

Producción de un polímero mediante energías sustentables

Villaseca Alonso Eddy Abraham ¹, Miguel Cruz Lucia Monserrat²

¹ Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ciencias Básicas, Av. Carlos Hank Gonzales s/n, Ecatepec de Morelos, Estado de México. C.P. 55119

² Universidad Autónoma del Estado de México, Departamento de Ingeniería Química. Camino de Caleros No. 11 Col. Ejidos de Santa Catarina, Acolman, Edo. De México. C.P. 55875

*Autor para correspondencia: villaseca89@gmail.com

Recibido:

16/julio/2019

Aceptado:

20/octubre/2019

Palabras clave:

Oxidación, prevención,
polímeros

Keywords:

Oxidation, prevention,
copolymers

RESUMEN

En este trabajo se presenta y discute la preparación, caracterización y evaluación de un poliéster alifático. La discusión se centró en variables de síntesis como el tiempo, temperatura y composición. Se utilizó un ácido carboxílico producto de la oxidación de un aldehído y un alcohol terciario para llevar a cabo una reacción de esterificación y obtener el poliéster. Los tiempos de reacción por calentamiento convencional son demasiado elevados, por ende, se procedió a optimizar la reacción por medio de una energía alternativa como las microondas, utilizando los principios de la Química Verde, en este proceso se utilizó una columna de sulfato de sodio anhídrido como medio desecante, la identificación del poliéster se realizó mediante Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y de Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Los resultados obtenidos permitieron conocer la influencia de las propiedades del polímero y el peso molecular del polímero.

ABSTRACT

This paper presents and discusses the preparation, characterization and evaluation of an aliphatic polyester. The discussion focused on synthesis variables such as time, temperature and composition. Products of oxidation of an aldehyde and a tertiary alcohol are considered a carboxylic acid to carry out an esterification reaction and obtain the polyester. The reaction times by conventional heating are too fast, therefore, it was processed at the reaction rate by means of an alternative energy such as microwaves, using the principles of Green Chemistry, in this process a sodium sulfate column was used anhydrous as a desiccant medium, polyester identification was performed by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) and Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR). The allowed results allowed to know the influence of the polymer properties and the molecular weight of the polymer.

Introducción

“La química es una ciencia activa y en evolución que tiene importancia vital para nuestro plantea, tanto en la naturaleza como en la sociedad” (Chang y Goldsby, 2013). Muchas personas podrán creer que la química no tiene nada que ver con las actividades diarias que se realizan, sin embrago, no es así, la química está en todo.

Dentro de ella se encuentra un sin número de nuevos descubrimientos que día con día van siendo mejorados tal como son los polímeros que desde tiempos remotos han estado presentes naturalmente como la seda, gomas, marfil, entre otros; pero ¿Qué es un polímero? Se refiere a sustancias de muy alta masa molecular, formada por la repetición de numerosos fragmentos denominados polímeros (Arrazola y Martínez, 2002). Tiempo después de la Segunda Guerra Mundial los primeros polímeros sintéticos se iniciaron a elaborar con un limitado número de monómeros, dando origen a nuevas aplicaciones como la fabricación de policarbonatos para las carcasas de los ordenadores que contienen poliuretanos modificados como retardadores de llama, para evitar posibles incendios provocado por el calor generado de los componentes electrónicos.

Hay diversas formas de sintetizar polímeros, una de las propuestas hechas en este presente trabajo es aplicando la “Química Verde”, la cual habla de realizar diseños de productos y procesos para reducir sustancias peligrosas, en este caso se han diseñado catalizadores sustentados en sílice gel, para que estos al ser desechados reduzcan el impacto ambiental, a estos se les conoce como catalizadores verdes que ayudan a que la reacción de oxidación de aldehídos se lleve a cabo de forma más rápida y sin generar residuos peligrosos.

Entonces teniendo en cuenta esto, podrá limitarse el uso de las sustancias y equipos auxiliares para de darle un tratamiento secundario a dichas sustancias en caso de que hubiera una generación de las mismas como una de sus ventajas principales, pero como es una ruta aun nueva en la síntesis de nuevos componentes el campo de aplicación tiene un costo alto lo que limita como tal, el campo de acción para poder innovar polímeros con alta resistencia, elasticidad a costos bajos y que puedan ser elaborados en grandes cantidades para ser puestos a disposición de la comunidad en general.

Para realizar el análisis de las propiedades del polímero en particular, la composición y el peso molecular, se han utilizado Espectroscopia de Resonancia Magnética (RMN) y de Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), al igual observando especificaciones como olor, color, entre otras.

Metodología

Oxidación de aldehídos

La oxidación de aldehído se llevó cabo a 75°C por medio de una corriente de oxígeno que fue suministrada a 2L/min en un reactor de 100 ml y el cual tiene un vigreux de 15 cm de altura con el propósito de mantener a régimen permanente el reflujo del aldehído que se oxidó y posteriormente un condensador de pared como se muestra en la figura 1.



Figura 1. Montaje del equipo para la oxidación de aldehídos (Villaseca Alonso y Miguel Cruz, 2019).

Selección de catalizadores

En esta etapa la reacción se llevó a cabo en medio ácido o básico, pero en experimentos preliminares se arrojaron datos cinéticos en los cuales la reacción es favorecida en medio ácido por las características de los reactivos. Posteriormente la reacción se realizó en medio básico y se desplazó hacia el equilibrio dando productos no deseados, como agua.

Se decidió optar por utilizar catalizadores ácidos soportados (los cuales tiene como base principal el dióxido de silicio y en este es impregnado el cloruro de ácido correspondiente mediante una solución concentrada) que se reportan en la literatura y que se usaron en reacciones similares a la que se realiza en este estudio, además dichos catalizadores son seleccionados por su acidez, conversión, estructura y selectividad. Entre los cuales están:

SbCl/SiO_2

ZnCl/SiO_2

$\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$

Formación del polímero

La figura 2 describe el proceso de síntesis del polímero, para ello se utilizó un reactor de 100 ml marca Pyrex, adaptado a un vigreux de 17 cm de longitud y a su vez acoplado a un refrigerante de pared en el cual se hizo pasar agua a una temperatura ambiente y posteriormente descendía a 3°C con ayuda de un baño de hielo y finalmente un dispositivo para hacer un vacío de 0.3 Kgf /cm² que permitió extraer la mayor cantidad de agua que se generaba en la reacción.

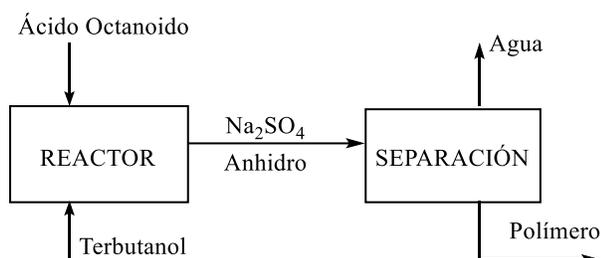


Figura 2. Diagrama del proceso de síntesis (Villaseca Alonso, 2019).

Experimentación por calentamiento convencional

La tabla 1 muestra las cantidades de materiales en los experimentos que se realizaron para la formación del polímero en relaciones molares.

Tabla 1. Experimento para la formación del polímero con calentado convencional.

Experimento	Ácido (ml)	Alcohol (ml)	Tiempo (hr)
1	15	7.5	2.6
2	15	7.5	2.2
3	15	7.5	1.9
4	10	5	1.7
5	10	5	1.5
6	10	5	1.2

En esta etapa de la reacción se realizó la parte de condensación del polímero como se muestra a continuación en la figura 3.

El cual consiste en la combinación del ácido y del diol, y como subproducto tenemos la aparición y condensación del agua que posteriormente es extraída por medio de una bomba de vacío.



Figura 3. Condensación del polímero (Villaseca Alonso, 2019).

Experimentación por calentamiento con microondas

La figura 4 muestra el método por microondas para la síntesis del polímero para disminuir sustancialmente el tiempo de reacción manteniendo fija la relación de catalizador con calentamiento convencional.



Figura 4. Síntesis y condensación del polímero mediante microondas. (Villaseca, 2019).

En la tabla No. 2 se muestran los ensayos realizados para la síntesis del polímero usando microondas como medio de reacción, en los cuales se puede observar que existe una disminución del tiempo síntesis que aumentar con ello la masa de catalizador.

Cabe resaltar que la potencia del horno se fue aumentando gradualmente en un 10% en cada prueba con distintos catalizadores.

Tabla 2. Experimentos para la formación del polímero con calentamiento con microondas.

Prueba	Ácido Octanoico (ml)	Terbutanol (ml)	Tiempo de reacción (min)
1	15	5	13
2	15	5	6.5
3	15	5	5.5
4	15	5	4.3

Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se determinaron los espectros de FTIR de cada una de la síntesis en un espectrofotómetro Nicolet Nexus 470 mediante la técnica de pastillas.

Se mezclaron 50mg de monómero con 99 mg de KBr (Aldrich, grado, espectroscópico), se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino, el dado que contiene el polvo, es colocado en una prensa hidráulica marca Perkin Elmer y se le aplicó una presión de 2Ton/cm², teniendo la pastilla hecha, se colocó en una estufa durante 15 min para eliminar el agua, pasado ese tiempo, la pastilla se colocó en la porta muestras y se insertó en el espectrofotómetro para realizar el análisis y obtener su espectro a 64 barridos a 475 nm .

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (NRM)

Se determinaron los espectros 1H-NRM de cada una de la síntesis en un espectrofotómetro Varian Oxford 300 MHz mediante la técnica de protón. Para realizar las mediciones se realizaron los siguientes pasos:

En un tubo de vidrio de 5mm de diámetro y 7 pulgadas de largo (Sigma-Aldrich, 0.05TMS) se coloca 0.8ml de cloroformo deuterado y una gota de monómero hasta dilución. El tubo es sellado con un tapón y se inicia a mezclar perfectamente ambas sustancias, se ajusta la altura del tubo, posteriormente el tubo ya calibrado es insertado al espectrofotómetro y se procede a seleccionar el siguiente menú en el equipo:

- Protón.
- Se procede a capturar los datos de la muestra.
- Se seleccionan 32 barridos, ángulo de 45° y 20rpm.

Resultados y discusión

La síntesis de polímeros conlleva una serie de etapas, inicialmente la oxidación del aldehído para que, a través de un catalizador soportado, el cual consiste de un cloruro ácido en dióxido de silicio y oxígeno durante aproximadamente de 120 minutos para obtener el correspondiente ácido carboxílico.

Se realizaron diferentes pruebas en las cuales, los mejores rendimientos se obtienen con el catalizador de SbCl/SiO₂ a una temperatura de 98°C y 585mmHg, cabe resaltar que durante la oxidación de dichos aldehídos las propiedades organolépticas cambian y la cinética de reacción fue medida mediante el índice de refracción.

Como siguiente etapa es el proceso de polimerización llevado a cabo por mecanismo de condensación ya que, se forma un subproducto de la reacción y para ello se usó un vacío para eliminar el agua que se genera por método convencional y por microondas para la optimización de dicho proceso.

Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Las figuras 5 y 6 muestran los espectros de IR del octanal y el ácido octanito respectivamente mediante un espectrofotómetro Nicolet 6700FTIR por la técnica de película.

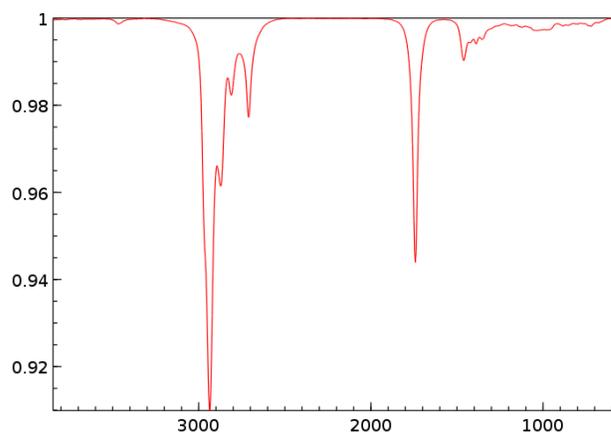


Figura 5. Espectro de infrarrojo del octanal usado en la etapa inicial .

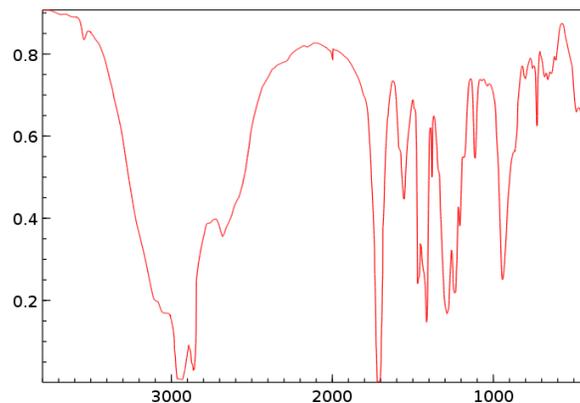


Figura 6. Espectro de infrarrojo del octanoico producto de la oxidación del aldehído.

En la figuras 5 y 6 se observa una señal entre 3000 y 2500 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O del grupo aldehído y en la cual, en la figura 6 se observa más ancha debido a la vibración C-O del grupo ácido, a 1650 cm⁻¹ la señal correspondiente a la vibración de estiramiento al carbonilo (C=O) del ácido y a 1750 cm⁻¹ la misma vibración pero ahora del grupo aldehído, a

1300 cm^{-1} la señal correspondiente a la vibración de balanceo del carboxilo, y en un intervalo de 1000 a 800 cm^{-1} la señales correspondientes a la vibración de balanceo de los hidrógenos alifáticos de los metilos (-CH₃) y metilenos (-CH₂) de ambas cadenas carbonadas.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La figura 7 muestra los espectros de las sustancias puras obtenidos por la técnica de protón (¹H), los cuales darán pauta para hacer el análisis de los espectros obtenidos en las síntesis realizadas por el método convencional y el método por microondas, y de ese modo, evaluar el comportamiento del polímero lo largo de la reacción.

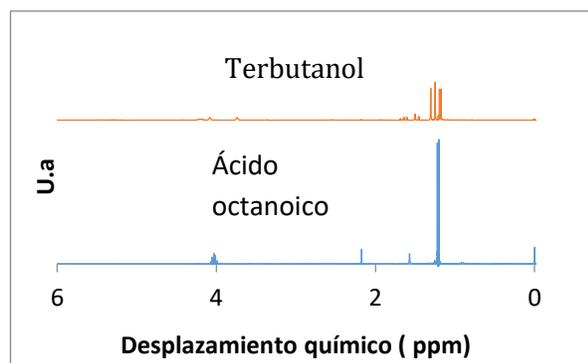


Figura 7. Espectros de RMN de los reactivos de partida para la síntesis del poliéster.

El espectro mostrado en la figura 6 corresponde al experimento realizado con tricloruro de aluminio como catalizador. La señal ubicada a $\delta=1.37$ ppm corresponde a los protones α -H de un éster. Debido a su alta acidez del ácido Lewis usado, que provoca la formación de coque, se observa la de formación carbón orgánico.

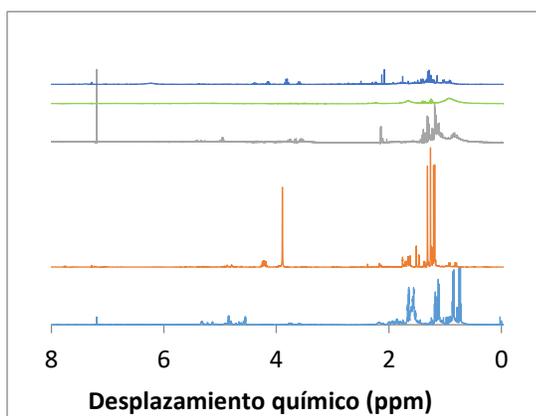


Figura 8. Espectros de RMN de las síntesis del poliéster usando diversos catalizadores soportados, en los cuales los catalizadores soportados fueron: 1) FeCl₂/SiO₂, 2) SnCl₂/SiO₂, 3) SbCl/SiO₂, 4) AgNO₃/SiO₂, 5) Amberlyst 15.

La señal intensa ubicada a $\delta=1.37$ ppm corresponde a los protones α de un éster. También se observa que hay un ensanchamiento de las señales producto del crecimiento del peso molecular del polímero, debido a que la posición y el ancho de la banda del éster está asociado directamente a la conversión de los reactivos de partida

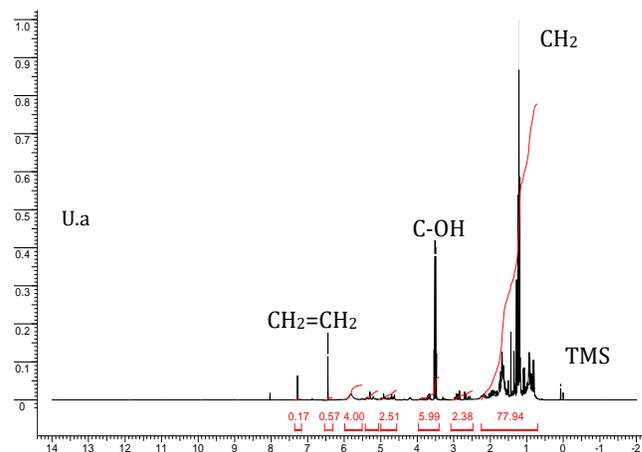


Figura 9. Espectro del polímero sintetizado usando SbCl/SiO₂.

La intensidad de las señales es aguda y ancha debido a que el crecimiento del polímero usando un catalizador soportado, en comparación con espectros obtenidos sintetizados con diferente catalizador más ácido como lo es el AgNO₃.

Realizadas las síntesis se procedió a la caracterización en la técnica de resonancia magnética nuclear en donde se determinaron parámetros esenciales como son:

- La relación molar (alcohol/ácido) de los reactivos.
- El peso molecular del éster.

A continuación, se presenta la secuencia para el cálculo de los pesos moleculares de uno de los experimentos.

Cálculo de la integral por protón

$$I = \frac{0.57 + 4 + 2.51}{5} = 1.41$$

Cálculo de las unidades monoméricas repetidas.

$$n = \frac{(77.94 + 2.38 + 5.94)}{1.41} = 15.23$$

Cálculo del peso molecular promedio

$$Mn = (118 + 98) + (15.23)(118) = 2013.14 \text{ Da}$$

Debido a que los tiempos de reacción son bastante elevados por calentamiento convencional se decidió

hacer las síntesis con ayuda de una energía verde como lo es el uso del microondas como medio de calentamiento, lo que tiene como consecuencias dos puntos muy importantes en este estudio:

- La disminución del tiempo de reacción de forma muy considerable puesto que se optimiza hasta en un 90% el tiempo de reacción por este tipo de calentamiento con respecto al convencional.
- El aumento del peso molecular del éster.

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos con base en las unidades monoméricas.

Tabla 3. Resultados obtenidos de las unidades monoméricas de cada experimento.

Experimento	Unidades de monoméricas	Peso molecular (Da)
1	9.77	1368.86
2	15.23	2013.14
3	24.36	3090.48
4	30.07	3764.26
5	38.22	4725.96

En ambos casos, tanto para la síntesis de microondas como para la de calentamiento convencional se evaluaron los parámetros anteriormente descritos.

Conclusiones

Se logró las síntesis de un poliéster a partir de los monómeros de ácido octanoico y terbutanol en un medio libre de disolventes.

La reacción vía microondas favorece la polimerización debido a las interacciones moleculares producidas por las ondas de microondas en comparación con la reacción vía calentamiento convencional son mayores.

El peso molecular se ve favorecido con $SbCl/SiO_2$ como catalizador tanto por vía calentamiento convencional como por microondas.

Se determinó el Peso Molecular de los poliésteres sintetizados mediante el análisis de los grupos terminales, determinado por RMN de hidrógeno.

Referencias

- Alfonso C., Crespo J. (2005). Separación Verde: Procesos Fundamentales y Aplicaciones. Wiley-CVH.
- Cavani F., Centi G., Perathoner S., Trifiró F. (2009). Química Industrial Sustentable. Wiley-CVH.
- Dharmarao., (2006). Oxidación con ácido peroximonofosforico: Cinética y mecanismo de oxidación de aldehídos alifáticos TetrahedronLetters, Vol. 27, No. 38, p. 4537- 4540.
- Doble M., Kumar A., (2007). Química Verde e Ingeniería. Elsevier.
- Donald R. Larkin., (2009). El rol de la catálisis en la oxidación aerobia de aldehídos alifáticos, J. Vol. 5, No.55., Org. Chem., p. 1563-1568.
- Ferruccio T., Fabrizio C. (2001). Oxidación selectiva por catálisis heterogénea. Academia de Kluwer, Nueva York.
- Flor del Monte A. D., Elsa M. V. (2002). Química y propiedades de los polímeros. 5ta Ed., p.187-229
- Francis A. C. (2006). Química orgánica. 6ta Ed., Mc Graw Hill., p. 712-764
- Francis A. C., Richard J. S. (2007). Advanced Organic Chemistry, Part B. 5ta Ed., Mc Graw Hill.
- Gallardo M. P. (2013). Las zeolitas y sus aplicaciones, facultad de ciencias químicas. Universidad de Madrid.
- Guzmán J., Pérez H., Trejo J., Viveros T. (2002). Rev. Mex. Ing. Quím., 1 p. 29.
- House J. (2007). Principios de Cinética Química. 2ª Edición, Elsevier.
- James T. Richardson. (2005). Principios de desarrollo de catalizadores. Academia Kluwer. 1ª Ed., Nueva York, p.104-107.
- Jan-Erling Backvall. (2010). Métodos modernos de oxidación. Alemania.
- John McMurry. (2008). Química orgánica. 7a Ed., Chengage learning, p. 1206-1221
- Koel M., Kaljurand M. (2010). Química Analítica Verde. RSC, Reino Unido.
- Loupy A. (2009). Solventes modernos en química orgánica: Temas actuales en química. p. 206.
- L. G. Wade, Jr. (2011). Química Orgánica, volumen 1. 7a Ed., Pearson, p. 510-561.

L. G. Wade, Jr. (2011). Química Orgánica, volumen 2. 7a Ed., Pearson, p. 937-1040.

Raymond C., Kenneth A. G. (2013). Química. 11a Ed., Mc Graw Hill, p. 1060-1085.

Richard H. B., Grant D. S. (2007). Polymer dynamics and relaxation. Cambridge.

Robert T. M., Robert N. B. (1987). Química Orgánica. 5ta Ed., Pearson, p. 564-567, 568-570.

Villaseca A. (2011). Síntesis verde y caracterización de un poliéster alifático. Tesis de Licenciatura, Escuela superior de ingeniería e industrias extractivas, IPN, México.

Villaseca A. (2015). Diseño de un procedimiento para la eliminación de contaminantes inorgánicos altamente riesgosos en procesos industriales. Tesis de Maestría, Escuela superior de ingeniería y arquitectura, IPN, México.