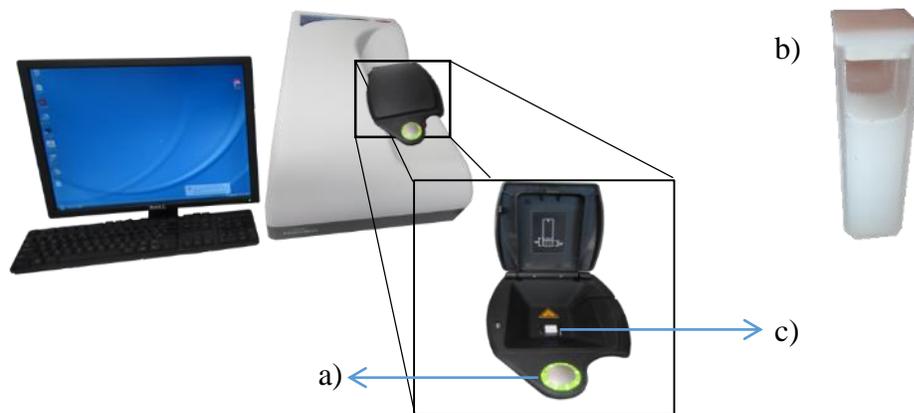
Resina Polimérica (RP)		Fase Acuosa (FA)	Velocidad de Agitación		
Disolvente	EPS (% peso)	% en peso	(rpm)		
Limoneno	10	Agua: 99 SurfactanteI:1 o SurfactanteII:1	2000	4000	6000
	20		2000	4000	6000
	30		2000	4000	6000
Cloroformo	10	Agua: 99 SurfactanteI:1 o SurfactanteII:1	2000	4000	6000
	20		2000	4000	6000
	30		2000	4000	6000

### 3.3 Caracterización de los látex PS

Los látex PS obtenidos de las RP's en el proceso de emulsificación, se caracterizaron para determinar el promedio del tamaño de partículas (TP) y su estabilidad del TP al paso del tiempo (un periodo de 30 días).

### 3.3.1 Tamaño de partícula y estabilidad del látex PS.

Para determinar el tamaño de partícula del látex PS se empleó el equipo Zetasizer Nano 3600, en el cual se permite medir tres características de partículas o moléculas en un medio líquido, que son: el tamaño solvodinámico de partícula (en un rango de medición de 0.6 nm a 6  $\mu\text{m}$ ), el potencial zeta (en un rango de medición de 5 nm a 10  $\mu\text{m}$ ) y el peso molecular (en un rango de medición de 1000 a  $2 \times 10^7$  Dalton) por medio de dispersión dinámica de luz (DLS).



**Figura 3.5. Determinación del TP, a) estabilización del equipo, b) dispersión del látex y c) posicionamiento de muestra.**

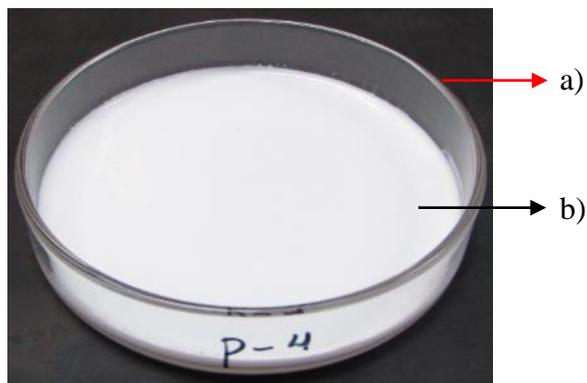
Por lo que, la medición del tamaño promedio de partículas del látex PS se realizó bajo el siguiente procedimiento: el láser del equipo Zetasizer Nano 3600 se estabiliza un tiempo aproximado de 20 minutos, hasta que el equipo indica estar listo (por cambio de color del botón), ver la **Figura 3.5a**. Seguidamente, se disuelven en 3 ml de agua destilada (AD) una gota del látex PS (previamente agitado para tener una solución homogénea en la distribución de partículas) en una cubeta de cuarzo, tal como se observa en la **Figura 3.5b**. Luego se inserta la cubeta con la muestra en el equipo (ver **Figura 3.5c**) e iniciar el análisis utilizando una corrida de 4 iteraciones de 11 barridos. Por otro lado, se realizó la medición

del TP por un periodo de 30 días, con el objetivo de justificar la sedimentación o coagulación del látex PS si fuera el caso.

### 3.3.2 Contenido sólido total del látex PS

El contenido de sólido total (**CST**) representa la cantidad de material no volátil obtenida de las emulsiones [16]. Para calcularlo, se utilizó una caja de petri de vidrio de medidas aproximadas de 9 cm de diámetro x 1.5 cm de alto (ver **Figura 3.6a**); se pesa este contenedor donde se tara la balanza (peso inicial), luego se deposita 10 g de la emulsión (peso de muestra agregada) en el molde (ver **Figura 3.6b**), y se pone a secar a temperatura controlada de 25 °C ±1 °C durante 7 días aproximadamente. Posteriormente, se pesa nuevamente el contenedor hasta obtener un peso constante con la muestra seca y se anota este último valor (peso final). Con lo anterior, se calcula el porcentaje de **CST** de la siguiente manera (**Ecuación 3.1**):

$$CST = \frac{\text{peso final} - \text{peso inicial}}{\text{peso de la muestra}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.1}$$



**Figura 3.6. Contenido sólido total, a) molde y b) muestra de látex.**

### 3.4 Obtención del látex PS-A a base de semillas del látex PS

La manera de obtener los polímeros de estructura núcleo-coraza es por medio de la polimerización en emulsión sembrada o por etapas. A continuación se describe el procedimiento de la copolimerización de los acrilatos utilizando como medio de transporte el látex con semillas de PS, siguiendo el mismo procedimiento del sistema de emulsificación 1 (apartado **3.2.2 Emulsificación**).

Para la obtención de los polímeros de estructura núcleo-coraza se utilizó la polimerización en emulsión por “sembrado” en donde las partículas del látex PS obtenido en la etapa anterior, se usan como semillas para la polimerización. La formulación de los componentes se muestra en la **Tabla 3.3**. El procedimiento usado es el siguiente: en un reactor de tres bocas colocado en un baño de agua a 70 °C, provisto de agitación mecánica, un sistema de reflujo de anticongelante y uno de burbujeo de nitrógeno, se añadió 130 g del látex con semillas PS, después se adicionó en el sistema el MMA seguido del BA (sistema batch), posteriormente, se adicionó el 10% de iniciador (disuelto en 5 ml de AD) con respecto al peso de los monómeros. El sistema se agitó a 350 rpm durante 4 horas, transcurrido el tiempo de reacción se pesó la emulsión y se tomó alícuotas para determinar el tamaño de partícula (TP), morfología, contenidos sólidos, conversión de acrilatos a poliacrilatos, temperatura de transición vítrea, estabilidad térmica, grupos funcionales.

Las proporciones de PS-acrilatos planteadas en la **Tabla 3.3**, está compuesto del 25% de PS que funciona como el núcleo y la coraza está compuesto del 75% de acrilatos; la mezcla de la composición de los acrilatos fue del 90-10, 80-20 y 70-30 MMA-BA en fracción peso para la emulsión 1, 2 y 3, respectivamente. Las proporciones de los monómeros planteadas en las emulsiones de la **Tabla 3.3**, se determinó en relación a 9 g de EPS recuperado con el disolvente. Por lo que, se espera obtener el látex PS-A con contenidos sólidos del 21.85 % en todos los casos (Emulsión 1-3).

**Tabla 3.3. Componentes de la polimerización en emulsión con el 25% de semillas PS**

Componente (g)	Emulsión 1	Emulsión 2	Emulsión 3
AD	99	99	99
CTAB	1	1	1
Solvente	21.0	21.0	21.0
EPS	9.0	9.0	9.0
MMA	24.3	21.6	18.9
BA	2.7	5.4	8.1
Iniciador	2.7	2.7	2.7

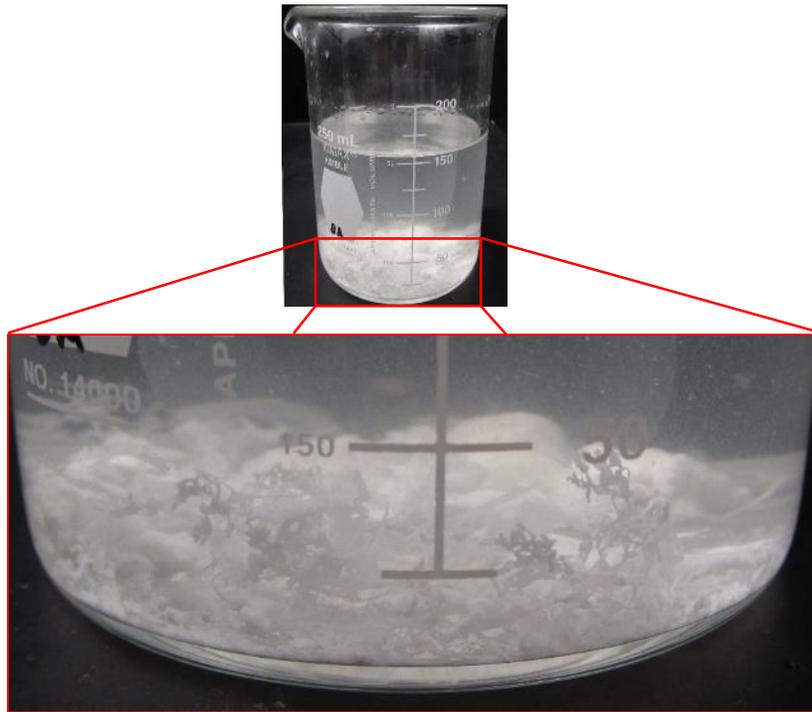
### **3.5 Caracterización de la polimerización en emulsión de los acrilatos usando el látex PS como semillas**

Los látex PS-A obtenidos de los látex PS en el proceso de polimerización en emulsión (batch), se caracterizaron para determinar el contenido sólido total, % de conversión de monómero a polímero, el tamaño de partícula, morfología y formación de película.

#### **3.5.1 Contenido sólido total y conversión de monómero de acrilatos a poliacrilatos**

Para calcular el contenido sólido total del látex PS-A se siguió el procedimiento descrito en la sección **3.3.2 Contenido sólido total del látex PS**. Por otro lado, para determinar la conversión del monómero a polímero (**CMP**) se precipitó alícuotas del látex PS-A (10 g de emulsión) utilizando alcohol etílico (ver **Figura 3.7**), bajo agitación mecánica durante 2 horas. Posterior a la agitación, se retira el material precipitado del alcohol etílico y se pasa a una estufa convencional a 40 °C por 24 horas, donde finalmente se pesa el material seco. Sabiendo que la composición del material final se compone del 25-75% en peso de PS-Acrilatos, se calcula CMP utilizando la **Ecuación 3.2**:

$$CMP = \frac{\text{peso del polimero seco} \cdot 75}{\text{peso inicial de monómeros}} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.2}$$



**Figura 3.7. Precipitado del látex para determinar la CMP.**

### **3.5.2 Caracterización del tamaño de partícula del látex PS-A**

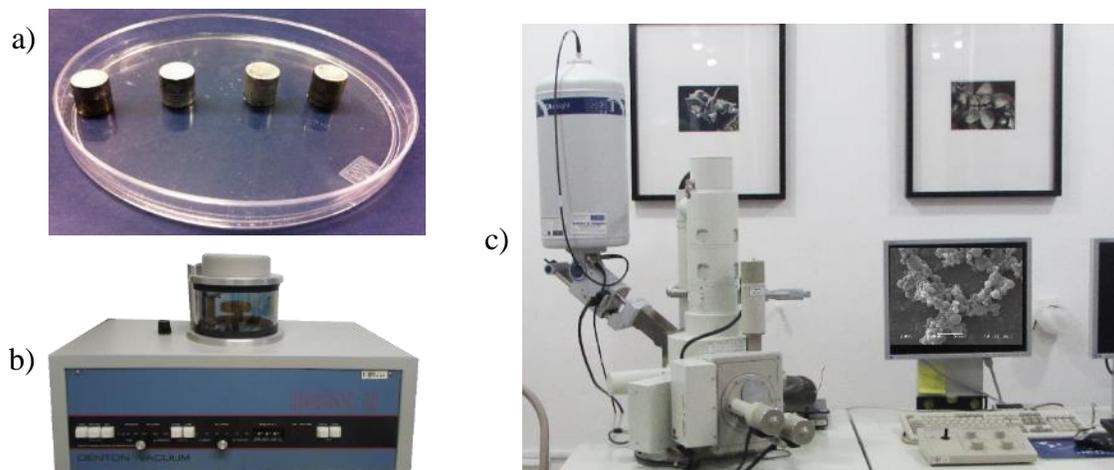
Para determinar el tamaño de partícula (TP) del látex PS-A se siguió el siguiente procedimiento: se utilizó un procesador ultrasónico 750 watt marca sonics vibracell™, para dispersar 1 g del látex PS-A en 100 ml de AD durante 1 hora, aplicando intervalos cíclicos de sonicado (30s de dispersión-30s de reposo) al 30% de amplitud de la capacidad del equipo (ver **Figura 3.8a**). Posteriormente, el tamaño de partícula del látex PS-A se realizó en el equipo Zetasizer Microtrac nanotracs wave II (**Figura 3.8b**), tomando 2 ml de la dispersión del Látex PS-A en AD.



**Figura 3.8. Determinación del TP del látex PS-A, a) dispersión ultrasónica y b) medición del TP.**

### **3.5.3 Morfología del látex PS y PS-A**

La morfología de las partículas de látex PS, se determinó y caracterizó por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). El procedimiento consistió en: dispersar una gota del látex (en el caso del látex PS se dispersó manualmente en 3 ml de AD y para el látex PS-A se dispersó en 100 ml de AD en un ultrasonicador sonics vibracell™). Posteriormente, se depositó una gota de la dispersión del látex sobre rejillas de cobre (ver **Figura 3.9a**) y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas, posterior al secado, se recubrieron con una capa delgada de oro a vacío usando un equipo Delton de pulverización iónica LLC modelo Desk II (**Figura 3.9b**); finalmente, las muestras se posicionaron y analizaron en el equipo SEM JEOL 6360 LV a 20-25 kV con aumento de 2500 a 5000 X (ver **Figura 3.9c**).

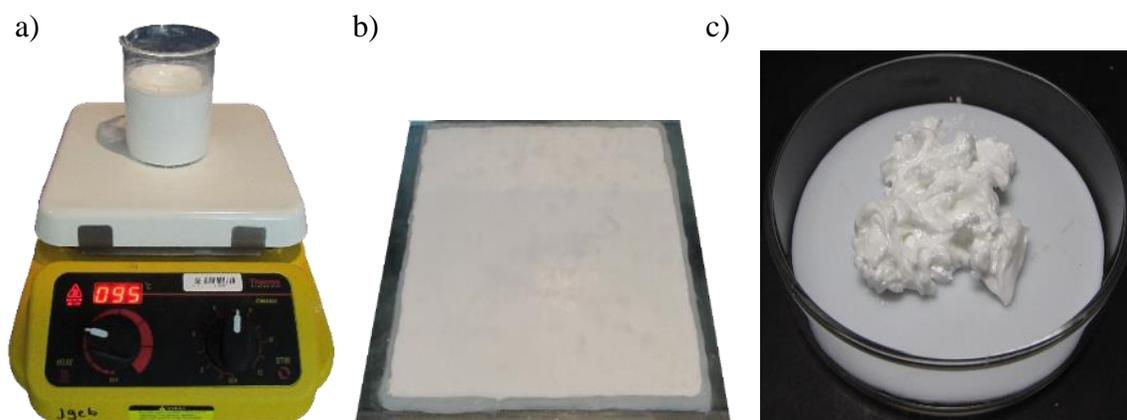


**Figura 3.9. Determinación de la morfología del látex PS y PS-A, a) deposito del látex disperso, b) deposito del recubrimiento de oro y c) análisis de la morfología por SEM.**

### 3.5.4 Formación de películas del látex PS y PS-A

Se usaron dos procedimientos para la formación de película dependiendo del disolvente usado en la obtención del látex PS. Al utilizar el LN, el látex PS se calentó a 60 °C durante 8 horas (en el equipo marcando 95 °C), utilizando una placa caliente-agitador marca Thermo Scientific Cimarec (**Figura 3.10a**). Transcurrido este tiempo, el látex PS se vierte en un molde o placa de vidrio aproximadamente de 20 cm x 25 cm (**Figura 3.10b**) dejándolo secar a temperatura controlada de 25 °C  $\pm$  1 °C con 56% HR. Por otro lado, al utilizar el CF, el látex se vierte directamente en un molde de vidrio, dejándolo secar a temperatura controlada a 25 °C  $\pm$  1 °C con 56% HR.

Para la formación de películas del látex núcleo-coraza PS-A, se vierte la emulsión en cajas petri de 9 cm de diámetro x 1.5 cm de altura (**Figura 3.10c**) utilizando en el fondo del contenedor una lámina de teflón para evitar que se adhiera el vidrio, dejándolo secar a temperatura de 25 °C  $\pm$  1 °C con 56% HR.



**Figura 3.10. Obtención de película de los látex: a) agitación látex PS y b) vertido látex PS y c) vertido látex PS-A.**

### **3.6 Caracterización del polímero PS-Acrilatos obtenidos del látex PS-A**

En el presente apartado se describe el procedimiento de la evaluación del polímero PS-acrilatos obtenidos del látex PS-A, que consistió en determinar estabilidad térmica, temperatura de transición vítrea ( $T_g$ , teórico y experimental), comprobación de los grupos funcionales del polímero final y propiedades mecánicas a tensión.

#### **3.6.1 Análisis termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó utilizando un analizador marca Perkin-Elmer TGA7 (**Figura 3.11**), registrando la pérdida de peso en función de la temperatura. Las muestras a evaluar de aproximadamente 0.8 mg de peso, se degradaron en una charola de aluminio en un rango de temperatura entre 50 °C a 700 °C, a una velocidad de barrido de 10 °C/min en atmosfera de nitrógeno (40 ml/min), graficando la pérdida de peso (%) vs la temperatura. Análisis utilizado para determinar la estabilidad térmica y composición de los materiales, cuando se degrada a la temperatura característica de cada parte que lo compone.



**Figura 3.11. Equipo Termogravimétrico, marca Perkin-Elmer TGA7**

### **3.6.2 Temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido**

La medición de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para las películas de los polímeros a base del látex PS y látex PS-A (previamente formadas como se describe en el apartado **3.5.4 Formación de películas del látex PS y PS-A**), fueron realizadas en un Calorímetro Diferencial de Barrido, DSC-7, Perkin Elmer, mediante un barrido de temperatura. El intervalo de temperatura utilizado fue de 35 a 100 °C, donde todas fueron realizadas a una rampa de calentamiento de 10 °C/min bajo atmosfera de nitrógeno y utilizando muestras de aproximadamente 5 mg.

### **3.6.3 Grupos funcionales por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier**

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se realizó utilizando un espectrómetro Nicolet Protege 460 Magna IR (**Figura 3.12**). Las emulsiones a base de semillas de PS y PS-A se utilizaron para formar películas para obtener los espectros de FTIR por reflectancia total atenuada (ATR). Las muestras se secaron completamente

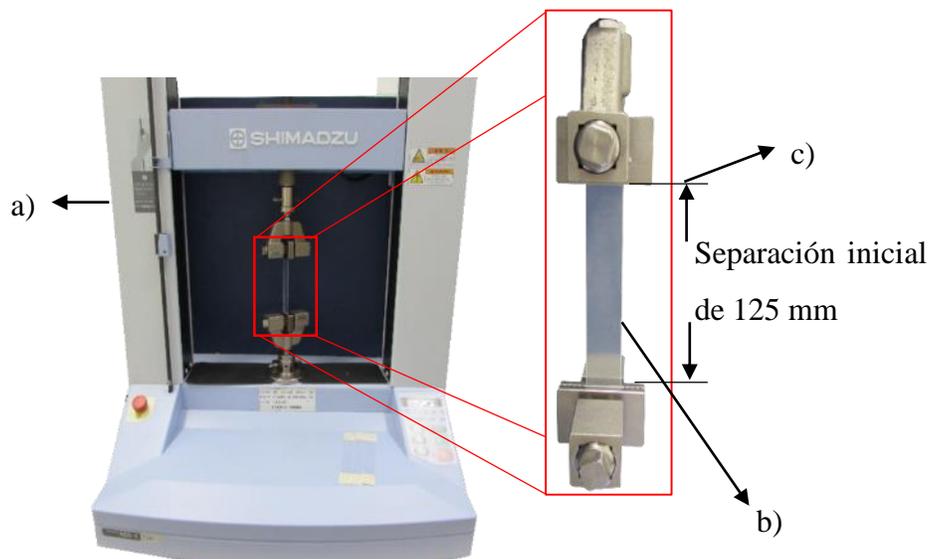
durante 72 horas, posteriormente, se posicionaron en el equipo y se prensaron por medio de un disco de bromuro de potasio (KBr) para ser analizados. Los espectros se utilizaron para determinar la presencia del copolímero y las semillas de PS.



**Figura 3.12. Equipo Infrarrojo Nicolet Protege 460, marca Thermo Scientific.**

#### **3.6.4 Resistencia mecánica a tracción del látex PS y PS-A**

La resistencia mecánica a tracción de las películas del látex PS y PS-A se determinaron de acuerdo a la norma ASTM D882-02 “*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*”. Usando una máquina de pruebas universales Shimadzu modelo AGS-X (**Figura 3.13a**) con una celda de carga de 1kN. La probeta rectangular de 19.25 mm de ancho x 125 mm de largo x 0.53 mm de espesor (**Figura 3.13b**), las muestras se acondicionan 40 horas antes del ensayo a  $23 \pm 2$  °C y  $50 \pm 10\%$  de humedad relativa, conforme a lo indicado en la norma ASTM D618 “*Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing*”. La velocidad de prueba fue de 12.5 mm/min con una separación inicial entre las mordazas de 125 mm (**Figura 3.13c**), evaluando 10 probetas de cada tipo de látex PS y PS-A realizando 3 evaluaciones para cada formulación.

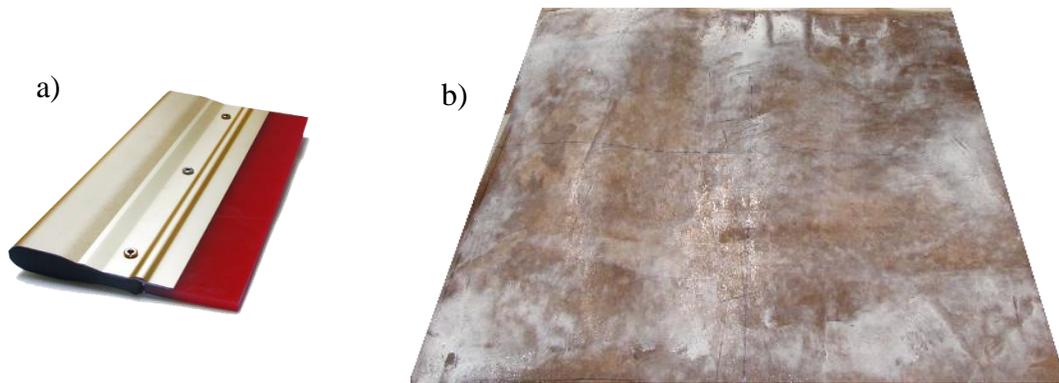


**Figura 3.13. Ensayo de pruebas mecánicas a tracción, a) máquina de prueba, b) probeta y c) separación inicial entre mordazas.**

### **3.7 Caracterización del uso del látex PS-Acrilatos como recubrimiento del papel Kraft**

El procedimiento que se llevó a cabo para caracterizar el látex PS-A, consistió en aplicarlo en el papel Kraft (PK) con la ayuda de una espátula de hule (ver **Figura 3.14a**) para una aplicación homogénea en toda la superficie del PK sin dañar el papel (**Figura 3.14b**), posteriormente se dejó secar durante 24 horas a temperatura controlada de 25 °C y una HR del 65%. Pasando el tiempo de secado, se aplicó nuevamente el látex PS-A en la otra superficie del PK y nuevamente se dejó secar a las condiciones anteriormente mencionadas.

Posterior a la aplicación del látex PS-A, se aplicaron hasta dos capas del recubrimiento LN-PS por ambas superficies del PK, con el objetivo de determinar si existe una mejor adherencia del recubrimiento LN-PS con el PK, evaluando su capacidad de absorción de agua, humectabilidad y propiedades mecánicas a tracción y compresión.

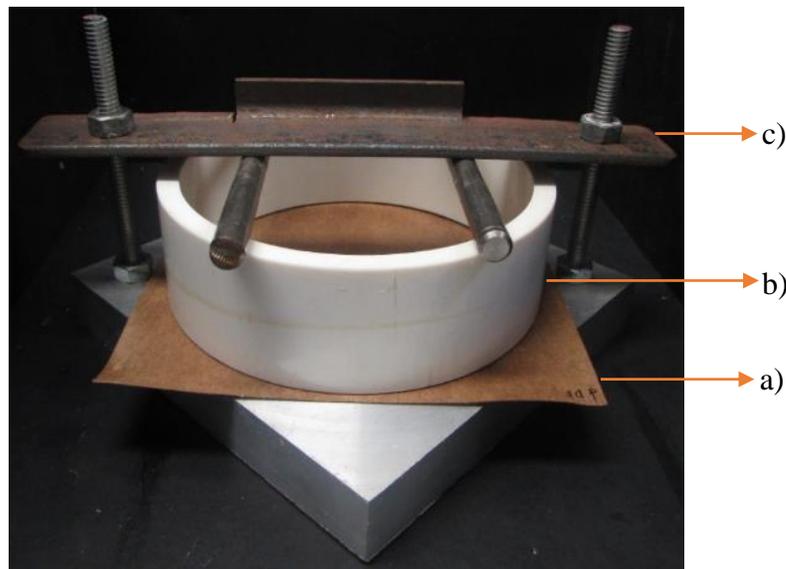


**Figura 3.14. Aplicación del látex PS-A en papel Kraft, a) instrumento de aplicación y b) aplicación del látex PS-A en papel Kraft.**

### **3.7.1 Absorción de agua (valor Cobb) del papel Kraft con y sin recubrimiento**

La capacidad de absorción de agua (valor de Cobb) del papel Kraft con/sin la aplicación del látex PS-A y recubrimiento LN-PS consiste en determinar la masa de agua absorbida mediante un tiempo específico de 120 segundos por  $m^2$  bajo  $1\text{ cm}^3$  de agua, de acuerdo a las especificaciones del estándar TAPPI T 441 om-04 [70].

El procedimiento para determinar la capacidad de absorción de agua del papel Kraft con o sin el látex PS-A y el recubrimiento LN-PS, consistió en: obtener 10 muestras de 125 mm x 125 mm (previamente se aplicó el látex PS-A tal como se representó en la **Figura 3.14b**, posteriormente, se aplicó el recubrimiento LN-PS (a una o dos capas según sea el caso) tal como se ilustra en la **Figura 3.15a**. Una vez obtenidas las muestras de PK con y sin impregnación del látex PS-A y el recubrimiento LN-PS, se eligen aquellas libres de dobleces, arrugas y algún defecto referente a la implementación de la aplicación del látex, de acuerdo a lo especificado por estándar TAPPI T 400 [71].

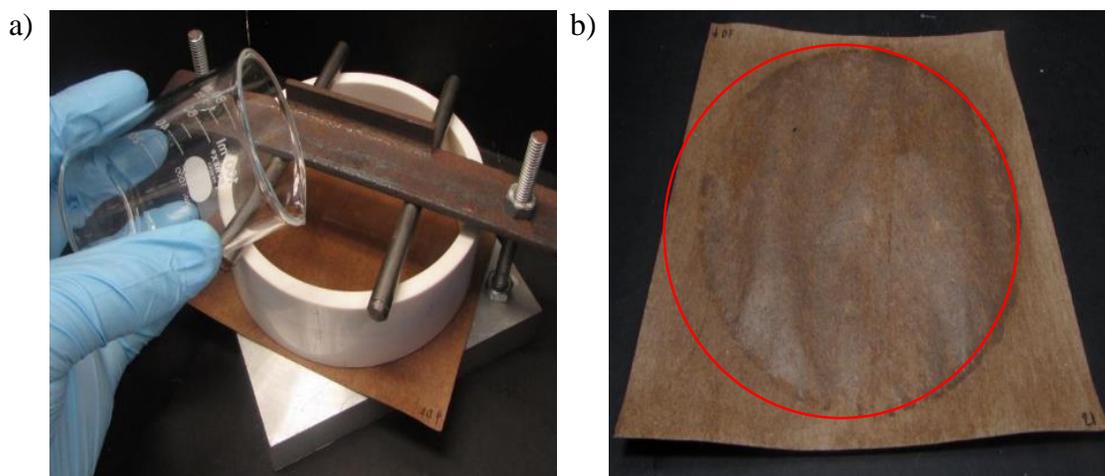


**Figura 3.15. Prueba de absorción de agua, a) muestra de papel Kraft/Látex, b) área y dispositivo de ensayo y c) medio de seguridad.**

Seguidamente, se pesa y se mete a una estufa de convección durante 24 horas para eliminar la humedad que contiene. Posterior, se volvió a pesar (nuevamente se verifica que estén libres de dobleces) y puestas en un desecador durante 24 horas para su acondicionamiento a 23 °C con 58% HR de acuerdo al estándar TAPPI T 402 [72]. Posterior al acondicionado, se pesan nuevamente hasta obtener un peso estable, utilizando este dato como el peso de referencia antes del ensayo.

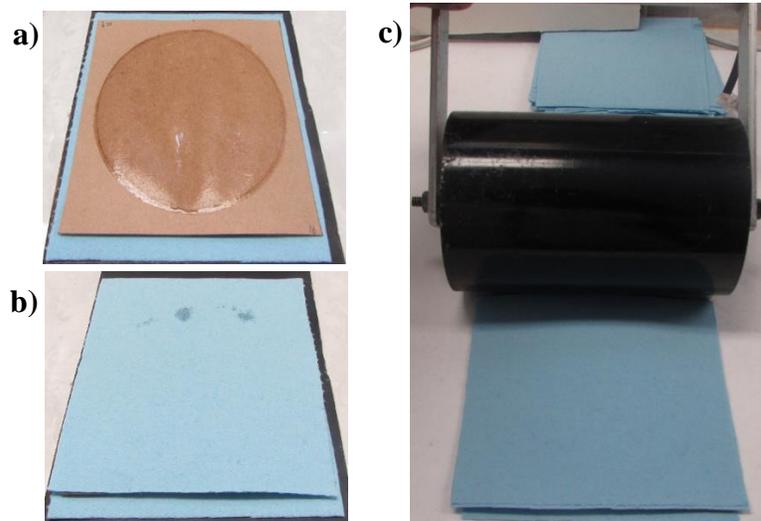
A continuación, el material se posiciona en el dispositivo porta-muestras (**Figura 3.15a y b**, respectivamente) y se ajusta el dispositivo de seguridad para evitar filtrar el agua fuera del área del ensayo (**Figura 3.15c**). La norma TAPPI T 441 especifica que las probetas deben estar bajo 1 cm<sup>3</sup> de agua; por lo tanto, se calculó el volumen de agua necesario para la prueba de acuerdo al diámetro del cilindro (**Figura 3.15b**) que mide 10.16 cm, y aplicando la ecuación para calcular el área de un cilindro ( $\pi \times r^2$ ), resulta en un área de 81.07 cm<sup>2</sup>, que a su vez, es multiplicado por 1 cm (columna de agua) para calcular el volumen de agua requerido. Para este ensayo se necesita de 81.07 cm<sup>3</sup> de agua destilada.

Se mide el volumen de agua destilada y se vierte dentro del área de ensayo (tal como se ilustra en la **Figura 3.16a**) y se inicia el cronómetro; 10 s  $\pm$  2 s antes de que termine el tiempo de exposición del papel en el agua, se retira el agua del anillo con mucho cuidado procurando no dejar caer ninguna gota de agua sobre la parte exterior del área del ensayo (**Figura 3.16b**). El tiempo total del ensayo es de 2 minutos (para papel absorbente no mayor a 100 g/m<sup>2</sup>) con o sin látex. Inmediatamente, se coloca la probeta con la cara seca en una hoja de papel secante que reposa sobre una superficie plana y rígida como se aprecia en la **Figura 3.17a**. Sobre la cara húmeda se posiciona otra hoja de papel secante (**Figura 3.17b**) y se pasa un rodillo de 10 kg (jalar y empujar una vez) sin ejercer alguna presión adicional sobre el (**Figura 3.17c**).



**Figura 3.16. Ensayo de absorción de agua, a) vertido de agua y b) área de prueba.**

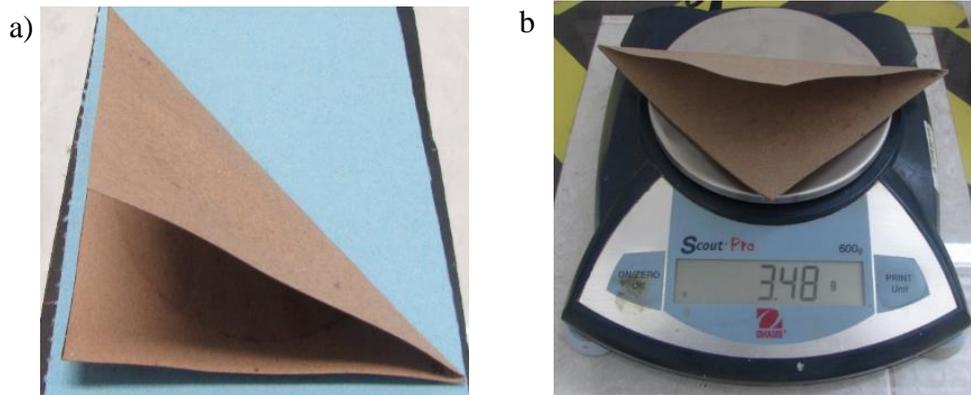
Por último, se retira el papel secante para recoger la probeta y doblarla justamente a la mitad de extremo a extremo hacia la superficie mojada (**Figura 3.18a**) y se pesa de nuevo como se presenta en la **Figura 3.18b**, con el objetivo de conocer la cantidad de agua absorbida por este material con y sin el látex PS-A y el recubrimiento LN-PS.



**Figura 3.17. Ensayo de absorción de agua, a) probeta sobre papel secante, b) papel secante sobre probeta y c) eliminación del exceso de agua por medio del rodillo.**

Finalmente, se calculó la cantidad de agua que absorbe el papel Kraft con/sin el látex PS-A y recubrimiento LN-PS, utilizando la **Ecuación 3.3**:

$$\text{Absorción de agua (g/m}^2\text{)} = \frac{\text{peso final} - \text{peso inicial}}{\text{área de ensayo}} \quad \text{Ecuación 3.3}$$



**Figura 3.18. Procedimiento final de absorción de agua, a) probeta doblada a la mitad y b) peso final de la probeta después del ensayo.**

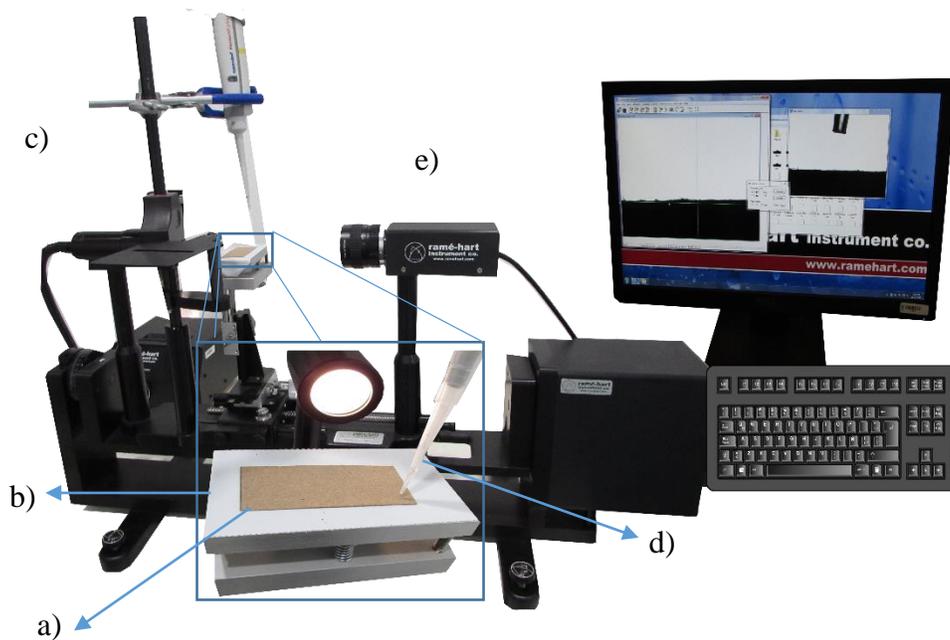
### 3.7.2 Humectabilidad de la superficie del papel Kraft con o sin recubrimiento

El ángulo de contacto (estándar TAPPI T 458 cm-04) es una medida para determinar la humectabilidad de la superficie de un material celulósico [73]. Para fines de interés, el presente trabajo de investigación requiere determinar si el papel Kraft (PK) con los recubrimientos a base del látex PS-A y LN-PS puede ser un material menos hidrofílico.

El procedimiento que se siguió para determinar la humectabilidad del PK con y sin el látex PS-A y el recubrimiento LN-PS fue la siguiente: se cortaron 10 muestras de PK (con o sin aplicación del látex PS-A y el recubrimiento LN-PS) de  $100 \pm 1$  mm x  $15 \pm 1$  mm libres de dobleces o imperfecciones de la superficie (**Figura 3.19a**), de acuerdo al estándar T 400 sp-11 [71]. Se acondicionaron a  $23 \pm 1$  °C al 58% HR durante 24 horas, según lo indicado en el estándar T 402 sp-08 [72]. Posterior, se coloca una muestra en la mesa de prueba (**Figura 3.19b**) del equipo Ramé-hart instrument Co. (**Figura 3.19c**) usando una cinta doble cara para evitar un deslizamiento de la muestra en el equipo, seguidamente, se colocó la punta de la micropipeteador (**Figura 3.19d**) a 2.5 mm de la superficie de la muestra y se depositó una gota de 0.2 ml de agua destilada sobre el papel.

Tan pronto haya transcurrido el tiempo especificado de contacto de la gota con el papel (5 s), se determinó rápidamente ambos ángulos de contacto “lado izquierdo y derecho de la imagen de la gota” por medio de una cámara instantánea (**Figura 3.19e**) entre 5 a 60 s del contacto de la gota de agua con el papel. Los ángulos interiores (C) entre la línea de base de la gota y las dos tangentes a la curva en los dos puntos de contacto con la línea de base se designan ángulos de contacto. Para calcular la tasa promedio de humectabilidad en grados por segundo, se utilizó la ecuación del estándar T 458 cm-04:  $R = C - C' / 55$ .

Dónde: R, C y C' corresponde a la velocidad a la que cambia el ángulo de humectación, ángulo de contacto promedio después de 5 s y ángulo de contacto promedio después de 60 s, respectivamente.



**Figura 3.19. Ángulo de contacto: a) muestra, b) mesa, c) equipo ramé-hart instrument co., d) micropipeteador y e) cámara instantánea.**

### **3.7.3 Resistencia mecánica a tracción del papel Kraft con o sin recubrimiento**

La resistencia mecánica a tracción de las muestras de papel Kraft (PK) con aplicaciones del látex PS-A y el recubrimiento LN-PS, se realizó bajo el estándar TAPPI T 494 om-06 [74]. El procedimiento que se siguió para determinar las propiedades mecánicas a tracción del PK tratado con los recubrimientos fue el siguiente: se utilizó una máquina de pruebas universales Shimadzu modelo AGS-X (**Figura 3.20a**) con una celda de carga de 1kN, se cortaron 10 muestras de 25 mm x 230 mm de cada tipo de material (PK, PK/PS-A/LN-PS a una a dos capas, ver **Figura 3.20b**), seguidamente se eligieron aquellas muestras libres de dobleces o imperfecciones en la superficie del PK, de acuerdo a lo indicado por el estándar TAPPI T 400 sp-11 [71].

Posterior, se acondicionaron durante 24 horas a 23 °C a 58% HR, de acuerdo a lo indicado por el estándar TAPPI T 402 sp-08 [72]. La velocidad de prueba fue de 10 mm/min con una separación entre las mordazas de 180 mm (**Figura 3.20c**) realizando 2 veces la evaluación de cada tipo de papel tratado con el látex PS-A y el recubrimiento a base de LN-PS.



**Figura 3.20. Ensayo mecánico a tracción, a) equipo, b) muestra y c) separación inicial.**

A base de los resultados recuperados del sistema se calculó la resistencia a tensión del papel con y sin los recubrimientos, deformación unitaria y porcentual, y finalmente se calculó el módulo de elasticidad (**Ecuación 3.4**), utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\sigma = \frac{f}{A} \quad \epsilon_u = \frac{l_f - l_i}{l_i} \quad \epsilon_{\%} = \frac{l_f - l_i}{l_i} \times 100 \quad E = \frac{\sigma}{\epsilon_u} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

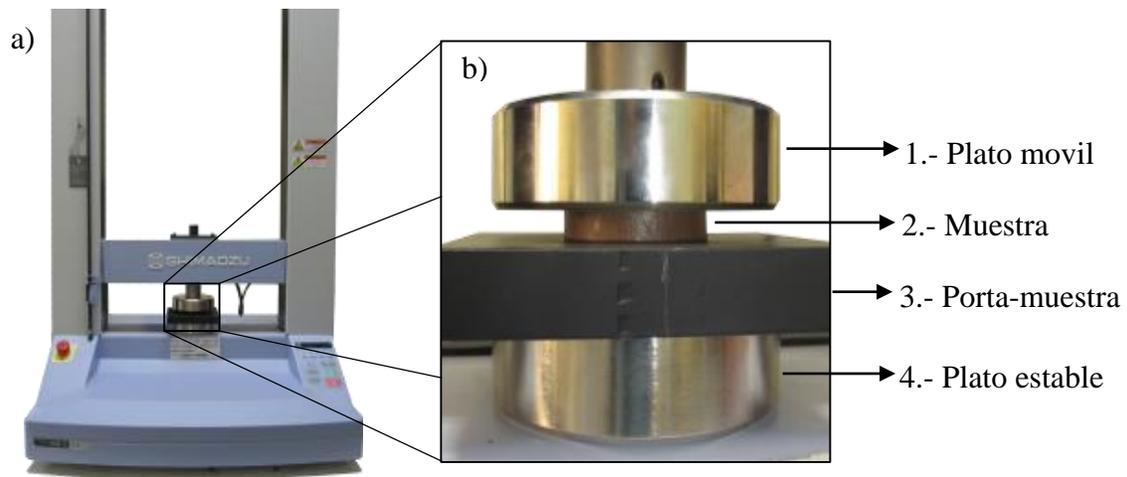
Dónde:  $\sigma$ ,  $f$ ,  $A$ ,  $\epsilon_u$ ,  $l_f$ ,  $l_i$ ,  $\epsilon_{\%}$  y  $E$  es tensión, fuerza, área, deformación unitaria, longitud final, longitud inicial, deformación porcentual y módulo elástico, respectivamente.

### **3.7.4 Resistencia mecánica a compresión del papel Kraft con o sin recubrimiento**

La resistencia a compresión del papel Kraft (PK) se correlaciona con la resistencia al aplastamiento del PK (caso de estudio con y sin aplicaciones del látex PS-A y el recubrimiento LN-PS), basándonos de la norma TAPPI T 822 om-02, especificada para el papel entre un espesor de 0.28 mm a 0.61 mm [75].

El procedimiento de este ensayo se describe bajo las recomendaciones de la norma de compresión de anillo T 822 om-02. Las especificaciones del estándar, indica obtener muestras de PK de 12.7 mm x 152.4 mm, previamente con una aplicación del látex PS-A y a una y dos capas del recubrimiento LN-PS (para este estudio solo se evaluaron muestras a dirección de fibra (DF) del papel, perpendicular a la dirección de prueba), seguidamente, se eligen aquellas muestras que estén libres de dobleces o libres de daños en su superficie, de acuerdo a lo indicado por el estándar T 400 sp-11 [71]. Posteriormente, se acondicionaron a 23 °C con HR del 58% por un periodo de 40 horas antes del ensayo a compresión de anillo [72]. Posterior al acondicionamiento, se realiza la evaluación de la resistencia a compresión (tipo anillo), donde el estándar especifica utilizar una máquina universal. La máquina utilizada fue la Shimadzu modelo AGS-X (**Figura 3.21a**), equipo con dos platos (uno móvil y el otro estable, ver **Figura 3.21b-1 y 4**, respectivamente), tal como lo indica el estándar.

Seguidamente se verificó el ancho y la longitud de la probeta utilizando un vernier digital, para el caso del espesor se utilizó un micrómetro digital, la razón para determinar el espesor es para elegir la ranura anular extraíble y para verificar si las muestras se encuentra entre el espesor indicado por el estándar. Sobre el plato estable se posiciona la muestra con el porta-muestra (**Figura 3.21b-2 y 3**, respectivamente) para calibrar la máquina universal, en el cual aproximadamente entre el porta muestras y el plato móvil se deja una distancia de 12.7 mm.



**Figura 3.21. Ensayo a compresión, a) equipo, b) posicionamiento de porta-muestra.**

El ensayo se llevó a cabo a una velocidad constante de compresión de 2 mm/min. Seguidamente se retiró la probeta ensayada. Por último se reporta la carga y desplazamiento máximo de cada grupo del estudio.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente apartado se discuten los resultados que se obtuvieron de la parte experimental descrito en el capítulo III, iniciando con la discusión de la disolución homogénea del poliestireno expandido (EPS) usando diferentes disolventes, evaluando el tiempo que tardan estos en disolver el plástico y el tiempo que tardan en evaporarse para obtener películas de poliestireno (PS). Seguidamente, se mencionan los resultados obtenidos en la emulsificación de las soluciones de PS y su estudio para obtener el látex PS usando agentes emulsificantes. Las emulsiones estables y homogéneas se usaron como semilla para la polimerización en emulsión sembrada de una mezcla de acrilatos así como la caracterización de los látex y del polímero obtenido PS-co-Poliacrilatos (látex PS-A). Finalmente, se evaluó el uso de los látex PS-A como recubrimiento de papel Kraft y se evaluó los cambios en la capacidad de absorción de agua, humectabilidad (ángulo de contacto) y su resistencia a esfuerzos mecánicos a tensión y compresión.

#### 4.1 Evaluación de la obtención del látex PS

A continuación se discuten los resultados que se consiguen en la disolución del EPS en los diferentes disolventes, de igual manera, el tiempo que tarda cada solvente en disolver homogéneamente al EPS, tiempo de evaporación del solvente para la obtención de las películas. Posteriormente, se discuten los resultados de la dispersión estable de las partículas de PS en el medio acuoso o fase acuosa para lograr el látex PS.

#### **4.1.1 Disolución del poliestireno expandido, evaporación del solvente y obtención de película**

En el estudio previo a la obtención del látex PS, que consistió en evaluar la disolución del EPS en 3 diferentes disolventes (AC, CF y LN), se logró obtener una disolución homogénea del EPS al utilizar el CF y el LN (0.20 g/ml, **Tabla 4.1**), de igual manera se discuten los resultados de la evaporación del disolvente (pérdida de peso, **Figura 4.2**) para formar películas de PS con espesor y superficie homogénea, tal como se presenta en la **Figura 4.3**.

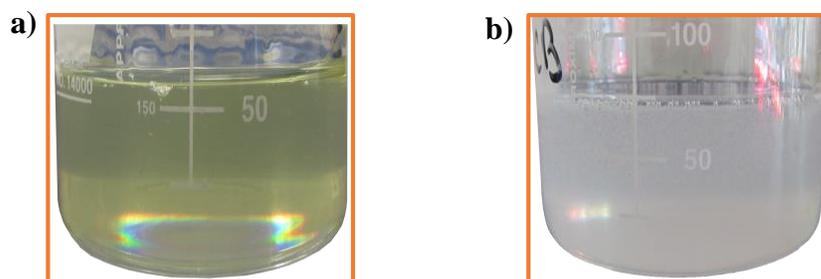
El tiempo de disolución de 10 g de EPS en CF tarda  $243 \pm 6$  s, por otro lado, al disolver la misma cantidad de EPS al utilizar LN el tiempo de disolución es de  $2400 \pm 10$  s. La capacidad de disolución de cada disolvente (**Tabla 3.1**) es un factor que afecta el tiempo de disolución, por tal motivo, al utilizar 10 g de EPS era de esperarse un tiempo mayor de disolución en LN, porque su capacidad de disolución es de 0.26 g/ml comparado con el CF que puede disolver 1.28 g/ml. El efecto de disolución de cada disolvente sobre la estructura física del poliestireno expandido consiste en el grado de solvatación (lo similar disuelve a lo similar) que tiene cada disolvente para alterar o excitar las moléculas del polímero al estar en contacto, medio por el cual, da lugar a la eliminación del aire que contiene el EPS en su estructura, sin degradar la cadena polimérica del PS [10, 12].

La utilización de LN (solvente orgánico de origen natural) para el reciclaje del EPS, contribuye al cuidado del medio ambiente, comparado con el CF (disolvente derivado del petróleo), por lo que, la reducción del volumen y la solubilidad del EPS con el limoneno es considerado como una de las alternativas más eficientes y baratas para su reciclado [11, 40, 41, 76]. A pesar de ser dos solventes diferentes, el CF con mayor grado de toxicidad comparado con el LN, es posible reducir el enorme volumen de los desechos de EPS, donde se ha demostrado una degradación mínima de las cadenas poliméricas del PS.

**Tabla 4.1. Tiempo de disolución del EPS en 3 diferentes disolventes**

Solvente	Solubilidad EPS/disolvente g/ml	Cantidad de EPS disuelto g/ml	Tiempo de disolución s (D. E.)
Cloroformo (CF)	1.28	0.20	243 (6)
Limoneno (LN)	0.26	0.20	2400 (10)

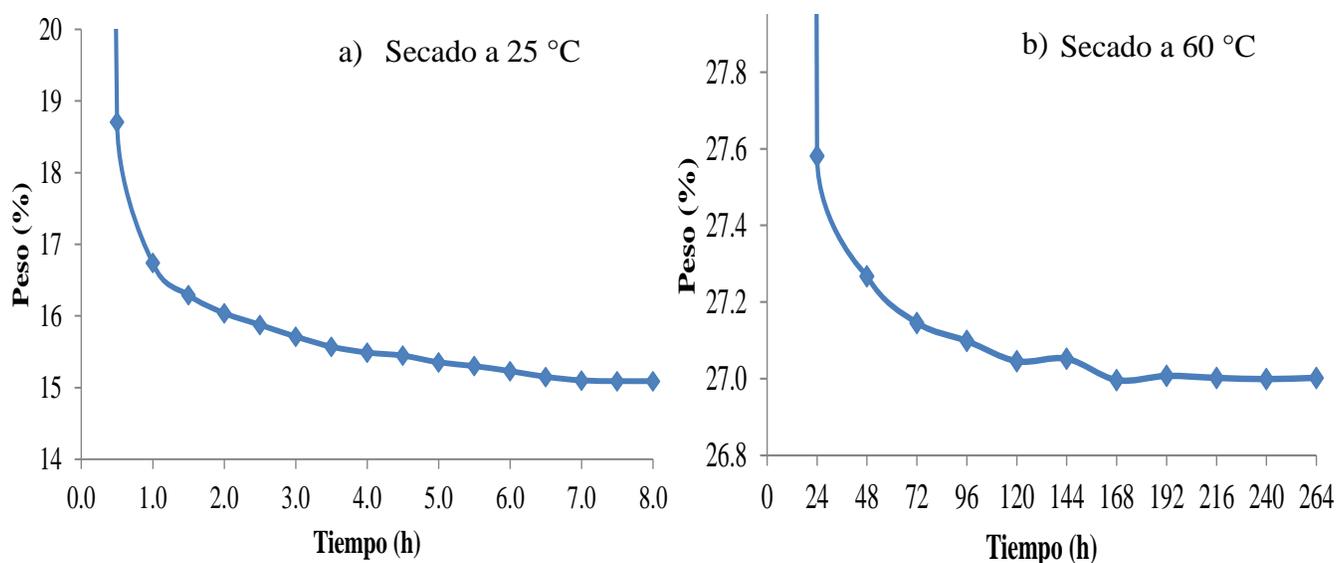
El efecto en la estructura física del poliestireno expandido en los diferentes disolventes (en un ambiente de temperatura controlada de  $25 \pm 1$  °C) se presenta en la **Figura 4.1**. La solución que se logra al utilizar LN y CF (**Figura 4.1a** y **Figura 4.1b**, respectivamente) al disolver el EPS, permite obtener soluciones donde el disolvente es capaz de solvatar homogéneamente las moléculas del PS, esto gracias a la liberación del aire atrapado en su estructura [12]. Inicialmente el ataque del disolvente empieza con la plastificación del polímero, posteriormente, se forma una capa hinchada tipo gel junto con dos interfaces separadas, uno entre el polímero vítreo y el gel y la otra capa de gel y el disolvente. Finalmente el PS se disuelve por completo, en el cual, es posible la obtención de una solución homogénea, tal como sucedió con las soluciones LN-PS y CF-PS (**Figura 4.1a** y **Figura 4.1b**, respectivamente).



**Figura 4.1. Efecto del disolvente en la estructura del EPS, a) LN y b) CF.**

Por otro lado, una de las maneras de evaluar el tiempo de evaporación del disolvente para obtener películas del polímero, es por medio de la medición de pérdida de peso con respecto al tiempo. La concentración en fracción peso del disolvente/polímero en la solución LN-PS fue del 78-22 y para la solución CF-PS, fue del 87-13; estos porcentajes

del peso de las dos formulaciones, se determinó a partir de los 50 ml del disolvente utilizado para recuperar 10 g de EPS. Jiménez, M., et al (2017) reportan que para acelerar el proceso de evaporación del LN de la solución a base de este disolvente y PS aplicado en papel Kraft, se utilizó una estufa marca Felisa a temperatura de 60 °C [77].



**Figura 4.2. Pérdida de peso de muestras de soluciones de PS con diferentes disolventes: a) 13% de EPS en CF y b) 22% de EPS en LN.**

La rapidez de la evaporación del disolvente en las soluciones homogéneas obtenidas con CF y LN, se presentan en la **Figura 4.2**. En la **Figura 4.2a**, se presenta la evaluación de la pérdida de peso del CF-PS a 25 °C; a 0.5 horas de secado la muestra pierde aproximadamente el 81% del peso inicial, a partir de las 8 horas de secado la pérdida de peso fue cada vez más lenta, donde finalmente a 20 horas de secado se obtuvo un peso estable, siendo 1.35% mayor que la concentración de EPS disuelto (13%), lo que indica que parte del disolvente quedó atrapado en la estructura del polímero.

Con respecto a las soluciones de LN-PS (**Figura 4.2b**) se obtuvo un comportamiento similar al de las soluciones con cloroformo, pero se requirió una mayor temperatura de secado ( $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y tiempo de secado. Se obtuvo una pérdida del 72% del peso inicial a las 24, a las 168 horas de ser secadas las muestras, se obtuvo un peso constante correspondiente al 27% de peso (5% mayor que el EPS disuelto inicialmente). El olor del LN se disipó a partir de las 192 horas de secado, cuando ya se había estabilizado el peso de la película de PS. La variación de la medición del tiempo de evaporación del disolvente en las películas, se debe a las diferencias en la presión de vapor y temperaturas de ebullición de los dos disolventes (ver **Tabla 3.1**). El LN, al poseer una presión de vapor de 2 mmHg y temperatura de ebullición de  $176\text{ }^{\circ}\text{C}$ , es menos volátil, por el cual, el tiempo de evaporación de este solvente orgánico natural en la película de PS se ve afectado, haciendo la evaporación más lento y tardado, comparado al CF.

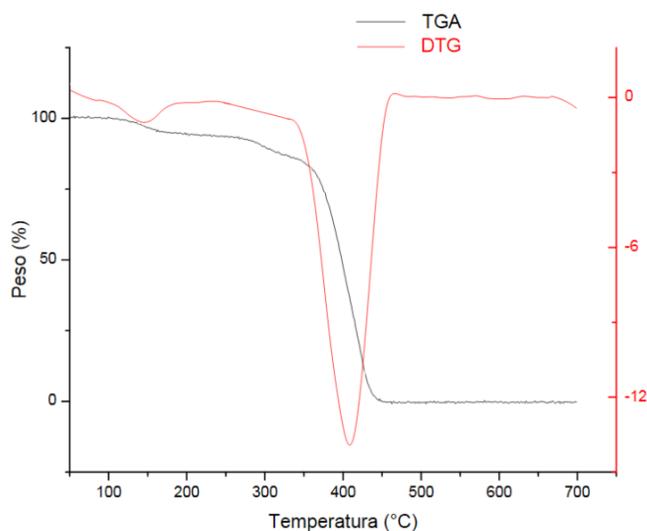
En la **Figura 4.3** se puede observar las películas de PS obtenidas de las soluciones después de la evaporación del disolvente. Al acelerar la evaporación del CF a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  para obtener la película de PS, se obtiene una superficie irregular (**Figura 4.3a**) en comparación con las películas obtenidas a una temperatura de evaporación del CF a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en el cual se obtiene una superficie más plana con un espesor uniforme (**Figura 4.3b**). En ambos casos las películas obtenidas son rígidas y quebradizas. La película de PS obtenida con la solución LN-PS presentaba la característica de ser flexible, por lo que, se asume que el contenido de LN presente en la muestra, funciona como un plastificante del polímero (**Figura 4.3c**).



**Figura 4.3. Películas de PS obtenidos de las soluciones de PS, a) CF secado a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , b) CF secado a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y c) LN secado a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

Por otro lado, para corroborar el 5% del peso adicional de las películas obtenidas de la solución LN-PS, se realizó un análisis termogravimétrico por TGA. Con la pérdida de masa en las muestras es posible determinar el contenido de sus componentes por medio de su temperatura de descomposición, lo que nos permite igualmente, determinar el porcentaje de disolvente residual en la muestra.

Se puede observar en el termograma de TGA (**Figura 4.4**) de las películas obtenidas de soluciones de PS-LN, una primera pérdida de peso que se inicia a 160 °C y termina a 180 °C con una pérdida de 10% del peso inicial, que se atribuye a la evaporación del LN (temperatura de ebullición a 175 °C) presente en la película. Finalmente, el PS inicia su descomposición 370 °C y termina a 450 °C. En las curvas de DTGA se aprecia una temperatura de descomposición máxima de 410 °C.

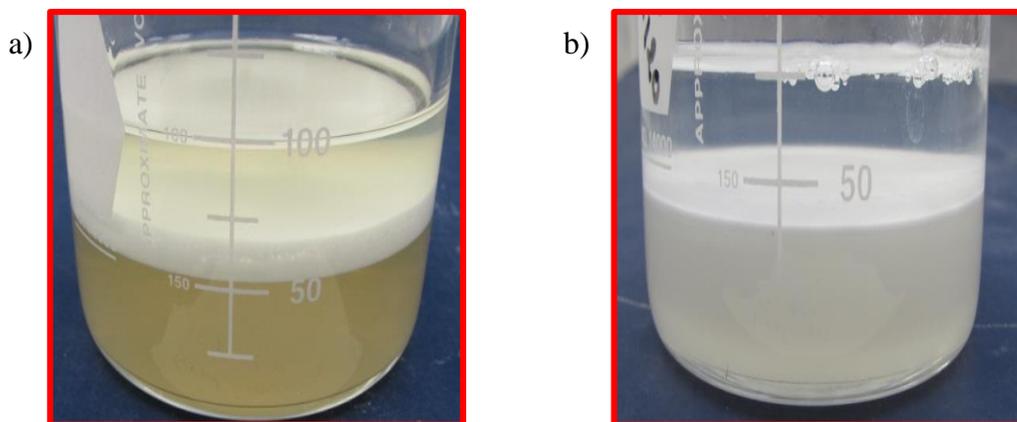


**Figura 4.4.** Curva de TGA y DTGA de las películas obtenidas de soluciones de PS/LN.

#### 4.1.2 Evaluación de emulsificación de la resina polimérica a base de EPS

Las soluciones de EPS se usaron para la obtención de látex de PS usando agentes emulsificantes el dodecil sulfato de sodio (SDS) y el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y agitación mecánica. En la **Figura 4.5** se muestran los látex obtenidos usando SDS como surfactante y diferentes velocidades de agitación, en la que se observa que no se pudieron obtener látex estables, ya que se observaba la formación de dos fases, en donde el PS queda en la fase de mayor densidad, independientemente de la solución disolvente-EPS empleando para el **SE1**.

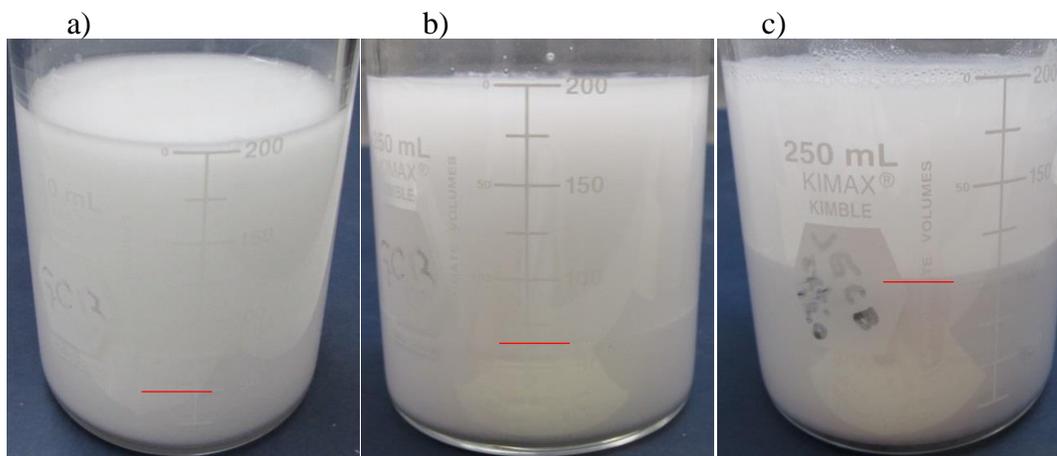
El segundo sistema (**SE2**) propuesto para evaluar la estabilidad de la dispersión de las partículas de PS, se realizó usando un agitador Ultraturrax de mayor capacidad de agitación de hasta 9000 rpm. Debido a las variables utilizadas en el presente estudio, se realizó un diseño de experimentos (**4.2.1 Tamaño de partícula y estabilidad del látex PS**), donde se analizaron los resultados del tamaño de partícula (TP) del PS en el medio acuoso.



**Figura 4.5. Emulsificación de soluciones a base de EPS (30%), a) LN-PS y b) CF-PS.**

Los resultados que se obtienen en el **SE2** al utilizar el surfactante SDS e ir incrementando la velocidad de agitación independientemente de la solución disolvente-poliestireno (LN-PS o CF-PS) se logra dispersar una mayor cantidad de PS (**Figura 4.6**) en comparación al **SE1**. Este incremento en la estabilidad de la dispersión del PS, a pesar de tener dos fases, se debe a la turbulencia generada por la velocidad de agitación y tipo de agitador comparado a

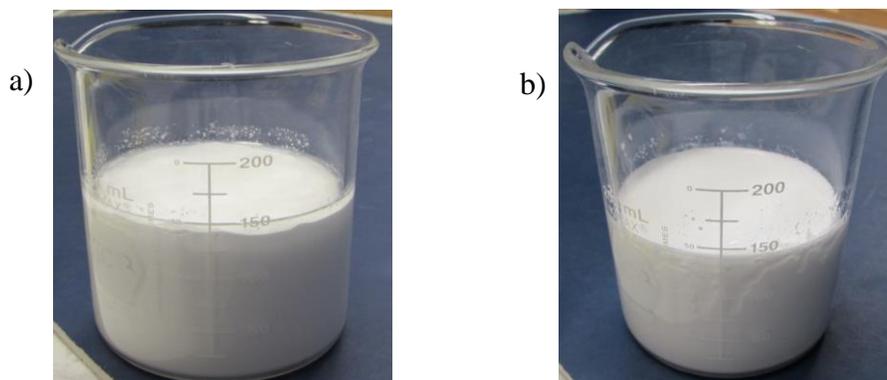
los resultados obtenidos en el **SE1 (Figura 4.5)**. El efecto en el incremento de la cantidad de PS estabilizado con el tipo de surfactante SDS, es mayor al utilizar una velocidad de agitación de 6000 rpm con una concentración del 30% de EPS (**Figura 4.6c**) comparado con una velocidad de agitación de 2000-4000 rpm, **Figura 4.6a** y **Figura 4.6b**, respectivamente.



**Figura 4.6. Emulsificación de soluciones al 30% EPS utilizando el surfactante SDS, a) 2000, b) 4000 y c) 6000 rpm.**

Por otro lado, al utilizar el CTAB se logra una estabilidad de las partículas de PS en el medio acuoso en su totalidad bajo ciertas condiciones, evaluado en el apartado **4.2.1 Tamaño de partícula y estabilidad del látex PS**. Una representación del látex PS utilizando la solución LN-PS se muestra en la **Figura 4.7a** y al utilizar la solución CF-PS se presenta en la **Figura 4.7b**.

En base a estos resultados se concluye que al emplear el **SE2** utilizando como medio de estabilización el surfactante CTAB, agitado a diferentes velocidades y concentraciones de PS es posible obtener la dispersión homogénea de las partículas del PS en el medio acuoso, logrando de estas soluciones el látex PS.



**Figura 4.7. Emulsificación de PS (al 30% peso) con CTAB a 6000 rpm, a) LN y b) CF.**

## **4.2 Evaluación de la caracterización del látex PS**

A continuación se discuten los resultados obtenidos de la caracterización del látex PS obtenido de las soluciones LN-PS y CF-PS, evaluando su tamaño de partícula y su estabilidad al paso del tiempo (en un periodo de 30 días de almacenamiento) y el contenido sólido total (CST).

### **4.2.1 Tamaño de partícula y estabilidad del látex PS**

En la **Tabla 4.2** se muestran los promedios del tamaño de partícula (TP) de las emulsiones de las soluciones poliméricas usando CF y LN como disolventes, CTAB como surfactante y diferentes concentraciones de EPS y velocidades de agitación. Se puede observar que la mayoría de los látex obtenidos usando soluciones de EPS con LN como disolvente fueron estables mientras que solamente dos de los látex obtenidos de las soluciones de EPS en cloroformo fueron estables. Recordando que inicialmente el diseño de experimentos para este sistema consistía de 36 experimentos, pero al obtener una estabilidad de las partículas del PS en el medio acuoso utilizando CTAB, el diseño de experimentos se redujo a 18 experimentos (realizando 3 repeticiones por cada tipo).

Al evaluar y analizar los resultados de TP del látex obtenido de las soluciones de LN-PS (**Tabla 4.2**) se puede observar que al aumentar la velocidad de agitación y la concentración de EPS en la solución, el tamaño promedio de partícula disminuye. A velocidades de 6000 rpm se obtuvieron tamaños de partículas de 626.5, 428.4 y 275.8 nm para concentraciones en peso de EPS del 10, 20 y 30%, respectivamente. Aunque en los látex obtenidos con soluciones de CF se observó un comportamiento similar a los látex obtenidos con soluciones de LN, se obtuvieron tamaños de partículas mucho más grandes que en los primeros, lo que resultó que los látex no fueran estables. Para este sistema únicamente se lograron látex estables cuando se usaron velocidades de 6000 rpm y concentraciones de EPS del 20 y 30% con diámetros de partículas de 363.8 y 530.9 nm, respectivamente. Este comportamiento en el TP se debe a la volatilización del CF durante la agitación, recordando que a 25 °C el CF se evapora con facilidad, motivo por el cual, durante el procedimiento de emulsificación el CF se evapora, haciendo que las partículas de PS sean de mayor tamaño.

**Tabla 4.2. Efecto de la concentración y velocidad de agitación sobre el tamaño de partícula de los látex de PS usando las soluciones de PS y CTAB como surfactante**

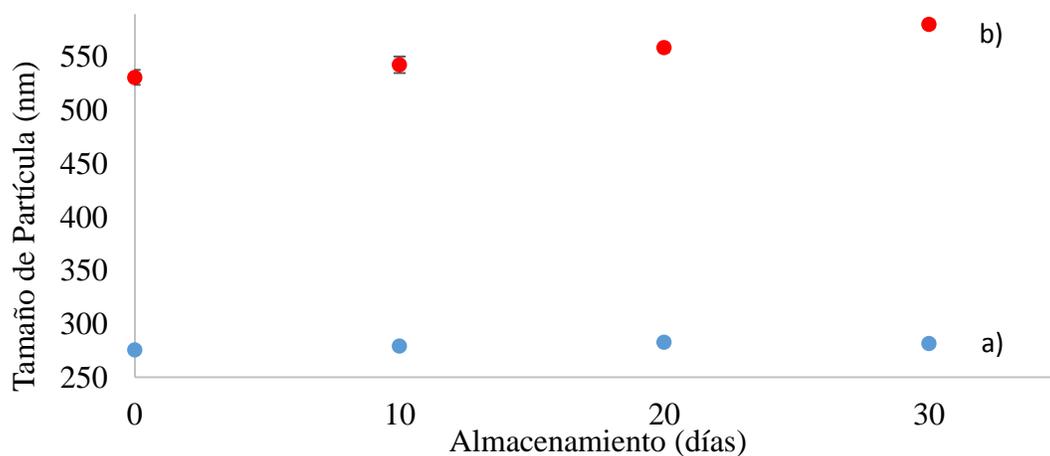
Formulación	EPS	Vel. Agi.	DTP (d.nm.)-LN		DTP (d.nm.)-CF	
Número	%*	rpm	Promedio	Des. Est.	Promedio	Des. Est.
1	10	2000	1701.3	96.3	1690.0	83.7
2	10	4000	962.5	7.1	1087.0	25.5
3	10	6000	626.5	5.5	1189.3	20.8
4	20	2000	920.8	25.9	1973.0	29.0
5	20	4000	474.2	2.3	1761.7	61.6
6	20	6000	428.4	5.4	363.8	1.0
7	30	2000	573.5	12.6	1438.0	34.5
8	30	4000	393.3	4.5	951.2	11.3
9	30	6000	275.8	2.0	530.9	4.4

Nota: emulsiones estables (látex)

\* Concentración de EPS en la solución de LN o CF.

Como bien se ha mencionado, las dos variables que benefician a la disminución del tamaño promedio de partícula en las emulsificaciones de las resinas polimérica son: la velocidad alta de agitación y la cantidad optima de contenido de PS recuperado con el tipo de disolvente. Al utilizar un sistema de PS (30% en peso) que pudiese ser recuperado de los residuos sólidos urbanos, podría ser una alternativa sustentable para su reducción del hábitat natural que se contamina continuamente, generando una alternativa para su reciclado y aplicación como recubrimiento.

Es bien reportado que la estabilidad de sistemas coloidales es afectada por la concentración de sus componentes, velocidad de agitación, tipo de surfactante y tipo de agitador, al igual el tipo de sistema de emulsión en el cual se lleva a cabo la síntesis de látex sintéticos a través del tiempo [69]. Por lo anterior, se realizó una evaluación de la estabilidad de los sistemas látices en un período de tiempo de 0 (día en el cual se obtiene la emulsión) a 30 días de almacenamiento (ver **Figura 4.8**), analizando la DTP de las muestras.



**Figura 4.8. Tamaño de partícula del látex PS al paso del tiempo, a) LN-PS y b) CF-PS.**

El comportamiento del tamaño de partícula del látex PS al utilizar la RP LN-PS mantiene su DTP al paso del tiempo (**Figura 4.8a**), este comportamiento se debe al disolvente que se utiliza en el sistema, permitiendo la estabilidad de la DTP en promedio de  $279.5 \pm 2.66$  nm.

Por otro lado, al utilizar la RP CF-PS (**Figura 4.8b**), el tamaño de partícula del PS se ve afectada al paso del tiempo, obteniendo una DTP promedio de  $553.18 \pm 18.61$  nm, este cambio en la DTP se debe a que el CF es un disolvente más volátil en comparación al LN, tal como se demostró en los resultados de la evaluación de la pérdida de peso en las muestras de PS para obtener películas (gráfica de la **Figura 4.2a**).

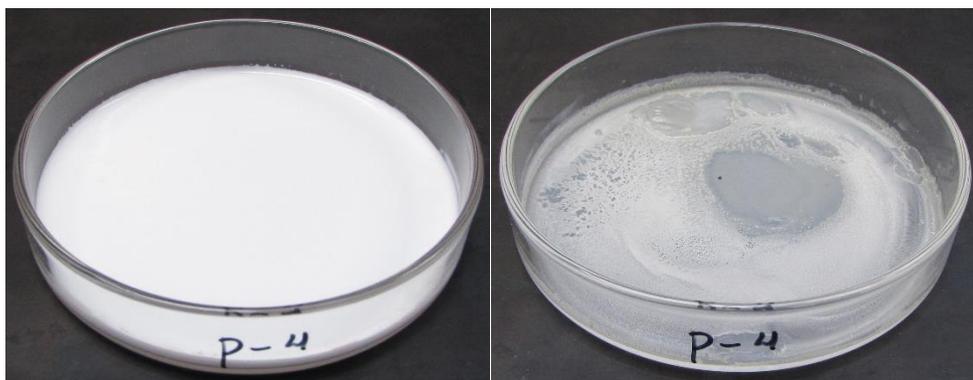
#### 4.2.2 Contenidos sólidos del látex PS

En la **Tabla 4.3** se reporta que el contenido del PS (teóricamente) en el sistema de emulsión es del 6.9% en peso, esto es cuando se utiliza 9 g EPS (30% EPS-LN o CF), correspondiente al látex PS de la formulación 9 (**Tabla 4.2**). Experimentalmente se calculó el contenido sólidos (CS) para el látex PS evaluando la formulación 9, 3 veces. Al utilizar LN-PS para obtener el látex PS, en promedio se obtiene el  $7.2 \pm 0.1\%$  en CS (experimentalmente), mayor al calculado teóricamente (**Tabla 4.3**), este incremento del 0.3% del CS en las muestras se debe al disolvente aun presente en la muestra obtenida. Por otro lado, el CS en muestras cuando se utiliza la RP CF-PS se obtiene el  $6.9 \pm 0.1\%$ , tal como se reporta en la **Tabla 4.3**. Una muestra representativa del látex PS en estado sólido en una caja petri para calcular el contenido sólido se observa en la **Figura 4.9**. La **Figura 4.9a** representa el látex PS en su estado líquido y la **Figura 4.9b** representa el látex PS en su estado sólido, debido a la evaporación del medio acuoso.

**Tabla 4.3. Porcentaje del contenido en peso del PS en la emulsión.**

Formulación	Solución		Fase Acuosa (FA)		Contenido Sólido		
					Teórico (%)	Experimental (%)	
	PS (%)	EPS (g)	Solvente (g)	ADI (g)		CTAB (g)	LN
10	3	27	99	1	2.3	$2.2 \pm 0.5$	$2.2 \pm 0.1$
20	6	24	99	1	4.6	$4.7 \pm 0.3$	$4.6 \pm 0.2$
<b>30</b>	<b>9</b>	<b>21</b>	<b>99</b>	<b>1</b>	<b>6.9</b>	<b><math>7.2 \pm 0.1</math></b>	<b><math>6.9 \pm 0.1</math></b>

Cabe mencionar que el tiempo de secado (7 días), se debe a que la formulación del látex PS con el solvente de origen natural LN, hace que la evaporación de la FA sea más tardada. Además como se ha mencionado, el incremento en el contenido sólido, es por la presencia del LN en la película que se obtiene durante la evaporación del agua.



**Figura 4.9.** Contenido sólido del látex PS, a) Muestra líquida y b) Muestra sólida.

### **4.3 Evaluación del látex de PS-A a base de semillas del látex PS**

Anteriormente, se logró obtener un látex PS por medio de la emulsificación de las soluciones CF-PS y LN-PS. Recordando, que para obtener el látex PS-A, se ha realizado diferentes experimentos utilizando en fracción peso el 25-75% PS-acrilatos, respectivamente. Por otro lado, la mezcla de acrilatos (A), se dividen en 3 concentraciones en fracción peso: 90-10, 80-20 y 70-30 MMA-BA, respectivamente.

En la **Tabla 4.4** se presentan los experimentos realizados con los dos látex PS, la primera cuando se utiliza CF y la segunda cuando se utiliza LN al reciclar el EPS. Los primeros 3 experimentos (E1-E3) se realizaron con el látex PS derivado del proceso de emulsión de la RP CF-PS. Como resultado de la polimerización (segunda etapa) del látex PS al adicionarle BA-MMA, se obtiene una emulsión heterogénea donde existe la sedimentación del polímero formado en la fase acuosa (F.A.), observando el material sólido en el medio

acuoso (**Figura 4.10a**). El fenómeno de sedimentación es provocado por la evaporación del CF en el sistema de emulsión (proceso realizado a 70 °C), ocasionando que el PS se aglomere antes de la polimerización de los acrilatos. Consecuencia de este fenómeno causa la inestabilidad del látex PS (CF-PS) para obtener el material deseado con los acrilatos. Cabe mencionar que la temperatura utilizada en el sistema de emulsión, es la temperatura donde el iniciador (persulfato de potasio, KPS) promueve la generación de radicales libres para dar lugar a la polimerización de los acrilatos.

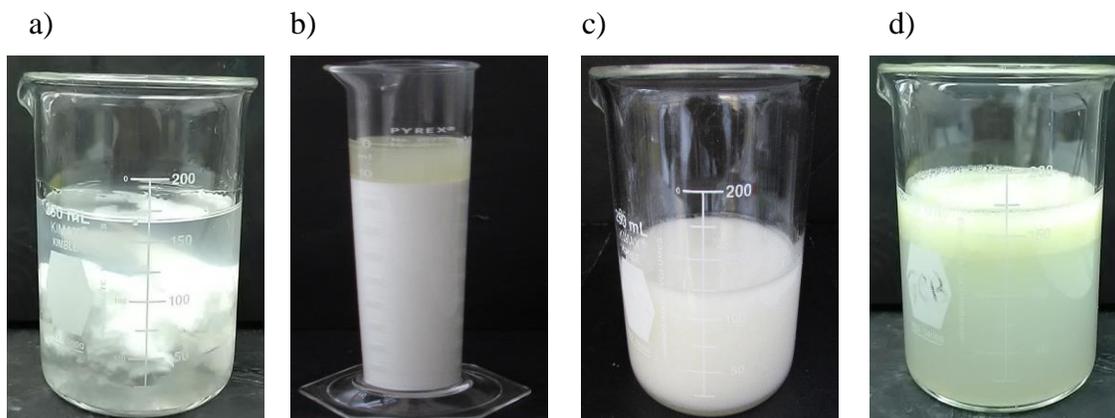
**Tabla 4.4. Concentración en fracción peso de los componentes para obtener el látex PS-A**

Experimento Núm.	Látex PS Solución	Látex PS/A %	Acrilatos	
			BA %	MMA %
E 1	CF-PS	25/75	10	90
E 2		25/75	20	80
E 3		25/75	30	70
E 4	LN-PS	25/75	10	90
E 5		25/75	20	80
E 6		25/75	30	70

Al utilizar el látex PS obtenido con LN-PS, se consigue una solución homogénea del 90% en volumen (experimento E4 de la **Tabla 4.4**), existiendo cerca del 10% que se le atribuye a la separación de la resina polimérica expulsada de las micelas durante la adición de los monómeros para que exista la polimerización (**Figura 4.10b**). El experimento E6 dio como resultado emulsiones inestables (**Figura 4.10d**), esta inestabilidad es generada por el incremento del porcentaje de acrilatos en el sistema.

Al cambiar la concentración de **BA-MMA** (20/80% peso), correspondiente al experimento E5 de la **Tabla 4.4**, resulta ser una formulación a la cual la polimerización de los acrilatos se lleva a cabo para obtener el látex PS-A, **Figura 4.10c**. El látex PS-A del E-5 comienza a coagularse pasando las 2.5 horas de agitación, evidenciando la polimerización de los

acrilatos para la estabilidad de este sistema, permaneciendo en este estado por un tiempo prolongado. A base de esta formulación se realizó la caracterización del látex PS-A para ser aplicado en el papel Kraft, como un material que pudiese mejorar la interacción de las fibras de celulosa con el recubrimiento a base de limoneno y poliestireno expandido de desecho.



**Figura 4.10. Muestras de emulsiones, a) CF-PS-A, b) LN-PS-A (E4), c) LN-PS-A (E5) y d) LN-PS-A (E6).**

#### **4.4 Caracterización de la polimerización en emulsión de los acrilatos usando el látex PS como semilla.**

En la evaluación de la polimerización en emulsión del látex PS con los acrilatos se logró obtener el látex PS-A (E5), que a continuación se evaluarán sus características físicas como el contenido sólido total, la conversión de acrilatos a poliacrilatos, tamaño de partícula, morfología y obtención de películas.

#### 4.4.1 Contenidos sólidos total del látex PS-A

Tomando en cuenta que la estabilidad de una emulsión se debe al concentrado de cada elemento que lo compone, el experimento E5 se llevó a cabo 3 veces, para calcular el contenido sólido total de la emulsión (tomando 3 alícuotas de 10 g por cada experimento) y el porcentaje de conversión de los acrilatos en poliacrilatos. Sabiendo que la relación látex PS-A es del 25-75% en peso: el contenido de PS en el sistema es de 9 g, por lo tanto, se utilizó 27 g de Acrilatos. Para este sistema el contenido sólido total (CST), en teoría debería ser del 21.85% en sólidos PS-A.

**Tabla 4.5. Contenidos sólidos del látex PS-A**

Experimento E5	Peso alícuota seco g (D.E)	CST % (D. E)
M1	1.93 (0.02)	19.36 (0.20)
M2	1.94 (0.01)	19.43 (0.10)
M3	2.09 (0.03)	20.92 (0.30)
Media (D.E)	0.198 (0.02)	19.86 (0.20)

Los contenidos sólidos totales del látex PS-A presentados en la **Tabla 4.5**, es en promedio  $19.86 \pm 0.20\%$ , siendo el experimento E5-M3 el de mayor contenido con el 20.92% en comparación a los resultados de M1 y M2, con contenidos sólidos de 19.36% y 19.43%, respectivamente.

#### 4.4.2 Conversión de monómero de acrilatos (A) a poliacrilatos (PA)

De acuerdo a los contenidos sólidos (**Tabla 4.5**) que se obtuvo de la polimerización en emulsión sembrada de los acrilatos a poliacrilatos en el látex PS para obtener el látex PS-A y sabiendo que el látex PS-A en peso es de 164.7 g para los 3 casos (E5M1-E5M3), seguidamente, se calcula la conversión de acrilatos a poliacrilatos, utilizando la **Ecuación**

**3.2**, descrito en la parte experimental. En la **Tabla 4.6** se reportan los resultados de la conversión de los acrilatos en poliacrilatos del E5 propuesto como opción óptima de la polimerización en emulsión para obtener el látex PS-A, de acuerdo a los resultados en general se logra convertir el  $90.88 \pm 0.07\%$  en promedio los acrilatos en el látex PS para obtener el látex PS-A. En el experimento E5-M3 se logra la mayor conversión con un 95.61% de los acrilatos en poliacrilatos en comparación con el E5-M1 y M2. Estos porcentajes de conversión se deben al proceso manual utilizado, es posible que al tener un mejor control en la temperatura del baño del agua y en el vertido de los acrilatos en el proceso de emulsión se pudiese reducir los márgenes de conversión.

**Tabla 4.6. Conversión de monómero de acrilatos (A) a poliacrilatos (PA)**

Experimento E5	Peso total látex seco g (D.E)	Conversión A a PA % (D.E)
M1	31.78 (0.01)	88.27 (0.02)
M2	31.95 (0.01)	88.75 (0.02)
M3	34.42 (0.02)	95.61 (0.07)
Media (D.E)	32.71 (0.2)	90.88 (0.04)

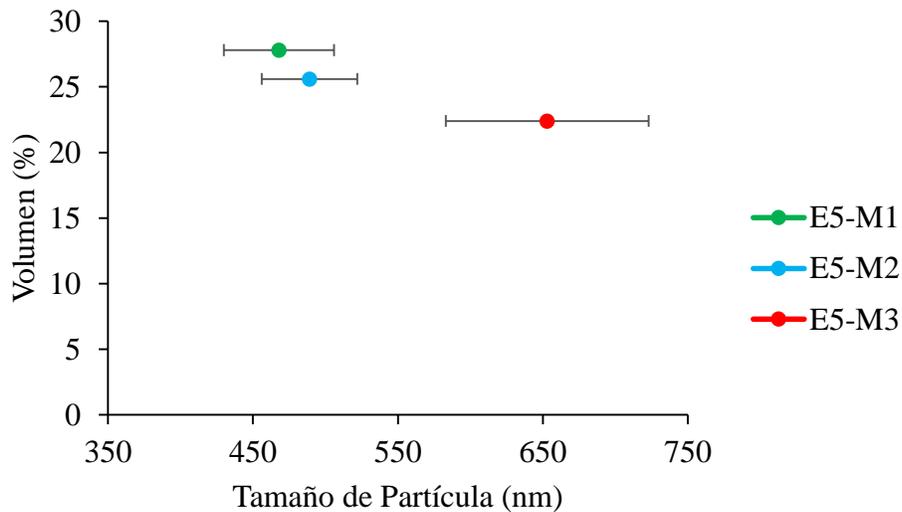
#### **4.4.3 Tamaño de partícula del látex PS-A**

Como se mencionó en el apartado **4.3 Evaluación del látex de PS-A**, el experimento E5 de **Tabla 4.4** resultó la formulación con la cual se logró estabilizar la polimerización en emulsión para obtener el látex PS-A. En el presente apartado se evalúa y determina el TP del látex PS-A compuesto del 25-75% respectivamente. En la **Tabla 4.7** se reportan los TP del látex PS-A del E5 basados de 3 mediciones cada uno, donde se reporta que el látex PS-A en promedio tiene un TP de  $537 \pm 82$  nm, este tamaño de partícula en el núcleo a base del látex PS se le atribuye a la mezcla de acrilatos utilizado en la polimerización del proceso de siembra, en el segundo proceso de emulsión.

**Tabla 4.7. Tamaño de partícula del látex PS-A (E5)**

Látex PS-A (E5)	Tamaño de Partícula	
	Diámetro nm (D.E.)	Volumen %
1	468 (38)	28
2	489 (33)	26
3	653 (70)	22
Media	537 (82)	25

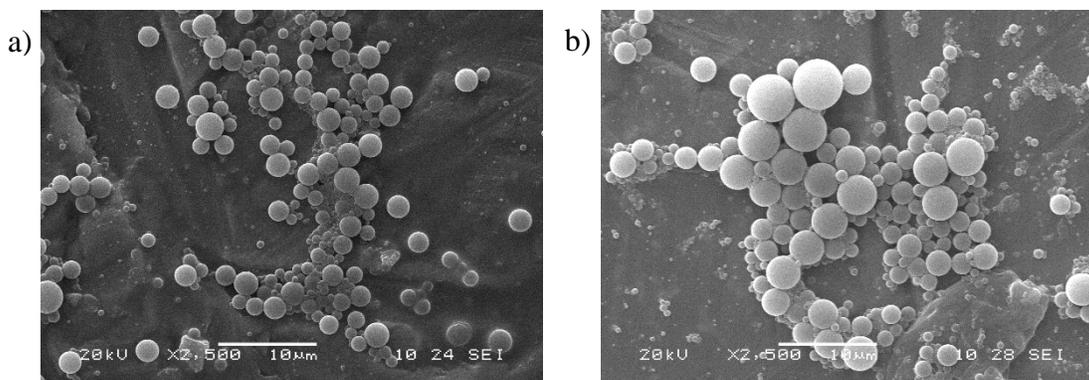
En la **Figura 4.11** se observa gráficamente el TP del látex PS-A de las 3 repeticiones de la formulación E5. Se observa que el experimento E5-M3 incrementa su tamaño de partícula y su dispersidad (D.E), debido a la conversión de acrilatos a poliacrilatos evaluado en el apartado **4.4.2 Conversión de monómero de acrilatos (A) a poliacrilatos (PA)**, por tal motivo, existe un incremento del TP.



**Figura 4.11. Tamaño de partícula del látex PS-A (E5).**

#### 4.4.4 Morfología del látex PS y del látex PS-A

En la **Figura 4.12** se presenta la morfología del látex PS, donde se puede observar su forma particular esférica de las partículas del PS, que bien se puede utilizar como núcleo para obtener el producto deseado con morfología núcleo-coraza.

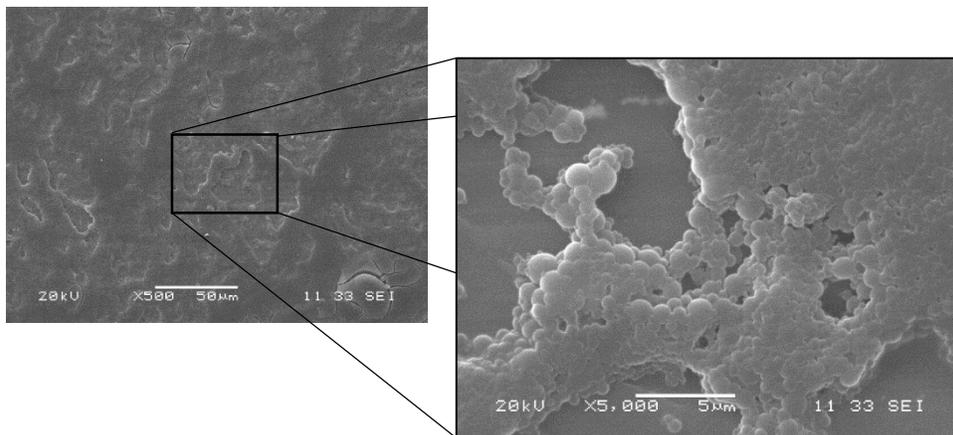


**Figura 4.12. Morfología del látex PS, a) LN-PS y b) CF-PS.**

Corroborando los dos tamaños expuestos en la **Tabla 4.2** de la formulación 9, la morfología de la **Figura 4.12a** le corresponde a la emulsión a base de la RP LN-PS y la morfología presentado en la **Figura 4.12b** es la que se obtuvo de la RP CF-PS. La mejor dispersión y menor tamaño de partícula del PS en el medio acuoso, se logra con la formulación de LN-PS. Esto se debe, por la interacción entre el surfactante y el LN (aceite de origen natural) que es más afín al grupo hidrofóbico o cola del surfactante, comparado con el CF que al ser un solvente mucho más volátil en comparación al LN, lo que proporciona un tamaño de partícula mayor, obteniendo la misma morfología esférica.

Por otro lado, la morfología que se obtiene de la polimerización en emulsión por etapas del látex PS-A del E5 se muestra en la **Figura 4.13**, donde se observa como los acrilatos cubren las partículas del látex PS. Por lo tanto, el proceso de emulsión por etapas utilizado para la polimerización de los acrilatos favorece en la obtención de la morfología núcleo-coraza del material final. Al sembrar el polimetil metacrilato y polibutil acrilato por medio

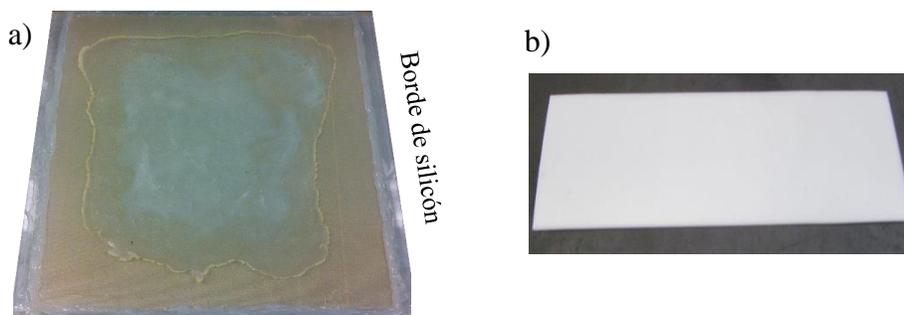
del proceso antes mencionado, ocasiona que el tamaño de partícula del látex PS con los acrilatos incrementa, tal como se reportó en la **Tabla 4.7**.



**Figura 4.13. Morfología del Látex PS-A.**

#### **4.4.5 Formación de película del látex PS y látex PS-A**

En la **Figura 4.14a** se enseña una muestra de la película de PS (independiente del disolvente utilizado) que se obtiene de las emulsiones a base de PS al utilizar el CTAB como estabilizador del sistema. El proceso que se observó para obtener la película de PS: inicia con la evaporación del agua aproximadamente en 10 días de secado, donde la película luce con una superficie rugosa por el contenido de agua que queda atrapada debajo de la misma, pero al paso de los siguientes días su apariencia cambia, obteniendo finalmente una película con superficie regular y uniforme.



**Figura 4.14. Obtención de películas en muestras de látex PS, a) película de látex PS y b) película del látex PS-A.**

En la **Figura 4.14b** se observa la película que se obtuvo del látex PS-A, donde se aprecia una película con superficie plana y homogénea, por otro lado, se puede observar que la película luce un color blanco por el alto contenido del polimetil metacrilato y poliestireno en el sistema, color característico de estos polímeros. Cabe mencionar que la película de PS-A que se obtiene después del secado, se cortó para eliminar los bordes de menor espesor.

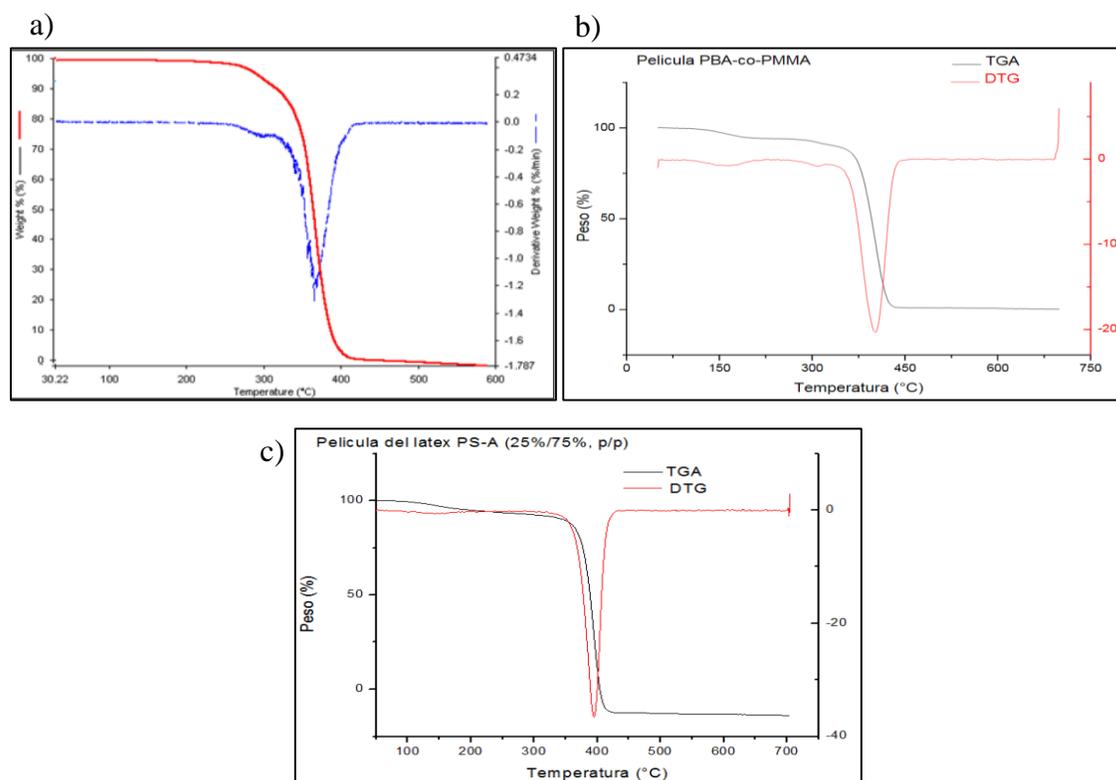
## **4.5 Caracterización del polímero PS-Acrilato obtenido del látex PS-A**

### **4.5.1 Análisis termogravimétrico**

La curva termogravimétrica es característica de un polímero o compuesto dado debido a la secuencia única de la reacción fisicoquímica que se produce sobre rangos de temperatura y velocidades de calentamiento específicos que son función de la estructura molecular. Las principales aplicaciones de TGA en polímeros son la determinación de la estabilidad térmica, análisis de composición e identificación de polímeros a partir de su patrón de descomposición [62].

En la **Figura 4.15a** y **Figura 4.15b** se muestra el termograma de la mezcla de copolímeros a base de polimetil metacrilato-butil acrilato y la **Figura 4.15c** muestra el termograma TGA

del látex núcleo-coraza PS-A. El primer termograma se obtuvo del trabajo presentado por Gündogdu, S.Ö., (2012, **Figura 4.15a**), donde describe que la curva TGA del polímero P(MMA-co-BA) comienza a perder peso alrededor de 300 °C y la mayor parte de la muestra se pierde aproximadamente a 420 °C, donde indica que la degradación es un proceso de dos pasos. Corroborando este proceso de degradación de la mezcla de acrilatos entre el PMMA y el PBA, en la **Figura 4.15b** del termograma realizado a la mezcla de los acrilatos MMA-BA (80-20% p/p) en el presente estudio, se observa el mismo mecanismo de degradación de la mezcla de acrilatos, tal como lo demostró Gündogdu, S.Ö., (2012).



**Figura 4.15. Termograma TGA, a) látex PMMA-co-PBA (referencia), b) látex PMMA-co-PBA (80/20) y c) látex PS-A (E5).**

Por otro lado, el termograma de la **Figura 4.15c** corresponde al látex PS-A compuesto del 75% A (80-20%, MMA-BA). Se puede observar en el termograma de la **Figura 4.15c** una

primera pérdida de peso que inicia a 160 °C y termina a 180 °C, degradación correspondiente a los compuestos volátiles del LN utilizado en la dispersión homogénea del PS. Seguidamente se aprecia una pérdida mayor de peso entre 380 °C a 420 °C. Esta degradación del material es atribuido a la mezcla del PS, PMMA y PBA obtenido del proceso de emulsión por etapas para la formación del látex PS-A. Por lo tanto, y a modo de resumen, esta técnica fue útil para determinar la estabilidad térmica del látex PS-A con una sola pérdida de peso aproximadamente a los 400 °C; y por medio del proceso de emulsión por etapas, fue posible la obtención del látex núcleo-coraza, a base de semillas de PS con la mezcla de acrilatos.

#### **4.5.2 Evaluación de la temperatura de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido del látex PS-A**

La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación de la entalpía de los materiales como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. La Ecuación de Fox (**Ecuación 4.1**) se utiliza para calcular la temperatura de transición vítrea de copolímeros al azar (**Tabla 4.8**).

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde  $W_1$ ,  $W_2$  son las fracciones en peso de los comonomeros y  $Tg_1, Tg_2$  son las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros (K). La Tg del PBA es de 219.15 K y la Tg del PMMA es de 378.15 K.

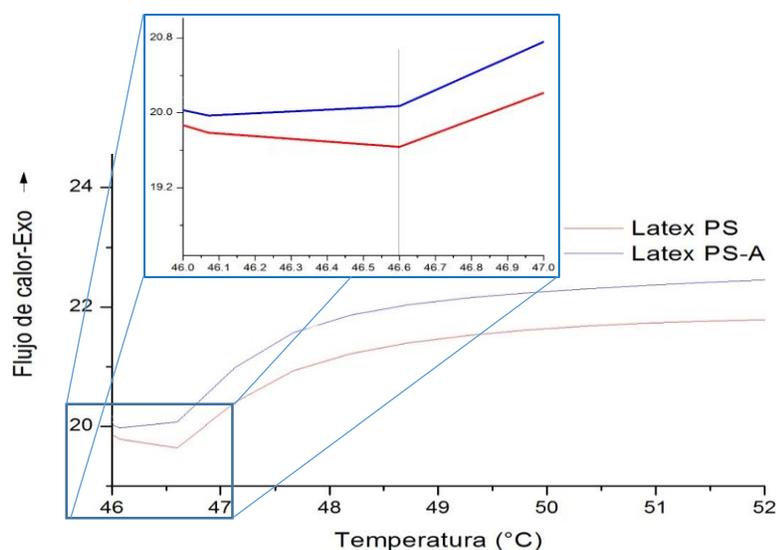
En la **Tabla 4.8** se muestran las Tg's teóricas de los copolímeros PMMA-co-PBA con respecto a su composición. Se observa que éstas van siendo cada vez menor cuando se tiene

un mayor contenido de BuA. La composición de acrilatos del látex PS-A de acuerdo a la **Tabla 4.8**, se espera obtener una Tg de 57.08 °C.

**Tabla 4.8. Temperatura de transición vítrea (Tg) de los copolímeros PMMA-co-PBA**

Concentración (%)		Tg homopolímeros (K)		Tg copolímero (K)	Tg copolímero (°C)
MMA	BuA	MMA	BuA	PBA-co-PMMA	PBA-co-PMMA
<b>90</b>	<b>10</b>	378.15	219.15	352.56	<b>79.41</b>
<b>80</b>	<b>20</b>			330.23	<b>57.08</b>
<b>70</b>	<b>30</b>			310.55	<b>37.40</b>
<b>60</b>	<b>40</b>			293.09	<b>19.94</b>

La **Figura 4.16** representa el termograma obtenido del ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del látex PS y del látex PS-A, donde fue posible obtener la temperatura de transición vítrea (Tg) de estos materiales. La Tg del látex PS obtenido del termograma fue de 46.6 °C. Es posible que esta transición o cambio en la entalpia del PS se deba al contenido de LN en la muestra, tal como se demostró en la **Figura 4.4**. Después de 30 días de mantener las muestras bajo condiciones de secado aún queda presente el solvente en la estructura del polímero. Por lo tanto, el material tiende a comportarse como un material fluido por encima de los 46.6 °C, temperatura menor de la Tg característico del PS (110 °C) [78].



**Figura 4.16. Termograma DSC del látex PS y látex PS-A.**

De la misma manera en la **Figura 4.16** se presenta la Tg del látex PS-A, donde se logra observar que la Tg fue de 46.6 °C, temperatura menor a lo que se determinó por medio de la **Ecuación 4.1**. Existe la posibilidad que este cambio en la entalpia del látex PS-A, se deba a los elementos utilizados en el proceso de polimerización en emulsión.

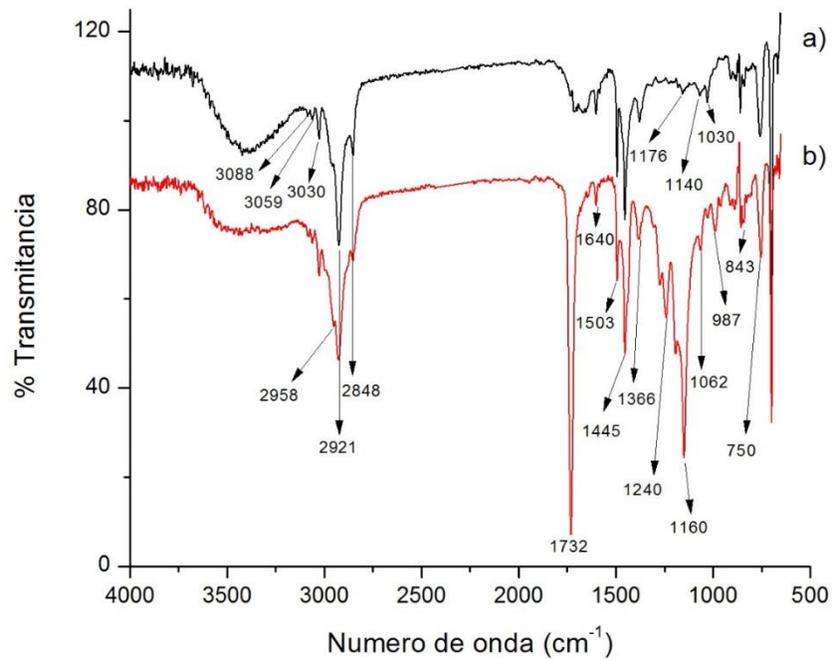
#### **4.5.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier**

En la presente sección, se evalúan los espectros de infrarrojo que consisten en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas de los látex PS y PS-A. Para esta evaluación es necesario que la molécula absorba la radiación infrarroja, provocando un cambio en su estado de energía vibracional [68]. Por lo anterior, se realiza la comparación entre los espectros de IR de las muestras del látex PS con las muestras del látex PS-A para corroborar la siembra de los acrilatos, al ser adicionados en la segunda etapa de la polimerización en emulsión.

La **Figura 4.17a** corresponde al látex PS conseguido del reciclado del EPS disuelto en LN, donde fue posible observar las bandas características de absorción a 3088, 3059 y 3030  $\text{cm}^{-1}$

correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces C-H aromáticos. Seguidamente, se aprecian las bandas de absorción a  $2921\text{ cm}^{-1}$  y  $2848\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración asimétrica y simétrica de tensión respectivamente, del C-H de los grupos metilenos de la cadena central del poliestireno. A  $1503\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda de absorción de tensión del enlace C-C del anillo en el plano. Posteriormente, se observan las vibraciones de tensión de los C-H del anillo en el plano, las cuales corresponden a las bandas  $1445\text{ cm}^{-1}$  y  $1366\text{ cm}^{-1}$ , así mismo, las bandas de flexión de los C-H del anillo en el plano, las cuales se muestran en  $1176$ ,  $1140$  y  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, las bandas características de vibración de flexión de los grupos C-H del anillo aromático fuera del plano aparecen a  $900$ ,  $841$ ,  $754$ ,  $689$  y  $529\text{ cm}^{-1}$ .

El espectro de FTIR obtenido a partir del látex PS-A se muestra en la **Figura 4.17b**, donde es posible apreciar un nuevo pico de absorción grande a  $1732\text{ cm}^{-1}$  asociado a la vibración de estiramiento del carbonilo de éster CO. Seguidamente se observan dos fuertes bandas de absorción a  $1240$  y  $1160\text{ cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones de estiramiento C-O-C de los grupos éster, la banda a  $987\text{ cm}^{-1}$  es la absorción de la vibración característica de PMMA, junto con las bandas a  $1062\text{ cm}^{-1}$  y  $843\text{ cm}^{-1}$ , seguidamente las vibraciones oscilantes -CH<sub>2</sub>- centradas se observan a  $755\text{ cm}^{-1}$ . Además, hay una banda de absorción débil a  $1,640\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye a la vibración de flexión del grupo -OH, de la humedad adsorbida por la película. Tal como se ha demostrado en el espectrograma de la **Figura 4.17**, la polimerización de los acrilatos utilizados en la segunda etapa fue posible mediante el método de polimerización en emulsión por etapas para obtener el látex núcleo-coraza PS-A, donde se logra observar las bandas características de IR del poliestireno y de la mezcla de poliácrlatos.



**Figura 4.17. Espectros IR del látex, a) PS y b) PS-A**

#### 4.5.4 Propiedades mecánicas a tracción de películas del látex PS y látex PS-A

Las propiedades mecánicas de un material describen su comportamiento cuando es sometida a fuerzas externas. Por lo tanto, las películas del látex de PS sometidas a cargas uniaxiales se utilizaron para determinar los esfuerzos mecánicos a tensión. En la **Tabla 4.9**, se reporta la resistencia de tensión, la deformación unitaria (mm), deformación porcentual (%) y el módulo elástico de las muestras del látex PS y del látex PS-A. Al utilizar los dos diferentes solventes para el reciclado del EPS para ser utilizado en el proceso de emulsificación, se pueden obtener diferentes propiedades mecánicas a tensión de las películas de PS, siendo las muestras de CF-PS, la de mayor resistencia a tensión con 25.65 MPa comparado a 13.94 MPa al utilizar LN-PS, donde es posible obtener deformaciones similares entre ellos del  $1.3 \pm 0.2\%$ . Sin embargo, las muestras de CF-PS poseen un módulo elástico de 2.74 GPa, 6 veces mayor al obtenido con las muestras de LN- PS.

Por otro lado, la resistencia mecánica a tensión del látex PS-A, logrado a partir de la RP LN-PS con la mezcla de los acrilatos (MMA-BA) por medio de la polimerización en emulsión, se consigue incrementar sus propiedades mecánicas a tracción de 13.94 MPa a 27.40 MPa, duplicando la deformación del material de 1.18% a 2.91%, por lo que, se alcanza incrementar 3 veces su rigidez de 0.47 GPa a 1.60 GPa (**Tabla 4.9**). Estos incrementos en las propiedades mecánicas a tensión de las películas de PS-A, se le atribuye a la mezcla de acrilatos utilizados en la polimerización en emulsión por etapas, donde el polimetil metacrilato favorece al incremento de la resistencia a esfuerzos mecánicos y el polibutil acrilato amplía la deformación del látex PS-A por ser un polímero huloso [62, 79].

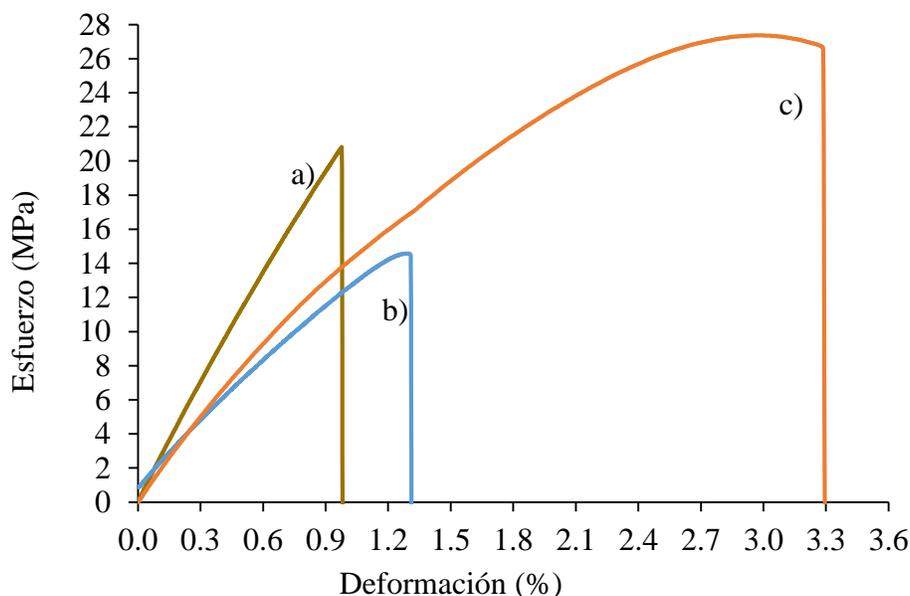
La **Figura 4.18** hace referencia al comportamiento de la curva esfuerzo-deformación de las películas obtenidas del látex PS (obtenida de las RP: CF-PS y LN-PS) y de las películas de PS-A (obtenida de la RP LN-PS y MMA-BA). En las curvas características de esfuerzo-deformación se representa (**Figura 4.18**) en el eje de las ordenadas el esfuerzo, es decir, la fuerza (F) aplicada por unidad de superficie (A) y en el eje de las abscisas la deformación porcentual de la probeta ( $((\Delta l/l)*100)$ ), donde  $\Delta l$  es la longitud de la probeta deformada en mm y l la longitud inicial de la probeta también en mm, multiplicado por 100.

**Tabla 4.9. Resistencia mecánica a tracción de películas de látex.**

Película	Resistencia a tensión MP	Desplazamiento mm	Deformación %	Módulo elástico GPa
	Media (D.E.)	Media (D.E.)	Media (D.E.)	Media (D.E.)
Látex PS-CF	<b>25.65 (2.93)</b>	<b>0.0133 (0.0020)</b>	<b>1.33 (0.20)</b>	<b>2.74 (0.01)</b>
Látex PS-LN	<b>13.94 (0.71)</b>	<b>0.0180 (0.0012)</b>	<b>1.18 (0.12)</b>	<b>0.47 (0.01)</b>
Látex PS-A (E5)	<b>27.40 (1.97)</b>	<b>0.0291 (0.0021)</b>	<b>2.91 (0.21)</b>	<b>1.60 (0.01)</b>

Al hacer un comparativo entre la resistencia a esfuerzos mecánicos a tensión del látex PS al usar CF (curva presentado en la **Figura 4.18a**) o LN (curva de la **Figura 4.18b**), se puede observar que las películas de látex PS (CF-PS) resiste 2 veces más la fuerza aplicada en la

sección transversal comparado con las películas obtenidos del látex PS (LN-PS). Este comportamiento se debe a la total evaporación del CF de las películas, por lo que, se obtiene un material rígido que es característico del PS (**Figura 4.18a**), que a su vez, es reflejado por su módulo elástico de 2.74 GPa (**Tabla 4.9**).



**Figura 4.18. Curvas esfuerzo-deformación del látex, a) látex PS (CF-PS), b) látex PS (LN-PS) y c) Látex PS-A.**

Las partículas del látex núcleo-coraza compuesto de dos o más tipos constituyentes de homopolímeros o copolímeros preparados mediante la polimerización en emulsión en multietapas o semillas pueden presentar una amplia gama de propiedades y características debido a sus diversas características y composiciones morfológicas de fase [78]. Por lo anterior mencionado, las propiedades mecánicas del látex PS se ven mejorados al adicionarle los acrilatos (curva de la **Figura 4.18c**), el látex PS-A incrementa 2 veces su resistencia a esfuerzos mecánicos a tracción y de la misma manera su deformación porcentual con respecto al látex PS (LN-PS, curva de la **Figura 4.18b**). Tal como se ha mencionado, esto se debe a la mezcla de acrilatos polimerizados en la segunda etapa del proceso. A base de esta caracterización, se logró obtener las propiedades mecánicas a

tensión de los dos látex, donde fue posible mejorar las propiedades mecánicas a tensión y deformación del látex PS con la siembra de los acrilatos.

#### **4.6 Caracterización físico-mecánica del papel Kraft con y sin recubrimiento**

En el presente apartado se discuten los resultados obtenidos de la aplicación del látex PS-A en el papel Kraft (PK), donde se evalúan la absorción de agua, humectabilidad de la superficie del papel, resistencia mecánica a tensión y compresión del material celulósico con una aplicación del látex PS-A y de una a dos capas del recubrimiento LN-PS. Esta evaluación se realiza para determinar si el látex PS-A obtenido a base de material de desecho y el recubrimiento LN-PS, ambos aplicados en el PK pueden reducir la hidrofiliidad y por otro lado, pueda mejorar su resistencia a esfuerzos mecánicos a tensión y compresión del PK.

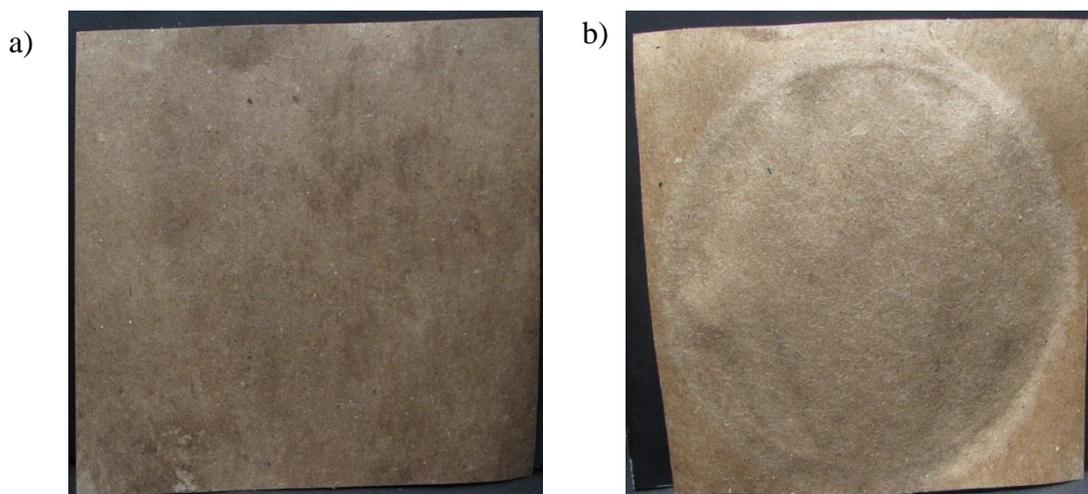
##### **4.6.1 Absorción de agua (valor Cobb) del papel Kraft**

Los estándares de la Asociación Técnica de la Industria del Papel y la Pulpa (TAPPI, por siglas en inglés) se utilizan para caracterizar las propiedades mecánicas, físicas, ópticas, eléctricas y químicas de un material celulósico, entre ellas se encuentra el estándar T-441 que se utiliza ampliamente para determinar la capacidad en absorber agua de un material celulósico bajo  $1 \text{ cm}^3$  de agua por unidad de área ( $\text{m}^2$ ). En la **Tabla 4.10** se presentan los resultados de la capacidad de absorción de agua del papel Kraft (PK) a diferentes tiempos de exposición de este líquido en el material celulósico con y sin el látex PS-A y el recubrimiento LN-PS.

**Tabla 4.10. Capacidad de absorción de agua (valor Cobb) del papel Kraft.**

Tiempo	Muestra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Ganancia de Peso (g)	Absorción de Agua (g/m <sup>2</sup> )
s		Media (D. E.)	Media (D. E.)	Media (D. E.)	Media (D. E.)
60	PK	3.23 (0.12)	3.43 (0.14)	0.20 (0.02)	24.67 (2.21)
	PK/PS-A	3.66 (0.04)	4.22 (0.09)	0.56 (0.08)	68.58 (10.42)
	PK/PS-A/LN-PS1	4.19 (0.12)	4.30 (0.13)	0.11(0.01)	13.72 (1.80)
	PK/PS-A/LN-PS2	4.17 (0.12)	4.19 (0.12)	0.02 (0.01)	2.62 (0.79)
120	PK	3.14 (0.10)	3.50 (0.11)	0.36 (0.03)	44.41 (3.90)
	PK/PS-A	3.47 (0.14)	4.97 (0.11)	1.50 (0.21)	185.03 (26.33)

El tiempo de exposición del PK bajo 1 cm<sup>3</sup> de agua de acuerdo al estándar T-441 es de 120 s, al exponer el PK bajo 1 cm de columna de agua absorbe 44.41 g/m<sup>2</sup> y con una aplicación del látex PS-A (la **Figura 4.19a** es una muestra representativa de como luce el PK con PS-A antes del ensayo) la capacidad en absorber agua el PK/PS-A incrementa a 185.03 g/m<sup>2</sup>, aproximadamente se incrementa el 400 % de su capacidad (ver **Tabla 4.10**). Este incremento en absorber agua, se debe al puente de hidrogeno generado con los grupos carboxílicos de la coraza del látex PS-A con el agua, motivo por el cual, se incrementa la capacidad de agua del material celulósico, donde se pudo observar que el agua logra filtrar hacia la cara posterior del PK (**Figura 4.19b**). Debido a la filtración del agua a través del PK, se realizó una segunda evaluación de la capacidad de absorción de agua del PK con la aplicación del PS-A y LN-PS a 60 s, que también es una especificación del estándar T-441 cuando el material tiene absorbe agua de forma significativa, tal como se demostró en los resultados del primer experimento utilizando un tiempo de prueba de 120 s.

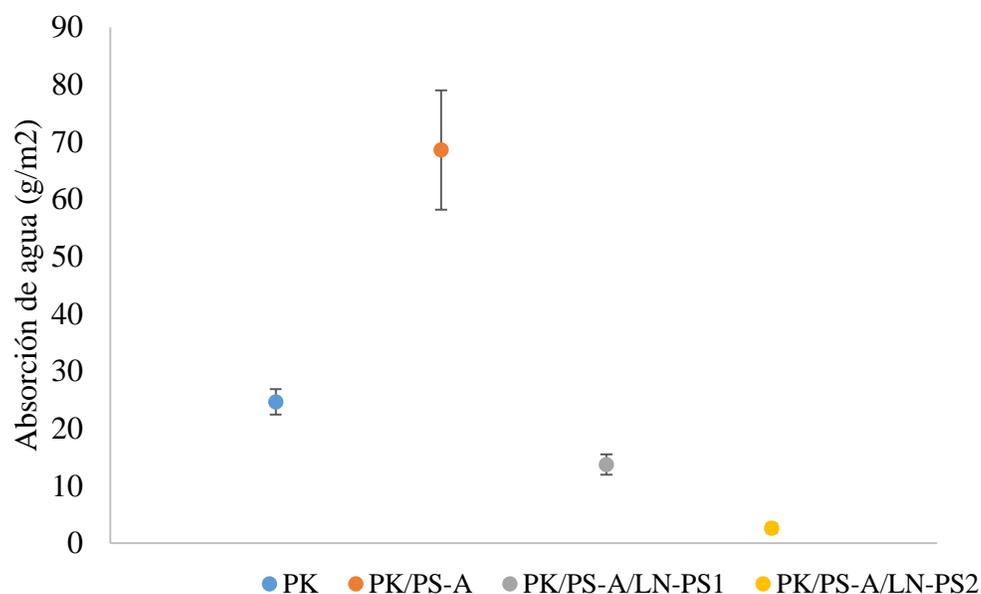


**Figura 4.19.** Absorción de agua del papel Kraft-Látex PS-A a 120 s, a) antes del ensayo y b) después del ensayo.

La **Figura 4.20** hace referencia a los resultados de la **Tabla 4.10** conseguido del ensayo de absorción de agua del PK con una aplicación de PS-A y LN-PS (hasta dos capas) cuando es expuesto en un tiempo de 60 s bajo 1 cm de columna de agua. Es posible observar que el PK sin ningún recubrimiento tiene la capacidad de absorber  $24.67 \pm 2.21 \text{ g/m}^2$  de agua, y que al aplicarle el PS-A incrementa su capacidad a  $68.58 \pm 10.42 \text{ g/m}^2$  de agua (aproximadamente 3 veces su capacidad). Como se ha mencionado, este incremento se debe al grupo carboxilo de la coraza obtenido de la mezcla de acrilatos, por lo que, al aplicarle una capa del recubrimiento LN-PS la capacidad en absorber agua disminuye a  $13.72 \pm 1.80 \text{ g/m}^2$  (reduciendo el 50% de su capacidad inicial del PK), por lo que, una segunda aplicación del recubrimiento LN-PS favorece aún más a la disminución de la capacidad de absorción de agua del papel Kraft a  $2.62 \pm 0.92 \text{ g/m}^2$  (90% de su capacidad en absorber agua).

De acuerdo a los resultados que se han obtenido con la evaluación de la capacidad de absorción de agua del PK con los recubrimientos, la capacidad en absorber agua del PK se reduce hasta un 90%, el cual es favorable cuando este material hidrofílico es expuesto al

líquido. Esta propuesta de proteger el material celulósico se ve favorecido cuando se le aplica 2 capas del recubrimiento LN-PS, sin embargo, también existe la posibilidad de aprovechar el látex PS-A como un medio absorbente cuando se aplica en el PK. Como se demostró el PK/PS-A puede absorber aproximadamente 400% más de agua.



**Figura 4.20. Absorción de agua del PK/PS-A/LN-PS a 60 s.**

#### **4.4.2 Humectabilidad de la superficie del papel Kraft con y sin recubrimiento**

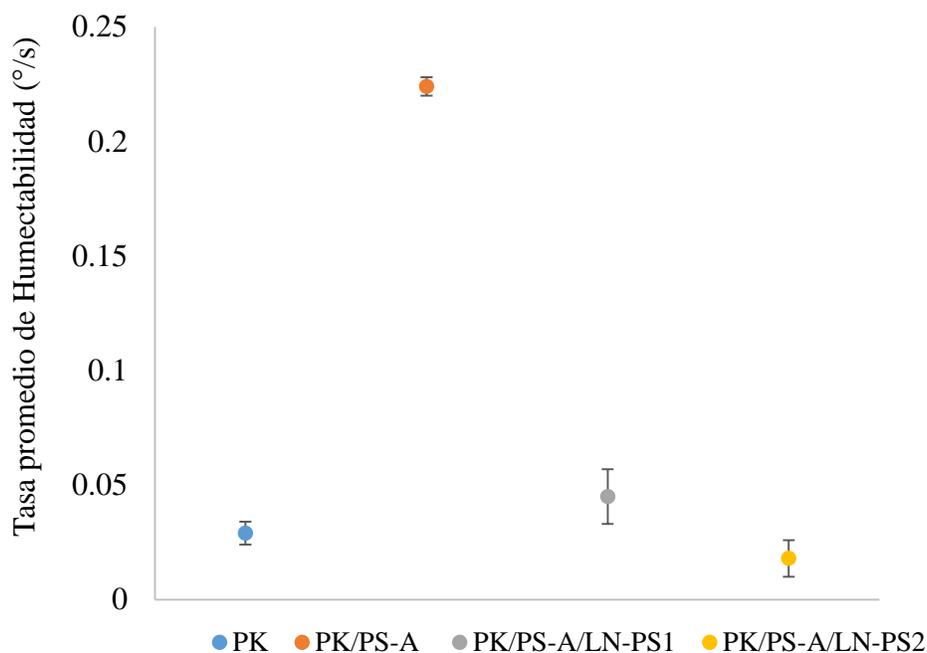
El estándar TAPPI T-458, indica la manera de determinar y evaluar la humectabilidad de la superficie del papel por medio de la medición del ángulo de contacto. Tal como lo indica, la propiedad que se mide es un ángulo de contacto aparente, debido a que el PK es un material con cierta rugosidad a escala microscópica. El ángulo de contacto del PK determinado con el estándar T-458 nos indica como la humectabilidad de su superficie se ve afectado al aplicarle el látex PS-A y como se modifica cuando se le aplica el recubrimiento LN-PS.

La **Tabla 4.11** representa los resultados del ángulo de contacto de las diferentes muestras de PK con y sin PS-A y LN-PS, donde se calculó la tasa promedio de humectabilidad (**R**) en grados por segundo. En la **Figura 4.21** es posible observar el comportamiento de **R**, donde el primer grupo le corresponde a las muestras de PK que tiene una **R** de  $0.029 \pm 0.005$  °/s, el cual sirvió como referencia para comparar los resultados de las muestras de PK cuando se le aplica el PS-A y hasta 2 aplicaciones del LN-PS.

**Tabla 4.11. Tasa promedio de humectabilidad del PK con y sin PS-A/LN-PS**

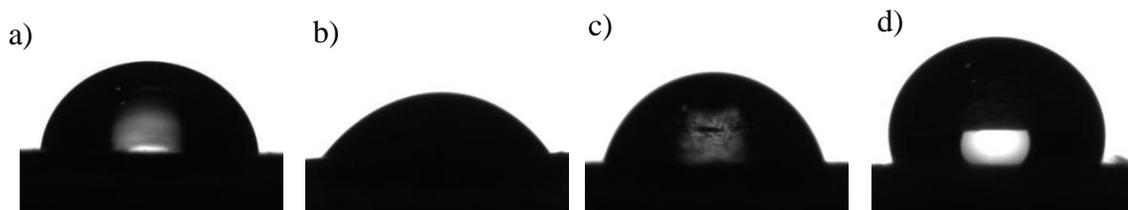
Grupo	<b>R</b> °/s Promedio (D.E)	<b>R</b> (%)
1 PK	0.029 (0.005)	referencia
2 PK/PS-A	0.224 (0.004)	772.41
3 PK/PS-A/LN-PS1	0.045 (0.012)	155.17
4 PK/PS-A/LN-PS 2	0.018 (0.008)	62.07

Al comparar los resultados de la **R** entre las muestras de PK con el segundo grupo correspondientes a las muestras de PK/PS-A (**Tabla 4.11**), se observa que la **R** de PK/PS-A incrementa 772.41%, por lo que, se puede corroborar el incremento de la absorción de agua del PK/PS-A presentado en la **Tabla 4.10**. Por otro lado, al aplicar una capa de LN-PS al compuesto de PK/PS-A obteniendo de esta nueva configuración el grupo 3 (**Tabla 4.11**), se obtiene una **R** de 155.17% con respecto al grupo 1 (PK), pero al compararlo con el grupo 2 la **R** disminuye significativamente, esta disminución se le atribuye a que la película de PS que se deposita en la superficie del PK/PS-A funciona como una barrera a la humedad. Una segunda capa del recubrimiento LN-PS (grupo 4 PK/PS-A/LN-PS2) disminuye aún más la **R** de la PK a  $0.018 \pm 0.008$  °/s, 40% menos que la **R** del papel Kraft sin ningún tratamiento.



**Figura 4.21. Tasa promedio de la humectabilidad de PK con y sin PS-A/LN-PS.**

La **Figura 4.22** representa el ángulo de contacto entre la micro-gota de agua con los diferentes grupos de PK, donde es posible observar como varía el ángulo de contacto de cada grupo evaluado. La **Figura 4.22a** corresponde el PK, el cual no cuenta con ningún recubrimiento, por lo que, al aplicarle el látex PS-A el ángulo disminuye (**Figura 4.22b**), seguidamente se observa en la **Figura 4.22c** como el ángulo de contacto incrementa por la primera aplicación del recubrimiento LN-PS y finalmente se observa en la **Figura 4.22d** un mejor depósito de la micro-gota de agua en la superficie de la configuración PK/PS-A/LN-PS2 correspondiente a la segunda aplicación del recubrimiento LN-PS para incrementar el grado de hidrofobicidad del material compuesto.



**Figura 4.22. Ángulo de contacto de los diferentes grupos de PK, a) PK, b) PK/PS-A, c) PK/PS-A/LN-PS1 y d) PK/PS-A/LN-PS2.**

#### **4.6.3 Resistencia mecánica a tracción del papel Kraft con y sin recubrimiento**

En el presente apartado, se evalúan las propiedades mecánicas a tracción de las configuraciones del PK con los dos recubrimientos PS-A y LN-PS. La **Tabla 4.12** representa las propiedades mecánicas a tracción del PK con los dos recubrimientos aplicados sobre sus dos superficies; los primeros grupos corresponden a las muestras a dirección contra de fibra (DCF), siendo el primero el papel Kraft sin recubrimiento (PK) que tiene una resistencia mecánica de 11.29 MPa, una deformación porcentual de 2.92% y un módulo elástico de 998.52 MPa.

Al ser tratado con una capa del látex PS-A y una capa del recubrimiento LN-PS, las propiedades mecánicas a tensión de esta configuración del PK incrementa el 17%, 54% y 37% en resistencia a tensión, deformación y módulo elástico, respectivamente. Al aplicarle a la configuración PK/PS-A/LN-PS1 una segunda capa del recubrimiento LN-PS, las propiedades mecánicas a tensión de esta nueva configuración (PK/PS-A/LN-PS2) con respecto a las propiedades mecánicas iniciales del PK, incrementa un 44%, 24% y 116% su resistencia a tensión, deformación y módulo elástico, respectivamente.

**Tabla 4.12. Propiedades mecánicas del PK con y sin recubrimiento PSA y LNPS**

Grupo		Resistencia MPa	Desplazamiento mm	Deformación %	Módulo elástico MPa	
DCF	PK	Media	11.29	0.029	2.918	998.53
		D. E.	0.55	0.004	0.381	30.50
	PK/PS- A/LN-PS1	Media	13.19	0.045	4.498	1370.09
		D. E.	0.53	0.005	0.486	143.76
	PK/PS- A/LN-PS2	Media	16.34	0.036	3.622	2162.86
		D. E.	0.36	0.003	0.328	83.70
DF	PK	Media	25.64	0.012	1.169	3132.77
		D. E.	1.35	0.001	0.094	104.05
	PK/PS- A/LN-PS1	Media	29.47	0.020	2.030	3413.69
		D. E.	1.33	0.002	0.208	145.76
	PK/PS- A/LN-PS2	Media	34.83	0.021	2.052	3813.72
		D. E.	2.04	0.002	0.194	235.309

Por otro lado, al evaluar las propiedades mecánicas del PK a dirección de fibra (DF), se obtiene una resistencia a esfuerzos mecánicos a tracción de 25.64 MPa, una deformación porcentual de 1.17% y un módulo elástico de 3132 MPa, tomando estos valores como referencia para evaluar las propiedades del PK al aplicarle los recubrimientos PS-A y el recubrimiento LN-PS. Cuando se le aplica una capa de ambos recubrimiento al PK (PK/PS-A/LN-PS1) se logra incrementar 14% su resistencia a esfuerzos mecánicos, 73% su deformación porcentual y 8% su módulo elástico con respecto al PK. Esta deformación del material compuesto PK/PS-A/LN-PS1, se le atribuye al contenido de acrilatos (75% peso) presente en el recubrimiento látex PS-A, por tal motivo, fue posible incrementar la deformación del PK.

Al aplicarle una segunda capa del recubrimiento LN-PS (PK/PS-A/LN-PS2) se logra incrementar 35% su resistencia a esfuerzos mecánicos a tensión, logrando una deformación porcentual del 75% y un módulo elástico del 21% con respecto a los resultados del PK. La segunda aplicación del recubrimiento LN-PS, origina que el PS depositado en la superficie del PK incremente la resistencia a tensión, donde fue posible mantener una deformación

similar a la que se obtiene con una capa de PS-A/LN-PS por el contenido de acrilatos, pero incrementando de esta manera, el módulo elástico.

#### 4.6.4 Resistencia mecánica a compresión del papel Kraft con y sin recubrimiento PS-A y LN-PS

Las propiedades y características de los materiales celulósicos utilizados en la fabricación de papel y cartón corrugado tipo Kraft son bien conocidos, pero que se ven afectados cuando se exponen a medios húmedos. Lo anterior hace necesario la constante investigación de las propiedades mecánicas y características de los materiales ya existentes y sus posibles mejoras para obtener nuevos materiales a base de celulosa con materiales hidrofóbicas, con el fin de lograr un mejor desempeño en condiciones húmedas. En el presente apartado se estudió el efecto de la aplicación del látex PS-A y del recubrimiento LN-PS en el papel Kraft (PK) sobre las propiedades mecánicas a compresión tipo anillo, siendo esta propiedad la más importante en aplicaciones del material celulósico como material de envase (apilamiento de cajas) [80].

La resistencia a compresión tipo anillo ( $R_c$ , expresado en kN/m) se determinó de la **Ecuación 4.2**, donde  $C_m$  es la carga máxima resistida por la probeta en kilo-Newton (kN) y  $L$  es la longitud (perímetro del anillo) de la probeta en metros (m) [75].

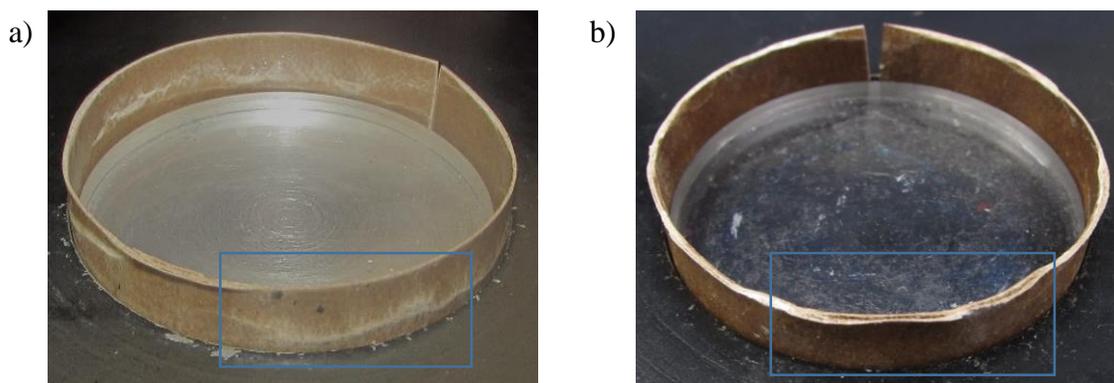
$$R_c = \frac{C_m}{L} \quad \text{Ecuación 4.2.}$$

**Tabla 4.13. Resistencia a compresión del papel Kraft con y sin recubrimiento**

Configuración		Fuerza (N)	Desplazamiento (mm)	$R_c$ (kN/m)
PK	Media	236.58	0.63	1.55
	D.E.	11.39	0.08	0.07
PK/PS-A/LN-PS1	Media	453.78	0.87	2.98
	D.E.	84.38	0.17	0.55
PK/PS-A/LN-PS2	Media	698.78	0.63	4.59
	D.E.	47.85	0.06	0.31

La resistencia a compresión en anillo del papel Kraft (PK) con las diferentes configuraciones de la aplicación del látex PS-A y del recubrimiento LN-PS se reportan en la **Tabla 4.13**. El primer grupo le corresponde al PK sin recubrimiento que posee una  $R_c$  de 1.55 kN/m, siendo este valor el de referencia al evaluar las aplicaciones de los dos recubrimientos. Con una primera aplicación de los recubrimientos PS-A/LN-PS en el PK (configuración PK/PS-A/LN-PS1) se logró incrementar el 90% de su capacidad de su  $R_c$  y finalmente una segunda aplicación del recubrimiento LN-PS (configuración PK/PS-A/LN-PS2) logró una  $R_c$  del PK incrementar hasta 3 veces su resistencia original a compresión.

En la **Tabla 4.13** se reportó el desplazamiento máximo alcanzado durante la prueba de cada configuración de PK. Al aplicarle el látex PS-A y el recubrimiento LN-PS, el material resultante tiende a comprimirse (deformarse) 37% más en comparación al valor del PK (referencia), pero al usar una segunda aplicación del recubrimiento LN-PS, el desplazamiento es similar al valor del PK. Este desplazamiento en los compuestos PK/PS-A/LN-PS1 y PK/PS-A/LN-PS2 se presentan en la **Figura 4.23**, donde fue posible observar que el compuesto PK/PS-A/LN-PS1 falla en medio del ancho de la muestra (recuadro de la **Figura 4.23a**) y el compuesto PK/PS-A/LN-PS2 tiende a sufrir una falla cohesiva del sustrato (recuadro de la **Figura 4.23b**), con desprendimiento del recubrimiento y fibras de celulosa por ambos lados de la superficie del PK.



**Figura 4.23. Deformación del papel Kraft (ensayo de compresión en anillo), a) PK-LPSA-RLNPS1 y b) PK-LPSA-RLPS2.**

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

A lo largo del presente trabajo de investigación, se abordó el tema aprovechamiento de un desecho de los residuos sólidos plásticos (RSP) generados en nuestro medio, en particular, del reciclado químico (utilización de disolventes) y aprovechamiento de los residuos sólidos del poliestireno expandido (EPS). Es importante destacar, mediante el uso de técnicas convencionales del reciclado de estos desechos por medio de biosolventes o solventes orgánicos (afines al cuidado del medio ambiente) en conjunto con procesos o métodos industriales como es el caso de la polimerización en emulsión por etapas, se logró generar y proporcionar una nueva alternativa para el uso del EPS de desecho (que se originan del consumo incontrolado por parte del consumidor) para la obtención de un látex con morfología núcleo-coraza (poliestireno-polimetil metacrilato-polibutil acrilato).

En términos generales, en la primera etapa del presente trabajo de investigación se logró generar dos soluciones homogéneas de la dispersión del EPS al utilizar limoneno (LN) y al emplear cloroformo (CF), el primer solvente de origen natural y el segundo derivado del petróleo. Por otro lado, fue posible la implementación de estas soluciones, en los procesos de emulsión para mantener suspendidas las partículas del PS al paso del tiempo, utilizando un método convencional de emulsificación (sistema 2 (**SE2**)) bajo las siguientes condiciones: agua-surfactante (99-1% en peso) utilizando como medio estabilizante el surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), la concentración solvente-EPS (70/30% peso), velocidad de agitación de 6000 rpm durante 10 min. Logrando de este proceso el látex denominadas látex PS, el primero al emplear la solución LN-PS y el segundo al utilizar la solución CF-PS.

En los resultados de su caracterización, se logró determinar un de tamaño de partícula promedio entre 275.2 a 530.9 d-nm con morfología esférica, donde fue posible estabilizar el 100% del PS reciclado (7% contenido sólido en ambos látex PS), por otro lado, al evaporar el medio acuoso fue posible la obtención de películas, con propiedades mecánicas a tensión

que se ven afectadas dependiendo del disolvente utilizado en la formulación del látex PS, siendo las películas de látex PS (CF-PS) la de mayor resistencia a esfuerzos mecánicos a tracción en comparación al látex PS (LN-PS).

Sin embargo, el látex PS (CF-PS) no fue posible utilizarlo en la segunda etapa del presente estudio, debido a que el CF se evapora antes de polimerizarse los acrilatos, permitiendo de esta forma, la desestabilización del sistema y la aglomeración del PS. Por otro lado, la utilización del látex PS (LN-PS) fue posible utilizarlo para obtener el látex núcleo-coraza PS-A, con una concentración en peso del 25% PS y 75% acrilatos (con un contenido en peso de 80% metil metacrilato y 20% butil acrilato), utilizando 10% del iniciador persulfato de potasio (peso con respecto a la mezcla de monómeros).

El reconocimiento de las características y propiedades físico-químicas del látex PS (derivado de la solución LN-PS) y del látex PS-A, permitió determinar la estabilidad térmica de estos látex, a partir de los 400 °C da inicio a la degradación térmica, también fue posible la obtención de una temperatura de transición vítrea de 46.6 °C (11 °C menos, que lo calculado por medio de la ecuación de Fox). Por último, fue posible el reconocimiento de las bandas características del PS y de la mezcla de acrilatos por medio del termograma de espectros de infrarrojo.

La evaluación físico-mecánica del papel Kraft con una aplicación del látex PS-A y de una a dos aplicaciones del recubrimiento a base de limoneno-poliestireno (LN-PS), permitió reducir 90% de su capacidad de absorción de agua y el 40% de la tasa promedio de humectabilidad (**R**) del papel Kraft al tener 1 aplicación del látex PS-A y dos del recubrimiento LN-PS comparado con los propiedades que presenta el papel Kraft sin el tratamiento superficial. Por otro lado, las propiedades mecánicas a tracción y compresión del papel Kraft también se ven mejoradas con las aplicaciones del látex PS-A y del recubrimiento LN-PS comparadas con las propiedades del papel Kraft sin recubrimiento.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. Hopewell; R. Dvorak; E. Kosior, *Plastics recycling: challenges and opportunities*, *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*, 364 (1526), 2115-2126, 2009.
2. K. Marsh; B. Bugusu, *Food packaging--roles, materials, and environmental issues*, *J Food Sci*, 72 (3), 39-55, 2007.
3. S.M. Al-Salem; P. Lettieri; J. Baeyens, *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review*. *Waste Manag*, 29 (10), 2625-2643, 2009.
4. A.L. Andrady; M.A. Neal, *Applications and societal benefits of plastics*. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*, 364 (1526), 1977-1984, 2009.
5. B. Singh; N. Sharma, *Mechanistic implications of plastic degradation*. *Polymer Degradation and Stability*, 93 (3), 561-584, 2008.
6. C. A. Harper; E. M. Petrie, *Plastics materials and processes*, John Wiley & Sons, Ed.; Inc. Hoboken, New Jersey, 2003, pag. 10-40.
7. P. Lordméndez, *El negocio desperdiciado en le reciclaje del unicel*. 2014; Recuperado de: [www.veoverde.com/2014/01/el-negocio-desperdiciado-en-el-reciclaje-del-unicel/](http://www.veoverde.com/2014/01/el-negocio-desperdiciado-en-el-reciclaje-del-unicel/).
8. *Asociacion Nacional del Poliestireno Expandido [ANAPE], Reciclado de envases y embalajes de poliestireno expandido usados*. s.f.; Recuperado de: <http://www.anape.es/pdf/eco-eps.pdf>.
9. R. A. Esquer, *Reciclaje y tratamiento de los residuos sólidos urbanos*, in *Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, PhD Thesis, Instituto Politécnico Nacional, México*, 2009.
10. M.T. García, et al., *Recycling extruded polystyrene by dissolution with suitable solvents*, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 11 (1), 1814-1818, 2009.
11. C. Gutiérrez; M.T. Garcia; I. Gracia; A. Lucas; J.F. Rodríguez, *The selective dissolution technique as initial step for polystyrene recycling*. *Waste Biomass Valor*, 4, p. 29-36, 2013.

12. M.T. Garcia, et al., Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process. *Waste Manag*, 29 (6), 1814-8, 2009.
13. Ş. Uğur, et al., Particle size effect on the film-forming process of PS/PBA composite latexes. *Polymer Composites*, 31 (9), 1637-1652, 2010.
14. S.C. Thickett; R.G. Gilbert, Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer*, 48 (24), 6965-6991, 2007.
15. G. Odian, Emulsion Polymerization in Principles of polymerization, John Wiley & Sons, New York, 1991, página 22.
16. M. L. Mercado, Obtención y caracterización de una emulsión acrílica para su uso en la fabricación de recubrimientos para madera, PhD Thesis, Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 2015.
17. M.S. El-Easser; J. Tang; X. Wang; et al., Advances in emulsion polymerization for coatings applications: latex blends and reactive surfactants. *Journal of Coatings Technology*, 73 (920), 51-63, 2001.
18. M.J. Schick en *Emulsions and Emulsion Stability*, J. Sjöblow, Ed.; Taylor & Francis Group: CRC Press, Santa Barbara, California, 2006, 1-669.
19. T. Schuman; M. Wikström; M. Rigdahl, Dispersion coating with carboxylated and cross-linked styrene-butadiene latices. 1. Effect of some polymer characteristics on film properties. *Progress in Organic Coatings*, 51 (3), 220-227, 2004.
20. N.M. Jiménez, La gestión integral de residuos sólidos urbanos en México: entre la intención y la realidad. *Revista Latinoamericana de Estudios Socioambientales*, 17, 1-5, 2015.
21. R. Siddique; J. Khatib; I. Kaur, Use of recycled plastic in concrete: A review. *Waste Management*, 28 (10), 1835-1852, 2008.
22. L. K. Ardila, M. A. Castañeda, Implementación de un Proceso que Utilice el Poliestireno Post-Consumo contenido en Residuos Sólidos, para Obtener Aglomerados a Partir de Emulsiones de Poliestireno, PhD Thesis, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2010.

23. Asociación Nacional de Poliestireno Expandido [ANAPE]. Reciclado de envases y embalajes de Poliestireno Expandido usados. s. f.; Recuperado de: <http://www.anape.es/pdf/eco-eps.pdf>.
24. K. Hattori, Recycling of Expanded Polystyrene Using Natural Solvents. 2015.
25. P. Lordméndez, El Negocio desperdiciado en el reciclaje del unicel. 2014; Recuperado de: <https://www.veoverde.com/2014/01/el-negocio-desperdiciado-en-el-reciclaje-del-unicel/>.
26. A. Kan; R. Demirboğa, A new technique of processing for waste-expanded polystyrene foams as aggregates. *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (6), 2994-3000, 2009.
27. J.P. Góngora, La industria del plástico en México y el mundo. *Comercio Exterior*, 64 (5), 4, 2014.
28. D.J. Betancourt-S; J.K. Solano-M, Síntesis y caracterización de la mezcla polipropileno-poliestireno expandido (icopor) reciclado como alternativa para el proceso de producción de autopartes. *Luna Azul*, 43, 286-310, 2016.
29. J.S. Couoh, Reciclado y desarrollo de nuevos productos en base de poliestireno recuperado, in ingeniería industrial, PhD Thesis, Instituto Tecnológico Superior del Sur del Estado de Yucatán, México, 2012
30. D. López; P. Rhenals; M. Tangarife; et al., Tratamiento de residuos de poliestireno expandido utilizando solventes verdes, 13, 2013
31. N. Atiq, Biodegradability of synthetic plastics polystyrene and styrofoam by fungal isolates, in department of microbiology. Quaid-i-Azam University 2011.
32. J. A. Martinez, “Estudio técnico y económico de una vivienda social utilizando ladrillos de poliestireno expandido, PhD Thesis, Universidad Austral de Chile, Chile, 2010.
33. M.D. Samper; M.I. Rico; S. Ferrándiz, Reducción y caracterización del residuo de poliestireno expandido. I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos, página 8, 2008.
34. A. Karaduman; B. Cicek; A.Y. Bilgesü, Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62, 273-280, 2002.

35. D.S. Achilias; A. Giannoulis; G.Z. Papageorgiou, Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution–reprecipitation technique. *Polymer Bulletin*, 63 (3), 449-465, 2009.
36. C. Gutiérrez; et al., The selective dissolution technique as initial step for polystyrene recycling. *Waste and Biomass Valorization*, 4 (1), 29-36. 2012.
37. C. Shin; G.G. Chase, Nanofibers from recycle waste expanded polystyrene using natural solvent. *Polymer Bulletin*, 55 (3), 209-215, 2015.
38. L. Perdomo; A. Queiroz; A. Quintana; et al., Perspectiva de uso del poliestireno expandido, *Revista Facultad de Ingenieria de la Universidad de Antioquía*, 62, 103-113, 2012.
39. J.G. Carillo; J.A. Caamal; J.S. Couoh; et al., Aprovechamiento de nuevos productos en basde a poliestireno expandido recuperado. *Revista Colombiana de Maetiales*, 1 (5), 15-20, 2013.
40. K. Hattori; et al., Solubilization of polystyrene into monoterpenes. *Advances in Polymer Technology*, 27(1), 35-39, 2008.
41. K. Hattori, Recycling of expanded polystyrene using natural solvents. *Recycling Materials Based on Environmentally Friendly Techniques*, 2015.
42. R. Ciriminna; et al., Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy. *Chemical Communications (Camb)*, 50 (97), 15288-96, 2014.
43. J. Snupárek, Principles and limits of polymer latex tailoring. *Progress in Organic Coatings*, 29, 225-233, 1996.
44. R.S. López; M.A. Estrada; R.J. Herrera, Copolimerización en emulsión del acrilato de butilo y estireno. *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal [Redalyc]*, 50, 32-37, 2015.
45. H. Berber, Emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers. 2013.
46. W.V. Smith; R.H. Ewart, Kinetics of emulsion polymerization. *The Journal of Chemical Physics*, 16 (6), 592-599, 1948.
47. T. Tadros; et al., Formation and stability of nano-emulsions. *Adv Colloid Interface Sci*, 108-109, 303-18, 2004.

48. D.C. Blackley, Latex compounding ingredients, in *Plymer Latices*, C. Hall, Editor. 1997, página 121.
49. P. Walstra, Principles of emulsion formation. *Chemical Engineering Science*, 48 (2), 17, 1993.
50. B. Farías; et al., Desarrollo de látexes acrílicos vía emulsión con tg baja, para aplicación en recubrimientos. *Congreso Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria*, 1-8, 2013:
51. H. Lutz; H.P. Weitzel; W. Huster, *Aqueous emulsion polymers*, 479-518, 2012.
52. E.M. Coen; et al., First-principles calculation of particle formation in emulsion polymerization: pseudo-bulk systems. *Polymer*, 45 (11), 3595-3608, 2004.
53. H. Duan; C. Zhao; Y. Wu; et al., Performance in paper coating of styrene-acrylate copolymer latex. *Polymers for Advanced Technologies*, 10, 78-81, 1999.
54. S.A. Osemeahon; Barminas, Development of waste polystyrene as a binder for emulsion paint formulation II: Effect of different types of solvent. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 5 (4), 01-07, 2013.
55. S.P. Reyes, Efecto de la impregnación con polímeros sobre las propiedades mecánicas de la guadua, in *Mecánica y Mecatrónica*. PhD Thesis, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá, Colombia. 2016.
56. J. Venkatesan; C.A. Silebi, Particle size characterization during emulsion polymerization. *693*, 266-284, 1998.
57. A. Quirantes, Estudio de la dispersión de luz en suspensiones coloidales. Aplicacion a la dterminación de tamaño de partículas esféricas y elipsoidales., PhD Thesis, Universidad de Granada, Granada, 1994.
58. R. Xu, Light scattering: A review of particle characterization applications. *Particuology*, 18, 11-21, 2015.
59. R. Mascorro, Sintesis y evaluación de PSA's base agua homogéneos y núcleo-coraza, PhD Thesis, Instituto Politécnico Nacional, México, 2009.
60. M.J. Schurr, Dynamic Light Scattering Of Biopolymers And Biocolloid. *Critical Reviews in Biochemistry*, 4 (4), 371-431, 2008.

61. D.C. Sundberg; Y.G. Durant, Latex particle morphology, fundamental aspects: A review. *Polymer Reaction Engineering*, 11 (3), 379-432, 2003.
62. S.Ö. Gündođdu, The characterization of some methacrylate and acrylate homopolymers, copolymers and fibers via direct pyrolysis mass spectroscopy, *Polymer Science and Technology*. páginas 1-60. 2012.
63. E.V. Rodríguez, Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico. *Métodos y Materiales*, 2, 1-8. 2012.
64. M.F. Kelsey, Temperature measurements in TGA, en *Limitations of tests methods for plastics*, J.S. Peraro, Ed.;. 2000. p. 226.
65. I.C. Arcila, Evaluación de la producción de pintura a partir de los residuos de poliestireno expandido utilizando un solvente amigable con el medio ambiente., PhD Thesis, Universidad Eafit: Medellin, Colombia, 2015.
66. J. Murphy, *Additives for Plastics Handbook*. Second Edition ed. 2001.
67. L.E. Nielsen, *Predicting the properties of mixtures: Mixture rules in science and engineering*, New York, 1978.
68. G.P. Barrera, Caracterización de las propiedades mecánicas y térmicas de muestras de EPS pos consumo, utilizadas en la industria de alimentos y sometidas a un proceso de recuperación., PhD Thesis, Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 2016.
69. C.S. Chern, Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science*, 31 (5), 443-486, 2006.
70. Asociación Técnica de la Industria del Papel y la Pulpa [TAPPI], Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test). 2004.
71. Asociación Técnica de la Industria del Papel y la Pulpa [TAPPI], Sampling and accepting a single lot of paper, paperboard, containerboard, or related product, in T 400 sp-11. 2011.
72. Asociación Técnica de la Industria del Papel y la Pulpa [TAPPI], Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products., in T 402 sp-08. 2013.

73. Asociación Técnica de la Industria del Papel y la Pulpa [TAPPI], Surface wettability of paper (angle of contact method), in T 458 cm-04. 2004.
74. Asociación Técnica de la Industria del Papel y la Pulpa [TAPPI], Tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus), in T 494 om-06. 2006.
75. Asociación Técnica de la Industria del Papel y la Pulpa [TAPPI], Ring crush of paperboard (rigid support method), in T 822 om-02. 2007.
76. S. Shikata; et al., Dissolution of polystyrene into cyclic monoterpenes present in tree essential oils. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2011. 13(2): p. 127-130.
77. M. Jiménez; J.A. Caamal; J.G. Carrillo; R.H. Cruz, Performance assesment of a composite material based on Kraft paper and resin formulated with expanded polystyrene waste: A case study from Mexico. *Journal Polymer Environment*, 2017.
78. S.H. Kim, et al., Synthesis of polystyrene/poly(butyl acrylate) core-shell latex and its surface morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (3), 595-601, 2003.
79. S.H. Moayed; S. Fatemi; S. Pourmahdian, Synthesis of a latex with bimodal particle size distribution for coating applications using acrylic monomers. *Progress in Organic Coatings*, 60 (4), 312-319, 2007.
80. M.I. Carracedo, Estudio de la resistencia de papeles vírgenes versus reciclado empleados en la fabricación de cartón corrugado. *Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecánica*, 9 (1), 119-124, 2005.