



97261

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

"CARACTERIZACION SUPERFICIAL DE COPOLIMEROS FUNCIONALIZADOS ESTIRENO/ACRILATO DE BUTILO/ACIDO METACRILICO"

T E S I S
Que para obtener el Título de :
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a :
JOSE LUIS SEÑAS CUESTA

México, D.F.

1990

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



EXAMENES PROFESIONALES FAC. DE QUIMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO.

Introducción.	i
Objetivos.	ii
I. Marco teórico.	1.1
A. Polimeros en emulsión. Funcionalización.	1.1
B. Técnicas de lavado.	1.4
C. Potenciometria.	1.9
II. Materiales y métodos.	2.1
A. Monómeros.	2.1
B. Celda de dialisis.	2.4
C. Resinas de intercambio iónico.	2.6
D. Titulador Mettler DL 20.	2.11
III. Resultados experimentales.	3.1
A. Características de los látex.	3.1
B. Látex limpio por intercambio iónico.	3.2
C. Látex limpio por reemplazo del suero.	3.7
D. Discusión de resultados.	3.11
IV. Conclusiones y perspectivas.	4.1
A. Conclusiones generales.	4.1
B. Intercambio iónico.	4.2
C. Reemplazo del medio.	4.2
D. Potenciometria	4.2
E. Perspectivas	4.3
Bibliografía.	
Apéndice.	

INTRODUCCION

Es frecuente que los látex preparados con monómeros funcionales que resultan de la polimerización en emulsión sean la forma deseada para la aplicación final. Se pueden utilizar en pinturas, adhesivos, aprestos textiles o recubrimientos (1).

Se ha demostrado que en la preparación de polímeros en emulsión, la composición del polímero, el sistema emulsificante y el tamaño de partícula tienen profundo efecto en las propiedades finales de las pinturas tales como adhesión, brillo, resistencia al lavado, estabilidad química y mecánica, y viscosidad. Actualmente más de la mitad de las ventas de pinturas en EE. UU. son del tipo "vinílico" (2). Estas pinturas han ganado terreno debido a su gran campo de aplicación, secado rápido, poco olor, fácil limpieza, gran duración y su impermeabilidad a la suciedad.

Así mismo, los látex concentrados permiten el uso del polímero como un líquido aplicable en forma de recubrimiento o para producir espumas. Este empleo se está incrementando y estos materiales los podemos encontrar como espumas, adhesivos, cementos, empaques, pisos, y muchos otros similares.

Otra tendencia de los polímeros en emulsión es el terminado de textiles para confiarles las características de repelencia a los líquidos, de retardar el fuego u otras.

Se ha comprobado que si la superficie de las partículas de látex cuenta con grupos funcionales que aumenten sus características de afinidad con un sustrato determinado y

su estabilidad, podremos mejorar mucho sus propiedades de adhesividad y de formación de películas.

En todos los casos, es deseable poseer una técnica de caracterización superficial de los látex para lograr conocer sus características, ya que es la superficie de las partículas la que está en contacto con el sustrato.

OBJETIVOS

Los objetivos de ésta tesis son:

Establecer la infraestructura necesaria en el Laboratorio de Polímeros de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM para desarrollar la técnica de lavado de látex por sustitución del suero y uso de resinas intercambiadoras de iones.

Aplicar estas técnicas a látex funcionalizados estireno (S) / acrilato de butilo (ABu) / ácido metacrílico (AMA).

Desarrollar técnicas potenciométricas para la titulación superficial de los grupos carboxílicos superficiales en éstos látex.

CAPITULO UNO MARCO TEORICO

A. Polímeros en emulsión. Funcionalización.

Hoy en día, la mayoría de los látex son preparados por polimerización en emulsión (1), este proceso utiliza los siguientes componentes básicos: monómeros, un agente tensoactivo, un iniciador y agua. El monómero se agrega a una dispersión micelar formada con el tensoactivo y el agua en la cual la mayor parte se encuentra como gotas de monómero y parte se disuelve en las micelas.

Al agregar el iniciador se forman los radicales libres en fase acuosa, pero como las micelas representan la fase orgánica tienden a atrapar la mayoría de los radicales libres que se generan con la reacción de iniciación. Entonces, a conversiones bajas, el sistema consiste de partículas en crecimiento estabilizadas por el tensoactivo y gotas de monómero que las proveen constantemente (2).

En un momento dado, las micelas desaparecen como tales ya sea porque se han convertido en partículas en crecimiento o por que el emulsificante ha sido adsorbido por las partículas existentes. A partir de este punto el número de partículas se mantiene constante (2).

La gran popularidad de este método se debe a que se pueden lograr grandes pesos moleculares con alta rapidez. Si se desean partículas más grandes se puede recurrir a polimerizaciones

sembradas (2). Si se desean características especiales se puede agregar un monómero con un grupo funcional, obteniendo un copolímero funcional.

Los grupos funcionales introducidos son responsables de muchas de las características de los polímeros finales. Entre otras, las propiedades afectadas son: 1) mejor estabilidad mecánica; 2) mayor resistencia al agua de las aplicaciones; 3) mayor resistencia al envejecimiento; 4) no hay migración de surfactante en las películas; 5) mayor adhesión (3,4).

Existen varios grupos funcionales que pueden ser utilizados para conferir diferentes propiedades a los látex, por ejemplo: grupos alcohol, amida, epoxi, sulfato, carboxilo, etc. Estos últimos son los que más han llamado la atención en años recientes (1,3,4,5,6,7,8,9).

Los monómeros carboxílicos son parcialmente solubles en agua, de manera que la cinética "verdadera" de la polimerización en emulsión no se sigue. Esto es, hay iniciación del monómero disuelto en el agua además del disuelto en las partículas de polímero que están creciendo (2).

Por eso es posible que se formen cadenas de homopolímero carboxílico disueltas en el agua. De tal suerte que tendremos al monómero carboxílico distribuido entre el medio de reacción, la superficie y el interior de las partículas (ver fig. 1.1).

Debido a que muchas de las características del látex final se deben a la interfase agua/partícula, se han realizado varios esfuerzos para caracterizar la superficie de los polímeros y sus grupos funcionales superficiales. Entre los métodos

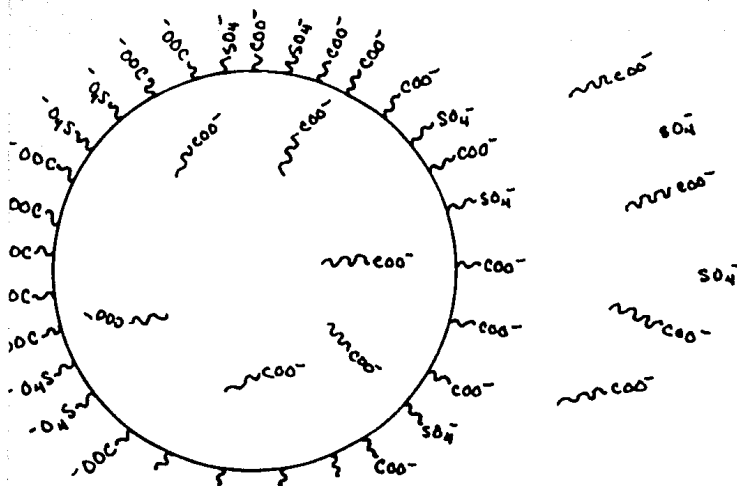


Fig. 1.1: Distribución de los grupos funcionales en una partícula de polímero funcionalizado.

desarrollados para este fin se encuentran: conductimetría, potenciometría, electroforesis, titulación con jabón (área superficial), adsorción de gases (porosidad), espectroscopia infrarojo (para identificar los grupos carboxilo), fluorescencia de rayos X (para detectar el grupo sulfuro), exámenes de activación de neutrón (para identificar oxígeno y sodio), trazado con radioisótopos, métodos colorimétricos (para detectar grupos carboxilo, hidroxilo y sulfato), dispersión de luz, entre otros (1).

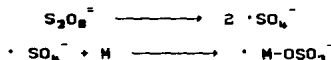
Sólo las titulaciones potenciométricas, conductimétricas y la electroforesis dan información de los grupos funcionales superficiales (1).

En este estudio los látex fueron obtenidos en dos

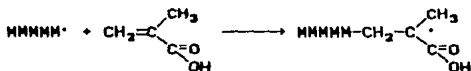
procesos de polimerización en emulsión: 1) adición por etapas (8) y 2) por lotes. Los monómeros utilizados fueron estireno (S), acrilato de butilo (ABU), funcionalizado con ácido metacrílico (AMA). Como iniciador se utiliza persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$), y como emulsificante laurilsulfato de sodio (LES).

Por lo tanto, los grupos funcionales que se esperan en la superficie de la partícula son SO_3^- provenientes del iniciador y COO^- provenientes del AMA.

La reacción del iniciador es, a saber:



La reacción con el ácido metacrílico es:



B. Técnicas de lavado.

Para la limpieza de los látex han sido propuestos principalmente tres métodos: diálisis, intercambio iónico y reemplazo del suero. La diálisis es lenta e ineficiente ya que se ha reportado que los resultados de limpieza son solo parciales y ésta no se logra completa (6).

El intercambio iónico es más eficiente, pero posee la desventaja de que hay que lavar las resinas y aún así hay resinas comerciales que no dan buenos resultados. El proceso se realiza por lotes en repetidas ocasiones. El contacto del látex con la

resina puede cambiar el diámetro de partícula debido a coalescencia de las partículas más pequeñas en las perlas de resina. Además, no es posible cuantificar lo que queda en el medio de reacción (1).

El método de reemplazo del suero ha sido introducido recientemente y ha demostrado ser más eficiente que los dos anteriores. Ofrece las siguientes ventajas sobre el intercambio iónico: 1) no hay que purificar las resinas y 2) las impurezas solubles también pueden ser cuantificadas (1).

Es frecuente combinar ambos métodos, reemplazo e intercambio, en la purificación de polímeros en emulsión (1).

1. Reemplazo del suero.

La ósmosis inversa o ultrafiltración, separa un soluto de una disolución forzando al disolvente a fluir a través de una membrana aplicando una presión mayor que la presión osmótica normal. El término ósmosis inversa es usado generalmente para describir procesos en los cuales las moléculas de soluto son aproximadamente del mismo tamaño que las del disolvente, mientras que ultrafiltración es usado para separaciones donde las moléculas de soluto son diez o más veces mayores que las del disolvente y son más pequeñas que 0.5 μm . Tal proceso de separación, que involucra la diferencia de presiones a través de una membrana, combina simplicidad técnica y versatilidad (10).

Además del uso frecuente de la ósmosis inversa en la desalinización de agua de mar, puede ser usada para separar mezclas de materiales difíciles de separar por otros métodos, como

polimeros naturales o sintéticos. La separación de grandes concentraciones de sólidos en suspensión es posible si se usa suficiente agitación para prevenir la formación de precipitados en la membrana. Igualmente el método es útil al purificar materiales inestables térmica y químicamente, tales como reactivos biológicos, aditivos de alimentos, vacunas, etc.

2. Intercambio iónico.

Las resinas de intercambio iónico son polielectrolitos o macromoléculas insolubles en agua, compuestos por una alta concentración de grupos polares, ácidos o básicos, incorporados a una matriz de polímero sintético (resinas estirónicas, acrílicas, etc.) (ff).

Estas resinas reaccionan como ácidos, bases o sales, pero tienen la particularidad de tener solo cationes o aniones con habilidad para tomar parte en la reacción química, por su capacidad de migración. Es decir, que tienen un ión migratorio y un contra ión estacionario para mantener el balance de cargas eléctricas. Según sea el ión migratorio (libre), un catión o un anión se llaman resinas catiónicas o aniónicas, respectivamente.

Como la concentración de grupos polares en la resina es un número finito, éstas tienen una capacidad definida de intercambio. La ventaja de las resinas de intercambio iónico es que tienen la habilidad para recuperar su capacidad original, mediante el tratamiento con una disolución que puede ser un ácido, una base o una sal, según la resina y el uso, que desplace los iones retenidos por la resina y los reemplace por los iones

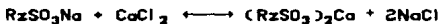
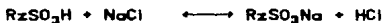
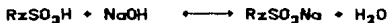
deseados. Este procedimiento se llama regeneración y es el que permite utilizar la resina una y otra vez. Simplemente cuando la resina agota su capacidad de intercambio, se regenera.

Básicamente, podemos dividir las resinas de intercambio iónico en cuatro categorías primarias esencialmente análogas con los ácidos y bases y sus reacciones.

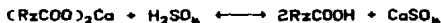
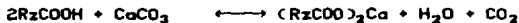
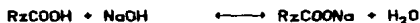
La diferencia más importante es, sin embargo, que las resinas de intercambio iónico son insolubles y por lo tanto remueven iones de las disoluciones, formando sales de resinas, mientras que los ácidos y bases más comunes, forman sales solubles que se mantienen presentes en disolución.

Las reacciones típicas propias de cada tipo de resina son (11,12):

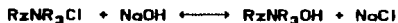
RESINAS CATIONICAS FUERTES



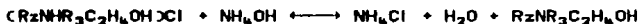
RESINAS CATIONICAS DEBILES



RESINAS ANIONICAS FUERTES



RESINAS ANIONICAS DEBILES



donde: Rz representa la matriz insoluble de la resina

R es un grupo alquilo o hidrógeno.

Dentro de las resinas aniónicas fuertes, existen dos subtipos según sean sus grupos activos:

Las resinas aniónicas fuertes tipo I, amonio cuaternarias, tienen características más básicas que las de tipo II, generalmente con grupos etanolamina.

Con respecto a la estabilidad térmica de una resina aniónica en ciclo hidróxido, no hay en realidad reglas, y si bien es común considerar como temperatura máxima de trabajo los 50°C, nadie puede asegurar que a 60°C, la resina se deteriore inmediatamente o que a 40°C será eterna.

En realidad, termodinámicamente una resina aniónica fuerte en ciclo hidróxido, es inestable, aún a temperatura ambiente. En otras palabras, la estabilidad térmica de estas resinas es un problema de cinética y por lo tanto la velocidad de

degradación se incrementa rápidamente con el aumento de temperatura.

C. Potenciometría.

Los métodos potenciométricos comprenden dos tipos de análisis: la medición directa de un potencial de electrodo, con lo cual se puede determinar la actividad (o la concentración) de un ión activo; y los cambios en la fuerza electromotriz que produce la adición de un titulante (13).

Este último método puede aplicarse a cualquier titulación volumétrica, para la cual se disponga de un electrodo indicador que pueda detectar la actividad de cuando menos una de las sustancias involucradas. Además del establecimiento del punto de equivalencia de una reacción, el trazo completo de una curva de titulación potenciométrica proporciona información adicional relativa a la muestra y sus reacciones.

Las principales ventajas del método son su exactitud, la posibilidad de obtener una sucesión de puntos de equivalencia para mezclas de reactivos, la no necesidad de emplear indicadores coloridos y que los factores de potenciales de empalme líquido y de coeficientes de actividad tienen poco o ningún efecto.

La curva de titulación puede detectarse punto por punto, graficando en las ordenadas los valores sucesivos de la fem de la celda en función de los correspondientes volúmenes (o miliequivalentes) de titulante agregado en las abscisas. El punto final puede localizarse mediante una inspección a partir del punto

de inflexión de la curva de titulación, y es el punto que corresponde a la máxima velocidad de cambio de la fem de la celda por unidad de volumen de titulante añadido.

Un punto final puede localizarse con mayor precisión graficando valores sucesivos de la velocidad de cambio de la fem de la celda, en función de cada incremento de titulante en las cercanías del punto de inflexión. La posición del máximo de la curva de la primera derivada, corresponde al punto de inflexión de la curva normal de titulación.

El punto de equivalencia puede localizarse con mayor precisión aún usando la curva de la segunda derivada, que se obtiene graficando la aceleración (variación de la velocidad) de la relación fem-volumen en función del volumen de titulante añadido. En el punto final, la segunda derivada es numéricamente igual a cero, pues el valor de la ordenada pasa con gran rapidez de un número positivo a uno negativo.

Las titulaciones potenciométricas llevadas a cabo de manera manual son tediosas y tardadas. Una solución viable, aunque con un costo más elevado, es un aparato automático. Este proporciona un máximo de beneficio, en particular con las reacciones lentas. Es deseable poseer además un aditamento para registrar la curva de valoración completa y la tabla de valores medidos.

Uno de estos aparatos posee unidades de vertido del titulante del tipo jeringa. Estas operan por medio de un tornillo micrométrico conectado a un motor que impulsa al émbolo. Este tipo de unidades protegen al titulante de la oxidación y la

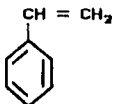
contaminación. Para garantizar una respuesta rápida, la punta de vertido debe estar cerca del electrodo indicador y enfrente del mismo con respecto a la dirección de agitación, de tal modo que dicho electrodo sea bañado por la disolución en una etapa más avanzada de la titulación.

CAPITULO DOS MATERIALES Y METODOS

A. Monómeros.

1. Estireno (IRSA).

a) Propiedades fisicoquímicas (14).



El estireno, feniletileno o vinilbenceno $\text{C}_8\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, posee peso molecular de 104.14, fórmula molecular C_8H_8 , con 92.26 % de C y 7.74 % de H. Se obtiene de etilbenceno por deshidrogenación o por deshidrohalogenación.

Es un líquido aceitoso con color transparente a amarillento, muy refractivo, de olor penetrante. Expuesto al aire y a la luz polimeriza lentamente con formación de peróxidos.

Su densidad a 20°C es 0.9090, su punto de fusión es -33°C , punto de ebullición $145-148^\circ\text{C}$. Índice de refracción a 20°C $n_D^{20} = 1.5463$. Es poco soluble en agua. Soluble en alcohol, eter, acetona, metanol, disulfuro de carbono.

b) Precauciones (15).

Es inflamable, irritante ocular y del sistema respiratorio.

Evite respirar el vapor y el contacto con ojos y piel.

Efectos tóxicos: El vapor irrita los ojos y el sistema

respiratorio. El líquido irrita los ojos y causa severos daños oculares. Es venenoso si se ingiere.

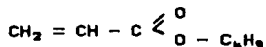
Reacciones peligrosas: La polimerización autocatalizada exotérmica se vuelve espontánea arriba de los 65°C. Expuesto al oxígeno a 40-60°C forma peróxidos que explotan al menor calentamiento.

Peligro de incendio: Flash point 31°C. Límites de explosividad 1.1-6.1 %. Temperatura de autoignición 490°C.

Disposición de derrames: Corte todas las posibles fuentes de ignición. Use careta, goggles y guantes. Aplique un agente dispersante no inflamable y produzca una emulsión con un cepillo y agua y llévelo al drenaje con agua, diluyendo profusamente con agua corriente. Si el dispersante no está disponible, use arena o un adsorbente y transportelo con una pala a un lugar seguro y abierto y entiérrelo. Ventile bien el sitio del derrame.

2. Acrilato de butilo (CELANESE).

a) Propiedades fisicoquímicas (14).



Ester butílico del ácido acrílico, $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$, con peso molecular de 128.17, fórmula molecular $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ con 65.59 % de C, 9.44 % de H y 24.97 % de O. Se puede preparar a partir de n-butanol y acrilato de metilo.

Es un líquido incoloro, $\rho_4^{20} = 0.8986$, p.eb.₇₆₀ = 84-86°C, $n_D^{20} = 1.4190$, $C_p^{-60} = 0.467$ cal/g°C; $\Delta H_{\text{vap}} = 8.11$

kcal/mol; $\Delta H_{comb} = 974.46$ kcal/mol. Solubilidad en agua a 20°C de 0.14 g en 100 ml. Solubilidad de agua en n-acrilato de butilo = 0.8 ml/100 g a 20°C.

b) Precauciones (15).

Es inflamable. Se debe evitar inhalar en vapor. Evite el contacto con los ojos y la piel.

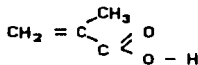
Efectos tóxicos: El vapor puede irritar el sistema respiratorio y causar dolor de cabeza y náuseas. El líquido irrita los ojos y provoca conjuntivitis, irrita la piel y causa dermatitis, si se ingiere actúa como irritante y depresor del sistema nervioso central.

Peligro de incendio: Flash point 27°C; límites de explosividad 1.4-7.6 %; Temperatura de autoignición 399°C. Extinga el fuego con espuma, polvo químico seco o CO₂.

Disposición de derrames: Corte todas las posibles fuentes de ignición. Use careta, goggles y guantes. Aplique un agente dispersante no inflamable y produzca una emulsión con un cepillo y agua y lleve al drenaje con agua, diluyendo profusamente con agua corriente. Si el dispersante no está disponible, use arena o un adsorbente y téngalo con una pala a un lugar seguro y abierto y entérralo. Ventile bien el sitio del derrame.

3. Acido metacrílico (IRSA).

a) Propiedades fisicoquímicas (14).



Acido α -metacrílico, ácido 2-metilpropanóico. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

Peso molecular 88.09 con 55.80 % de C, 7.03 % de H y 37.17 % de O.
Se prepara por deshidratación del ácido α -hidroxidisobutírico.

Prismas con punto de fusión a 16°C . forma un líquido corrosivo con olor acre y repulsivo. $\rho_4^{20} = 1.0153$; p.eb.₇₆₀ = 163°C ; $n_D^{20} = 1.43143$. Soluble en agua caliente. Miscible en alcohol y éter. Polimeriza fácilmente, especialmente calentándolo o con trazas de HCl.

b) Precauciones (15).

Causa quemaduras. Evite inhalar el vapor. Evite el contacto con la piel, los ojos y la ropa.

Efectos tóxicos: El vapor irrita los ojos y el sistema respiratorio. El líquido irrita los ojos y la piel y es muy irritante si se ingiere.

Disposición de derrames: Use guantes y goggles. Cubra el derrame con soda ash (KOH). Lleve todo al drenaje con abundante agua corriente y diluya profusamente.

B. Celda de diálisis.

1. Descripción.

Para obtener un latex lavado por la técnica de

reemplazo del suero, se utiliza una celda agitada diseñada en el laboratorio la cual está basada en las celdas comerciales y que ha sido descrita en la literatura (9, 16). La celda se compone básicamente de un tubo de vidrio de 2.5 pulgadas de diámetro y 18.5 cm de altura, con dos tapas de nylon, una superior y otra inferior.

La tapa superior posee tres tirantes externos de acero inoxidable que sirven para unir ambas tapas y cerrar la celda. Además posee un ducto de entrada de agua de acero inoxidable; una válvula de purga para asegurar que la celda se encuentra totalmente llena al comenzar a operar; un agitador unido en uno de sus extremos a un balero sellado y fijado en la tapa y en el otro a una barra magnética.

La tapa inferior posee un ducto de salida para el suero de lavado, así como un borde sobre el cual se coloca una charola de acero inoxidable, perforada, cuyo propósito es sostener una membrana de filtración (ver Figura 2.1).

2. Funcionamiento.

Se abre la celda desatornillando las tres tuercas de la tapa inferior, que a la vez sirven de patas. Se retira la tapa inferior con cuidado. Se retira también el empaque de hule que se encuentra encima de la charola de acero. Sobre la charola se coloca la membrana de filtración (MILLIPORE VMWP 09025) cuidando no maltratarla. Se pone de nuevo el empaque en su lugar y se vuelve a montar la tapa inferior en su lugar en la celda.

Se aprieta firmemente las tuercas que cierran la celda. Se abre la válvula de purga en la tapa superior. Se inyecta el látex a lavar en el interior de la celda.

Se coloca sobre una charola de agitación magnética y se conecta a un depósito de agua destilada y desionizada colocado a 1.5 m de altura. Se llena con agua del depósito, cuidando de cerrar la válvula de purga al llenarse.

La filtración debe realizarse hasta que la conductividad del suero de filtrado sea semejante a la del agua desionizada. Es necesario también vigilar que la agitación sea continua. Si ésta se detiene el latex se precipita en el fondo tapando la membrana, haciéndola inservible. Después de varios ciclos de lavado, el balero puede llegar a ensuciarse. Se puede lavar dejándolo 24 horas en tolueno y luego con bastante agua y jabón, procurando secarlo bien. Conviene también lubricarlo de vez en cuando.

C. Resinas de intercambio iónico.

En el trabajo de B. Emmille (9) se menciona que las resinas de intercambio iónico utilizadas son: una resina de estireno divinilbenceno sulfonada (catiónica) y otra de igual matriz pero con funcionalidad trietanolamina (aniónica) de la firma Doulite.

EL-AASSER (6) menciona el uso de las resinas Dowex SOW-X4 (catiónica) y Dowex 1-X4 (aniónica) ó también Amberlite MBI (de Rohm & Haas).

Debido a la dificultad de encontrar en el mercado nacional tales resinas, se optó por utilizar las resinas de Química Trépica S. A. que correspondían mejor a la descripción realizada.

Después de comunicarnos con Química Trepic y plantearles nuestro problema nos aconsejaron usar las resinas Amberlite 200 (catiónica) y Amberlite IRA 900 (aniónica) y accedieron a donarnos 1 kg de cada una de las resinas.

1. Amberlite 200. (Química Trépica S.A.) (17)

Amberlite 200 es una resina intercambiadora de cationes fuertemente ácida, macrorreticular con matriz de estireno divinilbenceno y funcionalidad sulfónica ácida. Se encuentra disponible en el mercado en la forma iónica sodio, esto es, al intercambiar cationes, libera al medio cationes Na^+ . Posee una densidad aparente de 0.80 g/cm^3 y densidad real igual a 1.26 g/cm^3 .

El tamaño efectivo de partícula es de 0.49 mm, el contenido de humedad es de 48 % y el rango de pH en el que puede trabajar de 0 a 14. La temperatura máxima de operación es 150°C . La capacidad de intercambio corresponde a 1.7 meq/ml. El porcentaje de hinchamiento reversible, basados en conversión completa es de 3 a 5 % al producirse la reacción $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$.

Posee una excelente estabilidad física y resistencia a la oxidación. Contiene más del 20% de DVB por peso y puede esperarse que proporcione por lo menos tres veces mayor resistencia a la oxidación que las resinas catiónicas

intercambiadoras tipo gel convencional.

Se aplica en acondicionamiento de agua (suavización de agua, desionización, dealcalinización, etc.); separación de tierras raras, separación de aminoácidos, procesos químicos, etc.; donde se desee un máximo de vida de operación.

2. Amberlite IRA 900. (Química Trepic S.A.) (17)

Amberlite IRA 900 es una resina intercambiadora aniónica fuertemente básica, con funcionalidad de amonio cuaternario. Su matriz es de estireno divinilbenceno y se encuentra disponible en la forma iónica cloruro, lo cual significa que al intercambiar aniones liberará al medio cloruros, Cl^{\ominus} . Su densidad aparente corresponde a 0.67 g/cm^3 y la verdadera a 1.07 g/cm^3 . El tamaño efectivo de las perlas es 0.53 mm con un contenido de humedad de 60 %. El rango de pH óptimo para esta resina va de 0 a 14. La temperatura máxima a la que se debe operar con ella es de 60°C en la forma OH^{\ominus} y de 77°C en la forma Cl^{\ominus} . La capacidad de intercambio es de 1.0 meq/ml. Su hinchamiento reversible es de 15 a 20 %, basados en conversión completa de la reacción $\text{Cl}^{\ominus} \rightarrow \text{OH}^{\ominus}$.

Amberlite IRA 900 es una resina especialmente adecuada para desionización a altos flujos. Sus usos comprenden el acondicionamiento de agua (desionización; remoción de sílice, desoxigenación) recuperación de orgánicos de alto peso molecular de las corrientes de proceso; decoloración y desionización de disoluciones de azúcar.

3. Lavado de las resinas.

Se lavan las resinas primero con agua desionizada caliente más metanol hasta que no se elimine ningún color. Entonces se continúa con el siguiente procedimiento para 1 kg de cada resina (18).

Aniónica					Catiónica				
Ciclo	1	2	3	4	Ciclo	1	2	3	4
HCl 2N 3000 ml					NaOH 3N 3000 ml				
Agua caliente 55°C 4 l					Agua Caliente 55°C 4 l				
CH ₃ OH 3 l					CH ₃ OH 3 l				
Agua fría 4 l					Agua fría 4 l				
NaOH 3N 3 l					HCl 3 N 3 l				
Agua caliente 55°C 4 l					Agua caliente 55°C 4 l				
CH ₃ OH 3 l					CH ₃ OH 3 l				
Agua fría 4 l					Agua fría 4 l				

El lavado completo de las resinas comprende cuatro ciclos tal como están descritos aquí. Remarcamos que las cantidades están calculadas para un kilogramo de resina Aniónica

o catiónica). Para cantidades menores de resina se deben escalar las cantidades de reactivo en las mismas concentraciones aquí anotadas.

Se realizó un cambio en el procedimiento de lavado de las resinas que nos proporcionó la maestra A. Cruz (18). En el procedimiento original la resina aniónica se lavaba primero con NaOH y después con HCl. Con tal procedimiento la resina terminaba, después del cuarto ciclo, en forma Cl^{\ominus} que no nos sirve. Cambiamos de orden los reactivos para que la resina quedara en forma OH^{\ominus} que es la que deseamos.

4. Uso de las resinas. (1. 9. 16)

Se lavan las resinas como se ha descrito aquí y con ellas se realizan varios lavados por lotes del latex que consisten en lo siguiente:

Una parte del latex final se diluye al 3-5% de sólidos y se coloca en un vaso de precipitados. Se vierte en el mismo una cantidad suficiente de resinas catiónica y aniónica en proporción 50/50 y se agita con ayuda de una barra magnética durante aproximadamente 45 min.

Hecho lo anterior se filtra el latex y se mide su conductividad. Si ésta no es lo suficientemente cercana a la del agua desionizada, se debe repetir el proceso de lavado y filtrado cuantas veces sea necesario.

D. Titulador Mettler DL 20 (19).

El titulador compacto Mettler DL 20 es una estación de análisis volumétrico completa. Permite llevar a cabo y evaluar titulaciones de forma automática. Con el peso de la muestra en las unidades adecuadas se logra un reporte en las unidades correctas.

Una característica importante del titulador Mettler DL 20 es su fácil operación. En la mayoría de los casos una titulación simple puede realizarse con la configuración prototipo.

El Mettler DL-20 maneja diferentes parámetros de configuración para realizar diversos tipos de titulación. Estos son:

PARAMETRO 1 :MODO DE TITULACION.

- X X 1 :Titular hasta el primer punto de equivalencia.
- X X 2 :Determinación del salto máximo.
- X X 3 :Todos los puntos de equivalencia.
- X X 4 :Punto final positivo.
- X X 5 :Punto final negativo.
- X 1 X :Titulación en pH.
- 1 X X :Alta resolución.

PARAMETRO 2 :TIPO DE REACCION.

- X X 1 :Reacción rápida (estandar).
- X X 2 :Titulación más precisa.
- X X 3 :Sistemas lentos.
- X 1 X :Salto brusco de la señal.
- 1 X X :Salto bajo pronunciado.

PARAMETRO 3 :VERTIDO PREVIO.

Cantidad de reactivo, en volúmenes de bureta, que será vertido antes de que se inicie la valoración.

PARAMETRO 4 : VOLUMEN MAXIMO.

Máximo volumen de reactivo a usar en la reacción en términos de volumen de bureta.

PARAMETRO 5 : PUNTO FINAL.

Dependiendo del parámetro 1 el punto final será en pH o en mV.

PARAMETRO 6 : AGITACION.

Tiempo de agitación medido en segundos antes de iniciar la titulación.

PARAMETRO 7 : RESULTADOS.

X X X 0 : Ninguna curva.
X X X 1 : Curva de titulación.
X X X 2 : Derivada de la curva de titulación.
X X X 3 : Ambas curva y derivada.
X X 1 X : Señal inicial.
X 1 X X : Tabla de valores leídos.
1 X X X : Error señal acústica.
2 X X X : Ninguna señal de audio.

PARAMETRO 8 : CONFIGURACION DEL SISTEMA.

X X X 0 : Ningun aparato de salida.
X X X 1 : Impresora/trazador 2400 baud, 8 bit, sin paridad.
X X X 2 : Sistema de laboratorio, 2400 baud, 7 bit, paridad par.
X X X 3 : Sistema de laboratorio e impresora/trazador.
X X X 4 : Impresora Mettler GA44

Están disponibles además los parámetros de configuración 9, A, B y C que se usan en titulaciones especiales y que no es necesario describir aquí. Nosotros utilizamos la siguiente lista de configuración:

Tabla 2.1: Parámetros.

PARAMETRO:	CONFIGURACION:
1	113
2	3
3	0
4	1
5	0
6	1800 (NaOH) 800 (HCl)
7	11
8	1
9	0
A	0
B	0
C	0

Antes de realizar la titulación se pregunta por el peso de la muestra y el número de identificación. El resto del procedimiento es automático. Pueden conectarse una balanza y una impresora eliminando la necesidad de equipo adicional. Funciones auxiliares especiales permiten determinar la concentración del titulante, así como la determinación de un blanco necesario en ciertos tipos de análisis.

El Mettler DL 20 es especialmente útil en los casos en que se requiere de una estación de trabajo para un tipo particular de análisis.

1. Descripción.

El titulador Mettler DL 20 se compone de las siguientes partes:

- a) El instrumento Mettler DL 20
- b) Cable para conexión a fuente de 110 V 60 Hz CA

- c) Buretas intercambiables de varios volúmenes con pistón, empaque para el pistón, soporte para la bureta, tubos de succión y descarga.
- d) Pedestal para titulación.
- e) Vasos desechables de polipropileno de 100 ml.
- f) Electrodo de vidrio tipo universal.
- g) Agitador con propela.
- h) Cable interface conversión DL20 - RS232C

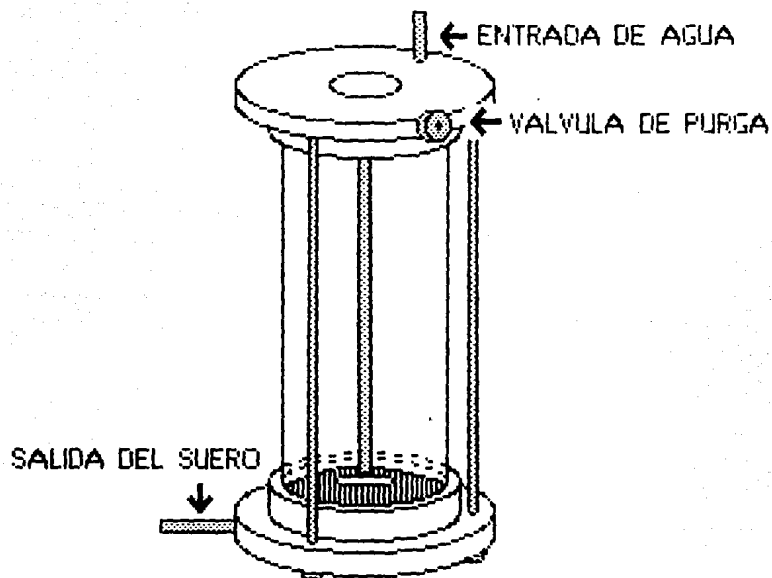
2. Funcionamiento. (19)

Al encender el instrumento (para la instalación, referirse al manual), se pide ingresar la fecha actual en la forma día, mes y año, se puede aceptar la fecha almacenada oprimiendo [RESET].

Todas las operaciones pueden ser abortadas pulsando la tecla [RESET], la cual llena además la bureta y pone la pantalla en ceros. Si el resultado de la última operación sigue en memoria, entonces éste permanece en la pantalla.

Antes de llevar a cabo la titulación es recomendable revisar los parámetros de configuración.

Una vez colocados el titulante en la bureta y la disolución problema en el pedestal, junto con el agitador, el electrodo y el tubo de descarga de la bureta se puede proceder con la titulación. La descripción detallada del proceso de operación se puede observar en la figura 2.2.



**FIGURA 2.1 CELDA DE ULTRAFILTRACION
FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.**

TITULACION EN EL METTLER DL-20.

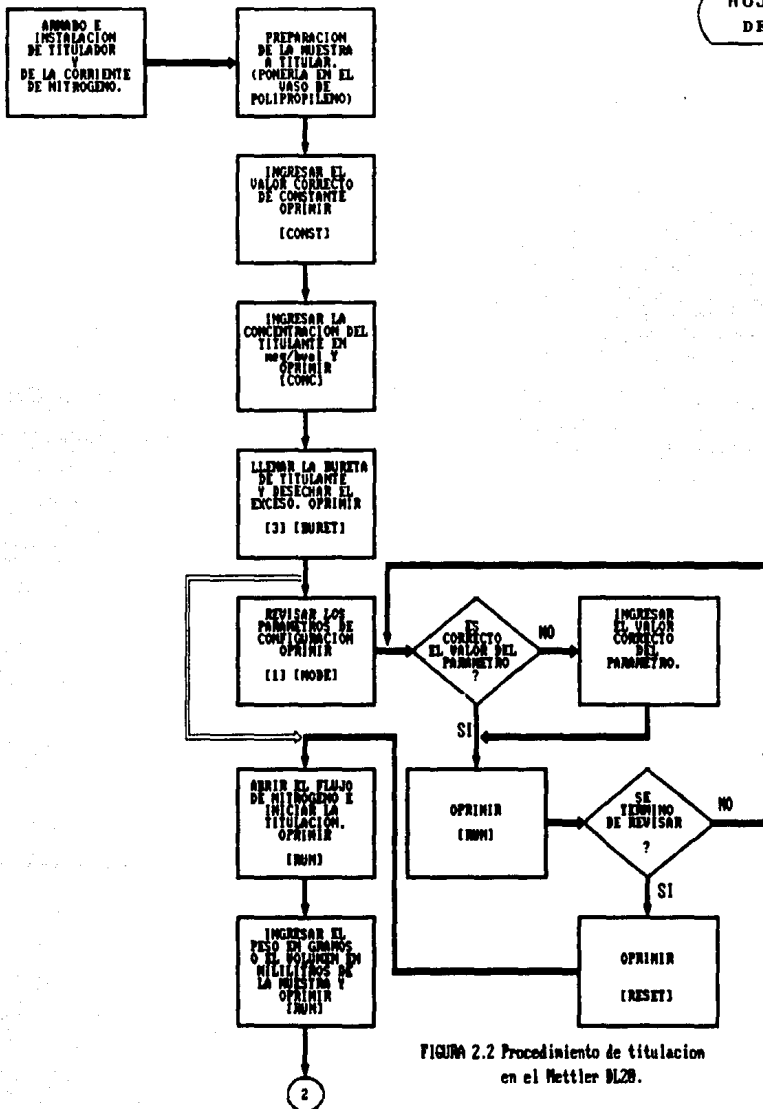


FIGURA 2.2 Procedimiento de titulacion en el Mettler DL20.

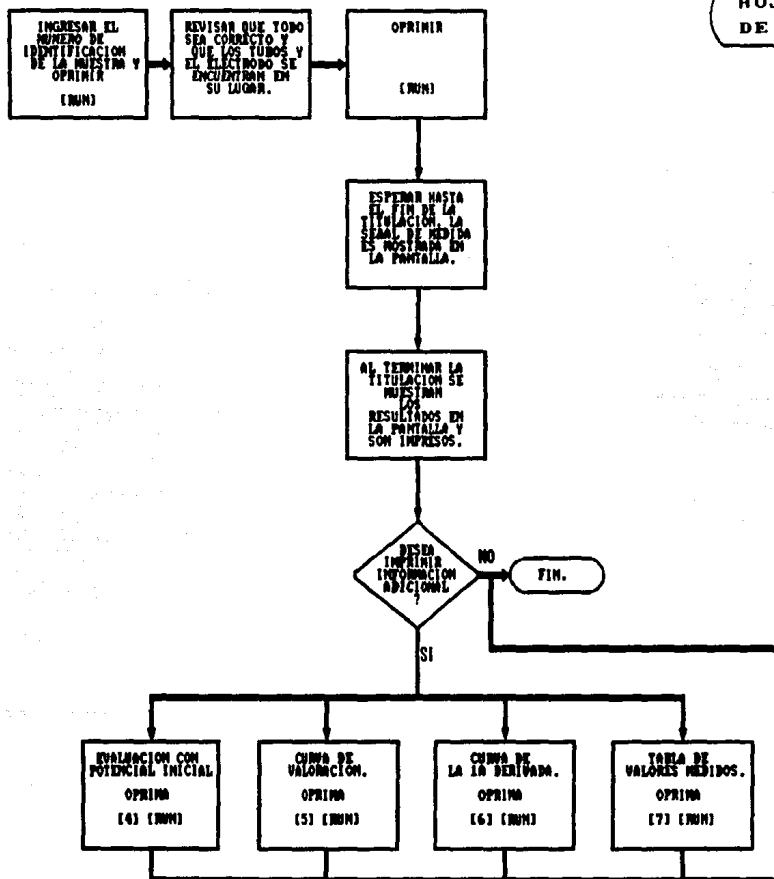


FIGURA 2.2 (Cont.) Procedimiento de titulación en el Mettler DL20.

CAPITULO TRES

RESULTADOS EXPERIMENTALES

A. Características de los látex.

Los látex caracterizados fueron sintetizados en el Laboratorio de Polímeros de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM por el I. Q. Rodolfo Flores Flores como parte de su tesis de maestría.

Los tres látex se prepararon con la formulación que se muestra en la tabla 3.1, los dos primeros se prepararon por proceso de adición por etapas (ADPE) (9) -que consiste en adicionar el ácido metacrílico cuando se tiene una conversión elevada- y el tercero en proceso por lotes.

TABLA 3.1 Formulación de los látex.

	gramos	%peso
Estireno	66.49	8.85
ABu	80.15	10.67
AMA	3.36	0.45
LSS	1.15	0.15
K ₂ S ₂ O ₈	0.33	0.04
H ₂ O	600.0	79.84
TOTAL	751.48	100.00

De cada uno de los látex finales se obtuvo su porcentaje de sólidos por gravimetría y se muestra en la tabla 3.2.

TABLA 3.2 % de sólidos látex final.

látex	% sólidos	proceso
1	20.1	ADPE (90%)
2	19.6	ADPE (80%)
3	20.3	LOTES

Las curvas de titulación y las de las primeras derivadas se incluyen en el apéndice.

B. Látex limpio por intercambio iónico.

Los látex fueron limpiados por el proceso de intercambio iónico por lotes (1, 9, 16), y durante varias veces hasta que su conductividad fuera menor a $20 \mu S / cm$.

Con los datos de la tabla 3.1 calculamos el número de milimoles de ácido carboxílico por 100 gramos de látex por medio de:

$$\frac{m\text{moles}}{100 \text{ g}} = \frac{\% \text{ peso}}{P.M.} * 1000 \quad (3.1)$$

donde P.M. = Peso molecular del ácido metacrílico.

A continuación calculamos el número teórico de funciones carboxílicas en el látex final en μ moles por gramo de polímero usando la siguiente fórmula:

$$\frac{\mu \text{ mol}}{\text{g pol}} = \frac{m \text{ moles}/100 \text{ g}}{\% \text{ sólidos}} * 1000 \quad (3.2)$$

Resumimos los resultados en la tabla 3.3 :

TABLA 3.3 Grupos COO^{\ominus} en los látex finales.

látex	mmol/100 g pol.	μ mol/g pol.
1	5.2	260.0541
2	5.2	266.6882
3	5.2	257.4920

Vamos a calcular la cantidad teórica de funciones sulfato que podemos esperar en la superficie de las partículas. Cada mol de persulfato ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) producirá dos moles de iones sulfato (SO_4^{\ominus}). Usamos la fórmula 3.1 para calcular los mmoles por 100 g de sulfatos y la fórmula 3.2 para los μ moles por g de polímero. Los resultados se encuentran en la tabla 3.4.

TABLA 3.4 Grupos SO_4^{\ominus} en los látex finales.

látex	mmol/100 g pol.	μ mol/g pol.
1	0.296	14.7233
2	0.296	15.0989
3	0.296	14.5782

1. Titulación con NaOH.

Para encontrar el número de funciones carboxílicas en la superficie debemos averiguar la cantidad de titulante (NaOH) necesaria para neutralizar las funciones COO^{\ominus} en unidades de volumen de bureta (bvol), de las titulaciones potenciométricas de los látex lavados por intercambio iónico. Los resultados de las titulaciones se resumen en la tabla 3.5. Los volúmenes se expresan como bvol.

En todas las titulaciones se utilizaron 30 ml de látex

limpio al cual se le burbujeó nitrógeno por espacio de media hora antes de realizar la titulación y durante ésta se mantuvo el nitrógeno. La bureta utilizada en todos los casos fue de 10 ml. La normalidad del NaOH fue de 0.0812 (0.812 meq/bvol).

TABLA 3.5 Resultados potenciométricos.

Corrida	Vac. fte.	Vac. deb.	Veq.
1	0.0047	0.4013	0.3966
2	0.0054	0.399	0.3936
3	0.0041	0.1007	0.0966

donde: Vac. fte. : Volumen equivalente de ácidos fuertes.
 Vac. deb. : Volumen equivalente de ácidos débiles.
 Veq. : Volumen equivalente de funciones COO^-
 igual a $\text{Vac. deb.} - \text{Vac. fte.}$

El porcentaje de sólidos de los látex limpios se obtiene por gravimetría y los resultados se exponen en la tabla 3.6

TABLA 3.6 % sólidos látex limpios

Látex	% sólidos
1	4.4
2	4.36
3	4.81

Los grupos COO^- reales se calculan por medio de (9):

$$N = \frac{V_{eq} \times T_{NaOH}}{V_s \times \% \text{ sol.}} \times 1000 \quad (3.3)$$

donde N = Grupos COO^- en la superficie en $\mu \text{ mol/g pol.}$

T_{NaOH} = Título de NaOH en meq/bvol.

V_{eq} = Volumen equivalente de grupos COO^{\ominus} .

V_s = Volumen de la muestra.

% sol = % de sólidos del latex limpio.

Haciendo los cálculos se tiene que:

TABLA 3.7 Grupos COO^{\ominus} detectados.

Látex	N
1	243.9691
2	244.3450
3	54.3584

Podemos ahora comparar los resultados obtenidos en la tabla 3.3 con los de la tabla 3.7 :

TABLA 3.8 Comparación de resultados.
Grupos COO^{\ominus}

Látex	Teórico	Experimental	%
1	260.0541	243.9691	93.8147
2	266.6882	244.3450	91.6220
3	257.4920	54.3584	21.1107

Para los grupos sulfato, tomamos los resultados de la titulación de ácidos fuertes y realizamos los cálculos con la fórmula (3.3). los resultados se resumen en la tabla 3.9.

TABLA 3.9 Comparación de resultados.
Grupos SO_4^{\ominus} .

Látex	Teórico	Experimental	%
1	14.7233	2.8912	19.6370
2	15.0989	3.3523	22.2023
3	14.5782	2.3071	15.8259

2. Titulación con HCl.

Inmediatamente después de la titulación con NaOH se realizó la titulación con HCl, sin suspender el burbujeo de nitrógeno hasta alcanzar un pH de aproximadamente 2.0, en el cual el látex limpio precipita.

La concentración del HCl utilizado para las titulaciones fue de 1.785 meq/bvol y las buretas utilizadas fueron de 20 ml.

Los datos que resultan de las titulaciones se resumen en la tabla 3.10 :

Látex	V _{NaOH}	V _{COO-}	V _{eq}
1	0.3152	0.5050	0.1898
2	0.3258	0.5140	0.1882
3	0.4018	0.4583	0.0567

donde: V_{NaOH} = Volumen para neutralizar el NaOH.

V_{COO-} = Volumen para neutralizar los grupos COO[⊖]

V_{eq} = Volumen equivalente.

Para calcular el número experimental de grupos carboxilo encontrados con HCl utilizamos la misma fórmula expuesta arriba, pero para HCl (9):

$$N = \frac{V_{eq} \times T_{HCl}}{V_s \times \% \text{ sol.}} \times 1000 \quad (3.4)$$

Usamos de nuevo los datos de la tabla 3.6 para realizar los cálculos. Los resultados los resumimos en la tabla 3.11

TABLA 3.11 Comparación de resultados.

Látex	Teórico	Experimental	%
1	260.0541	256.6614	98.6954
2	266.6882	256.8326	96.3045
3	257.4920	70.1383	27.2390

C. Látex limpio por reemplazo del suero.

Los látex se limpiaron con el procedimiento descrito en el capítulo dos de este trabajo. El tiempo promedio que el látex permaneció confinado en la celda fue de 11 días, durante los cuales se obtuvo un promedio de 1.5 l de suero por corrida.

Durante el tiempo de lavado la vigilancia de la agitación fue constante y de nuevo la meta era alcanzar una conductividad suficientemente baja.

1. Titulación con NaOH.

De nuevo realizamos las titulaciones de los látex limpios con NaOH. En todos los casos se titularon 30 ml de látex con NaOH 0.0811 N (0.811 meq/bvol), se usaron buretas de 10 ml. Los resultados se resumen en la tabla 3.12 :

TABLA 3.12 Resultados potenciométricos.

Corrida	Vac. fte.	Vac. deb.	Veq.
1	0.014	0.4579	0.4439
2	0.0054	0.4380	0.4326
3	0.0102	0.1408	0.1307

Obtenemos los porcentajes de sólidos de los latex limpios por gravimetría, los resultados se encuentran en la tabla 3.13:

Látex	% sólidos
1	5.0153
2	5.8831
3	5.7029

Realizamos los cálculos con la ecuación (3.3) y los resultados los resumimos en la tabla 3.14:

Látex	N
1	239.2698
2	198.7833
3	61.9317

Ahora comparamos los resultados de la tabla 3.14 con los de la tabla 3.3, esto se encuentra en la tabla 3.15:

Látex	Teórico	Experimental	%
1	260.0541	239.2698	92.0077
2	268.6882	198.7833	74.5377
3	257.4920	61.9317	24.0519

Con los resultados de la tabla 3.12 y la ecuación (3.3)

calculamos el número de grupos sulfato detectados en la superficie, los resultados se resumen en la tabla 3.16:

Látex	Teórico	Experimental	%
1	14.7233	7.5462	51.2539
2	15.0989	2.4813	16.4340
3	14.5782	4.8114	33.0039

2. Titulación con HCl.

Para las titulaciones con HCl utilizamos de nuevo 30 ml de muestra y HCl de concentración 0.0911 N (1.822 meq/bvol). Los resultados de las titulaciones potenciométricas se muestran en la tabla 3.17:

Látex	V_{NaOH}	$V_{\text{CoO-}}$	V_{eq}
1	0.1835	0.3940	0.2105
2	0.8032	0.7982	0.1950
3	0.2970	0.4225	0.1355

Realizamos los cálculos con la ecuación (3.4) y los resultados de la tabla 3.12, los resultados se resumen en la tabla 3.18

TABLA 3.18 Grupos COO⁶ detectados.

Látex	N
1	254.9073
2	201.3054
3	144.3014

De nuevo, podemos realizar la comparación con los datos teóricos, lo que se muestra en la tabla 3.19:

TABLA 3.19 Comparación de resultados.

Látex	Teórico	Experimental	%
1	260.0541	254.9073	98.0209
2	266.6882	201.3054	75.4835
3	257.4920	144.3014	56.0411

3. Sueros recolectados.

En el suero recolectado de los lavados por reemplazo del suero se realizaron las titulaciones potenciométricas. Los resultados de las titulaciones con HCl 0.0911 N (1.822 meq/bvol), utilizando una bureta de 20 ml se muestran en la tabla 3.20. Las titulaciones se realizaron por retroceso, agregando primero 10 ml de NaOH 0.0811 N.

TABLA 3.20 Titulación con HCl

Látex	V _{NaOH}	V _{COO-}	V _{eq}
1	0.4740	• • •	• • •
2	0.3898	0.4268	0.0370
3	0.3937	• • •	• • •

Se detectan dos puntos de equivalencia para el suero de

el látex dos solamente. Estos puntos de equivalencia nos dan un total de 20.7776 μ moles/g de grupos ácidos débiles en el suero.

D. Discusión de los resultados.

La forma de las curvas de titulación obtenidas al dosificar NaOH coincide bastante bien con las obtenidas por MUROI (7) en semejantes condiciones.

La diferencia entre los valores obtenidos por titulación directa con NaOH y titulación por retroceso con HCl se puede explicar debido al hinchamiento que las partículas sufren durante la primera fase de la titulación. Además el Dr. L. Rios nos indicó la posibilidad de que las cadenas superficiales se difundan hacia la interfase agua-partícula formando una especie de "cabellera" alrededor de las partículas, permitiendo el acceso a más grupos COO^{\ominus} .

Se ha mencionado que el problema más fuerte de los métodos de limpieza es la eliminación del CO_2 (6). Para resolverlo se sugieren dos métodos: 1) el burbujeo intenso y prolongado de N_2 y 2) la titulación de una misma cantidad del medio usado en la síntesis (que en emulsión suele ser agua desionizada) y usar este resultado como blanco (6). Nosotros optamos por el primero, puesto que en productos comerciales no tenemos acceso al medio dispersor en el que se realizó la síntesis.

Además, aunque se mantiene el burbujeo de nitrógeno durante la titulación esto no excluye que el mismo nitrógeno se

encuentre contaminado con impurezas que hacen variar los resultados de la caracterización.

Resumimos los resultados en la tabla 3.21, en la tabla 3.22 y en las figuras 3.1 y 3.2.

TABLA 3.21 Resumen de las titulaciones potenciométricas Grupos COO ^e .					
Látex	Grupos ácidos débiles detectados en (µeq/g pol.):				
	I.I. NaOH	I.I. HCl	R.S. NaOH	R.S. HCl	Suero HCl
1	243.96	256.7	239.27	254.90	- - - -
2	244.36	256.83	198.78	201.31	20.78
3	54.36	70.14	61.93	144.30	- - - -

TABLA 3.22 Resumen de las titulaciones potenciométricas Grupos SO ₃ ^e .		
Látex	Grupos ácidos fuertes detectados en (µeq/g pol.):	
	I.I. NaOH	R.S. NaOH
1	2.8912	7.5462
2	3.3523	2.4823
3	2.3071	4.8114

donde : I.I. NaOH = látex lavado por intercambio iónico titulado con NaOH.

I.I. HCl = *Idem.* titulado con HCl.

R.S. NaOH = látex lavado por reemplazo del suero titulado con NaOH.

R.S. HCl = *Idem.* titulado con HCl.

En todos los casos donde nos fue difícil interpretar la curva de titulación, recurrimos, como se explicó en el capítulo uno de este trabajo, a la curva de la primera derivada y tomamos

como punto de equivalencia el de mayor primera derivada. Incluimos los trazos de las primeras derivadas de las titulaciones.

Un problema común en la polimerización en emulsión con monómeros polares como el AMA es que se favorece la polimerización en fase acuosa y este polímero soluble se pierde en la fase de lavado.

1. Latex lavado por intercambio iónico.

Según los resultados de las titulaciones potenciométricas, en el proceso de adición por etapas la mayoría del ácido metacrílico se encuentra en la superficie de las partículas, mientras que en el proceso por lotes se encuentra solo una pequeña cantidad en la superficie.

La cantidad de grupos ácidos titulados con HCl es mayor debido, posiblemente, al hinchamiento de las partículas durante la titulación con NaOH. Los trabajos de NISHIDA,S (5) y LONCAR,F.V. (20) reportan el hinchamiento de copolímeros carboxílicos en medio alcalino.

La cantidad de grupos ácidos detectados fuertes se encuentra dentro de lo esperado. Tenemos que un promedio del 20 % de los sulfatos se encuentra en la superficie.

2. Latex lavado por reemplazo del suero.

Los resultados potenciométricos son bastante cercanos a los encontrados por intercambio iónico. Los resultados de los látex uno y dos en general son menores posiblemente por una de las

siguientes razones: 1) hidrólisis de parte de los grupos ácidos fuertes durante el lavado. 2) adsorción de impurezas en el agua de lavado sobre los grupos ácidos fuertes ó 3) remoción más eficiente de los grupos superficiales adsorbidos (6).

Este método de lavado nos permite tener acceso a los grupos en el suero. Aunque con la técnica de titulación empleada sólo fue posible detectar los grupos de la corrida dos. Para la corrida tres puede ser un resultado lógico, ya que el proceso de polimerización permite que la mayoría de los grupos queden enterrados en las partículas.

El resultado de la titulación de grupos ácidos fuertes para la corrida uno es desusadamente alto, si se toma en cuenta que el iniciador tiene eficiencia de menos del 40 %. El resultado sugiere que más del 50 % de los sulfatos están en la superficie, lo cual es improbable.

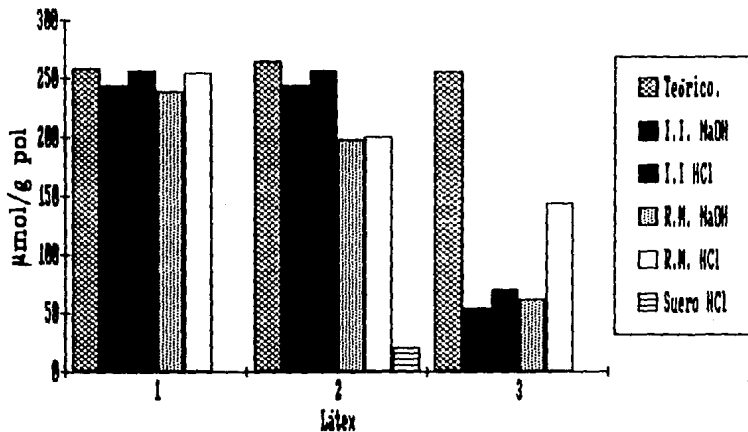


Figura 3.1 Resumen de las titulaciones potenciométricas.

Grupos COO^- .

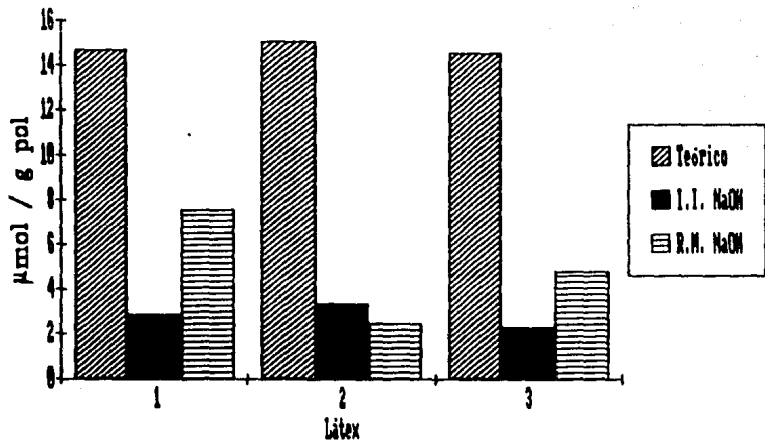


Figura 3.2 Resumen de las titulaciones potenciométricas.

Grupos SO_4^{\ominus} .

CAPITULO CUATRO

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

A. Conclusiones generales.

En el presente estudio ha quedado demostrado que la potenciometria es un buen recurso de caracterización superficial, aunque no el único.

Es bien sabido que ningún método analítico es suficiente por si mismo para obtener toda la información necesaria en la caracterización de un material. Es necesario apoyar la información aquí obtenida con titulaciones conductimétricas de los látexes y del suero.

Las titulaciones demuestran que gran parte del ácido metacrílico adicionado se incorpora a la superficie, excepto en el látex número tres, en el que la mayoría del ácido se encuentra enterrado en las partículas.

Los resultados de ambos métodos de limpieza tienen poca diferencia entre si y esto demuestra que ambos métodos son útiles en la caracterización de los látex.

La cantidad de grupos funcionales superficiales está en función del método de polimerización utilizado. El proceso de adición por etapas permite que más grupos queden en la superficie, mientras que el proceso por lotes produce una gran cantidad de grupos enterados.

B. Intercambio iónico.

El intercambio iónico es un método de limpieza de látex práctico, rápido y eficiente. Sin embargo, el lavado de las resinas consume mucho tiempo. Las resinas de intercambio elegidas funcionan de manera semejante a las mencionadas en la literatura (6, 9). El método de lavado de las resinas fué modificado y se obtuvieron buenos resultados.

C. Reemplazo del medio.

El reemplazo del medio resultó ser más simple que el lavado por intercambio iónico. Se lleva más tiempo, aproximadamente once a doce días por látex. Los reactivos que se encuentran en el suero de lavado están muy diluidos, de ahí la dificultad para detectarlos. No fue posible detectar los ácidos débiles en el suero del látex 1 ni en el del 3.

D. Potenciometría.

Aún que la potenciometría es un método bastante preciso, no posee suficiente sensibilidad para detectar cantidades muy pequeñas de reactivo. No fue posible por este método cuantificar la cantidad de grupos sulfato en el suero.

Las curvas de titulación poseen difícil interpretación, sobre todo para el primer punto de equivalencia en las titulaciones con NaOH. Los puntos de equivalencia se detectan mucho mejor con la curva de la primera derivada.

E. Perspectivas.

Sugerimos complementar los datos de este estudio con los que se obtengan de las titulaciones conductimétricas para tener información más precisa.

Se debe además correr las titulaciones con el polímero disuelto en piridina para poder titular los grupos ácidos totales, no solo los superficiales y poder saber cuántos quedan realmente en la superficie y cuántos enterrados.

Sería así mismo de gran utilidad contar con un titulador conductimétrico automatizado para poder contrastar y complementar los resultados de las titulaciones.

Es también recomendable encontrar un método para concentrar el suero de lavado y poder detectar con más precisión los grupos presentes.

Para analizar con mayor precisión la distribución de grupos ácidos en la partícula se pueden realizar titulaciones dependientes del tiempo (5, 20).

Otro estudio que se puede realizar en este sentido es tratar de medir el hinchamiento de las partículas de látex en pH

alcalino, el cual se reporta en los trabajos de NISHIDA (5),
EMMILIE (9) y LONCAR (20).

BIBLIOGRAFIA

1. - EL-AASSER, M. S. "Surface characterization of latexes." en EL-AASSER, M. S. (compilador). "Advances in emulsion polymerization and latex technology" Emulsion Polymers Institute, Lehigh University, Bethehen, PA E.U.A. 1986 Vol 2.
2. - RODRIGUEZ, F. "Principios de sistemas de polimeros." México, D. F. Editorial El Manual Moderno S.A. de C.V. 1984.
3. - CESKA, G.W. *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 2493-2499, (1974)
4. - VIJAYENDRAN, B. R. *J. Appl. Polym. Sci.* 23, 893-901, (1979).
5. - NISHIDA, S. (et al). *ACS Symposim Series* 165, 291-314, (1981).
6. - EL-AASSER, M. S. *Sci. Tec. Polym. Coll.* 2, 422-448, (1983).
7. - MUROI, S. *J. Appl. Polym. Sci.* 10, 713, (1966).
8. - DONNERS, W. A. B. & PEETERS, L. G. *Macromol. Chem. Suppl.* 10/11, 297-303, (1985).
9. - EMMILIE, B. "Fonctionnalisation de copolymeres methacrylate de methyle/acrilate de nbutyle en emulsion." Lyon, Francia. Tesis de doctorado. 1984
10. - PERRY, R. H. (et al). "Chemical engineers' handbook." Tokio, Japón. McGraw-Hill. 1973. 5a. Edición.
11. - "Seminario para resinas de intercambio ionico Amberlite." México, D. F. Química Trepic S.A.

12. -AGUIPPE, M. E. "Diseño de una planta para la fabricación de resinas de intercambio iónico." México, D.F. Tesis profesional. U.N.A.M. 1988.
13. -WILLARD, H. H. (et al.). "Métodos instrumentales de análisis." México, D.F. Compañía Editorial Continental S.A. 1988. 2a. Edición.
14. -WINDHOLZ, M. (ed.) "The Merck Index." New York, E.U.A. Merck & Co. 1983 10a. Edición.
15. -BRETHERIC, L. (ed.) "Hazards in the chemical laboratory." Oxford, Inglaterra. The Royal Society of Chemistry. 1981. 3a. Edición.
16. -AHMED, S. M. (et. al.) *J. Coll. Inter. Sci.* 73,2.(1980).
17. -"Amberlite. Resinas de intercambio iónico. Tabla de propiedades típicas y aplicaciones." México, D.F. Química Trepic S.A.
18. -CRUZ, A. Comunicación personal.
19. -Mettler DL-20. Manual del Usuario.
20. -LONCAR, F. V., EL-AASSER, J. W., VANDERHOFF, J. W. "Alkali - swellability of carboxylated poly 2 - ethylhexyl acrylate latexes" *Die Macromol. Chem.*

APENDICE

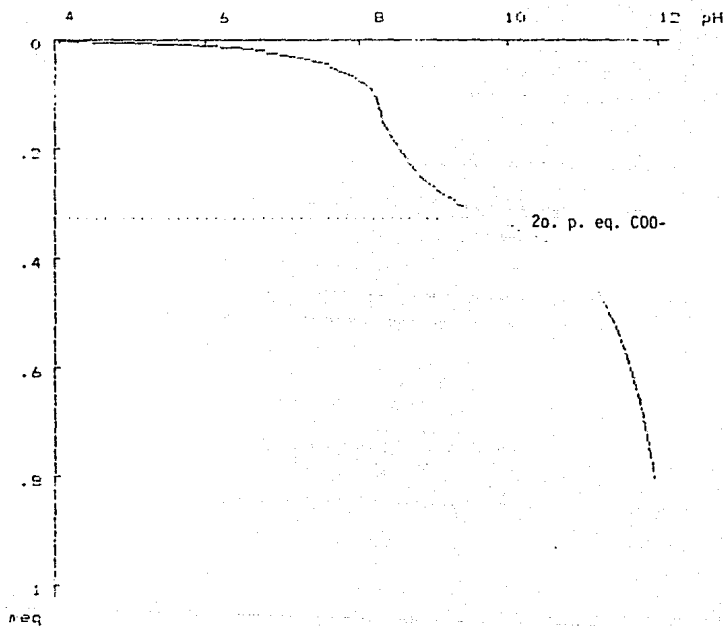


Figura A1. Titulación del látex 1 limpio por intercambio iónico con NaOH. Curva de titulación.

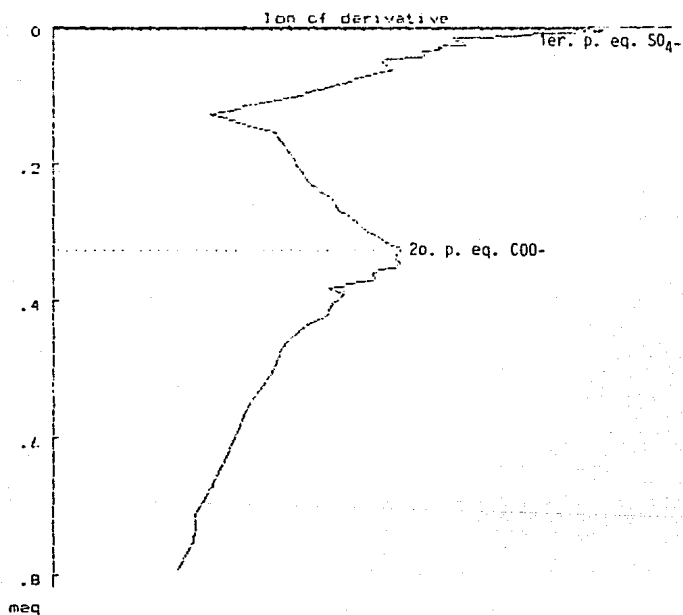


Figura A2. Titulación del látex I limpio por intercambio iónico con NaOH. Curva de la primera derivada.

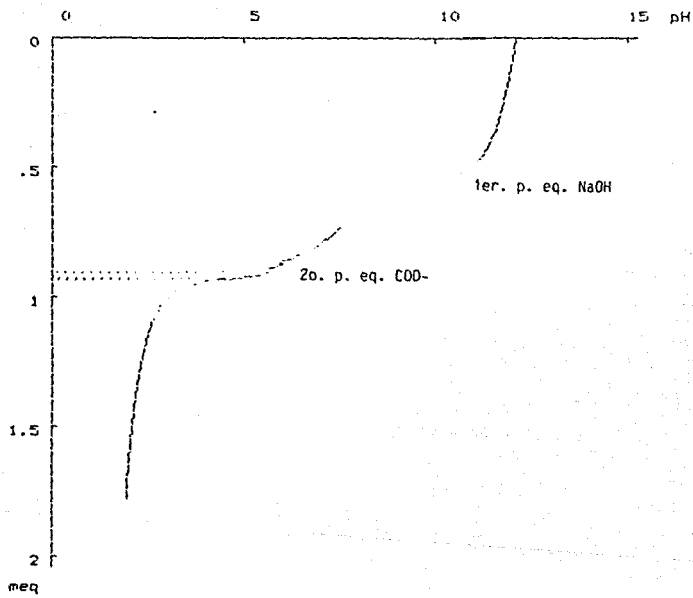


Figura A3. Titulación del látex 1 limpio por intercambio iónico con HCl. Curva de titulación.

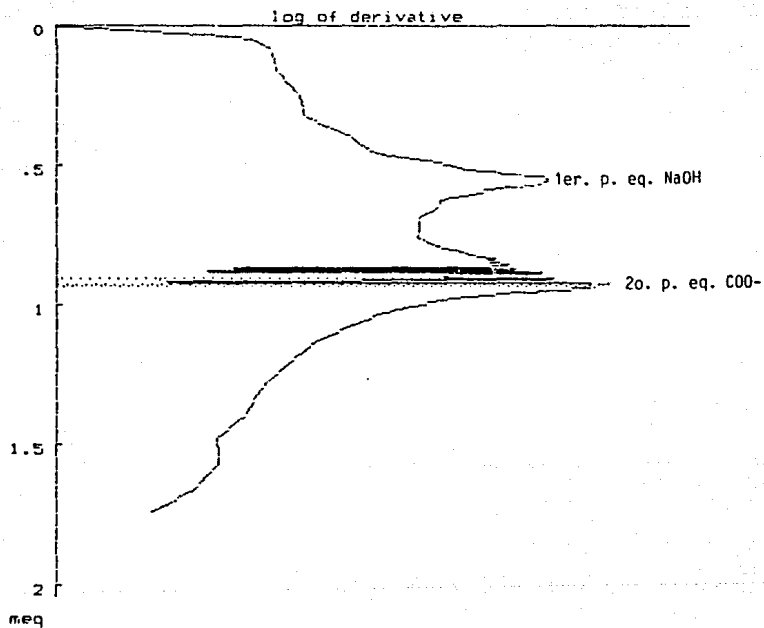


Figura A4. Titulación del látex I limpio por intercambio iónico con HCl. Curva de la primera derivada.

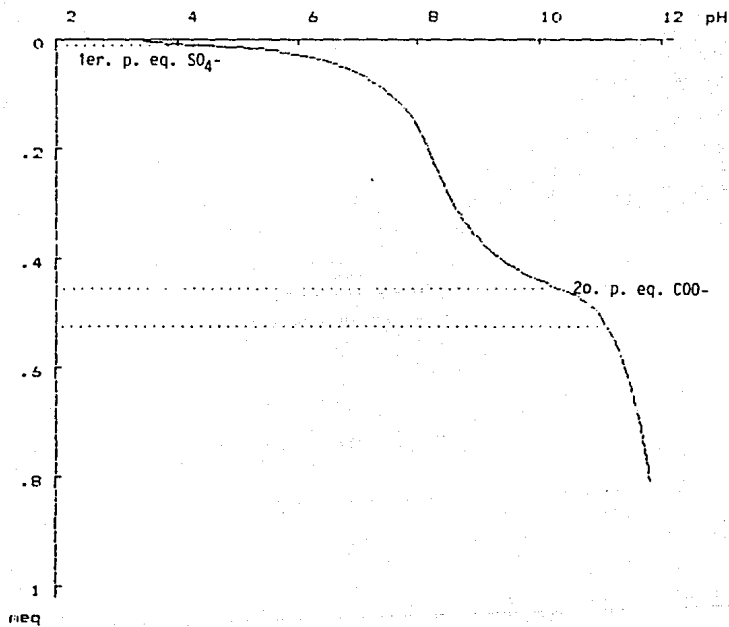


Figura A5. Titulación del látex 1 limpio por reemplazo del suero con NaOH. Curva de titulación.

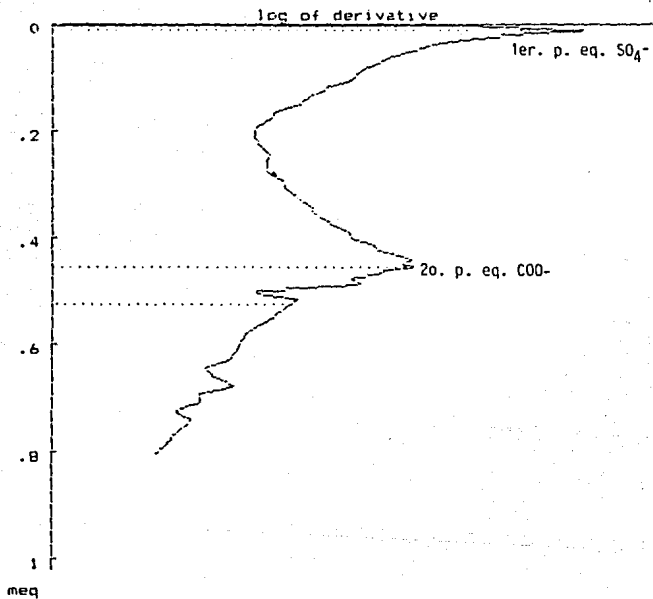


Figura A6. Titulación del látex I limpio por reemplazo del suero con NaOH. Curva de la primera derivada.

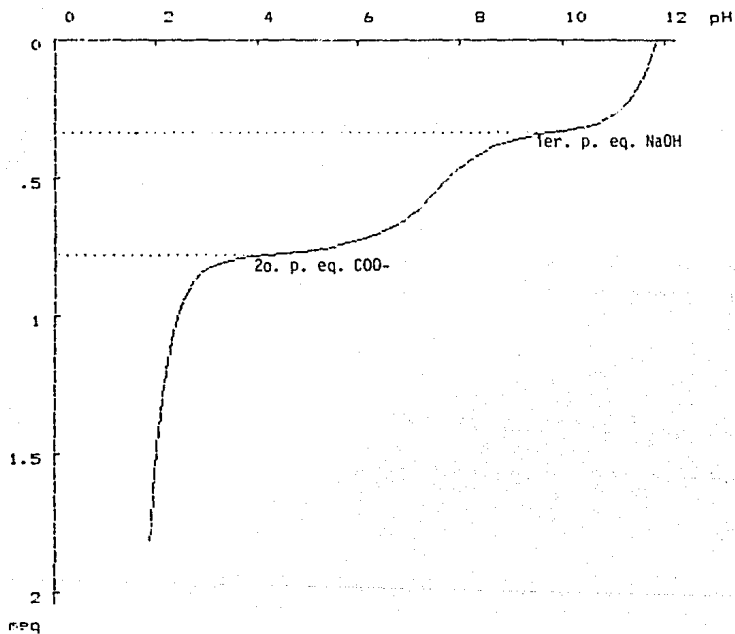


Figura A7. Titulación del látex 1 limpio por reemplazo del suero con HCl. Curva de titulación.

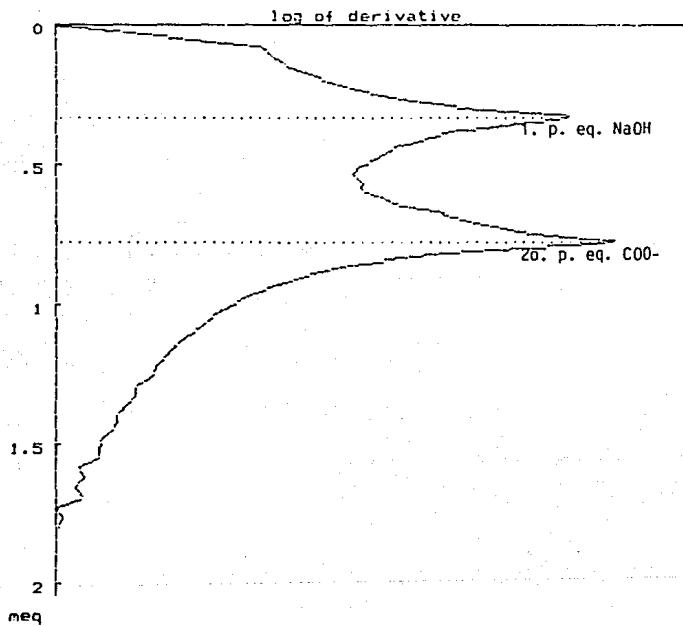


Figura A8. Titulación del látex 1 limpio por reemplazo del suero con HCl. Curva de la primera derivada.

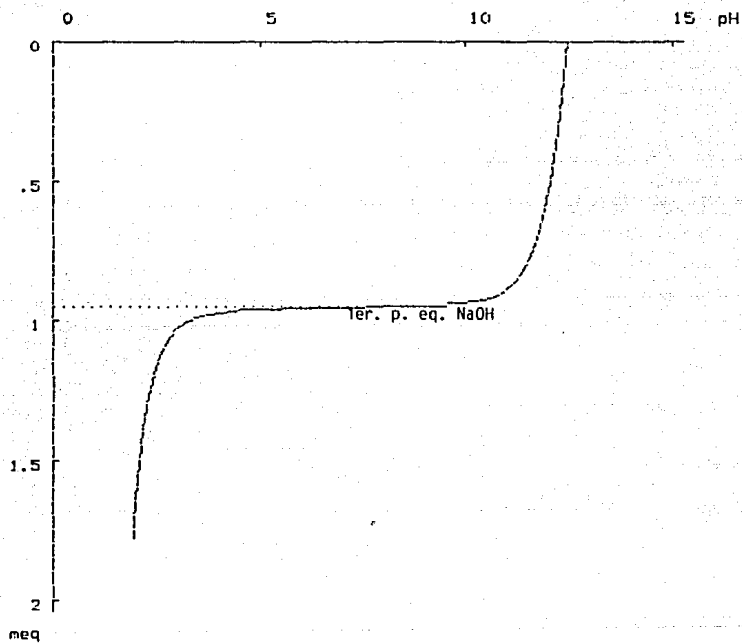


Figura A9. Suero de la corrida 1 titulado con HCl.

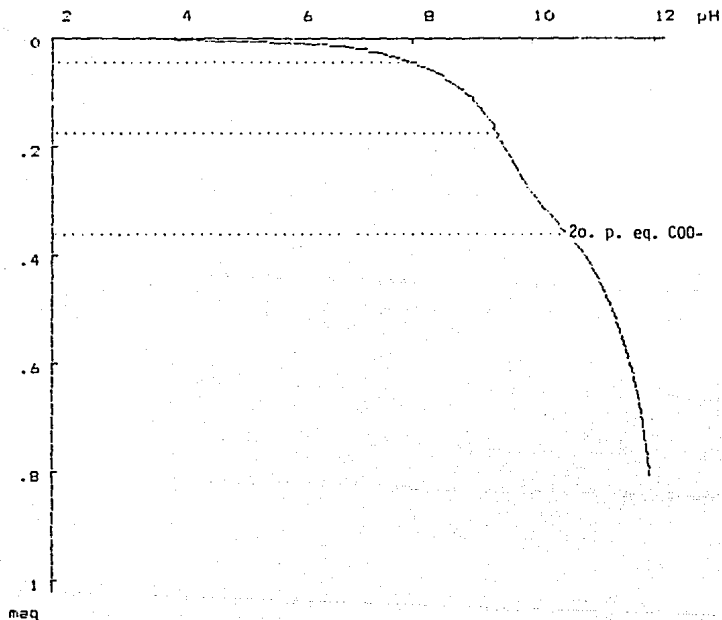


Figura A10. Titulación del látex 2 limpio por intercambio iónico con NaOH. Curva de titulación.

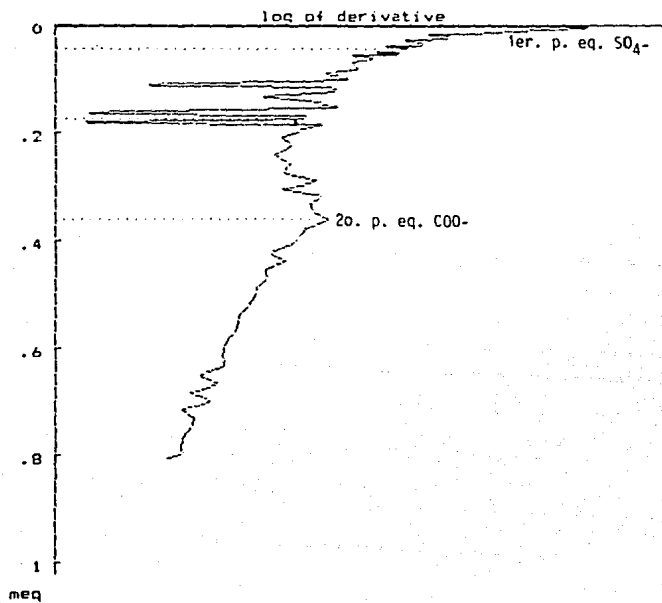


Figura A11. Titulación del látex 2 limpio por intercambio iónico con NaOH. Curva de la primera derivada.

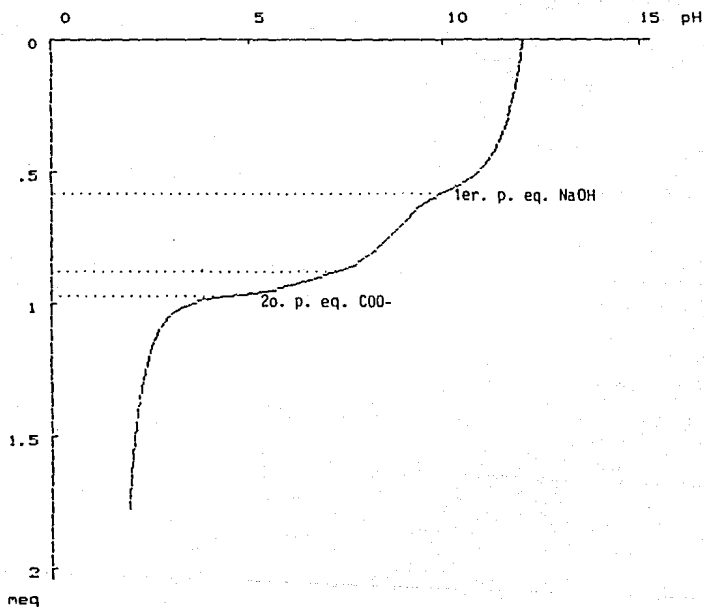


Figura A12. Titulación del látex 2 limpio por intercambio iónico con HCl. Curva de titulación.

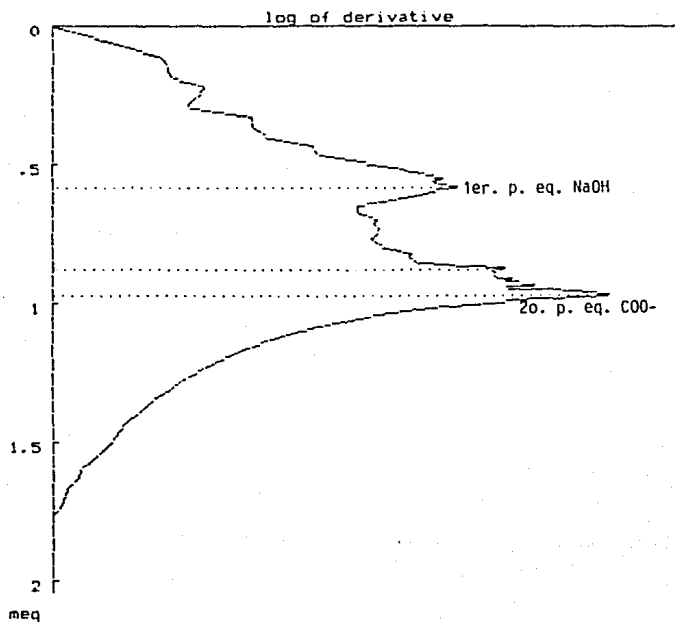


Figura A13. Titulación del látex 2 limpio por intercambio iónico con HCl. Curva de la primera derivada.

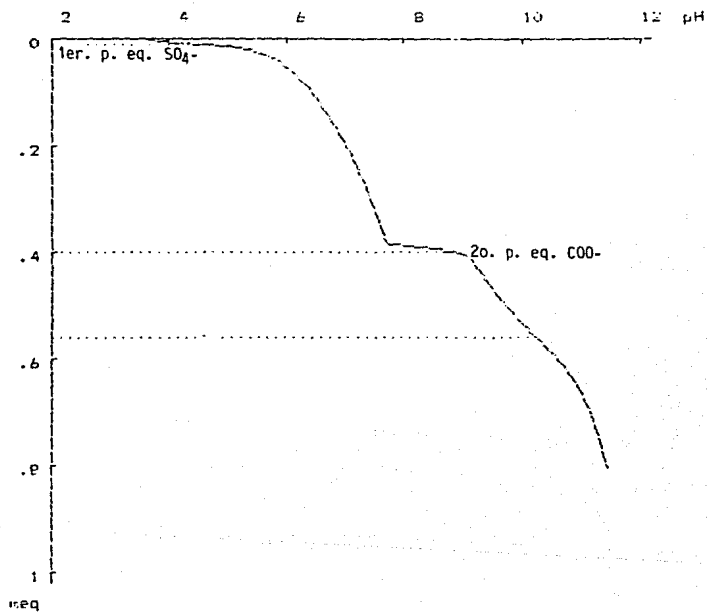


Figura A14. Titulación del látex 2 limpio por reemplazo del suero con NaOH. Curva de titulación.

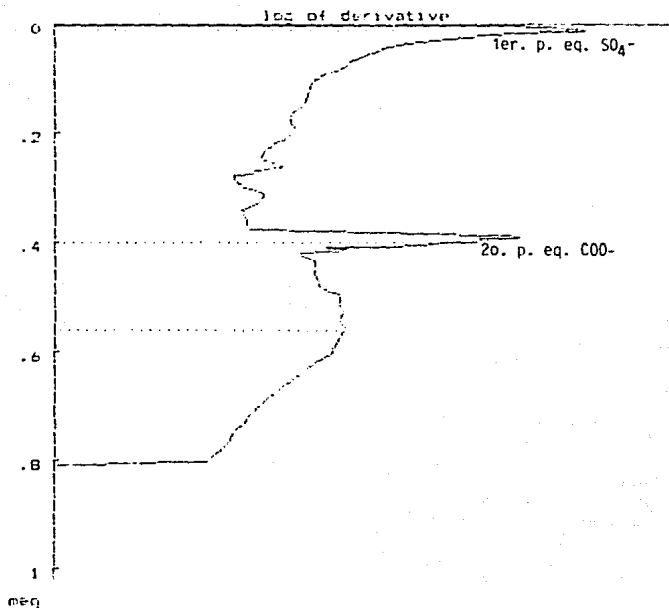


Figura A15. Titulación del látex limpio por reemplazo del suero con NaOH. Curva de la primera derivada.

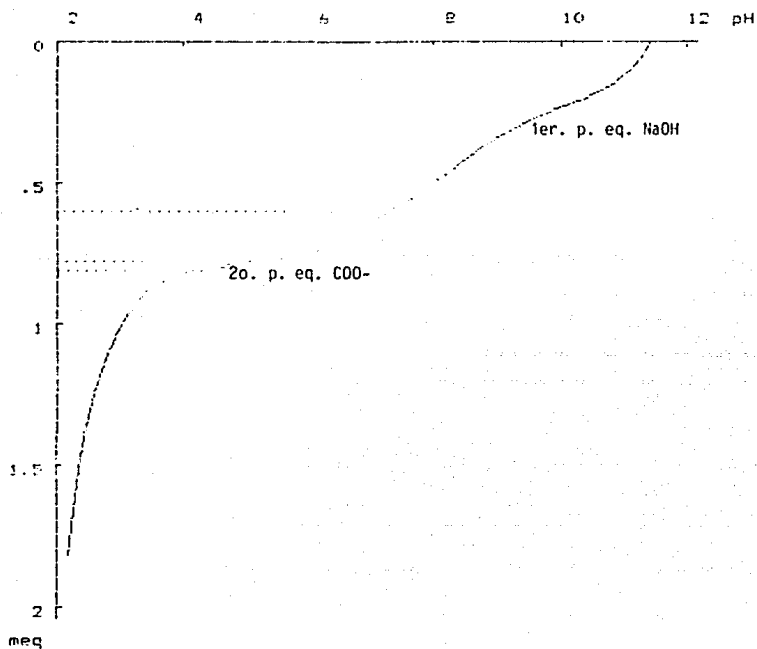


Figura A16. Titulación del látex 2 limpio por reemplazo del suero con HCl. Curva de titulación.

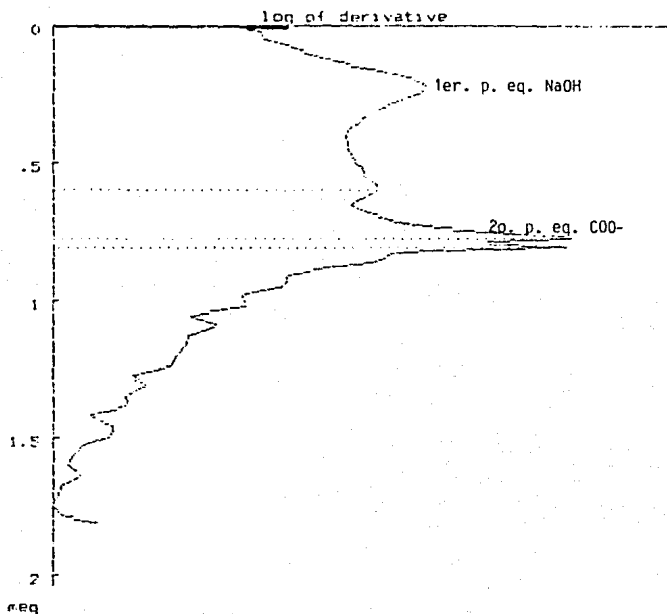


Figura 017. Titulación del látex D limpio por reemplazo del suero con HCl. Curva de la primera derivada.

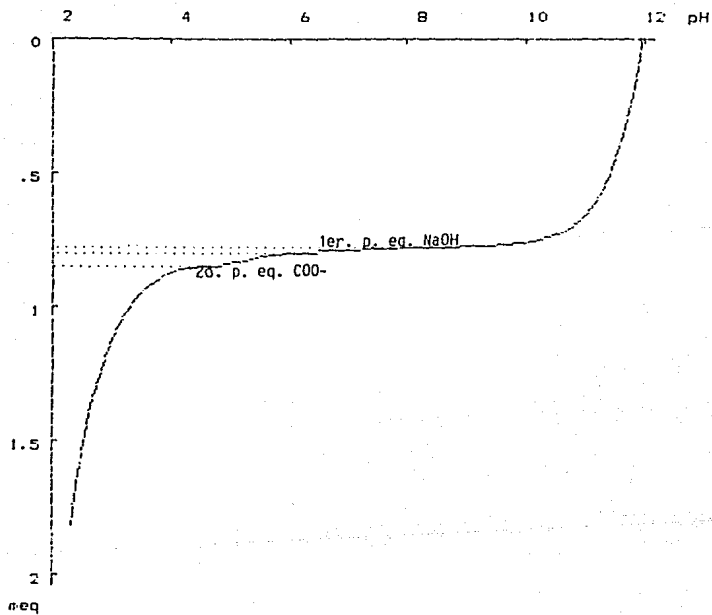


Figura A18. Suero de la corrida 2 titulado con HCl.

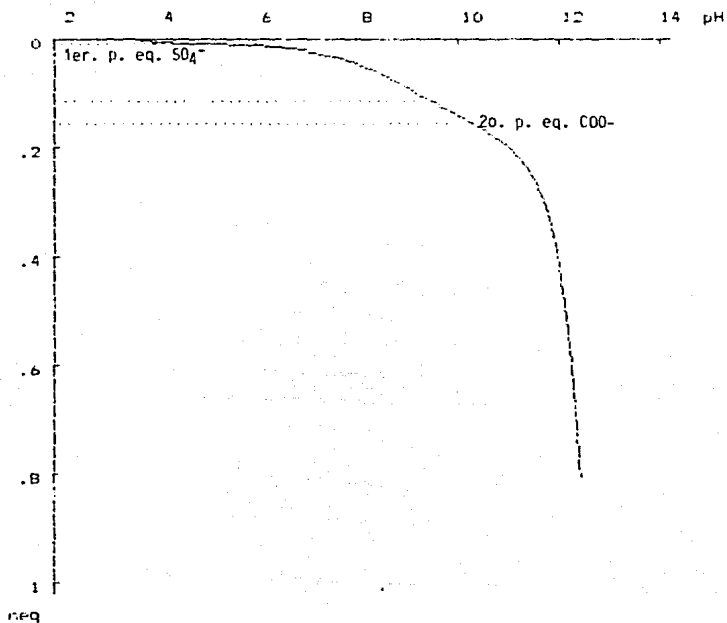


Figura A19. Titulación del látex 3 limpio por intercambio iónico con NaOH. Curva de titulación.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

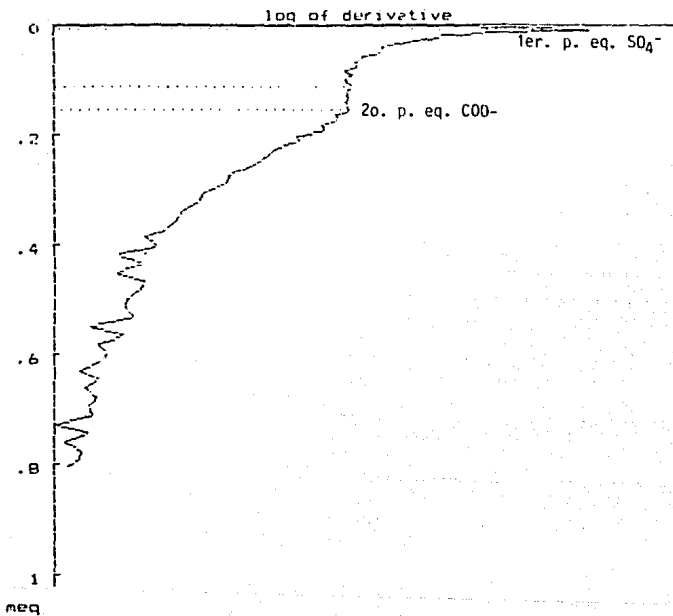


Figura A20. Titulación del látex 3 limpio por intercambio iónico con NaOH. Curva de la primera derivada.

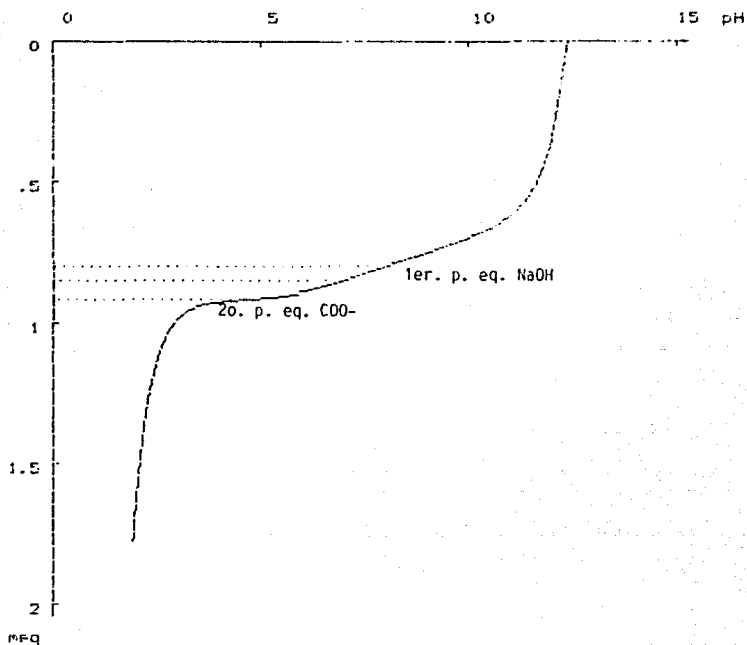


Figura A21. Titulación del lácteo 3 limpio por intercambio iónico con HCl. Curva de titulación.

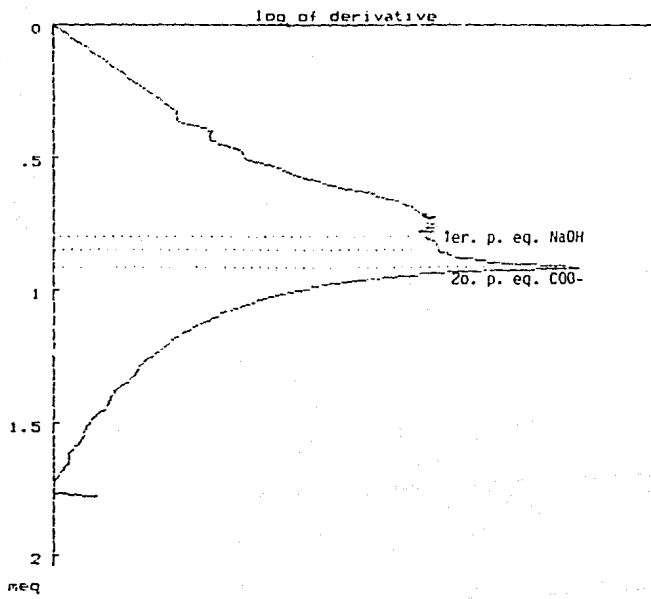


Figura A22. Titulación del látex 3 limpio por intercambio iónico con HCl. Curva de la primera derivada.

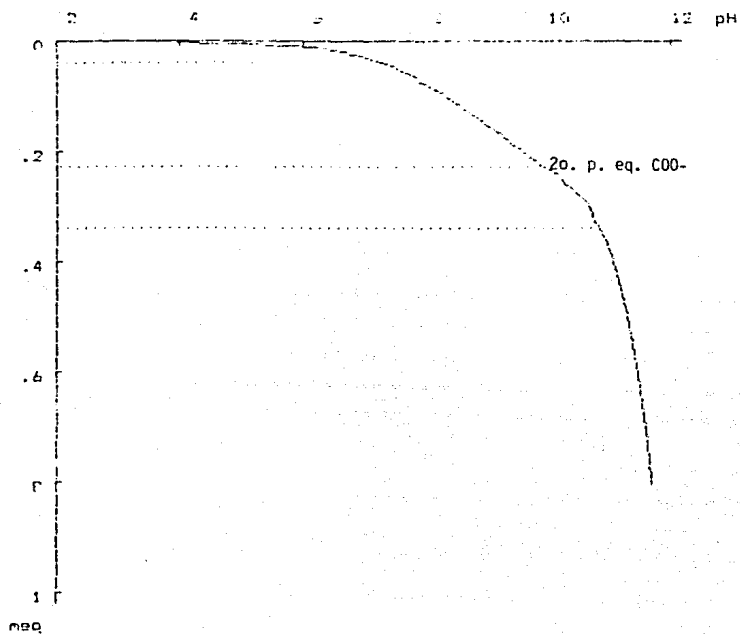


Figura A23. Titulación del látex 3 limpio por ejemplo del suero con NaOH. Curva de titulación.

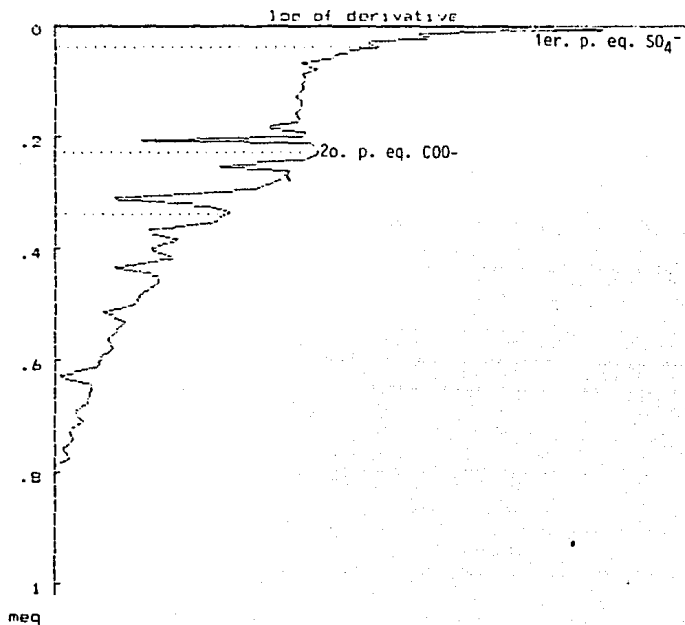


Figura A24. Titulación del látex 3 limpio por reemplazo del suero con NaOH. Curva de la primera derivada.

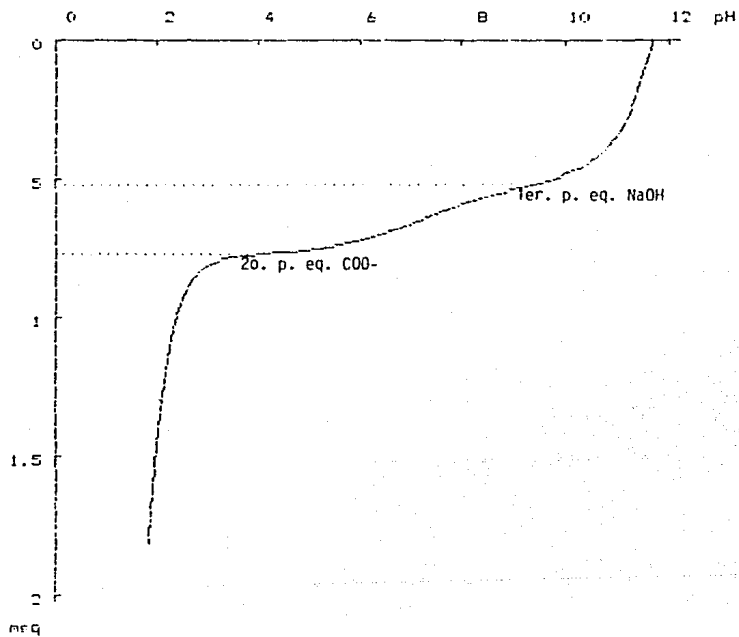


Figura A25. Titulación del lácteo 3 limpio por reemplazo del suero con HCl. Curva de titulación.

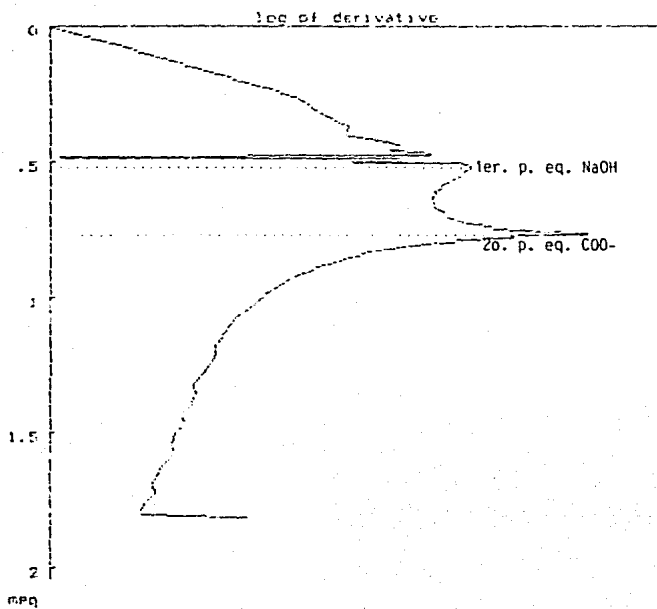


Figura A26. Titulación del latex 2 limpio por reemplazo del suero con HCl. Curva de la primera derivada.

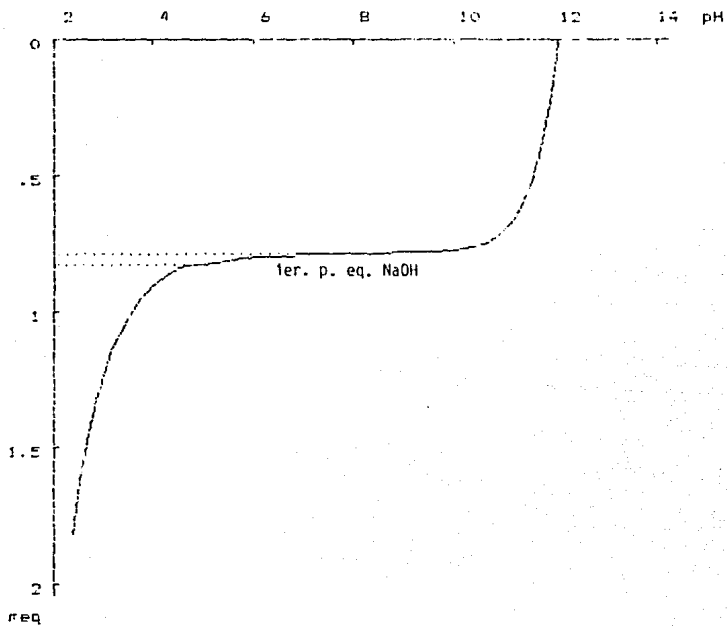


Figura A27. Suero de la corrida 3 titulado con HCl.