
Polietileno poroso obtenido a partir de plásticos agrícolas

Trabajo de tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y
Tecnología de la Universidad Nacional de General Sarmiento

Directores:

Dr. Javier M. Montserrat

Dra. Anita Zalts

Autor:

Lic. Pedro Agustín Flores

Febrero de 2020
Los Polvorines - Argentina

FORMULARIO “E”
TESIS DE POSGRADO

Niveles de acceso al documento autorizados por el autor

El autor de la tesis puede elegir entre las siguientes posibilidades para autorizar a la UNGS a difundir el contenido de la tesis: _____

- a) Liberar el contenido de la tesis para acceso público. **X**
- b) Liberar el contenido de la tesis solamente a la comunidad universitaria de la UNGS:
- c) Retener el contenido de la tesis por motivos de patentes, publicación y/o derechos de autor por un lapso de cinco años:
 - a. Título completo del trabajo de Tesis: *Polietileno poroso obtenido a partir de plásticos agrícolas*
 - b. Presentado por: *Pedro Agustín Flores*
 - c. e-mail del autor: *paflores@campus.ungs.edu.ar*
 - d. Estudiante del Posgrado: *Doctorado en Ciencia y Tecnología*
 - e. Institución que dictó el Posgrado: *Universidad Nacional de General Sarmiento*
 - f. Para recibir el título de:
 - a) Grado académico que se obtiene: *Doctor*
 - b) Nombre del grado académico: *Doctor en Ciencia y Tecnología*
 - g. Fecha de la defensa: *15 / mayo / 2020*
 - h. Director de la Tesis: *Dr. Javier M. Montserrat*
 - i. Tutor de la Tesis: *Mg. Enrique A. Hughes*
 - j. Colaboradores con el trabajo de Tesis: *Dra. Anita Zalts*

k. Descripción física del trabajo de Tesis: *197 páginas, tres capítulos, conclusión y un apéndice*

l. Alcance geográfico y/o temporal de la Tesis: *Trabajo de investigación realizado entre julio de 2014 y diciembre de 2019*

m. Temas tratados en la Tesis (palabras claves): *Polietileno poroso, plásticos agrícolas*

n. Resumen en español (hasta 1000 caracteres):

Se obtuvo un polietileno poroso a partir de películas plásticas utilizadas para la construcción de invernaderos. Se logró emplear PE solarizado contaminado con trifluralina. El proceso de preparación permitió la extracción simultánea de cualquier contaminante hidrofóbico presente. Se lo empleó en remoción de contaminantes hidrofóbicos en agua, pero no contaminantes hidrofílicos.

Pudo probarse la capacidad del PE poroso de retener catalizadores inorgánicos en fase heterogénea en su estructura. El sangrado observado para el catalizador fue mínimo en fases hidrofóbicas.

o. Resumen en portugués (hasta 1000 caracteres):

Um polietileno poroso foi obtido a partir de filmes plásticos usados na construção de estufas. Foi possível usar PE solarizado contaminado com trifluralina. O processo de preparação permitiu a extração simultânea de quaisquer contaminantes hidrofóbicos presentes. Foi usado para remover contaminantes hidrofóbicos na água, mas não contaminantes hidrofílicos.

A capacidade do PE poroso de reter catalisadores inorgânicos em fase heterogênea em sua estrutura pode ser testada. O sangramento observado para o catalisador foi mínimo nas fases hidrofóbicas.

p. Resumen en inglés (hasta 1000 caracteres):

A porous polyethylene was obtained from plastic films used for the construction of greenhouses. It was possible to use solarized PE contaminated with trifluralin. The preparation process allowed for the simultaneous extraction of any

hydrophobic contaminants present. It was used to remove hydrophobic contaminants in water, but not hydrophilic contaminants.

The ability of porous PE to retain inorganic catalysts in heterogeneous phase in its structure could be tested. The bleeding observed for the catalyst was minimal in hydrophobic phases.

q. Aprobado por:

- *Bielsa, Raquel Ofelia*
- *D'Accorso, Norma Beatriz*
- *Ribba, Laura Gabriela*

Firma y aclaración de la firma del Presidente del Jurado:

Firma del autor de la tesis:

Agradecimientos

A mi familia, que me soportó todos los años de una carrera universitaria larga y costosa.

A Calu, que cree en mí, aunque no le de motivo para hacerlo.

A mis compañeros de trabajo en docencia e investigación en la Universidad, en especial a los del 204BC: Carmen, Érica, Giselle, Gretel, Guido, Marina, Nico, Peque, Soledad.

A mis directores, que me brindaron su guía durante la realización de este trabajo de tesis.

A Henry, que me brindó su ayuda y su orientación.

A Liliana Costa, mi profesora de química del secundario, que me introdujo en este maravilloso mundo.

A Rosario, con quien aprendí un montón estos años.

A Bastet y Poupée, que las sigo extrañando. A mis preciosos: Eulogia, Freiya, Galatea, Luffy y Vlad.

Aportes Originales

El PE es el plástico más producido en la actualidad, pero también es uno de los menos reciclados (ver **Capítulo 1**). Una de sus principales aplicaciones son las películas de LDPE empleadas en *packaging* y en cubiertas agrícolas (*mulching*, túneles, invernaderos, etc.). Esto provoca que exista una enorme cantidad de residuos plásticos presentes que no son reciclados o reutilizados.

En el **Capítulo 2** del presente trabajo se desarrolla un proceso escalable de reutilización del PE para películas de invernadero, proceso acoplado a una etapa de descontaminación de xenobióticos. Se puede obtener así un material macroporoso, altamente hidrofóbico, al que denominamos **polietileno poroso**. Asimismo, se exploran aplicaciones de descontaminación de efluentes cloacales, aprovechando las características fisicoquímicas del material. Además, se agregan intentos de hidrofiliación de la superficie.

En el **Capítulo 3**, se verifica la posibilidad de ocluir catalizadores inorgánicos en el polietileno poroso. De esta manera, se puede emplear el material como un soporte poroso para reacciones catalizadas de interés ambiental (Fenton) e industrial (hidrogenación de alquenos y aceites vegetales, y la formación de enlaces C-C por Suzuki-Miyaura).

Gran parte de lo descrito en el Capítulo 2 se encuentra además publicado en el siguiente trabajo:

- Flores, P.A., Ojeda, J., Irala, C., Zalts, A., Montserrat, J., 2018. *Fatty acid extraction from sewage sludge using a porous polyethylene sorbent obtained from agricultural covers*. Waste Management 78, 532-540.

Respecto a lo descrito en el Capítulo 3, una publicación se encuentra en proceso de escritura.

Índice general

Lista de Figuras	17
Lista de Tablas	23
Glosario	27
1. Introducción	31
1.1. Agricultura Periurbana	31
1.1.1. Definición	31
1.1.2. Implementación	31
1.1.2.1. Situación mundial	31
1.1.2.2. Situación de América Latina y Argentina	33
1.1.2.3. Área Metropolitana de Buenos Aires:	33
1.2. Polietileno	36
1.2.1. Propiedades	37
1.2.2. Clasificación	38
1.2.3. Producción	39
1.2.3.1. Polimerización por Catálisis con Metales de Transición	40
Ziegler-Natta:	41
Phillips:	42
Sitio único:	43
1.2.3.2. Polimerización por Vía Radicalaria	44
1.2.4. Aplicaciones	46

1.2.4.1.	Escala mundial	46
1.2.4.2.	Situación argentina	49
1.2.4.3.	Cubiertas agrícolas	49
1.2.5.	Problemas Ambientales	51
1.2.5.1.	Reciclado y degradación	51
1.2.5.2.	Plásticos en suelos	54
	Ftalatos:	55
	Plaguicidas:	56
1.3.	Reutilización de Desechos Plásticos	58
1.3.1.	Recuperación energética	58
1.3.2.	Materiales de construcción	59
1.3.3.	Uso como material soporte	60
2.	Polietileno poroso como material sorbente	69
2.1.	Desarrollo Experimental	69
2.1.1.	Materiales	69
2.1.2.	Equipamiento	69
2.1.3.	Preparación del polietileno poroso	70
2.1.4.	Estudio de descontaminación del polietileno	70
2.1.5.	Caracterización	71
2.1.5.1.	Densidad	71
2.1.5.2.	Porosidad	71
2.1.5.3.	Tensión superficial crítica	72
2.1.5.4.	Capacidad máxima de sorción y reutilizabilidad	72
2.1.5.5.	Calorimetría diferencial de barrido	73
2.1.6.	Experimentos cinéticos	73
2.1.6.1.	Cinética de sorción de biodiesel	73
2.1.6.2.	Cinética de sorción de ácido mirístico	73
2.1.6.3.	Cinética de sorción de ácido oleico	74
2.1.6.4.	Isoterma de pPE(-)-ácido oleico	74
2.1.6.5.	Sorción de ácido oleico en pPE solarizado	74

2.1.7.	Aplicación tecnológica: Extracción de lípidos de barros cloacales	75
2.1.7.1.	Extracción con pPE	75
2.1.7.2.	Extracción con tolueno	75
2.1.7.3.	Derivatización de ácidos grasos	76
2.1.7.4.	Métodos analíticos para FAMES	76
2.1.8.	Hidrofilización del polietileno poroso	77
2.1.8.1.	Alcohol polivinílico	77
	Preparación	77
	Sorción de cafeína	78
2.1.8.2.	Sulfonación	78
	Preparación	78
	Densidad y porosidad	79
	Caracterización por ángulo de contacto	79
	Prueba de sorción de cafeína	79
2.2.	Resultados y Discusión	80
2.2.1.	Preparación del polietileno poroso	80
2.2.2.	Estudio de descontaminación del polietileno	83
2.2.3.	Caracterización	84
2.2.3.1.	Densidad y porosidad del pPE	84
2.2.3.2.	Tensión superficial crítica	86
2.2.3.3.	Capacidad máxima de sorción y reutilizabilidad	88
2.2.3.4.	Calorimetría diferencial de barrido	92
2.2.4.	Cinética de sorción de biodiesel y ácidos grasos	93
2.2.4.1.	Isoterma de pPE-ácido oleico	95
2.2.4.2.	Sorción de ácido oleico en pPE solarizado	98
2.2.5.	Extracción de lípidos de barros cloacales	99
2.2.6.	Hidrofilización del polietileno poroso	104
2.2.6.1.	Alcohol polivinílico	104
2.2.6.2.	Sulfonación	106
2.3.	Conclusiones	110

3. Polietileno poroso como soporte catalítico	117
3.1. Desarrollo Experimental	117
3.1.1. Reactivos	117
3.1.2. Equipamiento	118
3.1.3. Preparación de hilos de pPE(-)+Fe	118
3.1.4. Preparación de recortes de pPE(-)+Pd/C*	119
3.1.5. Caracterización	120
3.1.5.1. Densidad y porosidad	120
3.1.5.2. Ángulo de contacto	120
3.1.6. Degradación de paracetamol por reacción de Fenton	120
3.1.6.1. Cinética de degradación de paracetamol	120
3.1.6.2. Determinación cromatográfica de paracetamol remanente	121
3.1.6.3. Determinación de hierro remanente	121
3.1.7. Hidrogenación de Alquenos	122
3.1.7.1. Dispositivo de hidrogenación	122
3.1.7.2. Experimentos de hidrogenación	122
3.1.7.3. Determinación cromatográfica de 3-ciclohexeno-1-metanol	124
3.1.8. Aplicación Tecnológica: Hidrogenación de Aceite Vegetal	124
3.1.8.1. Hidrogenación catalizada por pPE(-)+Pd/C*	124
3.1.8.2. Derivatización de ácidos grasos	125
3.1.8.3. Estimación de FAMES	125
3.1.9. Reacción de Suzuki-Miyaura	126
3.1.9.1. Dispositivo experimental	126
3.1.9.2. Experimentos	126
3.1.9.3. Extracción de reactivos	127
3.1.9.4. Determinación cromatográfica	127
3.2. Resultados y Discusión	129
3.2.1. Preparación de hilos de pPE(-)+Fe	129
3.2.2. Preparación de recortes de pPE(-)+Pd/C*	130
3.2.3. Caracterización	131

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	15
3.2.3.1. Densidad y porosidad	131
3.2.3.2. Ángulo de contacto	133
3.2.4. Degradación de paracetamol por la reacción de Fenton	135
3.2.5. Hidrogenación de Alquenos	137
3.2.6. Aplicación Tecnológica: Hidrogenación de Aceite Vegetal	142
3.2.7. Reacción de Suzuki-Miyaura	145
3.3. Conclusiones	154
Conclusión General	161
A. Apéndice	163
A.1. Determinación cuantitativa de trifluralina	163
A.1.1. Método de la primera derivada	163
A.1.1.1. Trifluralina en pPE(+).	163
A.1.1.2. Trifluralina en mezcla BD:AV	164
A.1.1.3. Trifluralina en hilos de pPE(-)	166
A.2. Determinación por GC-FID de lípidos en barros cloacales	167
A.3. Porosidad del pPE(-) con catalizador	169
A.3.1. Cálculo general	169
A.3.2. Porosidad del pPE(-)+Fe	170
A.3.3. Porosidad del pPE(-)+Pd/C*	171
A.4. Cálculo de Errores	171
A.4.1. Porosidad	171
A.4.2. Tensión superficial crítica	172
A.4.3. Capacidad máxima de sorción	172
A.4.4. Parámetro de equilibrio de Langmuir	173
A.5. Tests estadísticos	173
A.6. Comparación de densidades	175
A.6.1. Sulfonación	175
A.6.2. Oclusión de Fe ⁰	177
A.6.3. Oclusión de Pd/C*	180
A.7. Comparación de porosidades	182

A.7.1. Sulfonación	182
A.7.2. Oclusión de Fe ⁰	184
A.7.3. Oclusión de Pd/C*	186
A.8. Comparación de ángulos de contacto	188
A.8.1. Sulfonación	189
A.8.2. Oclusión de Fe ⁰	192
A.8.3. Oclusión de Pd/C*	193
A.9. Reacción de Suzuki-Miyaura	197
A.9.1. Grado de Conversión de Reactivo	197
A.9.2. Grado de Producción de Producto	198
A.9.3. Rendimiento de la Reacción	200

Índice de figuras

1.1. Distribución de la AUP en el mundo. Las abreviaciones regionales son: América Latina (AL), Asia Occidental (AOC), Asia Oriental (AOR), África Subsahariana (ASS), Caribe (CA), Comunidad de Estados Independientes (CEI), Norte de África (NA), Oceanía (OC), Países Desarrollados (PD), Sur de Asia (SA), Sudeste Asiático (SEA). Fuente: [51]	32
1.2. Mapa del Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA). Fuente: [35]	35
1.3. Estructuras químicas del polietileno y su monómero, etileno.	37
1.4. Posible estructura química del catalizador de Phillips.	43
1.5. Estructuras químicas de metallocenos comunes.	43
1.6. Estructura química del tris(pentafluorofenil)borano (FAB).	44
1.7. Peróxidos empleados en la polimerización de PE por vía radicalaria. .	46
1.8. Demanda mundial y aplicaciones del PE.	47
1.9. Producción mundial de PE en 2008.	48
1.10. Distribución mundial de plásticos agrícolas en 2015.	50
1.11. Código de Identificación de Resina.	52
1.12. Energía producida en la combustión de plásticos no reciclados, comparada con otros combustibles tradicionales.	53
1.13. Estructuras químicas del anhídrido ftálico y un éster ftálico genérico.	55
1.14. Estructura química del DEHP.	55
1.15. Ejemplos de algunos plaguicidas comunes ($\log K_{ow}$ entre paréntesis[31]).	57

2.1. Dispositivo experimental para la extracción de lípidos de barros cloacales.	76
2.2. Estructura química del peróxido de benzoílo.	77
2.3. Efecto de la proporción de BD:AV en la mezcla sobre la temperatura de disolución.	81
2.4. Materia prima e hilos de pPE(-).	82
2.5. Estructura molecular de la trifluralina.	83
2.6. Densidad y porosidad del pPE en función del porcentaje de aceite vegetal en la mezcla BD:AV.	84
2.7. Densidad y porosidad del pPE(sol) en función del tiempo de solarización.	85
2.8. Isoterma de adsorción de N ₂	86
2.9. Imágenes SEM para pPE obtenido a partir de PE 20 % y mezcla de BD:AV 50:50.	87
2.10. Coseno del ángulo de contacto como función de la tensión superficial para pPE(-) y PEBD.	89
2.11. Masa de pPE y PSA para once ciclos de sorción de biodiesel (cada punto por triplicado).	90
2.12. Cinética de sorción de biodiesel en hilos de pPE(-).	94
2.13. Cinética de sorción de ácidos grasos en hilos de pPE(-) a distintos pHs.	96
2.14. Isoterma de sorción de ácido oleico en hilos de pPE(-) a pH = 5.	97
2.15. Extracción de ácidos grasos en barros cloacales con tolueno. Foto gentileza de Natividad Carmen Martínez Irala.	100
2.16. Cromatogramas CG-MS de los extractos de barros cloacales usando pPE y tolueno.	101
2.17. Reacción de polimerización del vinil acetato por vía radicalaria.	105
2.18. Hidrólisis del polivinil acetato para dar alcohol polivinílico.	106
2.19. Reacción de sulfonación del PE.	106
2.20. Boxplot para ángulos de contacto de plásticos modificados por sulfonación.	108

2.21. Boxplot para ángulos de contacto de plásticos modificados por Experimento 2 y 2b.	109
3.1. Fórmula química del paracetamol.	121
3.2. Dispositivo para hidrogenación de alquenos.	123
3.3. Formación de FAMEs a partir de la transesterificación con metanol.	125
3.4. Dispositivo experimental para la reacción de Suzuki-Miyaura.	126
3.5. Hilos de pPE(-) con Fe ocluido a distintas proporciones.	129
3.6. Recortes de Plástico 1 (4% Pd/C*) sin mezcla BD:AV.	130
3.7. Densidad y porosidad de los plásticos preparados con Fe ⁰	132
3.8. Ángulos de contacto medidos para agua sobre pPE(-)+Fe.	134
3.9. Ángulos de contacto medidos para agua sobre pPE(-)+Pd/C*.	135
3.10. Porcentaje de paracetamol remanente.	137
3.11. Hidrogenación de 3-ciclohexeno-1-metanol con Pd/C* como catalizador.	138
3.12. Cromatograma de muestra hidrogenada tras 24 h de reacción, empleando el Plástico 4.	138
3.13. Rendimiento de la reacción como porcentaje de producto obtenido en función del número de ciclos de hidrogenación.	141
3.14. Sangrado del pPE(-)+Pd/C* en función del ciclo de hidrogenación.	141
3.15. Esquema de la reacción de hidrogenación parcial de aceite de girasol.	143
3.16. Cromatogramas GC-MS de aceite vegetal, antes y después de la hidrogenación.	144
3.17. Formación de <i>p</i> -fenil anisol a partir de 4-bromo anisol y ácido fenilborónico mediante reacción de Suzuki-Miyaura.	146
3.18. Cromatogramas obtenidos para las muestras obtenidas a distintos tiempos para la reacción de Suzuki empleando Pd/C* finamente dividido.	147
3.19. Cinética de la reacción de Suzuki para el Experimento 1.	149
3.20. Cromatogramas obtenidos para las muestras obtenidas a distintos tiempos para el Experimento 2.	150

3.21. Cromatogramas obtenidos para las muestras obtenidas a distintos tiempos para el Experimento 3.	151
3.22. Cromatogramas obtenidos para las muestras obtenidas a distintos tiempos para el Experimento 4.	152
3.23. Cinética de la reacción de Suzuki para el Experimento 4.	152
3.24. Cromatogramas obtenidos para las muestras obtenidas a distintos tiempos para el Experimento 5.	153
3.25. Cinética de la reacción de Suzuki para el Experimento 5.	153
1. Curva de calibración de la primera derivada del cociente para trifluralina en pPE(+) disuelto en tolueno.	165
2. Curva de calibración de la primera derivada del cociente para trifluralina en mezcla de BD:AV disuelta en tolueno.	166
3. Curva de calibración de la primera derivada del cociente para trifluralina en pPE(-) disuelto en tolueno.	167
4. Curvas de calibración para cuantificación por GC-FID de metil ésteres de ácidos grasos en barros cloacales	168
5. Diagrama de flujo con los pasos a considerar para comparar las medias entre poblaciones de medidas.	175
6. Resultados del test de Shapiro-Wilk para las medidas de densidad de las muestras sulfonadas.	176
7. Resultados del test de Levene para las densidades de las muestras sulfonadas.	176
8. Resultados del test de Welch para las densidades de las muestras sulfonadas.	177
9. Resultados del test de Shapiro-Wilk para las medidas de densidad de las muestras con Fe ocluido.	178
10. Resultados del test de Levene para las densidades de las muestras con Fe ocluido.	179
11. Resultados del test de Welch para las densidades de las muestras con Fe ocluido.	179

12.	Resultados del test de Shapiro-Wilk para las medidas de densidad de las muestras con Pd/C* ocluido.	181
13.	Resultados del test de Levene para las medidas de densidad de las muestras con Pd/C* ocluido.	181
14.	Resultados del test de Welch para las densidades de las muestras con Pd/C* ocluido.	181
15.	Resultados del test de Shapiro-Wilk para las medidas de porosidad de las muestras sulfonadas.	183
16.	Resultados del test de Levene para las porosidades de las muestras sulfonadas.	183
17.	Resultados del test de Welch para las porosidades de las muestras sulfonadas.	184
18.	Resultados del test de Shapiro-Wilk para las medidas de porosidad de las muestras con Fe ocluido.	185
19.	Resultados del test de Levene para las porosidades de las muestras con Fe ocluido.	186
20.	Resultados del test de Welch para las porosidades de las muestras con Fe ocluido.	186
21.	Resultados del test de Shapiro-Wilk para las medidas de porosidad de las muestras con Pd/C* ocluido.	187
22.	Resultados del test de Levene para las medidas de porosidad de las muestras con Pd/C* ocluido.	188
23.	Resultados del test de Welch para las medidas de porosidad de las muestras con Pd/C* ocluido.	188
24.	Resultados del test de Shapiro-Wilk para los ángulos de contacto de las muestras sulfonadas.	190
25.	Resultados del test de Levene para los ángulos de contacto de las muestras sulfonadas.	190
26.	Resultados del ANOVA para los ángulos de contacto de las muestras sulfonadas.	191

27.	Resultados del test de Shapiro-Wilk para los ángulos de contacto de las muestras con Fe ocluido.	193
28.	Resultados del test de Levene para los ángulos de contacto de las muestras con Fe ocluido.	193
29.	Resultados del ANOVA para los ángulos de contacto de las muestras con Fe ocluido.	194
30.	Resultados del test de Shapiro-Wilk para los ángulos de contacto de las muestras con Pd/C* ocluido.	195
31.	Resultados del test de Levene para los ángulos de contacto de las muestras con Pd/C* ocluido.	196
32.	Resultados del test de Welch para los ángulos de contacto de las muestras con Pd/C* ocluido.	196

Índice de tablas

2.1. Resumen de los métodos explorados para la sulfonación.	79
2.2. Características estructuras de la fase plástica a distintas proporciones de polietileno, biodiesel y aceite vegetal.	80
2.3. Porcentajes de recuperación de trifluralina en BD:AV y pPE(-).	83
2.4. Comparación entre las PSA máximas para pPE(-) y otros materiales.	91
2.5. Parámetros térmicos para pPE y PE, con y sin EVA.	92
2.6. Cristalinidad de las muestras de pPE y PE, con y sin EVA.	93
2.7. Modelos considerados para el ajuste de la isoterma de sorción de ácido oleico en pPE a pH = 5.	97
2.8. Sorción de ácido oleico en pPE solarizado.	99
2.9. Eficiencia de la extracción de lípidos en barros cloacales usando pPE(-) y tolueno.	101
2.10. Caracterización por GC-MS de los lípidos extraídos.	103
2.11. Resultados de la cuantificación de FAMES por CG-FID.	104
2.12. Variación de la masa durante el proceso de polimerización del alcohol polivinílico sobre el pPE.	105
2.13. Sorción de cafeína por pPE(-) modificado y sin modificar.	106
2.14. Densidad y porosidad de las muestras sulfonadas, comparadas con pPE(-).	109
2.15. Absorbancia de las soluciones de cafeína con pPE sulfonado.	110
3.1. Masas medidas (g) para la preparación del fundido.	118

3.2.	Masas medidas (g) para la preparación del fundido.	119
3.3.	Hidrogenación de 3-ciclohexen-1-metanol.	123
3.4.	Mezcla de reactivos para reacción de Suzuki-Miyaura.	128
3.5.	Composición de los plásticos preparados con Fe.	130
3.6.	Composición de los plásticos preparados con Pd/C*.	131
3.7.	Densidad y porosidad de los plásticos preparados con Pd/C*.	132
3.8.	Concentraciones de Fe(III) remanente en solución (en ppm).	137
3.9.	Analitos presentes en la muestra correspondiente a la <i>Figura 3.12</i> . . .	139
3.10.	Comparación entre distintos soportes para la hidrogenación de alquenos.	142
3.11.	Relación de áreas calculadas para los picos del cromatograma de la <i>Figura 3.16</i> , tomando como referencia el área del pico del palmitato. .	144
3.12.	Isómeros del oleato de metilo detectados en el cromatograma de la <i>Figura 3.16</i>	145
3.13.	Analitos presentes en la muestra correspondiente a la <i>Figura 3.18</i> . . .	148
3.14.	Rendimientos porcentuales de los Experimentos 1, 4 y 5 para la reac- ción de Suzuki.	154
1.	Densidades (en g/cm ³) medidas para las muestras sulfonadas.	176
2.	Resultados del test de Games-Howell para las densidades medidas para las muestras sulfonadas.	177
3.	Densidades (en g/cm ³) medidas para las muestras con Fe ocluido. . .	178
4.	Resultados del test de Games-Howell para las densidades medidas para las muestras con Fe ocluido.	179
5.	Densidades (en g/cm ³) medidas para las muestras con Pd/C* ocluido.	180
6.	Resultados del test de Games-Howell para las densidades medidas para las muestras con Pd/C* ocluido.	182
7.	Porosidades medidas para las muestras sulfonadas.	182
8.	Resultados del test de Games-Howell para las porosidades medidas para las muestras sulfonadas.	184
9.	Porosidades medidas para las muestras con Fe ocluido.	185

10.	Resultados del test de Games-Howell para las porosidades medidas para las muestras con Fe ocluido.	187
11.	Porosidades medidas para las muestras con Pd/C* ocluido.	187
12.	Resultados del test de Games-Howell para las porosidades medidas para las muestras con Pd/C* ocluido.	189
13.	Ángulos de contacto (en °) medidos para las muestras sulfonadas. . .	189
14.	Resultados del test de Tukey para los ángulos de contacto (en °) medidos para las muestras sulfonadas.	192
15.	Ángulos de contacto (en °) medidos para las muestras con Fe°.	192
16.	Resultados del test de Tukey para los ángulos de contacto (en °) medidos para las muestras con Fe ocluido.	194
17.	Ángulos de contacto (en °) medidos para las muestras con Pd/C*. . .	195
18.	Resultados del test de Games-Howell para los ángulos de contacto (en °) medidos para las muestras con Pd/C* ocluido.	196

Glosario

Lista de Abreviaturas

4BA	4-bromoanisol
AMBA	Área Metropolitana de Buenos Aires
AP	agricultura periurbana
AUP	agricultura urbana y periurbana
AV	aceite vegetal
BD	biodiesel
BET	Brunauer-Emeett-Teller
BD:AV	mezcla de biodiesel y aceite vegetal
BPO	peróxido de benzoílo
CPE	polietileno clorado
DEHP	di(2-etilhexil) ftalato
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
EBA	etilbutil acrilato
EVA	etilvinil acetato
FAMEs	metil ésteres de ácidos grasos
HDPE	polietileno de alta densidad
LDPE	polietileno de baja densidad
LLDPE	polietileno de muy baja densidad
MDPE	polietileno de mediana densidad
PBA	ácido fenilborónico

Pd/C*	paladio adsorbido sobre carbón activo
PE	polietileno
PE+EVA	polietileno con EVA
PP	polipropileno
pPE	polietileno poroso
pPE(+)	polietileno poroso (con mezcla BD:AV)
pPE(-)	polietileno poroso (sin mezcla BD:AV)
pPE(-)+Fe	pPE(-) con Fe ⁰ en polvo
pPE(-)+Pd/C*	pPE(-) con Pd/C* en polvo
pPE(sol)	pPE preparado a partir de PE solarizado (sin mezcla BD:AV)
PVC	policloruro de vinilo
SEM	microscopía de barrido electrónico
UHMWPE	polietileno de ultra alto peso molecular
VLDPE	polietileno de muy baja densidad
XLPE	polietileno entrecruzado

Lista de Símbolos

α_P	grado de producción de producto
α_R	grado de consumo de reactivo
$\Delta_f H_{cris}$	variación de entalpía de fusión para PE 100 % cristalino
$\Delta_f H_{mtra}$	variación de entalpía de fusión de la muestra
γ_{l-g}	tensión superficial entre las fases líquida y gaseosa
γ_{s-g}	tensión superficial entre las fases sólida y gaseosa
γ_{s-l}	tensión superficial entre las fases sólida y líquida
K_{ow}	cociente de partición octanol-agua
ϕ	porosidad total
ρ	densidad
q_m	capacidad máxima de sorción
T_g	temperatura de transición vítrea
θ	ángulo de contacto

Objetivos

Objetivo General

Desarrollo de distintas estrategias de aplicación ambiental e industrial del polietileno poroso obtenido a partir del reciclado químico de los plásticos agrícolas.

Objetivos Específicos

1. Estudiar el proceso de disolución de films de polietileno (PE) en mezclas de biodiesel (BD) y aceite vegetal (AV).
2. Estudiar los procesos de migración de contaminantes orgánicos (plaguicidas y xenobióticos) durante el proceso de disolución.
3. Estudiar las propiedades de sorción del polietileno poroso (pPE) en sistemas acuosos con contaminantes lipofílicos emulsionados.
4. Desarrollar un método de obtención de pPE modificado para aplicaciones ambientales e industriales.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Agricultura Periurbana

1.1.1. Definición

Según la FAO, la **agricultura urbana y periurbana (AUP)** es la práctica agrícola dentro y alrededor de las ciudades que compite por ciertos recursos (en especial, tierra, agua, energía y mano de obra) que pueden servir para otras funciones para la población urbana. En particular, **agricultura periurbana (AP)** se refiere a granjas (o establecimientos similares) cercanas a las ciudades, que operan de manera intensiva con propósitos comerciales (parcial o totalmente) para producir vegetales y ganado[40].

1.1.2. Implementación

1.1.2.1. Situación mundial

La AUP se ha vuelto especialmente importante como medio para asegurar la seguridad alimenticia. Esto es particularmente cierto en ciudades de países en desarrollo, donde la proximidad a mercados locales facilita la distribución de productos perecederos. En todo el mundo, la AUP involucra a 800 millones de personas y genera fuentes de ingreso no sólo para los agricultores, sino para comerciantes, proveedores y servicios[22]. La principal diferencia respecto de la agricultura rural consiste en el

grado de integración de la producción con la ciudad, sobre todo en lo concerniente al acceso a insumos y tecnología y a la proximidad de los mercados[20].

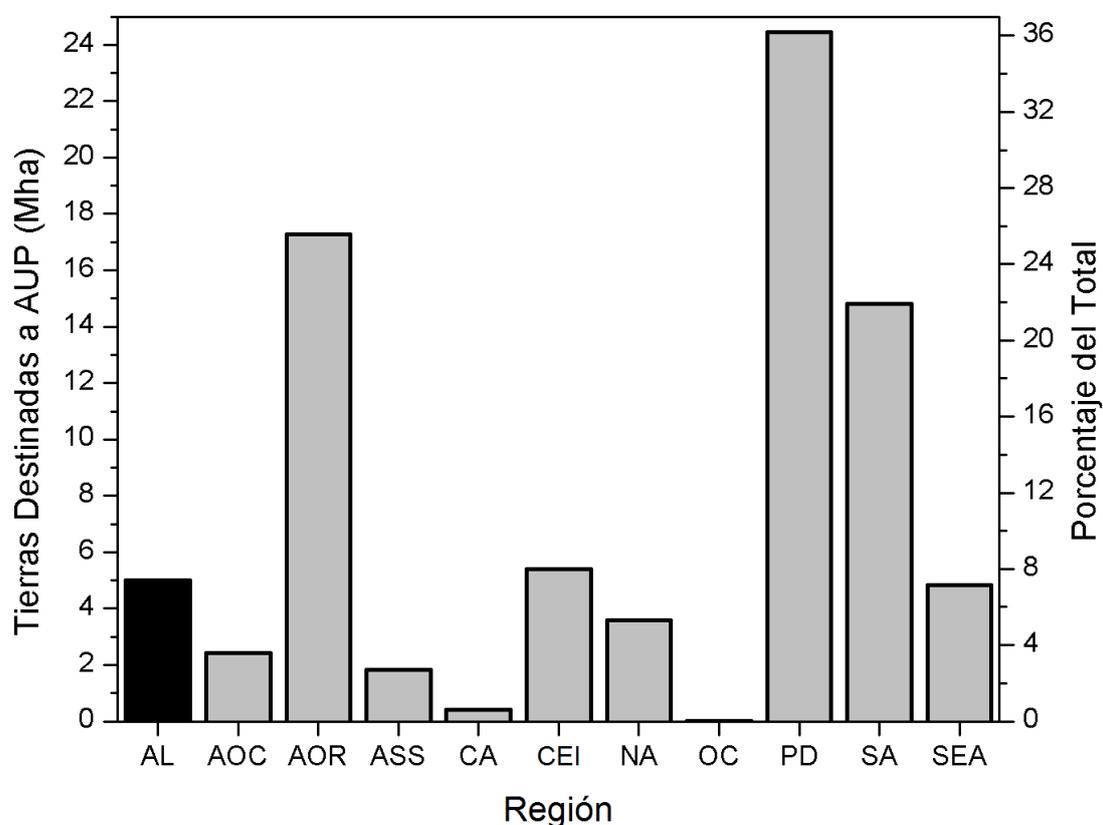


Figura 1.1: Distribución de la AUP en el mundo. Las abreviaciones regionales son: América Latina (AL), Asia Occidental (AOC), Asia Oriental (AOR), África Subsahariana (ASS), Caribe (CA), Comunidad de Estados Independientes (CEI), Norte de África (NA), Oceanía (OC), Países Desarrollados (PD), Sur de Asia (SA), Sudeste Asiático (SEA). Fuente: [51]

En todo el mundo, la AUP constituye una porción pequeña (pero no despreciable) de las tierras de cultivo. El 5,9% de las tierras se encuentran destinadas a estos fines (67,4 Mha), pero con una enorme variabilidad según la región geográfica (ver *Figura 1.1*). En particular, las tres regiones con la mayor extensión de la AUP son (en orden decreciente): los países desarrollados (24,46 Mha), el este asiático (17,29 Mha) y el sur de Asia (14,83 Mha). En comparación, América Latina (en **negrita** en la *Figura 1.1*) constituye sólo el 7,4% del total (5,01 Mha). Además, puede constatar que alrededor del 90% de las ciudades con al menos 50.000 habitantes presentan al menos una extensión de cultivo de AUP[51].

Dentro de cada centro urbano, los principales cultivos son arroz (17,1 Mha), trigo

(16,3 Mha) y maíz (11,7 Mha), que constituyen alrededor del 56 % de la tierra cultivada. Evidentemente, los cultivos principales varían enormemente según la región, pero en Latinoamérica son maíz, caña de azúcar y soja (en importancia decreciente)[51]. Es importante destacar que en algunas partes del mundo la AUP ha tomado un rol crucial en la seguridad alimentaria de las ciudades, ese es el caso de Beijing (con la mitad de los vegetales disponibles provenientes de la AUP) y el de Hanoi (donde la horticultura urbana y periurbana provee de más de 150 mil toneladas de frutas y verduras al año)[39].

1.1.2.2. Situación de América Latina y Argentina

En América Latina, un caso excepcional en el rol de la AUP en la seguridad alimentaria ha sido el de Cuba. Al sufrir desde la década de 1960 de un bloqueo económico, el gobierno cubano ha impulsado un programa de producción de alimentos para el auto-abastecimiento urbano, sembrando más de 6300 ha de huertos intensivos y produciendo 21,6 millones de dólares al año en alimentos. Otro caso interesante es de la Ciudad de México, donde la AUP ocupa a un 19 % de la mano de obra agrícola total[20].

En la Argentina hay dos lugares de mayor desarrollo de la AUP: la ciudad de Rosario y el **Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA)**. En la ciudad santafesina, se desarrollan conjuntamente dos programas de fomento de la AUP, el ProHuerta del INTA (de alcance nacional y fundado con el objetivo de paliar el impacto de la hiperinflación de 1989 en los alimentos) y uno fundado por el municipio en 2002 (como respuesta a la crisis económica del 2001). Tras dos años de financiamiento continuo, se registraron en la ciudad 800 huertos comunitarios, con una producción de verduras para 40 mil personas. Asimismo, este programa benefició a cerca de diez mil familias de bajos ingresos, aportándoles más 150 dólares por mes, una cantidad por encima de la línea de pobreza[20].

1.1.2.3. Área Metropolitana de Buenos Aires:

El AMBA (ver *Figura 1.2*) está formado por los partidos del **Gran Buenos Aires** (la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, más Almirante Brown, Avellane-

da, Berazategui, Esteban Echeverría, Ezeiza, Florencio Varela, General San Martín, Hurlingham, Ituzaingó, José C. Paz, La Matanza, Lanús, Lomas de Zamora, Malvinas Argentinas, Merlo, Moreno, Morón, Quilmes, San Fernando, San Isidro, San Miguel, Tigre, Tres de Febrero y Vicente López), junto a los partidos que adicionalmente conforman el **Aglomerado del Gran Buenos Aires** (Cañuelas, Coronel Brandsen, Campana, Escobar, Exaltación de la Cruz, General Las Heras, General Rodríguez, Luján, Marcos Paz, Pilar, Presidente Perón, San Vicente y Zárate) y el **Gran La Plata** (Berisso, Ensenada y La Plata).

Para este trabajo se considerará la clasificación regional tomada de [20]:

- **Urbano:** CABA, Almirante Brown, Avellaneda, Esteban Echeverría, General San Martín, Hurlingham, Ituzaingó, José C. Paz, Lanús, Lomas de Zamora, Malvinas Argentinas, Morón, Quilmes, San Fernando, San Isidro, San Miguel, Tigre, Tres de Febrero y Vicente López.
- **Periurbano Norte:** Campana, Escobar, Exaltación de la Cruz, Luján, Pilar, Zárate.
- **Periurbano Oeste:** General Las Heras, General Rodríguez, La Matanza, Marcos Paz, Merlo y Moreno.
- **Periurbano Sur:** Berazategui, Berisso, Cañuelas, Coronel Brandsen, Ensenada, Ezeiza, Florencio Varela, La Plata, Presidente Perón y San Vicente.

El AMBA tiene una población de 14,5 millones de habitantes con una densidad de 1305 hab./km², representando el 36 % del total del país y el 74,3 % de la provincia de Buenos Aires[19]. Para el año 2011, el 5,8 % de los habitantes se encontraban por debajo de la línea de pobreza y 1,7 % por debajo de la línea de indigencia[20].

La AUP en torno a la ciudad de Buenos Aires se ha desarrollado al menos desde mediados del siglo XX, con la producción de frutas en las islas del delta bonaerense. Actualmente, la producción se ha vuelto más heterogénea, siendo los vegetales de huerta los más abundantes (acelga, alcaucil, apio, berenjena, brócoli, cebolla de verdeo, chaucha, choclo, coliflor, escarola, espinaca, frutilla, hinojo, lechuga, perejil, pimiento, puerro, remolacha, repollo blanco y colorado, tomate y zapallito). Además,

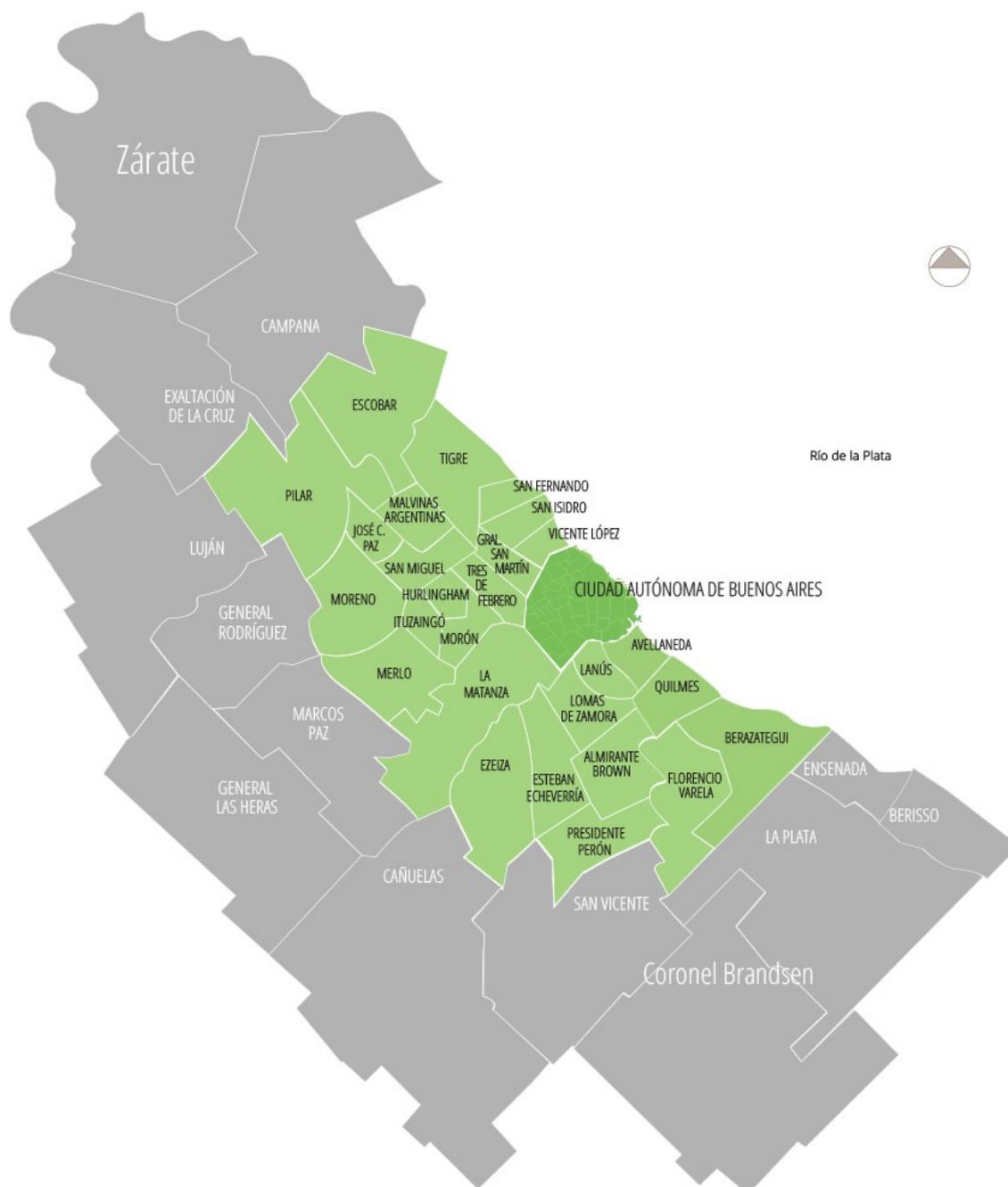


Figura 1.2: Mapa del Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA). Fuente: [35]

las últimas décadas verificaron un cambio en la demografía de los productores: desde inmigrantes italianos y portugueses a inmigrantes paraguayos y bolivianos (“bolivianización”)[4].

En la actualidad, las principales actividades agropecuarias en el AMBA son[20]:

- **Hortícola:** verduras de hoja, tomate, pimiento, berenjena, chaucha, zapallito, aromáticas, y frutas finas, como la frutilla, frambuesa, etc.
- **Florícola y de plantas ornamentales:** arbustos y forestales, césped, etc.
- **Avícola:** producción de huevos y pollos.
- **Ganadera**
- **Apícola**

La horticultura, en particular, se desarrolla de manera intensiva con un elevado grado de diversificación, sobre todo en el periurbano sur. En esta región es notable la difusión del empleo de invernaderos, en contraposición con las zonas oeste y norte, donde predomina el cultivo a campo abierto[20]. De hecho, para el año 2002 (último año para el que se tienen datos completos del Censo Nacional Agropecuario), el 20,2 % de las tierras dedicadas a la horticultura y la floricultura se realizaban en invernadero o con alguna otra forma de cubierta[18], sobre todo plástica. Aún así, puede constatarse que sigue siendo baja la utilización de plásticos en la agricultura en el AMBA, excepto para la producción de frutilla en surco (por *mulching*) o en barracas de tomate[4].

Debe destacarse que **el plástico empleado en invernaderos y *mulching* en la Argentina es el polietileno** (ver Sección 1.2.4.3).

1.2. Polietileno

El **polietileno** (PE, en adelante) es un polímero alifático de fórmula $(C_2H_4)_n$ (ver *Figura 1.3a*). Su monómero es el **etileno** (o eteno, ver *Figura 1.3b*), un hidrocarburo gaseoso obtenido a partir del petróleo. Fue sintetizado por primera vez,

accidentalmente, por el químico alemán Hans von Pechmann[56] al estudiar el diazometano (CH_2N_2). El primer método industrial práctico para producirlo fue desarrollado y patentado por el químico británico Michael Perrin[41].

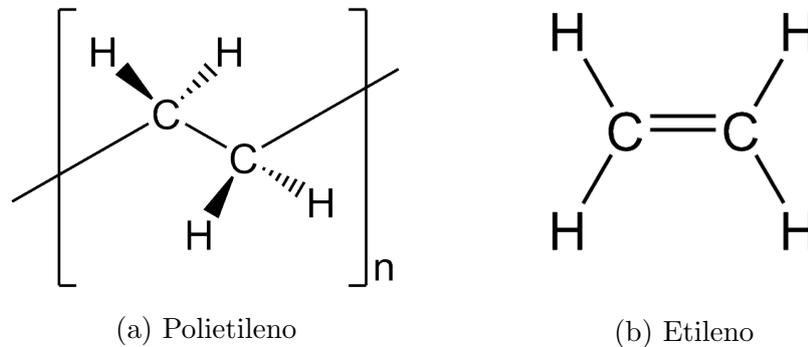


Figura 1.3: Estructuras químicas del polietileno y su monómero, etileno.

1.2.1. Propiedades

A continuación se enumeran algunas de las propiedades del polietileno. Esta lista no es exhaustiva. Los valores numéricos fueron tomados de [55].

- **Eléctricas:** es un buen aislante eléctrico, aunque puede cargarse electrostáticamente con mucha facilidad.
- **Mecánicas:** presenta baja dureza (D40-D70) y rigidez (0,1-1,1 GPa), pero alta ductilidad (10-20 MPa) y resistencia a impactos (~ 1 J/m).
- **Ópticas:** puede ser transparente u opaco de color blancuzo, según su historia térmica. En general, la transparencia es mayor cuanto menor sea la densidad del PE.
- **Químicas:** por su composición, es químicamente similar a la parafina, resistente a ácidos y bases fuertes, así como a oxidantes y reductores suaves. Puede ser disuelto en solventes aromáticos (como tolueno o xileno) a altas temperaturas. Casi no absorbe agua y su permeabilidad a gases polares es menor a la de otros plásticos. Se vuelve muy quebradizo al exponerlo a la luz solar, por lo que se le suele agregar un estabilizador UV, como el negro de carbón.

- **Térmicas:** presenta un bajo punto de fusión (105-130 °C), que varía enormemente en función de la composición en mezclas comerciales. Es un **termoplástico** (porque puede moldearse a altas temperaturas) y puede soldarse.

1.2.2. Clasificación

El PE puede ser clasificado según la densidad y el grado de ramificación, así como según el peso molecular:

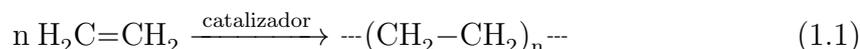
- **PE de alta densidad (HDPE):** es un PE con una densidad mayor a 0,941 g/cm³[3]. Presenta un bajo grado de ramificación, conformado principalmente por cadenas líneas fuertemente empaquetadas. Posee una elevada tensión de rotura (20-35 MPa[55]), por lo que se lo usa en *packaging* de alimentos, botellas, contenedores de basura y cañerías de agua.
- **PE de media densidad (MDPE):** es un PE con una densidad entre 0,926 y 0,940 g/cm³[3]. Normalmente es una mezcla de LDPE y HDPE, por lo que sus propiedades son intermedias a ambos materiales. Tiene una buena resistencia a golpes y caídas, y es más resistente a indentaciones que el HDPE. Se lo usa en cañerías de gas y en *packaging*.
- **PE de baja densidad (LDPE):** es un PE con una densidad entre 0,910 y 0,925 g/cm³[3], con un elevado grado de ramificación por cadenas cortas y largas. Esto disminuye su capacidad de empaquetamiento en la estructura cristalina y resulta en fuerzas intermoleculares menos intensas. Esto conduce en tensiones de rotura menores y mayor ductilidad. Se lo usa tanto para contenedores rígidos y películas plásticas.
- **PE lineal de baja densidad (LLDPE):** es un PE con una densidad entre 0,919 y 0,925 g/cm³[3]. Es un polímero lineal con cadenas cortas, normalmente hechas por copolimerización de etileno con α -olefinas de cadena corta. Tiene una mayor tensión de rotura que el LDPE (20 MPa frente a 10-17 MPa) y una mayor resistencia al impacto (240–694 J/m frente a 294–970 J/m)[55]. Se lo usa principalmente en *packaging*, principalmente en bolsas y láminas.

- **PE de muy baja densidad (VLDPE):** es un PE con una densidad entre 0,880 y 0,915 g/cm³[33]. Al igual que el LLDPE, presenta un elevado grado de ramificación y se lo usa en mangueras y tubos, en bolsas para alimentos congelados, así como en otras formas de *packaging*.
- **PE de ultra alto peso molecular (UHMWPE):** es un PE con peso molecular entre 3 y 6 millones de una. Es un material liviano y de la tensión de rotura (21 MPa), que puede ser maquinado como madera. Es un buen sustituto para el acero para piezas sujetas constantemente a desgaste, gracias a su capacidad de autolubricación y resistencia a la abrasión, desgaste, corrosión y rotura.[55]
- **PE entrecruzado (XLPE):** es un PE cuyas cadenas moleculares se encuentran entrecruzadas formando una red tridimensional. Este proceso aumenta su resistencia y su tenacidad, por lo que se lo suele usar en tanques para compuestos químicos agresivos y en cañerías[26]. También se lo emplea como material aislante en cables de voltajes mayores a 10 kV[55].
- **PE clorado (CPE):** es una variante del PE con un contenido de cloro del 35 al 44 %[29][58]. De consistencia gomosa, se lo usa en mezclas con PVC para incrementar la resistencia a impacto y al clima. Al agregar el CPE a otras poliolefinas, reduce su inflamabilidad.
- **Copolímeros:** el PE suele ser copolimerizado con distintos monómeros para otorgarle distintas propiedades al material. El ejemplos más común es el **vinil acetato**, para dar **etilvinil acetato (EVA, en adelante)**. Este material se usa como suela en zapatillas deportivas.

1.2.3. Producción

El etileno (ver *Figura 1.3b*) puede ser polimerizado mediante la acción de iniciadores (como peróxidos orgánicos) y catalizadores (como Ziegler-Natta). Las condiciones para la polimerización varían enormemente e influyen notablemente en la estructura final y sus propiedades[26].

La *Ecuación 1.1* muestra la reacción generalizada de polimerización del etileno, donde n es frecuentemente mayor a 1000.



A n también se lo denomina el **grado de polimerización (GP)**.

A la salida del reactor, el PE es normalmente o un polvo blanco o sólido granular. Éste suele ser luego fundido para agregarle distintos aditivos, necesarios para mejorar la estabilidad y las propiedades del PE. A continuación, se lo convierte en *pellets* de ~ 3 mm de diámetro, que son luego transportados a su destino.

Como ya se mencionó en la **Sección 1.2.2**, el etileno puede ser copolimerizado con otros compuestos vinílicos, tales como el 1-buteno, 1-octeno y el vinil acetato. Estos comonómeros son incorporados en la cadena polimérica, para una composición en el producto final de 0-1 % m/m en HDPE y hasta 40 % m/m para algunas variantes de EVA[26].

1.2.3.1. Polimerización por Catálisis con Metales de Transición

Además de la polimerización por vía radicalaria, el polietileno puede sintetizarse mediante el uso de un catalizador metálico. Su uso es de tal importancia que, en el año 2008, el 73 % (56 millones de toneladas) de la producción mundial de polietileno se realizó por esta vía[26].

Los catalizadores metálicos a ser empleados deben cumplir con los siguientes requisitos:

- La actividad tiene que ser lo suficientemente elevada como para ser económicamente viable y los residuos del catalizador tienen que ser lo suficientemente bajos como para obviar tratamientos posteriores.
- El catalizador debe ser capaz de proveer una variedad de pesos moleculares del polímero.
- Control de la polidispersión.

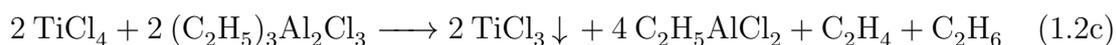
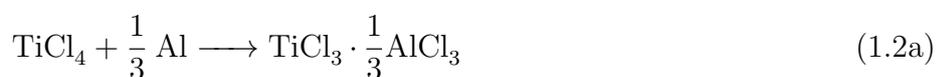
- Se debe lograr incorporar el comonomero al polímero. Esto se puede detectar por cambios en la densidad y la distribución de la composición.
- El perfil cinético del catalizador debe ajustarse al proceso elegido.

Los catalizadores más comunes son los de Ziegler-Natta (en particular, los preparados a partir de TiCl_3), el de Phillips (preparado al depositar CrO_3 en sílica) y los de sitio único (metallocenos)[58]. Esta clase de catalizadores son cruciales para la producción de PE, y sin ellos no sería práctica la producción de PE lineales.

Ziegler-Natta: Este catalizador fue desarrollado en la década de 1950 por Karl Ziegler en Alemania y Giulio Natta en Italia. No se trata de un compuesto puro, sino de sólidos inorgánicos heterogéneos, esencialmente insolubles en hidrocarburos y otros solventes orgánicos comunes. En su forma reducida son polvos coloreados (desde violeta a gris y marrón) o sólidos granulares. Como pueden ser envenenados con trazas de oxígeno y agua, se los preserva en atmósfera de nitrógeno u otro gas inerte.

En general están compuestos de dos compuestos fundamentales: el catalizador y un cocatalizador, éste último un alquil metal. Como juntos no son estables para el almacenamiento, sólo se los combina en el reactor.

Originalmente, el catalizador consistía principalmente en TiCl_3 obtenido a partir de la reducción del TiCl_4 con Al metálico, hidrógeno o un alquil-aluminato (el cocatalizador):



En todos los casos, el producto predominante es el TiCl_3 y el cocatalizador preferido es el **cloruro de dietilaluminio (DEAC)**, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. Como en todos los casos la actividad es baja (500-1000 g PE/g catalizador) y se requerían de post-tratamientos, todos estos catalizadores son ahora obsoletos.

Actualmente, se emplean catalizadores soportados, donde el soporte es un compuesto inorgánico, normalmente sales de Mg y sílica. En particular, el MgCl_2 es el soporte ideal para el TiCl_3 , puesto que ambos compuestos presentan estructuras cristalinas similares[8]. Esto hace que sea el catalizador más importante a escala mundial para la polimerización de olefinas.

El mecanismo de la polimerización por Ziegler-Natta no está completamente estudiado. Como toda polimerización por crecimiento en cadena, los pasos elementales son la iniciación, la propagación y la terminación (por transferencia de cadena). Para más detalle del mecanismo, ver [26].

Phillips: Estos catalizadores fueron desarrollados por las empresas estadounidenses Phillips Petroleum (hoy Chevron Phillips Chemical) y Standard Oil Company of Indiana (hoy Amoco Corporation), tras la Segunda Guerra Mundial, con el objetivo de explorar formas de convertir olefinas en combustibles o lubricantes[26]. Entre los diversos catalizadores metálicos probados, se encontraban los de cromo soportados sobre sílica (**catalizadores de Phillips**) y los de molibdeno soportados sobre alúmina (**catalizadores de Standard of Indiana**). Los catalizadores de Phillips fueron comercializados agresivamente y hoy son los más usados en la producción de HDPE. En cambio, los de Standard of Indiana tienen un uso muy limitado.

El catalizador se prepara impregnando la superficie de sílica con CrO_3 u otro compuesto de cromo. Nótese que se requiere de un óxido refractario (como la sílica) para estabilizar a los compuestos de cromo, ya que se descomponen a las temperaturas necesarias para la activación del catalizador de Phillips ($>500\text{ °C}$)[26]. Luego, se lo calcina al aire, activándolo. Además de que sólo una fracción del cromo es catalíticamente activa, el mecanismo de catálisis todavía es desconocido, aunque se cree que se forma un compuesto organocromado[53]. Usualmente, se asume que el catalizador activa forma un enlace ester que une al cromato con la superficie de sílica (ver *Figura 1.4*).

La polimerización es inicialmente lenta, quizás porque los productos de oxidación bloquean los sitios activos. Por lo tanto, estos catalizadores presentan un período de inducción, que no se observa si se lo reduce previamente con CO. A diferencia

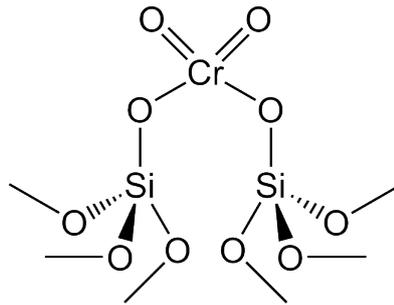


Figura 1.4: Posible estructura química del catalizador de Phillips.

de los catalizadores de Ziegler-Natta, los de Phillips no requieren de un cocatalizador. Asimismo, la distribución de pesos moleculares es bastante amplia debido a la presencia de varios sitios activos.

Sitio único: Estos catalizadores consisten en compuestos organometálicos donde el metal de transición se encuentra “ensanguchado” entre dos ligandos aromáticos por enlaces- π (denominados **metallocenos**)[9]. En la *Figura 1.5* se encuentran algunos ejemplos con Zr, Fe y Ti. Además de los metallocenos, también existen catalizadores de sitio único no metalocénicos, formados por quelatos de Pd, Ni y Fe, y son de desarrollo más reciente[26]. Nótese que estos catalizadores, aunque tecnológicamente importantes, contribuyen con menos del 4% a la producción mundial de PE, y es poco probable que eso cambie en el futuro inmediato.

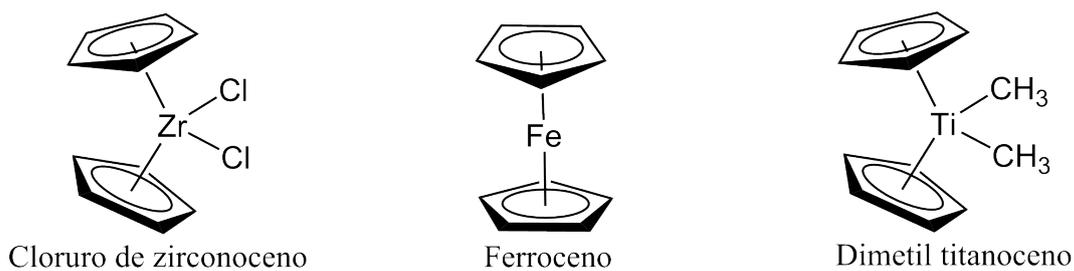


Figura 1.5: Estructuras químicas de metallocenos comunes.

Como cocatalizadores se usan principalmente dos grupos de compuestos: **metilaluminoxanos** (MAO) y **arilboranos**. Los MAO se preparan a partir de trimetil aluminio (TMAL) en tolueno según:



donde el agua debe ser introducida a bajas temperaturas para evitar reacciones potencialmente violentas. Por otra parte, entre los arilboranos, el más común es el tris(pentafluorofenil)borano (FAB), un ácido de Lewis fuerte, sólido ($T_f = 126 - 131$ °C), sensible al aire y ligeramente soluble en hidrocarburos. La *Figura 1.6* muestra la estructura de este compuesto.

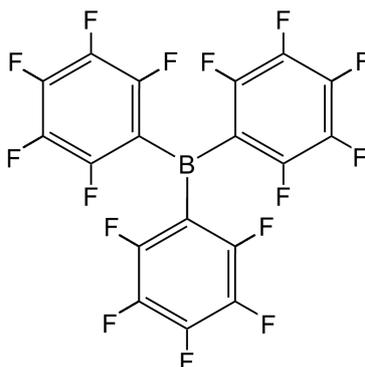


Figura 1.6: Estructura química del tris(pentafluorofenil)borano (FAB).

Para más información, ver [26].

1.2.3.2. Polimerización por Vía Radicalaria

La polimerización por vía radicalaria fue estudiada inicialmente por químicos británicos trabajando en el Imperial Chemical Industries (hoy parte de AkzoNobel) en la década de 1930 (entre ellos, Perrin). Los iniciadores más comunes para la polimerización del etileno son los peróxidos orgánicos.

Este proceso se realiza a altas presiones (entre 1000-3000 bar), en las que tanto el monómero y el polímero se encuentran en fase líquida. Asimismo, al trabajar a altas temperaturas (normalmente, por encima de los 200 °C), el polietileno se encuentra disuelto en el monómero, permitiendo que la reacción se desarrolle en fase homogénea. Luego, el PE formado se puede precipitar tras enfriar la reacción en un tanque post-reactor.

En el reactor, los peróxidos orgánicos se disocian homolíticamente para generar radicales libres. Estos son los responsables de iniciar la polimerización del etileno

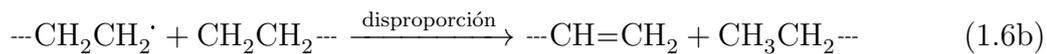
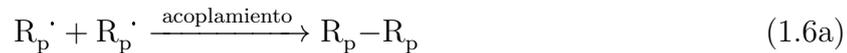
por reacción en cadena:



Luego, la propagación se desarrolla por la adición repetida de monómeros:



La terminación puede ocurrir o por combinación (acoplamiento) de radicales o por reacciones de disproporción:



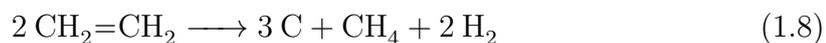
Las transferencias de cadena pueden producirse por la abstracción de un protón del monómero o del solvente. Se puede usar un hidrocarburo de bajo peso molecular, como el butano, como agente de transferencia de cadena y así bajar el peso molecular.



donde XH puede ser el solvente o un agente de transferencia de cadena.

Nótese que este mecanismo sigue siendo válido para la copolimerización con monómeros como el EVA.

Además de los potenciales peligros asociados al manejo de peróxidos, el etileno puede descomponerse violentamente bajo las condiciones de trabajo, según la siguiente reacción:



Esta reacción ocurre a >300 °C y es altamente exotérmica, requiriendo de una rápida despresurización del reactor y la inyección de nitrógeno y agua en los gases evacuados[26].

Como lo indica la *Ecuación 1.4*, la polimerización del etileno a altas presiones es iniciada por peróxidos orgánicos, en particular, se emplean peroxiésteres y dialquil peróxidos (algunos de los cuales se encuentran descritos en la *Figura 1.7*). Se emplean en solución por razones de seguridad, pues son propensos a descomposiciones violentas. Esto puede darse por muchos factores, siendo los más comunes el sobrecalentamiento y la presencia de impurezas metálicas (que catalizan la descomposición).

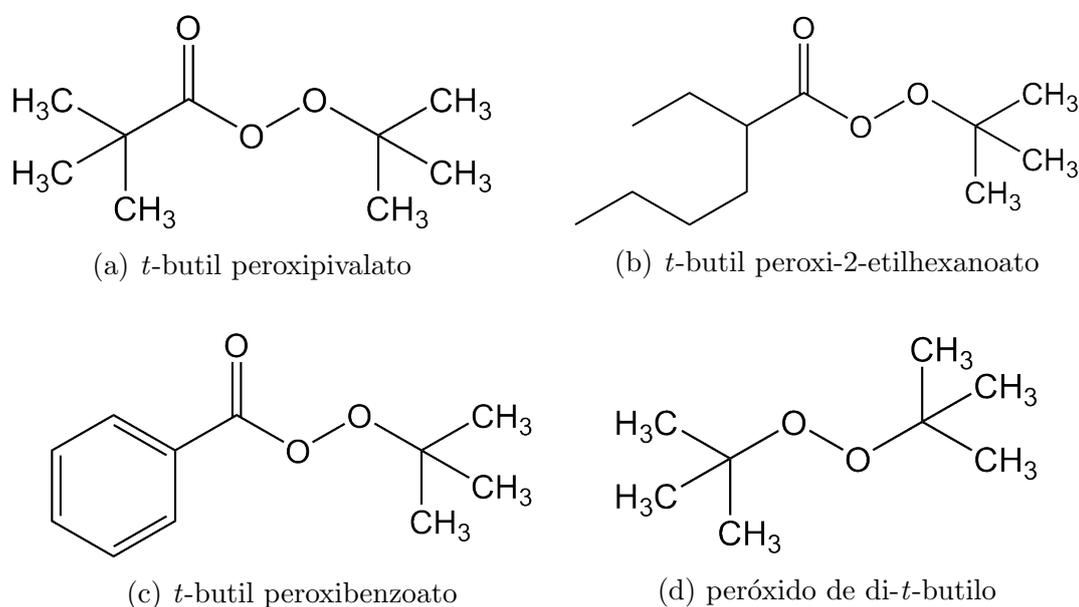


Figura 1.7: Peróxidos empleados en la polimerización de PE por vía radicalaria.

1.2.4. Aplicaciones

1.2.4.1. Escala mundial

En 2008, la demanda mundial de PE (en todas sus formas) se estimó en 77 millones de toneladas métricas, con el HDPE abarcando el 44% del total[26] (lo que puede verificarse en la *Figura 1.8a*). Las aplicaciones del PE son múltiples y dependen en gran parte de las propiedades mecánicas, ópticas y térmicas. El LDPE y el LLDPE, por ejemplo, son especialmente útiles para producir películas para empaquetamiento de alimentos, mientras que el HDPE es más apropiado en cañerías,

recipientas y cubiertas (ver **Sección 1.2.2**). La *Figura 1.8b* muestra las principales aplicaciones de todas las formas del PE, donde se verifica que su uso enormemente mayoritario es el de *packaging*, en particular de alimentos.

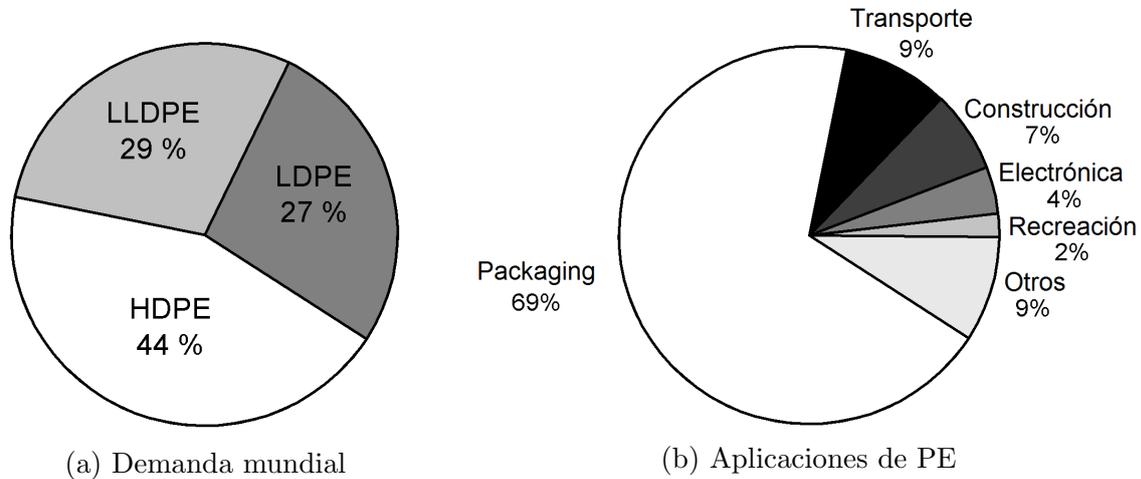


Figura 1.8: Demanda mundial y aplicaciones del PE.

En particular, las aplicaciones para cada tipo de PE son:

- **HDPE:** Cañerías y acoples, tanques de petróleo, juguetes, baldes, contenedores, películas para *packaging*, botellas para alimentos, tablas de cortar, recubrimientos anti-corrosión para paredes, particiones para baños, elementos de protección radiológica, implantes prostéticos, utensilios de cocina, aislantes de cables, bolsas, envoltorios de alimentos.
- **LDPE:** Acoples resistentes a químicos, tanques, contenedores para agua, plaguicidas y fertilizantes, contenedores para comida, equipamiento de laboratorio, cañerías de agua y gas, baldes, vasos, aislantes para cables, guantes, utensilios de cocina, superficies de trabajo resistentes a la corrosión, barreras anti-humedad, *packaging* para líquidos, películas y láminas para *packaging*, botellas, juguetes, bolsas, cortinas de baño.
- **LLDPE:** *Packaging*, en particular bolsas y láminas, juguetes, botellas, contenedores, cañerías.
- **UHMWPE:** Cintas transportadoras, elementos para minería, prótesis ortopédicas, implantes de cadera, hombros y rodilla, separadores para batería

de auto, tanza para cañas de pescar, redes, suelas de zapato.

- **PE con EVA:** Bolsas para congelador, cubiertas agrícolas, suelas de zapato, tetinas para mamaderas, tubos flexibles, mangueras de aspiradoras.
- **CPE:** PVC, *liners* para horticultura, materiales ignífugos.

La *Figura 1.9* muestra los diez principales productores mundiales de PE en 2006. Se puede ver que el principal productor fue The Dow Chemical Company (USA), seguido por Exxon Mobil (USA) y SABIC (Arabia Saudí). Nótese que estas estadísticas son en realidad estimaciones, dado que muchas plantas pueden reorientar su producción de LDPE a HDPE (y viceversa) en función de la demanda. Además, debe considerarse que desde el 2008, algunas empresas fueron fusionándose (el caso de Basell y Equistar). En general, se puede verificar que los principales productores de PE son Estados Unidos, Arabia Saudí y China.

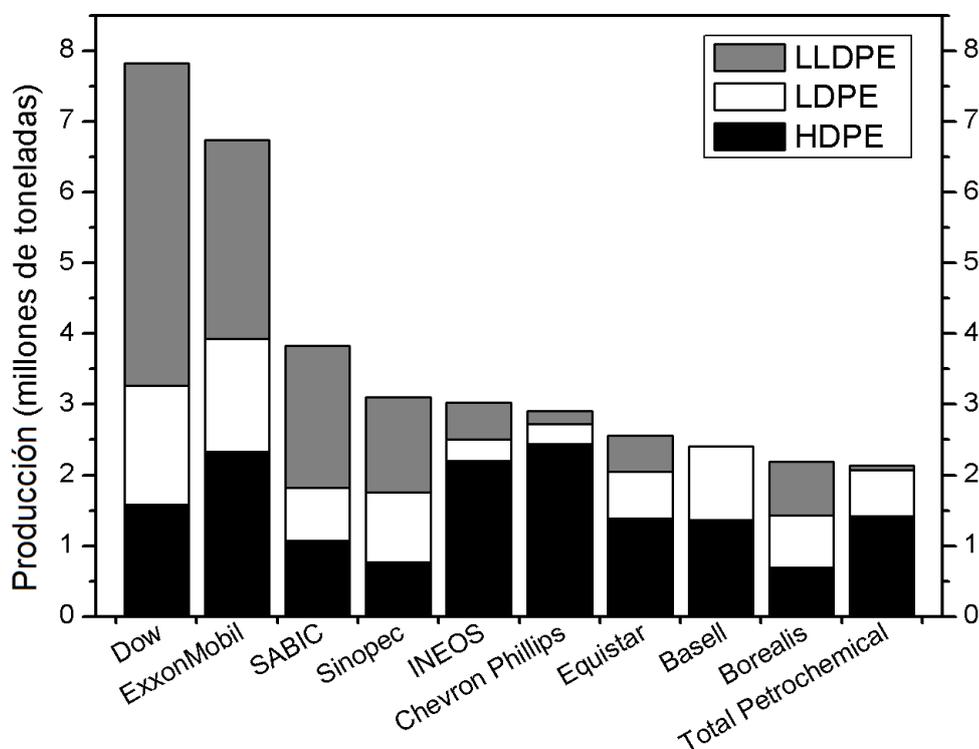


Figura 1.9: Producción mundial de PE en 2008.

1.2.4.2. Situación argentina

En comparación con su contraparte mundial, la producción de PE (y de cualquier otro plástico) en Argentina es pequeña. En 2017, la producción total de PE apenas superaba las 600 mil toneladas[28] (para 1,65 millón de toneladas de toda clase de plástico), aun a pesar de un crecimiento constante durante toda la década ($\sim 3,7\%$). Esto se debe al hecho de que la industria petroquímica requiere de elevados costos de inversión y a que la industria transformadora del plástico está compuesta principalmente por PyMEs.

En la Argentina, existen siete polos petroquímicos: cuatro en la provincia de Buenos Aires (Bahía Blanca, Campana-San Nicolás, Ensenada y Gran Buenos Aires), uno en la provincia de Santa Fe (San Lorenzo-Puerto San Martín), uno en la provincia de Córdoba (Río Tercero) y uno en la provincia de Mendoza (Luján de Cuyo). El único productor de PE en el país es PBB Polisur (Dow Chemicals), cuya planta se encuentra en Bahía Blanca, pero es abastecida de etano por YPF (a través de la empresa MEGA). El etano es luego convertido en etileno por craqueo.

Para 2017, el consumo nacional de PE era de 649 mil toneladas, siendo el 50% producido localmente y el restante importado. Esto implica que el PE producido sobrante se destinó a exportación, siendo Brasil el principal destino (29%), así como el segundo proveedor (20%)[28].

1.2.4.3. Cubiertas agrícolas

El empleo de plásticos en la agricultura data de 1948, cuando E.M. Emmert construyó un invernadero cubierto de láminas de acetato de celulosa. Su objetivo inicial era construir un invernadero a partir de materiales más baratos, repitiéndolo también en túneles y en láminas para *mulching*. Eventualmente, Emmert decidió usar PE por considerarlo más eficiente[30].

Gracias al empleo de PE, el uso de películas plástico se extendió por todo el mundo. Para 2017, el consumo de este tipo de plásticos alcanzó las 3,9 millones de toneladas (1,8 millones para *mulching*, 1,3 millones para invernaderos y túneles, el resto para ensilado y silo bolsa). Respecto al consumo por región geográfica, se puede verificar que los principales consumidores se encontraban en Asia (ver *Figura*

1.10). En particular, es importante destacar el hecho de el 80 % de los invernaderos del mundo se encuentran en el Lejano Oriente (China, Corea y Japón), mientras que el 15 % se encuentran en la cuenca del Mediterráneo. De hecho, hoy en día, el principal consumidor es China, con un volumen total de un millón de toneladas por año[12].

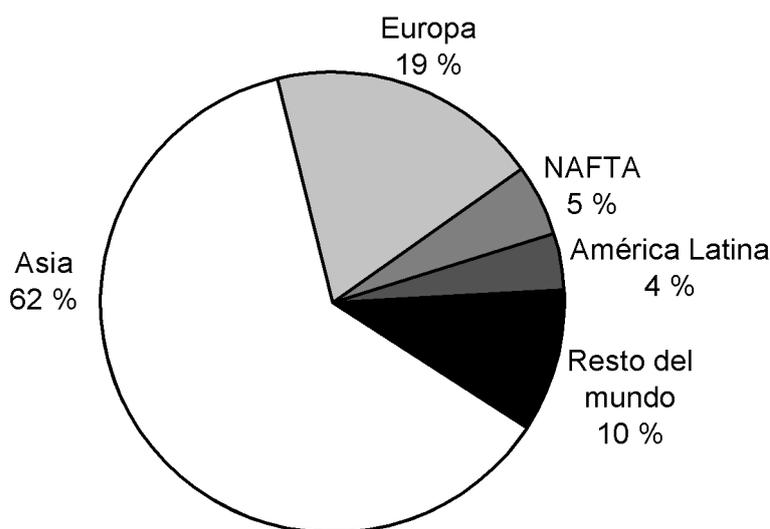


Figura 1.10: Distribución mundial de plásticos agrícolas en 2015.

Las aplicaciones más importantes para los plásticos agrícolas son:

- **Mulching:** Consiste en la cubierta del suelo con distintos materiales para conservar la humedad del suelo, aumentar la fertilidad y la salud del suelo, evitar la proliferación de hierbas y mejorar la estética del área. Esta técnica se viene empleando desde la Antigüedad, aunque antes del advenimiento de los plásticos se recurría a hojas secas, paja, corteza, papel, grava, desechos orgánicos, etc. Para esta técnica es muy común el empleo de láminas de PE (normalmente LLDPE o LDPE) de 20-30 μm de espesor, normalmente de color negro, ya que bloquea más eficientemente la radiación solar[30].
- **Invernadero:** Es una estructura grande en la que es posible mantenerse de pie y trabajar, aunque en Estados Unidos se lo define como una estructura permanente y pasible de impuestos, con ventilación automática. Las películas usadas para esta aplicación tienen entre 80 y 220 μm de espesor y hasta 20 m de ancho. Suelen ser de mono o tricapa, según el país. Se suele usar LLDPE,

copolimerizado con EVA o EBA (etilbutil acrilato), aunque en Japón se usa también PVC plastificado. Pueden durar entre 6 y 45 meses, dependiendo de los fotoestabilizadores empleados[12].

- **Túnel bajo:** Es básicamente un invernadero en miniatura, diferenciándose principalmente en el hecho de que no cuenta con calefacción o ventilación alguna y en que es portátiles. Está formado básicamente en un marco de madera o metal en forma semicircular, cubierto en su parte superior con una película de plástico. Aunque los primeros túneles bajos se originaron en la Francia del siglo XVII, los túneles de plásticos se empezaron a usar en Japón en la década de 1950[38]. Al igual que los invernaderos, se suelen emplear cubiertas de PE con EVA o PVC (Japón), que pueden ser transparentes o difusas, con un espesor de 30 a 150 μm y un ancho de 1,2 a 3 m (para espárragos y sandías) o de 3 a 6 m (para frutillas y melones)[30].
- **Silo:** Es una estructura artificial para almacenar grano o alimento para ganado. Aunque normalmente los silos están hechos de madera, hormigón armado o metal, el uso de silo bolsa es cada vez más común por su costo menor. Este último es un tubo plástico (normalmente PE, pero también puede ser PP) de 2,4 a 3,6 m de diámetro que se llena con una máquina especial y se sella en ambos extremos. La bolsa se descarga con un tractor o un cargador, y se la va descartando a medida que se rompe.

1.2.5. Problemas Ambientales

1.2.5.1. Reciclado y degradación

Los principales problemas ambientales asociados a este polímero, y a los plásticos en general, radican de lo extendido de su uso y de su muy difícil biodegradabilidad. El reciclado del PE no es económicamente favorable, en gran parte debido a que la infraestructura desarrollada para la recolección, separación y reprocesamiento es muy limitada. En consecuencia, la mayor parte del PE desechado termina en rellenos sanitarios (ocupando el 8 % de los mismos[26]).

Para facilitar el reciclado, en 1988 la Sociedad de la Industria Plástica (actualmente, la Asociación de la Industria Plástica) desarrolló el Código de Identificación de Resina (RIC). Este sistema de códigos consiste en una serie de símbolos que aparecen en los productos plásticos para identificar la composición del material. En la *Figura 1.11* se encuentran los códigos con el tipo de plástico asociado. Nótese que tradicionalmente los plásticos número 7 (ver *Figura 1.11g*) no son reciclados.

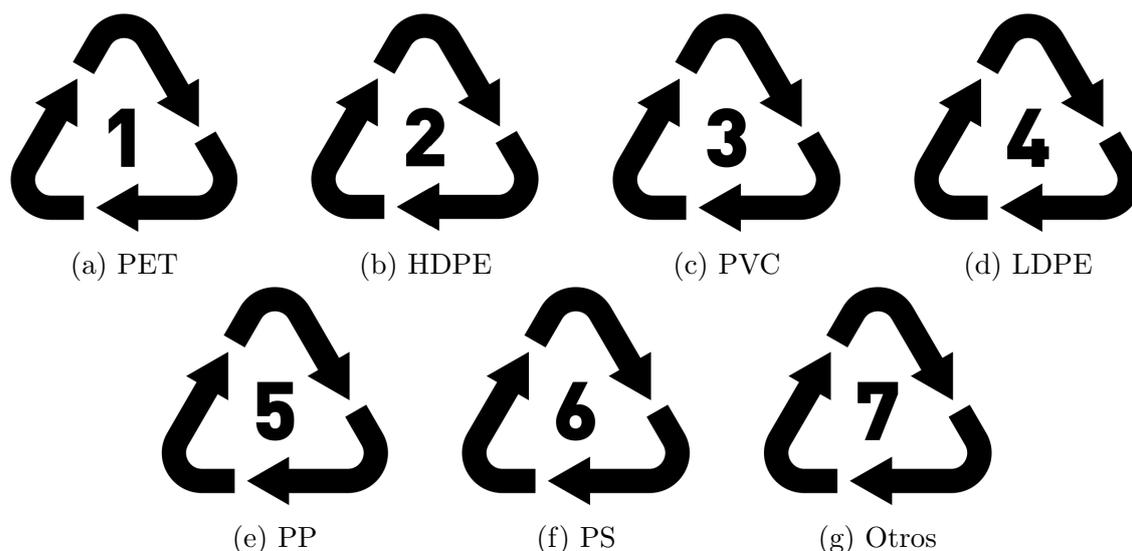


Figura 1.11: Código de Identificación de Resina.

Sin embargo, y a pesar de este y otras iniciativas, el reciclado de plásticos en general sigue siendo bajo en comparación con la producción mundial de plásticos. Por ejemplo, en Estados Unidos, los desperdicios plásticos post-consumo para el año 2008 se estimaron en 33,6 millones de toneladas, de las cuales sólo 2,2 millones (6,5%) fueron reciclados. De estos 2,2 millones de toneladas, el PE (contando todas sus variantes y mezclas) abarcaba el 41% (~900 mil toneladas)[52].

Los plásticos que no son reciclados suelen tener dos destinos principales: o son incinerados para producir energía (7,7%) o son “almacenados” en rellenos sanitarios (85,7%). En cuanto a la producción de energía, sólo el PE (como HDPE, LDPE y LLDPE) produjo en 2008 el 41% de los 31,96 MJ/kg (13,7 mil BTU/lb)[52] de energía generados. En la *Figura 1.12* se compara la energía total producida por la combustión de plásticos no reciclados con otras fuentes de combustión más tradicionales. Puede verificarse que el calor de combustión por kilogramo de los plásticos es

mayor al de la madera, el carbón y el coque.

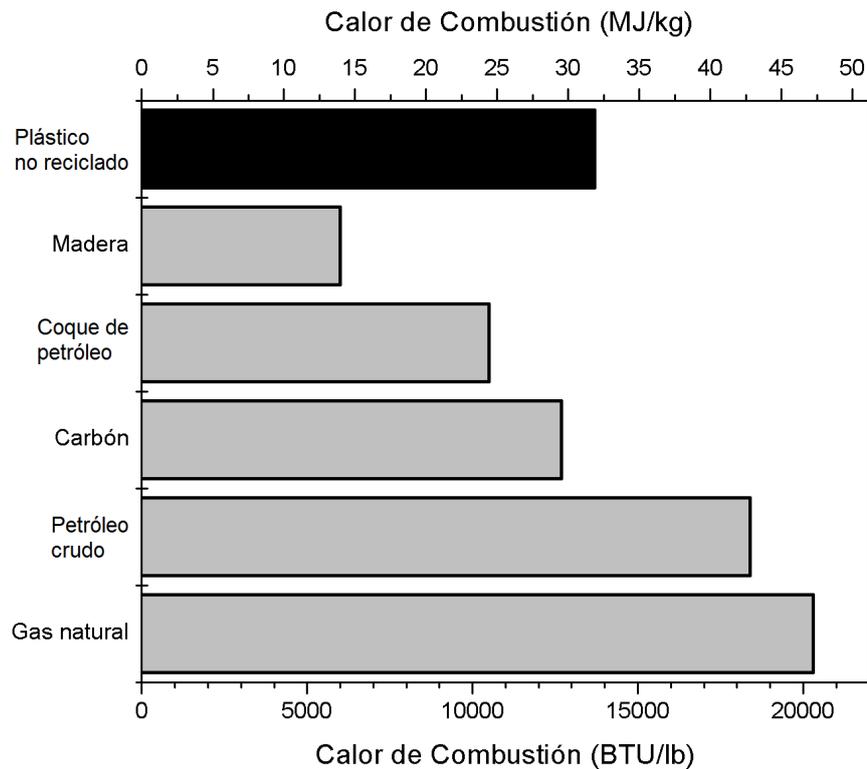


Figura 1.12: Energía producida en la combustión de plásticos no reciclados, comparada con otros combustibles tradicionales.

En cuanto a la degradabilidad, un polímero es definido como degradable o biodegradable si es susceptible de ser desintegrado en el ambiente, ya sea mediante fragmentaciones, ataques microbianos, etc.[48] La Unión Europea, además, requiere que luego de seis meses más del 90 % del compuesto inicial sea convertido en biomasa, agua y CO_2 [11]. El PE, al igual que otros plásticos, no es fácilmente biodegradable, por lo que tiende a acumularse en los rellenos sanitarios. Sin embargo, hay ciertas especies de bacterias y animales que son capaces de degradar el PE, entre las que se pueden listar:

- *Pseudomonas fluorescens* con la ayuda de *Sphingomonas*[21],
- *Brevibacillus borstelensis* en presencia de luz UV[16],
- *Acinetobacter sp.*, que puede degradar PE de bajo peso molecular[54],
- las bacterias presentes en aparato digestivo de la palomilla bandeada (*Plodia interpunctella*)[59],

- las orugas de la polilla de la cera (*Galleria mellonella*)[7].

Nótese que se ha encontrado que la biodegradabilidad puede ser aumentada en mezclas de PE con almidón[5] o al agregar aditivos biodegradables o foto-iniciadores, etc.[15][17] Aun así, la degradación requiere de una combinación de elementos termo y foto-oxidativos, además de la actividad biológica. Esto provoca que todos los intentos, hasta el momento, de biodegradar al PE con microorganismos resulten limitados.

El problema del escaso reciclado y la limitada biodegradabilidad provoca que gran parte del PE desechado termine sometido a la radiación solar (envejecimiento). En estas condiciones, el PE libera dos gases de invernadero, metano y etileno, lo cual es especialmente preocupante en el LDPE. Este polímero, al ser menos denso, se deteriora con más facilidad y libera metano, etileno, etano y propileno a un ritmo de 4-15 nmol/g de PE/día, dependiendo del gas[44].

1.2.5.2. Plásticos en suelos

Poco se conoce realmente sobre la influencia de los desechos plásticos en suelos, en comparación con la contaminación marina. Aun así, un estudio sobre suelos industriales detectó una composición de 0,03 a 6,7 % de plásticos (como microplásticos)[14]. En el suelo, el plástico forma parte integral de una mezcla muy compleja, junto a constituyentes orgánicos e inorgánicos. Así es como los plásticos pueden permanecer en el suelo hasta cientos de años[6]. De hecho, el LDPE sólo se degrada a una tasa de 0,2 % en peso por año[1], mientras que una lámina de 60 μm de espesor puede permanecer en el suelo hasta 300 años[36]. Una vez incorporado en el suelo (o en cualquier otro medio), pueden liberar disruptores endócrinos (como el bisfenol A[46] o los ftalatos[57]), o contaminantes previamente sorbidos (metales pesados[2], plaguicidas[42], PCBs[13], etc.).

El origen de estos plásticos es múltiple: se encuentra presente en pequeñas cantidades en el compostaje, en la enmiendas, incluso en el aire. Pero es especialmente abundante en el agua de río usada para irrigar, en los barros cloacales usados como fertilizantes, en *mulching*[6] y en otras cubiertas agrícolas (como paneles de invernaderos). De hecho, el plástico proveniente de las cubiertas agrícolas es par-

ticularmente preocupante, dada la capacidad del PE de absorber plaguicidas y la subsiguiente migración del plaguicida al suelo[43].

Algunos contaminantes de interés presentes en el suelo provenientes de plásticos descartados son:

Ftalatos: Son ésteres del anhídrido ftálico (ver *Figura 1.13*), muy usados en la industria plástica como plastificantes, es decir, sustancias agregadas al plástico para aumentar su flexibilidad, transparencia, durabilidad y longevidad. Se suelen emplear para ablandar al PVC, por lo que no están tan presentes en cubiertas de PE.

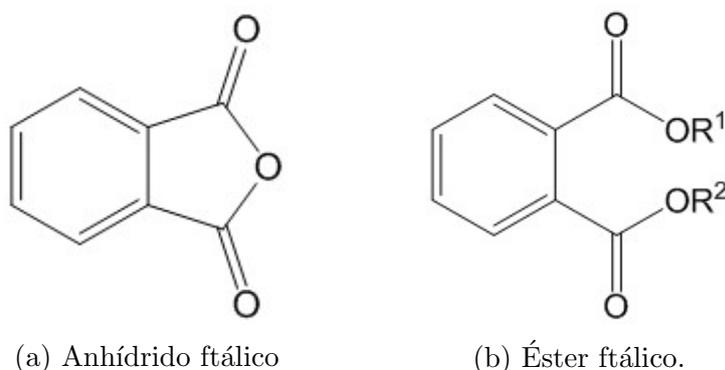


Figura 1.13: Estructuras químicas del anhídrido ftálico y un éster ftálico genérico.

Son sustancias líquidas, incoloras y de moderada volatilidad (para los más livianos, la presión de vapor es de $\sim 0,01$ Pa a 20°C). En el ambiente son susceptibles de ser biodegradados y fotodegradados, sin presentar toxicidad aguda, aunque resulta cada vez más preocupante su rol como disruptor endócrino[10].

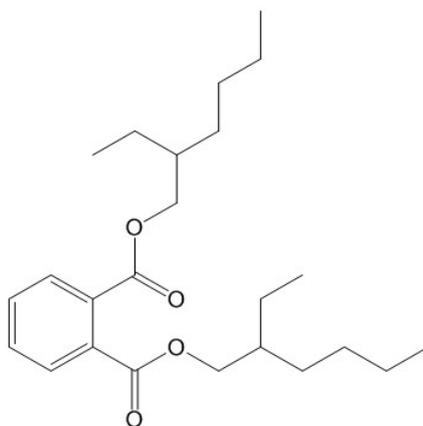


Figura 1.14: Estructura química del DEHP.

En PE para *mulching*, el ftalato más empleado es el **di(2-etilhexil) ftalato (DEHP)**, ver *Figura 1.14* [57]. Su amplio uso radica en su bajo costo, aunque al igual que otros ftalatos sea un potencial disruptor endócrino. Nótese que aunque se pueda corroborar la presencia de ftalatos en suelo, no es tan fácil asegurar que su origen se deba al *mulching*, dada la ubicuidad de estos compuestos. Sin embargo, es posible verificar que:

- los ftalatos no se encuentran enlazados covalentemente al PE en las películas para *mulching*, lo que permite que sean lavados fácilmente y liberados al ambiente,
- los niveles de ftalatos en suelos de agricultura periurbana en Guangzhou (China) alcanzan los 0,2-33,6 mg/kg de tierra seca, con una tendencia decreciente cuanto más lejos se esté de la ciudad [60],
- en Nanjing (China), las películas de *mulching* pueden tener entre 50 y 120 mg/kg de ftalatos [57],
- los niveles de ftalatos en suelos con *mulching* son entre 74 y 208 % mayores que en suelos sin *mulching* en China [48].

Esto conduce a señalar al *mulching* como una de las principales fuentes de contaminación por ftalatos en suelos.

Plaguicidas: Según la FAO, un plaguicida es “cualquier sustancia o mezcla de sustancias con ingredientes químicos o biológicos destinados a repeler, destruir o controlar cualquier plaga o a regular el crecimiento de las plantas” [37]. La gran mayoría de los plaguicidas usados en forma industrializada son compuestos químicos, entre los que se encuentran los descritos en la *Figura 1.15*.

A partir de los $\log K_{ow}$ de la *Figura 1.15* puede verificarse que estos plaguicidas (junto con otros) son particularmente solubles en medios hidrofóbicos. En la actividad agrícola, el empleo de cubiertas plásticas (especialmente PE y PVC) favorece la migración de los plaguicidas y su posterior acumulación. Por ejemplo, en [42], se determinó que en invernaderos alrededor del 3 % de los plaguicidas aplicados terminaban siendo acumulados en las películas plásticas. En cambio, en las películas

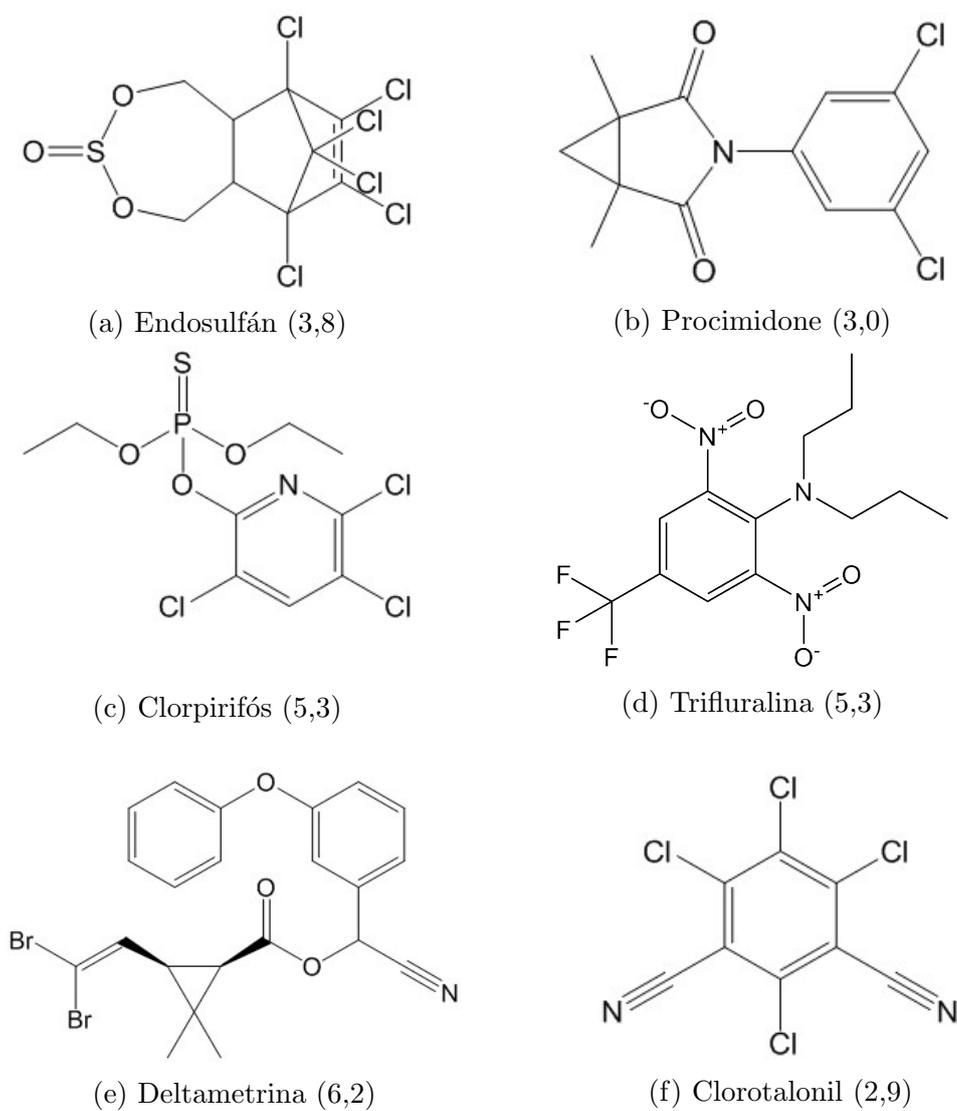


Figura 1.15: Ejemplos de algunos plaguicidas comunes ($\log K_{ow}$ entre paréntesis[31]).

de PE para *mulching* en frutillas, este porcentaje fue del 47%. Asimismo, se pudo comprobar que los plaguicidas incorporados en el PE terminaban migrando al suelo[43].

Es importante destacar el hecho de que la adsorción de plaguicidas en películas de PE es prácticamente independiente de la estructura química particular. Esto se debe a que, dentro de cada familia química de plaguicidas, cada compuesto posee una estructura muy similar. Asimismo, una vez incorporados al PE, estos compuestos adquieren una gran estabilidad química y no se descomponen espontáneamente[32]. En particular, el LDPE puede actuar como una barrera para la hidrólisis de deltametrina mediada por soluciones acuosas de NaOH[43]. Esto se debe a que las regiones amorfas del polímero (en las que la deltametrina se disuelve) son altamente hidrofóbicas y, por ende, inaccesibles al NaOH. No obstante, la degradación UV sí es posible en estas circunstancias, gracias a que el LDPE actuaría como un solvente que estabilizaría la formación de radicales y facilitaría su movilidad[43].

En cualquier caso, se puede enfatizar la necesidad de que **todo proceso de reciclado de PE proveniente de cubiertas agrícolas involucre al menos un paso de descontaminación del material.**

1.3. Reutilización de Desechos Plásticos

1.3.1. Recuperación energética

Como ya se mencionó en la **Sección 1.2.5.1**, solamente el 6,5% de los desperdicios plásticos post-consumo en Estados Unidos en 2008 fueron reciclados. Esto implica que 31,4 millones de toneladas de plásticos no son reutilizadas sino empleadas en la producción de energía o directamente descartadas en rellenos sanitarios[52]. En este último caso, con un sistema apropiado de selección de residuos, se podría reaprovechar el contenido energético de los plásticos descartado por pirólisis o como combustible en plantas dedicadas.

El proceso de pirólisis es la descomposición térmica de un material a altas temperaturas y en atmósfera inerte. Tiene la capacidad de convertir el desecho plástico en combustible líquido y productos de valor agregado como el carbón activado[34],

además de gases a altas temperaturas. Sin embargo, en su variante térmica convencional presenta varias limitaciones, a saber, la producción de combustible con impurezas cloradas y azufradas, la dificultad de su aplicación en PE y PP y la gran dependencia en la temperatura de trabajo[27]. A causa de esto, hay un gran desarrollo en la pirólisis por catálisis (ver por ejemplo: [23], [25], [47] y [50]).

Es de particular interés la posibilidad de producir combustible (como petróleo u otra forma) a partir de la pirólisis de los residuos plásticos, pudiendo obtenerse al menos 3 barriles de crudo (477 L) a partir de una tonelada de descarte[52]. Teniendo en cuenta las 29 millones de toneladas de plástico almacenados en los rellenos sanitarios (ver **Sección 1.2.5.1**), se estaría hablando de una producción anual 87 millones de barriles de petróleo. Esto, a la cotización de enero de 2020, serían casi seis mil millones de dólares al año.

1.3.2. Materiales de construcción

En lo que respecta a los plásticos y cauchos no degradables, una forma de reutilizarlos consiste en rellenos para cemento o concreto. Este destino parecería ser especialmente deseable dado que el plástico y el caucho disminuyen el peso del concreto, aumentan su ductilidad, le otorgan una mayor resistencia a la gelificación (procesos de meteorización de los materiales inducido por el estrés creado por el congelamiento del agua) y disminuyen la conductividad térmica y sonora. Sin embargo, disminuyen muchas de sus propiedades mecánicas del concreto, en especial su capacidad de ser trabajado (*workability*). Aun así, el potencial uso de plásticos y cauchos en la producción de concretos podría aliviar la escasez de las materias primas necesarias para producir el concreto y disminuir el descarte de desechos plásticos[24].

Una limitación práctica muy importante en la utilización de desechos plásticos en la preparación de concreto es el **análisis del ciclo de vida** (LCA en inglés, por *life-cycle analysis*). El reciclado de los desechos da un balance muy positivo, comparado la producción de energía o los rellenos sanitarios. Sin embargo, no hay estudios de LCA para esta clase de concretos. Además, **la mayoría de los plásticos contienen alguna clase compuesto orgánico o inorgánico tóxico**, tales como antimonio, bisfenol A, bromo, cadmio, cromo, estaño, mercurio, plomo y monómeros

de cloroetano. Dichos compuestos pueden desprenderse y ser liberados al ambiente. Lamentablemente, **tampoco hay estudios comprensivos sobre este comportamiento en concretos preparados con desechos plásticos**[45].

1.3.3. Uso como material soporte

En general, la reutilización o el reciclado de desechos plásticos sigue las rutas ya mencionadas: producción de energía y combustibles (**Sección 1.3.1**) o relleno en materiales de construcción (**Sección 1.3.2**), además del reciclado tradicional. Una opción adicional podría ser el reuso de este desecho como material soporte para catalizadores inorgánicos, aprovechando la hidrofobicidad de la matriz plástica. Asimismo, al encapsular el catalizador, se facilitaría manipular lo que normalmente sería un polvo fino. **Lamentablemente, en una búsqueda bibliográfica, no se hallaran antecedentes sobre trabajos que aborden esta cuestión.**

Bibliografía

- [1] Albertsson, A.C., Andersson, S.O., Karlsson, S., 1987. *The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene*. *Polymer Degradation and Stability* 18, 73-87.
- [2] Ashton, K., Holmes, L., Turner, A., 2010. *Association of metals with plastic production pellets in the marine environment*. *Marine Pollution Bulletin* 60, 2050-2055.
- [3] ASTM D 883-00, 2000. *Standard Terminology Relating to Plastics*. ASTM International.
- [4] Barsky, A., 2005. *El Periurbano productivo, un espacio en constante transformación. Introducción al estado del debate, con referencias al caso de Buenos Aires*. Scripta Nova, *Revista Electrónica de Geografía y Ciencias Sociales* 194, 36.
- [5] Bikiaris, D., Panayiotou, C., 1998. *LDPE/starch blends compatibilized with PE-g-MA copolymers*. *Journal of Applied Polymer Science* 70, 1503-1521.
- [6] Bläsing, M., Amelung, W., 2018. *Plastics in soil: Analytical methods and possible sources*. *Science of the Total Environment* 612, 422–435.
- [7] Bombelli, P., Howe1, C.J., Bertocchini, F., 2017. *Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth Galleria mellonella*. *Current Biology* 27, R283–R293.
- [8] Chien, J.C.W., *Polymerization of Olefins with Magnesium Chloride-Supported Catalysts in Advances in Polyolefins*. Springer Science+Business Media New York, 1987.

- [9] Crabtree, R.H., 2005. *The organometallic chemistry of the transition metals*. SJohn Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 4th Edition.
- [10] Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.P., Giudice, L.C., Hauser, R., Prins, G.S., Soto, A.M., Zoeller, R.T., Gore, A.C., 2009. *Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement*. *Endocrine Reviews* 30, 293–34.
- [11] DIN EN 13432:2000-12, 2000. *Packaging — Requirements for Packaging Recoverable Through Composting and Biodegradation — Test Scheme and Evaluation Criteria for the Final Acceptance of Packaging*. European Committee for Standardization, Brussels.
- [12] Espí, E., Salmerón, A., Fontecha, A., García, Y., Real, A.I., 2006. *Plastic films for agricultural applications*. *Journal of Plastic Film & Sheeting* 22, 85-102.
- [13] Frias, J.P.G.L., Sobral, P., Ferreira, A.M., 2010. *Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast*. *Marine Pollution Bulletin* 60, 1988-1992.
- [14] Fuller, S., Gautam, A., 2016. *A Procedure for Measuring Microplastics using Pressurized Fluid Extraction*. *Environmental & Science Technology* 11, 5774–5780.
- [15] Griffin, G.J.L., 1976. *Degradation of polyethylene in compost burial*. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* 57, 281-286.
- [16] Hadad, D., Geresh, S., Sivan, A., 2005. *Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis**. *Journal of Applied Microbiology* 98, 1093–1100.
- [17] Hakkarainen, M., Albertsson, A.C., 2004. *Environmental Degradation of Polyethylene*. *Advances in Polymer Science* 169, 177-200.
- [18] Instituto Nacional de Estadísticas y Censos, 2002. *Censo Nacional Agropecuario*.

- [19] Instituto Nacional de Estadísticas y Censos, 2010. *Resultados del Censo Nacional de Población y Vivienda*.
- [20] Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, 2012. *Agricultura Urbana y Periurbana en el Área Metropolitana de Buenos Aires*.
- [21] Kawawada, K., 2008. *WCI student isolates microbe that lunches on plastic bags*. The Record, 22/5/02. <https://web.archive.org/web/20110718081923/http://woohooreport.com/2009/09/wci-student-isolates-microbe-that-lunches-on-plastic-bags/>, 12/12/19.
- [22] Lagerkvist, C.J., *Economic drivers for urban and peri-urban agriculture in Urban and Peri-urban Agriculture for Food Security in Low-income Countries – Challenges and Knowledge Gaps*. SLU Global, Uppsala, 2014.
- [23] Lee, K.H., 2012. *Effects of the types of zeolites on catalytic upgrading of pyrolysis wax oil*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 94, 209–214.
- [24] Li, X., Ling, T.C., Mo, K.H., 2020. *Functions and impacts of plastic/rubber wastes as eco-friendly aggregate in concrete - A review*. Construction and Building Materials 240, 117869.
- [25] López, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., Aranzabal, A., 2011. *Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5zeolite and Red Mud*. Applied Catalysis B: Environmental 104, 211–219.
- [26] Malpass, D.B., 2010. *Introduction to Industrial Polyethylene*. Scrivener Publishing LLC.
- [27] Miandad, R., Barakat, M.A., Aburiazaiza, A.S., Rehan, M., Nizam, A.S., 2016. *Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste: A Review*. Process Safety and Environmental Protection 102, 822-838.
- [28] Ministerio de Hacienda, abril de 2019. *Informes de Cadenas de Valor*, https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/sspmicro_cadenas_de_valor_petroquimica_plastica.1.pdf, 11/12/19.

- [29] Mitsubishi International Polymer Trade Corporation, *Chlorinated Polyethylene (CPE)*, http://www.micchem.com/pdf/chlorinated_polyethylene.pdf, 6/12/19.
- [30] Mormile, P., Stahl, N., Malinconico, M., *Chapter 1: The World of Plasticulture* in Malinconico, M., ed., *Soil Degradable Bioplastics for a Sustainable Modern Agriculture*. Springer-Verlag GmbH Germany 2017.
- [31] National Center for Biotechnology Information, PubChem Database, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, 23/12/19.
- [32] Nerín, C., Tornés, A.R., Domeño, C., Cacho, J., 1996. *Absorption of Pesticides on Plastic Films Used as Agricultural Soil Covers*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 44, 4009-4014.
- [33] Nicholas, A., Apse, J.I., Hoffman, W.A., Song, W.M., 1991. *MDPE/VLDPE Materials Development*. Geotextiles and Geomembranes 10, 613-620.
- [34] Nizami, A.S., Rehan, M., Ouda, O.K.M., Shahzad, K., Sadeq, Y., Iqbal, T., Ismail, I.M.I., 2015. *An Argument for Developing Waste-to-Energy Technologies in Saudi Arabia*. Chemical Engineering Transactions 45, 337-342.
- [35] Observatorio Metropolitano, *Área Metropolitana de Bs As (AMBA)*. http://www.observatorioamba.org/images/pyp/interactivos/amba_mapa.jpg, 30/12/19.
- [36] Ohtake, Y., Kobayashi, T., Asabe, H., Murakami, N., 1987. *Studies on biodegradation of LDPE - observation of LDPE films scattered in agricultural fields or in garden soil*. Polymer Degradation and Stability 60, 79-84.
- [37] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, *Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas*. Roma, 2014.
- [38] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, *El Cultivo Protegido en Clima Mediterráneo*. Roma, 2002.
- [39] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, *Growing Greener Cities*. Roma, 2010.

- [40] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Comité de Agricultura *Urban and Peri-urban Agriculture*. Roma, 15° período de sesiones, 25-29 de enero de 1999.
- [41] Perrin, M.W., Paton, J.G., Williams, E.G., 1937. *US2,188,465A: Polymerization of olefins*. United States Patent Office.
- [42] Querejeta, G.A., Ramos, L.M., Flores, A.P., Hughes, E.A., Zalts, A, Montserrat, J.M., 2012. *Environmental pesticide distribution in horticultural and floricultural periurban production units*. Chemosphere 87, 566–572.
- [43] Ramos, L.M., Berenstein, G., Hughes, E.A., Zalts, A, Montserrat, J.M., 2015. *Polyethylene film incorporation into the horticultural soil of small periurban production units in Argentina*. Science of The Total Environment 523, 74-81.
- [44] Royer, S.J., Ferró, S., Wilson, S.T., Karl, D.M., 2018. *Production of methane and ethylene from plastic in the environment*. PLoS ONE 13, e0200574.0.
- [45] Saikia N., de Brito, J. 2012. *Use of plastic waste as aggregate in cement mortar and concrete preparation: A review*. Construction and Building Materials 34, 385–401.
- [46] Sajiki, J., Yonekubo, J., 2003. *Leaching of bisphenol A (BPA) to seawater from polycarbonate plastic and its degradation by reactive oxygen species*. Chemosphere 51, 55-62.
- [47] Sarker, M., Rashid, M.M., 2013. *Waste Plastics Mixture of Polystyrene and Polypropylene into Light Grade Fuel using Fe₂O₃ Catalyst*. International Journal of Renewable Energy Technology Research (IJRETR) 2, 17-28.
- [48] Steinmetz, Z., Wollmann, C., Schaefer, M., Buchmann, C., David, J., Tröger, J., Muñoz, K., Frör, O., Schaumann, G.E., 2016. *Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation?*. Science of the Total Environment 550, 690–705.

- [49] Stevens, J.C., 1996. *Constrained Geometry and Other Single Site Metallocene Polyolefin Catalysts: A Revolution In Olefin Polymerization in 11th International Congress on Catalysis - 40th Anniversary*. Studies in Surface Science and Catalysis 101, 11-20.
- [50] Syamsiro, M., Saptoadi, H., Norsujianto, T., Noviasri, P., Cheng, S., Alimuddin, Z., Yoshikawa, K., 2014. *Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors*. Energy Procedia 47, 180-188.
- [51] Thebo, A.L., Drechsel, P., Lambin, E.F., 2014. *Global assessment of urban and peri-urban agriculture: irrigated and rainfed croplands*. Environmental Research Letters 9, 114002.
- [52] Themelis, N.J., Castaldi, M.J., Bhatti, J., Arsova, L., 2011. *Energy and Economic Value of Non-recycled Plastics (NRP) and Municipal Solid Wastes (MSW) that are Currently Landfilled in the Fifty States*. Columbia University's Earth Engineering Center for the American Chemistry Council. <https://journalistsresource.org/wp-content/uploads/2011/11/Report-from-Columbia-Universitys-Earth-Engineering-Center.pdf>, 16/12/19.
- [53] Theopold, K.H., 2014. *Deprotonation of coordinated ethylene may start Phillips catalysis*. Proceedings, U.S. National Academy of Sciences 111, 11578–11579.
- [54] Tokiwa Y., Calabia, B.P., Ugwu, C.U., Aiba, S., 2009. *Biodegradability of Plastics*. International Journal of Molecular Sciences 10, 3722-3742.
- [55] Vasile, C., Pascu, M., 2005. *Practical Guide to Polyethylene*. Rapra Technology Limited, Shawbury, UK.
- [56] von Pechmann, H., 1898. *Ueber Diazomethan und Nitrosoacylamine*. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin 31, 2640–2646.
- [57] Wang, J., Luo, Y., Teng, Y., Ma, W., Christie, P., Li, Z., 2014. *Soil contamination by phthalate esters in Chinese intensive vegetable production systems with different modes of use of plasticfilm*. Environmental Pollution 180, 265-273.

- [58] Whiteley, K.S., Heggs, T.G., Koch, H., Mawer, R.L., Immel, W., *Polyolefins* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [59] Yang, J., Yang, Y., Wu, W., Zhao, J., Jiang, L., 2014. *Evidence of Polyethylene Biodegradation by Bacterial Strains from the Guts of Plastic-Eating Waxworms*. *Environmental & Science Technology* 48, 13776-13784.
- [60] Zeng F., Cui, K., Xie Z., Wu, L., Liu, M., Sun, G., Lin, Y., Luo, D., Zeng, Z., 2008. *Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China*. *Environmental Pollution* 156, 425-434.

Capítulo 2

Polietileno poroso como material sorbente

2.1. Desarrollo Experimental

2.1.1. Materiales

Se emplearon películas de PE (Termoagro® Premium Plus) con un porcentaje no determinado de etilvinil acetado (EVA) y 100 micrones de espesor como materia prima para la obtención del polietileno poroso (en adelante, **pPE**). El ácido mirístico empleado fue recristalizado a partir de este producto en grado técnico. Asimismo, se emplearon los siguientes compuestos, sin purificaciones adicionales: hexano (Dorwil, p.a.), acetato de etilo (Dorwil, p.a.), ciclohexano (Anedra, p.a.), ácido oleico (Wisconsin, grado técnico), vinil acetato (Aldrich, $\geq 99\%$), cafeína (Sigma-Aldrich, 98%), biodiesel proveniente de la planta municipal del partido de Malvinas Argentinas. Las muestras de barros cloacales fueron provistas amablemente por AySA, planta Berazategui (34°41'55.3"S 48°16'25.5"W), provincia de Buenos Aires (Argentina).

2.1.2. Equipamiento

Las medidas cromatográficas se llevaron a cabo usando un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Clarus 680, equipado con un inyector automático y detector de es-

pectrómetro de masa de cuadrupolo Clarus SQ8T (USA) y un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Autosystem XL, equipado con un inyector automático y detector de ionización de llama (USA). Las determinaciones espectrofotométricas se realizaron con un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda 25 UV-vis. Las imágenes de ángulo de contacto fueron obtenidas con un microscopio digital BW-788 y analizadas con el software ImageJ. Para las imágenes de SEM, se empleó un Quanta Scanning Electron Microscope (FEG 250, Thermo Fisher Scientific, USA). Los termogramas fueron realizados con un calorímetro diferencial de barrido Shimadzu DSC-50.

2.1.3. Preparación del polietileno poroso

En un vaso de precipitados de 250 mL se vertieron 20,0 g de film de PE con EVA (cortado previamente en trozos de 0,5 cm × 0,5 cm) y 80,0 g de mezcla de biodiesel y aceite vegetal (**BD:AV** en adelante) en distintas proporciones. La mezcla fue calentada gradualmente bajo agitación externa hasta homogeneización completa, para luego ser vertida en un extrusor precalentado a una temperatura similar. Se recuperaron así filamentos de 1 mm de diámetro. A este sistema se lo denominó **pPE(+)**.

La mezcla de BD:AV ocluida en los filamentos fue luego extraída en un dispositivo Soxhlet usando hexano como solvente (250 mL de hexano / 100 g de material, 5 h de reflujo). A este sistema se lo denominó **pPE(-)**.

Nótese que en todos los casos, se determinó la masa extraída de BD:AV en la fase hexánica y se lo comparó con la cantidad empleada inicialmente, recuperándose así un 108 % ± 5 %. Para eliminar el hexano remanente, los filamentos obtenidos fueron secados a temperatura ambiente en una campana hasta alcanzar peso constante.

2.1.4. Estudio de descontaminación del polietileno

Como un ejemplo, se realizó un balance de masa de un plaguicida (trifluralina) a lo largo de la preparación del pPE(-). Con este propósito, dos películas plásticas de PE de 20,0 g cada una fueron cubiertas con 10,00 mL de solución de trifluralina 3022 ppm en acetona. Las películas fueron secadas por 30 minutos a temperatura

ambiente y cortadas en trozos de 0,5 cm × 0,5 cm, para luego ser disueltas en un Erlenmeyer de 250 mL cerrado, tal como lo indicado en la **Sección 2.1.3**). La mezcla fue extrudida y los hilos recuperados fueron almacenados a 4 °C hasta su uso.

Una porción de los hilos fue disuelta en tolueno caliente. La concentración de trifluralina fue luego determinada espectrofotométrica por el método de la primera derivada (ver **Apéndice A.1.1.1**). A otra porción de los hilos, se le extrajo la mezcla de BD:AV con hexano en un dispositivo Soxhlet y se determinó el contenido de trifluralina espectrofotométricamente, empleando el método de la primera derivada, tanto en la mezcla de BD:AV (ver **Apéndice A.1.1.2**) como en una porción de los hilos extraídos por disolución en tolueno caliente (ver **Apéndice A.1.1.3**).

2.1.5. Caracterización

2.1.5.1. Densidad

Se consideraron las siguientes proporciones en masa para la mezcla de BD:AV para la preparación del pPE: 0:100, 20:80, 50:50, 80:20 y 100:0. Se midió la temperatura requerida para la homogeneización. Cada mezcla fue luego vertida en tres moldes metálicos cilíndricos y se los dejó enfriar a temperatura ambiente. Las mezclas de BD:AV fueron luego extraídas tal como fue indicado en la **Sección 2.1.3**. Los cilindros obtenidos fueron pesados y se les midió el volumen empleando un calibre, pudiendo así calcular su densidad.

Asimismo, se repitió este procedimiento empleando películas de PE solarizadas durante 30, 60, 150 y 1000 días. Para todos estos casos, se empleó una mezcla de BD:AV 50:50. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. A este sistema se lo denominó **pPE(sol)**.

2.1.5.2. Porosidad

Se determinó la porosidad total (ϕ) de las probetas de pPE (tanto las solarizadas como las que no) según la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{V_{vacío}}{V_{total}} = \frac{\rho_{PE} - \rho_{pPE}}{\rho_{PE} - \rho_{aire}} \approx 1 - \frac{\rho_{pPE}}{\rho_{PE}} \quad (2.1)$$

donde $V_{vacío}$ es el volumen del espacio vacío contenido dentro del pPE, V_{total} es el volumen total de la muestra, ρ_{PE} es la densidad del polietileno (considerada como 0,96 g/cm³[1]), ρ_{pPE} es la densidad del pPE y ρ_{aire} es la densidad del aire encerrado dentro de los poros (considerado despreciable). Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

2.1.5.3. Tensión superficial crítica

Se determinó la tensión superficial del pPE(–) a partir del método de Zisman[28] y se le comparó con el del polietileno de baja densidad (PEBD). Para ello, se midió el ángulo de contacto de varias soluciones de etanol/agua y ácido acético/agua de tensión superficial conocidas. Se empleó un dispositivo de construcción propia con un microscopio digital USB. Las fotos obtenidas fueron analizadas con el software ImageJ. Como sustrato se emplearon recortes cuadrados no mayores a 5 cm × 5 cm de pPE(–) y de PEBD.

2.1.5.4. Capacidad máxima de sorción y reutilizabilidad

Para determinar la capacidad de sorción de los hilos de pPE(–), en un frasco de 50 mL se vertieron 50 mL de biodiesel y se le agregó 0,2 g de hilos de pPE(–). El sistema se dejó en agitación durante 20 h, tras lo cual se retiró el pPE(–) y se lo pesó. La capacidad de sorción se calculó según:

$$q_m = \frac{m_f - m_i}{m_i} \quad (2.2)$$

donde q_m es la capacidad máxima de sorción (en g sorbidos sobre g de sorbente), m_f es la masa del sorbente tras 20 h de agitación y m_i es la masa inicial del sorbente. Se trabajó por triplicado.

Una vez determinado q_m , se extrajo el biodiesel sorbido con hexano en un dispositivo de tipo Soxhlet. A continuación, se pesó nuevamente el hilo de pPE(–) para detectar posibles pérdidas de masa debida a la extracción con hexano, y se reintrodujo nuevamente en 30 mL de biodiesel, repitiendo así la determinación de q_m . Esto se realizó un total de 11 veces.

2.1.5.5. Calorimetría diferencial de barrido

Para estudiar el efecto del proceso de preparación del polietileno poroso, se analizaron recortes de películas de PE e hilos de pPE por calorimetría diferencial de barrido. Además, se estudiaron muestras de PE cristal (es decir, sin EVA) e hilos de pPE preparados a partir de PE cristal, con el objetivo de estudiar la influencia del EVA en el proceso de calentamiento. Los estudios se llevaron a cabo bajo atmósfera de N₂, con un flujo de 30 mL/min (mantenido durante el barrido térmico y purga previa de 5 minutos). Se realizó una rampa de calentamiento entre temperatura ambiente y 450 °C, a 10 °C/min. Se emplearon cápsulas de aluminio para contener las muestras. El equipo fue calibrado con tres puntos de fusión: In, Sn y Pb.

2.1.6. Experimentos cinéticos

2.1.6.1. Cinética de sorción de biodiesel

En dieciocho frascos cerrados de 50 mL se vertieron 30 mL de agua destilada y 0,16 g de biodiesel. Esta mezcla se emulsionó por sonicación. A continuación, se le agregó 0,2 g de hilos de pPE(–) a cada frasco, agitando cada sistema en un agitador orbital por 0, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. En cada tiempo designado, se retiraron los hilos de tres frascos y se extrajo el biodiesel remanente en la mezcla usando hexano (3 × 20 mL). Los extractos fueron secados con Na₂SO₄ anhidro y concentrados por rotaevaporación. Se pesó el biodiesel remanente. Todas las medidas se realizaron por triplicado.

Todos los experimentos se repitieron por triplicado, esta vez usando 2,0 g de biodiesel.

2.1.6.2. Cinética de sorción de ácido mirístico

En dieciocho frascos cerrados de 50 mL se vertieron 30 mL de agua destilada y 0,16 g de ácido oleico. Esta mezcla se calentó a 62 °C bajo agitación constante, hasta lograr una emulsión. El pH fue ajustado con HCl 1 M o NaOH 1 M, según fuese necesario, hasta pH 3, 5 y 7. A continuación, se le agregó 0,2 g de hilos de pPE(–) a cada frasco, agitando cada sistema en un agitador orbital por 0, 10, 20, 30, 60 y 90

minutos. Se mantuvo el calentamiento a 62 °C durante el tiempo deseado. Una vez alcanzado el tiempo de exposición, se retiraron los hilos de pPE(-), se acidificó a pH 1 con HCl 1 M y se extrajo el sobrenadante con acetato de etilo (3 × 20 mL). La fase orgánica fue secada con Na₂SO₄ anhidro, filtrada y rotaevaporada hasta sequedad.

2.1.6.3. Cinética de sorción de ácido oleico

Se repitió el procedimiento descrito en la **Sección 2.1.6.2**, empleando 0,16 g de ácido oleico (en lugar de mirístico) y regulando el pH a 3 y 5 solamente. Se trabajó a temperatura ambiente.

2.1.6.4. Isotherma de pPE(-)-ácido oleico

Un conjunto de frascos de 50 mL fueron llenados con ácido oleico y agua en distintas proporciones (desde 0,16 g a 5 g de ácido oleico en 30 mL de agua) y las mezclas fueron emulsionadas por sonicación. Se ajustó el pH a 5 con soluciones acuosas de HCl o NaOH 1 M. A continuación, se agregaron 0,2 g de hilos de pPE(-) a cada frasco, agitándolos en un agitador orbital por 72 h, a una temperatura de 20 °C ± 1 °C.

Pasado este tiempo, se removieron los hilos de pPE(-) y se acidificó el ácido oleico remanente, extrayéndolo luego con acetato de etilo (3 × 20 mL). Los extractos fueron secados con Na₂SO₄ anhidro y concentrados por rotaevaporación. Se pesó la masa de ácido oleico así extraída.

El ácido oleico sorbido fue extraído de los hilos de pPE con hexano en un dispositivo Soxhlet. El extracto fue secado con Na₂SO₄ anhidro y concentrado por rotaevaporación. El balance de masa promedio para el ácido oleico en todos los experimentos fue del 86 % ± 9 %.

2.1.6.5. Sorción de ácido oleico en pPE solarizado

En frascos de 50 mL se agregaron 0,75 g de ácido oleico, 30 mL de agua destilada y 0,21 g de hilos de pPE(-), estos últimos preparados a partir de pPE(sol) (ver **Sección 2.1.5.1**). Se los sometió a agitación constante en un agitador orbital durante 24 h a 25 °C, tras lo cual los hilos fueron retirados.

La mezcla remanente de agua y ácido oleico fue acidificada con HCl 1 M, y luego se extrajo el ácido oleico con acetato de etilo (3×20 mL). El extracto fue secado con Na_2SO_4 anhidro y concentrado por rotaevaporación. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

2.1.7. Aplicación tecnológica: Extracción de lípidos de barros cloacales

2.1.7.1. Extracción con pPE

Una porción de barro cloacal (aproximadamente 50,0 g) fue diluido con 50 mL de agua en un Erlenmeyer de 125 mL. Los barros fueron dispersados por agitación magnética y se le agregó 1,00 mL de H_2SO_4 98 %. La mezcla fue calentada a $50\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura controlada por un termómetro electrónico) y se le agregaron 2,07 g de hilos de pPE. El sistema fue agitado por 24 hs a $50\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. El dispositivo experimental empleado se encuentra descrito en la *Figura 2.1a*.

Luego, los filamentos fueron recuperados con una pinza y lavados con agua destilada para eliminar cualquier exceso de sólidos atrapados. Los lípidos sorbidos fueron extraídos en un dispositivo Soxhlet usando acetato de etilo como solvente (100 mL de acetato de etilo, 5 h de reflujo). El acetato de etilo fue rotaevaporado hasta sequedad.

2.1.7.2. Extracción con tolueno

Una porción de barro cloacal (aproximadamente 50,0 g) fue diluido con 50 mL de agua en un Erlenmeyer de 125 mL. Los barros fueron dispersados por agitación magnética y se le agregó 1,00 mL de H_2SO_4 98 %. La mezcla fue calentada a $50\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura controlada por un termómetro electrónico) y se le agregaron 50 mL de tolueno. El sistema fue agitado por 24 h a $50\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$.

Luego, el sistema fue centrifugado (dado que no rompía fases) y se recuperó la fase orgánica sobrenadante. Esta fase fue lavada con agua destilada (2×10 mL). Se juntaron todas las fases toluénicas, se las secó con Na_2SO_4 anhidro, se las filtró y rotaevaporó.

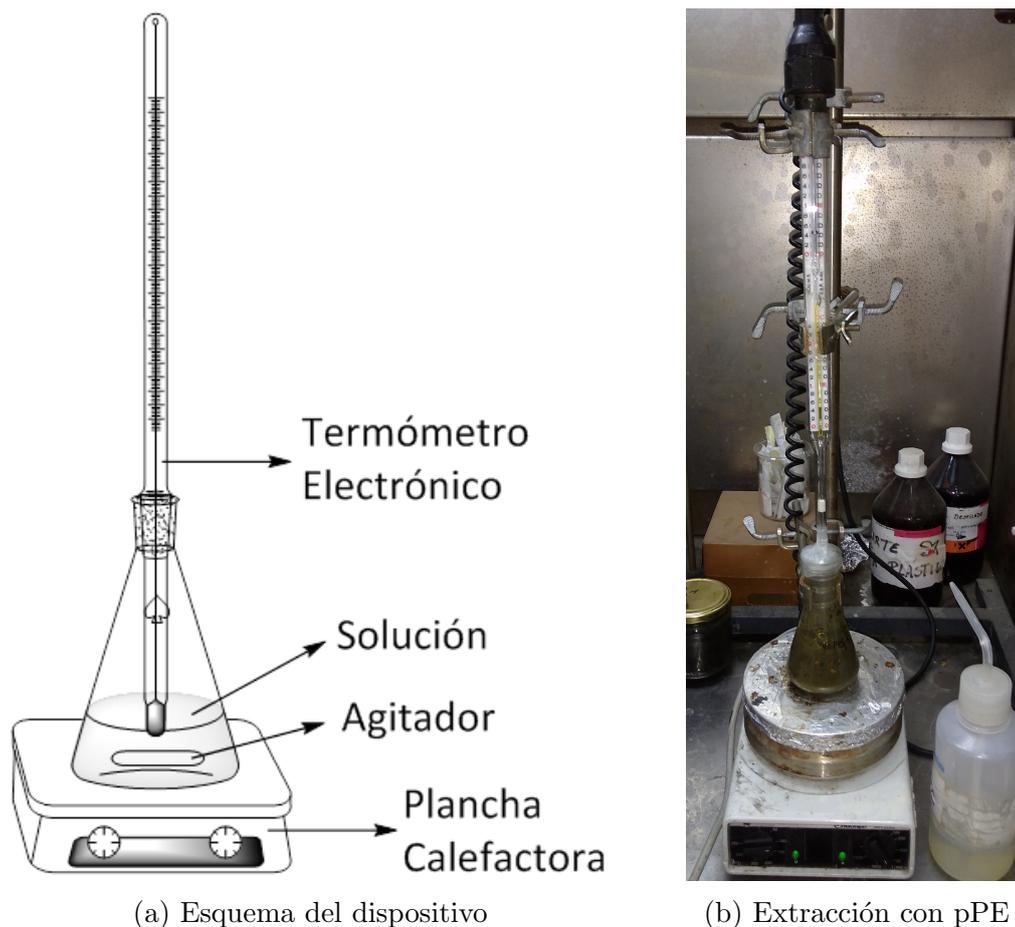


Figura 2.1: Dispositivo experimental para la extracción de lípidos de barros cloacales.

2.1.7.3. Derivatización de ácidos grasos

Los lípidos extraídos fueron disueltos en una mezcla de 40 mL de metanol, 20 mL de hexano y 1,00 mL de H_2SO_4 98%. La mezcla fue calentada por 3 h bajo reflujo constante. Luego, el sobrenadante fue centrifugado y extraído con hexano (3×20 mL). La fase con hexano fue lavada con agua destilada (2×10 mL) y NaHCO_3 1% (2×10 mL). Finalmente, esta fase orgánica fue secada con Na_2SO_4 , filtrada y rotaevaporada.

2.1.7.4. Métodos analíticos para FAMES

Se usó un sistema GC-MS para la identificación de metil ésteres de ácidos grasos (**FAMES**, *fatty acid methyl ester*) y moléculas hidrofóbicas. La energía de ionización fue fijada a 70 eV, con una temperatura de entrada y de fuente de iones a 180 °C y

150 °C, respectivamente. La columna capilar empleada fue una Perkin-Elmer Elite-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm). La inyección fue realizada en modo split 50:1, usando He a 1 mL/min. El horno fue inicialmente fijado a 130 °C por 1,50 min, y luego gradualmente calentado a 40,0 °C/min hasta 185 °C, y a 5,0 °C/min hasta los 240 °C. Finalmente, el calentamiento fue incrementado a 40,0 °C/min hasta los 300 °C, y mantenido por 3,00 min.

Para la cuantificación de FAMEs, se empleó un GC-FID. La temperatura del detector fue fijada a 300 °C. Se empleó una columna capilar Perkin-Elmer Elite-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm). La inyección fue realizada en modo *splitless*, usando N₂ a 30,0 psi. La temperatura del horno fue inicialmente fijada a 130 °C por 1,50 min, y luego calentado gradualmente a 40,0 °C/min hasta 185 °C, y lentamente a 5,0 °C/min hasta 240 °C. Finalmente, el calentamiento fue incrementado a 40,0 °C/min hasta 300 °C, y mantenido por 50,0 min.

2.1.8. Hidrofilización del polietileno poroso

Se exploraron distintos procesos de hidrofilización de las superficies de polietileno poroso. La eficacia de cada método fue evaluada mediante pruebas de sorción de cafeína en agua.

2.1.8.1. Alcohol polivinílico

Preparación El primer método de hidrofilización probado fue la polimerización de polivinil acetato sobre los hilos de pPE. Para eso, se buscó primero incorporar un iniciador radicalario al pPE mediante una simple sorción. El iniciador elegido fue el peróxido de benzoílo (BPO), cuya fórmula se encuentra en la *Figura 2.2*.

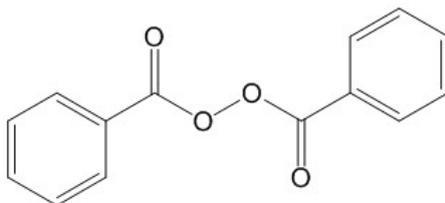


Figura 2.2: Estructura química del peróxido de benzoílo.

Para lograr la sorción del BPO en el pPE, se sumergió 1 g de hilo de pPE(-)

en una solución de BPO en hexano de 200 ppm y se lo dejó agitando durante 48 h, pasados los cuales se lo retiró y se lo pesó. A continuación, se lo sumergió en una solución de BPO en vinil acetato, de concentración 1 % m/V. El pPE(-) fue dejado bajo agitación constante durante otras 48 h, tras lo cual se lo pesó, se lo colocó en un tubo Hach® cerrado y se lo dejó en agua hirviendo durante 3 h. Se lo pesó nuevamente.

Finalmente, el pPE(-) tratado fue sumergido en NaOH 0,01 M por 6 h y luego en agua destilada por 48 h. Pasado este tiempo, se lo dejó secar bajo campana durante 6 h adicionales y se lo pesó una última vez.

Sorción de cafeína Para verificar cambios en la hidrofiliidad de los hilos de pPE tratados, en sendos frascos de vidrio conteniendo 100 mL de cafeína $1 \cdot 10^{-3}$ M en agua destilada (pH 5), se sumergieron 0,2 g de hilos tratados y sin tratar. Estos hilos fueron previamente sumergidos en etanol durante 3 h. Todo esto se realizó por triplicado.

Los frascos conteniendo las soluciones y los hilos fueron sometidos a agitación constante en un agitador orbital a 130 rpm. Tras 72 h de agitación, se retiraron los hilos y se midió la cafeína inicial y remanente en un espectrofotómetro de doble haz Lambda 25 Perkin/Elmer a 273 nm con cubeta de cuarzo. Cada muestra fue diluida 1:10 para evitar saturar al detector.

2.1.8.2. Sulfonación

Preparación El sistema empleado para sulfonar recortes de pPE(-) consistió en un balón de 100 mL conectado a un refrigerante. El calentamiento se realizó en un baño de glicerina a temperatura controlada por un termómetro electrónico conectado a una plancha calefactora con agitación magnética, tal como el empleado en la **Sección 2.1.7**. En el balón se vertió una masa determinada de pPE y H_2SO_4 concentrado o en solución, según lo indicado en la *Tabla 2.1*. Además, se le agregó un buzo para agitación magnética. El calentamiento y el tiempo de reacción elegido para cada experimento se encuentra también detallado en la *Tabla 2.1*.

Cabe destacar que los Experimentos 1, 2 y 3 consistieron en simplemente agregar

Exp	pPE (g)	Agente Sulfonante	T ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (min)
1	1,2051	43,0 g H_2SO_4 (c)	ambiente	180
2	1,0602	37,6 g H_2SO_4 (c)	120	15
3	1,0202	35,4 g H_2SO_4 (c)	60	120
4	1,0521	22 mL H_2SO_4 15 M	75	60*
5	1,0754	50 mL H_2SO_4 90% v/v	65	300*

* Previa agitación en H_2SO_4 a temperatura ambiente durante 24 h.

Tabla 2.1: Resumen de los métodos explorados para la sulfonación.

los reactivos y calentar a la temperatura y tiempo indicados.

En el Experimento 4 se empleó un paso previo de 3 h de duración, donde se calentó el pPE pesado en 50 mL de una mezcla de ciclohexano : etanol 4:1 a 75°C . Pasado este tiempo, se vertió la solución de H_2SO_4 15 M y se lo dejó calentando durante 1 hora más. Por otra parte, en el Experimento 5 el paso previo consistió en agitar el pPE en los 50 mL de H_2SO_4 90% v/v a temperatura ambiente durante 24 h. Pasado ese tiempo, se inició el calentamiento a 65°C , que se mantuvo por 5 h.

En todos los casos, finalizado el proceso, los plásticos modificados fueron lavados dos veces con agua destilada y guardados en etanol hasta su uso.

Densidad y porosidad Se midió la densidad y la porosidad plásticos modificados empleando el método descrito en las **Secciones 2.1.5.1** y **2.1.5.2**.

Caracterización por ángulo de contacto Se midió el ángulo de contacto generado por gotas de $10\ \mu\text{L}$ de agua destilada sobre los plásticos modificados, comparándolos contra un blanco de pPE(–) (sin modificar). Se empleó un dispositivo de construcción propia con un microscopio digital USB. Las fotos obtenidas fueron analizadas con el software ImageJ. Como sustrato se emplearon recortes cuadrados no mayores a 5×5 cm.

Prueba de sorción de cafeína Entre los plásticos sulfonados, se eligió el de mayor descenso en el ángulo de contacto para estudiar la capacidad de sorción de cafeína (un contaminante emergente típico) en agua. Para ello, en un frasco de 50 mL conteniendo 30 mL de una solución acuosa de cafeína $3,23 \cdot 10^{-4}$ M a pH 5, se

sumergió 0,2 g de pPE sulfonado. Esto se realizó por triplicado y se comparó contra un blanco de cafeína para determinar algún cambio en la concentración. Los frascos con las soluciones y los plásticos fueron sometidos a agitación constante a 300 rpm en un agitador orbital durante 48 h.

Finalizada la agitación, se retiraron los plásticos y se midió la cafeína inicial y remanente en un espectrofotómetro de doble haz Lambda 25 Perkin/Elmer a 273 nm con cubeta de cuarzo. Cada muestra fue previamente diluida 1:10 para evitar saturar al detector.

2.2. Resultados y Discusión

2.2.1. Preparación del polietileno poroso

Uno de los objetivos de este trabajo es el estudio del potencial reciclado de films plásticos agrícolas empleando un proceso de disolución y precipitación. Esta estrategia fue seleccionada teniendo en cuenta que los xenobióticos (plaguicidas, ésteres ftálicos) potencialmente presentes en las películas plásticas[20] pudieran ser separadas de la matriz plástica por este proceso.

% PE (m/m)	Porcentaje BD:AV				
	0:100	20:80	50:50	80:20	100:0
5	P	P	P	P	P
10	P	SE	SE	SE	SE
20	SE	SE	SE	SE	SE
30	NM	SE	SE	SE	SE

P: polvo; SE: sólido estructurado; NM: no medido.

Tabla 2.2: Características estructurales de la fase plástica a distintas proporciones de polietileno, biodiesel y aceite vegetal.

El PE fue disuelto en proporciones variables de biodiesel y aceite vegetal. La mezcla fue elegida considerando su gran disponibilidad y su elevado punto de inflamabilidad, en comparación con los solventes orgánicos de bajo peso molecular más comunes. Se disolvieron los recortes de cubierta plástica (films de 100 μm de PE+EVA) en una mezcla de biodiesel (BD) y aceite vegetal (AV) en proporciones

variables. Con proporciones menores a 10% m/m, se obtuvo una fase plástica no estructurada en forma de polvo. Para porcentajes entre 10 y 30%, se obtuvieron sólidos plásticos bien definidos con la mezcla BD:AV ocluida, excepto para la mezcla 10% - BD:AV 0:100 (ver *Tabla 2.2*). Para el resto de los experimentos, se empleó una proporción fija de PE del 20%.

Se estudió además el efecto de variar la proporción de BD:AV sobre las temperaturas de disolución. Se pudo observar que las mezclas más ricas en aceite vegetal requirieron de temperaturas de disolución mayores (ver *Figura 2.3*). El fundido de PE/BD:AV fue transferido en caliente a un extrusor para obtener filamentos de 0,5-1 mm de diámetro. Estos filamentos ocluían la mezcla de BD:AV, que fue a su vez extraída usando un dispositivo de tipo Soxhlet usando hexano como solvente de extracción. El polietileno poroso obtenido fue secado a temperatura ambiente hasta evaporar todo el hexano.

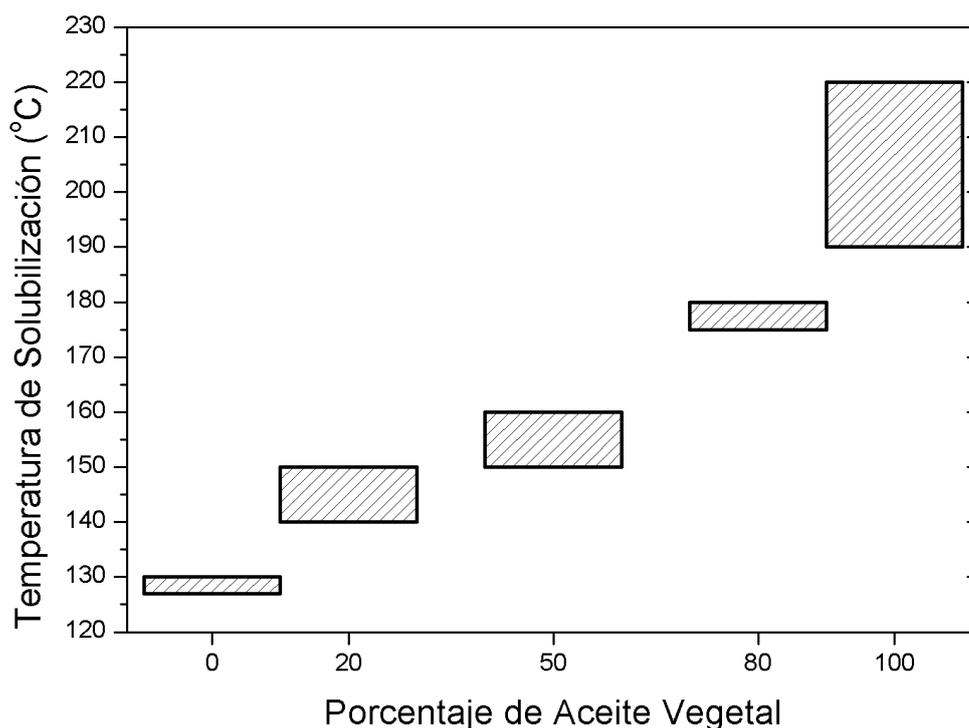


Figura 2.3: Efecto de la proporción de BD:AV en la mezcla sobre la temperatura de disolución.

Para confirmar que este método de preparación de pPE puede ser empleado a corrientes de desecho de cubiertas plásticas, se obtuvieron hilos de pPE usando plásticos solarizados obtenidos de una huerta. Este plástico solarizado estuvo ex-

puesto a la intemperie por un tiempo indeterminado. Presentaba un claro desgaste estructural y una notable pérdida de transparencia. En la *Figura 2.4a* se observan las diferencias a simple vista entre ambas fuentes de PE. Los hilos a partir del PE solarizado resultaron más heterogéneos, de mayor espesor ($> 1,5$ mm) y de un claro color grisáceo, tal como puede constatarse en la *Figura 2.4b*.



(a) Recortes de PE solarizado (izquierda) y virgen (derecha)



(b) Hilos de PE solarizado (izquierda) y virgen (derecha).

Figura 2.4: Materia prima e hilos de pPE(-).

2.2.2. Estudio de descontaminación del polietileno

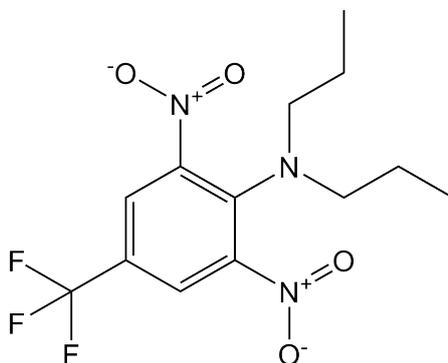


Figura 2.5: Estructura molecular de la trifluralina.

La presencia de plaguicidas en los desechos de plásticos agrícolas es una gran preocupación en relación al uso de este material. Para evaluar si el proceso de disolución de plásticos en mezclas de BD:AV puede remover plaguicidas contaminantes, se le agregó trifluralina (ver *Figura 2.5*) a las piezas de PE virgen durante el proceso de preparación de pPE. La trifluralina es un herbicida pre-emergente comúnmente usado en horticultura con una característica banda de absorción en el visible. Esta propiedad permite su cuantificación espectrofotométrica en presencia de BD:AV sin el pre-tratamiento de las muestras, un paso requerido para otras técnicas analíticas como GC.

Experimento	Recuperación (%)	
	BD:AV	pPE(-)
E1	104.19	0.66
E2	82.08	0.52
E3	84.88	0.01
E4	50.69	0.52
E5	88.91	1.24
F1	86.22	0.87
F2	86.66	0.99
F3	65.87	1.36
F4	77.93	1.14
F5	101.74	1.09
Promedio	82.9 ± 15.7	0.84 ± 0.41

Tabla 2.3: Porcentajes de recuperación de trifluralina en BD:AV y pPE(-).

El proceso de preparación de pPE fue llevado a cabo tal como fue indicado en

la sección experimental (ver **Sección 2.1.3**). La *Tabla 2.3* muestra que el contenido promedio de trifluralina en la fase BD:AV fue del $82,9\% \pm 15,7\%$, mientras que la cantidad hallada en los hilos de pPE fue de $0,84\% \pm 0,41\%$, mostrando una eficiente migración de la trifluralina desde la cubierta plástica hacia la mezcla de BD:AV.

2.2.3. Caracterización

2.2.3.1. Densidad y porosidad del pPE

La *Figura 2.6* muestra la densidad total del pPE y la porosidad de total de las probetas preparadas usando PE 20% y distintas proporciones de BD:AV. Se puede verificar que al usar mayores proporciones de aceite vegetal, la densidad total del pPE disminuyó, aumentando la porosidad total hasta un 75%. Aunque temperaturas de disolución menores sean energéticamente más favorables (ver *Figura 2.3*), las mezclas con proporciones de aceite vegetal mayores al 50% dieron densidades más bajas y porosidades más altas, ambas deseables.

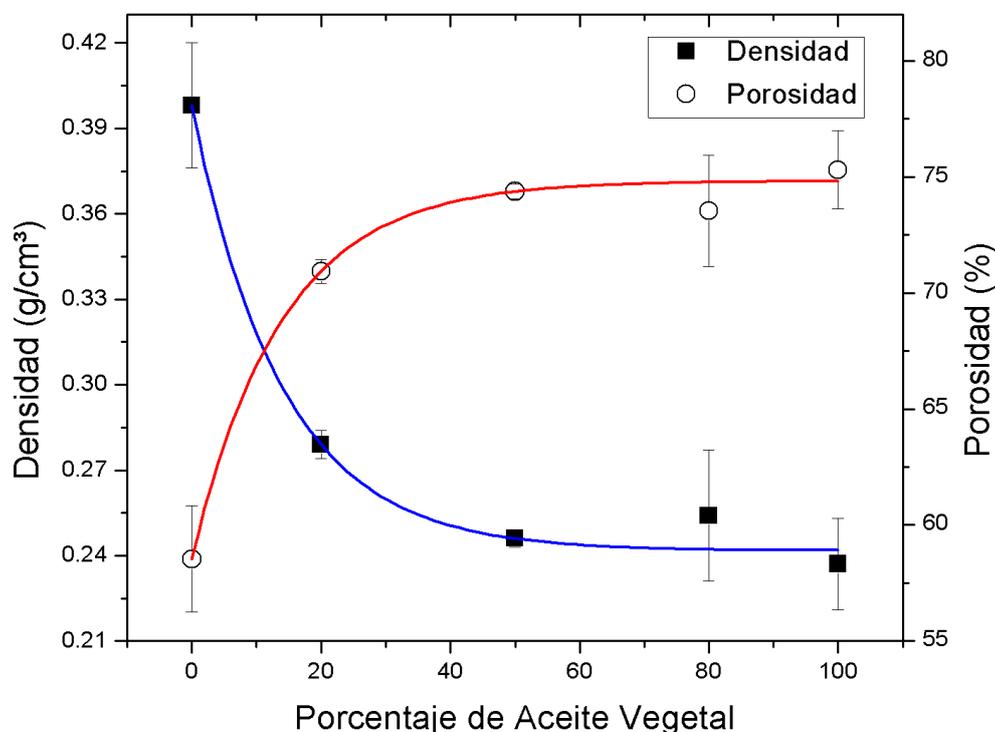


Figura 2.6: Densidad y porosidad del pPE en función del porcentaje de aceite vegetal en la mezcla BD:AV.

Es sabido que la radiación solar puede inducir cambios químicos y mecánicos en los plásticos[2]. A fin de estudiar el efecto del envejecimiento por solarización de plásticos agrícolas en la densidad y porosidad del pPE(-), se midieron dichas propiedades en las muestras de pPE(sol) preparadas (ver **Sección 2.1.5.1**), lo que puede verificarse en la *Figura 2.7*. Se pudo así observar un aumento en la densidad total y un descenso correspondiente en la porosidad a mayores tiempos de exposición.

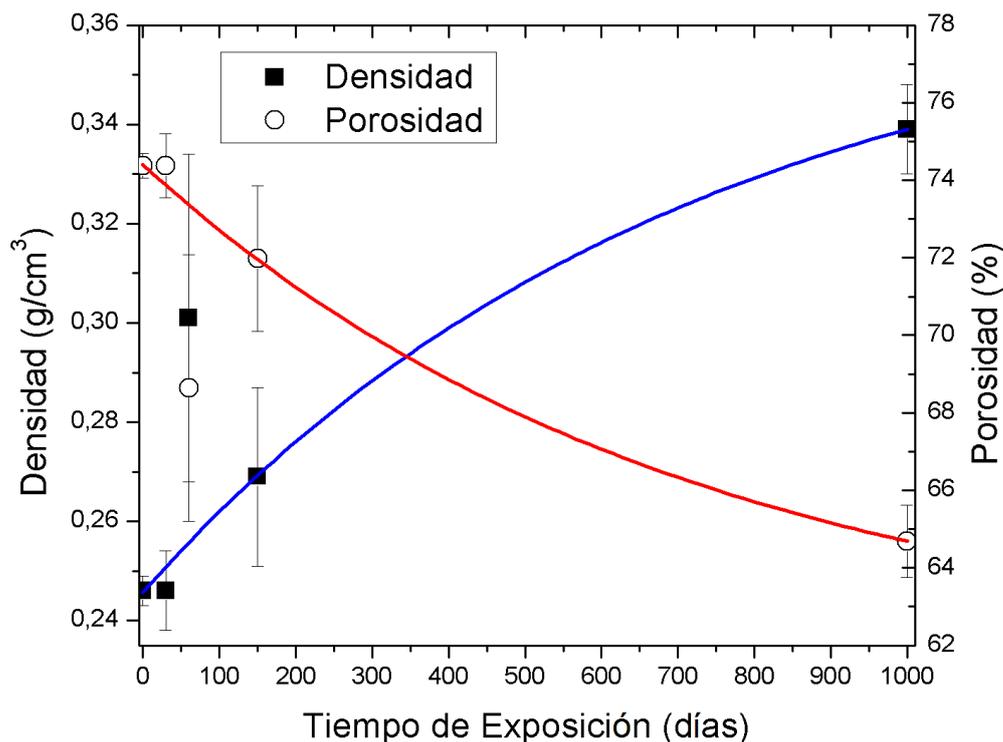


Figura 2.7: Densidad y porosidad del pPE(sol) en función del tiempo de solarización.

En un intento de caracterizar la distribución de poroso del pPE y el área superficial total, se recurrió a una isoterma de adsorción de nitrógeno usando plástico preparado con BD:AV 50:50 (ver *Figura 2.8*). Desafortunadamente no se detectó la presencia de una histéresis en la adsorción de volumen en función de la presión relativa, lo que indica la posible predominancia de estructuras macroporosas.

En la *Figura 2.9* se observan las imágenes SEM obtenidas para el pPE en formato cilindro y filamento. Al emplear 20% PE y BD:AV 50:50, se verifica una distribución regular de poros de 1-10 μm (ver *Figuras 2.9a* y *2.9b*). Al realizar el mismo experimento usando el PE solarizado, se encontró una distribución de poros mucho más irregular (*Figuras 2.9c* y *2.9d*), posiblemente como consecuencia del deterioro

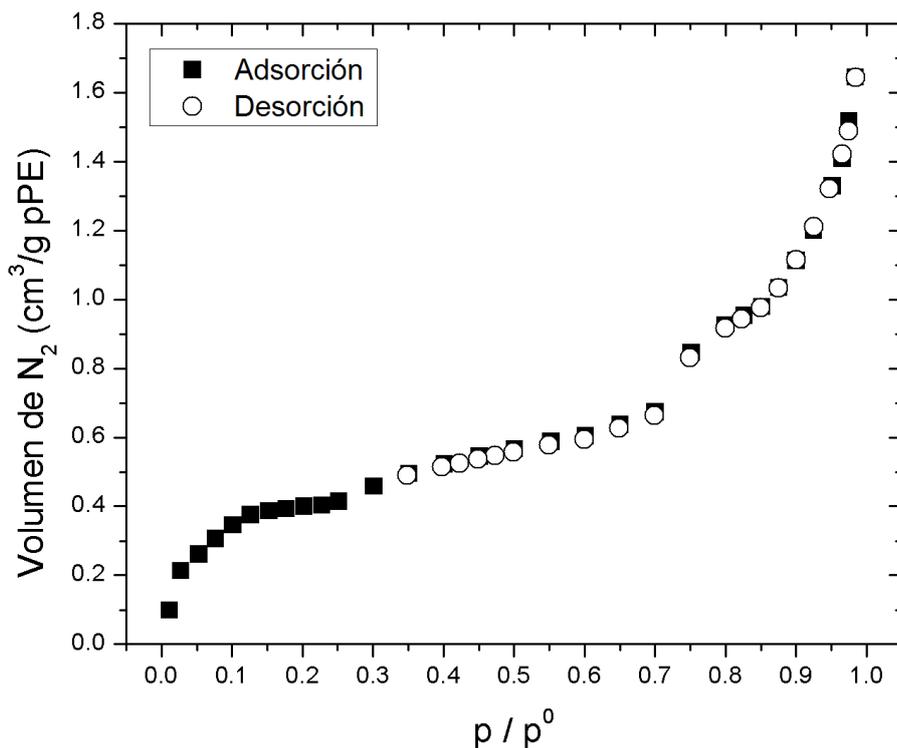


Figura 2.8: Isoterma de adsorción de N₂.

del polímero. Las *Figuras 2.9e* y *2.9f* muestran la estructura de hilos de pPE obtenidos a partir de películas vírgenes. Las líneas verticales observadas en la *Figura 2.9e* fueron generadas durante el proceso de extrusión. Asimismo, se puede observar una estructura porosa más compleja en la superficie en la *Figura 2.9e* (amplificación de 20 μm), probablemente como consecuencia de diferencias durante el proceso de manufactura entre los cilindros y los filamentos.

2.2.3.2. Tensión superficial crítica

De acuerdo a la ecuación de Young, el ángulo de contacto se relaciona con la tensión superficial según[6]:

$$\gamma_{s-g} = \gamma_{s-l} + \gamma_{l-g} \cos \theta \quad (2.3)$$

donde γ_{s-g} es la tensión superficial entre las fases sólida y gaseosa, γ_{s-l} es la tensión superficial entre las fases sólida y líquida, γ_{l-g} es la tensión superficial entre las fases líquida y gaseosa, y θ es el ángulo de contacto.

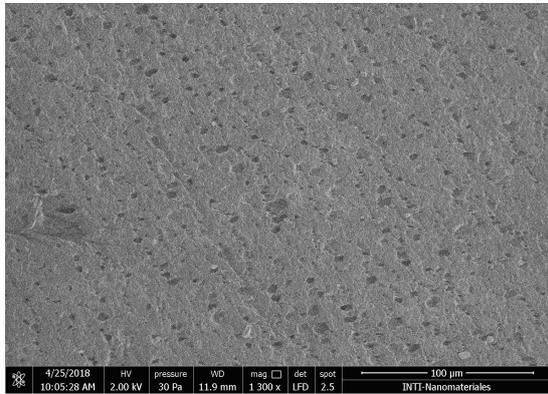
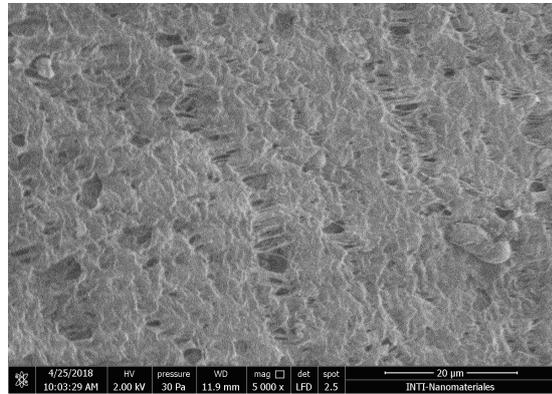
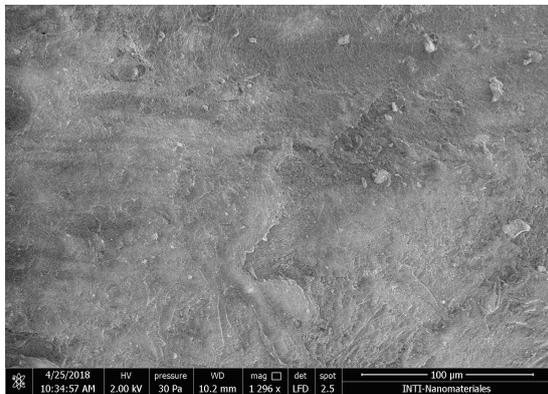
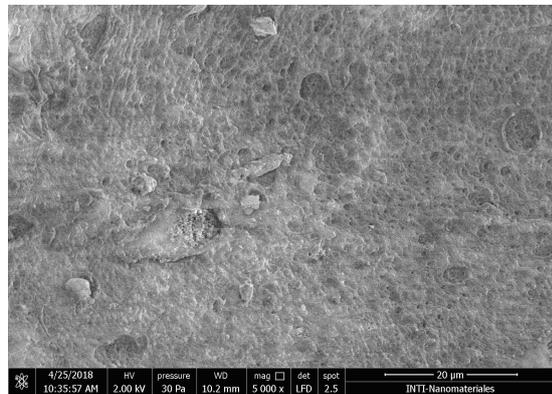
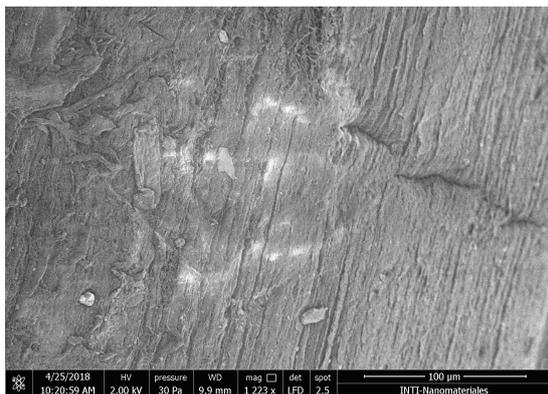
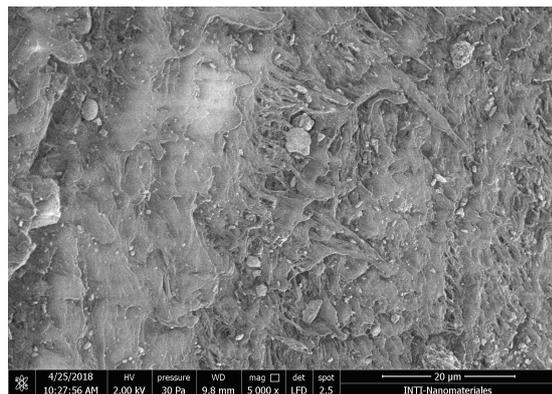
(a) pPE no solarizado, 100 μm (b) pPE no solarizado, 20 μm (c) pPE solarizado, 100 μm (d) pPE solarizado, 20 μm (e) Hilos de pPE no solarizado, 100 μm (f) Hilos de pPE no solarizado, 20 μm

Figura 2.9: Imágenes SEM para pPE obtenido a partir de PE 20% y mezcla de BD:AV 50:50.

Aunque útil, la ecuación de Young depende de demasiados parámetros, complicando cualquier determinación de la tensión superficial en una superficie sólida. La teoría de Zisman[28] provee un método mucho más simple, relacionando solamente los valores de γ_{l-g} y de θ de la siguiente manera:

$$\cos \theta = m\gamma_{l-g} + b \quad (2.4)$$

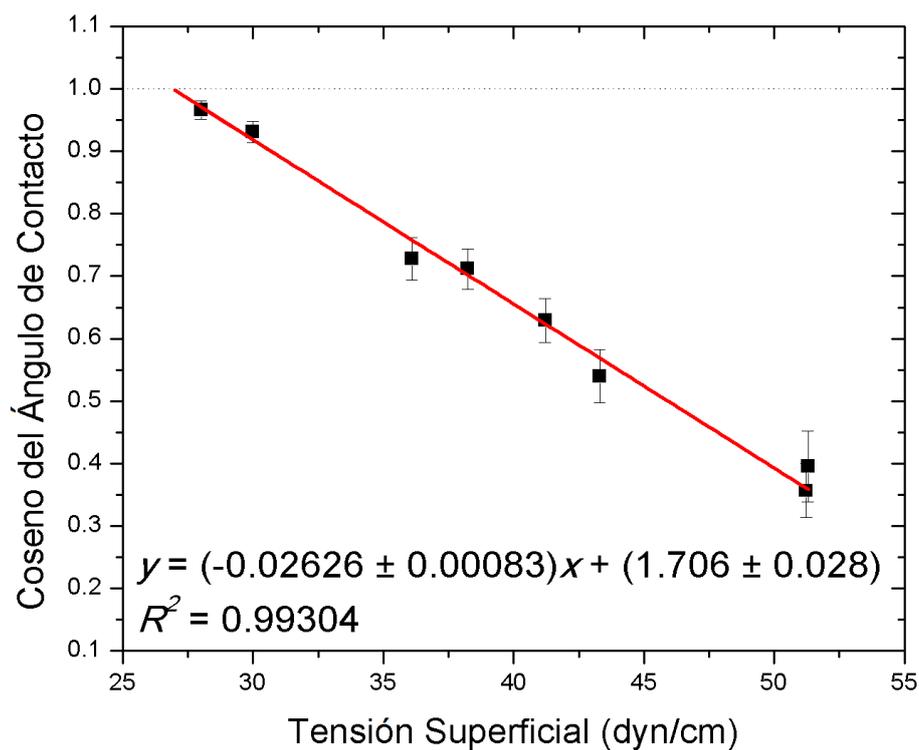
donde m y b son parámetros empíricos. Evidentemente, este método empírico no posee de un soporte teórico, excepto por la idea de que las gotas y la superficie del polímero con energías superficiales similares (o tensiones) alcanzan un mojado completo ($\theta = 0$). Por lo tanto, debería ser posible extrapolar un ajuste lineal al ángulo de contacto para mojado total usando distintas soluciones ($\cos \theta = 1$) y luego así estimar la tensión superficial de un sólido de interés. Este valor extrapolado se denomina **tensión superficial crítica**.

Se empleó el método de Zisman para estimar la tensión superficial crítica de tanto el pPE(−) como el PE (ver *Figura 2.10*). Se pudo verificar una distribución lineal en los ángulos de contacto para ambos materiales, así como la tensión superficial crítica extrapolada con sus respectivos intervalos de confianza del 95 %. Los valores obtenidos parecen ser distintos, sin solapamiento alguno entre dichos intervalos de confianza.

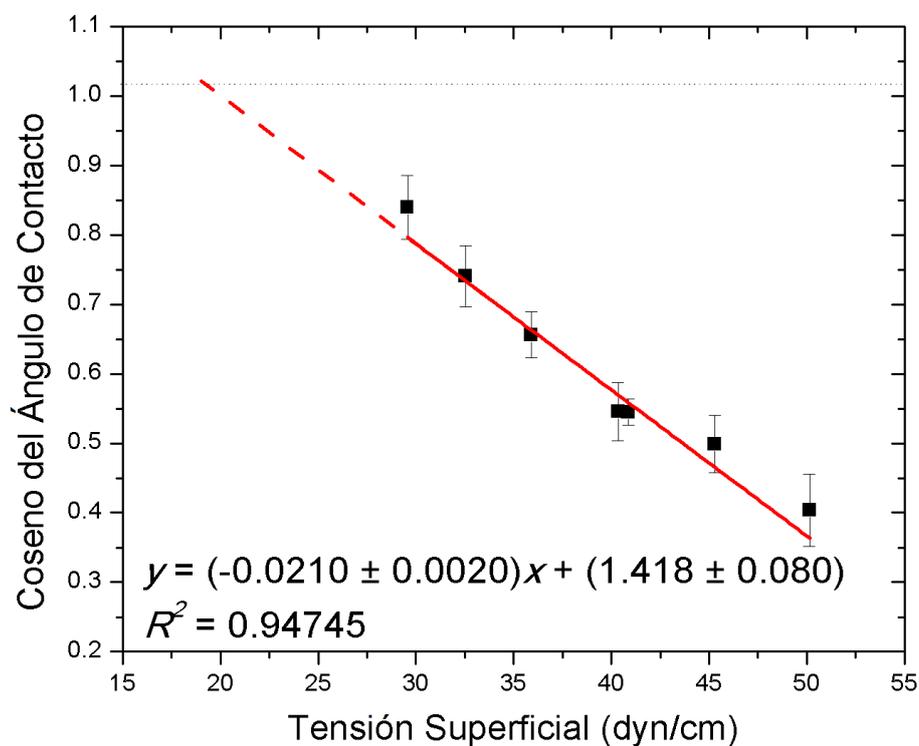
Aunque los valores reportados para el PE (31 dyn/cm, ver [28]) fueron mayores a los obtenidos para la cubierta de PE (19,9 dyn/cm), el pPE(−) presenta una tensión superficial crítica ligeramente mayor a la del PE (26,9 dyn/cm). Esto correspondería con una superficie menos mojable, es decir, más hidrofóbica.

2.2.3.3. Capacidad máxima de sorción y reutilizabilidad

Para estudiar la capacidad de sorción del pPE considerando múltiples reúsos, se determinó la capacidad máxima de sorción (q_m) del pPE(−) para la sorción de biodiesel, con diez ciclos de uso (*Figura 2.11*, círculos). Se midió la masa de los hilos de pPE(−) tras cada extracción de biodiesel para considerar cualquier pérdida de sorbente ocurrida durante los ciclos de reuso (*Figura 2.11*, cuadrados). Se pudo



(a) **pPE(-)**: $\gamma_c = 26,9 \text{ dyn/cm} \pm 1,8 \text{ dyn/cm}$



(b) **PEBD**: $\gamma_c = 19,9 \text{ dyn/cm} \pm 3,1 \text{ dyn/cm}$

Figura 2.10: Coseno del ángulo de contacto como función de la tensión superficial para pPE(-) y PEBD.

constatar que la q_m se mantuvo prácticamente constante tras diez reúsos y que sólo se verificó una pérdida mínima de masa para el pPE (alrededor del 5%). Estos resultados enfatizan la estabilidad mecánica del pPE(-), propiedad esencial para cualquier aplicación potencial en el tratamiento de aguas residuales.

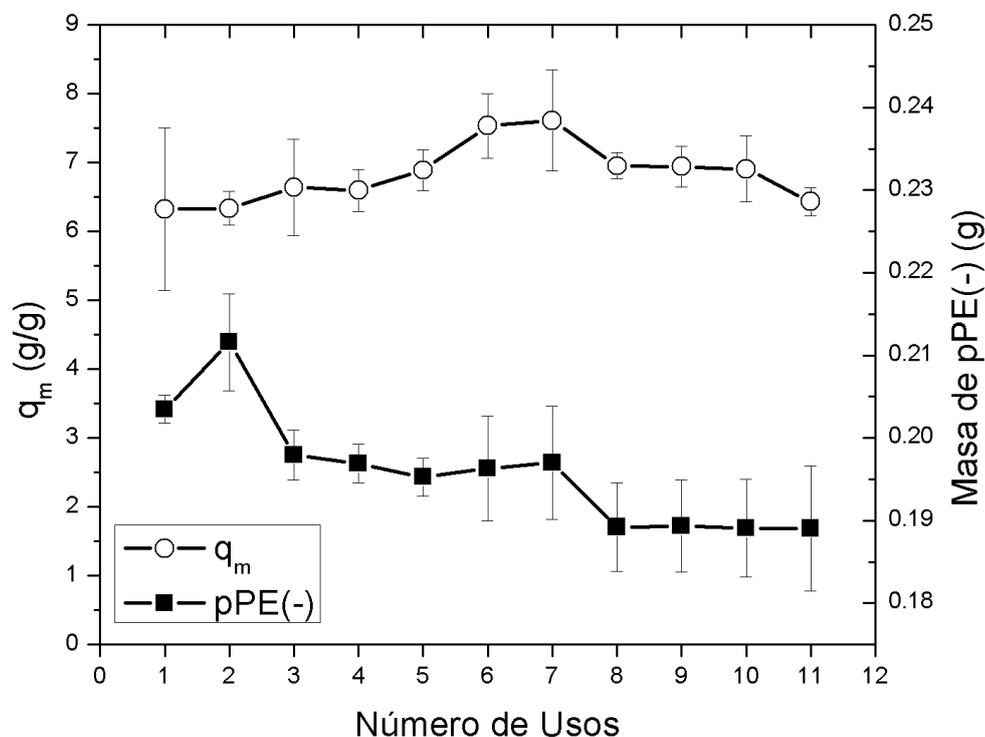


Figura 2.11: Masa de pPE y PSA para once ciclos de sorción de biodiesel (cada punto por triplicado).

En la *Tabla 2.4* se compara el q_m máximo ($q_{m,máx}$) medido para el pPE(-) con algunos hallados en la literatura. Puede verificarse que el la capacidad de sorción del pPE(-) es la más chica de la lista de materiales elegidos, sin embargo presenta ciertas ventajas al analizar particularmente cada caso:

- El poly(St-DVB) fue preparado a partir de la polimerización de estireno (St) y divinilbence (DVB) desde emulsiones acuosas. La polimerización se realizó por vía radicalaria, empleando peroxodisulfato de amonio $((NH_4)_2S_2O_8)$ y BPO. En este caso, no se partió de un material de descarte, sino que la síntesis se realizó *de novo*.
- El WTR-*g*-tBS sí se preparó a partir de un material de descarte, el polvo de neumático (WTR). Sin embargo, el tratamiento necesario para aumentar

Sorbente	Sorbato	$q_{m,máx}$ (g/g)	Fuente
pPE(-)	biodiesel	7,5	[8]
poly(St-DVB)	aceite de transmisión	29,3	[14]
WTR- <i>g</i> -tBS	petróleo crudo	24,0	[25]
PP- <i>g</i> -GMA-OA	diesel	12,6	[27]
	gasolina	13,6	[27]
	petróleo crudo	18,2	[27]
	querosén	16,6	[27]
Algodón tratado	aceite vegetal	20	[7]
	aceite mineral	20	[7]
	combustible	19	[7]
	petróleo crudo	20	[7]

Tabla 2.4: Comparación entre las PSA máximas para pPE(-) y otros materiales.

su hidrofobicidad implicó la polimerización por injerto (*grafteado*) de 4-*tert*-butilestireno (tBS), vía reacción radicalaria.

- El PP-*g*-GMA-OA se preparó a partir de polipropileno (PP) grafteado con glicidil metacrilato (GMA) por irradiación de electrones (EB, *electron beam*). El injerto obtenido es además tratado con *n*-octilamina para aumentar su hidrofobicidad.
- El algodón tratado se preparó a partir de fibras vírgenes de algodón. La celulosa que las compone fue acilada con ácido octanoico por microondas. El método de preparación se encuentra patentado.

Puede verificarse que en todos los casos, la elevada hidrofobicidad (y por consiguiente, la elevada q_m) fue obtenida a partir de un proceso que implicó o bien una polimerización o bien una irradiación. Si bien todos estos procesos podrían ser escalables, el proceso de preparación consiste en varios pasos y el empleo de múltiples reactivos. Asimismo, sólo el WTR-*g*-tBS emplea un material normalmente descartado[25].

En cualquier caso, la hidrofobicidad del pPE(-) podría modificarse mediante técnicas apropiadas de grafteado, técnicas que no fueron exploradas en esta tesis pero que podrían serlo en próximos trabajos.

2.2.3.4. Calorimetría diferencial de barrido

En todas las muestras analizadas (recortes de películas de PE con y sin EVA) e hilos de pPE (preparados a partir de PE con y sin EVA), se observó la presencia de un punto de transición vítrea a $\sim 50 - 60$ °C, un pico endotérmico ancho (e incluso múltiple) en la región de $\sim 113 - 125$ °C, seguido de un proceso exotérmico a temperaturas superiores. La *Tabla 2.5* detalla los parámetros térmicos determinados.

Muestra	Proceso	T_{onset} (°C)	$T_{pico/centro}$ (°C)	T_{endset} (°C)	ΔH (J/g)
PE sin EVA	T_g	ND	~ 56	ND	ND
	1° endo	109	125 + 111 + otros	131	100*
	1° exo	189	206	221	-25
PE con EVA	T_g	ND	~ 57	ND	ND
	1° endo	109	113 + 111	123	88*
	1° exo	239	244	248	-19
pPE sin EVA	T_g	ND	~ 55	ND	ND
	1° endo	112	124 + 111	129	130*
	1° exo	155	171	230	-17
pPE con EVA	T_g	ND	~ 52	ND	ND
	1° endo	100	114	123	110
	1° exo	~ 19	~ 210	224	-22

* Corresponden en cada caso al conjunto de procesos superpuestos.

Tabla 2.5: Parámetros térmicos para pPE y PE, con y sin EVA.

Algunas aclaraciones de la *Tabla 2.5*:

- T_g es la temperatura de transición vítrea,
- T_{onset} es la temperatura extrapolada de comienzo del proceso de intercambio de calor latente,
- $T_{pico/centro}$ es la temperatura de máximo de la señal,
- T_{endset} es la temperatura extrapolada de finalización del proceso de intercambio de calor latente,
- ΔH es la entalpía intercambiada en el proceso.

En general, la presencia de picos endotérmicos se debe a procesos de cambios de fase, en este caso una fusión. El hecho de que haya múltiples picos endotérmicos muy cercanos se traduce en la posible presencia de varias fases (de cristalinidad indeterminada) que se funden a temperaturas cercanas, pero distintas. Asimismo, puede verificarse que los picos endotérmicos múltiples en las muestras sin EVA se centran en torno a los 123 °C, mientras que los picos de las muestras con EVA se centran en torno a los 113-114 °C. Esto parecería indicar que el agregado de EVA conduce a un ligero descenso en la temperatura de fusión. Además, del valor de ΔH determinado para este proceso, puede calcularse el grado de cristalinidad de cada muestra según[26]:

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\Delta_f H_{mtra}}{\Delta_f H_{cris}} \times 100 \quad (2.5)$$

donde $\Delta_f H_{mtra}$ es la variación de entalpía de fusión(en J/g) de la muestra y $\Delta_f H_{cris}$ es la variación de entalpía de fusión (en J/g) para PE 100% cristalino (293 J/g[26]). De esta manera, puede calcularse la cristalinidad de cada muestra, lo que se encuentra descrito en la *Tabla 2.6*.

Muestra	T_g (°C)	$\Delta_f H$ (J/g)	% cristalinidad
PE sin EVA	~56	100	34,1
PE con EVA	~57	88	30,0
pPE sin EVA	~55	130	44,4
pPE con EVA	~52	110	37,5

Tabla 2.6: Cristalinidad de las muestras de pPE y PE, con y sin EVA.

Así, se puede constatar que el agregado de EVA conduce a un ligero descenso en la cristalinidad del PE. Esto, no obstante, no parece traducirse en un cambio significativo en la temperatura de transición vítrea, aunque sí en la temperatura de fusión (tomada como $T_{pico/centro}$).

2.2.4. Cinética de sorción de biodiesel y ácidos grasos

Considerando la porosidad y la hidrofobicidad del pPE, resulta de interés tecnológico y ambiental la sorción de sustancias lipofílicas en agua. En particular, se estudió la cinética de sorción de biodiesel que sirvió como modelo de cualquier sus-

tancia oleosa, ligera y de moderada viscosidad. Se emplearon 0,2 g de hilos de pPE en contacto con 0,16 g y 2,00 g de biodiesel, en 30 mL de agua destilada. En el primer caso, se logró remover el $79 \% \pm 11 \%$ del biodiesel inicial tras 120 minutos, mientras que para el segundo caso, se logró remover $66 \% \pm 5 \%$ en el mismo tiempo (ver *Figura 2.12*).

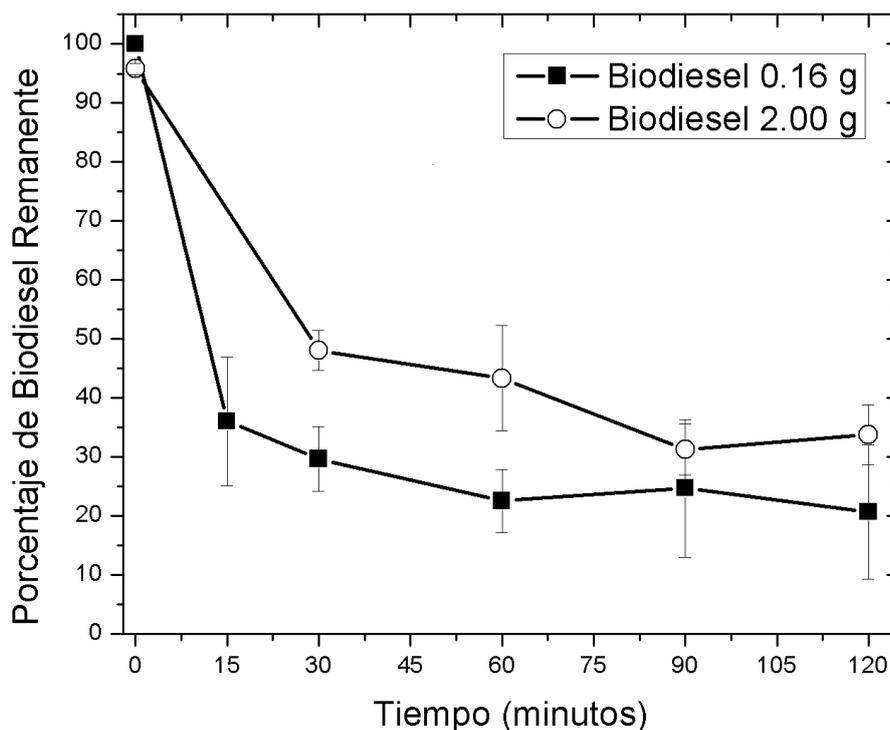


Figura 2.12: Cinética de sorción de biodiesel en hilos de pPE(-).

Nótese que en el último caso, la relación entre la masa sorbida de biodiesel por unidad de masa del pPE(-) fue de $6,5 \text{ g} \pm 0,6 \text{ g}$ de biodiesel/g pPE. Se ha reportado un material sorbente preparado a partir de PE desechado, donde 3 g de polvo de PE y 4 g de películas plásticas fueron necesarias para obtener una eficiencia de sorción del 80 % para sorber 1 g de petróleo, lo que sería equivalente a 0,33 - 0,25 g de petróleo/g pPE[1]. Si se desea una mayor capacidad de sorción, se puede recurrir a materiales sintéticos preparados a partir de mezclas entre polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) en relaciones 7,5:2,5[22], pero esto requeriría de corrientes de reciclado muy específicas.

Tal como se mencionó antes, los aceites y los ácidos grasos, originados normalmente por las actividades domésticas, son componentes importantes en los afluentes

de las plantas de tratamiento. En la **Sección 2.2.5**, se verá la capacidad del pPE(−) para sorber ácidos grasos en una matriz compleja, como son los barros cloacales. A fin de caracterizar la sorción de ácidos grasos en pPE(−), se decidió usar el ácido oleico y el ácido mirístico como ejemplos de compuestos hidrofóbicos emulsionados en agua. Se realizaron sendos estudios cinéticos usando emulsiones de mirístico y ácido oleico (0,53 g de ácido cada 100 mL de emulsión) para estudiar el efecto del pH en la capacidad de sorción del pPE(−). Aunque se observó una cinética más lenta a pH = 5 que a pH = 3, en ambos casos prácticamente todo el ácido oleico fue sorbido en 90 minutos (ver *Figura 2.13a*). Al emplear otro ácido graso, de cadena más corta, como lo es el ácido mirístico, se observaron similares efectos al estudiar su comportamiento a distintos pHs. La cinética de sorción fue mucho más rápida a pHs más bajos (3 y 5) que a pH = 7 (*Figura 2.13b*), observándose además en este caso la aparición de espumas en la superficie. En ambos casos, una cinética más rápida a pHs más bajos puede ser explicada al considerar que los pK_a s de los ácidos grasos son cercanos a 5, lo que implica que a pH = 3 prácticamente todas las moléculas se encuentran en su forma carboxílica y no en su estado iónico (carboxilato).

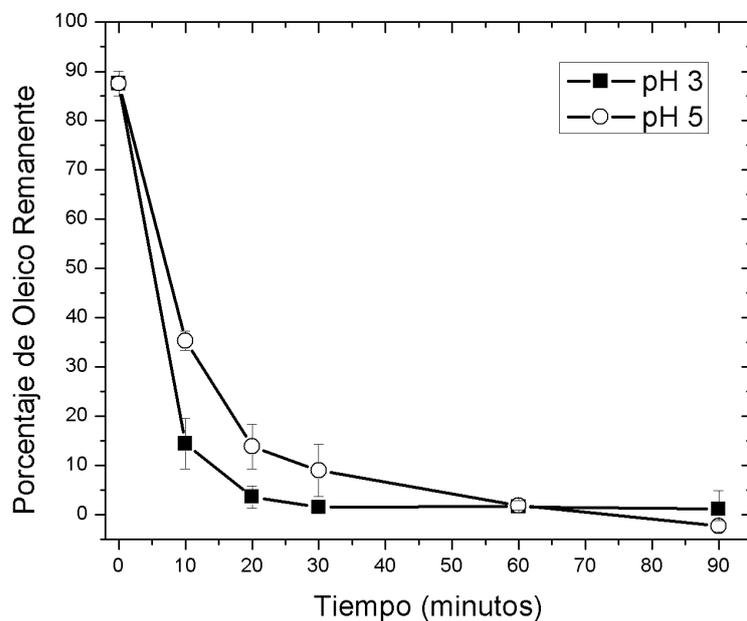
2.2.4.1. Isoterma de pPE-ácido oleico

En la *Figura 2.14* se observa la isoterma de sorción de ácido oleico en pPE(−) a pH = 5. Para ajustar dicha isoterma, se recurrieron a cinco modelos: Langmuir[15], Freundlich[9], Redlich-Peterson[21], Brunauer-Emeett-Teller (BET)[5] y Sips[23][24]. La *Tabla 2.7* muestra los parámetros ajustados y una valoración numérica del grado de ajuste (R^2).

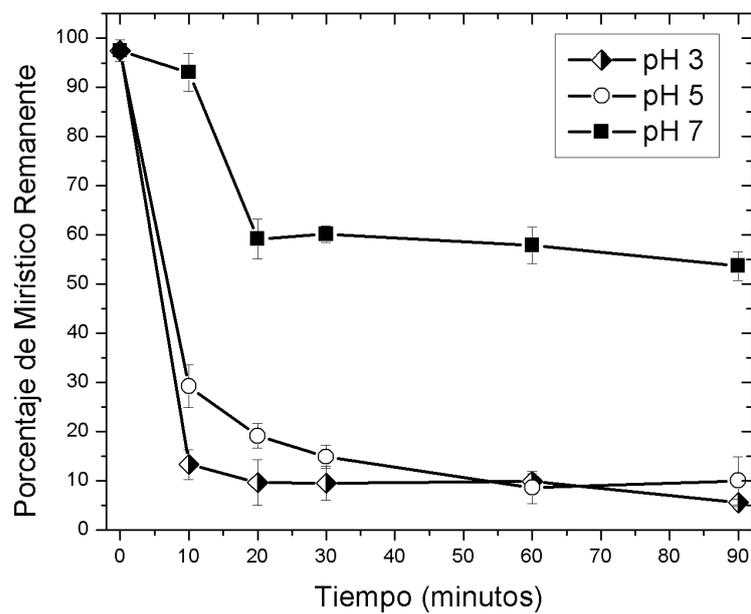
El modelo de Langmuir parece ser el de mejor ajuste para la *Figura 2.14*, con una capacidad máxima de sorción de **9,7 g ± 0,5 g** de ácido oleico por gramo de pPE. Esto implica que la sorción debería ser finita, uniforme y de monocapa.

Es posible evaluar el tipo de isoterma de Langmuir calculando el parámetro de equilibrio, R , según la siguiente ecuación[10]:

$$R = \frac{1}{1 + K_L C_{0,\text{máx}}} \quad (2.6)$$



(a) Cinética de sorción de ácido oleico en hilos de pPE(-) a pH = 3 y pH = 5.



(b) Cinética de sorción de ácido oleico en hilos de pPE(-) a pH = 3, pH = 5 y pH = 7.

Figura 2.13: Cinética de sorción de ácidos grasos en hilos de pPE(-) a distintos pHs.

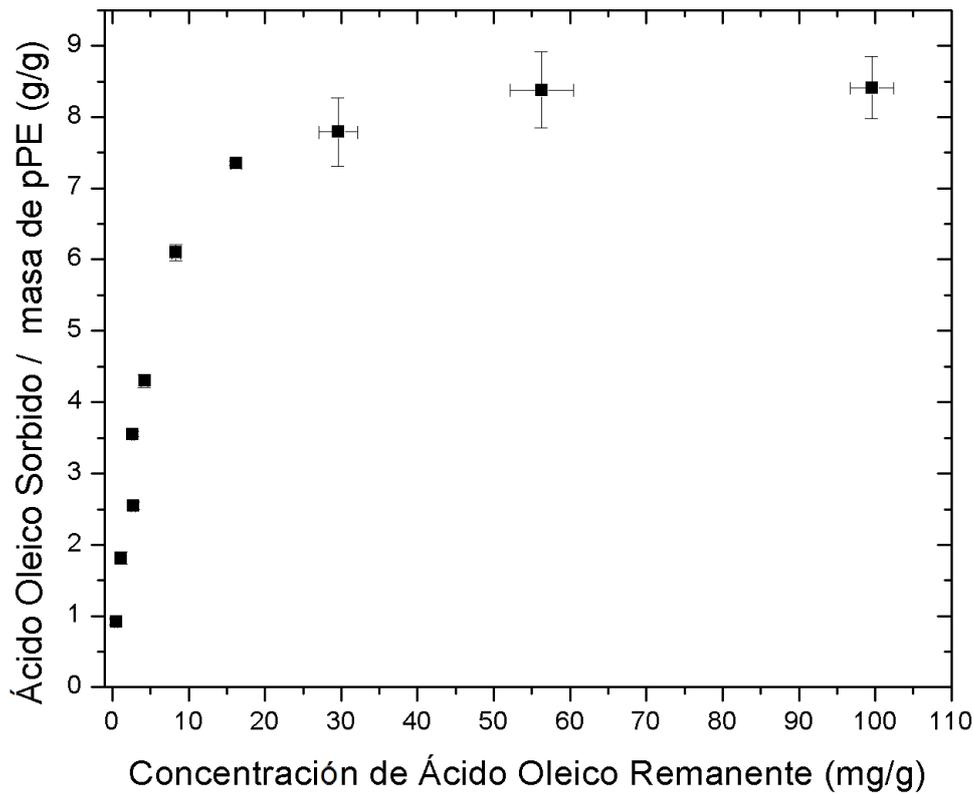


Figura 2.14: Isoterma de sorción de ácido oleico en hilos de pPE(-) a pH = 5.

Modelo	Ecuación	Parámetros	R^2
Langmuir	$q_s = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_{\text{máx}} = 9,7 \pm 0,5$ $K_L = 188 \pm 24$	0,98311
Freundlich	$q_s = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$K_F = 45,9 \pm 9,9$ $n = 0,45 \pm 0,05$	0,93796
Redlich-Petersen	$q_s = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta}}$	$K_{RP} = 1750 \pm 307$ $\alpha_{RP} = 211 \pm 100$ $\beta = 1,04 \pm 0,16$	0,98088
BET	$q_s = \frac{q_{\text{máx}} b C_e}{1 + (b-2) C_e - (b-1) C_e^2}$	$q_{\text{máx}} = 9,43 \pm 0,45$ $b = 197 \pm 26$	0,98234
Sips	$q_s = \frac{q_{\text{máx}} C_e^n}{1 + K C_e^n}$	$q_{\text{máx}} = 9,8 \pm 1,6$ $n = 0,99 \pm 0,20$ $K = 175 \pm 254$	0,98071

Aclaración: las unidades de C_e se encuentran en g/g.

Tabla 2.7: Modelos considerados para el ajuste de la isoterma de sorción de ácido oleico en pPE a pH = 5.

donde $C_{0,\text{máx}}$ es la máxima concentración inicial de ácido oleico ($147,3 \text{ mg/g} \pm 0,8 \text{ mg/g}$). Según el valor que tome R , se tendrán los siguientes casos[10]:

- $R = 0$ para casos irreversibles,
- $0 < R < 1$ para equilibrios favorables,
- $R = 1$ para casos lineales,
- $R > 1$ para equilibrios desfavorables.

Considerando que $K_L = 188 \pm 24$ (ver **Apéndice A.4.4** para el cálculo del error), se sigue que $R = 3,6 \cdot 10^{-5} \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$. Esto implica una sorción elevada y favorable de ácido oleico en pPE(-).

El modelo de Freundlich, por otra parte, es un modelo empírico que contempla sitios de sorción heterogéneos y de multicapa. La *Tabla 2.7* muestra un R^2 bajo, el menor entre los cinco modelos considerados. Esto conduce a descartarlo como posible modelo para explicar la sorción de ácido oleico en pPE.

Los modelos de Redlich-Peterson y Sips son modelos híbridos entre Langmuir y Freundlich[3]: Redlich-Peterson se aproxima a Freundlich a altas presiones y a Langmuir a bajas presiones, mientras que Sips lo hace a la inversa. Dado que las constantes exponenciales ajustas (β y n para Redlich-Peterson y Sips, respectivamente) no resultaron significativamente diferentes de 1, la sorción de ácido oleico parecería seguir el comportamiento del modelo de Langmuir.

El modelo de BET es un modelo de sorción específica y de multicapa, que no requiere el llenado de una capa para empezar a cubrir la siguiente. Nótese que el parámetro de ajuste R^2 para el modelo de BET resultó similar al obtenido para Langmuir. Sin embargo, dado que BET ajusta mejor a bajas presiones (el límite de Langmuir para las isothermas BET), se sigue que el modelo de Langmuir continúa siendo un mejor modelo de ajuste para la sorción de ácido oleico en pPE.

2.2.4.2. Sorción de ácido oleico en pPE solarizado

En la *Tabla 2.8* se muestran las masas medidas para el experimento de sorción de ácido oleico, empleando pPE(sol) (pPE obtenido a partir de PE solarizado recu-

perado) como material sorbente.

Masas (g)	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
pPE(sol)	0,2108	0,2110	0,2120
Ácido oleico	0,7551	0,7581	0,8256
Solución total	30,3962	30,5502	35,4668
C_{oleico} (% m/m)	2,48	2,48	2,33
Oleico recuperado	0,1601	0,1176	0,2403
Oleico remanente (%)	21,20	15,51	29,11
Oleico sorbido (%)	78,80	84,49	70,89

Tabla 2.8: Sorción de ácido oleico en pPE solarizado.

Nótese que a partir de la concentración de ácido oleico inicial elegida ($2,43\% \pm 0,09\%$) se obtiene una concentración remanente de $0,53\% \pm 0,15\%$ y una masa sorbida de oleico por gramo de pPE de $2,87 \text{ g/g} \pm 0,14 \text{ g/g}$. Si aplicamos la isoterma de Langmuir descrita en la *Tabla 2.7*, para la misma concentración remanente, se debería obtener una masa sorbida de oleico de 4,98 g. Esto implica que al emplear hilos de pPE(sol), la capacidad de sorción se reduce en un 42%.

2.2.5. Extracción de lípidos de barros cloacales

Se estudió la capacidad de extracción de lípidos en barros cloacales provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales. Con este propósito, se realizaron dos experimentos en paralelo: los lípidos contenidos en la misma cantidad de barro cloacal (a 50°C y $\text{pH} \sim 2$) fueron extraídos usando tolueno e hilos de pPE(-). Estas condiciones experimentales no fueron elegidas por ser las óptimas, sino por ser una posible combinación de condiciones operativas escalables.

En la extracción con tolueno, se observó la formación de una interfase entre las fases acuosas y toluénicas (*Figura 2.15a*). Dado que los ácidos grasos y sus derivados son especialmente solubles en tolueno[11][12], se puede asegurar que la fase toluénica (la fase superior oscura en la *Figura 2.15a*) se encuentra enriquecida en ácidos grasos. Por el contrario, la fase acuosa (la fase inferior transparente en la *Figura 2.15a*) se encuentra empobrecida en ellos.

La fase intermedia, en cambio, resultó en una emulsión conformada por los ácidos grasos en una mezcla heterogénea de tolueno y agua. Se probó agregar NaCl



(a) Formación de la interfase



(b) Separación por centrifugación

Figura 2.15: Extracción de ácidos grasos en barros cloacales con tolueno. Foto gentileza de Natividad Carmen Martínez Irala.

para forzar la separación de los componentes de esta interfase por *salting out*, pero lamentablemente no tuvo éxito. En consecuencia, se optó por separar las fases por centrifugación. En la *Figura 2.15b* se puede observar la clara separación entre el precipitado (conformado principalmente por agua e insolubles presentes en el barro) y un sobrenadante toluénico enriquecido en ácidos grasos. Este sobrenadante fue luego recuperado para la posterior derivatización de ácidos grasos.

La *Tabla 2.9* muestra los resultados obtenidos, donde:

- el porcentaje de lípidos totales extraídos corresponde a la masa obtenida en la extracción cada 8,0 g de barro cloacal seco;
- la eficiencia de la extracción corresponde a la masa de lípidos totales extraídos por unidad de masa de pPE(–) o tolueno, según el caso:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{\text{masa de lípidos totales extraídos}}{\text{masa de extractante}} \times 100 \%$$

- el porcentaje de FAMEs corresponde al porcentaje presente en la fracción de lípidos extraídos, determinada cuantitativamente por GC-FID.

Material de extracción	pPE(-)	Tolueno
Masa de barros (g)	50,7318	52,6119
Masa de extractante(g)	2,07	43,4 (50 mL)
Lípidos totales extraídos (g)	0,6536 (8,6 %)	2,1882 (27,4 %)
Eficiencia de la extracción (%)	31,6	5,0
% FAMEs	28,0 ± 0,8	37,5 ± 1,6

Tabla 2.9: Eficiencia de la extracción de lípidos en barros cloacales usando pPE(-) y tolueno.

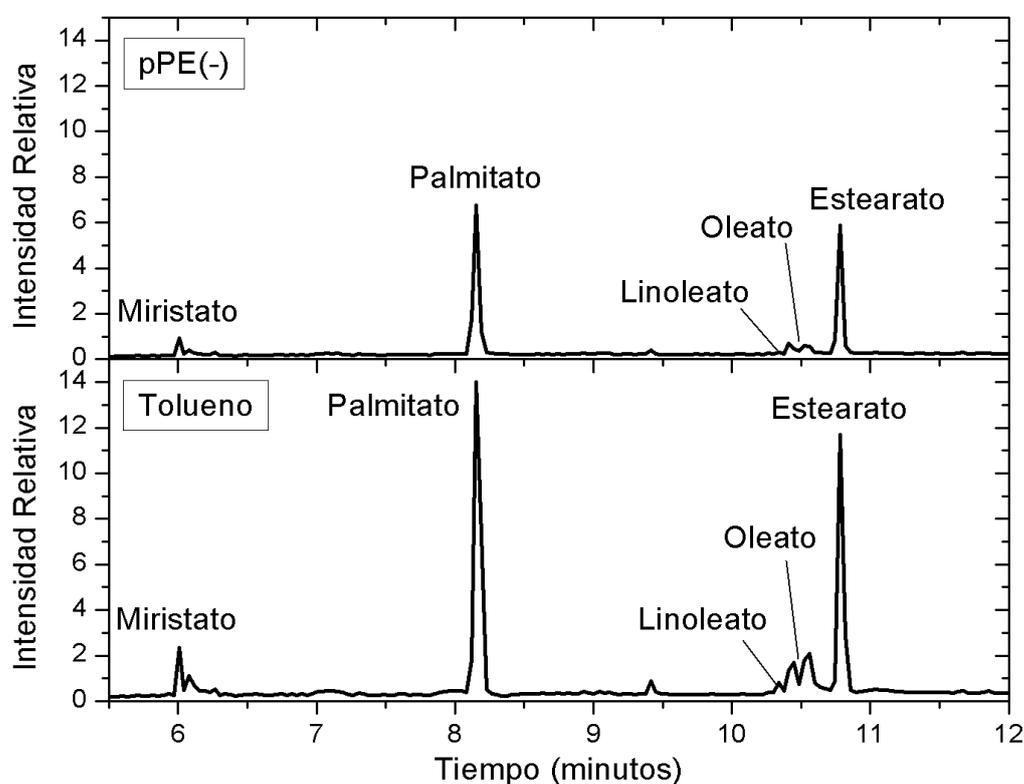
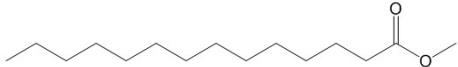
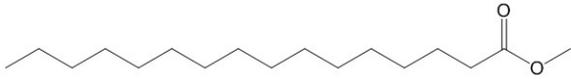
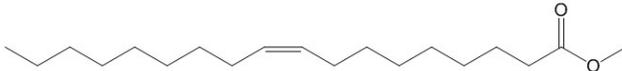
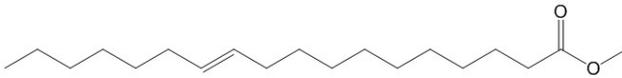
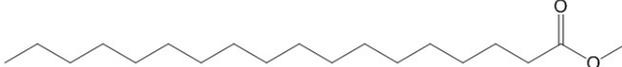
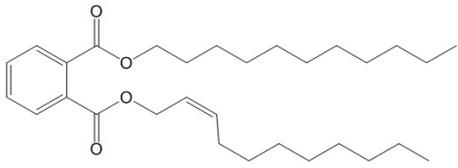
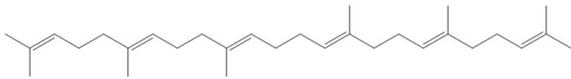
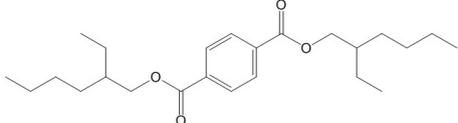


Figura 2.16: Cromatogramas CG-MS de los extractos de barros cloacales usando pPE y tolueno.

Las fracciones de lípidos obtenidos con pPE y tolueno fueron derivatizados usando metanol en medio ácido (ver **Sección 2.1.7.3**) y su contenido fue analizado por GC-MS (ver *Figura 2.16*). Puede verificarse que en ambos casos el perfil cromatográfico es muy similar, siendo los principales componentes metil ésteres de ácidos grasos (palmitato, estearato y oleato, en particular). También se hallaron otros

componentes lipídicos (descritos en la *Tabla 2.10*), tales como derivados de esteroides (probablemente provenientes de la eliminación de esteroides) junto con pequeñas cantidades de dioctil ftalato. Los FAMES fueron cuantificados en la fracción lipídica extraída (*Tabla 2.11*), obteniendo así un **28,0 % ± 0,8 %** para la extracción con pPE y un **37,5 % ± 1,6 %** para la extracción con tolueno.

Tiempo (min)	% Match	Compuesto
6,00	75,1	 miristato de metilo
8,13	93,9	 palmitato de metilo
10,41	76,1	 oleato de metilo
10,54	71,2	 11-octadecenoato de metilo
10,77	96,2	 estearato de metilo
15,36	72,7	 ftalato de undec-2-en-1-ilo y undecilo
16,09	606	 supraeno
16,54	86,9	 1,4-benzenedicarboxylic acid

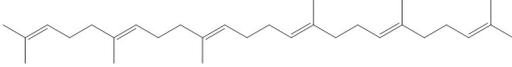
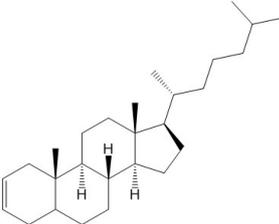
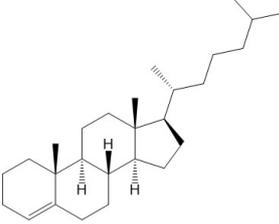
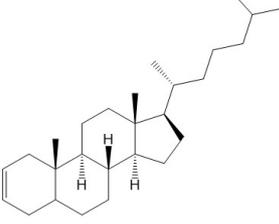
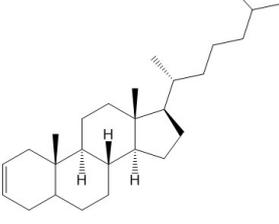
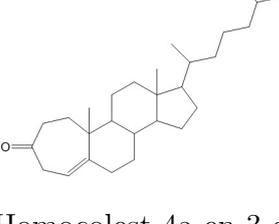
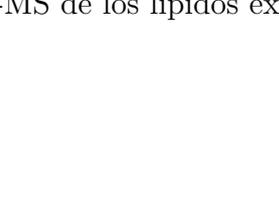
16,85	83,1	<p>bis(2-ethylhexyl) ester</p>  <p>escualeno</p> 
17,03	69,4	<p>colest-2-eno</p> 
17,11	79,7	<p>colest-4-eno</p> 
17,19	84,9	<p>colest-2-eno</p> 
17,25	83,6	<p>colest-2-eno</p> 
18,12	60,2	<p>α-Homocolest-4a-en-3-ona</p> 

Tabla 2.10: Caracterización por GC-MS de los lípidos extraídos.

Al normalizar las masas de lípidos extraídos usando pPE y tolueno respecto de las masas de pPE y tolueno, respectivamente, se encontró que la eficiencia relativamente del pPE(−) (**31,6 %**, *Tabla 2.9*) era mejor que la del tolueno (**5,0 %**, *Tabla 2.9*).

Material de extracción		pPE(−)	Tolueno
Masa de FAMES extraída (g)		0,5082	1,1006
Masa de solución (g)		35,0910	39,2425
Miristato	Concentración (ppm)	215	532
	Error (ppm)	19	18
	% FAME (% m/m)	1,5	1,90
	% Error (% m/m)	0,1	0,07
Palmitato	Concentración (ppm)	2109	5996
	Error (ppm)	120	123
	% FAME (% m/m)	14,6	21,4
	% Incertidumbre (% m/m)	0,8	0,4
Oleato y Linoleato	Concentración (ppm)	359	898
	Error (ppm)	27	26
	% FAME (% m/m)	2,5	3,20
Estearato	% Incertidumbre (% m/m)	0,2	0,09
	Concentración (ppm)	1371	3084
	Error (ppm)	14	40
	% FAME (% m/m)	9,5	11,0
% Incertidumbre (% m/m)		0,1	0,1
FAMES totales (%)		28,0	37,5
Incertidumbre total (%)		1,3	0,7

Tabla 2.11: Resultados de la cuantificación de FAMES por CG-FID.

2.2.6. Hidrofilización del polietileno poroso

2.2.6.1. Alcohol polivinílico

El objetivo de esta parte del trabajo es formar una película de alcohol polivinílico sobre la superficie (y los poros) del pPE. Normalmente, la reacción de polimerización se realiza en un solvente orgánico apropiado (normalmente, tolueno, acetato de etilo o benceno) a temperaturas mayores a los 70 °C[4]. La reacción se realiza por vía radicalaria, empleando un iniciador como peróxido de benzoílo (BPO, ver *Figura 2.2*). Esta reacción se encuentra descrita en la *Figura 2.17*.

Con esta idea en mente, se buscó que el pPE sorbiera tanto el iniciador radicalario elegido (BPO) como los monómeros necesarios para formar el alcohol polivinílico.

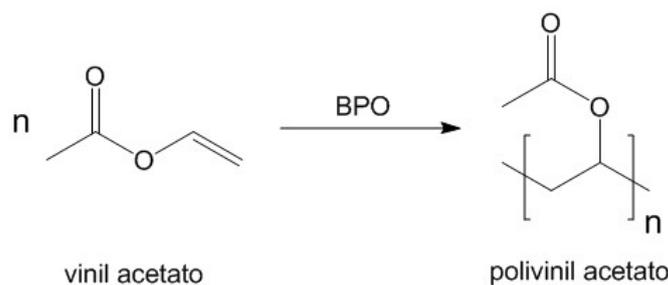


Figura 2.17: Reacción de polimerización del vinil acetato por vía radicalaria.

En este sentido, se logró obtener un hilo recubierto de una película blanca brillante.

La *Tabla 2.12* muestra las variaciones en la masa a lo largo de todo el proceso.

Descripción	Masa (g)	% Δm
Masa inicial de pPE(-)	1,0081	—
Sorción de BPO en hexano	0,9978	-1,02
Sorción de BPO en vinil acetato	1,7258	+72,96
Polimerización del vinil acetato	1,4479	-16,10
Hidrolización del acetato en NaOH	1,3754	-5,01
Variación total de la masa		+33,98

Tabla 2.12: Variación de la masa durante el proceso de polimerización del alcohol polivinílico sobre el pPE.

Nótese que el proceso fue pensado para “forzar” al pPE a sorber el BPO en hexano. Este compuesto es lo suficientemente hidrofóbico como para penetrar los poros del pPE, pero dada la poca (y negativa) variación de masa observada tras este paso (ver *Tabla 2.12*), se optó por agregar un paso adicional de sorción, esta vez en vinil acetato. De esta forma, se esperaba que no sólo se incorporara BPO adicional a los poros del pPE, sino que además ingresara algo del vinil acetato.

Una vez iniciada la polimerización, se observó una caída del $\sim 16\%$ en la masa del hilo. Esto puede deberse principalmente a la evaporación de parte del monómero, que funde a $72,7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aún así, el aumento de masa en esta etapa respecto de la masa inicial de hilo de pPE es del $\sim 44\%$. Por último, tras la hidrólisis final del polivinil acetato (paso necesario para convertirlo en alcohol polivinílico, ver *Figura 2.18*), se verificó una caída en la masa del $5,01\%$ respecto de la masa inicial, lo que concuerda con la pérdida de los grupos acetatos y una muy probable sorción de agua.

Finalizada la preparación de los hilos hidrofílicos, se procedió a estudiar la

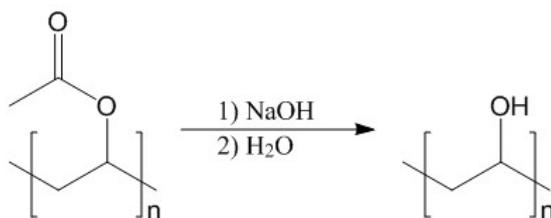


Figura 2.18: Hidrólisis del polivinil acetato para dar alcohol polivinílico.

sorción de cafeína en solución acuosa. Se tomaron medidas por triplicado antes y después de agregar los hilos modificados, y se los comparó contra un blanco de pPE(–) sin modificar. La *Tabla 2.13* muestra las masas y las absorbancias medidas.

Repetición	pPE (g)	Absorbancias		Variación (%)
		0 hs	Medidas 72 hs	
I	0,2098	0,727	0,778	+7,42
II	0,2079	0,711	0,758	+7,00
III	0,2091	0,712	0,702	-1,49
IV	0,2061	0,779	0,760	-2,57
V	0,2076	0,718	0,683	-5,16
VI	0,2076	0,753	0,720	-4,63

Tabla 2.13: Sorción de cafeína por pPE(–) modificado y sin modificar.

Se puede constatar que la variación en la concentración de cafeína por el pPE (modificado o no) es despreciable. Esto muestra que **este método de hidrofiliación no fue efectivo**.

2.2.6.2. Sulfonación

La sulfonación del PE se encuentra descrita en la *Figura 2.19*.

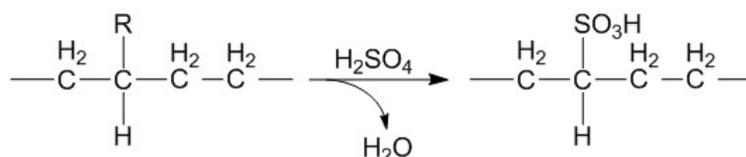


Figura 2.19: Reacción de sulfonación del PE.

Los métodos explorados en la *Tabla 2.1* arrojaron resultados muy diversos. En primer lugar, cabe destacar que la sulfonación no es posible calentando con H_2SO_4 concentrado, puesto que así sólo se logra carbonizar las muestras. Éste es el motivo

por el que en el Experimento 2 se tuvo que restringir el proceso a sólo 15 minutos. Otras alternativas fueron exploradas en los Experimentos 1 y 3, donde se empleó el ácido concentrado a temperatura ambiente o a 60 °C, respectivamente. En estos casos, se pudo prolongar la exposición hasta las 3 y 2 h, respectivamente.

En cuanto a los Experimentos 4 y 5, se probó la introducción de un paso previo. En el Experimento 4, dicho paso previo consistió en la sorción previa de una mezcla de polaridad leve: ciclohexano : etanol, donde el ciclohexano ayudaría al etanol a ingresar a los poros del pPE, para que luego el etanol facilitara el ingreso del ácido sulfúrico[13]. Este método no resultó efectivo, pues a los 60 minutos **los plásticos se habían disuelto completamente**.

En consecuencia, el paso previo del Experimento 5 fue considerablemente distinto. En lugar de incluir una mezcla de polaridad leve que facilite el ingreso del ácido sulfúrico, se probó un método de “fuerza bruta”. En esta oportunidad, se prefirió dejar agitando los plásticos en el ácido durante 24 hs a temperatura ambiente, tras lo cual se lo calentó a una temperatura ligeramente superior a la del Experimento 3 (65 °C vs 60 °C). Así, las muestras no se destruyeron.

Se pudo entonces, medir el ángulo de contacto para las muestras de los Experimentos 1, 2, 3 y 5. En la *Figura 2.20* se encuentran graficado un boxplot de los ángulos medidos con agua. Nótese que no figuran datos para el Experimento 4, dado que la muestra se perdió al disolverse durante el proceso de sulfonación.

Un análisis de la varianza (ver **Apéndice A.8.1**) muestra que sólo en el Experimento 2 se logró un descenso estadísticamente significativo en el ángulo de contacto ($62^\circ \pm 9^\circ$, frente a $81^\circ \pm 3^\circ$ para el pPE). En consecuencia, se buscó incrementar la hidrofiliación de la superficie, modificando el Experimento mediante el agregado de un paso previo: agitar el pPE en ácido sulfúrico concentrado durante 48 h a temperatura, para luego calentar hasta los 120 °C durante 20 minutos. Este experimento se denominó Experimento 2b. Al igual que en todos los Experimentos, tras el calentamiento, los plásticos fueron lavados con agua destilada y sumergidos en etanol hasta su uso.

Para verificar la efectividad de este método, se midió el ángulo de contacto con agua destilada, con el método descrito en la **Sección 2.1.5.3**. La *Figura 2.21*

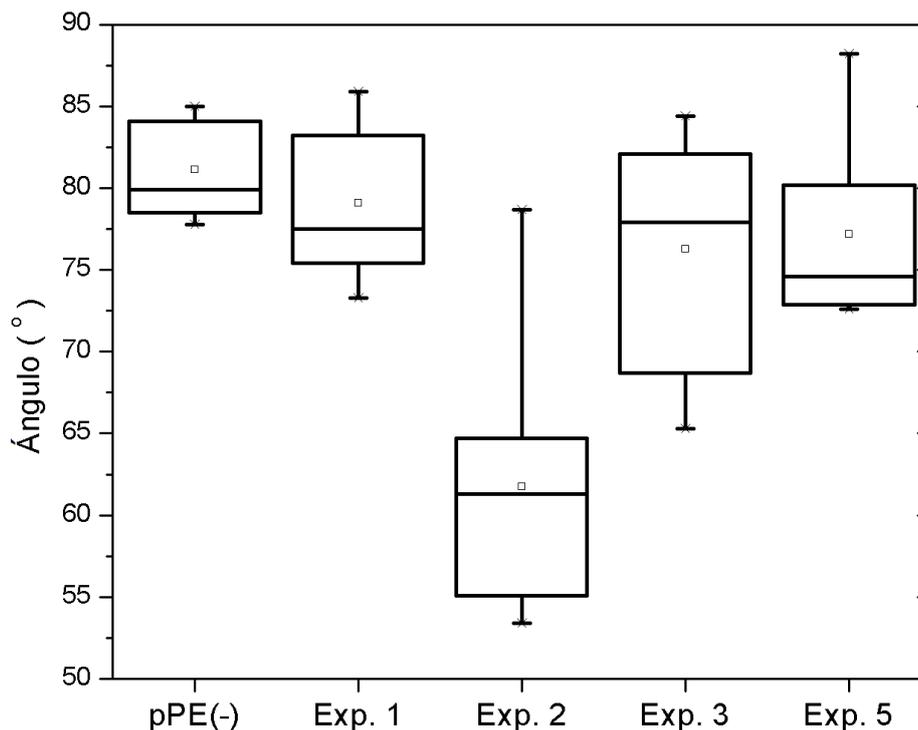


Figura 2.20: Boxplot para ángulos de contacto de plásticos modificados por sulfonación.

muestra un box plot los ángulos de contacto medidos para el plástico modificado según el Experimento 2b, comparándolos con los del Experimento 2.

Nuevamente, un análisis de la variancia (ver **Apéndice A.8.1**) muestra que los ángulos de contacto medidos para los Experimentos 2 y 2b no son significativamente diferentes ($62^\circ \pm 9^\circ$ frente a $59^\circ \pm 5^\circ$, respectivamente). Por supuesto, los ángulos de contacto medidos para ambos experimentos sí son significativamente distintos para el pPE(-). Por lo tanto, agregar un paso previo de sorción de ácido sulfúrico concentrado no parece modificar la hidrofiliidad de la superficie, y por consiguiente **se usará el plástico del Experimento 2 para las pruebas de sorción.**

Asimismo, se pudo medir la densidad y la porosidad de los plásticos modificados. La *Tabla 2.14* muestra los valores obtenidos para todos los experimentos realizados (incluyendo el 2b). Puede verificarse que el proceso de sulfonación genera un aumento en la densidad y un descenso en la porosidad, ambos muy notables (ver **Apéndices A.6.1** y **A.7.1** para un análisis estadístico). En particular, dicha variación es especialmente evidente para los Experimentos 2 y 2b. Nuevamente, cabe mencionar que no hay datos para el plástico del Experimento 4 por haberse éste disuelto tras

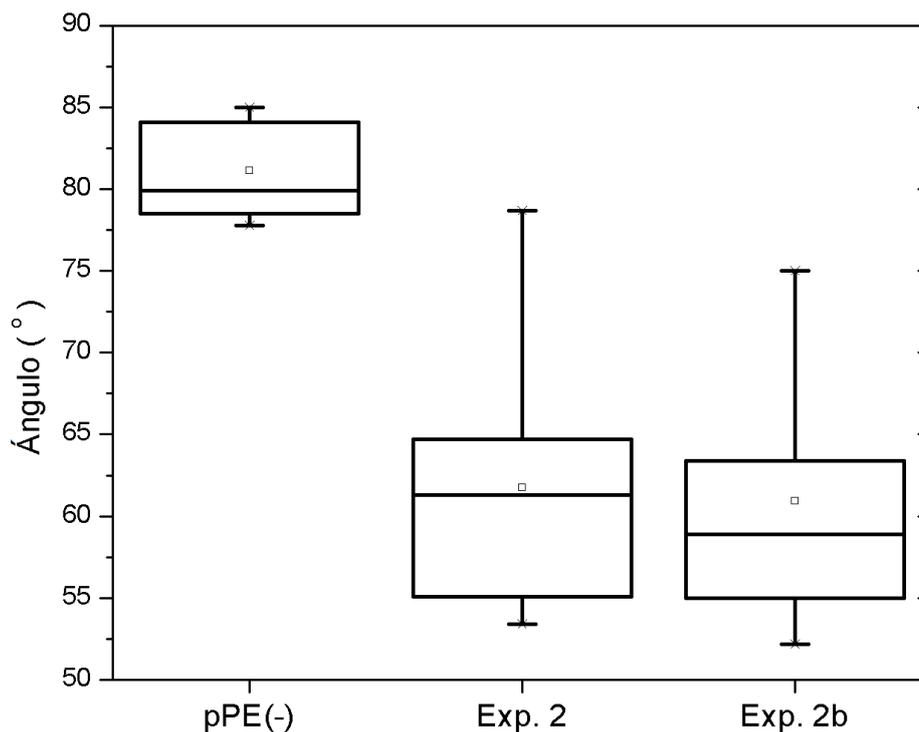


Figura 2.21: Boxplot para ángulos de contacto de plásticos modificados por Experimento 2 y 2b.

el proceso.

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)
pPE(-)	0,25 ± 0,01	74 ± 1
Exp. 1	0,25 ± 0,02	74 ± 2
Exp. 2	0,47 ± 0,05	51 ± 5
Exp. 3	0,34 ± 0,08	64 ± 8
Exp. 4	N/D	N/D
Exp. 5	0,33 ± 0,08	66 ± 8
Exp. 2b	0,45 ± 0,03	53 ± 3

Tabla 2.14: Densidad y porosidad de las muestras sulfonadas, comparadas con pPE(-).

Finalmente, se estudió la sorción de cafeína empleando el plástico del Experimento 2 como material sorbente. La *Tabla 2.15* muestra las masas pesadas de cada plástico, las medidas de absorbancia, así como una medida inicial del blanco.

Puede así constatar que el pPE sulfonado no parece disminuir la absorbancia a la longitud de onda del máximo para cafeína (273 nm). Esto implicaría que no es lo suficientemente hidrofílico como para sorber cafeína. Esto muestra que este método

Muestra	Masa (g)	Absorbancia
Blanco	—	0,282
pPE Exp. 2	0,2049	0,267
	0,2191	0,281
	0,2047	0,269

Tabla 2.15: Absorbancia de las soluciones de cafeína con pPE sulfonado.

de sulfonación **no fue efectivo para hidrofilar suficientemente la superficie.**

Estos métodos estudiados se basan en un trabajo publicado en 2014[13], donde se logró la sulfonación de PEBD en una mezcla de ciclohexano : etanol, similar al Experimento 4. En ese trabajo, se alcanzó un descenso de $34,3^\circ$ en el ángulo de contacto al tratar el PEBD con H_2SO_4 concentrado, comparado con el descenso de 22° para el Experimento 2. Esto implica que en ambos casos, se logra un descenso notable en el ángulo de contacto medido. Sin embargo, al emplear la muestra sulfonada según el Experimento 2, no se logró sorber cafeína de una solución acuosa.

En otro trabajo[16], la sulfonación se logró empleando H_2SO_4 concentrado sin diluir. Sin embargo, no se probó si hubo algún cambio en la hidrofiliidad de la superficie (por ejemplo, mediante mediciones de ángulo de contacto), salvo por la formación de grupos sulfonato en la superficie mediante FT-IR y Raman. Por lo tanto, los resultados descritos en dicho trabajo no resultan comparables con esta tesis.

Sin embargo, cabe mencionar que, a diferencia de lo descrito en [16], no se pudo sulfonar muestra alguna de pPE(−) al calentar a $120^\circ C$ en sulfúrico concentrado durante 3 h. Lo máximo que se logró fue calentar durante 15 minutos (ver *Tabla 2.1*), ya que a mayores tiempos, el pPE(−) se calcinó completamente, deshaciéndose en el proceso.

2.3. Conclusiones

Se pudo preparar un material altamente poroso (74,4% de porosidad) a partir de PE de invernadero virgen. El proceso de preparación pudo ser fácilmente reproducido empleando PE solarizado, observándose un aumento en la densidad y un descenso

en la porosidad como causa del envejecimiento del PE.

Se pudo probar que el proceso de preparación de pPE(-) permite la remoción de plaguicidas potencialmente presentes en las cubiertas plásticas usadas como materia prima. En particular, se verificó que la trifluralina puede migrar a la mezcla BD:AV con una elevada eficiencia, permaneciendo en el pPE(-) menos del 0,84% de la cantidad inicial. Dado que la mayoría de los fungicidas e insecticidas usados en horticultura no poseen un peso molecular o una polaridad muy diferente a la de la trifluralina, este proceso de preparación de pPE(-) y extracción de xenobióticos en tándem puede ser aplicado a otros casos.

La elevada hidrofobicidad del pPE(-) (por encima de la del PEBD) permitió su empleo como material sorbente de contaminantes hidrofóbicos en agua. En particular, se probó su capacidad de sorber ácidos grasos y biodiesel de agua, así como lípidos de barros cloacales. En este último caso, al comparar los perfiles cromatográficos entre los lípidos extraídos con tolueno y aquellos extraídos con el pPE(-), se halló que ambos eran iguales. Asimismo, se pudo verificar que la eficiencia en la extracción por gramo era mayor en el pPE(-).

En cuanto a la sorción de biodiesel y ácidos grasos, se halló que el pPE(-) era capaz de recuperar 6,5 g de biodiesel/g en 90 minutos. Valores similares pudieron observarse para el ácido mirístico y el ácido oleico, cuya isoterma de sorción en pPE(-) arrojaba un máximo de $9,7 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$ de ácido oleico por gramo de pPE a $\text{pH} = 5$ y se ajustaba al modelo de Langmuir. Asimismo, pudo verificarse que la capacidad de sorción de biodiesel se mantenía constante a lo largo de al menos diez ciclos.

Se pudo, además, comprobar que el pPE(-) obtenido a partir de material envejecido por solarización (pPE(sol)) seguía siendo capaz de sorber compuestos hidrofóbicos, aunque en menor medida que el obtenido a partir de PE virgen. Esto es en gran parte debido a la disminución en la porosidad observada al envejecer el PE.

Por otra parte, los métodos explorados para hidrofilar la superficie del pPE(-) no arrojaron resultados positivos. Tanto la formación de alcohol polivinílico como la sulfonación, ambos superficiales, no produjeron un aumento en la hidrofiliidad tal que el pPE(-) modificado pueda sorber cafeína en agua.

Los resultados obtenidos sugieren que **el pPE(-) puede ser empleado en futuras aplicaciones de remoción de lípidos en plantas de tratamiento de aguas cloacales**. Esta aplicación resulta de gran relevancia ambiental.

Bibliografía

- [1] Aboul-Gheit, A.K., Khalil, F.H., Abdel-Moghny, T., 2006. *Adsorption of spilled oil from seawater by waste plastic*. Oil & Gas Science and Technology 61, 259–268.
- [2] Andrady, A.L., Hamid, H., Torikai, A., 2011. *Effects of solar UV and climate change on materials*. Photochemical & Photobiological Sciences 10, 292–300.
- [3] Belhachemi, M., Addoun, F., 2011. *Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons*. Applied Water Science 1, 111-117.
- [4] Blaikie, K.G., Crozier, R.N., 1936. *Polymerization of Vinyl Acetate*. Industrial and Engineering Chemistry 56, 1155-1159.
- [5] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society 60, 309–319.
- [6] Chow T.S., 1998. *Wetting of rough surfaces*. Journal of Physics: Condensed Matter 10 (27), L445–L451.
- [7] Deschamps, G., Caruel, H., Borredon, M.E., Bonnin, C., Vignoles, C., 2003. *Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 1. Study of Sorption Properties and Comparison with Other Cotton Fiber-Based Sorbents*. Environmental Science & Technology 37, 1013-1015.
- [8] Flores, P.A., Ojeda, J., Irala, C., Zalts, A., Montserrat, J., 2018. *Fatty acid extraction from sewage sludge using a porous polyethylene sorbent obtained from agricultural covers*. Waste Management 78, 532–540.

- [9] Freundlich, H., 1907. *Über die Adsorption in Lösungen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie - Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre 57, 385-470.
- [10] Hall, K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T., 1966. *Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions*. I & EC Fundamentals 5, 212-223.
- [11] Hoerr, C.W., Sedgwick, R.S., Ralston, A.W., 1946. *The Solubilities of the Normal Saturated Fatty Acids. III*. The Journal of Organic Chemistry 14, 1108-1110.
- [12] Hoerr, C.W., Harwood, H.J., 1952. *The Solubilities of Oleic and Linoleic Acids in Common Organic Solvents*. The Journal of Physical Chemistry 56, 1068-1073.
- [13] Kazimi, M., Shah, T., Jamari, S., Ahmed, I., Faizal, C., 2014. *Sulfonation of Low-Density Polyethylene and its Impact on Polymer Properties*. Polymer Engineering and Science 54, 2522-2530.
- [14] Koroleva, M.Y., Shirokikh, S.A., Zagoskin, P.S., Yurtov E.V., 2019. *Controlling pore sizes in highly porous Poly(Styrene-Divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption*. Polymer Testing 77, 105931.
- [15] Langmuir I., 1916. *The constitution and fundamental properties of solids and liquids*. Journal of the American Chemical Society 38, 2221-2295.
- [16] Li, C., Zhu, H., Salim, N.V., Fox, B.L., Hameed, N., 2016. *Preparation of microporous carbon materials via in-depth sulfonation and stabilization of polyethylene*. Polymer Degradation and Stability 134, 272-283.
- [17] Lide, D.R., ed., "Density of Various Solids", in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca, Raton, Florida, 2005.
- [18] Lide, D.R., ed., "Physical Constants of Organic Compounds", in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca, Raton, Florida, 2005.
- [19] Lin, C., Hong, Y.J., Huc, A.H. 2010. *Using a composite material containing waste tire powder and polypropylene fiber cut end to recover spilled oil*. Waste Management 30, 263-267.

- [20] Querejeta, G.A., Ramos, L.M., Flores, A.P., Hughes, E.A., Zalts, A., Montserrat, J.M., 2012. *Environmental pesticide distribution in horticultural and floricultural periurban production units*. Chemosphere 87, 566–572.
- [21] Redlich, O., Peterson, D.L., 1959. *The constitution and fundamental properties of solids and liquids*. The Journal of Physical Chemistry 63, 1024.
- [22] Saleem, J., Ning, C., Barford, J., McKay, G., 2015. *Combating oil spill problem using plastic waste*. Waste Management 44, 34–38.
- [23] Sips, R.J., 1948. *On the Structure of a Catalyst Surface*. The Journal of Physical Chemistry 16, 490-495.
- [24] Sips, R.J., 1950. *On the Structure of a Catalyst Surface. II*. The Journal of Physical Chemistry 18, 1024-1026.
- [25] Wua, B., Zhou, M.H., 2009. *Recycling of waste tyre rubber into oil absorbent*. Waste Management 29, 355–359.
- [26] Wunderlich B., 1990. *Thermal Analysis*. Academic Press, 417-431.
- [27] Zhou, X., Wang, F., Ji, Y., Chen, W., Wei, J., 2016. *Fabrication of hydrophilic and hydrophobic sites on polypropylene nonwoven for oil spill cleanup: Two dilemmas affecting oil sorption*. Environmental Science & Technology 50, 3860-3865.
- [28] Zisman W.A., 1998. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. Advances in Chemistry 43, 1-51.

Capítulo 3

Polietileno poroso como soporte catalítico

3.1. Desarrollo Experimental

3.1.1. Reactivos

Se emplearon películas de PE (Termoagro® Premium Plus) con un porcentaje no determinado de etilvinil acetado (EVA) y 100 micrones de espesor como materia prima para la obtención del pPE. Asimismo, se emplearon los siguientes compuestos, sin purificaciones adicionales: hexano (Dorwil, p.a.), acetato de etilo (Dorwil, p.a.), ciclohexano (Anedra, p.a.), dioxano (Aberkon, p.a.), *N,N*-dimetilformamida (Aberkon, p.a.), biodiesel proveniente de la planta municipal del partido de Malvinas Argentinas, Fe⁰ en polvo (Aldrich, 97 %, ~325 mesh), Pd⁰ adsorbido al 5 % sobre carbón activado (Pd/C*, Aldrich), H₂O₂ 30 % (Anedra), KSCN (Merck, p.a.), FeCl₃·6H₂O (Anedra, p.a.), paracetamol (Sigma-Aldrich), 3-ciclohexeno-1-metanol (Sigma-Aldrich, 98 %), ciclohexilmetanol (Sigma-Aldrich, 98 %), ácido fenilborónico (Aldrich, 95 %), 4-bromoanisol (Aldrich, ≥99,0 %), acetonitrilo (Merck, para HPLC), ácido orto-fosfórico 85 % (Riedel-de Haën) y HNO₃ concentrado (Anedra, p.a.).

3.1.2. Equipamiento

Las determinaciones cromatográficas se llevaron a cabo usando un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Clarus 680, equipado con un inyector automático y detector de espectrómetro de masa de cuadrupolo Clarus SQ8T (USA) y un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer Autosystem XL, equipado con un inyector automático y detector de ionización de llama (USA). Las determinaciones espectrofotométricas se realizaron con un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda 25 UV-vis. Las imágenes de ángulo de contacto fueron obtenidas con un microscopio digital BW-788 y analizadas con el software ImageJ. Para las imágenes de SEM, se empleó un Quanta Scanning Electron Microscope (FEG 250, Thermo Fisher Scientific, USA).

3.1.3. Preparación de hilos de pPE(-)+Fe

A 20 g de PE previamente cortado en secciones de hasta 0,5 cm × 0,5 cm, se le agregaron 80 g de mezcla de BD:AV con una proporción adecuada de Fe⁰ finamente dividido. La *Tabla 3.1* muestra las masas medidas para la preparación del fundido.

PE	Fe ⁰	Mezcla BD:AV	Sistema Total	% Fe
20,0	1,0	79,0	100,0	1,0
20,0	5,0	75,0	100,0	5,0
20,0	10,0	70,0	100,0	10,0
20,0	15,0	65,0	100,0	15,0

Tabla 3.1: Masas medidas (g) para la preparación del fundido.

La mezcla obtenida fue calentada gradualmente bajo agitación mecánica constante, hasta homogeneización del fundido. La mezcla fundida fue vertida en un tubo extrusor a la misma temperatura, obteniéndose hilos de no más de 1 mm de diámetro. Éstos fueron recogidos en agua fría bajo agitación constante y se los dejó secar unas horas, tras lo cual se les extrajo la mezcla de solventes hidrofóbicos con hexano en un dispositivo tipo Soxhlet. Se dejó secar a temperatura ambiente para eliminar el hexano residual.

A este sistema se lo denominó **pPE(-)+Fe**.

Asimismo, se prepararon recortes de pPE(-)+Fe con las mismas proporciones que las indicadas en la *Tabla 3.1*. Estos recortes se prepararon vaciando el fundido correspondiente en un cristizador y dejándolo enfriar bajo campana. A continuación, se lo recortó en trozos rectangular no mayores a 2,5 cm de lado y se le extrajo la mezcla BD:AV con hexano en un dispositivo Soxhlet, para luego dejarlos secar bajo campana hasta evaporación total del hexano.

3.1.4. Preparación de recortes de pPE(-)+Pd/C*

A una masa determinada de PE previamente cortado en secciones de hasta 0,5 cm \times 0,5 cm, se le agregó mezcla de aceite vegetal y biodiesel, tal como se describe en la *Tabla 3.2*. Esta mezcla fue calentada y agitada externamente, hasta formar un fundido homogéneo, tras lo cual se lo vertió en un cristizador precalentado, se le agregó Pd⁰ adsorbido al 5% sobre carbón activado (Pd/C*) y se lo agitó para asegurar una distribución homogénea. La *Tabla 3.2* muestra las masas medidas para la preparación del fundido.

Muestra	PE	Mezcla BD:AV	Pd/C*	Sistema Total	% Pd/C*
Plástico 1	10,1	40,8	0,3728	51,3	0,727
Plástico 2	4,0	16,0	0,0595	20,1	0,297
Plástico 3	10,0	40,5	0,3917	50,9	0,770
Plástico 4	4,0	16,0	0,0378 [†]	20,0	0,189 [‡]

[†]: Pd metálico finamente dividido.

[‡]: porcentaje calculado para Pd sin C*.

Tabla 3.2: Masas medidas (g) para la preparación del fundido.

Cabe destacar que el Plástico 3 se preparó a partir de PE solarizado (el mismo de la **Sección 2.1.5** del **Capítulo 2**), con una proporción de Pd/C* similar a la del Plástico 1. Por otra parte, el Plástico 4 se preparó empleando Pd metálico finamente dividido, en lugar de Pd/C*. En consecuencia, el porcentaje calculado en la *Tabla 3.1.4* corresponde en realidad al % Pd.

A continuación, se dejó enfriar el fundido a temperatura ambiente y se lo recortó en trozos rectangulares no mayores a 2,5 cm de lado. La mezcla BD:AV fue extraída

con hexano en un dispositivo Soxhlet y los recortes fueron dejados bajo campana hasta evaporación total del hexano.

A este sistema se lo denominó **pPE(-)+Pd/C***.

3.1.5. Caracterización

3.1.5.1. Densidad y porosidad

Los recortes preparados en las **Secciones 3.1.3 y 3.1.4** fueron pesados y se midieron sus dimensiones con un calibre. Se tomaron medidas antes y después de la extracción con hexano. La porosidad se calculó empleando una modificación sobre el método habitual (ver **Apéndice A.3**).

3.1.5.2. Ángulo de contacto

Se midió el ángulo de contacto generado por gotas de 10 μL de agua destilada sobre los plásticos preparados, comparándolos contra un blanco de pPE(-) (sin catalizador ocluido). Se empleó un dispositivo de construcción propia con un microscopio digital USB. Las fotos obtenidas fueron analizadas con el software ImageJ. Como sustrato se emplearon recortes cuadrados no mayores a 5×5 cm.

3.1.6. Degradación de paracetamol por reacción de Fenton

3.1.6.1. Cinética de degradación de paracetamol

Con el objetivo de eliminar el óxido férrico de la superficie metálica, 0,2 g de hilos de pPE(-)+Fe fueron lavados con 30 mL de una mezcla de HCl 10^{-2} M y H_2O_2 10^{-3} M. Esta mezcla fue sometida a agitación por 30 minutos, tras lo cual se guardaron las aguas de lavados para la determinación de Fe libre. Se trabajó por triplicado por cada proporción de Fe en los hilos de pPE(-)+Fe.

A continuación, en un frasco de 50 mL se vertieron 30 mL de solución de paracetamol (ver *Figura 3.1*) 10^{-3} M en HCl 10^{-2} M (pH = 2) y se le agregó el hilo de pPE(-)+Fe lavado. Esto se realizó por triplicado para cada proporción de Fe (1 %, 5 %, 10 % y 15 %). El sistema fue sometido a agitación por 30 minutos y se

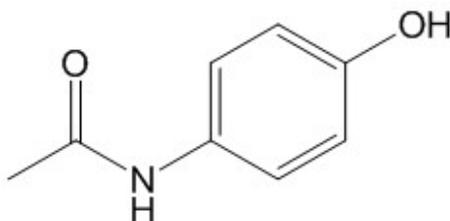


Figura 3.1: Fórmula química del paracetamol.

tomaron muestras de 1,5 mL para analizar posibles cambios en la concentración de paracetamol por sorción en el sorbente. Seguidamente, se agregaron 10 μL de H_2O_2 30 % y se dejó agitando durante 3 h, tomando alícuotas de 1,5 mL a los 30 y 180 minutos.

3.1.6.2. Determinación cromatográfica de paracetamol remanente

Las muestras tomadas fueron centrifugadas y las fracciones superiores fueron trasladadas a sendos viales. Se determinó el paracetamol remanente por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), empleando una columna de fase reversa C-18 (Inertsil ODS-3 de Interscience) y una fase móvil de acetonitrilo y buffer $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (pH = 3) (5:95 por 2 minutos, seguido de 1 minuto a 20:80 y 4 minutos finales a 5:95) a 1 mL/min. Todas las mediciones se realizaron a 230 nm.

3.1.6.3. Determinación de hierro remanente

Se determinó el Fe total remanente en las soluciones de lavado (tres soluciones por cada proporción de Fe: 1 %, 5 %, 10 % y 15 %). Se recurrió a la determinación espectrofotométrica mediante la formación del complejo $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$:



Para ello, se tomaron 5 mL de cada solución, se las diluyó con KSCN 0,1 M (a la mitad para las soluciones con hilos de pPE(-)+Fe 1 %, a la vigésima parte para las soluciones con hilos de pPE(-) 5, 10 y 15 %) y se midió la absorbancia a 460 nm. Se empleó un espectrofotómetro Jenway 7305.

Tras la degradación del paracetamol por reacción Fenton, el Fe remanente en las

soluciones también fue determinado por espectrofotometría. Como la solución adquirió un color ámbar tras la degradación (posiblemente debido a los productos de degradación del paracetamol), se tomaron alícuotas de 3-4 g y se las irradió mediante una lámpara de vapor de Hg durante 2,5 h en presencia de 0,5 mL de HNO₃ concentrado, a fin de eliminar toda traza de compuestos orgánicos que pudiesen interferir con la determinación del Fe(III) libre. A continuación, se trasvasaron cuantitativamente las soluciones a sendos tubos Hach®), donde fueron tratadas con KSCN 0,1 M y se midió la absorbancia a 460 nm.

3.1.7. Hidrogenación de Alquenos

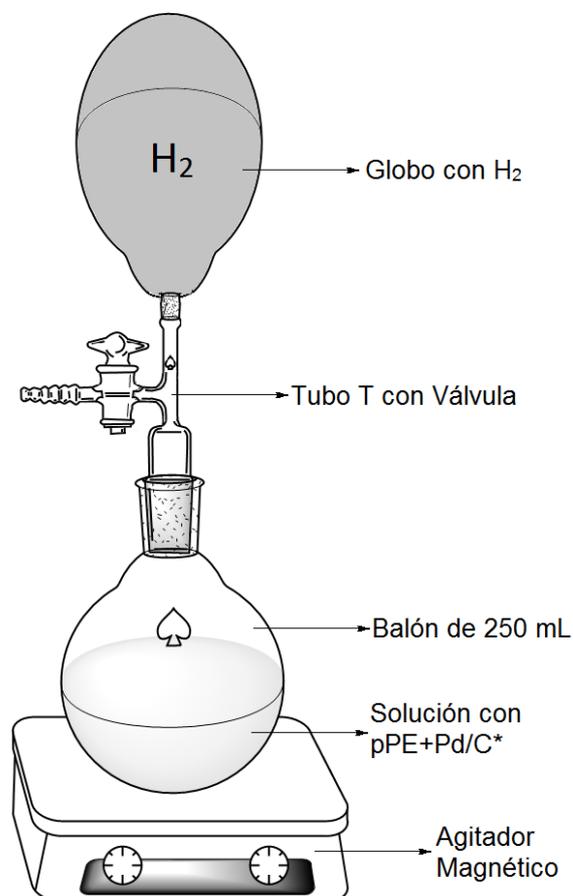
3.1.7.1. Dispositivo de hidrogenación

El dispositivo empleado para hidrogenar alquenos se muestra en la *Figura 3.2*. Consiste en un balón conectado a un tubo T con un robinete. En el otro extremo del tubo, se le ajustó un globo de látex comercial. Una vez lleno con la solución a hidrogenar y el catalizador apropiado, se evacuó el aire del sistema con una bomba peristáltica y se lo llenó con H₂ gaseoso para cromatografía. La solución fue sometida a agitación magnética a temperatura ambiente.

3.1.7.2. Experimentos de hidrogenación

Dentro del balón, se vertió un volumen determinado de una solución de 3-ciclohexeno-1-metanol 10⁻² M en acetato de etilo y una masa determinada de recortes de pPE(-)+Pd/C*, tal como se indica en la *Tabla 3.3*. Estas soluciones fueron hidrogenadas, tal como se indica en la **Sección 3.1.7.1**, tomándose alícuotas de 2 mL a distintos tiempos, tal como se encuentra descrito en la *Tabla 3.3*. Estas alícuotas fueron inmediatamente vializadas para su análisis por cromatografía gaseosa.

Cabe mencionar que el Experimento 1 se realizó un total de cinco veces consecutivas, donde el plástico empleado en un ciclo se reutilizó para el siguiente ciclo. Además, la solución remanente fue filtrada para recuperar la masa perdida de plásti-



(a) Esquema del dispositivo para hidrogenación en batch.



(b) Foto del dispositivo para hidrogenación en batch.

Figura 3.2: Dispositivo para hidrogenación de alquenos.

Exp.	Plástico		Solución		Tiempos
	Muestra	Masa (g)	Conc (ppm)	Vol (mL)	Medidos (hs)
1	Plástico 1	1,0080	1019	50	0 y 4
2	Plástico 2	1,0014	1019	50	0 y 4
3	Plástico 4	0,5976	1885	50	0, 3, 6 y 24

Tabla 3.3: Hidrogenación de 3-ciclohexen-1-metanol.

co y así determinar el grado de sangrado, según:

$$\% \text{ sangrado} = \frac{\text{masa recuperada en el filtro}}{\text{masa inicial de plástico}} \times 100 \% \quad (3.2)$$

3.1.7.3. Determinación cromatográfica de 3-ciclohexeno-1-metanol

Para identificar cada componente en la mezcla, se empleó un sistema GC-MS. La energía de ionización fue seteada a 70 eV, con una temperatura de inlet y de fuente de iones a 180 °C y 150 °C, respectivamente. La columna capilar empleada fue una Perkin-Elmer Elite-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm). La inyección fue realizada en modo split 50:1, usando He a 1 mL/min. El horno fue seteado inicialmente a 50 °C por 3,00 min, y luego calentado gradualmente a 5,0 °C/min hasta 70 °C, manteniendo esta temperatura durante 3,00 minutos. A continuación, fue calentado a 5,0 °C/min hasta 90 °C. Finalmente, el calentamiento fue incrementado a 35,0 °C/min hasta los 230 °C.

Para la cuantificación, se empleó un GC-FID. La temperatura del detector fue ajustada a 300 °C. Se empleó una columna capilar Perkin-Elmer Elite-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm). La inyección fue realizada en modo *splitless*, usando N₂ a 30,0 psi. El horno fue ajustado inicialmente a 50°C por 3,00 min, y luego calentado gradualmente a 5,0 °C/min hasta 70 °C, manteniendo esta temperatura durante 3,00 minutos. A continuación, fue calentado a 5,0 °C/min hasta 90 °C. Finalmente, el calentamiento fue incrementado a 35,0 °C/min hasta los 230 °C.

3.1.8. Aplicación Tecnológica: Hidrogenación de Aceite Vegetal

3.1.8.1. Hidrogenación catalizada por pPE(-)+Pd/C*

En un balón de 100 mL se vertieron 50 mL de solución de aceite de girasol en ciclohexano 1,19% m/V. A esta solución se le agregaron 1,0138 g del Plástico 1 y se lo conectó a un globo, tal como fue descrito en la **Sección 3.1.7.1**. Se evacuó el sistema y se lo llenó con H₂ gaseoso de calidad cromatográfica, para luego dejarlo agitar durante 4 h a temperatura ambiente.

3.1.8.2. Derivatización de ácidos grasos

La mezcla sometida a hidrogenación fue rotaevaporada hasta reducir el volumen total a unos 10 mL. A continuación, se le agregaron 25 mL de metanol, 1,00 mL de H₂SO₄ 98 % y 10 mL de ciclohexano, en ese orden. La mezcla fue calentada por 4 h bajo reflujo constante. Luego, el sobrenadante fue centrifugado y extraído con ciclohexano (3 × 20 mL). La fase con ciclohexano fue lavada con agua destilada (2 × 10 mL) y NaHCO₃ 1 % (2 × 10 mL). Finalmente, esta fase orgánica fue secada con Na₂SO₄, filtrada y rotaevaporada hasta sequedad. De esta forma, se garantizó derivatizar los ácidos grasos presentes en el aceite (libres o como triglicéridos) en metil ésteres (FAMEs). La reacción de derivatización llevada a cabo se encuentra descrita en la *Figura 3.3*.

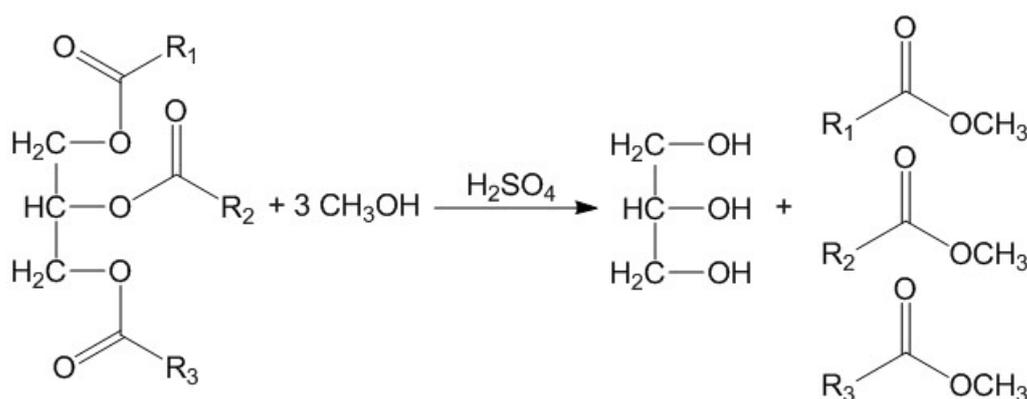


Figura 3.3: Formación de FAMEs a partir de la transesterificación con metanol.

Este proceso se repitió para 50 mL de una solución de aceite (con la misma concentración) sin hidrogenar.

3.1.8.3. Estimación de FAMEs

Se usó un sistema GC-MS para la identificación de FAMEs y moléculas hidrofóbicas. La energía de ionización fue ajustada a 70 eV, con una temperatura de inlet y de fuente de iones a 180 °C y 150 °C, respectivamente. La columna capilar empleada fue una Perkin-Elmer Elite-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm). La inyección fue realizada en modo *split* 50:1, usando He a 1 mL/min. El horno fue inicialmente ajustado a 130 °C por 1,50 min, y luego gradualmente calentado a 40,0 °C/min hasta

185 °C. Luego, fue lentamente calentada a 5,0 °C/min hasta los 240 °C. Finalmente, el calentamiento fue incrementado a 40,0 °C/min hasta los 300 °C, lo que fue mantenido por 3,00 min.

3.1.9. Reacción de Suzuki-Miyaura

3.1.9.1. Dispositivo experimental

El dispositivo empleado se muestra en la *Figura 3.4*. Consiste en un Erlenmeyer de 125 mL cerrado con un tapón de goma, al cual se le atravesó un termómetro electrónico Heidolph®. Este termómetro se conectó a una plancha agitadora y calefactora para regular la temperatura de calentamiento a $90\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.

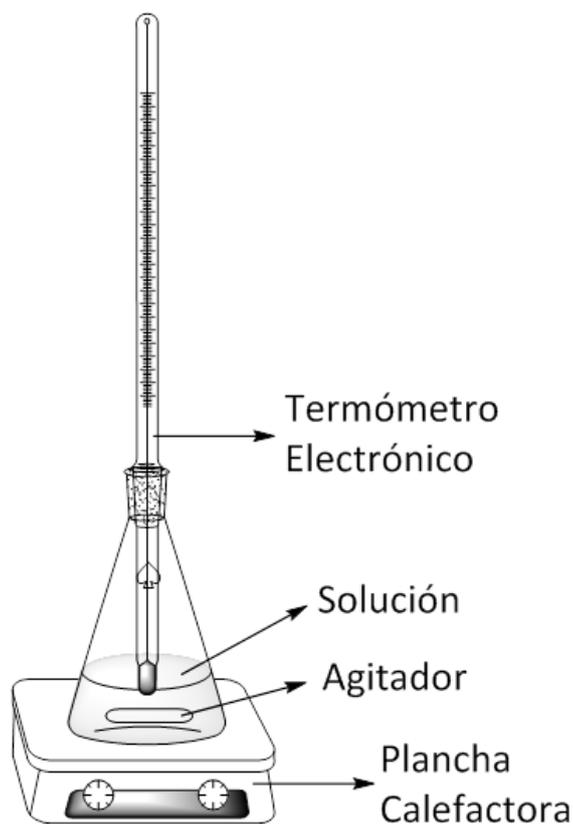


Figura 3.4: Dispositivo experimental para la reacción de Suzuki-Miyaura.

3.1.9.2. Experimentos

Dentro del Erlenmeyer se vertieron 50 mL de una mezcla de reactivos (4-bromoanisol: 4BA, ácido fenilborónico: PBA, y K_2CO_3) y se lo calentó a una temperatura

apropiada, tal como se describe en la Tabla 3.4. Estas soluciones fueron calentadas bajo agitación constante a una temperatura determinada, tomándose alícuotas de 2,00 mL a distintos tiempos, tal como se encuentra descrito en la Tabla 3.4. Estas alícuotas fueron inmediatamente vializadas (dilución mediante) para su análisis por cromatografía gaseosa.

Nótese que los Experimentos 1 y 2 emplean como catalizador masas similares de Pd/C* finamente dividido en suspensión. El solvente es el mismo en ambos casos (DMF/H₂O 4:1), pero la temperatura es distinta y la concentración molar del PBA es del doble en el Experimento 2. Esto se realizó con el objetivo de disminuir la temperatura de trabajo. Por otra parte, en los demás experimentos se mantuvo la relación molar 1:2 entre 4BA y PBA a 90 °C, y se empleó una masa tal de Plástico 1 de forma que contenga una cantidad similar de Pd/C* ocluido. Finalmente, en el Experimento 5 se probó cambiando el solvente a dioxano/H₂O 9:1, con el objetivo de disminuir la polaridad del medio.

3.1.9.3. Extracción de reactivos

Completada la reacción, la mezcla de reacción debió ser extraída apropiadamente para su posterior determinación por GC-MS. Para ello, la mezcla fue rotaevaporada con ayuda de vacío a fin de extraer todo el DMF posible. Luego, se le agregó 1 mL de NaOH 1 M, se lo extrajo con acetato de etilo (3 × 10 mL), se lo secó con Na₂SO₄ anhidro y se lo filtró. El extracto obtenido fue pesado y luego diluido con acetato de etilo y vializado.

3.1.9.4. Determinación cromatográfica

Para identificar cada componente en la mezcla, se empleó un sistema GC-MS. La energía de ionización fue ajustada a 70 eV, con una temperatura de inlet y de fuente de iones a 180 °C y 150 °C, respectivamente. La columna capilar empleada fue una Perkin-Elmer Elite-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm). La inyección fue realizada en modo *split* 50:1, usando He a 1 mL/min. El horno fue ajustado inicialmente a 100 °C por 3,00 min, y luego calentado gradualmente a 5,0 °C/min hasta 150 °C. Finalmente, fue calentado a 15,0 °C/min hasta 300 °C.

Exp.	Conc. de Reactivos (M)			Catalizador		Solvente	T (°C)	Tiempos Medidos (h)
	4BA	PBA	K ₂ CO ₃	Material	Masa (g)			
1	0,0580	0,0595	0,1943	Pd/C*	0,0882	DMF/H ₂ O 4:1	90	0, 2, 4 y 24
2	0,0512	0,1129	0,2149	Pd/C*	0,0915	DMF/H ₂ O 4:1	60	0, 2, 4, 6, 24 y 48
3	0,0411	0,0850	0,1801	Plástico 1	2,2482	DMF/H ₂ O 4:1	90	0, 2, 4, 5, 24 y 48
4	0,0420	0,0823	4,3793	Plástico 1	2,2554	DMF/H ₂ O 4:1	90	0, 2, 4, 6, 8 y 24
5	0,0391	0,0825	0,1697	Plástico 1	1,9933	Dioxano/H ₂ O 9:1	85	0 y 24

Tabla 3.4: Mezcla de reactivos para reacción de Suzuki-Miyaura.

3.2. Resultados y Discusión

3.2.1. Preparación de hilos de pPE(-)+Fe

La extrusión de pPE(-) con Fe metálico ocluido fue realizada con éxito. Los hilos así obtenidos presentaban un diámetro homogéneo y una coloración gris-marrón variable en función de la concentración. Esto puede observarse en la *Figura 3.5*, donde puede verificarse que para proporciones bajas de Fe, la coloración es casi la misma que la del pPE(-). Por otra parte, para 15% de Fe ocluido, se puede observar una coloración marrón, típica del óxido férrico. En consecuencia, cualquier uso posterior requirió de un lavado previo para eliminar el exceso superficial del óxido.



(a) pPE(-)+Fe 1%



(b) pPE(-)+Fe 5%



(c) pPE(-)+Fe 10%



(d) pPE(-)+Fe 15%

Figura 3.5: Hilos de pPE(-) con Fe ocluido a distintas proporciones.

La *Tabla 3.5* muestra la composición normalizada de los recortes (no de los hilos)

preparados de pPE(-)+Fe para la medición de densidad y porosidad.

	Fe 1 %	Fe 5 %	Fe 10 %	Fe 15 %
Masa de Fe (g)	0,5	2,0	4,0	6,0
Masa de pPE(+) (g)	47,0	38,0	39,8	39,0
Masa de pPE(-) (g)	9,4940	9,5002	11,7362	13,1965
% Fe en pPE(+)	1,064	5,263	10,05	15,38
% Fe en pPE(-)	5,266	21,05	34,08	45,47

Tabla 3.5: Composición de los plásticos preparados con Fe.

3.2.2. Preparación de recortes de pPE(-)+Pd/C*

En esta oportunidad, no se buscó la extrusión del material, sino la preparación de recortes cilíndricos y rectangulares. Esto tiene una ventaja muy simple: su recuperación y utilización en procesos de hidrogenación en batch. Los recortes obtenidos no presentaban diferencias apreciables en coloración o textura para cada composición. En la *Figura 3.6* se muestra una porción del Plástico 1.



Figura 3.6: Recortes de Plástico 1 (4 % Pd/C*) sin mezcla BD:AV.

La *Tabla 3.6* muestra la composición normalizada de los plásticos preparados. Nótese que se supone que la composición de Pd metálico en el catalizador es del

5 % (excepto para el Plástico 4, con Pd puro ocluido), dato suministrado por el fabricante.

	Plástico 1	Plástico 2	Plástico 3	Plástico 4
Masa catalizador (mg)	372,8	59,5	391,7	37,8
Pureza catalizador (%)	5	5	5	100
Masa de Pd (mg)	18,640	2,975	19,585	37,8
Masa de pPE(+) (g)	47,3227	17,1968	47,4000	17,1400
Masa de pPE(-) (g)	8,6756	3,0403	8,9607	3,4800
% Pd/C* en pPE(+)	0,788	0,346	0,826	—
% Pd/C* en pPE(-)	4,297	1,957	4,371	—
% Pd en pPE(+)	0,039	0,017	0,041	0,221
% Pd en pPE(-)	0,215	0,098	0,219	1,086

Tabla 3.6: Composición de los plásticos preparados con Pd/C*.

3.2.3. Caracterización

3.2.3.1. Densidad y porosidad

En la *Figura 3.7* se describen las densidades y las porosidades de los plásticos preparados de pPE(-)+Fe, comparándolos con uno de pPE(-). Se puede verificar que al aumentar la proporción de Fe en la mezcla inicial, aumenta la densidad del material resultante siguiendo una tendencia lineal. La porosidad, en cambio, disminuye hasta mantenerse relativamente constante a partir del 15% de Fe en pPE(-) (5% en el fundido). Para el análisis estadístico, ver **Apéndice A.6.2** y **A.7.2**.

Por otra parte, la *Tabla 3.7* muestra los cambios en densidad y porosidad según el porcentaje de Pd/C* empleado. Respecto a las diferencias y similitudes halladas, al tratarse de materiales con tratamientos tan diversos, su análisis resulta un tanto engorroso. Por lo tanto, se lo explicará en detalle a continuación. Asimismo, para un análisis estadístico más detallado, ver **Apéndices A.6.3** y **A.7.3**. Nótese además, que lo que vale para densidad, vale también para porosidad.

- Las densidades del pPE(-) y del Plástico 1 sólo son significativamente diferentes a la del Plástico 3, aún a pesar de poseer la misma proporción de Pd/C*

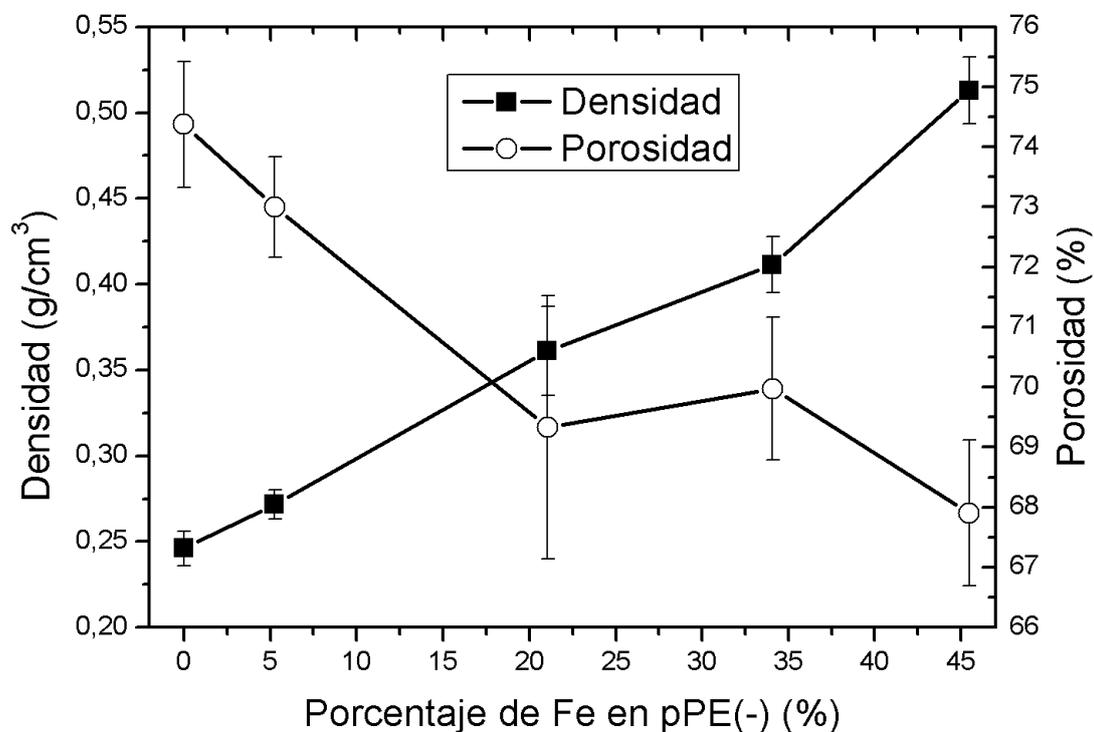


Figura 3.7: Densidad y porosidad de los plásticos preparados con Fe^0 .

Muestra	% cat. en pPE(-) [†]	Densidad (g/cm ³)	Porosidad (%)
pPE(-)	0	0,246 ± 0,010	74,4 ± 1,0
Plástico 1	4,297	0,244 ± 0,015	75,1 ± 1,5
Plástico 2	1,957	0,255 ± 0,009	73,7 ± 0,9
Plástico 3	4,371	0,278 ± 0,024	71,7 ± 2,4
Plástico 4	0,054	0,231 ± 0,013	75,9 ± 1,3

[†]: El catalizador es Pd^0 para el Plástico 3 y Pd/C^* para los demás.

Tabla 3.7: Densidad y porosidad de los plásticos preparados con Pd/C^* .

(para el Plástico 1). Esto quizás se deba al elevado grado de envejecimiento del PE empleado como materia prima.

- La densidad del Plástico 2 (con $\sim 2\%$ Pd/C* en pPE(-)) sólo es significativamente diferente a la del Plástico 4 (con $\sim 1\%$ Pd⁰ en pPE(-)). Sin embargo, no es diferente a la del Plástico 1 (que posee el doble de Pd/C*) ni a la del Plástico 3 (composición similar a la del Plástico, pero con PE solarizado).
- La densidad del Plástico 3 es significativamente diferente a la de los demás plásticos preparados (excepto por el Plástico 2). Esto es razonable, teniendo en cuenta nuevamente el grado avanzado de solarización del PE empleado como materia prima.

En resumen, no parece haber una tendencia previsible en la densidad y la porosidad para el pPE(-)+Pd/C* en función de la composición de Pd/C*, salvo por el empleo de PE altamente solarizado. Incluso, el empleo de Pd⁰ no produce un patrón fácilmente discernible en los cambios en la densidad y la porosidad, salvo el hecho de no ser diferente al pPE(-). Esto resulta particularmente esperable, dada la bajísima cantidad de catalizador empleado.

3.2.3.2. Ángulo de contacto

En la *Figura 3.8* se puede observar cómo varía el ángulo de contacto de agua sobre la superficie del pPE(-)+Fe en función de la composición de Fe. En particular, puede constatarse que el ángulo medido para Fe 1% no es significativamente diferente al medido para pPE(-). Esto implicaría que las superficies de pPE(-) y pPE(-)+Fe 1% son básicamente equivalentes, dada la poca proporción de Fe en el fundido inicial.

A continuación, se observa una caída abrupta en la medida del ángulo de contacto en agua: de $83^\circ \pm 3^\circ$ disminuye hasta $69^\circ \pm 3^\circ$. Esto implica una caída del 17% y se debe principalmente a la formación de Fe₂O₃ en la superficie (de color amarronado), lo que conduciría a una superficie más mojable (más hidrofílica). Inmediatamente, se verifica un leve crecimiento del ángulo de contacto con el aumento en la proporción de Fe inicial. En este caso, habría tanto Fe₂O₃ como Fe⁰, lo que

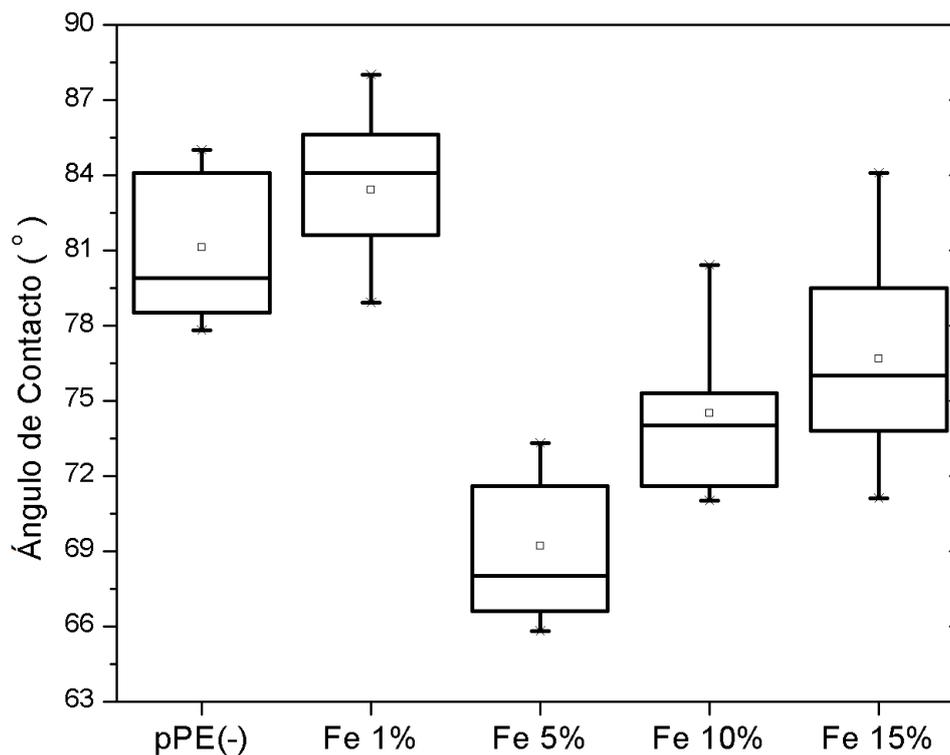


Figura 3.8: Ángulos de contacto medidos para agua sobre pPE(-)+Fe.

puede verificarse con la aparición de zonas de color más grisáceo que corresponden al Fe metálico. Evidentemente, la proporción creciente de Fe^0 es la responsable de la menor hidroflicidad de la superficie. Aún así, el aumento del ángulo de contacto nunca llega a valor similares a los iniciales.

Nuevamente, para el análisis estadístico, consultar el **Apéndice A.8.2**.

Por otra parte, en la *Figura 3.9* se puede observar cómo varía el ángulo de contacto de agua sobre la superficie del pPE(-)+Pd/C* en función de la composición. Puede constatar que el agregado de Pd/C* (Plásticos 1-3) o Pd metálico (Plástico 4) produce un aumento en el ángulo de contacto (superficie menos hidrofílica). Esta disminución en la hidroflicidad de la superficie podría deberse a la influencia del carbón activado sobre el que se adsorbe el Pd. Asimismo, no parecen haber diferencias significativas en las proporciones de Pd/C* (Plástico 1 vs Plástico 2) usadas o en el empleo de PE virgen o solarizado (Plástico 1 vs Plástico 3).

Nótese que el agregado de una pequeña cantidad de Pd^0 sí modificó la hidroflicidad de la superficie, haciéndola más hidrofóbica que el pPE(-) pero mucho menos que con el empleo de Pd/C*. Esto se condice con el rol que cumpliría el C* en

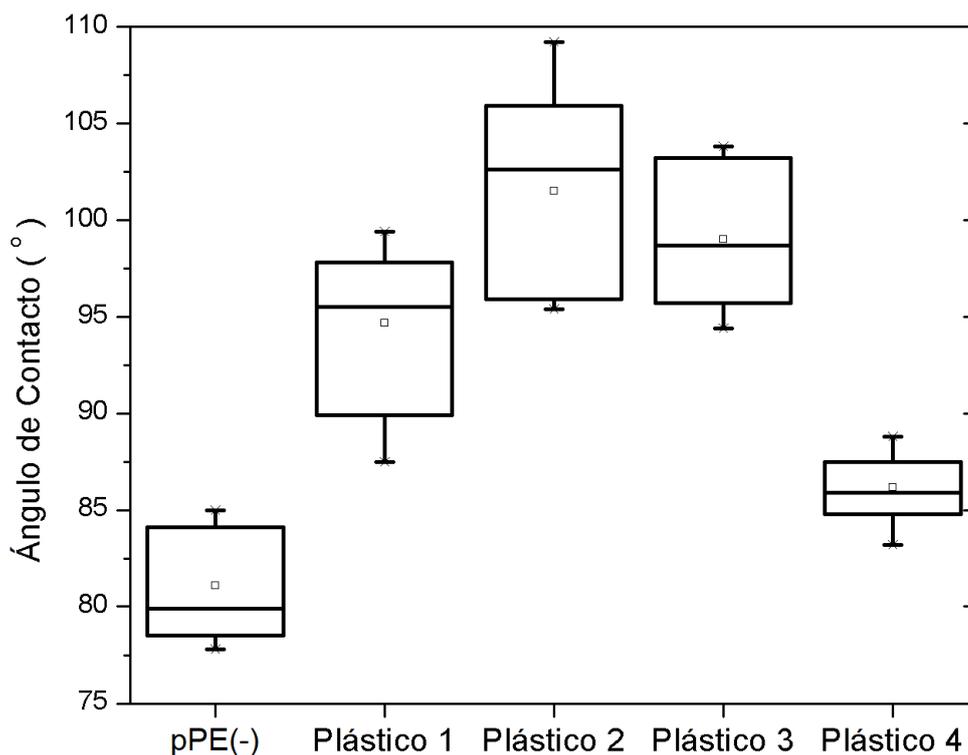


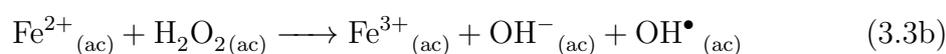
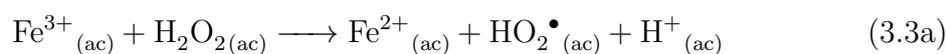
Figura 3.9: Ángulos de contacto medidos para agua sobre pPE(-)+Pd/C*.

aumentar la hidrofobicidad de la superficie.

Nuevamente, para el análisis estadístico, consultar el **Apéndice A.8.3**.

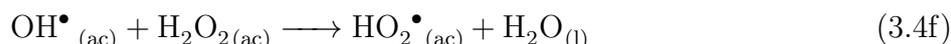
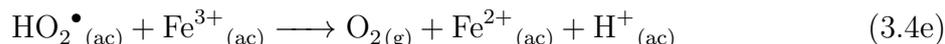
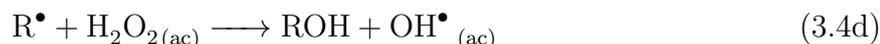
3.2.4. Degradación de paracetamol por la reacción de Fenton

La reacción de Fenton[3] es una reacción de oxidación que emplea sales de hierro y H_2O_2 . La reacción consiste en la formación de radicales hidroxilo (OH^\bullet) según la siguiente reacción[8]:



Los radicales OH^\bullet formados son los responsables de la oxidación de la materia

orgánica según[8]:



A modo de ejemplo, la *Figura 3.10* muestra cómo varía el porcentaje de paracetamol remanente en solución para los cuatro porcentajes de Fe^0 en el pPE(-). Puede constatarse que tras 30 minutos de agitación sin agregado de agua oxigenada (en la *Figura 3.10*, dentro del intervalo denominado “SORCIÓN”), no se detectaron cambios en la concentración de paracetamol mayores al 1 % de la concentración inicial. Esto indica que el paracetamol no tiende a ser sorbido por el pPE(-)+Fe, posiblemente a causa de la alta hidrofobicidad del pPE (y del PE).

Pasados estos primeros 30 minutos, se dio inicio a la reacción con el agregado de H_2O_2 . Tras otros 30 minutos de agitación, se vio un descenso marcado en la concentración, de hasta un ~50 % de la concentración inicial. Nótese que dicha caída fue similar para cada proporción de Fe. Esto conduce a concluir que la cantidad de Fe disponible para la degradación del paracetamol en estas condiciones es la misma para cada proporción de Fe en el pPE(-).

Tras 3 h de reacción (210 minutos de comenzado todo el proceso, etapa de sorción incluida), se midió nuevamente la concentración de paracetamol y se halló que no se produjo un descenso apreciable (de un ~50 a un ~42 % en algunos casos). Esto implicaría un agotamiento del H_2O_2 necesaria para la degradación del paracetamol.

La *Tabla 3.8* muestra las concentraciones de Fe(III) remanente en las soluciones tras los lavado con HCl y H_2O_2 , y tras la degradación del paracetamol. A pesar de la dispersión de los datos debida a la heterogeneidad del material, se puede constatar que a mayor contenido de Fe^0 en el pPE(-) mayor será la cantidad de Fe liberado al medio. Cabe destacar, además, que la concentración de Fe(III) liberado para el

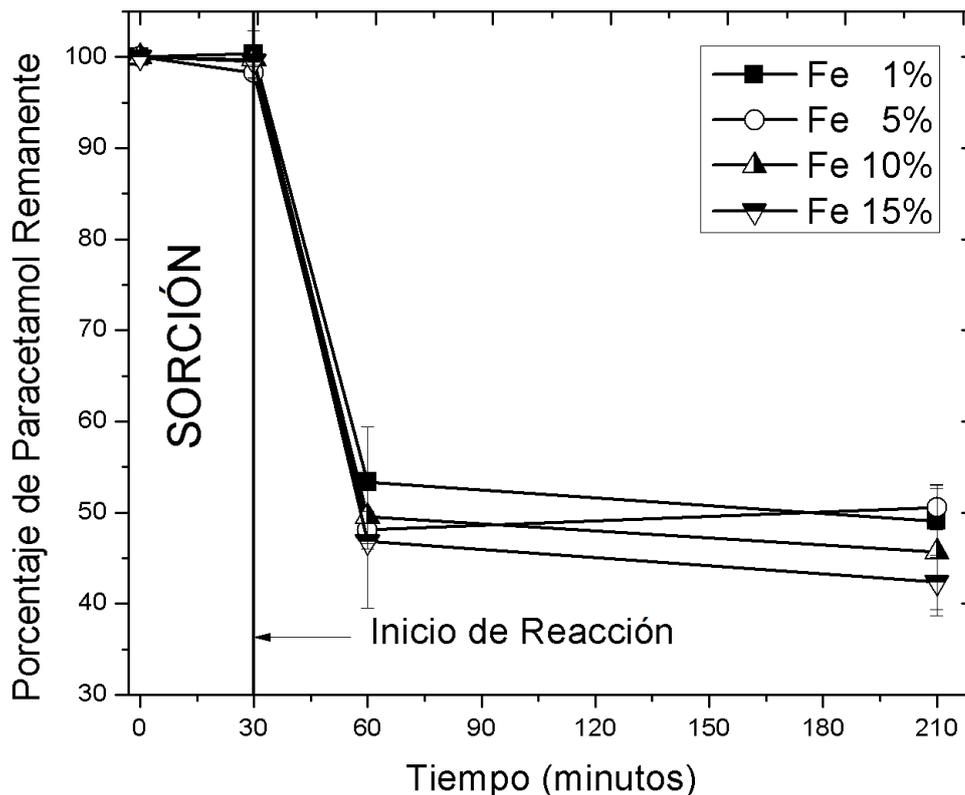


Figura 3.10: Porcentaje de paracetamol remanente.

pPE(-)+Fe 1% es la misma tras el lavado y tras la degradación: 2 ppm, un valor menor al recomendado de 10 ppm[15] para vertido de aguas residuales.

Etapa	Contenido de Fe ⁰ en pPE(-) (%)			
	1	5	10	15
Lavado	2 ± 1	55 ± 8	75 ± 18	91 ± 26
Degradación	2 ± 2	17 ± 11	25 ± 5	145 ± 75

Tabla 3.8: Concentraciones de Fe(III) remanente en solución (en ppm).

Nótese que la presencia de Fe(III) en solución implica que el materia libera lentamente el Fe contenido al medio. Esto indicaría que el pPE(-)+Fe actuaría más como un sistema de liberación controlada que como un soporte estable.

3.2.5. Hidrogenación de Alquenos

La reacción de hidrogenación del 3-ciclohexeno-1-metanol se describe en la Figura 3.11. Consiste en la reducción del doble enlace presente en la posición 3 del alqueno

en cuestión. Este proceso se realiza normalmente en presencia de un catalizador metálico apropiado (Pd, Pt, Rh o Ru, entre otros), generalmente adsorbido sobre un compuesto inorgánico inerte (carbón activado, alúmina, BaCO₃ o BaSO₄)[13].

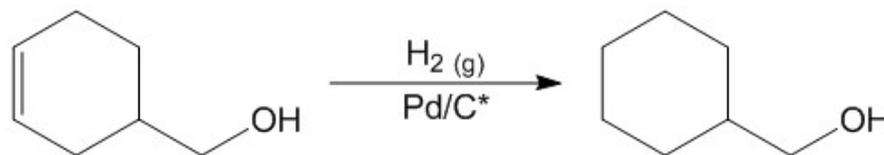


Figura 3.11: Hidrogenación de 3-ciclohexeno-1-metanol con Pd/C* como catalizador.

En la *Figura 3.12* se muestra un cromatograma de una alícuota obtenida tras 24 h de hidrogenación de 3-ciclohexeno-1-metanol en acetato de etilo como solvente, empleando el Plástico 4 (Experimento 3, según la *Tabla 3.3*). Este cromatograma sirve a modo ilustrativo de los distintos experimentos de hidrogenación efectuados. Nótese que no se incluyen los picos encontrados a tiempos menores porque corresponden al solvente (fueron eliminados con la función de “Solvent Delay” para proteger al detector del GC-MS).

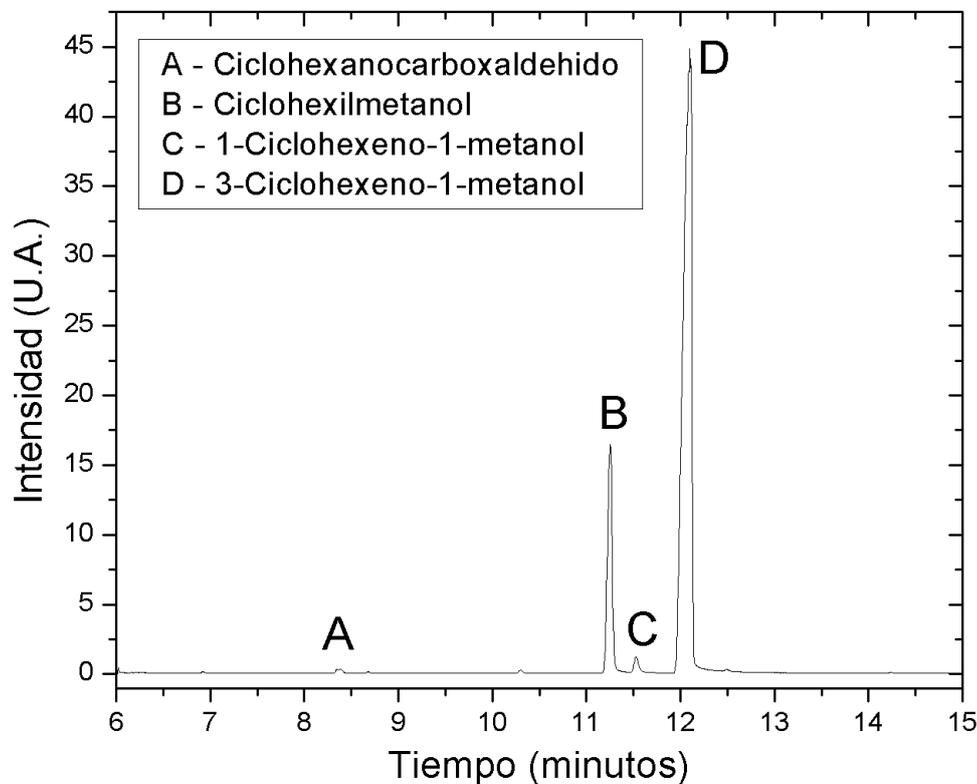


Figura 3.12: Cromatograma de muestra hidrogenada tras 24 h de reacción, empleando el Plástico 4.

Puede verificarse la presencia de cuatro picos de importancia a partir de los 8 minutos. Los analitos de importancia (etiquetados por las letras **A**, **B**, **C** y **D**) fueron identificados gracias a la base de datos del NIST y se encuentran detallados en la *Tabla 3.9*.

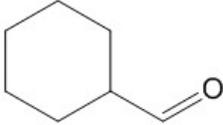
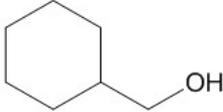
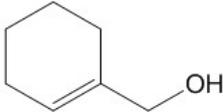
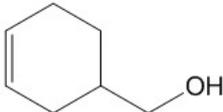
Etiqueta	Tiempo (min)	Compuesto	% Match
A	8,38	 ciclohexicarboxaldehído	85,7
B	11,26	 ciclohexilmetanol	92,7
C	11,53	 1-ciclohexeno-1-metanol	82,9
D	12,10	 3-ciclohexeno-1-metanol	94,4

Tabla 3.9: Analitos presentes en la muestra correspondiente a la *Figura 3.12*.

Dado que la solución inicial no contenía ciclohexilmetanol, puede verificarse la hidrogenación del alqueno. Además, puede observarse la presencia de un aldehído no presente en la mezcla inicial. Este compuesto pudo haberse producido pues está reportada la capacidad del Pd de catalizar la oxidación de alcoholes en aldehídos y cetonas en presencia de O₂ (ver por ejemplo: [1], [5], [6], [11], [12] y [19]). El O₂ estaría presente en pequeñas cantidades debido a que el vacío generado por la bomba empleada no sería excesivo, dejando ciertas cantidades de aire encerrado en los poros del material plástico. Nótese además la presencia de pequeñas cantidades de un isómero del reactivo (compuesto C, 1-ciclohexeno-1-metanol).

Comprobada la factibilidad de la hidrogenación catalizada por el Pd ocluido, se procedió a verificar la variación en la actividad catalítica en función de la proporción de Pd/C* en el material. Asimismo, se buscó medir el sangrado observado tras cada ciclo catalítico. Para esta etapa, se empleó el Plástico 1 y 2 como composito catalítico. Para estimar el grado de formación de productos en cada ciclo catalítico, sin recurrir a una cuantificación formal, se midieron las áreas de reactivo y producto y se calculó el grado de formación de productos según:

$$\alpha_R = \frac{A_R^f}{A_R^i} \quad \implies \quad \alpha_P = 1 - \alpha_R = 1 - \frac{A_R^f}{A_R^i} \quad (3.5)$$

donde α_R es el grado de consumo de reactivo, α_P es el grado de producción de producto, A_R^i es el área inicial de pico de reactivo y A_R^f es el área final de pico de reactivo. A partir de estos cálculos se pudo graficar α_P en función del número de ciclos de hidrogenación, que puede apreciarse en la *Figura 3.13*, como porcentaje de producto, donde puede observarse que a medida que se realizan hidrogenaciones adicionales, la actividad catalítica (entendida como capacidad de formar producto a partir de reactivo a un tiempo fijo) es cada vez menor. Se pueden verificar descensos del 11 % para el material con 4 % de catalizador y del 29 % para el material con 2 %, tras cinco ciclos de uso.

Tras cada ciclo de catálisis de la hidrogenación de 3-ciclohexeno-1-metanol, se pudo recuperar el material particulado desprendido. La *Figura 3.14* muestra la masa perdida de material tras cada ciclo de hidrogenación, donde se aprecia que la masa perdida del material decrece a medida que se repite el proceso de hidrogenación. Esta pérdida de material es mayor para 4 % de Pd/C* (cerca del 0,7 % del peso inicial para la primera hidrogenación), pero en ambos casos la pérdida es decreciente y tendiente a cero. De hecho, a partir de la tercera hidrogenación, las masas pesadas se encontraban dentro del rango de error experimental de la balanza analítica ($\pm 0,0001$ g). En resumen, ambas composiciones generan pérdidas de material similares tras cada ciclo de hidrogenación. Sin embargo, la pérdida de actividad catalítica resulta del doble para el 2 % de Pd/C* (Plástico 2). En conclusión, resulta más efectivo el empleo de pPE(-) con 4 % de Pd/C* (Plástico 1).

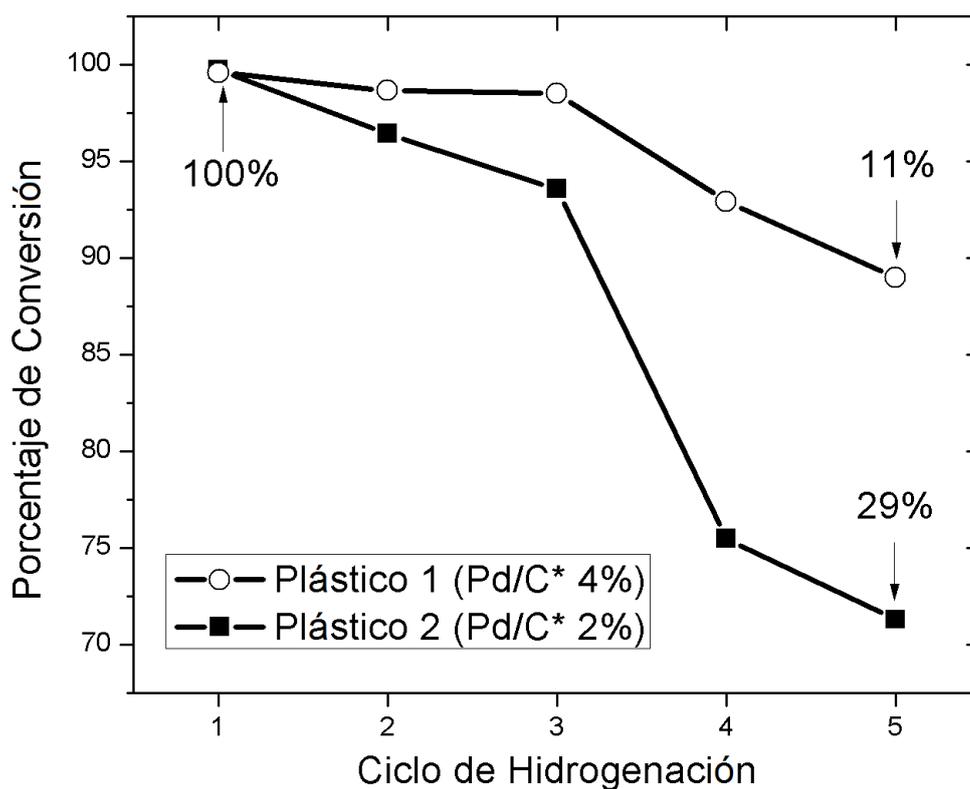


Figura 3.13: Rendimiento de la reacción como porcentaje de producto obtenido en función del número de ciclos de hidrogenación.

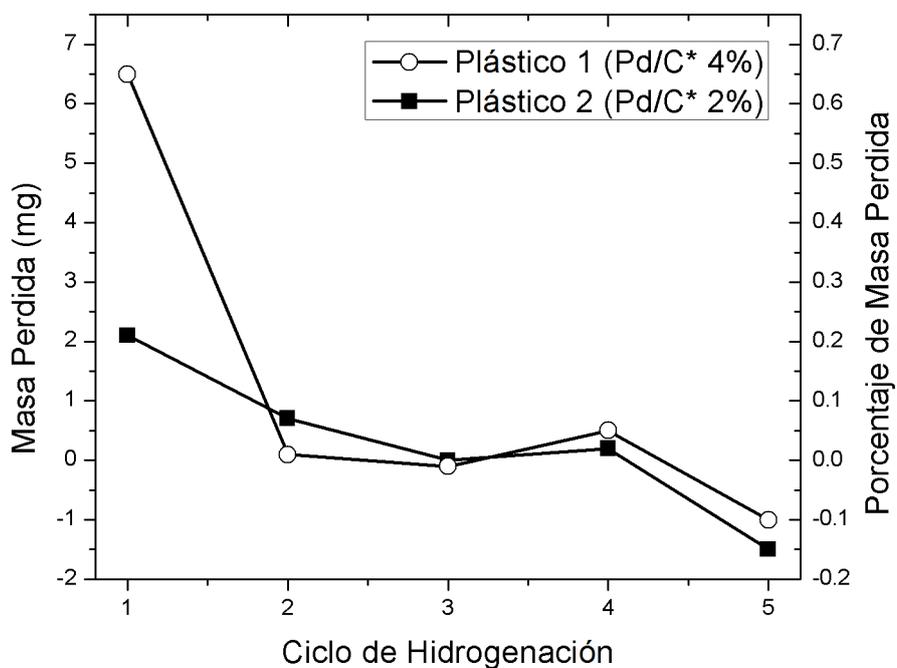


Figura 3.14: Sangrado del pPE(-)+Pd/C* en función del ciclo de hidrogenación.

En la *Tabla 3.10* se compara el tiempo necesario para alcanzar una conversión de reactivo superior al 95 % para el pPE(-)+Pd/C* 4% (Plástico 1) con algunos hallados en la literatura. Puede verificarse que este tiempo es menor que en los ejemplos hallados. Además, en casi todos los casos las temperaturas de trabajo son mayores a la temperatura ambiente y en [20] se emplean presiones de H₂(g) cercanas a las 20 atm. Asimismo, en todos los casos, la preparación del catalizador requiere de una síntesis *de novo* apropiada, y no parten de una materia primera pre-existente.

Catalizador	Alqueno	T (°C)	P_{H_2} (atm)	t (h)	Fuente
pPE(-)+Pd/C*	3-ciclohexeno-1-metanol	25	~ 1	4	—
SH-IL-1,0 %Pd	ciclohexeno	20	19,7	6	[20]
	1,3-ciclohexadieno	60	19,7	3,5	[20]
Pd(salen)	1-hexeno	25	0,27	24	[7]
Pd/MSS	1-hexeno	35	1	5	[21]
	ciclohexeno	35	1	16	[21]
Pd/MSS@ZIF-8	1-hexeno	35	1	9	[21]
	ciclohexeno	35	1	≫ 16 [†]	[21]
[Pd(IPr)(PCy ₃)]	<i>trans</i> -estilbeno	50	≪ 1	16	[4]
[Pd(SIPr)(PCy ₃)]	<i>trans</i> -estilbeno	50	≪ 1	16	[4]

[†] No alcanza 95 % de conversión dentro de las 16 h

Tabla 3.10: Comparación entre distintos soportes para la hidrogenación de alquenos.

3.2.6. Aplicación Tecnológica: Hidrogenación de Aceite Vegetal

La principal aplicación industrial de la hidrogenación de alquenos es la hidrogenación parcial de aceites poliinsaturados (ver *Figura 3.15*) en la obtención de margarina. Se obtienen así productos comestibles a partir de aceite de soja, girasol, canola, etc., todos conformados por triglicéridos de ácidos grasos *cis*-insaturados. La hidrogenación parcial de dichos productos mejora su estabilidad oxidativa y alteran favorablemente sus propiedades mecánicas[17].

Generalmente, la hidrogenación se realiza en un recipiente presurizado especial, a presiones de 1-7 bar y a una temperatura de 100-180 °C. El catalizador empleado

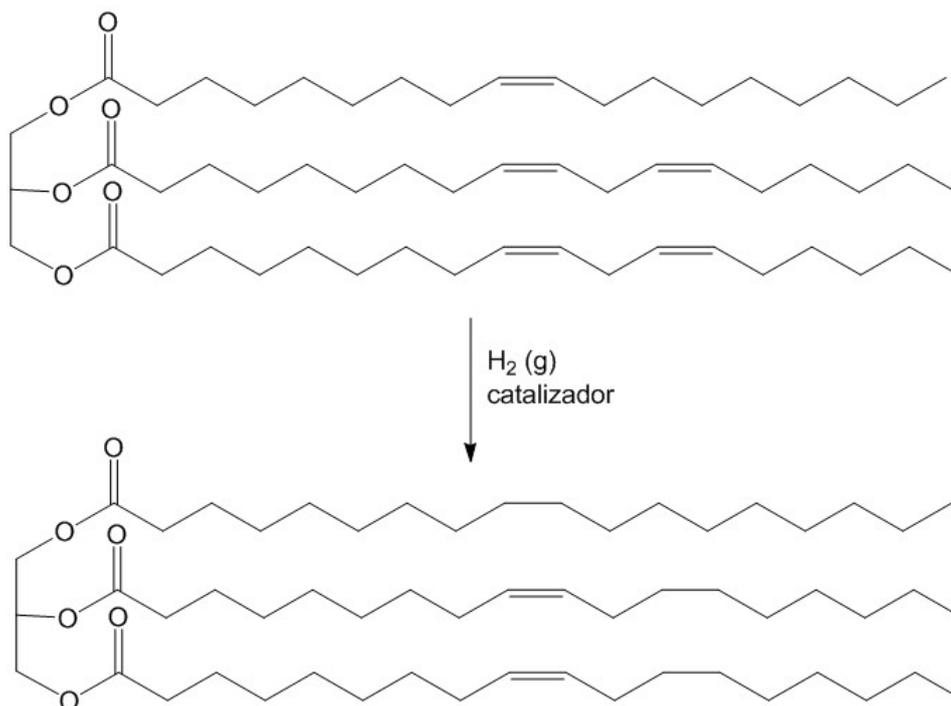


Figura 3.15: Esquema de la reacción de hidrogenación parcial de aceite de girasol.

suele ser Ni, aunque también puede usarse Pd. Tras su agregado, se bombea el H_2 al aceite, el cual es agitado vigorosamente. Este proceso se realiza normalmente en batch, pudiéndose hacer también en continuo, soportando el catalizador en columnas termostatazadas[14].

El objetivo de esta parte es probar la posibilidad de uso del pPE(–) como soporte catalítico para el Pd en la hidrogenación de aceites vegetales. La *Figura 3.16* presenta los cromatogramas GC-MS obtenidos para la muestra hidrogenada y una solución control sin hidrogenar. Puede verificarse que la proporción linoleato : oleato cambia radicalmente al tratar la solución de aceite. Asimismo, se observa un gran crecimiento en el pico correspondiente a metil estereato.

Al integrar los picos, se puede verificar que la relación de áreas cambia tras 4 h de hidrogenación, tal como se indica en la *Tabla 3.11*. En dicha Tabla, se normalizaron las áreas con respecto al palmitato, para así apreciar los cambios en las relaciones de las áreas.

Además, se puede constatar la presencia de tres picos distintos que pueden ser potencialmente asignados por sus espectros de masas al oleato de metilo. Estos son distintos isómeros de posición del oleato, quizás formado por la isomerización

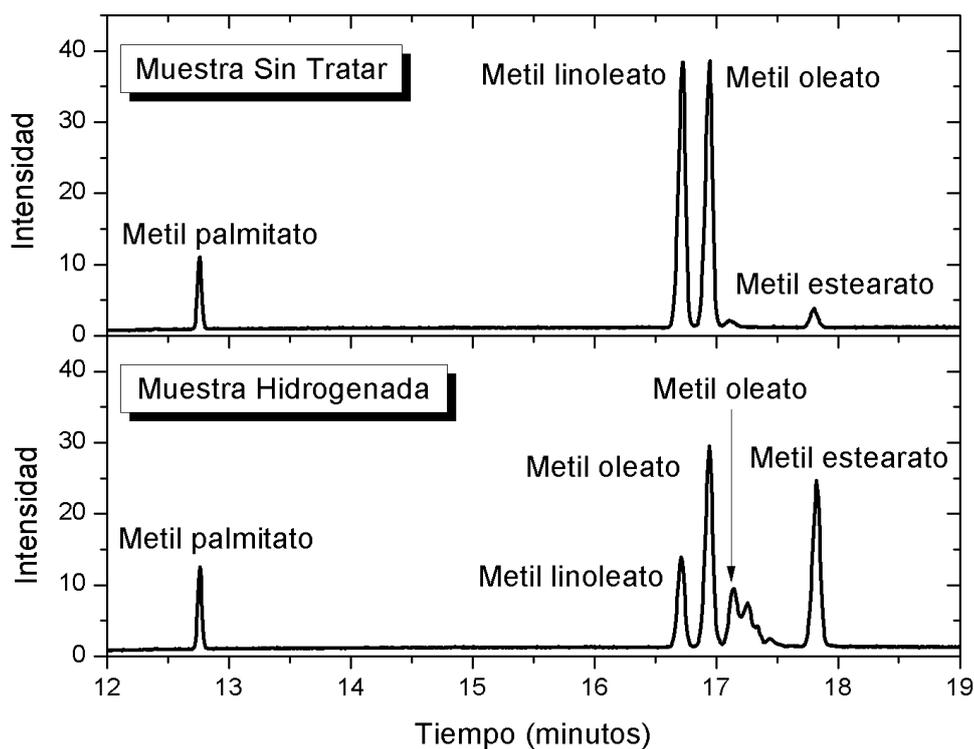


Figura 3.16: Cromatogramas GC-MS de aceite vegetal, antes y después de la hidrogenación.

Muestra sin hidrogenar

Analito	Tiempo (min)	Relación	% Área
Palmitato	12,76	1,00	8,31
Linoleato	16,72	5,24	43,56
Oleato	16,95	5,39	44,84
Estearato	17,80	0,40	3,29

Muestra hidrogenada

Analito	Tiempo (min)	Relación	% Área
Palmitato	12,76	1,00	7,21
Linoleato	16,70	1,89	13,63
Oleato	16,94	7,41*	53,39*
	17,14		
	17,25		
Estearato	17,82	3,57	25,77

* Calculada para todos los picos del oleato.

Tabla 3.11: Relación de áreas calculadas para los picos del cromatograma de la Figura 3.16, tomando como referencia el área del pico del palmitato.

espontánea del doble enlace. Los tres isómeros hallados se encuentran descritos en la *Tabla 3.12*.

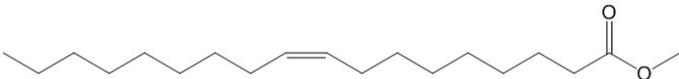
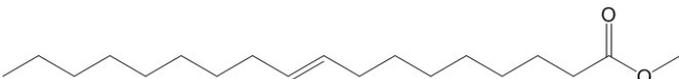
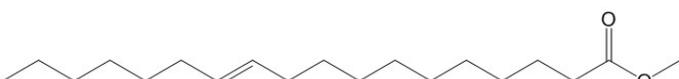
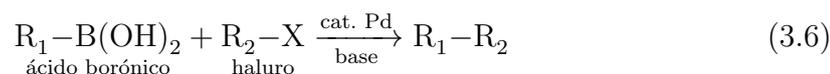
Tiempo (min)	Compuesto	% Match
16,94	 oleato de metilo	94,8
17,14	 trans-9-decenoato de metilo	94,6
17,25	 11-decenoato de metilo	93,9

Tabla 3.12: Isómeros del oleato de metilo detectados en el cromatograma de la *Figura 3.16*.

En resumen, se puede verificar la hidrogenación parcial de los ácidos grasos insaturados presentes en el aceite de girasol (descrita en la *Figura 3.15*). En particular, se pudo verificar el aumento en la proporción de oleato y esteárico, en detrimento de la proporción de linoleico. El ácido palmítico (presente en muy poca cantidad inicialmente) no sufrió variación alguna. Nótese que no se han explorado las condiciones óptimas para esta reacción, sólo la factibilidad.

3.2.7. Reacción de Suzuki-Miyaura

La reacción de Suzuki-Miyaura es una reacción de acoplamiento cruzado entre un ácido borónico y un haluro orgánico, catalizado por un complejo de Pd(0) en medio básico[10]:



Dado que puede ser realizada en medio acuoso[2] y el hecho de que los ácidos borónicos son menos tóxicos que muchos compuestos organometálicos, esta reacción es de particular interés industrial en la formación de enlaces C-C, especialmente en

el desarrollo de nuevas drogas. Esto es en gran parte gracias a que la reacción no afecta a otros grupos funcionales presentes en los reactivos[16].

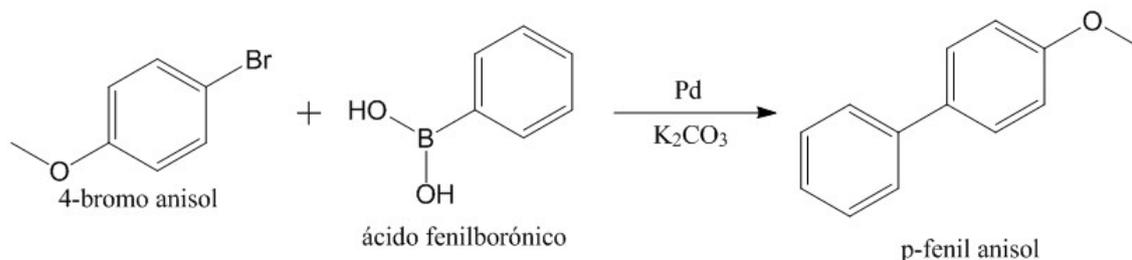


Figura 3.17: Formación de *p*-fenil anisol a partir de 4-bromo anisol y ácido fenilborónico mediante reacción de Suzuki-Miyaura.

El objetivo de esta parte del trabajo consistió en analizar la factibilidad del empleo del pPE(-)+Pd/C* como catalizador para una reacción de formación enlaces C-C. En particular, se eligió la formación de *p*-fenil anisol a partir de 4-bromoanisol y ácido fenilborónico en medio básico, descrita en la *Figura 3.17*.

En la *Figura 3.18* se muestran los cromatogramas obtenidos para el Experimento 1. Este experimento es un control necesario para poder distinguir productos y reactivos para futuros experimentos. En la *Tabla 3.13* se encuentran detallados todos los compuestos detectados.

Nótese la presencia de *p*-bromo-anisol (el reactivo, compuesto B), que se mantiene durante todo el experimento. No obstante, ya a partir de las 2 hs, se detecta la presencia de *p*-fenil anisol (el producto buscado, compuesto E), cuya señal fue aumentando a lo largo de todo el experimento. Asimismo, se nota la aparición del bifenilo (compuesto D) y del 3,4'-dimetoxi-1,1'-bifenilo (compuesto F), ambos productos no buscados, a partir de las 2 y 24 hs, respectivamente. Además, se verifica la aparición de un silano a 8,90 minutos (compuesto C), que podría deberse al sangrado de la columna.

Para estimar las concentraciones de *p*-bromoanisol ($[B]_t$), *p*-fenil anisol ($[E]_t$) y 3,4'-dimetoxi-1,1'-bifenilo ($[F]_t$) en función del tiempo, se puede recurrir a la si-

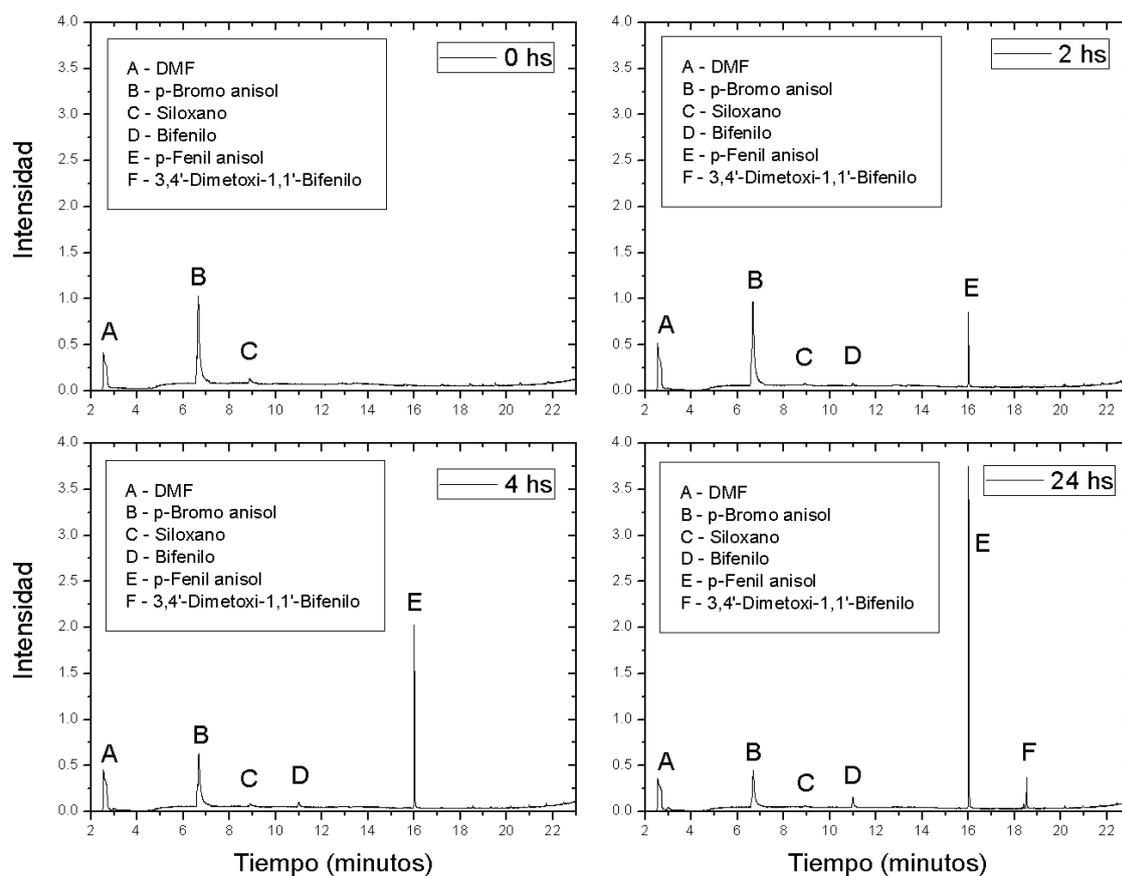


Figura 3.18: Cromatogramas obtenidos para las muestras obtenidas a distintos tiempos para la reacción de Suzuki empleando Pd/C* finamente dividido.

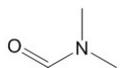
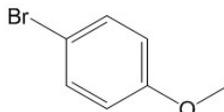
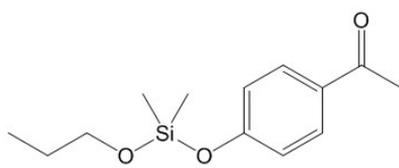
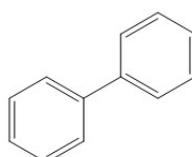
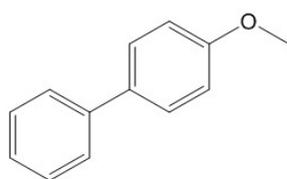
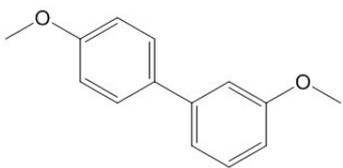
Etiqueta	Tiempo (min)	Compuesto	% Match
A	2,56	 dimetilformamida (DMF)	94,1
B	6,69	 p-bromo anisol	94,0
C	8,90	 dimetil(4-acetilfenoxi)propoxi silano	78,9
D	10,98	 bifenilo	97,0
E	16,03	 p-fenil anisol	95,3
F	18,39	 3,4'-dimetoxi-1,1'-bifenilo	90,7

Tabla 3.13: Analitos presentes en la muestra correspondiente a la *Figura 3.18*.

guientes ecuaciones:

$$[B]_t = \frac{f_t A_B}{f A_0} \frac{1}{V_0} \frac{m_{ext}^t}{m_{ext}} \frac{m_0}{\mathcal{M}_B} \quad (3.7a)$$

$$[E]_t \approx \frac{f_t A_E}{f A_0} \frac{1}{V_0} \frac{m_{ext}^t}{m_{ext}} \frac{m_0}{\mathcal{M}_E} \quad (3.7b)$$

$$[F]_t \approx \frac{f_t A_F}{f A_0} \frac{1}{V_0} \frac{m_{ext}^t}{m_{ext}} \frac{m_0}{\mathcal{M}_F} \quad (3.7c)$$

La explicación y demostración de estas expresiones se encuentran detalladas en los **Apéndices A.9.1 y A.9.2**.

Con estos cálculos se puede construir la *Figura 3.19*, donde se ve la concentración de los tres compuestos (reactivo y productos) en función del tiempo de reacción. Puede verificarse que la concentración de reactivo desciende hasta un $\sim 67\%$ de la concentración inicial dentro de las 24 hs, mientras que la del producto buscado aumenta hasta la **mitad de la concentración inicial de reactivo**.

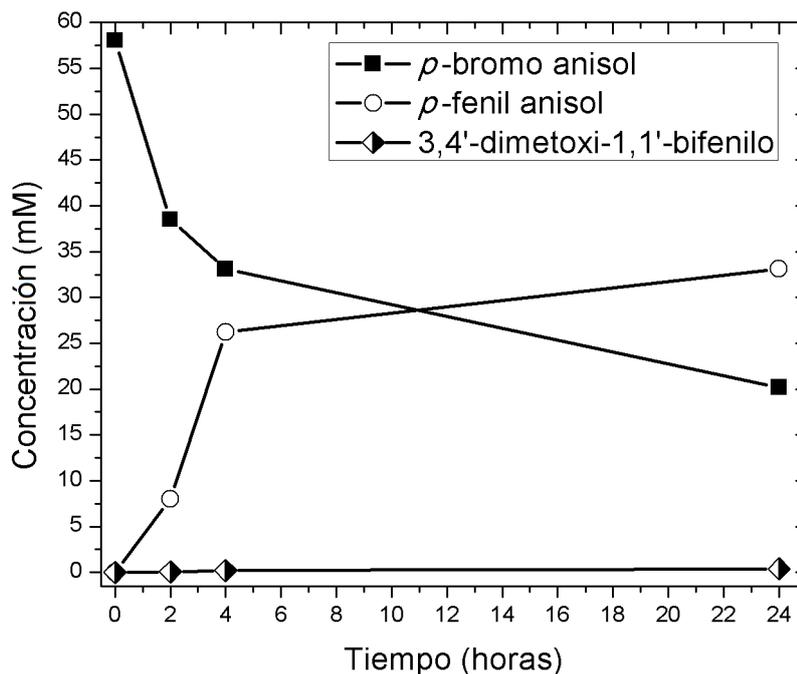


Figura 3.19: Cinética de la reacción de Suzuki para el Experimento 1.

Por otra parte, en la *Figura 3.20* se presentan los cromatogramas obtenidos para el Experimento 2. En este caso, se repitieron las condiciones de trabajo del Experimento 1, excepto por la temperatura: $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ en lugar de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Puede observarse la falta de formación de producto (el dimetoxibifenilo), indicado por una línea puntea-

da. Esto conduce a asumir que la reacción no es espontánea en estas condiciones de trabajo.

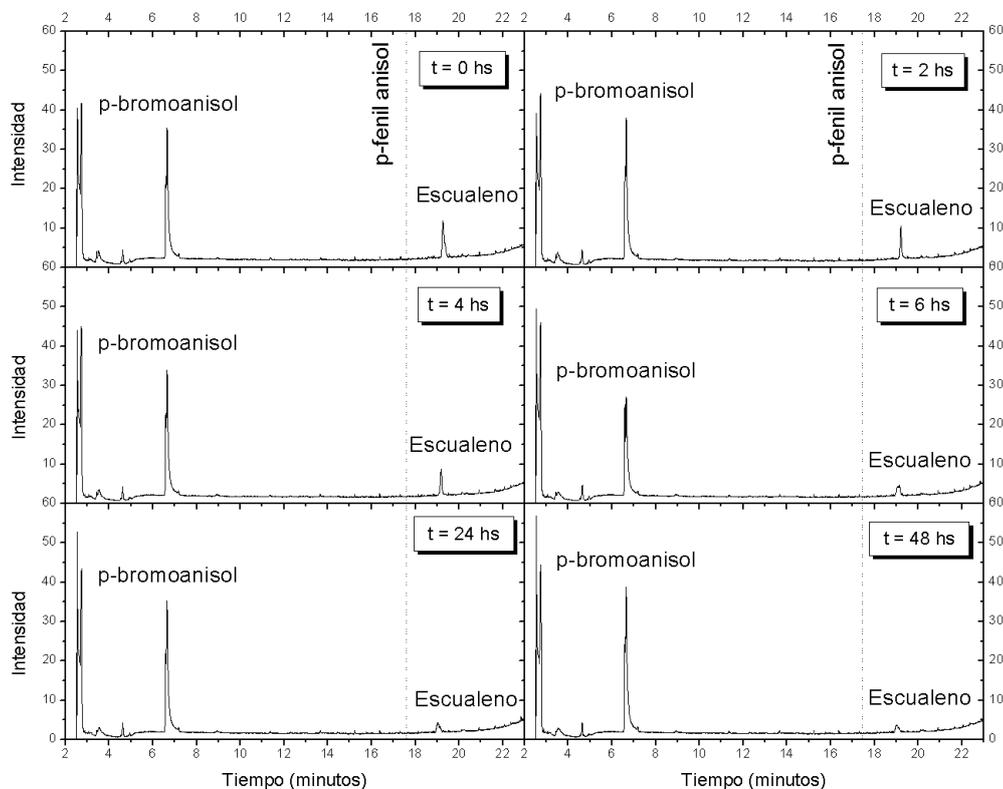


Figura 3.20: Cromatogramas obtenidos para las muestras obtenidas a distintos tiempos para el Experimento 2.

Una vez determinada la importancia de la temperatura de trabajo, se reemplazó el catalizador (Pd/C* en polvo) por el Plástico 1. De esta forma se llevó a cabo el Experimento 3. Nótese que se empleó una masa de plástico tal que la masa de Pd/C* contenida sea la misma. La *Figura 3.21* muestra los cromatogramas obtenidos. Puede verificarse que la cantidad de *p*-fenil anisol producida es casi despreciable. No tan así, la formación del dimetoxibifenilo, no deseado.

En consecuencia, se optó por aumentar la concentración de base, tal como se encuentra descrito para el Experimento 4 en la *Tabla 3.4*. Así, se obtuvieron los cromatogramas descritos en la *Figura 3.22*, donde se observa la aparición del producto deseado a partir de las 24 hs. Aplicando las *Ecuaciones 3.7*, se pudo construir la *Figura 3.23*. Nótese que la concentración de *p*-bromoanisole es similar al Experimento 1. Sin embargo, esto no indica que el rendimiento de la reacción sea el mismo. De hecho, a partir de los cromatogramas de la *Figura 3.22* puede constatar que

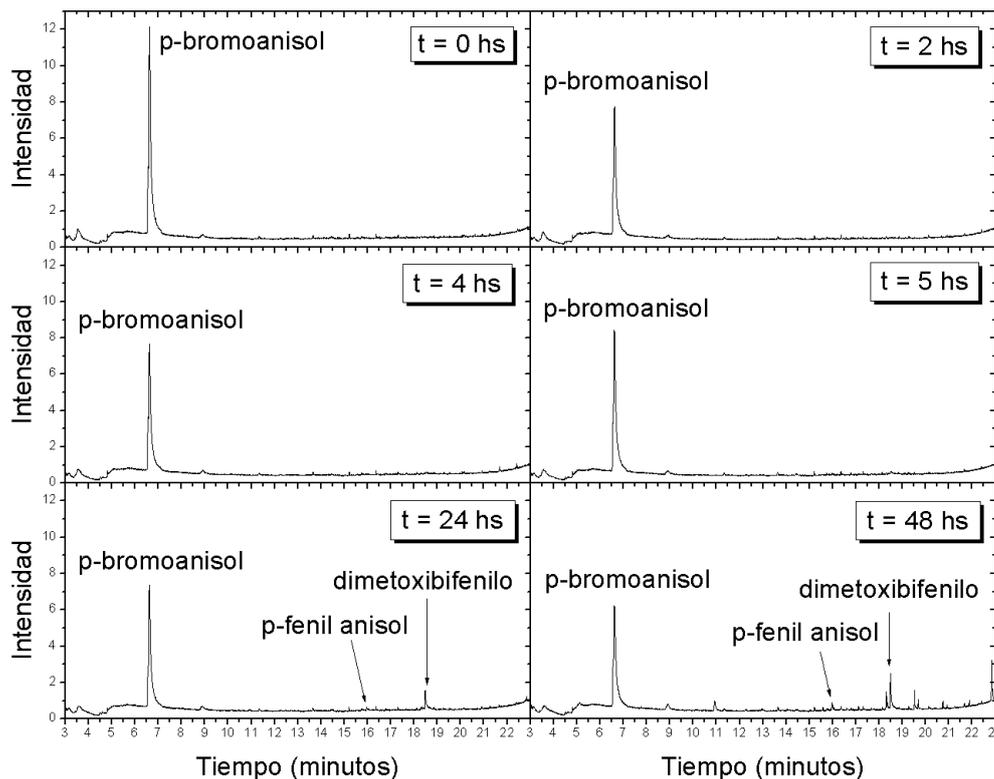


Figura 3.21: Cromatogramas obtenidos para las muestras obtenidas a distintos tiempos para el Experimento 3.

gran parte del reactivo se consumiría para formar otros productos no deseados, en lugar del p-fenil anisol. Esto indicaría que el Pd/C* en polvo sería un catalizador más efectivo que al ser ocluido en el pPE(-). Por otra parte, el pPE(-)+Pd/C* es fácilmente recuperable.

Dado que el DMF es muy polar (3,82 D[9]) y el polietileno no, se optó por cambiar el solvente orgánico de la mezcla con agua. El nuevo solvente elegido fue el 1,4-dioxano (0,06 D[18]) y la temperatura fue disminuida a 85 °C para trabajar por debajo de la temperatura de ebullición de la mezcla dioxano/agua. Por lo demás, las condiciones de trabajo fueron similares a las del Experimento 3. En la *Figura 3.24* se muestran los cromatogramas obtenidos, donde puede observarse que tras 24 hs de reacción, sólo una pequeña proporción de producto pudo obtenerse. Esta afirmación puede comprobarse al aplicar las *Ecuaciones 3.7*, cuyos resultados se encuentran plasmados en la *Figura 3.25*.

La *Tabla 3.14* permite comparar los rendimientos de los Experimentos 1, 4 y 5, según lo demostrado y detallado en el **Apéndice A.9.3**. Se puede verificar, entonces,

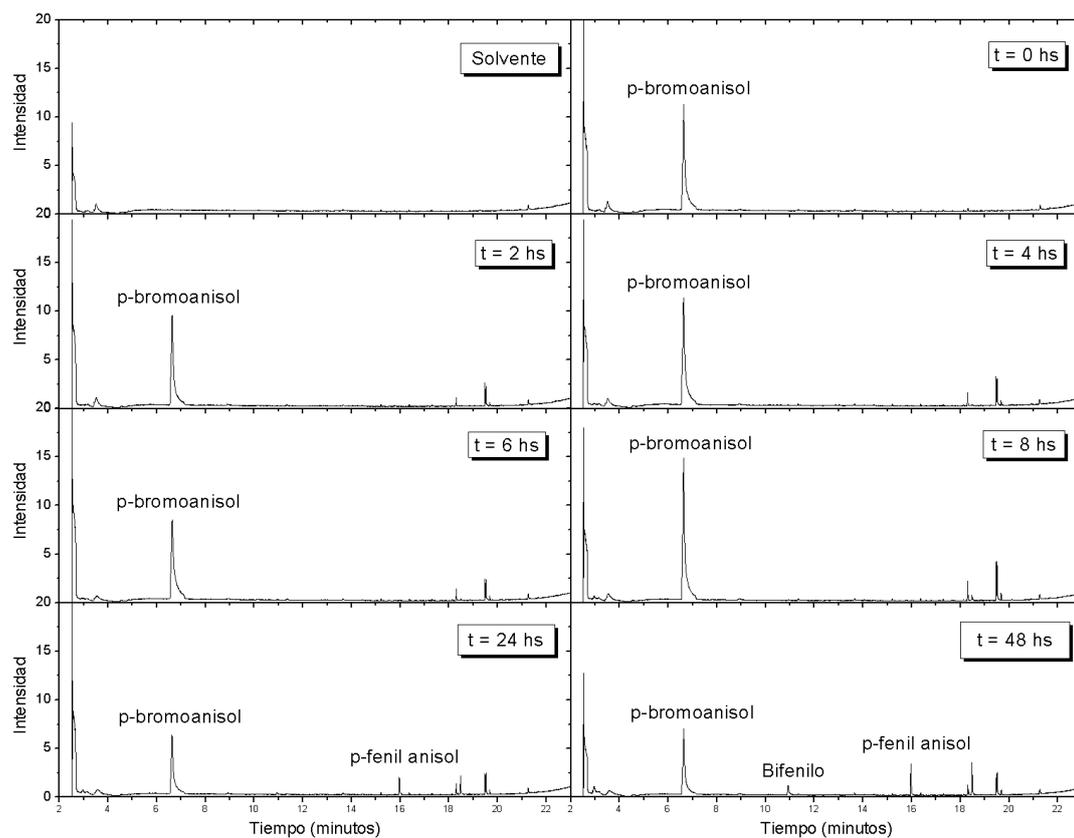


Figura 3.22: Cromatogramas obtenidos para las muestras obtenidas a distintos tiempos para el Experimento 4.

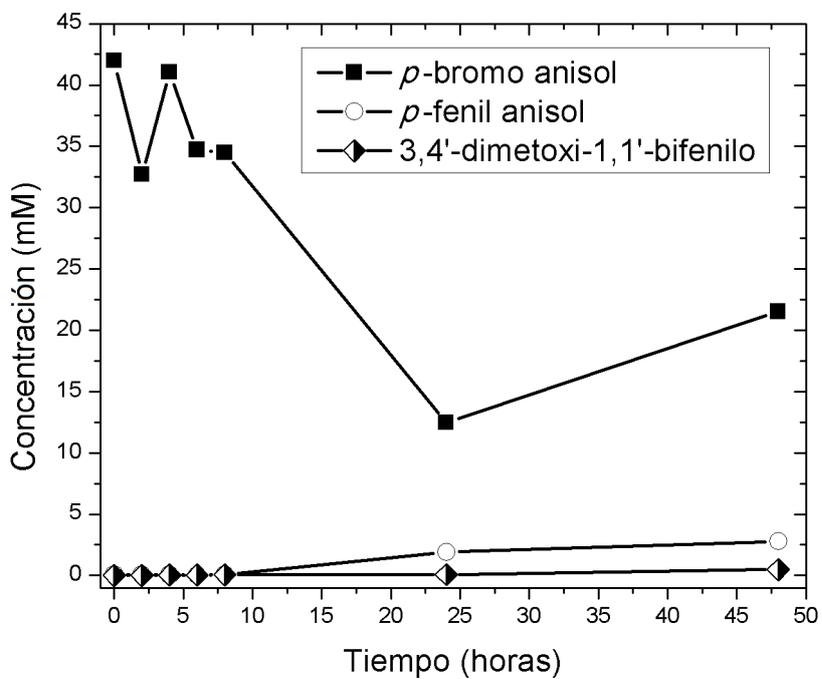


Figura 3.23: Cinética de la reacción de Suzuki para el Experimento 4.

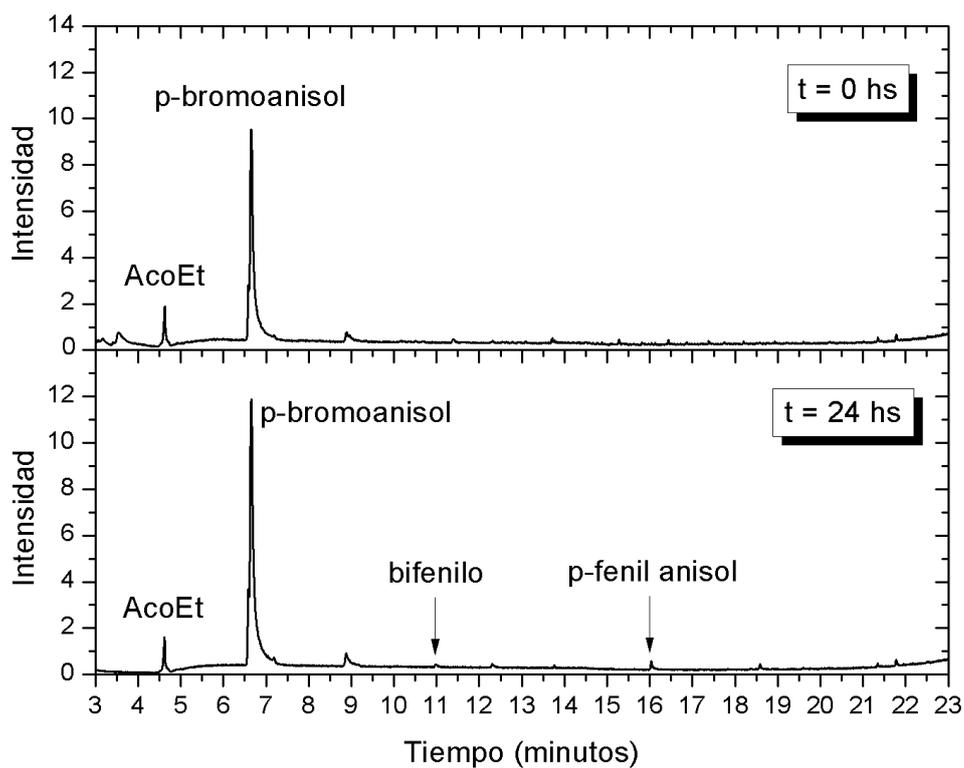


Figura 3.24: Cromatogramas obtenidos para las muestras obtenidas a distintos tiempos para el Experimento 5.

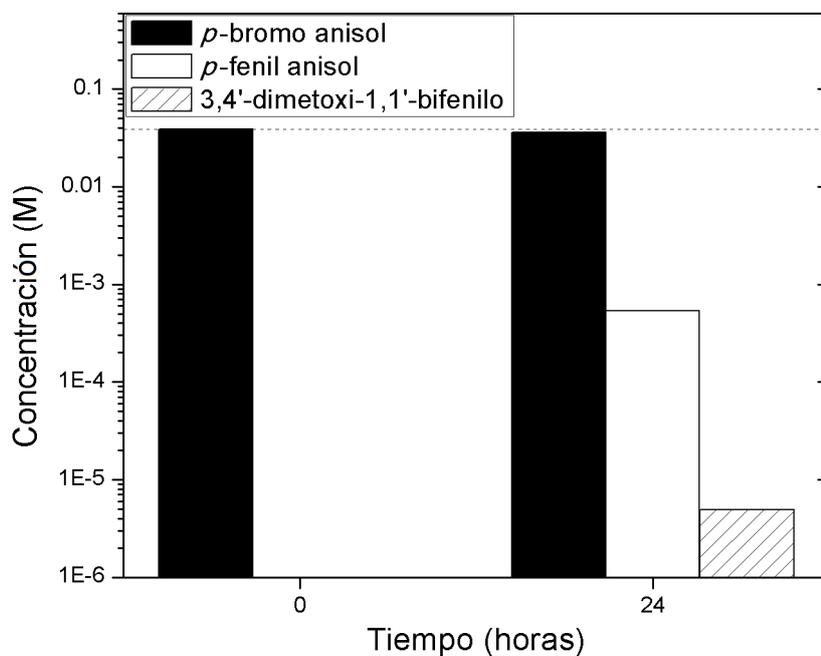


Figura 3.25: Cinética de la reacción de Suzuki para el Experimento 5.

que el rendimiento es mayor para el Experimento 1, bajando hasta un 7,5 % para el Experimento 4. El rendimiento para el Experimento 5, en cambio, el rendimiento es mínimo (1,8 %).

Exp.	Concentración (mM)		Rendimiento (%)
	Reactivo	Producto	
1	20,2	33,1	87,4
4	21,5	2,7	7,5
5	12,5	0,5	1,8

Tabla 3.14: Rendimientos porcentuales de los Experimentos 1, 4 y 5 para la reacción de Suzuki.

En conclusión, se puede asegurar que las mejores condiciones de trabajo entre las probadas corresponden al Experimento 4 (ver *Tabla 3.4*):

- relación molar de reactivos (4BA:PBA:K₂CO₃) 1:2:10
- solvente DMF/H₂O 4:1 (v/v)
- temperatura 90 °C

Nótese que estas condiciones no son mejores que las del Experimento 1, pero, tal como se discutió anteriormente, el pPE+Pd/C* posee la ventaja de ser fácilmente recuperable.

3.3. Conclusiones

Se pudo ocluir un catalizador inorgánico en el pPE(−) (Fe, Pd y Pd/C*), explorando así dos formatos: como hilo y como recorte. Se pudo comprobar que la densidad y la porosidad dependen de la cantidad de catalizador incorporado en el material. En particular, se verificó que la porosidad disminuía con el agregado de Fe⁰. Sin embargo, esta tendencia no es tan visible para el Pd/C*.

Se pudo observar, además, que el ángulo de contacto generado por el agregado de Fe era menor que para el pPE(−). Esto se traduciría en una superficie más mojable, facilitando el uso de este material en reacciones en fase acuosa. Lo contrario sucedió con el Pd/C*, quizás debido a que el catalizador estaba compuesto casi únicamente

por carbón activado. Esto conduce a una superficie menos mojable, en oposición al agregado de Fe^0 .

En cuanto a la reacción de Fenton catalizada por el Fe ocluido en el pPE(-), se logró la degradación de soluciones de paracetamol, obteniendo porcentajes de degradaciones casi idénticas para los cuatro contenidos de Fe elegidos. En particular, al trabajar con 1 % de Fe^0 en el contenido inicial, se asegura una liberación de hasta 2 ppm de Fe(III) al medio acuoso. Cabe destacar que la reacción requirió de un medio de acidez elevada (pH 2), típico de la reacción Fenton.

La hidrogenación de alquenos con pPE(-)+Pd/C* fue especialmente exitosa. La alta hidrofobicidad del material soporte, permitió la interacción del catalizador con los reactivos y el solvente, asegurando un alto porcentaje de conversión tras 4 h de reacción. Dicho porcentaje se mantuvo estable dentro de los cinco ciclos de hidrogenación, con sangrados mínimos (menores al 0,7 % de la masa de material inicial). Asimismo, **se verificó la viabilidad de su uso en la hidrogenación parcial de aceites vegetales.**

Lamentablemente, el empleo del pPE(-)+Pd/C* no tuvo resultados tan alentadores en la catálisis de la reacción de Suzuki, al menos en las condiciones exploradas. Aunque se pudo comprobar la factibilidad de su empleo, los rendimientos obtenidos fueron muy bajos en comparación con el Pd/C* en polvo en suspensión ($\sim 8\%$ vs $\sim 88\%$). Aún así, el pPE(-) resulta siempre en un material fácilmente recuperable, a diferencia del Pd/C* en polvo. Para mejorar estos rendimientos, deberá buscarse estrategias apropiadas para la hidrofiliación del material soporte, estrategias que están en proceso de ser exploradas.

Bibliografía

- [1] Blackburn, T.F., Schwartz, J., 1977. *Homogeneous Catalytic Oxidation of Secondary Alcohols to Ketones by Molecular Oxygen under Mild Conditions*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 5, 157-158.
- [2] Casalnuovo, A.L., Calabrese, J.C., 1990. *Palladium-Catalyzed Alkylations in Aqueous Media*, Journal of the American Chemical Society 112, 4324-4330.
- [3] Fenton, H.J.H., 1894. *Oxidation of tartaric acid in presence of iron*, Journal of the Chemical Society, Transactions 65, 899-911.
- [4] Hartmann, C.E., Jurčák, V., Songisb, O., Cazin, C.S.J., 2013. *Tandem ammonia borane dehydrogenation/alkene hydrogenation mediated by [Pd(NHC)(PR₃)] (NHC = N-heterocyclic carbene) catalysts*, Chemical Communications 49, 1005-1007.
- [5] Kaneda, K., Fujii, M., Morioka, K., 1996. *Highly Selective Oxidation of Allylic Alcohols to α,β -Unsaturated Aldehydes Using Pd Cluster Catalysts in the Presence of Molecular Oxygen*, The Journal of Organic Chemistry 61, 4502-4503.
- [6] Kaneda, K., Fujie, Y., Ebitani, K., 1997. *Catalysis of Giant Palladium Cluster Complexes. Highly Selective Oxidations of primary Allylic Alcohols to α,β -Unsaturated Aldehydes in the Presence of Molecular Oxygen*, Tetrahedron Letters 38, 9023-9026.

- [7] Kowalak, S., Weiss, R.C., Balkus, K.J., 1991. *Zeolite Encapsulated Pd(salen), a Selective Hydrogenation Catalyst*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 1, 57-58.
- [8] Laine, D.F., Cheng, I.F., 2007. *The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review*, Microchemical Journal 85, 183–193.
- [9] Lide, D.R., ed., "Dipole Moments", in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca, Raton, Florida, 2005.
- [10] Miyaura, N., Yamada, K., Suzuki, A., 1979. *A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides*, Tetrahedron Letters 20, 3437–3440.
- [11] Nishimura, T., Onoue, T., Ohe, K., Uemura, S., 1999. *Palladium(II)-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones by Molecular Oxygen*, The Journal of Organic Chemistry 64, 6750-6755.
- [12] Peterson, K.P., Larock, R.C., 1998. *Palladium-Catalyzed Oxidation of Primary and Secondary Allylic and Benzylic Alcohols*, The Journal of Organic Chemistry 63, 3185-3189.
- [13] *Platinum Heterogeneous Catalysts*, Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific, <https://www.alfa.com/es/platinum-heterogeneous-catalysts/>, 20/11/19.
- [14] Ranken, M.D., Kill, R.C., Baker, C., ed., *Food Industries*, Blackie Academic and Professional, London, 24th edition, 1997.
- [15] Resolución N^o 389/1998, 1998. Ministerio de Obras y Servicios Públicos, Administración General de Obras Sanitarias, Provincia de Buenos Aires.
- [16] Rouhi, A.M., 2004. *Fine Chemicals*, Chemical & Engineering News 82, 36, 49-58.
- [17] Rylander, P.N., *Hydrogenation and Dehydrogenation*, en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

- [18] Schrödle, S., Fischer, B., Helm, H., Buchner, R., 2007. *Picosecond Dynamics and Microheterogeneity of Water + Dioxane Mixtures*, The Journal of Physical Chemistry A 111, 2043-2046.
- [19] Sheldon, R.A., Kochi, J.K., *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1984.
- [20] Tao, R., Miao, S., Liu, Z., Xie, Y., Han, B., An, G., Ding, K., 2009. *Pd nanoparticles immobilized on sepiolite by ionic liquids: efficient catalysts for hydrogenation of alkenes and Heck reactions*, Green Chemistry 11, 96–101.
- [21] Zhang, T., Li, B., Zhang, X., Qiu, J., Han, W., Yeung, K.L., 2014. *Pd nanoparticles immobilized in a microporous/mesoporous composite ZIF-8/MSS: A multifunctional catalyst for the hydrogenation of alkenes*, Microporous and Mesoporous Materials 197, 324–330.

Conclusión General

Se pudo verificar la reutilización del PE solarizado contaminado en PE poroso. El proceso de fundido, extrudido y extracción de la mezcla de BD:AV permitió, además, la extracción simultánea de cualquier contaminante hidrofóbico presente en el PE inicial. El material así obtenido pudo ser empleado para la remoción de contaminantes hidrofóbicos en agua (en particular, ácidos grasos y biodiesel), pero no resultó útil con contaminantes hidrofílicos. Los intentos en hidrofilar la superficie a estos efectos no resultaron exitosos.

Pudo probarse la capacidad del pPE de retener catalizadores inorgánicos en su estructura. El sangrado observado para el catalizador fue mínimo en fases hidrofóbicas, aunque no tan así en fases acuosas ácidas. Por otra parte, se verificó que medios de reacción acuosos (o con solventes de alta polaridad) no permitían el contacto entre los reactivos y el catalizador, dificultando la reacción. Lo contrario ocurrió con medios de reacción altamente hidrofóbicos.

En consecuencia, se puede afirmar que el polietileno poroso puede resultar especialmente útil en medios hidrofóbicos y cualquier intento de emplearlo en medios acuosos requerirá de una hidrofiliación de la superficie, proceso que será estudiado en futuros trabajos.

Apéndice

A.1. Determinación cuantitativa de trifluralina

A.1.1. Método de la primera derivada

A.1.1.1. Trifluralina en pPE(+)

A fin de determinar la trifluralina en los hilos de pPE(+) (con mezcla de BD:AV), se los disolvió en tolueno caliente. Se preparó además un blanco de pPE(+) sin trifluralina disuelto en tolueno caliente. Todas las soluciones fueron luego enfriadas y centrifugadas. Se realizó un barrido espectrofotométrico a cada solución, de 550 nm a 330 nm a una velocidad de 60 nm/min. Los espectros de las soluciones de pPE(+) con trifluralina fueron entonces divididas numéricamente por los espectros de las soluciones de pPE(+) y luego derivadas.

En estas condiciones experimentales, se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$A_{\text{pPE}} = l \cdot C_{\text{pPE}} \cdot \epsilon_{\text{pPE}}(\lambda) \quad (1a)$$

$$A_{\text{TF}} = l \cdot C_{\text{TF}} \cdot \epsilon_{\text{TF}}(\lambda) \quad (1b)$$

$$A_{\text{pPE+TF}} = l \cdot C_{\text{pPE+TF}} \cdot \epsilon_{\text{pPE+TF}}(\lambda). \quad (1c)$$

donde A_{pPE} es la absorbancia de la muestra de pPE sin trifluralina, A_{TF} es la absorbancia de la muestra de trifluralina en tolueno, $A_{\text{pPE+TF}}$ es la absorbancia de la muestra de pPE con trifluralina, C es la concentración asociada para cada caso según la Ley de Beer y $\epsilon(\lambda)$ es el coeficiente de extinción asociado a la longitud de

onda λ . Nótese que además:

$$A_{\text{pPE+TF}} = A_{\text{pPE}} + A_{\text{TF}} \quad (2)$$

Si divido la absorbancia de la mezcla $A_{\text{pPE+TF}}$ por A_{pPE} , que es además la absorbancia de la muestra de referencia:

$$\begin{aligned} \frac{A_{\text{pPE+TF}}}{A_{\text{pPE}}} &= \frac{l \cdot C_{\text{pPE+TF}} \cdot \epsilon_{\text{pPE+TF}}(\lambda)}{l \cdot C_{\text{pPE}} \cdot \epsilon_{\text{pPE}}(\lambda)} = \\ &= \frac{l \cdot C_{\text{pPE}} \cdot \epsilon_{\text{pPE}}(\lambda) + l \cdot C_{\text{TF}} \cdot \epsilon_{\text{TF}}(\lambda)}{l \cdot C_{\text{pPE+TF}} \cdot \epsilon_{\text{pPE+TF}}(\lambda)} = 1 + \frac{C_{\text{TF}} \cdot \epsilon_{\text{TF}}(\lambda)}{C_{\text{pPE}} \cdot \epsilon_{\text{pPE}}(\lambda)} \end{aligned} \quad (3)$$

Si derivo respecto de λ :

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{A_{\text{pPE+TF}}}{A_{\text{pPE}}} \right) = C_{\text{TF}} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\frac{1}{C_{\text{pPE}}} \frac{\epsilon_{\text{TF}}(\lambda)}{\epsilon_{\text{pPE}}(\lambda)} \right] = C_{\text{TF}} \cdot f'(\lambda) \quad (4)$$

con:

$$f(\lambda) = \frac{1}{C_{\text{pPE}}} \frac{\epsilon_{\text{TF}}(\lambda)}{\epsilon_{\text{pPE}}(\lambda)} \quad (5)$$

Se puede ver que la derivada del cociente cumple entonces la ley de Beer.

Para la determinación se eligieron los máximos de cada espectro procesado. En la *Figura 1* se puede ver la curva de calibración de trifluralina en pPE(+) así obtenida.

A.1.1.2. Trifluralina en mezcla BD:AV

Una vez extraída la trifluralina en la mezcla de BD:AV, se buscó determinar la trifluralina empleando nuevamente el método de la primera derivada. No obstante, esta vez se consideraron mínimos y no máximos. Como blanco, se empleó una mezcla de BD:AV en tolueno. En estas condiciones, se tiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$A_{\text{BD:AV}} = l \cdot C_{\text{BD:AV}} \cdot \epsilon_{\text{BD:AV}}(\lambda) \quad (6a)$$

$$A_{\text{TF}} = l \cdot C_{\text{TF}} \cdot \epsilon_{\text{TF}}(\lambda) \quad (6b)$$

$$A_{\text{BD:AV+TF}} = l \cdot C_{\text{BD:AV+TF}} \cdot \epsilon_{\text{BD:AV+TF}}(\lambda). \quad (6c)$$

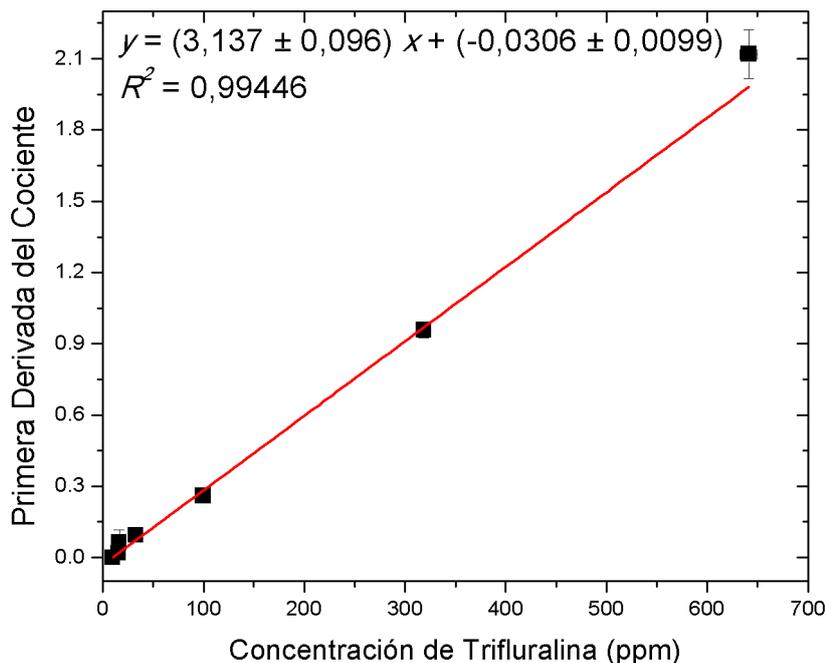


Figura 1: Curva de calibración de la primera derivada del cociente para trifluralina en pPE(+) disuelto en tolueno.

donde $A_{BD:AV}$ es la absorbancia de la muestra de BD:AV sin trifluralina, A_{TF} es la absorbancia de la muestra de trifluralina en tolueno, $A_{BD:AV+TF}$ es la absorbancia de la muestra de BD:AV con trifluralina, C es la concentración asociada para cada caso según la Ley de Beer y $\epsilon(\lambda)$ es el coeficiente de extinción asociado a la longitud de onda λ .

Al plantear un procedimiento similar al descrito en el **Apéndice A.1.1.1**, se puede obtener una ecuación análoga a la *Ecuación 5*:

$$g(\lambda) = \frac{1}{C_{BD:AV}} \frac{\epsilon_{TF}(\lambda)}{\epsilon_{BD:AV}(\lambda)} \quad (7)$$

que muestra nuevamente que la derivada del cociente cumple la ley de Beer para este caso.

Para la determinación se eligieron los máximos de cada espectro procesado. En la *Figura 2* se puede ver la curva de calibración de trifluralina en mezcla de BD:AV así obtenida.

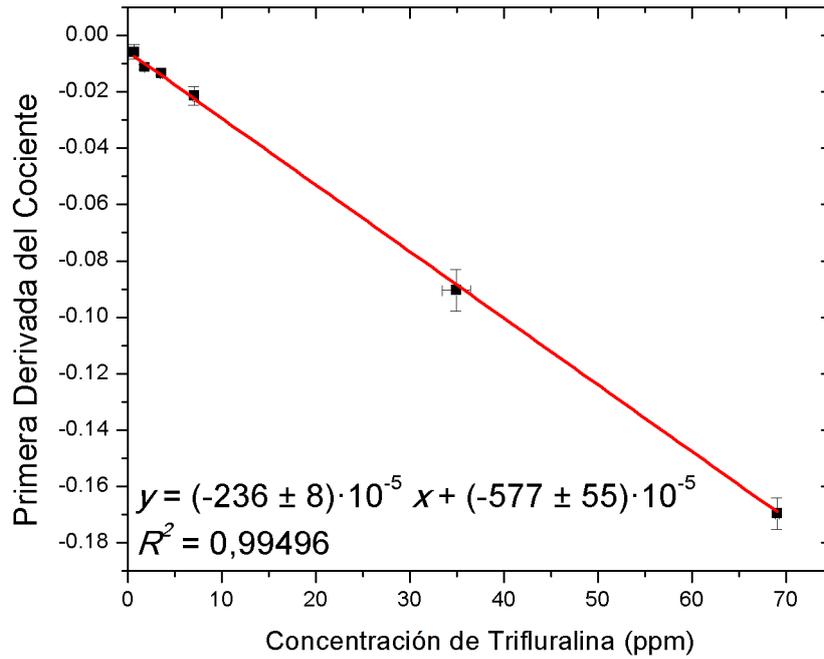


Figura 2: Curva de calibración de la primera derivada del cociente para trifluralina en mezcla de BD:AV disuelta en tolueno.

A.1.1.3. Trifluralina en hilos de pPE(-)

Los hilos de pPE(-) extraídos fueron también disueltos en tolueno caliente para determinar la trifluralina remanente. Como blanco, se empleó una solución de hilos de pPE(-) sin contaminar en tolueno. En estas condiciones experimentales, se puede plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$A_{\text{pPE}(-)} = l \cdot C_{\text{pPE}(-)} \cdot \epsilon_{\text{pPE}(-)}(\lambda) \quad (8a)$$

$$A_{\text{TF}} = l \cdot C_{\text{TF}} \cdot \epsilon_{\text{TF}}(\lambda) \quad (8b)$$

$$A_{\text{pPE}(-)+\text{TF}} = l \cdot C_{\text{pPE}(-)+\text{TF}} \cdot \epsilon_{\text{pPE}(-)+\text{TF}}(\lambda). \quad (8c)$$

donde $A_{\text{pPE}(-)}$ es la absorbancia de la muestra de pPE(-) sin trifluralina, A_{TF} es la absorbancia de la muestra de trifluralina en tolueno, $A_{\text{pPE}(-)+\text{TF}}$ es la absorbancia de la muestra de pPE(-) con trifluralina, C es la concentración asociada para cada caso según la Ley de Beer y $\epsilon(\lambda)$ es el coeficiente de extinción asociado a la longitud de onda λ .

Al plantear un procedimiento similar al descrito en el **Apéndice A.1.1.1**, se

A.2. DETERMINACIÓN POR GC-FID DE LÍPIDOS EN BARROS CLOACALES167

puede obtener una ecuación análoga a la *Ecuación 5*:

$$h(\lambda) = \frac{1}{C_{\text{pPE}(-)}} \frac{\epsilon_{\text{TF}}(\lambda)}{\epsilon_{\text{pPE}(-)}(\lambda)} \quad (9)$$

que muestra nuevamente que la derivada del cociente cumple la ley de Beer para este caso.

Para la determinación se eligieron los máximos de cada espectro procesado. En la *Figura 3* se puede ver la curva de calibración de trifluralina en pPE(-) así obtenida.

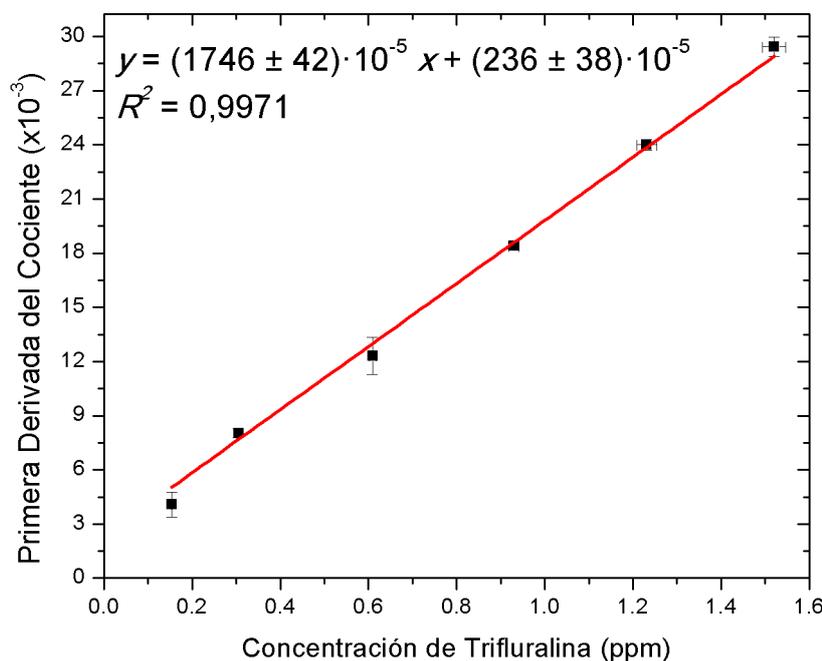
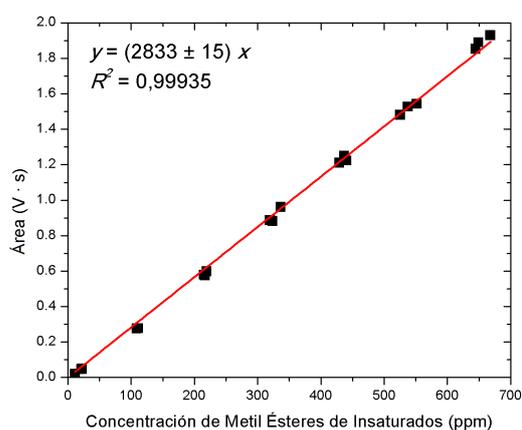


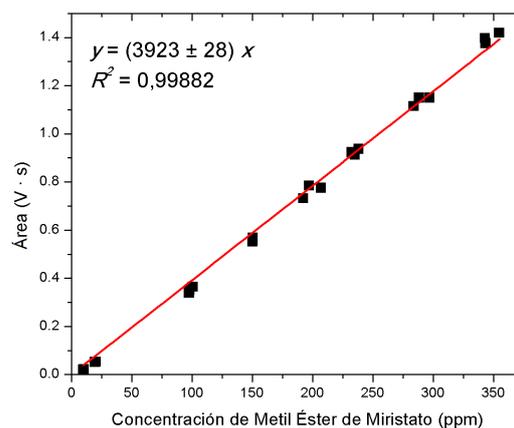
Figura 3: Curva de calibración de la primera derivada del cociente para trifluralina en pPE(-) disuelto en tolueno.

A.2. Determinación por GC-FID de lípidos en barros cloacales

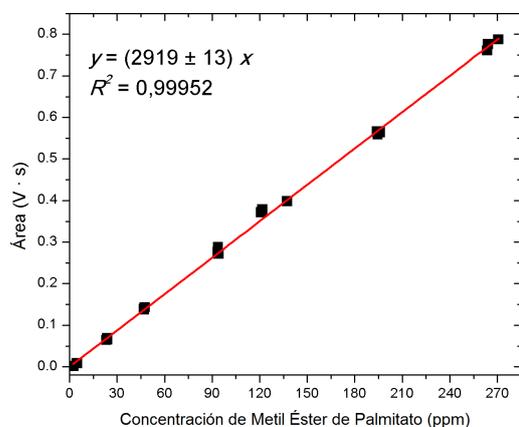
La *Figura 4* muestra las curvas de calibración obtenidas para la cuantificación de metil ésteres de ácidos grasos en barros cloacales. Nótese que todas las curvas presentan un R^2 mayor a 0,99 (algunas incluso mayores a 0,999), con la ordenada ajustada a cero. Este paso fue necesario para garantizar una mayor linealidad de la recta.



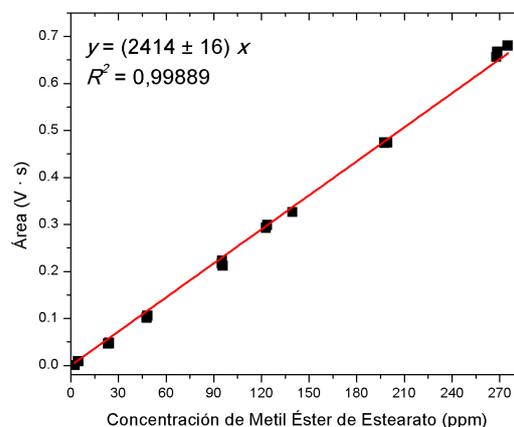
(a) Curva de calibración para metil ésteres de ácidos grasos insaturados (oleato y linoleato)



(b) Curva de calibración para metil éster de ácido mirístico



(c) Curva de calibración para metil éster de ácido palmítico



(d) Curva de calibración para metil éster de ácido esteárico

Figura 4: Curvas de calibración para cuantificación por GC-FID de metil ésteres de ácidos grasos en barros cloacales

A.3. Porosidad del pPE(-) con catalizador

A.3.1. Cálculo general

La porosidad (ϕ) se define según la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{V_{\text{vacío}}}{V_{\text{total}}} = \frac{\rho_{\text{comp}} - \rho_{\text{ap}}}{\rho_{\text{comp}} - \rho_{\text{aire}}} \approx 1 - \frac{\rho_{\text{ap}}}{\rho_{\text{comp}}} \quad (10)$$

donde $V_{\text{vacío}}$ es el volumen del espacio vacío contenido en el material, V_{total} es el volumen total de la muestra, ρ_{comp} es la densidad del compuesto sin espacios vacíos y ρ_{ap} es la densidad aparente del material (considerando el espacio vacío contenido). Nótese que la densidad del aire (ρ_{aire}) puede ser considerada como despreciable.

Si el material (en este caso, pPE(-)) contiene un catalizador ocluido, resulta difícil medir ρ_{comp} . Pero conocida la composición de la muestra, se la puede estimar partiendo de su masa total (que puede ser pesada) y de su volumen total (que puede ser medido).

Así, para la masa total (m_T) se puede plantear:

$$m_T = m_{PE} + m_{cat} \quad (11)$$

donde m_{PE} es la masa de PE presente en el compuesto, y m_{cat} es la masa de catalizador.

Además, para el volumen total (V_T) puede plantearse algo similar:

$$V_T = V_{PE} + V_{cat} = \frac{m_{PE}}{\rho_{PE}} + \frac{m_{cat}}{\rho_{cat}} \quad (12)$$

donde V_{PE} es el volumen de PE, V_{cat} es el volumen de catalizador ocluido, ρ_{PE} es la densidad del PE (considerada como 0,96 g/cm³[1]) y ρ_{cat} es la densidad del catalizador.

Por otra parte, la densidad aparente (o *bulk*, en inglés) del material se puede calcular según:

$$\rho_{ap} = \frac{m_{ap}}{V_{ap}} = \frac{m_T}{V_{ap}} \quad \text{pues: } m_{ap} = m_T \quad (13)$$

donde V_{ap} es el volumen aparente del material (que puede ser medido con un calibre).

Sin embargo, $\rho_{comp} \neq \rho_{ap}$, sino que, a partir de las *Ecuaciones 11 y 12*:

$$\rho_{comp} = \frac{m_T}{V_T} = \frac{m_{PE} + m_{cat}}{\frac{m_{PE}}{\rho_{PE}} + \frac{m_{cat}}{\rho_{cat}}} \quad (14)$$

Ahora bien, conocida la composición del pPE(-) con el catalizador, puedo reescribir la *Ecuación 14* según:

$$\rho_{comp} = \frac{m_T}{\frac{\%PE \cdot m_T}{\rho_{PE}} + \frac{\%cat \cdot m_T}{\rho_{cat}}} = \frac{1}{\frac{\%PE}{\rho_{PE}} + \frac{\%cat}{\rho_{cat}}} \quad (15)$$

donde $\%PE$ es el porcentaje de PE en el material y $\%cat$ es el porcentaje de catalizador. No se considera el aporte del aire por tratarse de ρ_{comp} .

Empleando las *Ecuaciones 13 y 15*, puedo reescribir la *Ecuación 10* en función de variables medibles:

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\frac{1}{\frac{\%PE}{\rho_{PE}} + \frac{\%cat}{\rho_{cat}}}} = 1 - \rho_{ap} \left(\frac{\%PE}{\rho_{PE}} + \frac{\%cat}{\rho_{cat}} \right) \quad (16)$$

Nótese que cuando se tiene pPE(-) sin catalizador, $\%PE \rightarrow 1$ y $\%cat \rightarrow 0$. En consecuencia, la *Ecuación 16* se convierte en la *Ecuación 20*.

A.3.2. Porosidad del pPE(-)+Fe

Para calcular la porosidad de las muestras de pPE(-)+Fe, se emplea la *Ecuación 16* modificada:

$$\phi = 1 - \rho_{ap} \left(\frac{\%PE}{\rho_{PE}} + \frac{\%Fe}{\rho_{Fe}} \right) \quad (17)$$

donde $\%Fe$ es el porcentaje de Fe^0 en el pPE(-) (no en el fundido inicial) y ρ_{Fe} es la densidad del Fe (7,87 g/cm³[2]).

A.3.3. Porosidad del pPE(-)+Pd/C*

Para calcular la porosidad de las muestras de pPE(-)+Pd/C*, se emplea la *Ecuación 16* modificada:

$$\phi = 1 - \rho_{ap} \left(\frac{\%PE}{\rho_{PE}} + \frac{\%Pd/C^*}{\rho_{Pd/C^*}} \right) \quad (18)$$

donde $\%Pd/C^*$ es el porcentaje de Pd/C* en el pPE(-) (no en el fundido inicial) y ρ_{Pd/C^*} es la densidad del Pd/C*. Lamentablemente, no hay información respecto a ρ_{Pd/C^*} , pero se la puede estimar empleando la *Ecuación 15* para:

$$\rho_{\%Pd/C^*} = \frac{1}{\frac{\%C^*}{\rho_{C^*}} + \frac{\%Pd}{\rho_{Pd}}} = \frac{1}{\frac{0,95}{1,95} + \frac{0,05}{12,0}} = 2,04 \text{ g/cm}^3$$

donde se ha tomado $\rho_{C^*} = 1,95 \text{ g/cm}^3$ (en realidad, la densidad del carbono amorfo[2]), $\%Pd = 0,05$ y $\rho_{Pd} = 12,0 \text{ g/cm}^3$ [2]. Nótese que si se emplea la densidad del carbono grafito ($2,2 \text{ g/cm}^3$ [2]), la densidad calculada resulta de $2,29 \text{ g/cm}^3$, lo que resulta en una diferencia del 11 %.

Por otra parte, para el Plástico 4 (con Pd⁰ en lugar de Pd/C*), la porosidad se puede calcular de manera análoga al pPE(-)+Fe:

$$\phi = 1 - \rho_{ap} \left(\frac{\%PE}{\rho_{PE}} + \frac{\%Pd}{\rho_{Pd}} \right) \quad (19)$$

donde $\%Pd$ es el porcentaje de Pd⁰ en el pPE(-) (no en el fundido inicial) y ρ_{Pd} es la densidad del Pd ($12,0 \text{ g/cm}^3$ [2]).

A.4. Cálculo de Errores

A.4.1. Porosidad

A partir de la ecuación de porosidad para el pPE(-):

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{pPE}}{\rho_{PE}} \quad (20)$$

se puede calcular el error por propagación:

$$\Delta\phi(\rho_{pPE}) = \left| \frac{\partial\phi}{\partial\rho_{pPE}} \right| \Delta\rho_{pPE} = \frac{1}{\rho_{PE}} \Delta\rho_{pPE} \quad (21)$$

donde $\Delta\rho_{pPE}$ es el error en la densidad del pPE(-) (obtenido como desvío estándar de las densidades medidas) y ρ_{PE} es la densidad del PE, tomado como 0,96 g/cm³.

A.4.2. Tensión superficial crítica

Para calcular la tensión superficial crítica (γ_c) según la teoría de Zisman[8], se recurre a extrapolar la recta ajustada de $\cos\theta$ vs γ_{l-g} hacia $\cos\theta = 1$ (que corresponde a la situación de mojado total, $\theta = 0^\circ$). Se puede demostrar que el error asociado a una extrapolación en una regresión lineal es[7]:

$$s_{xE} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (22)$$

donde s_{xE} es el desvío estándar asociado a la extrapolación, $s_{y/x}$ es el error estándar en la regresión, b es la pendiente de la recta ajustada, n es el número de puntos de la recta y m es el número de réplicas. Nótese que, a su vez, $s_{y/x}$ se puede calcular según[7]:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \quad (23)$$

donde $(y_i - \hat{y}_i)$ son los residuos de la regresión y $N - 2$ son los grados de libertad.

A.4.3. Capacidad máxima de sorción

A partir de la ecuación de capacidad de sorción (q_m):

$$q_m = \frac{m_f - m_i}{m_i} \quad (24)$$

se puede calcular el error por propagación:

$$\Delta q_m(m_i, m_f) = \left| \frac{\partial q_m}{\partial m_i} \right| \Delta m_i + \left| \frac{\partial q_m}{\partial m_f} \right| \Delta m_f = \frac{m_f}{m_i^2} \Delta m + \frac{1}{m_i} \Delta m \quad (25)$$

donde $\Delta m_i = \Delta m_f = \Delta m$ es el error en la balanza analítica (0,0001 g).

A.4.4. Parámetro de equilibrio de Langmuir

A partir de la ecuación de capacidad de sorción (q_m):

$$R = \frac{1}{1 + K_L C_{0,\text{máx}}} \quad (26)$$

se puede calcular el error por propagación:

$$\begin{aligned} \Delta R(K_L, C_{0,\text{máx}}) &= \left| \frac{\partial R}{\partial K_L} \right| \Delta K_L + \left| \frac{\partial R}{\partial C_{0,\text{máx}}} \right| \Delta C_{0,\text{máx}} = \\ &= \frac{C_{0,\text{máx}}}{(1 + K_L C_{0,\text{máx}})^2} \Delta K_L + \frac{K_L}{(1 + K_L C_{0,\text{máx}})^2} \Delta C_{0,\text{máx}} \end{aligned} \quad (27)$$

donde $\Delta K_L = 24$ y $\Delta C_{0,\text{máx}} = (\text{completar})$.

A.5. Tests estadísticos

Para comparar las medias (o las medianas) de diferentes mediciones, se busca realizar un **análisis de la varianza** (ANOVA). Los supuestos de este test son[3]:

- **Aleatoriedad:** Las observaciones en cada grupo son variables independientes y distribuidas aleatoriamente.
- **Normalidad:** Las observaciones en cada grupo se distribuyen normalmente. Nótese que el ANOVA no es particularmente sensible a desviaciones respecto de esta suposición.
- **Homocedasticidad:** Las desviaciones estándar son iguales en cada grupo.

Para verificar la normalidad de cada grupo, se recurre al **test de Shapiro-Wilk**[6]. En este test, la hipótesis nula es que la muestra proviene de una población distribuida normalmente. Si el p -valor calculado resulta menor $\alpha = 0,05$, se rechaza la hipótesis[5]. Por el contrario, cuando p -valor $> 0,05$, la hipótesis nula no puede ser rechazada. En caso de rechazar la hipótesis nula (distribución no normal), se

recurre a tests no paramétricos, en particular **Kruskal-Wallis**[3] para comparar las mediciones. Este test no requiere de normalidad pero sí de homocedasticidad. Como puede verse más adelante, todos los grupos de mediciones resultaron normalmente distribuidos.

Para verificar la homocedasticidad de cada grupo, se recurre al **test de Levene**[4]. En este test, la hipótesis nula es que las varianzas (o desviaciones estándar) de las poblaciones son iguales. Si el $p - valor$ calculado es menor a 0,05, se puede afirmar que las diferencias en las varianzas son estadísticamente significativas, rechazando así la hipótesis nula. En este caso, no se puede aplicar un ANOVA, pues es altamente dependiente de esta condición, y debe recurrirse al **test de Welch**[3].

Una vez, demostrada la normalidad y la homocedasticidad de las poblaciones, se realiza el ANOVA. En este caso, la hipótesis nula es que las muestras en todos los grupos proviene de poblaciones con las mismas medias. Nuevamente, si el $p - valor$ es menor a 0,05, se rechaza esta hipótesis, lo que implica que al menos un grupo de mediciones posee una media distinta a la del resto.

Si se rechaza la hipótesis nula del ANOVA, se puede recurrir al **test de Tukey**[3] para discriminar entre las medias de cada grupo. Este test compara entre sí las medias de cada grupo y verifica si la diferencia entre dos medias cualesquiera es mayor al desvío estándar esperado, siendo la hipótesis nula la igualdad entre las medias. Como este test es una variante del **test-t**, sufre de las mismas limitaciones y requisitos, entre ellas la necesidad de una población normal con homocedasticidad[3].

El test de Welch es un test no paramétrico (por lo que no requiere que los datos provengan de grupo con distribución normal) ni de homocedasticidad. Al ser una adaptación del test-t en condiciones menos restrictivas, la hipótesis nula sigue siendo la igualdad de las medias, que puede rechazarse cuando $p - valor < 0,05$. En este caso, puede complementarse con el **test de Games-Howell**[3] que, aunque similar al test de Tukey, no asume igualdad en varianzas ni en el tamaño de muestras.

Para realizar estos tests estadísticos, se recurrió al software OriginPro 8. El test de Welch se realizó en Microsoft Excel 97-2003, a partir de una plantilla prearmada hallada en [3]. La *Figura 5* muestra un esquema resumido en un diagrama de flujo para los pasos considerados.

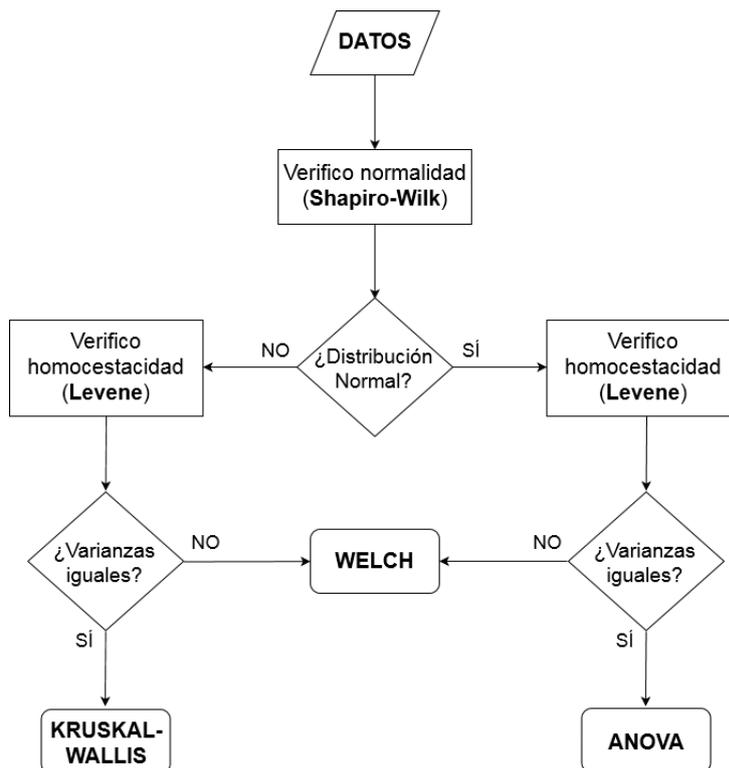


Figura 5: Diagrama de flujo con los pasos a considerar para comparar las medias entre poblaciones de medidas.

A.6. Comparación de densidades

Los tests estadísticos empleados para comparar las densidades medidas se encuentran descritos en el **Anexo A.5**.

A.6.1. Sulfonación

En la *Tabla 1* se observan las medidas de densidad de las muestras sulfonadas. Se incluyeron medidas con $pPE(-)$ para comparar.

La *Figura 6* muestra los resultados tras aplicar el test de Shapiro-Wilk para determinar normalidad de los datos de la *Tabla 1*. Se puede verificar que en todos los casos las muestras fueron significativamente tomadas de poblaciones con distribución normal.

Una vez asegurada la normalidad de la población, se estudió si las varianzas eran iguales. La *Figura 7* muestra los resultados del test de Levene. Puede constatar que las diferencias en las varianzas son estadísticamente significativas.

pPE(-)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 5	Exp. 2b
0,249	0,245	0,476	0,327	0,283	0,515
0,245	0,226	0,482	0,373	0,284	0,471
0,244	0,259	0,404	0,277	0,301	0,452
0,235	0,272	0,486	0,458	0,350	0,438
0,258		0,538	0,284		0,461
0,227		0,425			0,409
0,258					0,433
0,249					
0,250					

Tabla 1: Densidades (en g/cm³) medidas para las muestras sulfonadas.

Normality Test (04/11/2019 14:46:26)

Notes

Input Data

Bad Data (missing values) -- Values that are invalid and thus not used in computations

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
pPE(-)	9	0.24601	0.01002	0.00334
Exp. 1	4	0.25025	0.01968	0.00984
Exp. 2	6	0.46831	0.04771	0.01948
Exp. 3	5	0.34387	0.07456	0.03334
Exp. 5	4	0.30438	0.03145	0.01572
Exp. 2b	7	0.45414	0.03363	0.01271

Normality Test

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	Prob<W
pPE(-)	9	0.92101	0.40068
Exp. 1	4	0.99036	0.95931
Exp. 2	6	0.94454	0.69597
Exp. 3	5	0.90539	0.44041
Exp. 5	4	0.80321	0.10811
Exp. 2b	7	0.96247	0.83966

pPE(-): At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 1: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 2: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 3: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 5: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 2b: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population

Figura 6: Resultados del test de Shapiro-Wilk para las medidas de densidad de las muestras sulfonadas.

Levene's Test(Absolute Deviations)

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	5	0.00918	0.00184	3.91566	0.0078
Error	29	0.0136	4.69027E-4		

At the 0.05 level, the population variations are significantly different.

Figura 7: Resultados del test de Levene para las densidades de las muestras sulfonadas.

Dado que las varianzas son significativamente diferentes, no se puede recurrir al ANOVA para comparar las medias. En consecuencia, se recurrió al test de Welch junto al test de Games-Howell, tal como ya fue explicado en el **Apéndice A.5**. La *Figura 8* muestra los resultados de ambos tests, donde se verifica que las diferencias en las medias son estadísticamente significativas. Asimismo, la *Tabla 2* resume las diferencias encontradas con el test de Games-Howell.

	degrees of freedom	Fs	p				Games-Howell test	
among groups	5	59,381	4,904E-07				pPE(-)-Exp. 1	NOT SIG
within groups	9,911						pPE(-)-Exp. 2	SIG
							pPE(-)-Exp. 3	NOT SIG
							pPE(-)-Exp. 5	NOT SIG
							pPE(-)-Exp. 2b	SIG
							Exp. 1-Exp. 2	SIG
							Exp. 1-Exp. 3	NOT SIG
							Exp. 1-Exp. 5	NOT SIG
							Exp. 1-Exp. 2b	SIG
							Exp. 2-Exp. 3	NOT SIG
							Exp. 2-Exp. 5	SIG
							Exp. 2-Exp. 2b	NOT SIG
							Exp. 3-Exp. 5	NOT SIG
							Exp. 3-Exp. 2b	NOT SIG
							Exp. 5-Exp. 2b	SIG
	pPE(-)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 5	Exp. 2b		
mean	0,246007	0,250248	0,468315	0,343874	0,304378	0,454143		
n	9	4	6	5	4	7		
b	0,005614	0,2755409	0,1908359	0,24606	0,3100346	0,14901359		
a	34,847904	2,4742163	108,16875	5,4935497	6,0438094	219,757431		
mean'	22044,278	2584,0125	1234,2763	309,33393	1231,4383	2811,26037		
w	89608,456	10325,827	2635,5685	899,55604	4045,7599	6190,25561		
variance	0,0001004	0,0003874	0,0022765	0,0055583	0,0009887	0,00113081		
1 if data present	1	1	1	1	1	1		

Figura 8: Resultados del test de Welch para las densidades de las muestras sulfonadas.

pPE(-)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 5	Exp. 2b
pPE(-)	—	0	1	0	0
Exp. 1	0	—	1	0	0
Exp. 2	1	1	—	0	1
Exp. 3	0	0	0	—	0
Exp. 5	0	0	1	0	—
Exp. 2b	1	1	0	0	1

0 : la diferencia no es significativa para $\alpha = 0,05$

1 : la diferencia sí es significativa para $\alpha = 0,05$

Tabla 2: Resultados del test de Games-Howell para las densidades medidas para las muestras sulfonadas.

A.6.2. Oclusión de Fe⁰

En la *Tabla 3* se observan las medidas de densidad de las muestras con Fe ocluido. Se incluyeron medidas con pPE(-) para comparar.

pPE(-)	Fe 1 %	Fe 5 %	Fe 10 %	Fe 15 %
0,249	0,262	0,365	0,406	0,505
0,245	0,283	0,380	0,402	0,503
0,244	0,267	0,327	0,430	0,531
0,235	0,271	0,390	0,396	0,551
0,258	0,265	0,378	0,414	0,503
0,227	0,281	0,376	0,392	0,498
0,258	0,271	0,314	0,413	0,481
0,249	0,284	0,334	0,421	0,520
0,250	0,261	0,383	0,397	0,516
	0,273	0,376	0,443	0,521
		0,348		

Tabla 3: Densidades (en g/cm³) medidas para las muestras con Fe ocluido.

La *Figura 9* muestra los resultados tras aplicar el test de Shapiro-Wilk para determinar normalidad de los datos de la *Tabla 3*. Se puede verificar que en todos los casos las muestras fueron significativamente tomadas de poblaciones con distribución normal.

Normality Test (31/10/2019 16:55:26)

Notes

Input Data

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
pPE(-)	9	0,24601	0,01002	0,00334
Fe 1%	10	0,27173	0,00843	0,00267
Fe 5%	11	0,36113	0,02581	0,00778
Fe 10%	10	0,41131	0,0163	0,00515
Fe 15%	10	0,51284	0,0194	0,00614

Normality Test

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	Prob<W
pPE(-)	9	0,92101	0,40068
Fe 1%	10	0,91786	0,33942
Fe 5%	11	0,87349	0,08595
Fe 10%	10	0,93566	0,50582
Fe 15%	10	0,9725	0,91303

pPE(-): At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Fe 1%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Fe 5%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Fe 10%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Fe 15%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population

Figura 9: Resultados del test de Shapiro-Wilk para las medidas de densidad de las muestras con Fe ocluido.

Una vez asegurada la normalidad de la población, se estudió si las varianzas eran iguales. La *Figura 10* muestra los resultados del test de Levene. Puede constatarse que las diferencias en las varianzas son estadísticamente significativas.

Dado que las varianzas son significativamente diferentes, no se puede recurrir al

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4	0,00158	3,95828E-4	4,70635	0,00294
Error	45	0,00378	8,41051E-5		

At the 0.05 level, the population variations are significantly different.

Figura 10: Resultados del test de Levene para las densidades de las muestras con Fe ocluido.

ANOVA para comparar las medias. En consecuencia, se recurrió al test de Welch junto al test de Games-Howell, tal como ya fue explicado en el **Apéndice A.5**. La *Figura 11* muestra los resultados de ambos tests, donde se verifica que las diferencias en las medias son estadísticamente significativas. Asimismo, la *Tabla 4* resume las diferencias encontradas con el test de Games-Howell.

	degrees of freedom	Fs	p	Games-Howell test				
among groups	4	479,153	6,696E-21	pPE(-)-Fe 1%	SIG			
within groups	21,912			pPE(-)-Fe 5%	SIG			
				pPE(-)-Fe 10%	SIG			
				pPE(-)-Fe 15%	SIG			
				Fe 1%-Fe 5%	SIG			
				Fe 1%-Fe 10%	SIG			
				Fe 1%-Fe 15%	SIG			
				Fe 5%-Fe 10%	SIG			
				Fe 5%-Fe 15%	SIG			
				Fe 10%-Fe 15%	SIG			
	pPE(-)	Fe 1%	Fe 5%	Fe 10%	Fe 15%			
mean	0,246007	0,271733	0,361125	0,411314	0,512838			
n	9	10	11	10	10			
b	0,0633232	0,0333535	0,0896617	0,0858325	0,0929334			
a	328,65308	170,5496	49,135191	412,99276	1130,223			
mean'	22044,278	38191,364	5961,2891	15482,454	13622,963			
w	89608,456	140547,39	16507,529	37641,447	26563,871			
variance	0,0001004	7,115E-05	0,0006664	0,0002657	0,0003765			
1 if data present	1	1	1	1	1			

Figura 11: Resultados del test de Welch para las densidades de las muestras con Fe ocluido.

	pPE(-)	Fe 1%	Fe 5%	Fe 10%	Fe 15%
pPE(-)	—	1	1	1	1
Fe 1%	1	—	1	1	1
Fe 5%	1	1	—	1	1
Fe 10%	1	1	1	—	1
Fe 15%	1	1	1	1	—

0 : la diferencia no es significativa para $\alpha = 0,05$
 1 : la diferencia sí es significativa para $\alpha = 0,05$

Tabla 4: Resultados del test de Games-Howell para las densidades medidas para las muestras con Fe ocluido.

A.6.3. Oclusión de Pd/C*

En la *Tabla 5* se observan las medidas de densidad de las muestras con Pd/C* ocluido. Se incluyeron medidas con pPE(-) para comparar.

pPE(-)	Plástico 1	Plástico 2	Plástico 3	Plástico 4
0,249	0,224	0,260	0,256	0,231
0,245	0,237	0,254	0,313	0,227
0,244	0,274	0,256	0,288	0,248
0,235	0,224	0,244	0,285	0,223
0,258	0,238	0,260	0,246	0,214
0,227	0,237	0,247	0,285	0,219
0,258	0,260	0,248	0,306	0,237
0,249	0,246	0,271	0,291	0,248
0,250	0,235		0,250	
	0,234		0,263	
	0,254			
	0,242			
	0,240			
	0,254			
	0,269			

Tabla 5: Densidades (en g/cm³) medidas para las muestras con Pd/C* ocluido.

La *Figura 12* muestra los resultados tras aplicar el test de Shapiro-Wilk para determinar normalidad de los datos de la *Tabla 5*. Se puede verificar que en todos los casos las muestras fueron significativamente tomadas de poblaciones con distribución normal.

Una vez asegurada la normalidad de la población, se estudió si las varianzas eran iguales. La *Figura 13* muestra los resultados del test de Levene. Puede constatarse que las diferencias en las varianzas son estadísticamente significativas.

Dado que las varianzas son significativamente diferentes, no se puede recurrir al ANOVA para comparar las medias. En consecuencia, se recurrió al test de Welch junto al test de Games-Howell, tal como ya fue explicado en el **Apéndice A.5**. La *Figura 14* muestra los resultados de ambos tests, donde se verifica que las diferencias en las medias son estadísticamente significativas. Asimismo, la *Tabla 6* resume las diferencias encontradas con el test de Games-Howell.

	pPE(-)	Plástico 1	Plástico 2	Plástico 3	Plástico 4
pPE(-)	—	0	0	1	0
Plástico 1	0	—	0	1	0
Plástico 2	0	0	—	0	1
Plástico 3	1	1	0	—	1
Plástico 4	0	0	1	1	—

0 : la diferencia no es significativa para $\alpha = 0,05$
1 : la diferencia sí es significativa para $\alpha = 0,05$

Tabla 6: Resultados del test de Games-Howell para las densidades medidas para las muestras con Pd/C* ocluido.

A.7. Comparación de porosidades

Los tests estadísticos empleados para comparar las porosidades medidas se encuentran descritos en el **Anexo A.5**. Se puede constatar que todos los tests aplicados para las medidas de porosidad dan idénticos resultados a los realizados para las medidas de densidad. Esto se debe a que la porosidad se obtiene a partir de una transformación lineal de la densidad.

A.7.1. Sulfonación

En la *Tabla 7* se observan las medidas de porosidad de las muestras sulfonadas. Se incluyeron medidas con pPE(-) para comparar.

pPE(-)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 5	Exp. 2b
0,741	0,745	0,505	0,660	0,705	0,464
0,745	0,765	0,498	0,611	0,704	0,509
0,746	0,731	0,579	0,712	0,687	0,529
0,755	0,717	0,494	0,523	0,635	0,544
0,731		0,440	0,704		0,520
0,764		0,557			0,574
0,732					0,549
0,741					
0,740					

Tabla 7: Porosidades medidas para las muestras sulfonadas.

La *Figura 15* muestra los resultados tras aplicar el test de Shapiro-Wilk para

determinar normalidad de los datos de la *Tabla 7*. Se puede verificar que en todos los casos las muestras fueron significativamente tomadas de poblaciones con distribución normal.

Normality Test (04/11/2019 16:47:27)

Notes

Input Data

Bad Data (missing values) -- Values that are invalid and thus not used in computations

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
pPE(-)	9	0.74374	0.01044	0.00348
Exp. 1	4	0.73933	0.0205	0.01025
Exp. 2	6	0.51217	0.0497	0.02029
Exp. 3	5	0.6418	0.07766	0.03473
Exp. 5	4	0.68294	0.03276	0.01638
Exp. 2b	7	0.52693	0.03503	0.01324

NormalityTest

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	Prob<W
pPE(-)	9	0.92101	0.40068
Exp. 1	4	0.99036	0.95931
Exp. 2	6	0.94454	0.69597
Exp. 3	5	0.90539	0.44041
Exp. 5	4	0.80321	0.10811
Exp. 2b	7	0.96247	0.83966

pPE(-): At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 1: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 2: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 3: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 5: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 2b: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population

Figura 15: Resultados del test de Shapiro-Wilk para las medidas de porosidad de las muestras sulfonadas.

Una vez asegurada la normalidad de la población, se estudió si las varianzas eran iguales. La *Figura 16* muestra los resultados del test de Levene. Puede constatarse que las diferencias en las varianzas son estadísticamente significativas.

Levene's Test(Absolute Deviations)

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	5	0.00996	0.00199	3.91566	0.0078
Error	29	0.01476	5.08927E-4		

At the 0.05 level, the population variations are significantly different.

Figura 16: Resultados del test de Levene para las porosidades de las muestras sulfonadas.

Dado que las varianzas son significativamente diferentes, no se puede recurrir al ANOVA para comparar las medias. En consecuencia, se recurrió al test de Welch junto al test de Games-Howell, tal como ya fue explicado en el **Apéndice A.5**. La *Figura 17* muestra los resultados de ambos tests, donde se verifica que las diferencias en las medias son estadísticamente significativas. Asimismo, la *Tabla 8* resume las

pPE(-)	Fe 1%	Fe 5%	Fe 10%	Fe 15%
0,741	0,740	0,690	0,704	0,684
0,745	0,719	0,678	0,707	0,685
0,746	0,734	0,722	0,686	0,668
0,755	0,731	0,669	0,711	0,655
0,731	0,737	0,679	0,698	0,686
0,764	0,721	0,680	0,714	0,688
0,732	0,731	0,733	0,698	0,699
0,741	0,718	0,716	0,693	0,675
0,740	0,741	0,675	0,710	0,677
	0,728	0,680	0,677	0,674
		0,704		

Tabla 9: Porosidades medidas para las muestras con Fe ocluido.

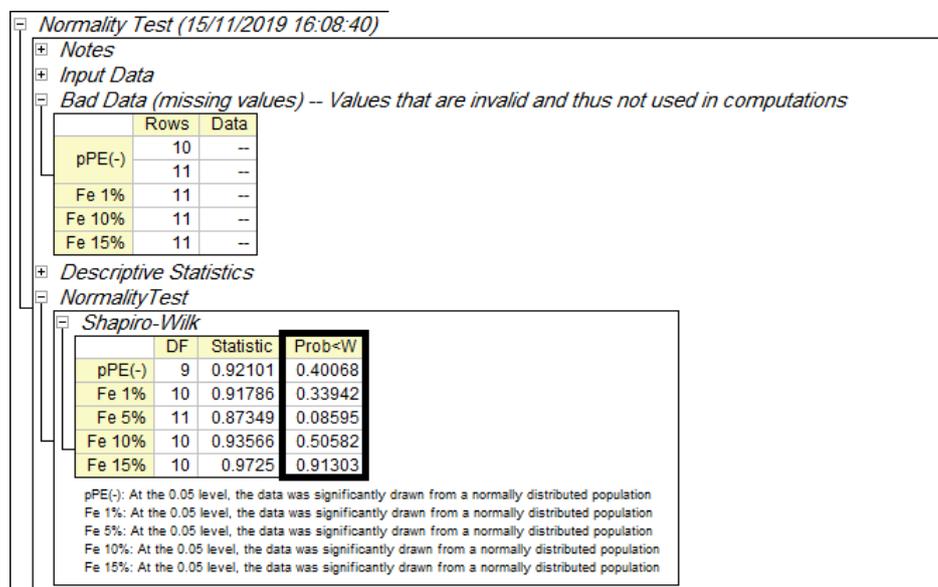


Figura 18: Resultados del test de Shapiro-Wilk para las medidas de porosidad de las muestras con Fe ocluido.

que las diferencias en las varianzas son estadísticamente significativas.

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4	9.65981E-4	2.41495E-4	4.60004	0.00337
Error	45	0.00236	5.24985E-5		

At the 0.05 level, the population variations are significantly different.

Figura 19: Resultados del test de Levene para las porosidades de las muestras con Fe ocluido.

Dado que las varianzas son significativamente diferentes, no se puede recurrir al ANOVA para comparar las medias. En consecuencia, se recurrió al test de Welch junto al test de Games-Howell, tal como ya fue explicado en el **Apéndice A.5**. La *Figura 20* muestra los resultados de ambos tests, donde se verifica que las diferencias en las medias son estadísticamente significativas. Asimismo, la *Tabla 10* resume las diferencias encontradas con el test de Games-Howell.

	degrees of freedom	Fs	p	Games-Howell test					
among groups	4	49,208	1,025E-10	pPE(-)-Fe 1%	SIG				
within groups	22,236			pPE(-)-Fe 5%	SIG				
				pPE(-)-Fe 10%	SIG				
				pPE(-)-Fe 15%	SIG				
				Fe 1%-Fe 5%	SIG				
				Fe 1%-Fe 10%	SIG				
				Fe 1%-Fe 15%	SIG				
				Fe 5%-Fe 10%	NOT SIG				
				Fe 5%-Fe 15%	NOT SIG				
				Fe 10%-Fe 15%	SIG				
b	0,0772708	0,0443055	0,0884988	0,0741952	0,0755143				
a	62,163884	26,861292	12,063329	19,358613	94,089391				
mean'	61422,89	103943,43	15874,645	49428,568	46070,014				
w	82586,139	142379,87	22895,452	70637,166	67843,106				
variance	0,000109	7,023E-05	0,0004804	0,0001416	0,0001474				
1 if data present	1	1	1	1	1				

Figura 20: Resultados del test de Welch para las porosidades de las muestras con Fe ocluido.

A.7.3. Oclusión de Pd/C*

En la *Tabla 11* se observan las medidas de porosidad efectuadas con las muestras con Pd/C* ocluido. Se incluye medidas con pPE(-) para comparar.

La *Figura 21* muestra los resultados tras aplicar el test de Shapiro-Wilk para determinar normalidad de los datos de la *Tabla 11*. Se puede verificar que en todos los casos las muestras fueron significativamente tomadas de poblaciones con distribución normal.

	pPE(-)	Fe 1 %	Fe 5 %	Fe 10 %	Fe 15 %
pPE(-)	—	1	1	1	1
Fe 1 %	1	—	1	1	1
Fe 5 %	1	1	—	0	0
Fe 10 %	1	1	0	—	1
Fe 15 %	1	1	0	1	—

0 : la diferencia no es significativa para $\alpha = 0,05$

1 : la diferencia sí es significativa para $\alpha = 0,05$

Tabla 10: Resultados del test de Games-Howell para las porosidades medidas para las muestras con Fe ocluido.

pPE(-)	Plástico 1	Plástico 2	Plástico 3	Plástico 4
0,741	0,772	0,732	0,740	0,759
0,745	0,759	0,738	0,682	0,763
0,746	0,721	0,736	0,707	0,742
0,755	0,772	0,749	0,710	0,767
0,731	0,757	0,732	0,750	0,777
0,764	0,759	0,745	0,710	0,772
0,732	0,735	0,745	0,688	0,753
0,741	0,749	0,721	0,704	0,742
0,740	0,760		0,746	
	0,762		0,733	
	0,741			
	0,754			
	0,755			
	0,741			
	0,726			

Tabla 11: Porosidades medidas para las muestras con Pd/C* ocluido.

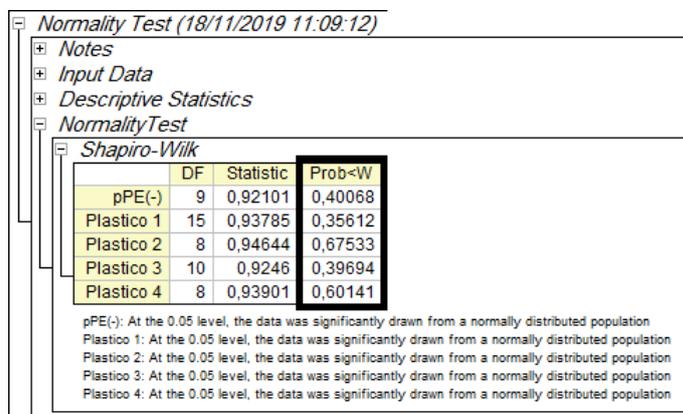


Figura 21: Resultados del test de Shapiro-Wilk para las medidas de porosidad de las muestras con Pd/C* ocluido.

	pPE(-)	Plástico 1	Plástico 2	Plástico 3	Plástico 4
pPE(-)	—	0	0	1	0
Plástico 1	0	—	0	1	0
Plástico 2	0	0	—	0	1
Plástico 3	1	1	0	—	1
Plástico 4	0	0	1	1	—

0 : la diferencia no es significativa para $\alpha = 0,05$

1 : la diferencia sí es significativa para $\alpha = 0,05$

Tabla 12: Resultados del test de Games-Howell para las porosidades medidas para las muestras con Pd/C* ocluido.

A.8.1. Sulfonación

En la *Tabla 13* se observan las medidas de ángulo de contacto efectuadas con las muestras sulfonadas.

pPE(-)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 5	Exp. 2b
78,5	82,2	64,7	65,3	72,6	55,3
78,6	85,9	53,4	80,3	72,9	58,9
79,9	77,5	61,3	82,3	88,2	53,9
84,8	76,1	55,1	82,1	78,8	52,2
85,0	83,2	55,5	77,9	74,6	59,7
84,1	73,3	63,5	68,7	80,2	55,0
80,2	75,4	78,7	69,1	73,0	61,6
77,8			84,4		70,8
					63,4
					56,7
					68,6
					75,0

Tabla 13: Ángulos de contacto (en °) medidos para las muestras sulfonadas.

La *Figura 24* muestra los resultados tras aplicar el test de Shapiro-Wilk para determinar normalidad de los datos de la *Tabla 13*. Se puede verificar que en todos los casos las muestras fueron significativamente tomadas de poblaciones con distribución normal.

Una vez asegurada la normalidad de la población, se estudió si las varianzas eran iguales. La *Figura 25* muestra los resultados del test de Levene. Puede constatarse que las diferencias en las varianzas no son estadísticamente significativas.

Normality Test (28/10/2019 20:15:32)

Notes

Input Data

Bad Data (missing values) -- Values that are invalid and thus not used in computations

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
pPE(-)	8	81,1125	3,02487	1,06945
Exp. 1	7	79,08571	4,68239	1,76978
Exp. 2	7	61,74286	8,68214	3,28154
Exp. 3	8	76,2625	7,41041	2,61997
Exp. 5	7	77,18571	5,72434	2,1636
Exp. 2b	12	60,925	7,24119	2,09035

NormalityTest

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	Prob<W
pPE(-)	8	0,83869	0,07302
Exp. 1	7	0,9325	0,57232
Exp. 2	7	0,86704	0,17485
Exp. 3	8	0,86839	0,14534
Exp. 5	7	0,82697	0,07488
Exp. 2b	12	0,9216	0,29948

pPE(-): At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 1: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 2: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 3: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 5: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Exp. 2b: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population

Figura 24: Resultados del test de Shapiro-Wilk para los ángulos de contacto de las muestras sulfonadas.

Levene's Test(Absolute Deviations)

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	5	87.0499	17.40998	1.50942	0.20693
Error	43	495.9704	11.5342		

At the 0.05 level, the population variations are not significantly different.

Figura 25: Resultados del test de Levene para los ángulos de contacto de las muestras sulfonadas.

Dado que los grupos de datos se encuentran distribuidos normalmente y las varianzas son iguales, se pudo realizar un ANOVA. La *Figura 26* muestra los resultados, donde puede verificarse que las medias de al menos un grupo difiere del resto. El test de Tukey (también presente en la *Figura 26*), en consecuencia, detalla estas diferencias. Pero como la información es poco clara, se la repite en la *Tabla 14*, donde se explicitan las diferencias entre las medias.

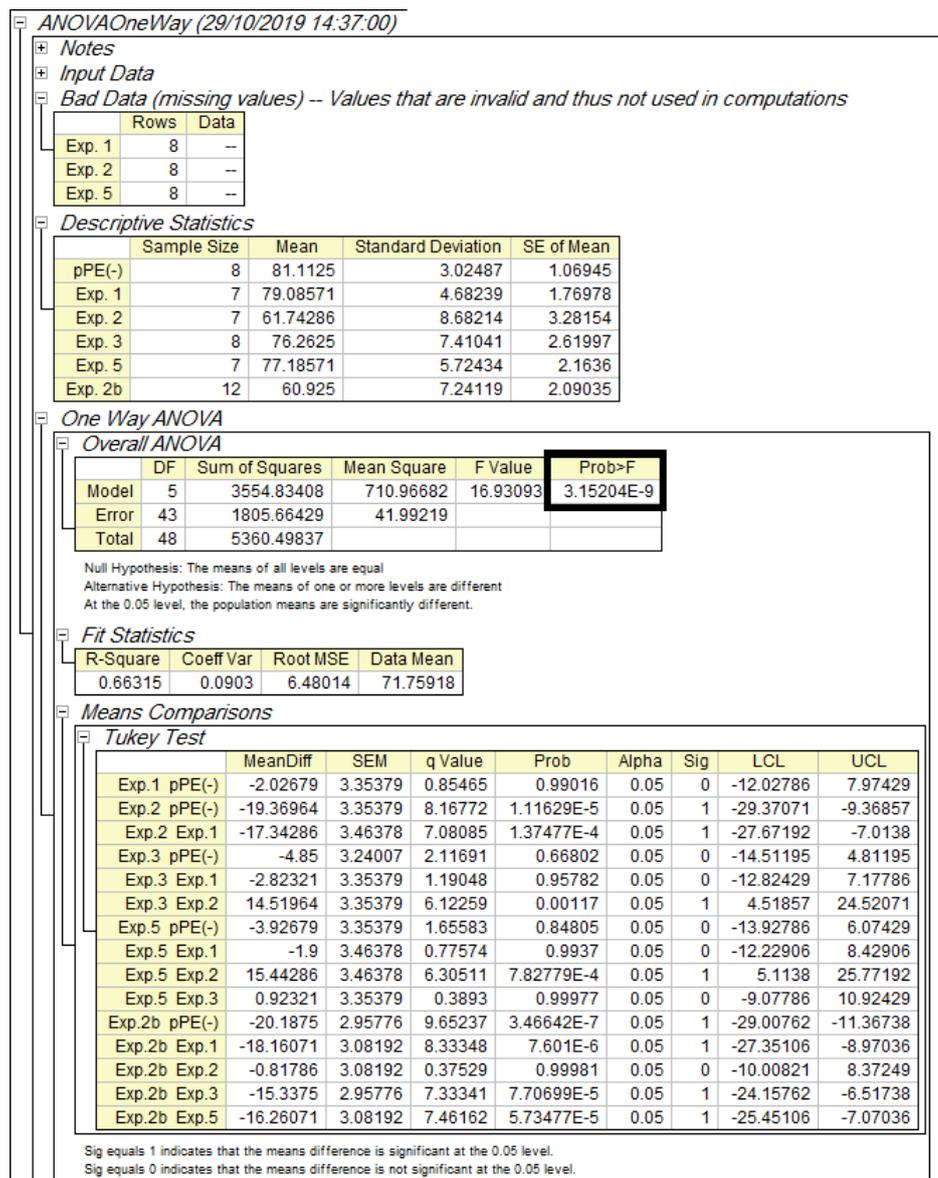


Figura 26: Resultados del ANOVA para los ángulos de contacto de las muestras sulfonadas.

	pPE(-)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 5	Exp. 2b
pPE(-)	—	0	1	0	0	1
Exp. 1	0	—	1	0	0	1
Exp. 2	1	1	—	1	1	0
Exp. 3	0	0	1	—	0	1
Exp. 5	0	0	1	0	—	1
Exp. 2b	1	1	0	1	1	—

0 : la diferencia no es significativa para $\alpha = 0,05$

1 : la diferencia sí es significativa para $\alpha = 0,05$

Tabla 14: Resultados del test de Tukey para los ángulos de contacto (en $^{\circ}$) medidos para las muestras sulfonadas.

A.8.2. Oclusión de Fe^0

En la *Tabla 15* se observan las medidas de ángulo de contacto efectuadas con las muestras con Fe ocluido. Se incluye medidas con pPE(-) para comparar.

pPE(-)	Fe 1 %	Fe 5 %	Fe 10 %	Fe 15 %
78,5	78,9	71,6	71,6	71,1
78,6	84,8	66,7	75,3	79,4
79,9	84,1	66,6	74,0	84,1
84,8	82,2	65,8	72,0	75,0
85,0	85,6	73,3	74,0	76,0
84,1	86,0	73,2	75,2	80,6
80,2	88,0	68,0	76,7	71,6
77,8	84,1	67,7	78,4	76,0
	79,8	66,1	80,4	76,4
	79,9	71,6	74,0	73,8
	82,8	70,7	71,3	79,5
	81,6	69,3	71,0	
	86,5			

Tabla 15: Ángulos de contacto (en $^{\circ}$) medidos para las muestras con Fe° .

La *Figura 27* muestra los resultados tras aplicar el test de Shapiro-Wilk para determinar normalidad de los datos de la *Tabla 15*. Se puede verificar que en todos los casos las muestras fueron significativamente tomadas de poblaciones con distribución normal.

Una vez asegurada la normalidad de la población, se estudió si las varianzas eran

Normality Test (22/10/2019 11:15:37)

Notes

Input Data

Bad Data (missing values) -- Values that are invalid and thus not used in computations

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
pPE(-)	8	81.1125	3.02487	1.06945
Fe 1%	13	83.40769	2.82562	0.78368
Fe 5%	12	69.21667	2.7709	0.79989
Fe 10%	12	74.49167	2.92154	0.84338
Fe 15%	11	76.68182	3.93493	1.18642

Normality Test

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	Prob>W
pPE(-)	8	0.83869	0.07302
Fe 1%	13	0.96469	0.82394
Fe 5%	12	0.9034	0.17548
Fe 10%	12	0.92883	0.36788
Fe 15%	11	0.96292	0.80755

pPE(-): At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Fe 1%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Fe 5%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Fe 10%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Fe 15%: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population

Figura 27: Resultados del test de Shapiro-Wilk para los ángulos de contacto de las muestras con Fe ocluido.

iguales. La Figura 28 muestra los resultados del test de Levene. Puede constatarse que las diferencias en las varianzas no son estadísticamente significativas.

Levene's Test(Absolute Deviations)

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4	4.81542	1.20386	0.46524	0.7609
Error	51	131.96655	2.58758		

At the 0.05 level, the population variations are not significantly different.

Figura 28: Resultados del test de Levene para los ángulos de contacto de las muestras con Fe ocluido.

Dado que los grupos de datos se encuentran distribuidos normalmente y las varianzas son iguales, se pudo realizar un ANOVA. La Figura 29 muestra los resultados, donde puede verificarse que las medias de al menos un grupo difiere del resto. El test de Tukey (también presente en la Figura 29), en consecuencia, detalla estas diferencias. Pero como la información es poco clara, se la repite en la Tabla 16, donde se explicitan las diferencias entre las medias.

A.8.3. Oclusión de Pd/C*

En la Tabla 17 se observan las medidas de ángulo de contacto efectuadas con las muestras con Pd/C* ocluido. Se incluye medidas con pPE(-) para comparar.

ANOVAOneWay (22/10/2019 11:21:19)

Notes

Input Data

Bad Data (missing values) -- Values that are invalid and thus not used in computations

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
pPE(-)	8	81.1125	3.02487	1.06945
Fe 1%	13	83.40769	2.82562	0.78368
Fe 5%	12	69.21667	2.7709	0.79989
Fe 10%	12	74.49167	2.92154	0.84338
Fe 15%	11	76.68182	3.93493	1.18642

One Way ANOVA

Overall ANOVA

	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	4	1470.55697	367.63924	38.02855	9.99201E-15
Error	51	493.04018	9.66745		
Total	55	1963.59714			

Null Hypothesis: The means of all levels are equal
Alternative Hypothesis: The means of one or more levels are different
At the 0.05 level, the population means are significantly different.

Fit Statistics

R-Square	Coeff Var	Root MSE	Data Mean
0.74891	0.04048	3.10925	76.80714

Means Comparisons

Tukey Test

	MeanDiff	SEM	q Value	Prob	Alpha	Sig	LCL	UCL
Fe 1% pPE(-)	2.29519	1.39717	2.32319	0.47783	0.05	0	-1.65567	6.24605
Fe 5% pPE(-)	-11.89583	1.41917	11.85426	0	0.05	1	-15.90892	-7.88275
Fe 5% Fe 1%	-14.19103	1.2447	16.12371	0	0.05	1	-17.71073	-10.67132
Fe 10% pPE(-)	-6.62083	1.41917	6.59769	2.12531E-4	0.05	1	-10.63392	-2.60775
Fe 10% Fe 1%	-8.91603	1.2447	10.13031	7.16436E-8	0.05	1	-12.43573	-5.39632
Fe 10% Fe 5%	5.275	1.26935	5.87702	0.00113	0.05	1	1.68559	8.86441
Fe 15% pPE(-)	-4.43068	1.44475	4.33705	0.02732	0.05	1	-8.51608	-0.34528
Fe 15% Fe 1%	-6.72587	1.27378	7.46741	2.57949E-5	0.05	1	-10.32781	-3.12393
Fe 15% Fe 5%	7.46515	1.29788	8.13431	4.90077E-6	0.05	1	3.79507	11.13523
Fe 15% Fe 10%	2.19015	1.29788	2.38647	0.45059	0.05	0	-1.47993	5.86023

Sig equals 1 indicates that the means difference is significant at the 0.05 level.
Sig equals 0 indicates that the means difference is not significant at the 0.05 level.

Figura 29: Resultados del ANOVA para los ángulos de contacto de las muestras con Fe ocluido.

	pPE(-)	Fe 1 %	Fe 5 %	Fe 10 %	Fe 15 %
pPE(-)	—	0	1	1	1
Fe 1 %	0	—	1	1	1
Fe 5 %	1	1	—	1	1
Fe 10 %	1	1	1	—	0
Fe 15 %	1	1	1	0	—

0 : la diferencia no es significativa para $\alpha = 0,05$

1 : la diferencia sí es significativa para $\alpha = 0,05$

Tabla 16: Resultados del test de Tukey para los ángulos de contacto (en °) medidos para las muestras con Fe ocluido.

pPE(-)	Plástico 1	Plástico 2	Plástico 3	Plástico 4
78,5	99,4	103,6	103,8	85,9
78,6	89,9	109,2	94,4	84,8
79,9	95,5	106,7	100,2	83,2
84,8	95,4	95,4	97,1	84,7
85,0	97,1	102,6	103,2	85,2
84,1	97,8	105,9	98,7	85,8
80,2	87,5	95,9	95,7	87,5
77,8		98,3		87,4
		95,9		88,8
		104,9		87,8
		98,3		87,0

Tabla 17: Ángulos de contacto (en °) medidos para las muestras con Pd/C*.

La *Figura 30* muestra los resultados tras aplicar el test de Shapiro-Wilk para determinar normalidad de los datos de la *Tabla 17*. Se puede verificar que en todos los casos las muestras fueron significativamente tomadas de poblaciones con distribución normal.

Normality Test (24/10/2019 15:43:40)

Notes

Input Data

Bad Data (missing values) -- Values that are invalid and thus not used in computations

Descriptive Statistics

	Sample Size	Mean	Standard Deviation	SE of Mean
pPE	8	81.1125	3.02487	1.06945
Plastico 1	7	94.65714	4.34851	1.64358
Plastico 2	11	101.51818	4.93231	1.48715
Plastico 3	7	99.01429	3.60251	1.36162
Plastico 4	11	86.19091	1.65979	0.50045

Normality Test

Shapiro-Wilk

	DF	Statistic	Prob<W
pPE	8	0.83869	0.07302
Plastico 1	7	0.89	0.27469
Plastico 2	11	0.91064	0.24817
Plastico 3	7	0.94261	0.66231
Plastico 4	11	0.97134	0.89977

pPE: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Plastico 1: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Plastico 2: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Plastico 3: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population
 Plastico 4: At the 0.05 level, the data was significantly drawn from a normally distributed population

Figura 30: Resultados del test de Shapiro-Wilk para los ángulos de contacto de las muestras con Pd/C* ocluido.

Una vez asegurada la normalidad de la población, se estudió si las varianzas eran iguales. La *Figura 31* muestra los resultados del test de Levene. Puede constatarse que las diferencias en las varianzas sí son estadísticamente significativas.

A.9. Reacción de Suzuki-Miyaura

A.9.1. Grado de Conversión de Reactivo

Para estimar el grado de avance de la reacción de Suzuki-Miyaura, se puede recurrir al porcentaje del *p*-bromoanisol remanente en función del tiempo. Para ello, se debe tener en cuenta su masa inicial (m_0) en un volumen inicial de solución (V_0):

$$C_0 = \frac{m_0}{V_0} \quad (28)$$

Como se tomó una alícuota de 2,00 mL, la masa de analito presente (m_{alic}) será:

$$m_{alic} = \frac{2,00}{V_0} m_0 \quad (29)$$

Al extraer y filtrar, m_{alic} debería mantenerse constante. La concentración resultante depende entonces de m_{alic} y de la masa de la solución recuperada en la extracción (m_{ext}):

$$C_{ext} = \frac{m_{alic}}{m_{ext}} = \frac{2,00}{V_0} \frac{m_0}{m_{ext}} \quad (30)$$

donde C_{ext} es la concentración inicial del analito, tras extraer la alícuota tomada.

Luego, al diluir esta solución para analizar en el GC-MS, la concentración resultante C_{dil} será:

$$C_{dil} = \frac{C_{ext}}{f} = \frac{2,00}{V_0} \frac{m_0}{m_{ext}} \frac{1}{f} \quad (31)$$

donde f es el factor de dilución.

El pico cromatográfico de la muestra de concentración C_{dil} tiene un área de A_0 . En consecuencia, para cualquier otra área de pico para el mismo analito a otro tiempo de reacción (A_t) se puede calcular:

$$C_{dil}^t = \frac{A_t}{A_0} C_{dil} = \frac{A_t}{A_0} \frac{2,00}{V_0} \frac{m_0}{m_{ext}} \frac{1}{f} \quad (32)$$

donde C_{dil}^t es la concentración de la muestra incógnita.

Ahora bien, las Ecuaciones 29, 30 y 31 también valen para una muestra tomada

a tiempo t , de concentración C_{dil}^t :

$$C_{dil}^t = \frac{m_{alic}^t}{m_{ext}^t} \frac{1}{f_t} = \frac{2,00}{V_t} \frac{m_t}{m_{ext}^t} \frac{1}{f_t} \quad (33)$$

donde m_{alic}^t es la masa de analito tomado al extraer una alícuota de 2,00 mL a tiempo t , m_{ext}^t es la masa de la muestra a tiempo t extraída y filtrada, f_t es el factor de dilución correspondiente y V_t es el volumen de la solución a la que se le tomó la alícuota de 2,00 mL. Igualando las Ecuaciones 32 y 33:

$$C_{dil}^t = \frac{A_t}{A_0} C_{dil}^t = \frac{A_t}{A_0} \frac{2,00}{V_0} \frac{m_0}{m_{ext}} \frac{1}{f} = \frac{2,00}{V_t} \frac{m_t}{m_{ext}^t} \frac{1}{f_t} \quad (34)$$

y reordenando:

$$m_t = \frac{f_t}{f} \frac{A_t}{A_0} \frac{V_t}{V_0} \frac{m_{ext}^t}{m_{ext}} m_0 \quad (35)$$

El número de moles de reactivo en función del tiempo será:

$$n_t = \frac{m_t}{\mathcal{M}_{4BA}} = \frac{f_t}{f} \frac{A_t}{A_0} \frac{V_t}{V_0} \frac{m_{ext}^t}{m_{ext}} \frac{m_0}{\mathcal{M}_{4BA}} \quad (36)$$

donde \mathcal{M}_{4BA} es la masa molar del *p*-bromoanisol (187,04 g/mol).

La concentración molar de producto será:

$$C_t = \frac{n_t}{V_t} = \frac{f_t}{f} \frac{A_t}{A_0} \frac{1}{V_0} \frac{m_{ext}^t}{m_{ext}} \frac{m_0}{\mathcal{M}_{4BA}} \quad (37)$$

A.9.2. Grado de Producción de Producto

Para poder determinar la concentración de producto a tiempo t (C_{prod}^t), se debe considerar que el área del pico del analito es proporcional a la masa presente en la alícuota (concepto detrás de la curva de calibración):

$$A_{prod} = k \cdot C_{prod}^{alic} \quad (38)$$

donde A_{prod} es el área del pico, k es una constante de proporcionalidad y C_{prod}^{alic} es la masa de producto presente en la alícuota a tiempo t . Evidentemente, esto también

se cumple para el reactivo, por lo que se puede plantear la siguiente relación:

$$\frac{A_{prod}}{A_t} = \frac{k}{k'} \cdot \frac{C_{prod}^{alic}}{C_{alic}^t} \quad (39)$$

donde A_t es el área del pico de reactivo a tiempo t (ver *Ecuación 32*), k' es la constante de proporcionalidad para el reactivo y C_{alic}^t es la masa de reactivo presente en la alícuota a tiempo t (ver *Ecuación 33*).

La *Ecuación 39* sólo es resoluble si se conoce k y k' , puesto que no tienen por qué ser iguales. Para que así lo fueran, se requiere de que la respuesta del detector sea la misma para reactivo y para producto. Dado que no tenemos información sobre ambas constantes, se las supondrá como similares. En consecuencia, la *Ecuación 39* quedará:

$$\frac{A_{prod}}{A_t} \approx \frac{C_{prod}^{alic}}{C_{alic}^t} \quad (40)$$

y al despejar C_{prod}^{alic} se tiene:

$$C_{prod}^{alic} \approx \frac{A_{prod}}{A_t} C_{alic}^t \quad (41)$$

lo que resulta en una ecuación similar a la *Ecuación 34*. En consecuencia, si consideramos que la *Ecuación 37* puede aplicarse a los productos, con los cambios apropiados, la concentración de producto a tiempo t (C_{prod}^t) resulta:

$$C_{prod}^t = \frac{n_{prod}^t}{V_t} \approx \frac{f_t}{f} \frac{A_{prod}}{A_0} \frac{1}{V_0} \frac{m_{ext}^t}{m_{ext}} \frac{m_0}{\mathcal{M}_{4PhA}} \quad (42)$$

donde n_{prod}^t es el número de moles de producto a tiempo t y \mathcal{M}_{4PhA} es la masa molar del *p*-fenil anisol (184,23 g/mol). Nótese que esta ecuación también podría aplicarse al producto no deseado, el 3,4'-dimetoxi-1,1'-bifenilo:

$$C_{prod_2}^t = \frac{n_{prod_2}^t}{V_t} \approx \frac{f_t}{f} \frac{A_{prod_2}}{A_0} \frac{1}{V_0} \frac{m_{ext}^t}{m_{ext}} \frac{m_0}{\mathcal{M}_{prod_2}} \quad (43)$$

donde \mathcal{M}_{prod_2} es la masa molar del 3,4'-dimetoxi-1,1'-bifenilo (214,26 g/mol).

A.9.3. Rendimiento de la Reacción

El rendimiento para esta reacción sería:

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{n_{prod}^t}{n_{prod}^{teo}} \times 100 \% \quad (44)$$

Dado que la estequiometría de la reacción de Suzuki-Miyaura es 1:1 entre reactivos y productos, se puede plantear que por cada mol de *p*-bromoanisol (4BA) consumido debería producirse 1 mol de *p*-fenil anisol (4PhA). En consecuencia:

$$n_{prod}^{teo} = n_{4BA}^0 - n_{4BA}^t \quad (45)$$

Dado que la concentración molar (C) se puede definir según:

$$C = \frac{n}{V} \quad \Longleftrightarrow \quad n = C \cdot V \quad (46)$$

con V en litros. Reemplazando en la *Ecuación 44* junto con la *Ecuación 45*, y teniendo en cuenta que el volumen a tiempo t (V_t) es el mismo para reactivo y producto:

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{C_{prod}^t \cdot \cancel{V_t}}{(C_{4PhA}^0 - C_{4BA}^t) \cdot \cancel{V_t}} \times 100 \% = \frac{C_{prod}^t}{C_{4PhA}^0 - C_{4BA}^t} \times 100 \% \quad (47)$$

Bibliografía

- [1] Lide, D.R., ed., "*Density of Various Solids*", in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca, Raton, Florida, 2005.
- [2] Lide, D.R., ed., "*Physical Constants of Inorganic Compounds*", in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca, Raton, Florida, 2005.
- [3] McDonald, J.H., *Handbook of Biological Statistics*, Sparky House Publishing, Baltimore, Maryland, 3rd edition, 2014.
- [4] *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*, <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda35a.htm>, 14/11/19.
- [5] Razali, N., Wah, Y.B., 2011. *Power comparisons of Shapiro–Wilk, Kolmogorov–Smirnov, Lilliefors and Anderson–Darling tests*, *Journal of Statistical Modeling and Analytics* 2, 21–33.
- [6] Shapiro, S.S., Wilk, M.B., 1965. *An analysis of variance test for normality (complete samples)*, *Biometrika* 52, 591-611.
- [7] Stone D.C., Ellis, J., 2011. *Stats Tutorial - Instrumental Analysis and Calibration*, Department of Chemistry, University of Toronto, <https://sites.chem.utoronto.ca/chemistry/coursenotes/analsci/stats/index.html>
- [8] Zisman W.A., 1998. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. *Advances in Chemistry* 43, 1-51.