



**ESPE**

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y  
MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO  
DE INGENIERO PETROQUÍMICO**

**TEMA: UTILIZACIÓN DEL AZUFRE ELEMENTAL GENERADO EN EL  
PROCESO DE REFINACIÓN DEL PETRÓLEO DE LA REFINERÍA  
ESMERALDAS PARA LA PRODUCCIÓN DE POLI-(AZUFRE-R-  
DIISOPROPENILBENCENO) VÍA VULCANIZACIÓN INVERSA.**

**AUTOR: CORRALES MENA, WILLIAMS DARIO**

**DIRECTOR: MSc. LUNA ORTIZ, EDUARDO DAVID**

**LATACUNGA**

**2019**



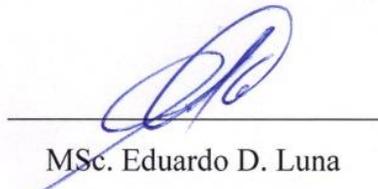
## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

### CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

#### CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, ***“UTILIZACIÓN DEL AZUFRE ELEMENTAL GENERADO EN EL PROCESO DE REFINACIÓN DEL PETRÓLEO DE LA REFINERÍA ESMERALDAS PARA LA PRODUCCIÓN DE POLI-(AZUFRE-R-DIISOPROPENILBENCENO) VÍA VULCANIZACIÓN INVERSA”*** fue realizado por el señor ***Corrales Mena, Williams Dario*** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, julio de 2019



---

MSc. Eduardo D. Luna  
CC: 180272491-2



## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

### CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

#### AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, *Corrales Mena, Williams Dario*, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: *“Utilización del azufre elemental generado en el proceso de refinación del petróleo de la Refinería Esmeraldas para la producción de poli-(azufre-r-diisopenilbenceno) vía vulcanización inversa”* es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionado es veraz.

Latacunga, julio de 2019

Corrales Mena, Williams Dario

C.C.: 050344420-0



## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

### CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

#### AUTORIZACIÓN

Yo, *Corrales Mena, Williams Dario* autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: *“Utilización del azufre elemental generado en el proceso de refinación del petróleo de la Refinería Esmeraldas para la producción de poli-(azufre-r-diisopropenilbenceno) vía vulcanización inversa”* en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría son de mi responsabilidad.

Latacunga, julio de 2019

A handwritten signature in blue ink, which appears to read 'Williams Dario Corrales Mena', is written over a horizontal line.

Corrales Mena, Williams Dario

C.C.: 050344420-0

## **DEDICATORIA**

La presente tesis se la dedico a Dios, a mis padres y hermanos por su apoyo incondicional, amor infinito y confianza absoluta. Y a toda mi familia por su carisma y cariño.

## **AGRADECIMIENTO**

A mi padre, Willian Corrales, por todo su esfuerzo efectuado para permitirme alcanzar mis sueños y metas.

A mi madre, Judith Mena, por ser mi ejemplo de superación. Y enseñarme que la vida es para personas luchadoras.

A mis hermanos, Oscar y Lenin, que son el motivo principal para dar lo mejor de mí y demostrarles que todo es posible en la vida.

A toda mi familia por su apoyo incondicional y ser el impulso de superación ante los obstáculos que se han presentado y se presentaran en el longevo camino de mi existencia.

A mis profesores, en especial a mi tutor MSc. David Luna que fue el sustento y la guía para desarrollar el presente proyecto de titulación.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

### CARÁTULA

CERTIFICACIÓN .....i

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD .....ii

AUTORIZACIÓN..... iii

DEDICATORIA .....iv

AGRADECIMIENTO ..... v

ÍNDICE DE CONTENIDOS .....vi

ÍNDICE DE FIGURAS..... x

ÍNDICE DE TABLAS.....xii

ÍNDICE DE ECUACIONES .....xiv

ÍNDICE DE ABREVIATURAS..... xv

RESUMEN .....xvi

ABSTRACT .....xvii

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes ..... 1

1.2. Problemática.....2

1.3. Justificación e importancia.....	3
1.4. Objetivos .....	4
1.4.1. Objetivo general .....	4
1.4.2. Objetivos específicos.....	4
1.5. Hipótesis.....	5

## **CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA**

2.1 Fuentes de obtención de materia prima.....	6
2.1.1 Proceso Claus .....	6
2.1.2 Proceso Frasch.....	7
2.1.3 1,3-diisopropenilbenceno .....	8
2.2 Polimerización.....	9
2.3 Vulcanización Inversa .....	10
2.4 Copolimerización .....	11
2.5. Métodos de análisis .....	13
2.5.1. Difracción de Rayos X (XRD) .....	13
2.5.2. Espectrometría óptica.....	14
2.5.3. Análisis Térmicos.....	15

2.5.4. Análisis mecánicos y físicos .....	16
---	----

### **CAPÍTULO III**

#### **METODOLOGÍA DE DESARROLLO DEL PROYECTO**

3.1. Equipos, materiales y reactivos.....	17
3.1.1. Reactivos .....	17
3.1.2. Materiales .....	17
3.1.3. Equipos.....	18
3.2. Diseño Experimental .....	19
3.3. Formulación del copolímero .....	20
3.4. Elaboración del copolímero .....	22
3.5. Caracterización del polímero .....	24
3.5.1. Espectrometría óptica.....	24
3.5.1. Análisis Térmicos.....	25
3.5.2 Análisis Mecánicos y Físicos .....	27

### **CAPÍTULO IV**

#### **RESULTADOS Y DISCUSION**

4.1 Materia Prima.....	30
------------------------	----

4.2. Espectrometría.....	31
4.3 Análisis de Diseño Experimental .....	32
4.4. Caracterización del Copolímero.....	35
4.4.1. Análisis Térmicos.....	35
4.4.2. Dureza .....	42
4.4.3. Resistencia a la tracción y elongación final .....	43
4.4.4. Densidad.....	47

## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

5.1 Conclusiones .....	48
5.2 Recomendaciones.....	50

<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>51</b>
---	-----------

<b>ANEXOS .....</b>	<b>54</b>
---------------------	-----------

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1</b>	Proceso Claus .....	6
<b>Figura 2</b>	Proceso Frasch.....	8
<b>Figura 3</b>	1,3-diisopropenilbenceno .....	8
<b>Figura 4</b>	a) Monómero b) Polímero. ....	9
<b>Figura 5</b>	Polimerización por Apertura de Anillo. ....	10
<b>Figura 6</b>	Vulcanización Inversa. ....	11
<b>Figura 7</b>	Copolímero aleatorio.....	12
<b>Figura 8</b>	Copolímero alternante. ....	12
<b>Figura 9</b>	Copolímero en bloque. ....	12
<b>Figura 10</b>	Copolímero de injerto.....	13
<b>Figura 11</b>	Equipo de baño termostático de aceite. ....	23
<b>Figura 12</b>	Diagrama de proceso.....	23
<b>Figura 13</b>	Espectrofotómetro Thermo Scientific .....	24
<b>Figura 14</b>	Equipo de DSC.....	25
<b>Figura 15</b>	Equipo de TGA. ....	26
<b>Figura 16</b>	Durómetro INSIZE shore tipo D.....	28
<b>Figura 17</b>	Equipo para ensayo de tracción y elongación final.....	28
<b>Figura 18</b>	Difractograma de Azufre elemental. ....	31
<b>Figura 19</b>	Probabilidad Normal de los residuales.....	33
<b>Figura 20</b>	Residuales vs. Valores ajustados.....	33

<b>Figura 21</b> Interacción entre factores para optimizar la variable de respuesta .....	35
<b>Figura 22</b> Termograma característico del copolímero C1.....	38
<b>Figura 23</b> Termograma comparativo de los copolímeros analizado mediante DSC.....	39
<b>Figura 24</b> Termograma comparativo de los copolímeros analizado mediante TGA. ....	41
<b>Figura 25</b> Dureza (Shore D) del copolímero.....	42
<b>Figura 26</b> Esfuerzo a la tracción del copolímero .....	44
<b>Figura 27</b> Porcentaje de elongación del copolimero .....	45
<b>Figura 28</b> Esfuerzo vs. Deformación del copolimero C2.....	45
<b>Figura 29</b> Módulo de Young del Copolímero. ....	46
<b>Figura 30</b> Densidad del copolímero .....	47

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b>	<i>Propiedades de 1,3-diisopropenilbenceno</i> .....	9
<b>Tabla 2</b>	<i>Regiones del espectro electromagnético</i> .....	14
<b>Tabla 3</b>	<i>Niveles de tratamiento</i> .....	19
<b>Tabla 4</b>	<i>Diseño experimental</i> .....	20
<b>Tabla 5</b>	<i>Cantidad de masa de aditivo y azufre, utilizado para el desarrollo del copolímero.</i> .....	21
<b>Tabla 6</b>	<i>Condiciones de operación para el análisis de DSC.</i> .....	26
<b>Tabla 7</b>	<i>Condiciones de Operación del ensayo TGA.</i> .....	27
<b>Tabla 8</b>	<i>Comparación de los picos más representativos de azufre elemental mediante XRD.</i> .....	31
<b>Tabla 9</b>	<i>Mediciones de la longitud de onda del copolímero.</i> .....	32
<b>Tabla 10</b>	<i>ANOVA de la longitud de onda del modelo de factor multinivel</i> .....	34
<b>Tabla 11</b>	<i>Temperatura de Transición Vítrea</i> .....	37
<b>Tabla 12</b>	<i>Temperatura de Fusión Cristalina</i> .....	37
<b>Tabla 13</b>	<i>Temperaturas al 25%, 50% y 75 % de pérdida de masa.</i> .....	40
<b>Tabla 14</b>	<i>Porcentaje en Masa del residuo de las muestras del copolímero</i> .....	40
<b>Tabla 15</b>	<i>Análisis estadístico de la dureza.</i> .....	42
<b>Tabla 16</b>	<i>Análisis estadístico del esfuerzo a la tracción.</i> .....	43
<b>Tabla 17</b>	<i>Análisis estadístico datos del porcentaje de elongación</i> .....	44
<b>Tabla 18</b>	<i>Análisis estadístico del Módulo de Young.</i> .....	46

**Tabla 19** *Análisis estadístico de la densidad*.....47

**ÍNDICE DE ECUACIONES**

<b><i>Ecuación 1.</i></b>	Masa de aditivo.....	20
<b><i>Ecuación 2.</i></b>	Volumen de aditivo .....	21
<b>Ecuación 3.</b>	Masa de Azufre.....	21

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

**DIB.** 1,3-diisopropenilbenceno

**XRD.** Difracción de rayos X

**TGA.** Análisis Termogravimétrico

**DSC.** Calorimetría diferencial de barrido

**Tg.** Temperatura de transición vítrea

**Tm.** Temperatura de fusión cristalina

**°C.** Grados centígrados

**P/P.** Relación másica

**r.p.m.** Revoluciones por minuto

**g.** Gramos

**mL.** Mililitros

## RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló poli-(azufre-r-diisopropenilbenceno) utilizando azufre elemental obtenido del proceso de refinación del petróleo de la Refinería Esmeraldas a través del proceso de vulcanización inversa y se determinaron las mejores condiciones de operación para obtener el copolímero que proyecte la mayor longitud de onda dentro del espectro infrarrojo. Permitiendo utilizar al copolímero como materia prima en la fabricación de materiales de transmisión infrarroja. El proceso se desarrolló mediante un diseño experimental factorial multinivel. Las variables evaluadas para la producción del copolímero fueron: relación masa/masa de aditivo (20% P/P - 25% P/P) y temperatura (185 °C - 190 °C - 195 °C). Para analizar cuantitativamente la longitud de onda del copolímero se utilizó un espectrofotómetro. A través del análisis de diseño experimental se determina que el Copolímero (C2) presenta la mayor longitud de onda entre la interacción de los factores A: 20% relación masa/masa de aditivo y B: temperatura de 190 °C. Además al copolímero se determinaron las siguientes propiedades térmicas, mecánicas y físicas: temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusión cristalina ( $T_m$ ), temperatura de degradación, esfuerzo a la tracción, porcentaje de elongación final, módulo de Young, dureza, y densidad.

### **PALABRAS CLAVE:**

- **COPOLIMERIZACIÓN**
- **VULCANIZACIÓN INVERSA**
- **DISEÑO FACTORIAL MULTINIVEL**

## ABSTRACT

In the present project was developed poli-(azufre-r-diisopenilbenceno) by elemental sulfur obtained from the oil refining process of the Esmeraldas Refinery through the inverse vulcanization process and the best operating conditions were determined to obtain the copolymer that projects the longest wavelength within the infrared spectrum. Allowing the copolymer to be used as a raw material in the manufacture of infrared transmission materials. The process was developed through a multilevel factorial experimental design. The variables evaluated for the production of the copolymer were: weight / weight percentage of additive (20% W / W - 25% W / W) and temperature (185 ° C - 190 ° C - 195 ° C). To quantitatively analyze the wavelength of the copolymer, a spectrophotometer was used. Through the experimental design analysis, it is determined that the Copolymer (C2) has the longest wavelength between the interaction of the A factors: 20% mass/mass ratio of additive and B: temperature of 190 ° C. In addition to the copolymer the following thermal, mechanical and physical properties were determined: glass transition temperature (Tg), crystalline melting temperature (Tm), degradation temperature, and tensile stress, percentage of final elongation, Young's modulus, hardness, and density.

## KEYWORDS

- **COPOLYMERIZATION**
- **INVERSE VULCANIZATION**
- **MULTILEVEL FACTORIAL EXPERIMENTAL DESIGN**

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1. Antecedentes

El azufre elemental se encuentra de forma abundante en la naturaleza y ha sido extraído para varios usos durante miles de años. Hasta finales del siglo XIX, la fuente más común de azufre se encontraba en las rocas volcánicas de Sicilia en el mar Mediterráneo.

En 1839, Charles Goodyear descubrió el proceso de vulcanización, en el que los dienos se reticulan con una pequeña cantidad de azufre mediante calor, para formar caucho sintético. El caucho vulcanizado puede ser suave o duro, elástico o rígido. Las características del producto final varían en función de la cantidad de azufre y de otros aditivos usados en el proceso (Coran, 2005). La reticulación es una reacción química que enlaza una cadena de polímero a otra, mediante un enlace covalente o iónico.

El proceso Claus fue inventado en 1883 por el científico inglés Carl Friedrich Claus, cuya finalidad es convertir el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) en azufre elemental. El sulfuro de hidrógeno es un subproducto del procesamiento del gas natural y de la refinación del crudo de petróleo con alto contenido de azufre (Ober, 2002).

En 1891, Herman Frasch un químico estadounidense desarrolló el proceso Frasch para extraer azufre de los depósitos descubiertos bajo tierra en América (William Andrew Hustrulid, 2018).

Más tarde, en 1971, el crecimiento de la producción mundial de azufre elemental se aceleró, debido a la necesidad de eliminar el azufre de los productos refinados del petróleo para reducir la emisión de dióxido de azufre y minimizar el envenenamiento del catalizador durante los procesos posteriores de refinación (Lim, Pyun, & Char, 2015).

Pyun y sus colaboradores en el 2013 desarrollaron un proceso denominado "vulcanización inversa". Este método consiste en abrir los anillos de azufre octomolecular (S<sub>8</sub>) a una determinada temperatura para formar cadenas de azufre. Se añade moléculas de divinilo para enlazar a las cadenas obtenidas anteriormente y así obtener como resultado complejos copolímeros estables (Chung, Griebel, Kim, et al., 2013).

La Refinería Esmeraldas en el año 2018 obtuvo una producción de 3 523 530 kg de azufre elemental a través del proceso Claus (PETROECUADOR E.P., 2019).

## **1.2. Problemática**

La Refinería Esmeraldas emplea hidrodesulfuración para remover compuestos de azufre de los productos refinados del petróleo como: Naftas (gasolinas), Diésel 2 y Premium, Jet A-1 y Fuel Oil. La hidrodesulfuración (HDS) se fundamenta en reaccionar hidrógeno (H<sub>2</sub>) con el azufre que se encuentra en los compuestos orgánicos del petróleo para formar sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S)

(Milton Beychok, 2013). Luego, el sulfuro de hidrógeno se somete al proceso Claus para obtener azufre elemental.

Debido a los usos limitados que se proporciona al azufre elemental en nuestro país, es necesario almacenar grandes cantidades de azufre elemental indefinidamente. De ahí nace la idea de poder darle un valor agregado a este residuo para obtener un copolímero estable “poli-(azufre-r-diisopropenilbenceno)”.

Se han investigado una interesante posibilidad para utilizar poli-(azufre-r-diisopropenilbenceno) como materia prima en la fabricación de materiales de transmisión infrarroja en base a la longitud de onda que puede alcanzar el copolímero (Griebel et al., 2014).

### **1.3. Justificación e importancia**

Uno de los problemas que tienen las refinerías es la gran cantidad de azufre que se obtiene en el proceso de refinación del petróleo y su almacenamiento. Por lo tanto, la poca utilización del azufre en la actualidad, ofrece una alternativa para desarrollar métodos químicos innovadores y de procesamiento para su utilización como una nueva materia prima para la síntesis de materiales poliméricos.

Actualmente, el Ecuador está promoviendo el cambio de la matriz productiva de todos los sectores estratégicos, por lo tanto, el proyecto de investigación se enfocó en los principios de la química verde como medio innovador para la utilización de desechos no deseados durante el proceso de refinación del petróleo (Worthington, Kucera, & Chalker, 2017) y desarrollar poli-

(azufre-r-diisopropenilbenceno). Además, la Refinería Esmeraldas podría generar ingresos a través de la producción del copolímero.

## **1.4. Objetivos**

### **1.4.1. Objetivo general**

Utilizar el azufre elemental generado en el proceso de refinación del petróleo de la Refinería Esmeraldas para producir poli-(azufre-r-diisopropenilbenceno) y analizar sus propiedades.

### **1.4.2. Objetivos específicos**

- Caracterizar el azufre elemental adquirido de la Refinería Esmeraldas mediante Difracción de Rayos X (XRD).
- Emplear el método de vulcanización inversa para preparar el copolímero poli-(azufre-r-diisopropenilbenceno) en diferentes formulaciones, utilizando azufre elemental y 1,3-diisopropenilbenceno (DIB) como aditivo.
- Determinar propiedades físicas, mecánicas y térmicas del copolímero.
- Evaluar la estabilidad del copolímero a través de la interpretación de resultados obtenidos.

### **1.5. Hipótesis**

Es posible obtener un copolímero estable químicamente, compuesto de azufre y 1,3-diisopropenilbenceno (DIB).

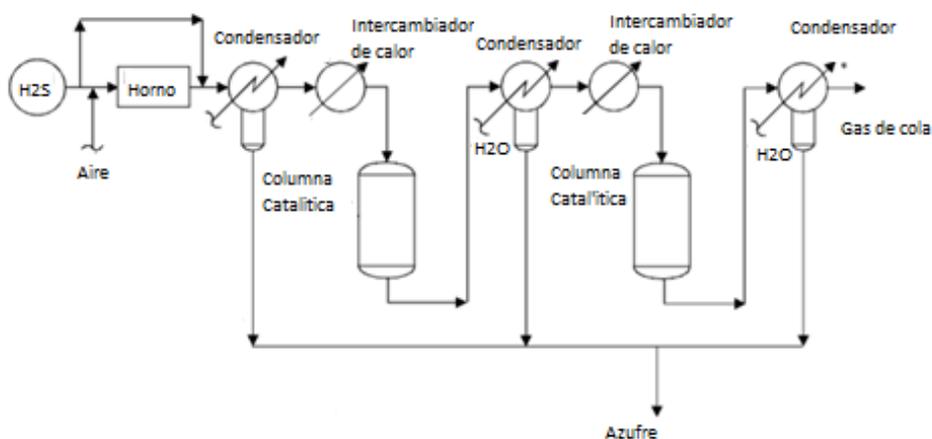
## CAPÍTULO II

### 2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

#### 2.1 Fuentes de obtención de materia prima

##### 2.1.1 Proceso Claus

El proceso Claus es de gran importancia en la industria del petróleo y sus derivados, debido a que se elimina el azufre que se encuentra presente en la corriente de Sulfuro de Hidrógeno ( $H_2S$ ). La finalidad del proceso es transformar el  $H_2S$  en azufre elemental. Teóricamente el proceso Claus recupera hasta el 95% de azufre de la corriente de alimentación de sulfuro de hidrógeno. (Ober, 2002)



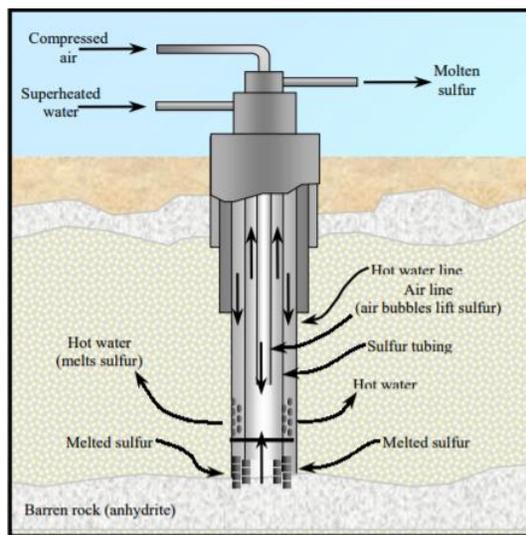
*Figura 1.* Proceso Claus

Este proceso consta de dos etapas: En la primera etapa se realiza un proceso térmico a temperaturas que operan entre 900 y 1300°C en el horno. Aquí se logra una conversión de hasta el 70% en peso del azufre ingresado al siguiente proceso. Simultáneamente, el calor producido por la reacción se aprovecha para generar vapor de alta presión que reemplaza al producido por las calderas.

La segunda etapa de recuperación se logra mediante la utilización de reactores catalíticos que completan la reacción y permiten elevar la conversión a niveles superiores del 96% (Realpe Kiara, 2014).

### **2.1.2 Proceso Frasch**

Es un método de extracción que permite obtener azufre de los depósitos que se encuentran bajo tierra. Se inyecta agua sobrecalentada aproximadamente a una temperatura de 165 °C directamente en los estratos minerales que contienen azufre, para fundirlo (punto de fusión 119.3 ° C). El azufre fundido se acumula en el fondo, alrededor del pozo y se impulsa a la superficie con la ayuda de aire comprimido, como se observa en la figura 2. El azufre fundido se vierte en moldes, donde se enfría y se solidifica, creando enormes bloques de azufre sólido. (William Andrew Hustrulid, 2018)

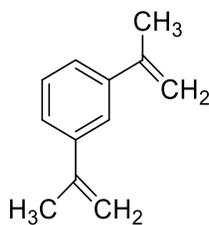


**Figura 2.** Proceso Frasch.

Fuente: (Ober, 2002)

### 2.1.3 1,3-diisopropenilbenceno

El reactivo 1,3-diisopropenilbenceno ( $C_{12}H_{14}$ ) es un aditivo que se utiliza para la síntesis de polímeros. La estructura molecular del DIB se ilustra en la figura 3. Este aditivo fue adquirido de la empresa TCI AMERICA y se utilizó para iniciar el proceso de copolimerización en el desarrollo del copolímero. Para manipular y hacer uso del reactivo es necesario conocer las propiedades, las cuales se muestran en la tabla 1.



**Figura 3.** 1,3-diisopropenilbenceno

Fuente: (TCI AMERICA, 2018)

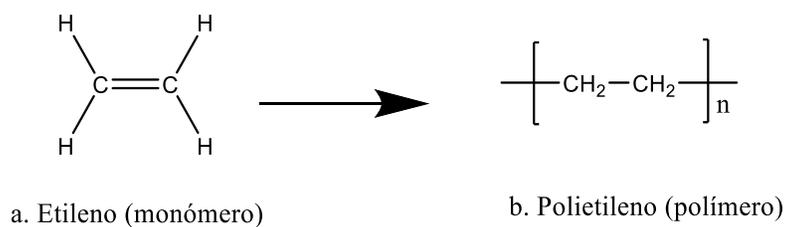
**Tabla 1.***Propiedades de 1,3-diisopropenilbenceno*

Propiedades	Valor
Punto de fusión	-40 ° C
Punto de ebullición	231 ° C
Densidad	0.92 g / mL
Pureza	97 %
Temperatura de almacenamiento.	2-8 ° C

Fuente: (TCI AMERICA, 2018)

## 2.2 Polimerización

Un polímero es una macromolécula formada por la repetición de moléculas pequeñas. Las moléculas pequeñas que se combinan entre sí para formar moléculas de polímero se denominan monómeros, como se puede observar en la figura 4.

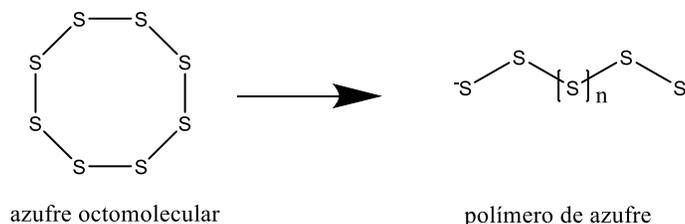
**Figura 4.** a) Monómero b) Polímero.

La reacción química a través de la cual se combinan los monómeros se define como polimerización. La polimerización puede producirse por: adición, condensación y apertura de anillo.

La polimerización por condensación se produce a partir de una serie de reacciones, en las que dos especies (monómeros, dímeros, trímeros, etc.) pueden reaccionar en cualquier momento y obtener a una molécula más grande (Odian, 2004). La polimerización por condensación genera subproductos.

La polimerización por adición se produce mediante reacciones en las que los monómeros se agregan uno tras otro, a una cadena de crecimiento rápido. Al igual que todas las reacciones en cadena, hay tres pasos fundamentales involucrados: iniciación, propagación y terminación (Ebewele, 2000).

La polimerización por apertura de anillo se deriva de la escisión de compuestos cíclicos. La naturaleza de la estructura cíclica es tal que, en presencia de un catalizador, experimenta un equilibrio de apertura del anillo para producir una cadena lineal de grado de polimerización,  $n$ , como se ilustra en la figura 5 (Odian, 2004).



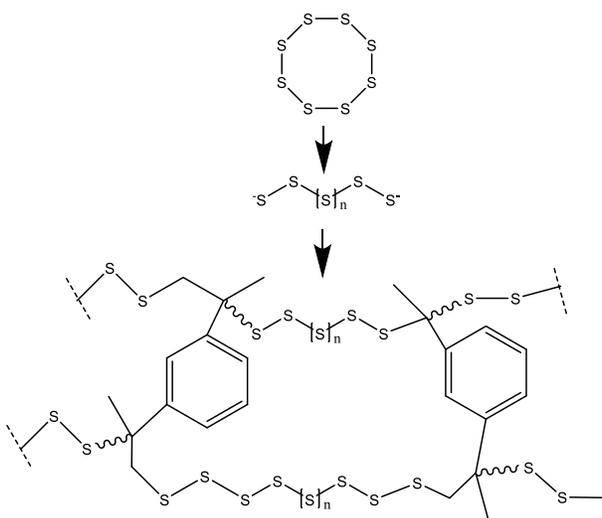
**Figura 5.** Polimerización por Apertura de Anillo.

Fuente: (Odian, 2004)

### 2.3 Vulcanización Inversa

El método de vulcanización inversa se fundamenta en abrir los anillos de azufre octomolecular (S<sub>8</sub>) a una determinada temperatura para formar cadenas de azufre. Posteriormente

se añade moléculas de divinilo para enlazar las cadenas de azufre como se puede identificar en la figura 6, a este proceso denomina copolimerización. (Boyd, 2016).



**Figura 6.** Vulcanización Inversa.

Fuente: (Chung, Griebel, Kim, et al., 2013)

Este proceso se caracteriza por utilizar gran cantidad de azufre como materia prima, para formar complejos poliméricos estables.

## 2.4 Copolimerización

Es el proceso de polimerización en cadena en el que dos monómeros se polimerizan simultáneamente y el producto es un copolímero. Por ello los polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros dependiendo de la composición.

Los polímeros compuestos de un solo monómero en las moléculas de polímero se conocen como homopolímeros. Sin embargo, los químicos han desarrollado técnicas para construir cadenas

de polímeros que contienen más de un monómero. Los polímeros compuestos de dos monómeros diferentes en la molécula de polímero se definen como copolímeros (Odian, 2004).

Los monómeros en la cadena de copolímero pueden estar dispuestas en diferentes maneras a lo largo de la cadena principal. Si representamos los monómeros como A y R, a continuación se describen los tipos de copolímeros existentes.

- **Copolímero aleatorio:** los monómeros A y R se sitúan aleatoriamente en la cadena del copolímero. Tal como se ilustra en la figura 7.

-AARARARAARAAARR-

*Figura 7.* Copolímero aleatorio.

- **Copolímero alternante:** los monómeros A y R están ordenados alternadamente a lo largo de la cadena del copolímero, como se ilustra en la figura 8.

-ARARARARARARAR-

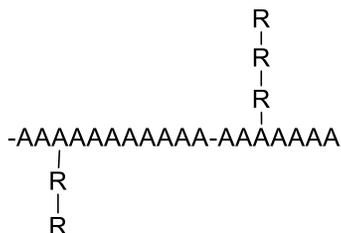
*Figura 8.* Copolímero alternante.

- **Copolímero en bloque:** se compone de secuencias relativamente largas (bloques) de cada monómero en la cadena de copolímero, como se observa en la figura 9.

-AAA-RRRRRRR-AAAAAA-RRRR-

*Figura 9.* Copolímero en bloque.

- **Copolímero de injerto:** las secuencias del monómero R se injertan en la cadena principal del monómero A. Tal como se ilustra en la figura 10.



**Figura 10.** Copolímero de injerto.

Fuente: (Odián, 2004)

El aditivo  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$  se enlazará en la cadena lineal del azufre y se obtendrá como resultado un copolímero de injerto.

## 2.5. Métodos de análisis

Existen diversos métodos de análisis que se efectúan a los polímeros. En la presente investigación se analizan las principales propiedades del copolímero y la materia prima empleada para elaborar el copolímero. Por esta razón se eligió desarrollar los siguientes análisis:

### 2.5.1. Difracción de Rayos X (XRD)

El fundamento de la difracción de Rayos X se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X.

La XRD es un método que se utiliza para realizar análisis cualitativos y cuantitativos en una amplia gama de materiales, como: metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos y productos farmacéuticos (Cullity, 2004). Por lo tanto, el análisis de difracción de rayos X revela la presencia de una sustancia que existe en la muestra.

### 2.5.2. Espectrometría óptica

El espectro electromagnético se define como la representación gráfica de ondas electromagnéticas dispuestas de acuerdo a su longitud de onda. El espectro electromagnético comprende desde la longitud de onda más corta a la más larga y puede dividirse ampliamente en regiones como se muestra en la Tabla 2 (Zwinkels & Canada, 2015).

Un espectrofotómetro es un instrumento que tiene la capacidad de proyectar un haz de luz a través de una muestra y medir la cantidad de luz que es absorbida o emitida por la muestra (Javier & Gómez, n.d.). Debido a que el copolímero va a ser empleado como materia prima para elaborar materiales de transmisión infrarroja es necesario alcanzar la longitud de onda infrarroja (Griebel et al., 2014).

**Tabla 2.**  
*Regiones del espectro electromagnético*

Longitud de onda (nm)	Frecuencia (Hz)	Descripción
<0,1 nm	$10^{20} - 10^{23}$	Rayos Gama
0,1 - 10 nm	$10^{17} - 10^{20}$	Rayos X
10 - 400 nm	$10^{15} - 10^{17}$	Ultravioleta
400 - 700 nm	$10^{14} - 10^{15}$	Visible
700 nm -1 mm	$10^{11} - 10^{14}$	Infrarrojo
1 mm - 1 cm	$10^0 - 10^{11}$	Microondas
1 cm - 100 km	$10^3 - 10^{10}$	Radio
100 -1000 km	$10^2 - 10^3$	Audio frecuencia

Fuente: (Zwinkels & Canada, 2015)

### 2.5.3. Análisis Térmicos

Los métodos de análisis térmicos se fundamentan en determinar el comportamiento de un material o sustancia en función de una temperatura externa aplicada.

- **Análisis Termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico (TGA) se ha utilizado ampliamente para determinar la estabilidad térmica de las sustancias. Por lo tanto este método mide la cantidad de la pérdida o aumento de masa en función de la temperatura bajo una atmosfera controlada. Las termobalanzas modernas están diseñadas para producir un registro continuo de la masa en función de la temperatura. (Levi, Reich, Lee, & Arsenal, 1965)

- **Calorimetría Diferencial De Barrido**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un método experimental que permite analizar el comportamiento de un polímero al aplicarle calor, es decir, determina la cantidad de calor que una sustancia, consume o libera durante el proceso de análisis, en un lapso de tiempo.

En el campo de los polímeros el DSC permite determinar transiciones térmicas como: la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ), además se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado (Shadfan & Barron, 2012).

La temperatura de transición vítrea es una pseudotransición termodinámica, es decir, es el punto intermedio entre el estado rígido o sólido y el estado fundido del material (Ebewele, 2000).

La temperatura de fusión para los polímeros corresponde a la temperatura a la cual el último cristalito comienza a fundirse. El valor de  $T_m$  depende del grado de cristalinidad y la distribución del tamaño de los cristalitos (Ebewele, 2000).

#### 2.5.4. Análisis mecánicos y físicos

- **Dureza**

Es una propiedad mecánica que indica la resistencia superficial de un material, impidiendo así que cualquier otro objeto o sustancia lo parta, lo penetre o lo comprometa (Beer, DeWolf, & Mazurek, 2012).

- **Resistencia a la tracción y elongación final**

El ensayo de resistencia a la tracción de un material se fundamenta en someter a una probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la misma, en el cual se determina el punto de elongación final. Por lo tanto este ensayo mide la resistencia que presenta un material cuando se aplica una fuerza (James M. Gare, n.d.).

- **Densidad**

La densidad es una propiedad intensiva que determina la relación entre la masa y el volumen de una sustancia (Chang, 2002), y se mide utilizando un densímetro.

## CAPÍTULO III

### 3. METODOLOGÍA DE DESARROLLO DEL PROYECTO.

#### 3.1. Equipos, materiales y reactivos.

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo en los laboratorios de Petroquímica, Mecánica de los materiales, Metrología de la Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE. A continuación se detalla una lista de reactivos, materiales y equipos que fueron necesarios para desarrollar el trabajo de titulación:

##### 3.1.1. Reactivos

- Azufre elemental.
- 1,3-diisopropenilbenceno (CAS 3748-13-8).
- Aceite de vaselina.
- Agua destilada.

##### 3.1.2. Materiales

- Vasos de precipitación de 50 ml, 100 ml, 150ml, 250ml.
- Pipetas graduadas y volumétricas de 5 ml, 10 ml.

- Pera de goma de tres vías.
- Mortero
- Embudo
- Agitador magnético.
- Termómetro.
- Pinzas y soporte universal.
- Espátula metálica.
- Papel Aluminio
- Cronómetro

### **3.1.3. Equipos**

- Balanza analítica digital, DENVER INSTRUMENT, modelo AAA-250LE.
- Campana de extracción, ESCO, modelo EBA-5UDG-0 2015-102554.
- Calentador y Agitador magnético, HEIDOLPH INSTRUMENTS GMBH, modelo MR Hei Tec 505-30000-00-2.
- Calorímetro diferencial de barrido, METTLER TOLEDO.
- Analizador Termogravimétrico, PERKIN ELMER, modelo Pyris 1 TGA.
- Analizador Mecánico Dinámico, SHIMADZU, modelo SCG-5kNA CAP.5kN.
- Difractor de Rayos X.
- Espectrofotómetro, THERMO SCIENTIFIC, modelo SN 640-04522.
- Densímetro digital, DAHOMETER, DH-300.

- Durómetro shore D, INSIZE, modelo 0111142021.

### 3.2. Diseño Experimental

Para elaborar el copolímero denominado poli-(azufre-r-diisopropenilbenceno) se estableció un diseño experimental de dos factores:

- **A:** % (P/P) de aditivo
- **B:** Temperatura

Para el factor A se estableció 2 niveles y para el factor B de 3 niveles. Por ello se utilizó la metodología de factorial multinivel. La variable de interés que se optimizó fue la longitud de onda. En la tabla 3 se puede identificar los niveles inferior y superior de las variables independientes.

**Tabla 3**  
*Niveles de tratamiento*

Variable Independiente		Variable Dependiente
% (P/P) aditivo	Temperatura	Longitud de Onda
20	185	nm
25	190	nm
-	195	nm

El diseño factorial multinivel generado en el software Design-Expert, determinó que se deben ejecutar 6 corridas. Y para maximizar el nivel de confianza de la variable de respuesta se efectuó una repetición en el diseño. Las interacciones entre las variables independientes que se desarrollaron en la elaboración del copolímero se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4.**  
*Diseño experimental*

Replicas	% (P/P) Aditivo	Temperatura (°C)
1	20	190
1	20	185
1	20	195
1	25	195
1	25	185
1	25	190
2	20	190
2	20	185
2	25	185
2	25	195
2	25	190
2	20	195

### 3.3. Formulación del copolímero

Para determinar la masa de aditivo, se utilizó la siguiente ecuación:

$$m_{adi} = \frac{\% P_{adi} * m_{sol}}{100}$$

*Ecuación 1.* Masa de aditivo

Donde:

- $m_{adi}$  = Masa de aditivo
- $\% P_{adi}$  = Porcentaje masa de aditivo
- $m_{sol}$  = Masa de solución

Se consideró 15 gr para la masa de solución. Además, se efectuó el siguiente cálculo para añadir el volumen necesario de aditivo.

$$V_{adi} = \frac{m_{adi}}{d_{adi}} * \frac{1}{pu_{adi}}$$

**Ecuación 2.** Volumen de aditivo

Donde:

- $V_{adi}$  = Volumen de aditivo
- $d_{adi}$  = Densidad de aditivo
- $pu_{adi}$  = Pureza de aditivo

Y para determinar la masa de azufre elemental se utilizó la siguiente ecuación:

$$m_{azu} = m_{sol} - m_{adi}$$

**Ecuación 3.** Masa de Azufre

Donde:

- $m_{azu}$  = Masa de azufre elemental

En la tabla 5, se puede observar la cantidad de masa de azufre elemental y aditivo, que se utilizó para desarrollar el copolímero.

**Tabla 5.**

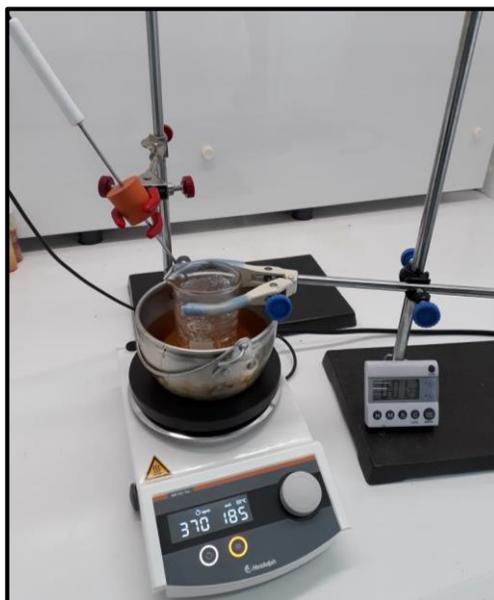
*Cantidad de masa de aditivo y azufre, utilizado para el desarrollo del copolímero.*

% Peso Aditivo	Aditivo (g)	Azufre (g)
20	3	12
25	3,75	11,25

### 3.4. Elaboración del copolímero

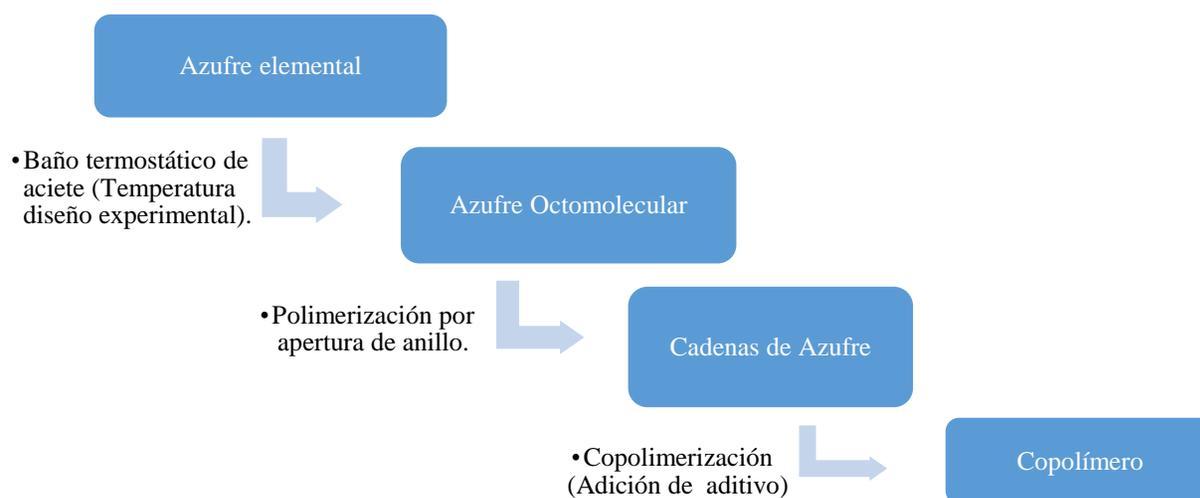
A continuación se detalla el procedimiento que se efectuó para el desarrollo del copolímero, a diferentes temperaturas y en composiciones diferentes en relación masa/masa.

- Primero a un vaso de precipitación de 150 ml se cubrió interiormente con papel aluminio.
- A continuación, se añadió la cantidad de masa de azufre elemental como establece el diseño experimental.
- Posteriormente el vaso de precipitación se sumergió en el equipo para efectuar el baño termostático de aceite a la temperatura indicada por el diseño experimental y a una agitación constante de 370 r.p.m. como se ilustra en la figura 11.
- Después de efectuarse el proceso de fusión del azufre. Se añadió directamente 1,3-diisopropenilbenceno al azufre líquido para iniciar el proceso de copolimerización y se cronometró el tiempo en el que se llevó a cabo la copolimerización (Chung, Griebel, Kim, et al., 2013). Además se mantuvieron constantes durante todo el proceso las condiciones de operación; agitación y temperatura.
- Efectuado el proceso de copolimerización se retiró el vaso de precipitación del baño termostático.
- Finalmente se retiró cuidadosamente el papel aluminio del copolímero y se dejó enfriar a temperatura ambiente.



**Figura 11.** Equipo de baño termostático de aceite.

En la figura 12, se puede observar el diagrama de proceso que se efectuó para obtener el copolímero.



**Figura 12.** Diagrama de proceso.

### 3.5. Caracterización del polímero

#### 3.5.1. Espectrometría óptica

Para determinar la longitud de onda que presenta el copolímero se utilizó un espectrofotómetro Thermo Scientific, modelo SN 640-04522, como se indica en la figura 13. Este ensayo se fundamentó en colocar una muestra de copolímero en la cámara de análisis del equipo y se inició el estudio de la muestra. Finalmente el equipo proyecta en la pantalla el espectrograma en función de longitud de onda.



*Figura 13.* Espectrofotómetro Thermo Scientific

### 3.5.1. Análisis Térmicos

- **Calorimetría Diferencial De Barrido**

Este análisis se efectuó en el equipo, DSC METTLER TOLEDO, como se observa en la figura 14.

Previamente se especificó las condiciones de operación para efectuar el análisis de DSC, como se reporta en la tabla 6. Inicialmente se prepararon las muestras en las cápsulas de aluminio de 40  $\mu$ L, con una masa de copolímero entre 6 a 8 mg. Después se registró en el software el valor de masa de la capsula vacía y de la muestra, respectivamente. Por último se ejecutó la orden a través del ordenador para iniciar el análisis. Cuando se finalizó la corrida de la muestra se proyectó el termograma generado por el equipo.



*Figura 14.* Equipo de DSC.

**Tabla 6.***Condiciones de operación para el análisis de DSC.*

Condiciones	Valores
Calentamiento	Dinámico
Atmósfera	Nitrógeno
Velocidad de calentamiento	10 °C/min
Temperatura de inicio	-20 °C
Temperatura de finalización	220 °C

Fuente: (Chung, Griebel, Kim Eui Tae, et al., 2013)

- **Análisis Termogravimétrico**

Previamente se investigó las condiciones de operación para realizar el método de análisis termogravimétrico al copolímero, las cuales se reportan en la tabla 7, según la Norma ASTM E113.

Inicialmente se pesó el crisol vacío en la microbalanza que se encuentra acoplada al equipo PERKIN ELMER y se encero, posteriormente se insertó la cantidad de muestra en un intervalo de 5 a 10 mg en el crisol y finalmente se procedió a cerrar el horno y a inicializar el análisis.

**Figura 15.** Equipo de TGA.

**Tabla 7.**  
*Condiciones de Operación del ensayo TGA.*

<b>Etapa</b>	<b>Condiciones</b>
Etapa 1	Temperatura inicial del horno a 25 °C, en una atmosfera de N <sub>2</sub> .
Etapa 2	Calentar el horno de 25 °C a 600 °C a 10 °C/min.
Etapa 3	Sustituir la atmosfera de N <sub>2</sub> por aire a una temperatura de 600 °C.
Etapa 4	Calentar el horno de 600 °C a 750 °C a 10 °C/min.
Etapa 5	Mantener la temperatura del horno a 750 °C durante 3 min.
Etapa 6	Disminuir la temperatura del horno hasta alcanzar los 40 °C.

Fuente: (ASTM D 3418-82, 1982)

### 3.5.2 Análisis Mecánicos y Físicos

- **Dureza**

Se utilizó un durómetro shore tipo D de marca INSIZE. Para realizar este ensayo se colocó una placa de copolímero, sobre un vidrio. Seguidamente se introdujo la punta metálica del equipo y se sujetó durante un lapso de tiempo hasta que se obtuvo el valor de la dureza shore indicada en el durómetro, como se observa en la figura 15. Este procedimiento se efectuó 3 veces por muestra para tener un nivel de confianza del 95%.



*Figura 16.* Durómetro INSIZE shore tipo D

- **Resistencia a la tracción y elongación final**

Para realizar este ensayo se utilizó el equipo SHIMADZU modelo SCG-5kNA. El ensayo se fundamentó en sujetar la probeta de ambos extremos con las pinzas del equipo como se observa en la figura 16, y se programó una velocidad constante de 25 ml/min para realizar el ensayo, según la norma ASTM D638. La Fuerza que se ejerció sobre la muestra y la longitud final de la probeta, se registró a través del software del computador.



*Figura 17.* Equipo para ensayo de tracción y elongación final.

- **Densidad**

Se determinó la densidad de las muestras empleando un densímetro digital DAHOMETER, DH-300. Inicialmente se pesó la muestra del copolímero en la balanza del equipo y seguidamente se introdujo la muestra del copolímero dentro del recipiente lleno de agua con una pinza metálica, y se obtuvo directamente el valor de la densidad para cada muestra.

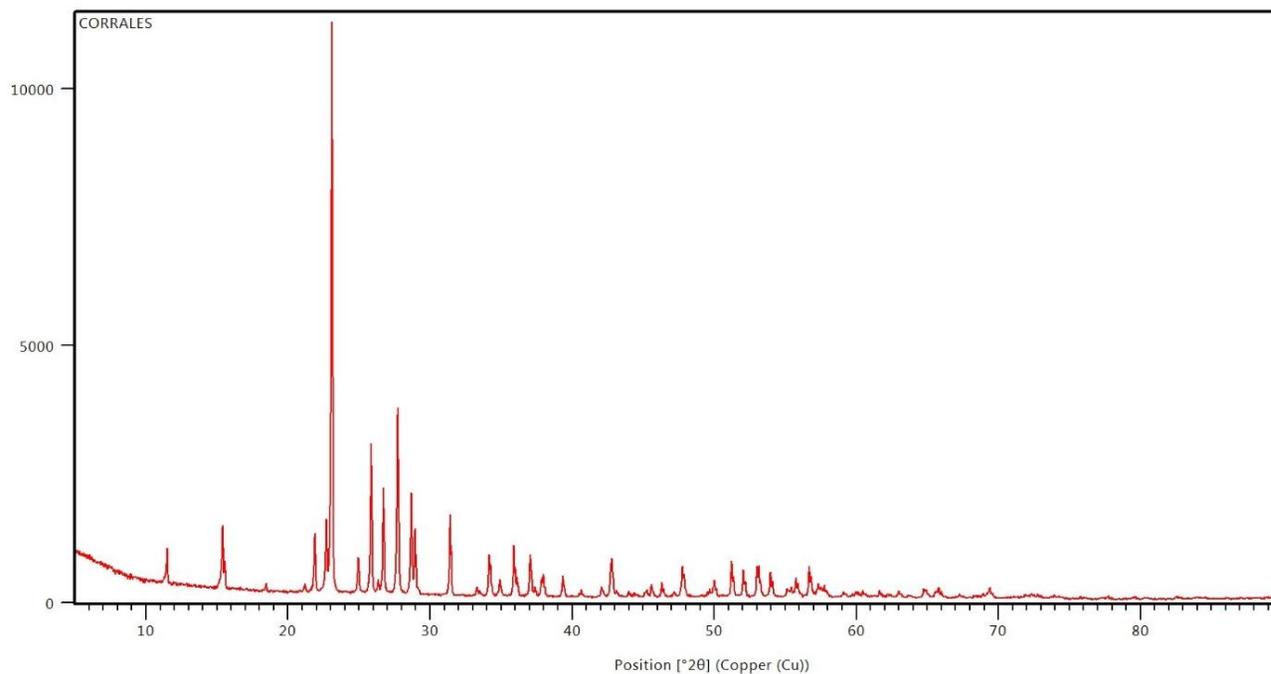


## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 4.1 Materia Prima

El azufre elemental de la Refinería Esmeraldas se analizó en los laboratorios del Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CENCINAT) de la Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE, a través de difracción de rayos X (XRD). El Difractograma de azufre elemental que se obtuvo del análisis (figura 18), se comparó con los difractogramas de azufre realizados en las investigaciones (Xu, Su, Zhang, Bao, & Wang, 2016) y (Liu, Zhu, Tian, Tang, & Shan, 2014). Permitiendo comparar los picos más representativos en la posición  $2\Theta$  de los difractogramas como se explica en la tabla 8. Por lo tanto se demuestra que la materia prima utilizada fue azufre elemental.



**Figura 18.** Difractograma de Azufre elemental.

**Tabla 8**

*Comparación de los picos más representativos de azufre elemental mediante XRD.*

Posición 2θ																		
11,5	15,5	21,9	22,7	25	26	26,8	27,8	28,9	29	31,4	34,1	36	37,1	38	39,5	42,9	47,9	50

## 4.2. Espectrometría

La longitud de onda del copolímero se determinó mediante el procedimiento especificado en el apartado 3.5.1 y los valores registrados en la tabla 9 se analizarán detalladamente en el diseño experimental. Para utilizar el copolímero como materia prima para elaborar materiales de transmisión infrarroja la longitud de onda debe superar los 700 nm (Griebel et al., 2014).

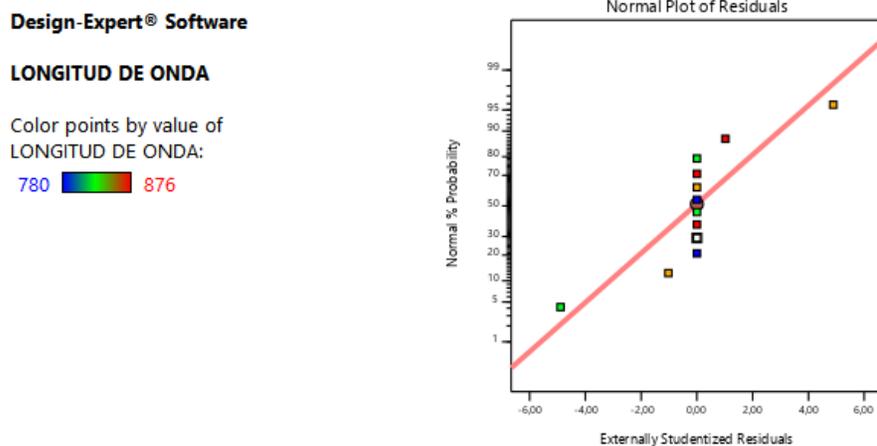
**Tabla 9***Mediciones de la longitud de onda del copolímero.*

Replicas	Copolímero	% (P/P) Aditivo	Temperatura (°C)	Longitud de onda (nm)
1	C2	20	190	876
2	C4	25	185	860
3	C2	20	190	876
4	C5	25	190	825
5	C3	20	195	876
6	C1	20	185	780
7	C6	25	195	860
8	C1	20	185	780
9	C6	25	190	825
10	C3	20	195	860
11	C4	25	185	860
12	C5	25	195	825

### 4.3 Análisis de Diseño Experimental

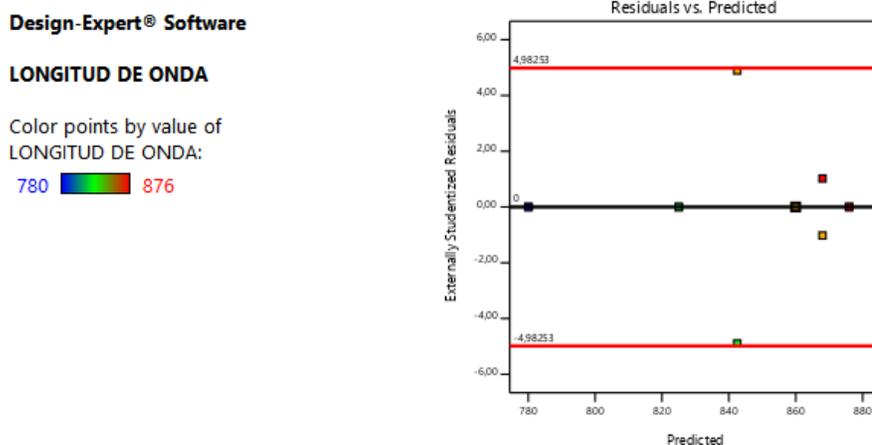
Para determinar la validez del modelo de diseño experimental que se desarrolló en el software Design Expert se analizó los siguientes supuestos:

- El supuesto de normalidad establece que si la distribución fundamental de los errores es normal, esta gráfica tendrá la apariencia de una línea recta como se muestra en la figura 19 (Montgomery, 2004).



**Figura 19.** Probabilidad Normal de los residuales

- Si el modelo es correcto y se satisfacen los supuestos los residuales deberán estar sin estructura, es decir, los residuales deben estar de manera desordenada, como se identifica en la figura 20 (Montgomery, 2004).



**Figura 20.** Residuales vs. Valores ajustados

Mediante el análisis de los supuestos anteriormente detallados, se verifica satisfactoriamente la validez del modelo empleado en el diseño experimental. Adicionalmente a través de la tabla del análisis de varianzas se determina que el modelo experimental, el factor B

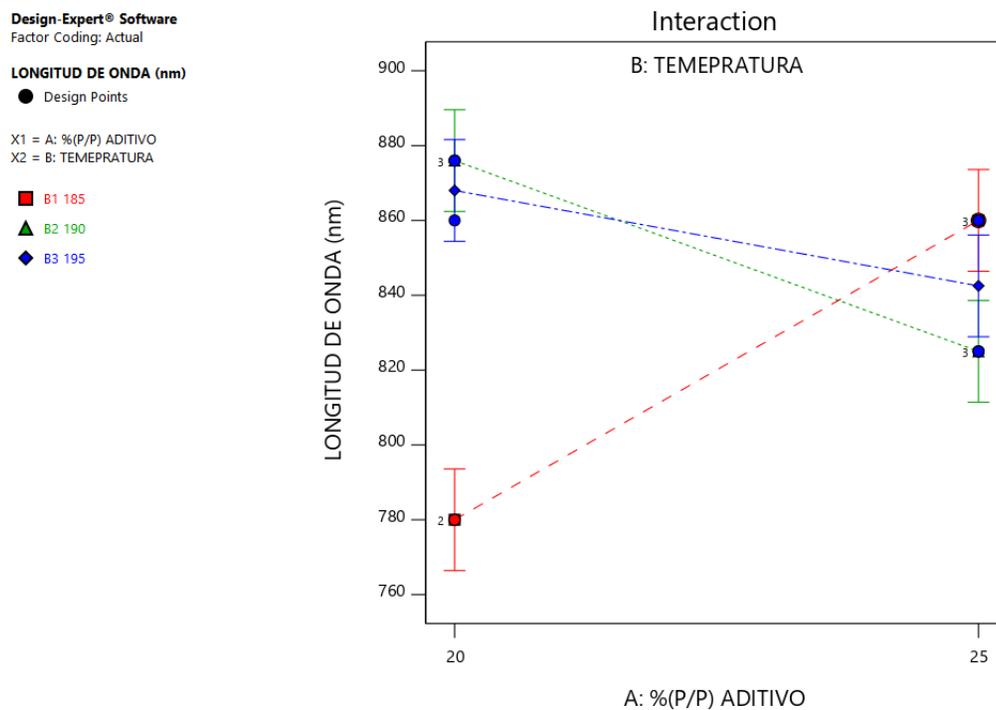
(Temperatura) y las interacciones entre los factores AB tienen un p-valor menor a 0.05, por lo tanto tienen un efecto significativo en la variable de respuesta a un nivel de confianza del 95%.

**Tabla 10**

*ANOVA de la longitud de onda del modelo de factor multinivel*

Origen	Suma de Cuadrados	G. L.	Media Cuadrática	F-Valor	p-Valor	
<b>Modelo</b>	12578,42	5	2515,68	20,38	0,0011	Significante
<b>A-(%P/P) ADITIVO</b>	4,08	1	4,08	0,0331	0,8617	
<b>B-TEMPERATURA</b>	2927,17	2	1463,58	11,86	0,0082	Significante
<b>AB</b>	9647,17	2	4823,58	39,08	0,0004	Significante
<b>RESIDUAL</b>	740,5	6	123,42			
<b>TOTAL</b>	<b>13318,92</b>	<b>11</b>				
<b>R2</b>	0,9444					
<b>R2 Ajustado</b>	0,8981					
<b>Desviación estándar</b>	11,11					
<b>Media</b>	841,92					
<b>Coefficiente de variación (%)</b>	1,32					

El modelo experimental representa el 94,44% de la variabilidad de la longitud de onda. En la figura 21 se puede determinar estadísticamente que el copolímero desarrollado al 20% relación masa/masa de aditivo alcanza una mayor longitud de onda a una temperatura de 190 °C. Y el copolímero elaborado al 25% relación masa/masa de aditivo alcanza una mayor longitud de onda a una temperatura de 185 °C.



**Figura 21.** Interacción entre factores para optimizar la variable de respuesta

#### 4.4. Caracterización del Copolímero

A continuación se determina las propiedades térmicas, mecánicas y físicas de los copolímeros.

##### 4.4.1. Análisis Térmicos

- **Calorimetría Diferencial De Barrido**

Los Termogramas que se obtuvieron del análisis por calorimetría diferencial de barrido permiten determinar los siguientes procesos: temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ), proceso de copolimerización.

Cuando el material se calienta a través de la transición vítrea, la  $T_g$  es la temperatura a la cual la molécula pasa de una estructura rígida a una flexible y, por lo tanto, puede moverse para aliviar el estrés. En el termograma de la figura 22, se ilustra la transición vítrea como una transición endotérmica débil (Thomas, 2010). El proceso de transición vítrea adquirido mediante el análisis de DSC se destacan tres puntos importantes: temperatura de inicio (Onset), temperatura del punto de inflexión de la curva o  $T_g$  (Midponit) y temperatura final (Endset). Estos valores varían en función de la relación masa/masa de aditivo y la temperatura a la cual se llevó a cabo el proceso de vulcanización inversa.

El proceso de fusión es la transición del estado sólido al estado líquido del polímero (Ebewele, 2000). Para determinar la temperatura de fusión es necesario realizar una integración a la curva endotérmica determinando los siguientes puntos: temperatura de inicio (Onset), temperatura del pico de la curva o  $T_m$  (Peak) y temperatura final (Endset). El proceso de fusión se representa gráficamente como una parábola (figura 22).

Cuando se obtiene una curva exotérmica en el análisis de DSC de un polímero a una temperatura que es demasiado baja para ser una descomposición, la muestra se debe analizar en TGA. La ausencia de una pérdida de masa en el TGA y que coincida con la curva exotérmica de DSC indica que es el proceso de copolimerización (Thomas, 2010), como se observa en la figura 23.

En la figura 23, se puede observar los copolímeros C1, C2 Y C3 que presentan notablemente los siguientes procesos: temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión cristalina y el proceso de copolimerización, por lo tanto se determina que estos copolímeros presentan estructura semicristalina (O dian, 2004). En la tabla 11 se registran los valores de Onset, Midponit ( $T_g$ ) y

Endset del proceso de transición vítrea, calculados a través la media aritmética de los datos de cada copolímero con una repetición.

**Tabla 11**

*Temperatura de Transición Vítrea*

	<b>% P/P - T</b>	<b>ONSET (°C)</b>	<b>TG (°C)</b>	<b>ENDSET (°C)</b>
<b>C1</b>	20;185	-2,935	1,405	4,735
<b>C2</b>	20;190	2,29	9,23	10,555
<b>C3</b>	20;195	2,865	8,74	13,015
<b>C4</b>	25;185	8,49	14,255	16,68
<b>C5</b>	25;190	9,765	15,175	19,53
<b>C6</b>	25;195	7,92	14,255	18,72

En la figura 23, se puede observar en los copolímeros C4, C5 Y C6 presentan transición vítrea y el proceso de copolimerización, por lo tanto se determina que estos copolímeros presentan estructura amorfa (Odián, 2004). En la tabla 12 se registran los valores de Onset, Peak (Tm) y Endset del proceso de fusión cristalina, calculados a través la media aritmética de los datos de cada copolímero con una repetición.

**Tabla 12**

*Temperatura de Fusión Cristalina*

	<b>% P/P - T</b>	<b>ONSET (°C)</b>	<b>TM (°C)</b>	<b>ENDPOINT (°C)</b>
<b>C1</b>	20;185	109,005	113,35	115,505
<b>C2</b>	20;190	102,865	106,695	108,57
<b>C3</b>	20;195	101,66	109,2	112,785

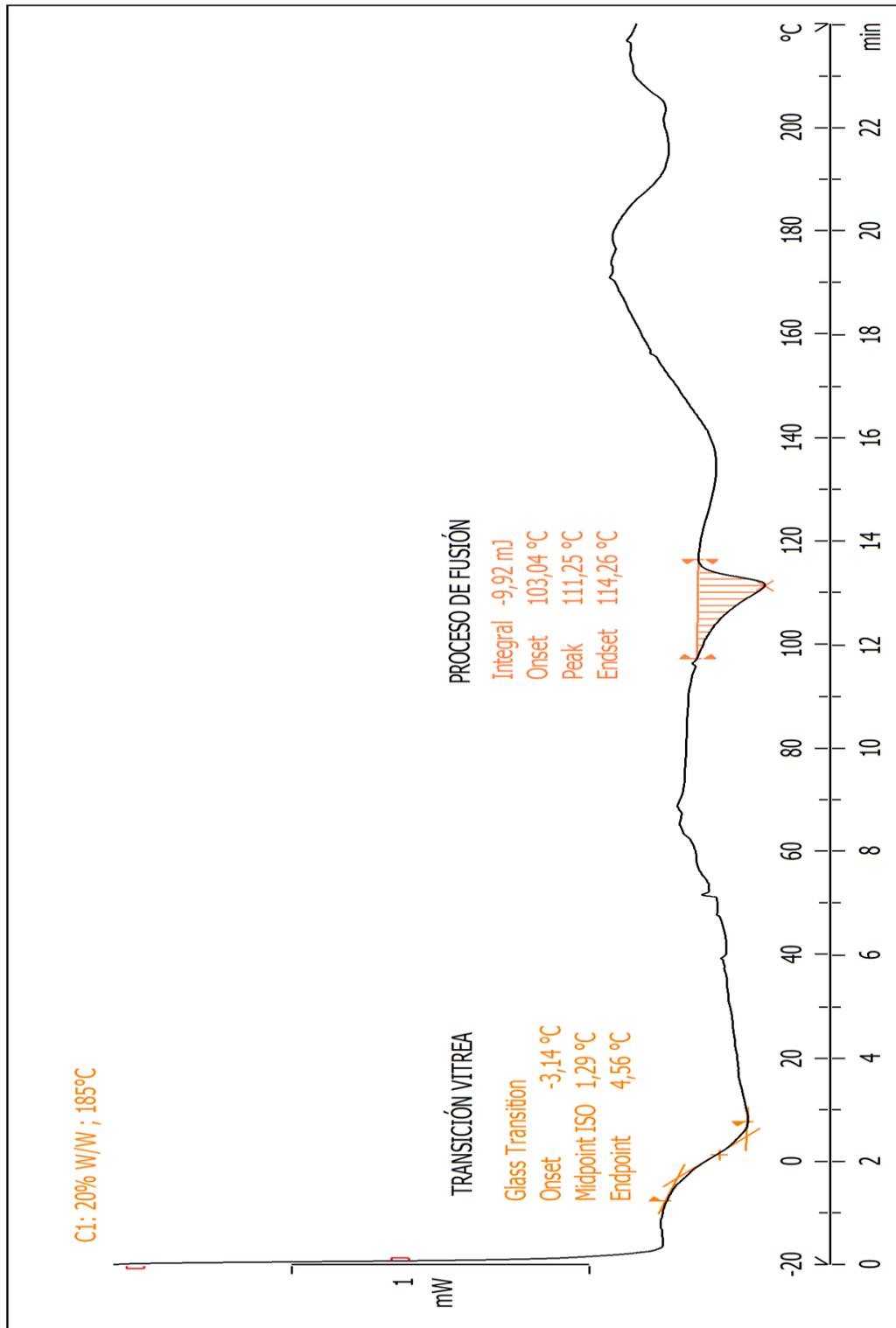


Figura 22. Termograma característico del copolímero C1.

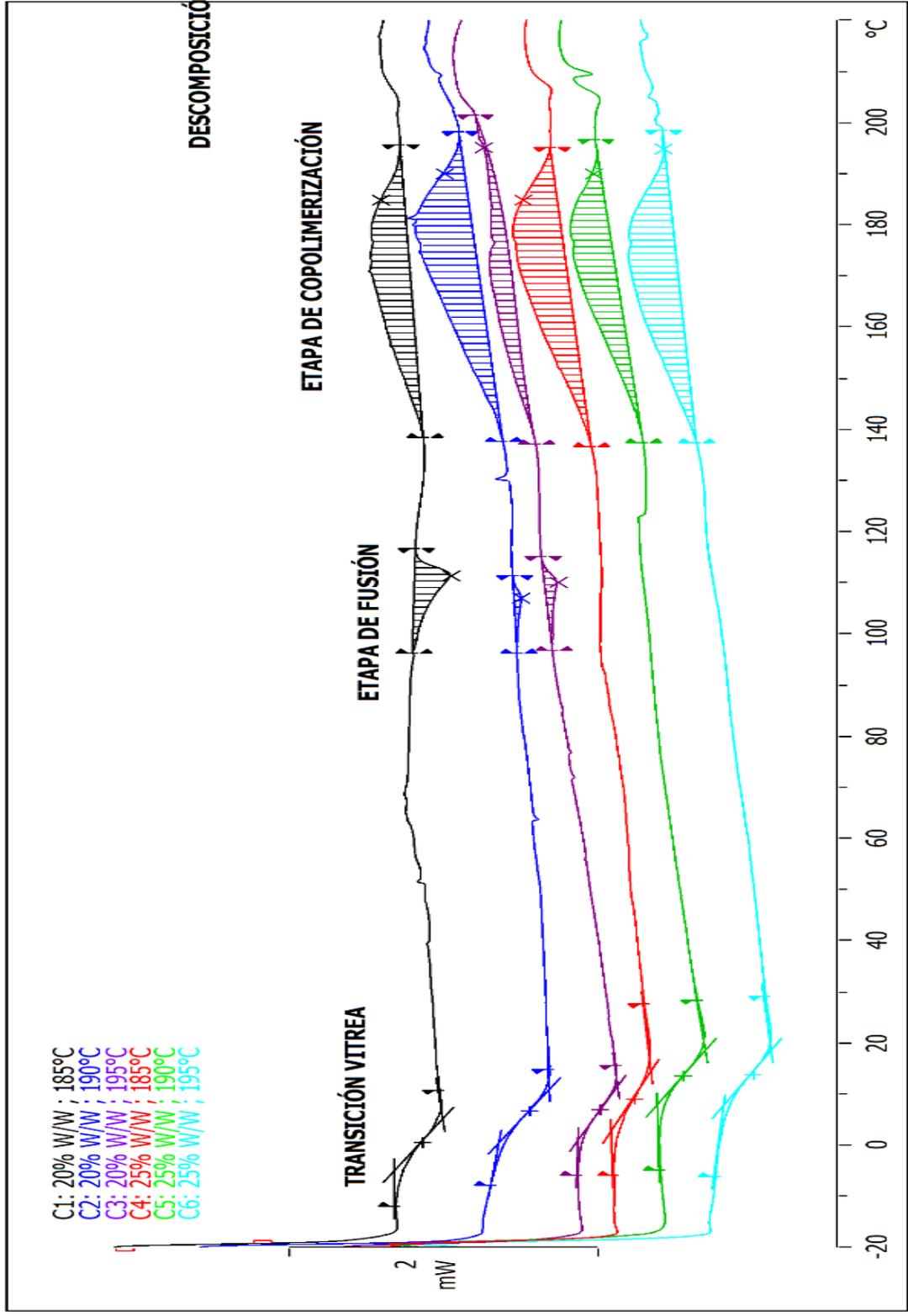


Figura 23. Termograma comparativo de los copolímeros analizado mediante DSC.

- **Análisis Termogravimétrico**

El termograma que se muestra en la figura 24, permite determinar que la degradación del copolímero empieza a efectuarse alrededor de una temperatura de 200 °C. Por lo tanto se demuestra que la curva exotérmica que se analizó entre los 140 y 195 °C en el DSC, es característica del proceso de copolimerización, ver figura 23.

En la tabla 13 se detallan las temperaturas a las cuales se ha perdido el 25, 50 y 75% de masa, de cada uno de los copolímeros desarrollados. Estos valores se obtuvieron a través del software del equipo de TGA.

**Tabla 13**

*Temperaturas al 25%, 50% y 75 % de pérdida de masa.*

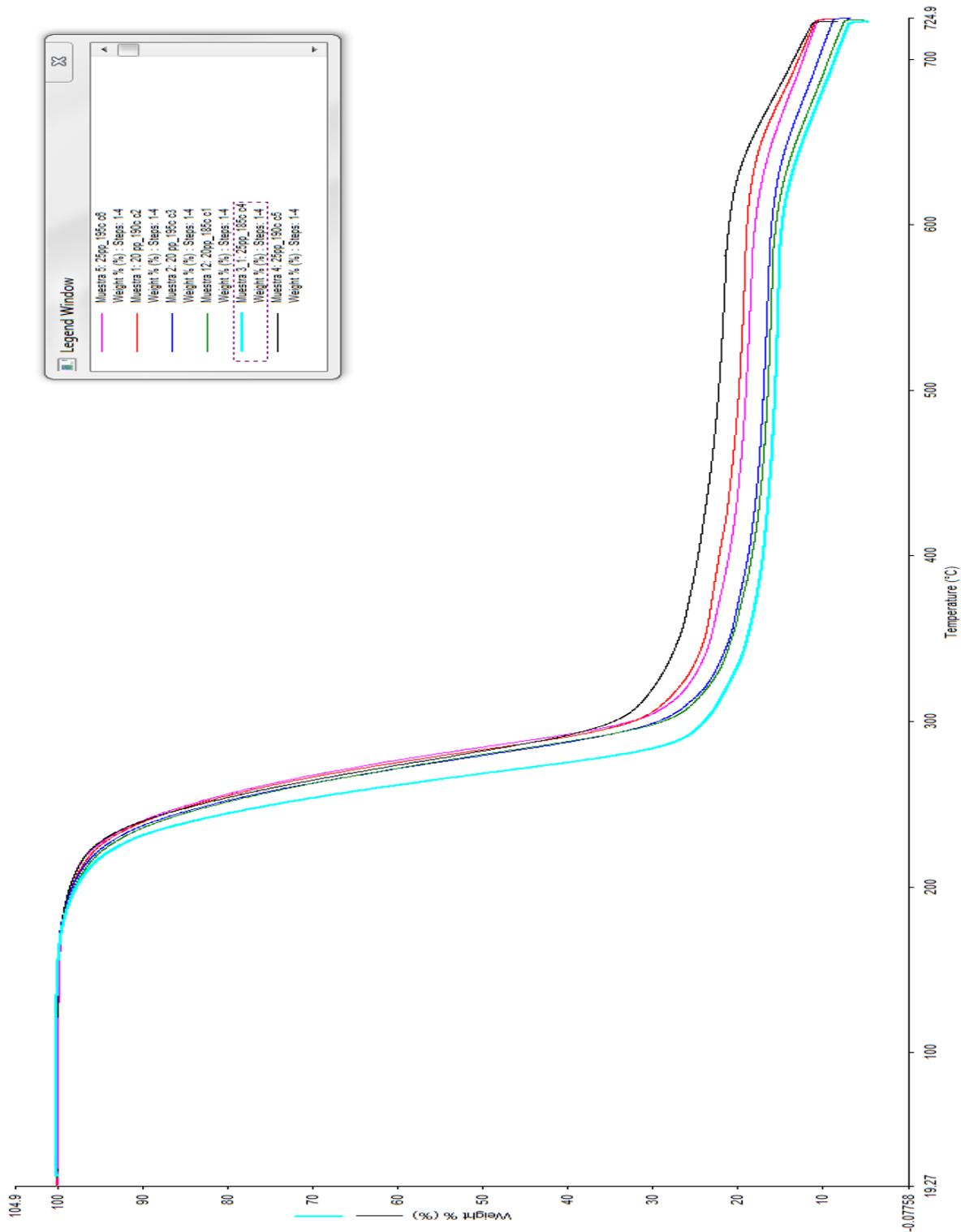
	% P/P ; T	Pérdida de Masa		
		T (°C) a 25%	T (°C) a 50%	T (°C) a 75%
<b>C1</b>	20;185	257,235	280,1	312,185
<b>C2</b>	20;190	260,965	282,975	335,2
<b>C3</b>	20;195	257,92	279,455	314,77
<b>C4</b>	25;185	249,79	268,945	294,62
<b>C5</b>	25;190	257,63	279,38	354,55
<b>C6</b>	25;195	262,355	284,71	328,78

En la tabla 14, se determina que el copolímero C6 presenta mayor porcentaje residual, a diferencia del copolímero C4 que presenta el menor porcentaje residual.

**Tabla 14**

*Porcentaje en Masa del residuo de las muestras del copolímero*

RESIDUAL	C1	C2	C3	C4	C5	C6
% Masa	5,167	8,499	6,665	4,695	7,090	8.569



**Figura 24.** Termograma comparativo de los copolímeros analizado mediante TGA.

#### 4.4.2. Dureza

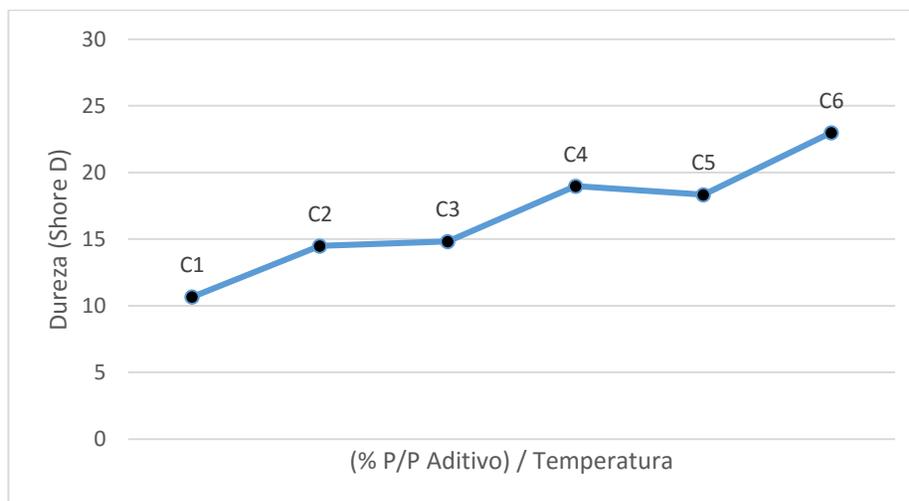
Los valores de la dureza Shore D que se reportan en la tabla 15, corresponden a la media aritmética de las mediciones realizadas por triplicado y con una réplica, con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 15**

*Análisis estadístico de la dureza.*

	% P/P ; T	Dureza (Shore D)	Desviación Estándar	Margen de Error (95%)
<b>C1</b>	20;185	10,6560224	0,516397779	0,413196688
<b>C2</b>	20;190	14,4913767	0,547722558	0,43826127
<b>C3</b>	20;195	14,8285057	0,40824829	0,326660664
<b>C4</b>	25;185	18,9824399	0,894427191	0,715677657
<b>C5</b>	25;190	18,3273442	0,516397779	0,413196688
<b>C6</b>	25;195	22,9927479	0,632455532	0,506060525

Según la figura 25 se determina visiblemente que el copolímero C6 presenta la mayor dureza. Sin embargo la dureza del copolímero de interés C2 es 14,49 shore D.



**Figura 25.** Dureza (Shore D) del copolímero.

#### 4.4.3. Resistencia a la tracción y elongación final

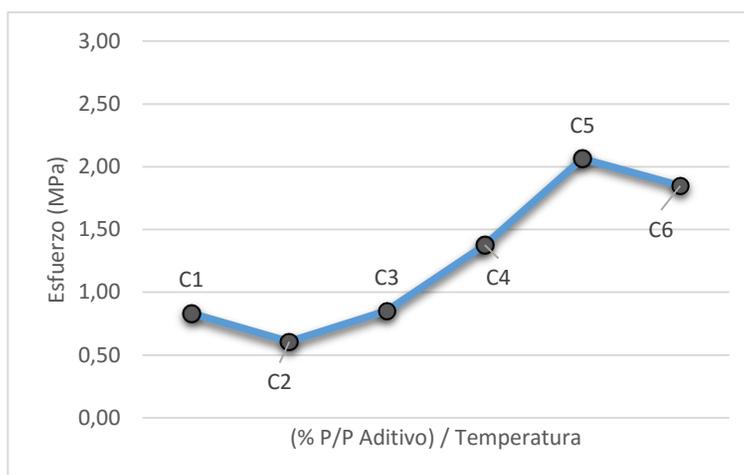
El ensayo de resistencia a la tracción y elongación final que se realizó según el apartado, 3.5.2 permite determinar: esfuerzo a la tracción, el porcentaje de elongación y el Modulo de Young. Los valores del esfuerzo a la tracción que se reportan en la tabla 16, corresponden a la media aritmética de las mediciones realizadas con una réplica, con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 16**

*Análisis estadístico del esfuerzo a la tracción.*

	% P/P ; T	Esfuerzo (MPa)	Desviación Estándar	Margen de Error (95%)
<b>C1</b>	20;185	0,831320069	0,026735707	0,037053119
<b>C2</b>	20;190	0,606195632	0,017366543	0,024068358
<b>C3</b>	20;195	0,852645666	0,019311086	0,026763308
<b>C4</b>	25;185	1,375142931	0,023695148	0,032839197
<b>C5</b>	25;190	2,065517644	0,004412346	0,006115088
<b>C6</b>	25;195	1,848793335	0,029373216	0,040708452

En la figura 26 se determina que el copolímero C5 soporta el mayor esfuerzo a la tracción. Por el contrario el copolímero C2 soporta un esfuerzo de 0,6061 MPa, siendo el valor más bajo.



**Figura 26.** Esfuerzo a la tracción del copolímero

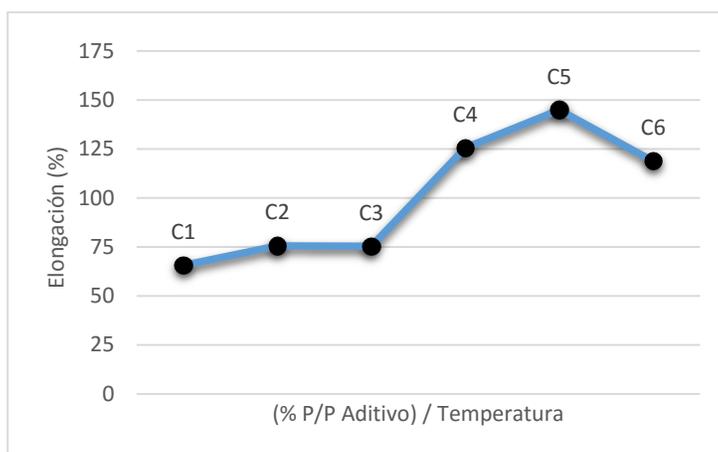
Los valores del porcentaje de elongación que se reportan en la tabla 17, corresponden a la media aritmética de las mediciones realizadas con una réplica, con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 17**

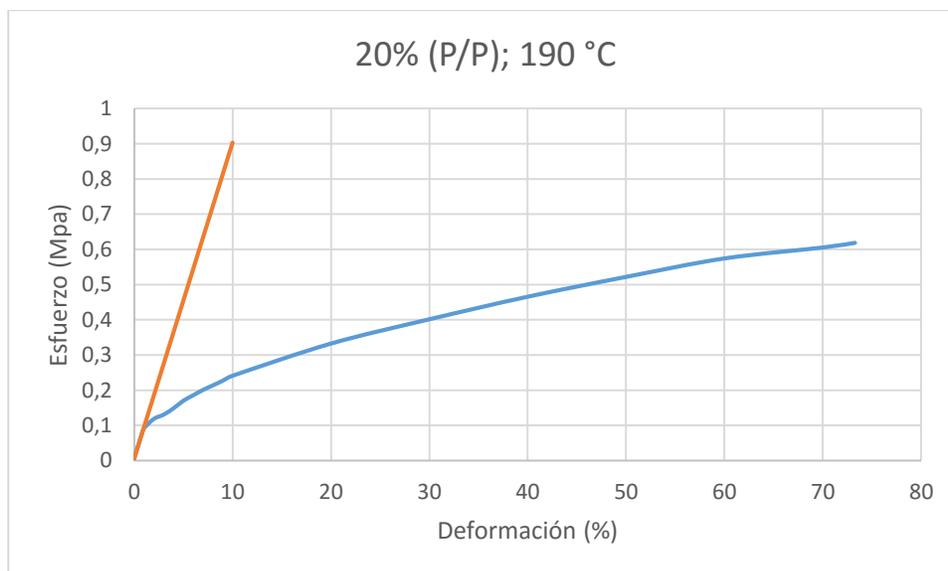
*Análisis estadístico datos del porcentaje de elongación*

	% P/P ; T	% Elongación	Desviación Estándar	Margen de Error (95%)
<b>C1</b>	20;185	65,69400184	3,217459551	4,459089496
<b>C2</b>	20;190	75,6300329	3,382346293	4,687606663
<b>C3</b>	20;195	75,40235932	4,44297818	6,157540452
<b>C4</b>	25;185	125,577585	8,06442556	11,17651823
<b>C5</b>	25;190	144,9638347	80,25650653	111,2277993
<b>C6</b>	25;195	118,7907018	15,17687579	21,0336902

El copolímero C5 presenta un mayor porcentaje de elongación final, como se observa en la figura 27. El copolímero C2 presenta una elongación del 75,63% y se puede determinar a través de la tendencia de la curva de la gráfica Esfuerzo vs Deformación que es un material plástico (James M. Gare, n.d.), como se observa en la figura 28.



**Figura 27.** Porcentaje de elongación del copolimero



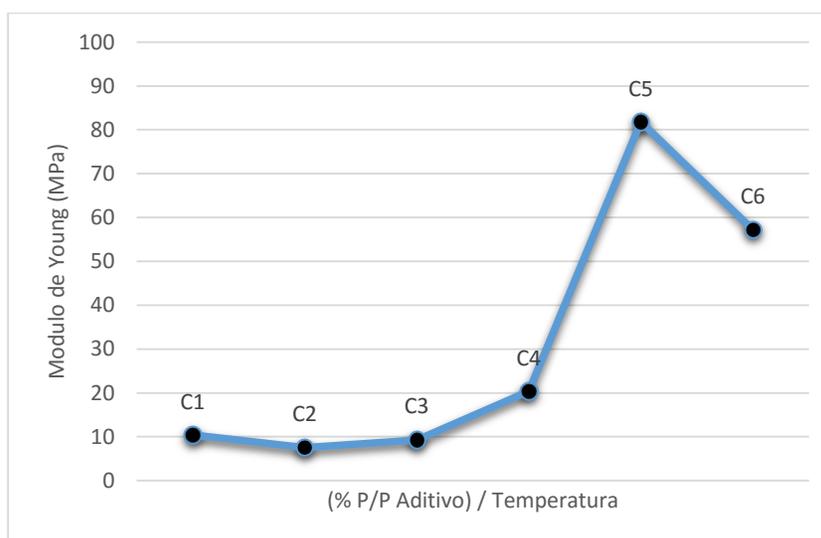
**Figura 28.** Esfuerzo vs. Deformación del copolimero C2

Los valores del porcentaje de elongación que se reportan en la tabla 16, corresponden a la media aritmética de las mediciones realizadas con una réplica, con un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 18***Análisis estadístico del Módulo de Young.*

	% P/P ; T	Módulo de Young (MPa)	Desviación Estándar	Margen de Error (95%)
<b>C1</b>	20;185	10,39844219	0,254558441	0,352793517
<b>C2</b>	20;190	7,539456214	1,87383297	2,59695228
<b>C3</b>	20;195	9,303037138	0,509116882	0,705587034
<b>C4</b>	25;185	20,33240271	0,459619408	0,636988295
<b>C5</b>	25;190	81,77714901	16,94227848	23,48036853
<b>C6</b>	25;195	57,23471674	1,534421715	2,126560923

En la figura 29 se determina que el copolímero C5 tiene el módulo de Young más alto, por lo tanto es el copolímero que presenta mayor rigidez (James M. Gare, n.d.). Sin embargo, el copolímero C2 es el menos rígido de todos los copolímeros desarrollados en este proyecto.

**Figura 29.** Módulo de Young del Copolímero.

#### 4.4.4. Densidad

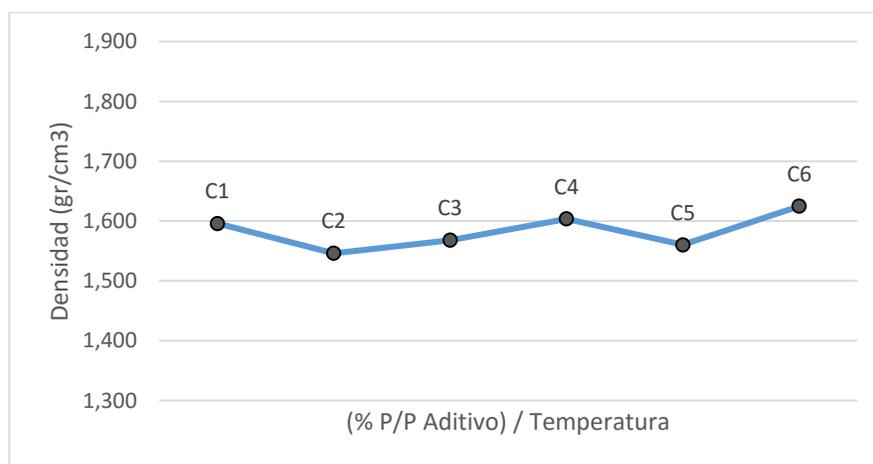
A través de la experimentación que se detalla en el apartado 3.5.1 se obtuvieron los valores de densidad; efectuados por triplicado y con una réplica. Los datos se examinaron a través de un análisis estadístico y se determinó la media aritmética de la densidad con un nivel de confianza del 95%.

**Tabla 19**

*Análisis estadístico de la densidad*

	% P/P ; T	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Desviación Estándar	Intervalo de confianza (95%)
<b>C1</b>	20;185	1,5959	0,0021	0,0017
<b>C2</b>	20;190	1,5461	0,0003	0,0002
<b>C3</b>	20;195	1,5679	0,0015	0,0012
<b>C4</b>	25;185	1,6035	0,0028	0,0023
<b>C5</b>	25;190	1,5603	0,0012	0,0009
<b>C6</b>	25;195	1,6247	0,0004	0,0003

La densidad del copolímero C2 es 1.5461 gr/cm<sup>3</sup> como se determina en la tabla 19 y es el menos denso de los copolímeros elaborados en este proyecto.



**Figura 30.** Densidad del copolímero

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

- Mediante el análisis de Difracción de Rayos X (XRD) se compararon los picos más representativos de las posiciones  $2\Theta$  del difractograma de azufre elemental de la Refinería Esmeraldas con difractogramas de azufre realizados en investigaciones anteriores y se determinó que el azufre elemental de la Refinería Esmeraldas es 99.9% puro.
- Se utilizó el azufre elemental como materia prima en la elaboración del copolímero. Sin embargo, para desarrollar poli-(azufre-r-diisopropenilbenceno), se aplicó calor al azufre elemental para efectuar la polimerización por apertura de anillo, y la copolimerización se inició al agregar 1,3-diisopropenilbenceno. El proceso de copolimerización finalizó al obtener una mezcla muy viscosa de color rojizo y se produjo la solidificación del copolímero de manera inmediata.
- La longitud de onda que presenta el copolímero depende significativamente de la variación de la temperatura y la interacción entre los factores A: relación másica y B: temperatura. Por lo tanto en función del diseño experimental se determina que el copolímero C2 transmite la mayor longitud de onda infrarroja a una relación másica del 20% de aditivo y a una temperatura de 190°C.

- La dureza del copolímero es directamente proporcional a la relación masa/masa de aditivo añadido y directamente proporcional a la temperatura como se determinó en el copolímero C6 que presenta la mayor dureza a una temperatura de 195 °C y a una composición del 25 % masa/masa de aditivo.
- El esfuerzo a la tracción que resiste el copolímero depende significativamente de la interacción de la relación masa/masa de aditivo y la temperatura, determinando un valor máximo de esfuerzo a la tracción de 2.065Mpa en el Copolímero C5.
- El copolímero C5 posee el mayor módulo de Young con respecto a los demás copolímeros. El módulo de Young depende significativamente de la relación masa/masa de aditivo y de la interacción entre la temperatura y la relación másica.
- Mediante el análisis termogravimétrico se determina que alrededor de una temperatura de 200 °C los copolímeros empiezan a perder masa.
- Los copolímeros C1, C2 y C3 presentan una estructura molecular semicristalina porque disponen de temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y proceso de copolimerización. De la misma manera se determinó que los copolímeros C4, C5 y C6 revelan una estructura molecular amorfa, por lo tanto presentan temperatura de transición vítrea y proceso de copolimerización.
- De acuerdo a la experimentación desarrollada se determina que es posible elaborar un copolímero químicamente estable a una relación másica mínima del 20% y a una temperatura mínima de 185 °C y máxima de 195 °C.
- El análisis del diseño experimental demuestra que el copolímero poli-(azufre-r-diisopropenilbenceno) presenta una transmisión de longitud de onda característico del

espectro infrarrojo y por lo tanto el polímero termoestable desarrollado en este proyecto puede ser utilizado como materia prima para elaborar materiales de transmisión infrarroja.

## **5.2 Recomendaciones**

- Desarrollar e investigar un material que permita desprender fácilmente el copolímero del molde.
- Elaborar el copolímero a 18 y 22% relación másica de aditivo para evaluar si se obtiene una mejor transmisión de longitud de onda.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ASTM D 3418-82. (1982). *Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Thermal Analysis*. 1–5.
- Beer, F., DeWolf, J., & Mazurek, D. (2012). Mechanics of materials. In *Orbit An International Journal On Orbital Disorders And Facial Reconstructive Surgery* (Sixth).
- Boyd, D. A. (2016). Sulfur and Its Role In Modern Materials Science. *Angewandte Chemie - International Edition*, 55(50), 15486–15502. <https://doi.org/10.1002/anie.201604615>
- Chang, R. (2002). *Quimica General - 7ma Edicion - Raymond Chang.pdf* (pp. 1–977). pp. 1–977.
- Chung, W. J., Griebel, J. J., Kim, E. T., Yoon, H., Simmonds, A. G., Ji, H. J., ... Pyun, J. (2013). The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials. *Nature Chemistry*, 5(6), 518–524.
- Chung, W. J., Griebel, J. J., Kim Eui Tae, Yoon, H., Simmonds, A. G., Ji, H. J., ... Pyun, J. (2013). The Use of Elemental Sulfur as an Alternative Feedstock for Polymeric Materials “SUPPLEMENTARY INFORMATION.” *Nature Chemistry*, (“SUPPLEMENTARY INFORMATION”), 1–29.
- Coran, A. Y. (2005). Vulcanization. In John Wiley & Sons (Ed.), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (Segunda, Vol. 17, pp. 321–366).
- Cullity, B. D. (2004). “*Elements of x-ray diffraction*”, 3rd edition Prentice Hall, Upper Saddle River, 2001 (Segunda Ed; I. Addison-Wesley Publishing Company, Ed.). Massachusetts.
- Ebewele, R. O. (2000). *Polymer Science and Technology* (CRC Press, Ed.).
- Griebel, J. J., Namnabat, S., Kim, E. T., Himmelhuber, R., Moronta, D. H., Chung, W. J., ... Pyun, J. (2014). New infrared transmitting material via inverse vulcanization of elemental sulfur to

- prepare high refractive index polymers. *Advanced Materials*, 26(19), 3014–3018.
- James M. Gere. (n.d.). *Mecánica de Materiales - GERE (6ta Ed).pdf* (Sexta; Thomson, Ed.).
- Javier, C., & Gómez, M. (n.d.). *Métodos de caracterización óptica*. (2), 1–8.
- Levi, D. W., Reich, L., Lee, H. T., & Arsenal, P. (1965). Degradation of Polymers. *Polymer Science and Technology*, 135–141.
- Lim, J., Pyun, J., & Char, K. (2015). Recent approaches for the direct use of elemental sulfur in the synthesis and processing of advanced materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, 54(11), 3249–3258.
- Liu, X., Zhu, K., Tian, J., Tang, Q., & Shan, Z. (2014). Preparation of yolk-shell sulfur/carbon nanocomposite via an organic solvent route for lithium-sulfur batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(8), 2077–2085.
- Milton Beychok. (2013). Hydrodesulfurization. Recuperado el 15 de julio de 2018 de: <https://editors.eol.org/eoearth/wiki/Hydrodesulfurization>
- Montgomery, D. (2004). *Diseño y análisis de experimentos* (Segunda; LIMUSA WILEY, Ed.). Arizona.
- Ober, J. A. (2002). Materials Flow of Sulfur. In *Open-File Report 02-298*.
- Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization* (Cuarta; John Wiley & Sons, Ed.).
- PETROECUADOR E.P. (2019). *Enero 2019*. Recuperado el 15 de enero de 2019 de: <https://www.eppetroecuador.ec/wp-content/uploads/downloads/2019/01/INFORME-ESTADISTICO-DICIEMBRE-2018-16-01-2019.pdf>
- Realpe Kiara. (2014). “*Evaluación De La Eficiencia De La Planta Productora De Azufre De Refinería Estatal Esmeraldas.*” UNIVERSIDAD DE GUAYAQUIL.
- Shadfan, B., & Barron, A. R. (2012). Differential Scanning Calorimetry ( DSC ). *OpenStax-CNX*,

1.2, 1–6.

TCI AMERICA. (2018). *Tci America*.

Thomas, L. C. (2010). Interpreting Unexpected Events and Transitions in DSC Results. *TA Instruments*, 27(4), 423–430.

William Andrew Hustrulid. (2018). Frasch process. Retrieved July 5, 2018,

Worthington, M. J. H., Kucera, R. L., & Chalker, J. M. (2017). Green chemistry and polymers made from sulfur. *Green Chemistry*, 19(12), 2748–2761.

Xu, J., Su, D., Zhang, W., Bao, W., & Wang, G. (2016). A nitrogen-sulfur co-doped porous graphene matrix as a sulfur immobilizer for high performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(44), 17381–17393.

Zwinkels, J. C., & Canada, C. (2015). Light, Electromagnetic Spectrum. *Encyclopedia of Color Science and Technology*, (january), 8.

# ANEXOS



# ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

### CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

#### CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor: **CORRALES MENA, WILLIAMS DARIO.**

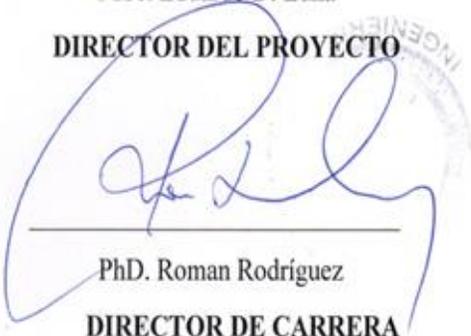
En la ciudad de Latacunga a los 10 días del mes de Julio de 2019.

Aprobado por:



MSc. Eduardo D. Luna

**DIRECTOR DEL PROYECTO**



PhD. Roman Rodriguez

**DIRECTOR DE CARRERA**

Certificado por:



Abg. Darwin Albán

**SECRETARIO ACADÉMICO**

