



**UNIVERSIDAD LA SALLE**

**ESCUELA DE QUIMICA  
INCORPORADA A LA U. N. A. M.**

**OBTENCION DE POLIMEROS DERIVADOS DE SALES  
CUATERNARIAS DE AMONIO**

**TESIS PROFESIONAL**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
HECTOR MANUEL RODRIGUEZ AGUILAR

DIRECTOR DE TESIS:

M. en C. Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo

México, D. F.

1992

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



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.

## **ABREVIATURAS UTILIZADAS**

<b>ppm</b>	<b>Partes por millón</b>
<b>DADMAC</b>	<b>Cloruro de dialil- dimetil amonio</b>
<b>Epi -DMA</b>	<b>Epiclorhidrina - Dimetil amina</b>
<b>DMAEM</b>	<b>Dimetil - aminoetil - metacrilato</b>

## INDICE

CAPITULO I INTRODUCCION	1
CAPITULO II GENERALIDADES	2
II.I Antecedentes	2
II.II Análisis Retrosintético	20
II.III Desarrollo Sintético	29
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION	30
CAPITULO IV CONCLUSIONES	36
CAPITULO V PARTE EXPERIMENTAL	37
CAPITULO VI REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	41
CAPITULO VII ESPECTROS	46

## CAPITULO I

### I N T R O D U C C I O N

El agua constituye un elemento vital para la humanidad, su empleo en todas las actividades humanas así lo indica; así, podemos destacar el empleo de éste líquido en todos los procesos industriales, en usos sanitarios y por supuesto en el consumo humano.

De todos estos usos, el que ocupa el mayor volumen es el destinado al requerimiento industrial, donde la calidad y disponibilidad del agua son determinantes para su desarrollo, pues sin ella, muchas industrias como la de generación de energía eléctrica, de procesos químicos o de procesamiento de alimentos sufrirían grandes pérdidas al no poder operar en condiciones óptimas.

Con lo anterior, el reemplazo y el tratamiento químico representan una buena opción para disminuir los grandes volúmenes de agua que diariamente son enviados a ríos y lagos donde, además de desperdiciarse, muchas veces ocasionan contaminación y deterioro del medio ambiente.

Este tratamiento químico involucra muchas operaciones unitarias, dentro de las que destacan la etapa de coagulación-floculación y la del control de crecimientos biológicos.

El desarrollo de nuevos productos en estos campos, ha llevado a la creación de una gama de agentes químicos que, por sus propiedades favorecen la clarificación; dichos agentes se denominan polielectrolitos.

El empleo de aminas o compuestos cuaternarios de amonio en la formulación de estos polielectrolitos les han conferido características algicidas, y por otro lado, una afortunada combinación con otras moléculas ha permitido la obtención de un producto antiespumante.

El agente que posee las tres características (floculante, algicida y antiespumante) se ha seleccionado de entre todos los polielectrolitos catiónicos para ser estudiado con la finalidad de proponer una ruta de síntesis que se logró a partir de dicloroetiléter y tetrametilendiamina, obteniendo el producto con buen rendimiento.

## CAPITULO II

### GENERALIDADES

#### II.1 ANTECEDENTES

El agua de mar y las aguas de algunos lagos se usan como materias primas para la producción de sal común, magnesio metálico y sus derivados, compuestos de potasio y boro; sin embargo, casi toda el agua útil para el hombre es agua dulce que se ha evaporado de los océanos y depositado sobre la tierra en forma de precipitaciones <sup>1</sup>, y posteriormente recuperada de los niveles freáticos a través de pozos.

La mayoría del agua dulce requiere de un tratamiento antes y después de emplearse para fines industriales, y así poder reutilizarse.

El tratamiento a que debe someterse el agua depende del uso principal que se le vaya a dar y de las sustancias que acarrea en suspensión y en solución. Casi toda el agua de una planta o su mayor parte, recibe las operaciones denominadas de tratamiento primario, posteriormente pueden ser necesarias operaciones de acondicionamiento secundario para usos específicos como generación de vapor, agua de enfriamiento o elaboración de materiales.

Por otro lado, las ciudades constituyen otro punto de consideración en cuanto al consumo y empleo del agua, en este caso, la mayoría de ellas tiene que usar agua cuya probabilidad de contaminación es bastante alta.

El agua de los ríos y lagos, y el agua que se almacena en la mayoría de los depósitos puede contaminarse y no puede considerarse potable sin haber recibido alguna forma de tratamiento. Por esta razón, el tratamiento del agua es una necesidad práctica en todos los asentamientos humanos.

El tipo y grado de acondicionamiento varían de una ciudad a otra según las condiciones del abastecimiento. Para este fin, el tratamiento municipal comprende un sistema de almacenamiento, desgasificación, sedimentación, coagulación, filtración rápida o lenta y cloración u otra forma aceptada de desinfección <sup>1</sup>.

Del mismo modo, el tratamiento y requerimientos de calidad para cada planta industrial deberán ser evaluados individualmente para evitar problemas en las operaciones de acondicionamiento y minimizarlos durante la vida útil de la misma.

En forma general, podemos dividir en dos grupos las operaciones industriales de tratamiento <sup>2</sup> :

#### A) PROCESOS DE TRATAMIENTO EXTERNO O PRIMARIO

En estos procesos, el agua pasa a través de algunos equipos donde se producen cambios en las características del agua; estos cambios se logran por medios físicos o químicos y tienen la finalidad de remover impurezas específicas del agua, por ejemplo sólidos suspendidos o coloidales, sólidos o gases disueltos.

Algunos ejemplos de estos procesos son:

- La remoción de materia en suspensión por medio de un filtro.
- La disminución de oxígeno disuelto por el empleo de un desgasificador.
- La disminución de dureza mediante el uso de una resina de intercambio iónico .

#### B) PROCESOS DE TRATAMIENTO INTERNO O SECUNDARIO

En ellos se adicionan agentes químicos al agua para producir ciertos cambios en sus características o con el propósito de minimizar efectos indeseables a futuro, como pueden ser la formación de incrustaciones, la corrosión de los equipos o la proliferación de crecimientos biológicos (algas, hongos, etc.).

Algunos ejemplos son:

- La adición de dispersantes para prevenir la sedimentación.
- La adición de ácidos para ajustar el pH en un rango menos favorable para la incrustación de los equipos.
- El empleo de inhibidores de corrosión.

## CONTROL DE LA ACTIVIDAD MICROBIANA

Todos los procesos de tratamiento de agua están afectados por la presencia de microorganismos. Muchas reacciones de oxidación-reducción se llevan a cabo biológicamente y hacen necesario un control sobre la proliferación de estos microorganismos <sup>3</sup>.

La desinfección es un proceso mediante el cual, los organismos patógenos son destruidos. Este proceso probablemente se ha practicado desde hace miles de años, pues algunos documentos muestran que se recomendaba hervir el agua desde el año 500 A.C. <sup>4</sup>.

En la actualidad este proceso puede complementarse con una serie de operaciones fisicoquímicas que incluyen: radiaciones Ultravioleta, empleo de rayos  $\gamma$  o X y la adición de productos químicos orgánicos e inorgánicos que resultan ser letales para los microorganismos al alterar su metabolismo.

El mecanismo de destrucción de organismos patógenos depende en gran medida de la naturaleza del desinfectante y del tipo de organismos; aunque los mecanismos no se han aclarado totalmente es evidente que algunos actúan destruyendo las proteínas de las células <sup>5</sup>.

Los agentes químicos tales como ozono, dióxido de cloro y cloro, son capaces de oxidar compuestos orgánicos y además pueden desinfectar por degradación química directa de las células.

La desinfección con cloro y otros halógenos se basa en la desactivación de enzimas, mientras que algunas sales de algunos metales como plata y mercurio son empleadas para precipitar la proteína celular y entonces producir su muerte.

Conviene hacer notar que el poder de oxidación no necesariamente es una medida de la capacidad desinfectante <sup>5</sup>.

De los agentes biocidas oxidantes, el cloro gaseoso es el más empleado, sin embargo, algunos otros como hipocloritos y compuestos organoclorados también son muy eficientes. Estos desinfectantes pueden desactivar todos los organismos fácilmente, siempre y cuando, el cloro libre entre en contacto directo con los mismos durante el tiempo y con la concentración que se requiere <sup>3</sup>.

Los biocidas oxidantes también reaccionan con algunos contaminantes del agua tales como sulfuro de hidrógeno, amoníaco y otros, incrementando su consumo; sin embargo, este tipo de agentes no pueden penetrar en las masas de alga y limo, por lo que no pueden destruir los depósitos de microbios que se encuentran entre ellas.

Existen algunos factores que influyen en el proceso de desinfección y de los cuales depende su eficiencia, así como la elección del tipo de sanitizador empleado 4:

- i) Tipo y concentración de los organismos que serán eliminados.
- ii) Tipo y concentración del desinfectante.
- iii) Tiempo de contacto.
- iv) Carácter químico y temperatura del agua a tratar.

todos estos factores se deben a que los tipos de organismos varían considerablemente así como su resistencia a desinfectantes químicos específicos.

En muchos procesos, el objetivo es acabar con todos los microorganismos (ejem. la esterilización de alimentos, equipo de hospital, etc.) pero en otros, como en el tratamiento de agua industrial, una limpieza total es muy costosa y no siempre es necesaria por lo que la desinfección se maneja a niveles que la experiencia ha asignado como tolerables, sin llegar a la esterilización completa 3.

TABLA 1. PROBLEMAS ASOCIADOS A MICROORGANISMOS COMUNES. 3

TIPO DE ORGANISMO	TIPO DE PROBLEMAS
<b>A. Bacterias</b>	
1. Bacterias que forman lógamo	Forman lógamo denso y pegajoso ocasionando la interrupción en el flujo del agua y la promoción de crecimientos biológicos.
2. Bacterias que forman esporas	Se vuelven inertes a medios hostiles, sin embargo, su crecimiento ocurre siempre que el medio sea propicio. Son difíciles de controlar cuando se requiere de una limpieza total, sin embargo, no afectan los procesos cuando están en forma de espora.
3. Bacterias que depositan hierro	Causan la oxidación y el óxido de hierro insoluble a partir de hierro soluble.
4. Bacterias nitrificantes	Generan ácido nítrico a partir de la contaminación de amoníaco. Pueden causar corrosión severa.

5. Bacterias que reducen sulfatos	Generan sulfuros a partir de sulfatos y pueden causar corrosión localizada.
6. Bacterias anaerobias corrosivas	Generan desarrollos de corrosión localizada debido a sus secreciones.
<b>B. Hongos</b> Moho	
	Causa la degradación de la madera que esta en contacto con el sistema acuoso. Producen manchas en los productos del papel.
<b>C. Algas</b>	
	Crecen en matas fibrosas y en lugares con iluminación solar. Pueden causar problemas de distribución en torres de enfriamiento y en tanques de almacenamiento.
<b>D. Protozoarios</b>	
	Crecen en cualquier tipo de agua contaminada con bacterias; indican ausencia de agente desinfectante.

La desinfección del agua puede llevarse a cabo de muchas maneras, pero el tratamiento incluye siempre uno o una combinación de los siguientes métodos 4 :

- i) Tratamiento físico, aplicación de calor o agentes físicos.
- ii) Radiaciones UV, X, etc.
- iii) Empleo de iones metálicos como plata y cobre.
- iv) Empleo de álcalis y ácidos.
- v) Empleo de oxidantes como halógenos, ozono, etc.
- vi) Agentes químicos de superficie activa .

A continuación se presentan algunas ventajas y desventajas de la desinfección por radiación.

TABLA 2. Ventajas y desventajas de la desinfección por radiación. 4

Ventajas	Desventajas
1. No se introducen materias extrañas en el agua y las características físicas y químicas no se afectan significativamente.	1. Las esporas, quistes y virus son menos susceptibles que las bacterias vegetativas.

- |  |   |
|--|---|
| <p>2. Algunos constituyentes del agua ( como el amoníaco ) no tienen ningún efecto sobre la capacidad desinfectante.</p> <p>3. No se producen olores ni sabores ( pero tampoco se eliminan con rayos UV ).</p> <p>4. Se requieren períodos de contacto cortos ( tiempo de exposición )</p> <p>5. Las sobredosis no tienen efecto negativo.</p> | <p>2. Se requiere de un acondicionamiento completo porque los rayos UV son absorbidos por muchos constituyentes normales incluso en aguas pretratadas.</p> <p>3. Se requiere de equipo con un costo alto y grandes cantidades de energía eléctrica.</p> <p>4. Es necesario un mantenimiento frecuente para asegurar la aplicación de energía estable y una densidad esencialmente uniforme hasta el final del área de radiación efectiva.</p> |
|--|---|

Por otro lado, el empleo de plata para estos fines proporciona las siguientes ventajas y desventajas.

TABLA 3. Ventajas y desventajas de la desinfección por el empleo de plata <sup>4</sup>

Ventajas	Desventajas
<p>1. Si se emplean correctamente estos desinfectantes, concentraciones bajas son efectivas contra bacterias vegetativas.</p> <p>2. Proporcionan una acción bacterioestática poderosa y duradera.</p> <p>3. Parece ser que la luz y algunas variaciones en la concentración de organismos no afectan la capacidad germicida.</p> <p>4. Se inhibe el crecimiento de ciertas algas y hongos.</p> <p>5. Los desinfectantes no son venenosos, son insípidos y fáciles de manejar.</p>	<p>1. Se requiere de un pretratamiento para el agua, pues la turbidez, coloración orgánica y otras materias coloidales en suspensión adsorben plata metálica.</p> <p>2. Algunas especies biológicas son resistentes ( ejem. anaerobias, quistes, esporas y algunas algas ); algunos organismos pueden habituarse a su acción.</p> <p>3. La acción germicida disminuye bruscamente a baja temperatura y niveles de pH bajos.</p> <p>4. Los fosfatos, cloruros, sulfuros y sulfatos inhiben su acción.</p> <p>5. La adsorción al contacto con superficies reduce la concentración disponible para la desinfección</p>

6. Se requiere de períodos de contacto relativamente largos.
6. Las pruebas realizadas para determinar concentraciones bajas de plata no han sido desarrolladas lo suficiente.
7. Este tratamiento es muy caro ( alrededor de 200 veces mas que el cloro gaseoso ).

El empleo de álcalis y ácidos tiene un interés muy limitado como desinfectantes ya que se usan en el control de la corrosión y del pH, y puede afectar parcialmente a una pequeña parte de microorganismos, especialmente cuando se presentan períodos de contacto muy largos.

Como se mencionó anteriormente, el cloro gaseoso es el agente oxidante mas utilizado en la actualidad, y a continuación se presentan algunas ventajas y desventajas del uso de este desinfectante.

TABLA 4. Ventajas y desventajas de la desinfección por el empleo de  $Cl_2$  3,4,5

Ventajas	Desventajas
1. El $Cl_2$ tiene un amplio espectro de acción como bactericida y puede mejorarse con el uso de biodispersantes.	1. El $Cl_2$ en contacto con la humedad es altamente corrosivo.
2. Es útil en el control de crecimientos biológicos, especialmente en filtros y depósitos.	2. Se almacena a presiones altas (150 lb/in <sup>2</sup> ) por lo que requiere de equipo especial para su almacenamiento.
3. Se puede aplicar a la mayoría de los sistemas de recirculación siempre y cuando el cloro libre no exceda 1 ppm.	3. Bajo ciertas condiciones, puede causar explosiones al contacto con algunos elementos y algunos compuestos.
4. Cuando se disuelve en agua, se hidroliza rápidamente (en menos de 1 seg. a 18 <sup>o</sup> C).	4. Requiere de tratamientos complementarios entre los cuales estan el uso de biodispersantes, penetrantes, etc.
5. Es muy útil en el control de malos olores.	5. Puede reaccionar con algunas materias orgánicas, particularmente con compuestos fenólicos, presentando problemas potenciales en los efluentes.

6. Se emplea para la oxidación de hierro, manganeso, amoníaco y materia orgánica contribuyendo a la demanda bioquímica de oxígeno.
6. El nivel de concentración en los sistemas no es persistente y disminuye rápidamente después de suspender su dosificación.
- 

Los agentes químicos de superficie activa serán tratados en forma particular mas adelante, pues el producto que motivó este estudio se encuentra catalogado como superficialmente activo.

## AGENTES QUIMICOS CON ACTIVIDAD SUPERFICIAL

Los grupos de compuestos químicos conocidos como agentes con actividad superficial están constituidos por una parte polar y otra no polar; ésta última puede ser lineal o ramificada e interacciona sólo ligeramente con las moléculas de agua en el medio, por lo que ésta parte es llamada hidrofóbica. El grupo polar o iónico de la molécula interacciona fuertemente con el agua a través de interacciones vía dipolo-dipolo o ión-dipolo y recibe el nombre de parte hidrofílica.

El balance entre estas partes en la molécula da como resultado las propiedades asociadas a los agentes con actividad superficial <sup>6</sup>.

En forma general se pueden clasificar como catiónicos, aniónicos y no iónicos, dependiendo de la naturaleza del grupo que forme la parte hidrofílica de la molécula. Algunos ejemplos de estos agentes son:

ANIONICOS	Dodecilsulfato de sodio (SDS)	$C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$
	Dodecanoato de sodio	$C_{11}H_{23}COO^- Na^+$
CATIONICOS	Bromuro de dodeciltrimetilamonio	$C_{12}H_{25}N^+Me_3 Br^-$
	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	$C_{16}H_{33}N^+Me_3 Br^-$
NO IONICOS	Dodecilhexaoxietilen glicol monoéter	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$

Los detergentes catiónicos forman parte de los agentes químicos que tiene superficie activa, éstos son altamente germicidas mientras que los aniónicos lo son débilmente.

Los compuestos cuaternarios de amonio (también llamados CUATS), aplicados desde 1916, incluyen un rango muy amplio de agentes catiónicos que se ionizan totalmente en el agua. Estos productos se obtienen como líquidos o sólidos, son muy estables a temperaturas ordinarias y disminuyen la tensión superficial del agua pero tienen el inconveniente de formar espuma a menos que se encuentren muy diluidos <sup>4</sup>.

Los CUATS son sales de amonio tetrasustituídas y cada una representa una entidad química con diferente capacidad germicida.

Chambers y Butterfield <sup>9,10</sup> revisaron la capacidad germicida de los CUATS y los efectos de varios factores sobre su eficiencia; notaron que la mayor eficiencia se lograba en los rangos de pH de 7.0 a 8.5-9 y que dicha eficiencia se veía afectada por la naturaleza de los aditivos empleados en la formulación del CUAT, así como por ciertos minerales y la dureza del agua.

Estos compuestos no se han considerado seriamente para usarse como desinfectantes de agua potable debido a sus limitaciones ya implícitas, sus posibles efectos tóxicos, etc.; mas bien, estos agentes han sido empleados selectivamente en algicidas para albercas, desinfección del agua en tomas principales y para el control del crecimiento de organismos indeseables en sistemas industriales de enfriamiento de agua <sup>7,8</sup>.

#### BIOCIDAS CATIONICOS (ALGICIDAS)

Con algunas excepciones, las algas necesitan de la luz solar para crecer, por esa razón se establecen en zonas abiertas y expuestas, tales como torres de enfriamiento o sobre la superficie de estanques y lagos.

La mayoría crece en matas densas y fibrosas que no solo tapan las tuberías de distribución sino también proporcionan áreas para el crecimiento de bacterias anaerobias bajo los depósitos de algas.

Cuando se requiere la penetración del desinfectante en las masas de limo y algas, así como la persistencia del agente biocida, se recomienda emplear aminas y cuaternarios de amonio. El uso de estos productos en combinación con la cloración permite reducir la dosificación o demanda de cloro <sup>3</sup>.

Muchos de estos biocidas son activos superficialmente y por ello pueden dispersar las masas de limo y algas logrando acabar con estas colonias.

Del mismo modo, el crecimiento de algas en albercas es muy desagradable; además de representar un riesgo para los bañistas, sin duda es el resultado de un mantenimiento pobre de la alberca.

Su proliferación en estos sitios puede repercutir en el desarrollo de malos olores, la turbidez en el agua, la formación de cloraminas, el incremento de la demanda de cloro, el crecimiento de bacterias y la aparición de manchas persistentes.

En forma general podemos decir que existen ciertas condiciones que promueven el crecimiento de algas, estas condiciones son: una baja concentración de cloro disponible (cloro libre), temperaturas altas, presencia de luz solar y algunos minerales nutrientes.

Dicho crecimiento puede prevenirse mediante el uso de bombeo continuo para asegurar la dispersión total del sanitizador y mantenimiento del rango de pH, revisión continua del contenido de cloro libre y completar el tratamiento preventivo con una supercloración periódica.

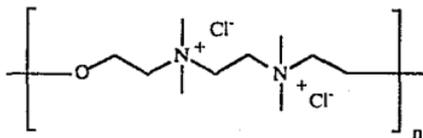
En albercas, las tres formas de algas más comunes son el alga verde de crecimiento rápido, el alga verdiazul (llamada también alga negra) y el alga amarilla o mostaza<sup>2</sup>.

El primer tipo es controlable relativamente debido a que se suspenden en el agua, las otras son más resistentes al tratamiento porque crecen en las paredes de la alberca donde se sujetan firmemente mediante su penetración en las grietas y hendiduras.

Los algicidas más usados son los CUATS, de los cuales, los del tipo cloruro de n- alquil dimetil bencil amonio (con grupos alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) son los más solicitados. La formulación con otros algicidas mejoran su eficiencia por ejemplo: cloruro de n-alquil dimetil dicloro bencil amonio y complejo de trietanolamina - cobre.

Estos productos se absorben en filtro medio y por lo tanto requieren de dosis iniciales grandes y abastecimientos frecuentes; así mismo, estos compuestos tienen superficie activa (surfactantes) por lo que pueden generar espuma. Recientemente se ha reportado un compuesto cuaternario de amonio que no presenta esta última desventaja<sup>2</sup>:

Dicloruro de Poli (oxietileno (dimetiliminio)etileno(dimetiliminio)etileno).



Otros algicidas usados en pequeña escala contienen nitrato de plata, compuestos de cobre, dimetilditiocarbamato de sodio o 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triacina.

## COAGULACION Y FLOCULACION

La producción de agua potable o agua tratada para uso industrial a partir de un suministro contaminado por medios naturales o por el hombre, requiere de una serie de procesos unitarios; de los cuales, uno muy importante es el de coagulación y floculación.

Este proceso se emplea para separar sólidos suspendidos en el agua que por su naturaleza no pueden ofrecer una clarificación efectiva; una parte significativa de esos sólidos no sedimentables puede ser coloidal y por ello, las velocidades de sedimentación debidas a la gravedad son muy pequeñas. Es necesario entonces el empleo de procedimientos que aglomaran las partículas pequeñas en agregados mas grandes para aumentar dichas velocidades de sedimentación <sup>3</sup>.

Históricamente los términos "coagulación" y "floculación" se han usado indiscriminadamente al describir el proceso de remoción de turbidez del agua, sin embargo, hay una clara distinción entre los dos.

El término "coagulación" (del latín *coagulare*) describe el efecto producido por la adición de una sustancia química a una dispersión coloidal resultando una desestabilización de la partícula por la disminución de las fuerzas que mantienen a la misma. Estas fuerzas son las eléctricas de doble capa y las de hidratación; las primeras producen potenciales eléctricos que actúan como barreras para evitar la aproximación de otras partículas y las segundas forman una especie de caparazón protector de moléculas de agua <sup>4</sup>.

En esta etapa es muy importante realizar un mezclado rápido para obtener una dispersión uniforme del compuesto químico e incrementar así la oportunidad del contacto partícula-partícula.

La segunda etapa en la formación de partículas sedimentables se denomina "floculación" (del latín *floculare*). Este término se usa para describir solamente la etapa de transporte <sup>4</sup>.

Existen diferentes coagulantes químicos que causan la desestabilización de las partículas coloidales y lo pueden realizar en formas diversas, pero algunos materiales pueden funcionar como coagulantes o como ayuda-coagulantes dependiendo de las condiciones en que sean empleados. La selección del tipo de coagulante así como su dosificación para una aplicación particular requiere del conocimiento de los mecanismos de acción de estos agentes.

La inestabilidad de las suspensiones es el resultado del contacto partícula-partícula; la energía cinética para la traslocación de la partícula se obtiene por el movimiento Browniano de las partículas pequeñas, pero en mayor proporción de la turbulencia del mezclado, logrando el acercamiento deseado.

Cuando el contacto se ha hecho, las fuerzas de Van der Waals harán que se agregue con otra dando como resultado las aglomeraciones progresivas de las partículas llamadas FLOCULOS <sup>5</sup>.

### AGENTES QUIMICOS PARA COAGULACION Y FLOCULACION

La desestabilización de los coloides en las etapas de clarificación se realiza por la captura de partículas dentro de precipitados de hidróxidos o carbonatos o mediante la absorción de especies coagulantes.

Cuando se agregan al agua sales de aluminio o de hierro, reaccionan con la alcalinidad presente en el agua causando la precipitación rápida de un hidróxido metálico; las partículas coloidales pueden ser atrapadas en esos precipitados conforme se van formando <sup>4</sup>.

En el caso de CaO o Ca(OH)<sub>2</sub> y MgO, la coagulación se realiza mediante la simple precipitación de carbonato de calcio y a pH mas alto hidróxido de magnesio <sup>3,5</sup>.

TABLA 5. Propiedades de coagulantes comunes <sup>3</sup>

Nombre común	Fórmula	Peso Equiv.	pH al 1%	Disponibilidad
Alumbre	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 14 H <sub>2</sub> O	100	3.4	Terrón — 17 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Líquido — 8.5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cal	Ca(OH) <sub>2</sub>	40	12.0	Terrón — como CaO Polvo — 93 - 95 % Mezcla — 15 - 20 %
Cloruro Férrico	Fe Cl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	91	3-4	Terrón — 20 % Fe Líquido — 20 % Fe

Sulfato Férrico	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3 H_2O$	51.5	3-4	Granular - 18.5 % Fe
Sulfato Ferroso	$Fe SO_4 \cdot 7 H_2O$	139	3-4	Granular - 20 % Fe
Aluminato de sodio	$Na_2 Al_2O_4$	100	11-12	Hojuelas - 46 % $Al_2O_3$

Cuando la desestabilización se realiza por absorción, las especies absorbentes son generalmente polímeros. Estos polímeros pueden agregarse directamente al proceso o pueden producirse directamente en el sistema a partir de sustancias presentes en el agua ( ejem. polímeros extracelulares ) <sup>5</sup>.

Actualmente se emplean un grupo de polímeros sintéticos llamados polielectrolitos cuyos resultados han sido bastante aceptables.

TABLA 6. Algunas características de polímeros orgánicos <sup>3</sup>

Clase	Rangos de Peso Molecular	Forma y disponibilidad
1. Coagulantes Catiónicos Poliaminas Policuaternarios Polí DADMAC Epi- DMA	Alrededor de 100,000	Todos son disponibles en soluciones acuosas.
2. Floculantes Catiónicos Copolímeros de Acrilamida y DMAEM Acrilamida y DADMAC Aminas de Mannich	Arriba de 1'000,000	Polvos o emulsiones
3. Floculantes no Iónicos Poliacrilamidas	Arriba de 1'000,000	Polvos o emulsiones
4. Floculantes Aniónicos Poliacrilatos Copolímeros de acrilamida y acrilato.	Arriba de 1'000,000	Polvos o emulsiones

La elección de los materiales coagulantes puede hacerse también en base a las propiedades químicas o físicas que necesita el FLOCULO, aunque frecuentemente esta elección es empírica y basada en el agua que será tratada.

Además, en muchas ocasiones, los coagulantes se ven reforzados en su aplicación mediante el empleo de agentes ayuda-coagulante, de los cuales, los mas empleados pueden clasificarse así:

- a) Silica activada
- b) Agentes oxidantes
- c) Agentes adsorbentes para dar peso.

Algunos de ellos no benefician directamente la floculación pero son útiles para reducir la interferencia de materias orgánicas o para incrementar las características de sedimentación aumentando la densidad del FLOCULO.

**SILICA ACTIVADA.** Antes del empleo de los polielectrolitos sintéticos, la silica activada ocupaba una posición especial en el tratamiento químico del agua, pues era el único agente químico disponible para ayudar en el proceso de coagulación-floculación. La silica está presente en la mayoría de las aguas naturales como una especie soluble y sin carga ( $H_4SiO_4$ ). Se emplea en coagulación de iones metálicos; este producto (algunas veces identificado como  $-SiO_2-$ ) puede ser polimerizado en el agua para formar floculantes poliméricos inorgánicos, sin embargo, el procedimiento para prepararlo es complicado. Es un floculante muy efectivo en el tratamiento con alumbre para remover coloración <sup>4,5</sup>.

**AGENTES OXIDANTES.** Algunos de los problemas de clarificación o remoción de color en el agua debidos a compuestos orgánicos disueltos pueden eliminarse o minimizarse mediante el empleo de oxidantes; el más común es el cloro, agregado en cantidades suficientes para obtener un " punto de quiebre ", aunque se debe advertir que en años recientes se ha descubierto que el exceso de cloro empleado en el tratamiento de aguas ha generado una serie de compuestos altamente tóxicos localizados en los niveles freáticos de la tierra.

Otros oxidantes menos empleados son el ozono, el dióxido de cloro y el permanganato de potasio.

**AGENTES ADSORBENTES PARA DAR PESO.** Las arcillas de bentonita se emplean para tratamiento de aguas que tienen baja turbidez, bajo contenido mineral y coloración muy alta. El FLOCULO producido por otras especies se ve beneficiado por estas arcillas que teniendo una gravedad específica alta, promueven una sedimentación mas rápida y eficiente <sup>4</sup>.

### POLIELECTROLITOS ( FLOCULANTES POLIMERICOS )

Los polímeros sintéticos han sido producidos con propiedades generales muy parecidas a los biocoloides naturales. Todos estos compuestos contienen unidades repetidas de peso molecular bajo, combinadas químicamente para formar una sola molécula de tamaño coloidal donde cada molécula que se repite lleva una o mas cargas eléctricas o grupos ionizables.

Estos polímeros son llamados polielectrolitos debido a que tienen las características de ambos, polímeros y electrolitos. Estas moléculas reaccionan con materias coloidales en el agua por neutralización de cargas o por "puenteo" entre las partículas individuales para formar un precipitado insoluble y visible denominado FLOCULO, que para el caso de los polielectrolitos es mas grande que el de los otros agentes floculantes <sup>3</sup>.

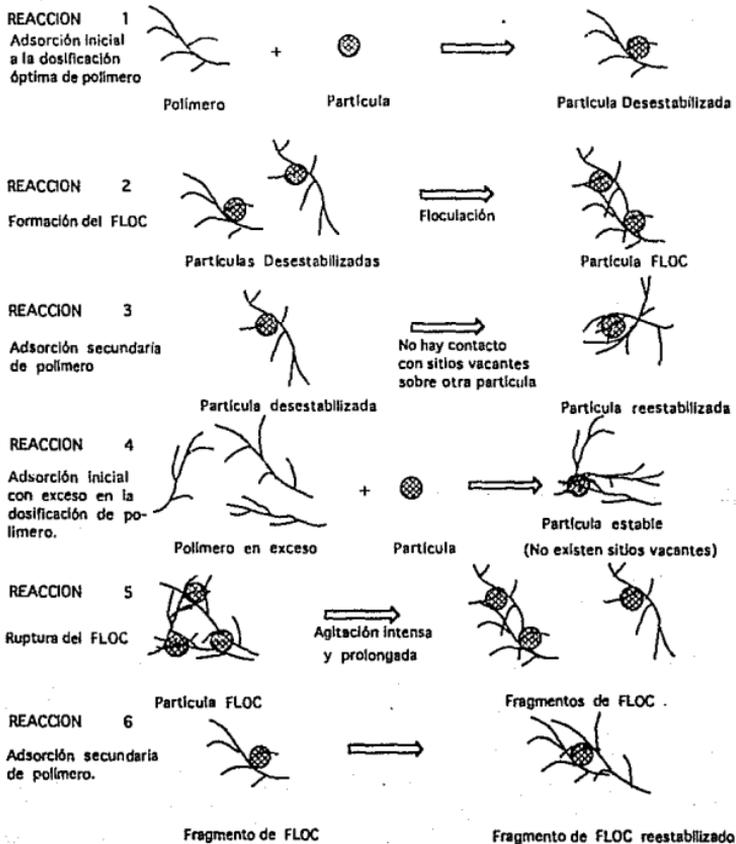
Gracias a este incremento en el tamaño de partícula del FLOCULO, la velocidad de sedimentación también aumenta considerablemente ( Figura 1).

En general, los polielectrolitos aniónicos se comportan como agentes floculantes que modifican las características del FLOCULO producido por coagulantes de aluminio o fierro. Las pruebas muestran que la eficiencia de los polielectrolitos es casi independiente del pH, alcalinidad, dureza y turbidez, sin embargo, la dosificación óptima del polielectrolito incrementa linealmente con la dosificación de alumbre (sulfato de aluminio) <sup>4</sup>.

En contraste con los polielectrolitos aniónicos, los del tipo catiónico pueden comportarse como floculantes sin la adición de coagulantes metálicos, el empleo de éstos, ofrece ventajas como: reducción en el requerimiento de alumbre, reducción en la interferencia de coagulación y son capaces de flocular organismos vivos como algas y bacterias <sup>4</sup>.

FIGURA 1. (5)

REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL MODELO DE ENLACE  
PARA LA DESESTABILIZACION DE COLOIDES POR POLIMEROS



En términos prácticos el uso de polielectrolitos ofrece una forma de incrementar el tamaño de partícula y por lo tanto la razón de sedimentación del FLOCULO durante épocas del año cuando la floculación se dificulta debido al cambio en la calidad del agua o a la influencia de una baja temperatura.

## POLIELECTROLITOS CATIONICOS

### ( CUATS POLIMERICOS, AGENTES DE FLOCULACION Y BIOCIDAS )

Hemos hablado anteriormente de los productos algicidas mas empleados, pero también de aquellos agentes floculantes que favorecen el desarrollo del tratamiento de agua, y hemos llegado a un punto donde los agentes de floculación y los agentes biocidas se unen en un solo tipo de compuestos, los llamados CUATS POLIMERICOS.

Estos CUATS POLIMERICOS deben su éxito a la doble funcionalidad de sus moléculas, biocida ( algicida ) por la presencia de CUATS y floculante por su carácter polimérico y por su carga eléctrica.

Aunque han sido reportados un buen número de compuestos de polisulfonio y polifosfonio, el nitrógeno tetravalente es el sitio cargado en todos los floculantes catiónicos comerciales en la actualidad. Su carácter catiónico se deriva precisamente del nitrógeno tetravalente logrado vía protonación de aminas primarias, secundarias y terciarias o por vía generación de agrupaciones cuaternarias <sup>2</sup>.

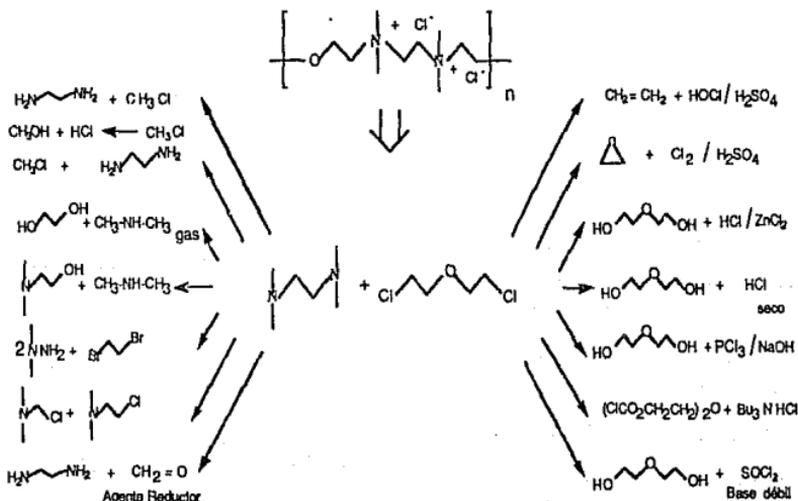
Las poliaminas cuaternarias se preparan por cuaternización de poli(alquilen poliaminas) y poli(hidroalquilen poliaminas) con haluros de alquilo o sulfatos o mediante polimerización en etapas de dialquilaminas, tetraalquilaminas o sus derivados con agentes alquilantes bifuncionales apropiados, por ejemplo, la poli(epiclorhidrina) reacciona con trialquilaminas bajas para generar una serie de polímeros con grupos de nitrógeno cuaternario, aunque su procesamiento no parece ser muy simple <sup>2</sup>.

Los CUATS POLIMERICOS tienen la cualidad de ser mas resistentes a la degradación por cloro que las poliaminas simples, característica que resulta muy importante en el tratamiento de agua clorada, además, su relativa insensibilidad a la variación del pH amplía el espectro de sus posibles aplicaciones.

Todas estas características reunidas en un solo tipo de productos han generado los estudios sintéticos que presenta este trabajo con el fin de lograr la preparación de uno de ellos mediante una ruta de síntesis que ofrezca buenos rendimientos.

## II.II ANALISIS RETROSINTETICO

El polímero referido puede prepararse mediante la reacción de polimerización llevada a cabo entre una diamina terciaria y un dihalogenuro de alquilo, conocida en la literatura como la reacción de Menshutkin para la formación de sales cuaternarias de amonio <sup>11</sup>.



A su vez, estos reactivos pueden prepararse por diversos métodos, entre los que destacan aquellos mostrados en el esquema del análisis retrosintético anterior y a los cuales nos referimos a continuación .

## TETRAMETIL ETILEN DIAMINA

### i) Reacción entre etilendiamina y cloruro de metilo.

#### Alquilación de aminas.

El empleo de halogenuros de alquilo en las reacciones con aminas primarias, da como resultado la obtención de la amina secundaria y terciaria mediante la sustitución progresiva de los hidrógenos de ésta, la composición del producto final estará en función de las condiciones de reacción y de la relación estequiométrica de los reactivos empleados <sup>12</sup>.

El principal problema de esta reacción radica en la dificultad que existe para limitar o restringir la sustitución a la formación de la amina terciaria ya que el producto de reacción lo constituye una mezcla de aminas secundaria y terciaria, con cantidades importantes de amina primaria sin reaccionar y frecuentemente la sal cuaternaria de amonio.

### ii) Obtención del cloruro de metilo in situ.

Sin embargo, una segunda opción es la preparación del mismo a partir de metanol y HCl, para realizar posteriormente la metilación.

Para obtener cloruro de metilo a partir de metanol se recomienda usar reactivos muy enérgicos, de los cuales, los más comunes son los ácidos hidrácidos y los haluros de ácidos inorgánicos como  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  o  $\text{POCl}_3$ , etc.

Los más empleados son los últimos pero no fueron probados en este trabajo aunque los rendimientos reportados para estas reacciones son buenos ( 75-95 % ).

El uso de HCl sobre alcoholes primarios tiene rendimientos muy bajos, motivo por el cual es necesario emplear catalizadores, generalmente cloruro de zinc<sup>13,43</sup>; este catalizador se utiliza en pequeñas cantidades cuando el agente clorador es cloruro de hidrógeno; de otra forma, al utilizar ácido clorhídrico en solución, la cantidad requerida de catalizador aumenta considerablemente<sup>48</sup>, y por consecuencia también encarece el producto final, pues esta reacción apenas genera el agente de metilación empleado en la segunda etapa.

- iii) Reacción entre etilenglicol y dimetil amina (gas)
- iv) Reacción entre dimetilaminoetanol y dimetil amina.

Las reacciones entre alcoholes y aminas han sido estudiadas desde hace muchos años, sin embargo, dada su naturaleza, éstos compuestos sólo han podido reaccionar en presencia de catalizadores especiales<sup>14</sup> o en su defecto en fase gaseosa<sup>15</sup>.

La reacción en fase gas implica el uso de equipo especializado como reactores a presión y de material inoxidable, además involucra el empleo de hidrógeno como corriente de arrastre.

Para obtener buenos resultados, este tipo de reacciones se llevan a cabo sobre catalizadores que incluyen óxidos de cobre y cromo<sup>16,17</sup>, terbutóxido de aluminio en presencia de Ni Raney<sup>18</sup>, compuestos de Rodio e Iridio<sup>19</sup>, complejos de trifenilfosfina - Pd<sup>20</sup>, y trifenilfosfina - Rutenio<sup>21,22,23</sup>.

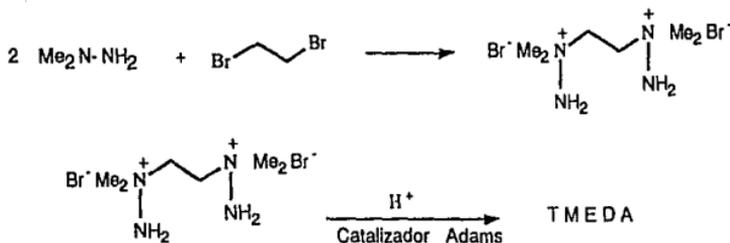
El elevado costo de estos catalizadores no permite siquiera el empleo de ellos para aminorar uno de los sitios como en el caso del dimetil amino etanol<sup>24,25</sup>, pues si buscamos elaborar productos mediante rutas económicas, éstas vías no cumplen con nuestros propósitos; por tanto, aunque los rendimientos que se obtienen son bastante buenos (hasta 95%), su empleo sólo se justifica cuando la amina tiene un elevado interés químico o comercial.

- v) Empleo de 1,2 dibromoetano e hidrazina.

Esta reacción es el resultado de la investigación realizada por Evans R.F. en el año de 1959<sup>26</sup>, que involucra la reacción entre una dimetil hidrazina asimétrica y dihaluros de etileno, empleando etanol como disolvente.

El resultado del primer paso de esta reacción es la formación del dibromuro de etilen bis 1:1 dimetil hidrazonio que posteriormente es hidrogenado en presencia del catalizador de Adams ( $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) para obtener la N,N,N',N' Tetrametiletilendiamina.

El mecanismo de esta reacción es :



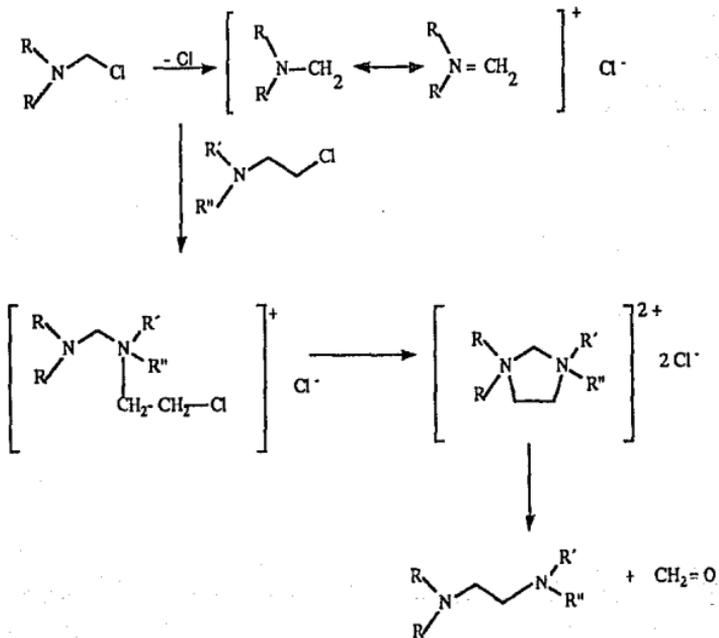
El rendimiento de esta secuencia no fué reportado, sin embargo, el costo de la hidrazina así como el del catalizador <sup>27</sup> no permitiría la obtención del producto en forma económica.

#### vi) Reacción entre aminas terciarias.

Esta es una parte del estudio elaborado por Horst Böhme y Herbert Orth en 1966 <sup>28</sup>. En él, se propone un método para la elaboración de diaminas tetrasustituidas e incluye a la Tetrametil etilen diamina como uno de sus productos.

Aunque el rendimiento obtenido en estas reacciones varía alrededor del 80%, la disponibilidad de las materias primas limitó su comprobación y evaluación, por lo que sólo se menciona como otra ruta de elaboración.

El mecanismo de reacción es:



donde R, R' y R'' = CH<sub>3</sub>

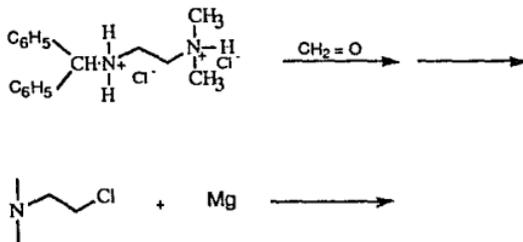
#### vii) Reacción de Alquilación Reductiva.

Alquilación reductiva es el término aplicado al proceso en el que se introducen grupos alquilo al amoníaco, aminas primarias o aminas secundarias por medio de un aldehído o cetona en presencia de un agente reductor.

Cuando se emplea ácido fórmico o alguno de sus derivados como agente reductor, la reacción se denomina Reacción de Leuckart <sup>29,30</sup>. De los trabajos mas conocidos con este método se encuentran la preparación de trimetil amina a partir del amoníaco, formaldehído y ácido fórmico <sup>31</sup> y el procedimiento Eschweiler - Clarke para la metilación de aminas primarias y secundarias con la ayuda de ácido fórmico y formaldehído <sup>32,33,34</sup>.

El empleo de éstos últimos reactivos sobre la etilendiamina parece ser una buena opción para obtener la Tetrametiletilendiamina.

Existen algunos otros métodos para la elaboración de la Tetrametiletilendiamina, de los cuales podemos mencionar el empleo del sulfato de dimetilo para la metilación de la etilendiamina en sustitución del cloruro de metilo , y otros como son: <sup>35,36</sup>



donde el costo de los reactivos es elevado, motivo que impide la obtención del producto final con un costo razonable.

De los métodos revisados, la alquilación reductiva parece ser la ruta mas viable, pues se cuenta con las materias primas necesarias y se presumen buenos resultados, de manera que fué probada y optimizada.

## DICLOROETILETER

El dicloro etil eter es un reactivo muy empleado en síntesis orgánica<sup>37,38</sup>, se utiliza en la preparación de cloruros, clorosulfitos y sulfitos a partir de una gran variedad de moléculas que contienen un grupo OH. Ha sido usado en la preparación de cloruros ácidos partiendo de ácidos carboxílicos y de nitrilos a partir de amidas<sup>48</sup>.

Para su elaboración se cuentan diversos métodos, sin embargo, muchos van encaminados hacia la formación de la halohidrina como una primera etapa<sup>38</sup>, seguida de la deshidratación de dos moléculas de la misma sobre  $H_2SO_4$  caliente; por esta razón, sólo se presentan dos reacciones que involucran las etapas descritas anteriormente, aunque pueden existir otras opciones que generen el producto del primer paso.

### i) Reacción entre etileno y ácido hipocloroso.

Una primera aproximación es el ataque de ácido hipocloroso sobre el alqueno correspondiente (etileno) para formar la clorhidrina y posteriormente llevar a cabo la deshidratación<sup>39</sup>; sin embargo, el empleo de etileno implica equipo especializado y limita, por esta razón, su comprobación.

### ii) Reacción entre óxido de etileno y cloro.

Otro método para formar la clorhidrina es aquel que utiliza óxido de etileno y cloro gaseoso en presencia de  $Ph_3P$  y  $ClCH_2Cl$  anhidro como medio<sup>40</sup>, el uso de estos reactivos para obtener buenos rendimientos (80-95%) encarece considerablemente el costo de obtención, y sin ellos, los resultados disminuyen considerablemente, por lo que no fué considerado como una ruta viable.

### iii) Empleo de dietilenglicol, ácido clorhídrico y cloruro de zinc.

Como se dijo anteriormente, el empleo de HCl para sustituir los grupos OH por grupos Cl ofrece rendimientos muy bajos, por lo que requiere de un catalizador para

elevar su rendimiento.

El empleo de  $ZnCl_2$  como catalizador incrementa ligeramente la conversión del alcohol <sup>41,42</sup>; sin embargo, se ha encontrado que al usar bromuro de hexadecil tributil fosfonio como catalizador se obtienen resultados mucho mejores, alcanzando rendimientos entre 85 y 95 % <sup>43</sup>.

Los rendimientos tan bajos logrados con el  $ZnCl_2$  no promueven su empleo y por otro lado, el costo de catalizadores del tipo del bromuro de hexadecil tributil fosfonio impide que esta ruta sea económicamente viable.

#### iv) Reacción entre dietilenglicol y cloruro de hidrógeno.

Si se intenta llevar a cabo la reacción con cloruro de hidrógeno seco sobre dietilenglicol sin el apoyo de algún catalizador, la reacción se dirige hacia la formación de la clorhidrina <sup>44,45</sup>; la cloración podría completarse en ambos lados y bajo esas condiciones siempre y cuando se lleve a cabo utilizando como medio Hexametil fosforamida, logrando rendimientos del 74 al 89% <sup>46</sup>.

Sin embargo, el uso de catalizadores o medios de reacción específicos limitan hasta cierto punto su comprobación ya que el costo de obtención bajo esas circunstancias es elevado.

El empleo de cualquier tipo de catalizador en estas reacciones incrementa en gran medida el costo de los productos por lo que al revisar las reacciones de sustitución para los alcoholes, se encontró que los haluros ácidos inorgánicos son muy solicitados para este tipo de sustituciones y generan rendimientos bastante buenos.

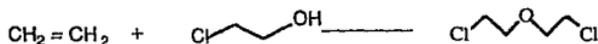
#### v) Empleo de dietilenglicol y tricloruro de fósforo.

El empleo de  $PCl_3$  en esta reacción genera buenos resultados e incluso no se limita a la formación de clorhidrina sino que completa la sustitución en ambos extremos del dietilenglicol <sup>47</sup>, el inconveniente que presenta es la formación de ácido fosfórico como subproducto de reacción, ácido muy difícil de eliminar por destilación en las etapas de purificación.

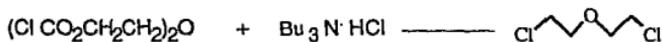
## vi) Uso de dietilenglicol y cloruro de tionilo.

Del mismo modo, el cloruro de tionilo genera el producto final con buen rendimiento (75 - 80%)<sup>48,49</sup>. En este tipo de reacciones es necesario utilizar un exceso del agente clorador, controlando la generación de ácido clorhídrico en la reacción mediante la adición de alguna base débil, por ejem. piridina<sup>50</sup>.

Existen algunos otros métodos reportados en la literatura, por ejemplo, la reacción entre etileno y clorhidrina:<sup>51</sup>



o la del cloroformato de éster y la sal cuaternaria de tributil amina :<sup>52</sup>



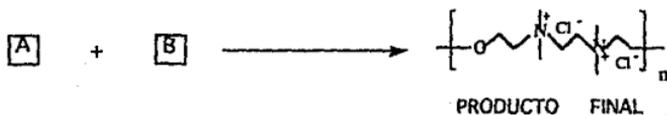
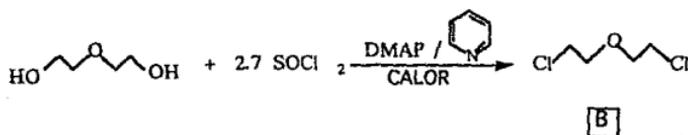
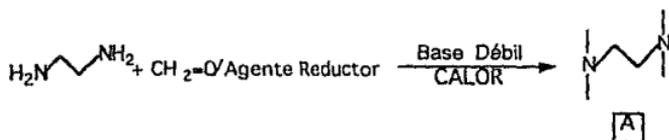
sin embargo, la factibilidad de comprobación nos inclina a trabajar con haluros ácidos inorgánicos como las rutas mas practicas en la preparación del dicloro etil eter.

## II.III DESARROLLO SINTETICO

Después de analizar el cuadro retrosintético, se propone la siguiente Ruta de Síntesis como la vía para lograr la elaboración del polímero :

Dicloruro de Poli (oxietilén (dimetil iminio) etilén (dimetil iminio) etileno )

## RUTA DE SINTESIS



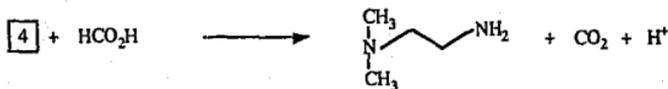
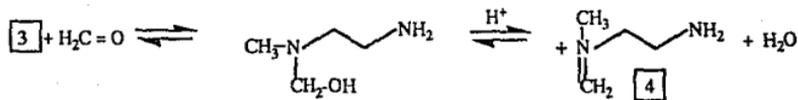
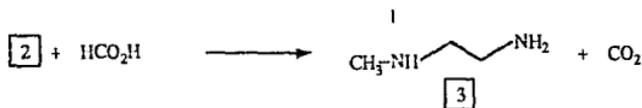
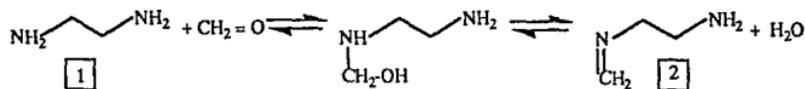
## CAPITULO III

## RESULTADOS Y DISCUSION

## 1) Preparación de la Tetrametiletilendiamina.

La Tetrametiletilendiamina se preparó por el método de alquilación reductiva Eschweiler - Clarke <sup>29,30</sup>, que consiste en la adición nucleofílica de un grupo amino sobre un aldehído o cetona ( en nuestro caso, formaldehído ) y la posterior reducción de éste último por acción del ácido fórmico.

La reacción transcurre de acuerdo al mecanismo :



La reacción se efectuó empleando una solución de bicarbonato de sodio como medio, mezclando esta solución previamente con ácido fórmico.

Por otro lado, se formó el clorhidrato de etilendiamina mediante etilendiamina y ácido clorhídrico en solución.

Las soluciones anteriores se mezclan y se les adiciona formaldehído; la mezcla se somete a reflujo durante 30 hrs. aproximadamente.

El producto de reacción se aisló en forma de clorhidrato, posteriormente se liberó, se purificó y se caracterizó.

### RESUMEN DE EXPERIMENTOS

Por cada mol de diamina se probaron las siguientes relaciones de reactivos:

	ACIDO FORMICO (moles)	FORMALDEHIDO (moles)	RENDIMIENTO (%)
A	4.0	4.00	58.20
B	4.0	4.40	63.90
C	4.0	4.80	67.50
D	4.0	5.20	67.90
E	6.0	4.80	72.00
F	8.0	4.80	75.30
G	10.0	4.80	75.80
H	12.0	4.80	76.00

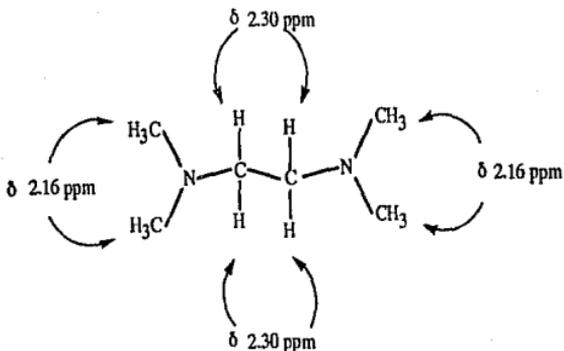
Tiempo de reacción = 8 horas

Con la relación óptima de reactivos optimizamos el tiempo de reacción:

	TIEMPO (Hrs.)	RENDIMIENTO (%)
A	8	75.30
B	10	79.60
C	15	84.00
D	20	87.40
E	25	87.90
F	30	88.30
G	35	88.55

La estructura se asignó en base a datos espectroscópicos de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrometría de masas.

#### Resonancia Magnética Nuclear.



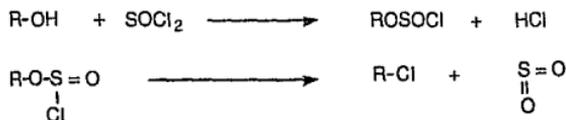
En el espectro de RMN <sup>1</sup>H se observa una señal simple en 2.16 partes por millón (ppm) que integra para 12 protones, correspondientes a los 4 grupos metilo; y una señal simple en 2.30 ppm para los 4 hidrógenos del grupo etilo que esta entre los átomos de nitrógeno <sup>53</sup>.

En el espectro de IR (película) se observan las siguientes bandas (cm<sup>-1</sup>): 2960, 2940, 2850, 2810, 2760, 1455, 1280, 1260, 1145, 1130, 1090, 1030, 930, 860, 825 y 770, que indican perfectamente la existencia de los grupos metilo y los grupos amino en la molécula <sup>53</sup>.

En EM el ión molecular aparece a una relación de m/z de 116 lo que confirma el peso molecular esperado para la tetrametiletilendiamina, el pico base (PB) a una relación de m/z de 58 se origina por la pérdida de 58 unidades de masa que corresponden a la ruptura de la molécula exactamente por el enlace medio.

## 2) Preparación del Dicloro etil eter.

Esta preparación se efectuó empleando una reacción de sustitución, en la cual, el cloruro de tionilo en exceso actúa sobre dietilenglicol, en presencia de piridina. El producto de reacción crudo muestra una sola fase y se obtiene después de adicionar gota a gota al dietilenglicol sobre el cloruro de tionilo, para después someter la mezcla a reflujo durante 10 horas aproximadamente.



Para mejorar el rendimiento de este proceso, se adicionó un catalizador (DMAP: Dimetil amino piridina) que permitió alcanzar mejores resultados en los mismos tiempos de reacción.

## RESUMEN DE EXPERIMENTOS

Tiempo de reacción 5 hrs.:

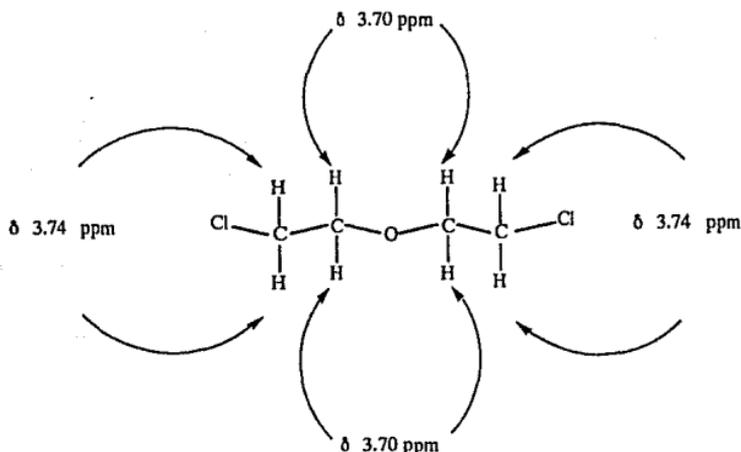
Reacción Num.	Relación de reactivos	Rendimiento
1	Estequiométrica	52.0 %
2	Estequiométrica + 0.000041 mol DMAP	56.0 %
3	Estequiométrica + DMAP exceso	72.0 %
4	17.5% exceso de $\text{SOCl}_2$	60.4 %
5	35.0% exceso de $\text{SOCl}_2$	63.0 %
6	35.% exc.de $\text{SOCl}_2$ + 0.00004 mol DMAP	74.2 %

Tiempo de reacción 10 hrs.:

1	Estequiométrica	57.0 %
2	Estequiométrica + 0.000041 mol DMAP	62.0 %
3	35% exceso de $\text{SOCl}_2$	69.5 %
4	35% exc.de $\text{SOCl}_2$ + 0.00004 mol DMAP	81.0 %

El producto obtenido se caracterizó en base a datos espectroscópicos de Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectrometría de Masas.

Resonancia Magnética Nuclear.



En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  se observa una señal triple en 3.74 partes por millón (ppm) que integra para 4 protones, correspondientes a los grupos  $\text{CH}_2$  que están localizados junto a los átomos de cloro, y otra señal triple empalmada en 3.70 ppm para los 4 hidrógenos vecinos al átomo de oxígeno <sup>54</sup>.

En el espectro de IR (película) se observan las siguientes bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2962, 2867, 2805, 2746, 1732, 1430, 1362, 1300, 1255, 1203, 1128, 1026, 965, 882, 746 y 667; las cuales concuerdan perfectamente con aquellas determinadas para los grupos éteres, y para la presencia de átomos de cloro, de acuerdo al espectro reportado en la literatura <sup>54</sup>.

En EM el ión molecular aparece a una relación de  $m/z$  de 142, 144 y 146; confirmando los iones moleculares esperados para esta molécula, las pérdidas de un fragmento de 50 unidades ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) y otro de 80 unidades ( $\text{O}=(\text{CH}_2)_2\text{-Cl}$ ) dan lugar a la aparición de los iones  $m/z=93$  y  $m/z=63$  que son los de mayor abundancia.

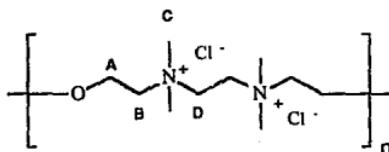
### 3) Reacción de Polimerización.

La reacción de polimerización se llevó a cabo mediante el empleo de agua como solvente. Aquí se realizó una solución de Tetrametil etilendiamina en agua y posteriormente se adicionó el Dicloro etil eter.

La mezcla anterior se sometió a reflujo durante 20 horas empleando una temperatura de 80-85°C.

Al finalizar ese tiempo, el producto obtenido presenta una viscosidad elevada y completa solubilidad en agua.

El producto se caracterizó y se le asignó la siguiente estructura:



A: 3.95 ppm

B: 3.65 ppm

C: 3.20 ppm

D: 2.83 ppm

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  se observan las siguientes señales; una señal en 3.95 partes por millón (ppm) para los hidrógenos vecinos al oxígeno, señal en 3.65 ppm para aquellos en posición  $\beta$  al oxígeno, la señal mas grande está ubicada en 3.2 ppm que corresponde a los hidrógenos de los grupos metilo unidos a los átomos de nitrógeno y una señal en 2.83 ppm para los hidrógenos que se encuentran entre los átomos de nitrógeno.

En el espectro de IR (película) se distinguen las siguientes bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3360, 3020, 2640, 2340, 2080, 1630, 1480, 1170, 1115, 1055, 1035, 960 y 920; donde se pueden identificar las señales para el grupo de éteres alifáticos ( 1170-1115 ) y el grupo de las sales de amina terciaria ( 2750-2250 ).

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

Se logró la síntesis del polímero referido a partir de la reacción entre la tetrametiletilendiamina y el dicloroetiléter a través de un proceso convergente de tres pasos; que involucra la elaboración de éstos reactivos partiendo de materias primas más sencillas.

En el caso de la tetrametiletilendiamina, se lleva a cabo una reacción de alquilación reductiva sobre etilendiamina, empleando ácido fórmico y formaldehído para lograrlo; obteniéndose un rendimiento de 88.30 %.

Para la elaboración del dicloroetiléter, se realiza una reacción de sustitución sobre dietilenglicol por medio del cloruro de tionilo, donde se logra un rendimiento de 81.0%.

Así, la ruta completa ofrece rendimientos de 88.30% con respecto a la etilendiamina, ó de 81.0 % con respecto al dietilenglicol; considerando que el último paso, la polimerización, tuviera una conversión cercana al 100 %. Esta consideración se basa en la ausencia de evidencias que proporcionen datos acerca del grado de conversión alcanzado en la última etapa.

## CAPITULO V

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Material y métodos.

El desarrollo de las reacciones se monitoreó a través de cromatografía en capa fina empleando cromatoplasmas de sílica gel Alugram Sil G/UV<sub>254</sub> de 0.25 mm. de espesor con indicador de fluorescencia y se utilizó como revelador una solución al 1 % de sulfato cérico en ácido sulfúrico 2N.

La purificación de los productos se llevó a cabo por destilación, empleando microdestiladores.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H se realizaron en un espectrómetro Varian FT 80A que opera a 80 MHz de frecuencia, empleando deuterocloroformo (CDCl<sub>3</sub>) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna, las determinaciones fueron realizadas por el Q. Rubén Gaviño Ramírez.

Para denotar la multiplicidad de las señales se usan las siguientes abreviaciones: s, señal simple; d, señal doble; t, señal triple; c, señal cuádruple; q, señal quintuple y m, señal múltiple.

Las determinaciones de los espectros de absorción en el espectro infrarrojo (IR) fueron realizadas por la Q.F.B. Rocío Patiño Maya empleando un espectrofotómetro de transformada de Fourier Nicolet Ft-5 SX para las técnicas de película y un Perkin Elmer 283 B para las técnicas de pastilla en KBr.

Los espectros de masas se registraron en un sistema acoplado gases-masas Hewlett-Packard 5985 B con la técnica de impacto electrónico. Las determinaciones fueron realizadas por el I.Q. Luis Velasco Ibarra.

### 1. Tetrametiletilendiamina.

Se elabora una solución de 9.24 g. (0.11 mol) de bicarbonato de sodio en 19.40 g. de ácido fórmico al 95% (0.4 mol). Por otro lado, se preparan 6.65 g. de clorhidrato de etilendiamina, mezclando 10.15 g. de una solución de ácido clorhídrico (36 %) y 3.0 g. (0.05 mol) de etilendiamina.

En un matraz de 100 ml., equipado con agitador magnético y refrigerante vertical, se agrega la solución de clorhidrato de etilendiamina y la solución de bicarbonato de sodio en ácido fórmico, seguido de 7.2 g. (0.24 mol) de formaldehído (20.6 g. de solución al 35 %).

La mezcla se calienta hasta una temperatura constante de 80°C aproximadamente y se mantiene a reflujo durante 30 hrs.; tiempo en el que tiene lugar una evolución de gases, abundante al principio y que decrece con el paso del tiempo.

Al concluir esta etapa, se adicionan a la mezcla 12 ml. de ácido clorhídrico 10N y se evapora a sequedad para eliminar los residuos de ácido fórmico y formaldehído.

El residuo sólido se disuelve en agua y se agrega un exceso de solución de NaOH (25%); se destila la amina. El destilado se satura con KOH y se destila sobre sodio.

Se obtienen 5.12 g. del producto, lo que representa un rendimiento de 88.30 %.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ). 2960, 2940, 2850, 2810, 2760, 1445, 1280, 1260, 1145, 1130, 1090, 1030, 930, 860, 825, 770.

$^1\text{HRMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).  $\delta$  2.16 (s, 12H),  $\delta$  2.30 (s, 4H).

Ms  $m/z$  (intensidad). 116 (2.0)  $\text{M}^+$ , 115 (15.0), 72(37.0), 58(100.0), 42(44.0).

## 2. Dicloroetileno.

En un matraz de 75 ml., equipado con agitador magnético, embudo de adición y refrigerante vertical, se depositan 22.49 g. (0.189 mol) de cloruro de tionilo, 14.95 g. (0.189 mol) de piridina y 0.005 g. de dimetilamino piridina (DMAP) como catalizador de la reacción.

Acto seguido se adiciona gota a gota 7.42 g. ( 0.07 mol) de dietilenglicol por espacio de 3 Hs.. Al agregar el dietilenglicol, comienza una evolución de gases (HCl y SO<sub>2</sub>) que deberán colectarse por burbujeo en una solución de NaOH al 30 % en peso aproximadamente.

Cuando haya cesado esta evolución y se haya agotado la dosificación del dietilenglicol, se incrementa la temperatura de reacción hasta alcanzar la temperatura de reflujo ( aprox. 80°C ).

En estas condiciones permanecerá hasta completar un período de 10 Hs.; pasado este tiempo, se suspende la agitación y el calentamiento. El producto presenta una sola fase.

Para purificarlo se deben hacer varios lavados con una solución de carbonato de sodio al 10 % con el fin de neutralizar el HCl presente ( 3 x 25 ml. ) y eliminar los residuos de dietilenglicol y cloruro de tionilo, la mezcla de reacción se lava con salmuera acidulada al 5 % ( 2 x 25 ml. ) para eliminar los residuos de piridina formando el clorhidrato soluble en agua y luego con salmuera ( 2 x 25 ml. ) .

Finalmente se le retira la humedad remanente empleando sulfato de sodio anhidro, que después se elimina por filtración.

Se obtienen 8.108 g. de producto, alcanzando un rendimiento de 81.0 %.

IR (cm<sup>-1</sup>). 2962, 2867, 2805, 2746, 1732, 1430, 1362, 1300, 1255, 1203, 1128, 1026, 965, 882, 746, 667.

<sup>1</sup>HMRN (CDCl<sub>3</sub>). δ 3.70 (t, 4H), δ 3.74 (t, 4H).

Ms m/z (intensidad). 142 (1.0) M<sup>+</sup>, 144 (1.0) M<sup>+</sup>, 146 (1.0) M<sup>+</sup>, 107 (5.0), 95 (40.0), 93 (100.0), 63 (100.0).

### 3. Dicloruro de poli (oxietilén (dimetil iminio) etilén (dimetil iminio) etileno ).

En un matraz de 100 ml., equipado con agitador magnético y refrigerante vertical, se prepara una solución de 4.408 g. ( 0.038 mol) de Tetrametiletildiamina en 5.40 g. ( 0.3 mol) de agua y se mezcla posteriormente con 5.434 g. ( 0.038 mol) de Dicloroetileno.

A continuación se calienta la mezcla hasta alcanzar una temperatura estable entre 80 y 85°C; en la cual permanecerá con agitación vigorosa por un período de 20 horas continuas.

Al concluir este tiempo, la mezcla de reacción presenta una coloración oscura, un aumento en la viscosidad y un producto completamente soluble en agua.

IR (  $\text{cm}^{-1}$  ). 3360, 3020, 2640, 2340, 2080, 1630, 1480, 1170, 1115, 1055, 1035, 960, 920.

$^1\text{HRMN}$  ( ppm ). 2.83 ( 4H ), 3.2 ( 12 H ), 3.65 ( 4 H ), 3.95 ( 4 H ).

## CAPITULO VI

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Kirk - Othmer; Enciclopedia de Tecnología Química, Vol. Num. 1; Ed. John Wiley and Sons, México (1971).
- 2.- Kirk - Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, Vols. Nums. 10 y 24; Ed. John Wiley and Sons, USA (1978).
- 3.- Nalco Chemical Company; The Nalco Water Handbook; Ed. Mc. Graw Hill, USA (1988).
- 4.- The American Water Works Association Inc.; Water Quality and Treatment; Ed. Mc. Graw Hill, USA (1977).
- 5.- Walter, J. Weber Jr.; Physicochemical Processes for Water Quality Control; Ed. John Wiley and Sons, USA (1972).
- 6.- Tadros, Th. F.; Surfactants; Ed. Academic Press, USA (1984).
- 7.- Suiberly, J. L.; Quaternary Ammonium Compounds as Swimming Pool Algicides; U. S. Public Health Service, Robert A. Taft Sanitary Engineering Center Memo, USA (Dec. 1960).
- 8.- Teuny, M. K.; Quaternary Ammonium Compounds for Main Disinfection; J. AWWA 1951, 43, 82.
- 9.- Chambers, C. W.; Kabler, P. W.; Bryant, A. R.; Chamber, L.A.; Ettinger, M.B.; Bactericidal Efficiency of Quaternary Ammonium Compounds in Different Waters; Public Health Rep., 1955, 70, 543.

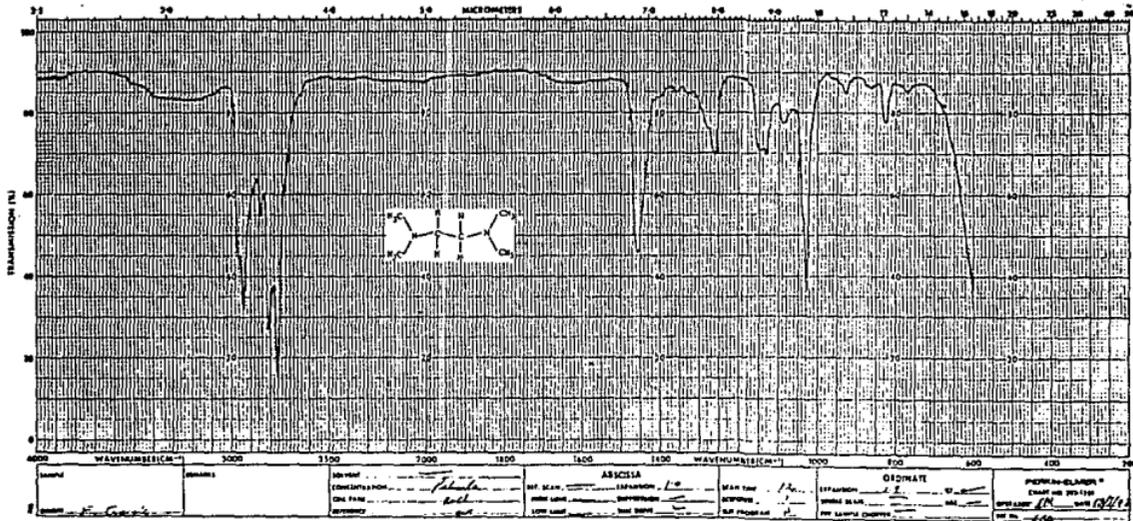
- 10.- Butterfield, C. T.; Wattie, E. and Chamber, C. W.; Bactericidal Efficiency of Quaternary Ammonium Compounds; Public Health Rep., 1949, 64, 1039.
- 11.- Menshutkin, N.; Z. Physik. Chem. , 1890, 641.
- 12.- Hickinbottom Wilfred John; Reactions of Organic Compounds; Ed. Richard Clay and Co., Great Britain (1948).
- 13.- March Jerry; Advanced Organic Chemistry : Reactions Mechanisms and Structure; Ed. John Wiley and Sons, USA (1985).
- 14.- Mesh, Walter ; C.A., Vol. 92, 180660 w.
- 15.- Schroeder, Wolfgang ; Voges, Dieter ; C.A., Vol. 97, 144338 s.
- 16.- Baiker, A. and Richarz, W.; Tetrahedron Lett., 1977, 1937.
- 17.- Baiker, A. and Richarz, W.; Synth. Commun. , 1978, 8, 27.
- 18.- Botta, M.; De Angelis, F. and Nicoletti, R.; Synthesis, 1977, 722.
- 19.- Grigg, R.; Mitchell, T. R. B.; Suthivaiyakit, S. and Tongpenyai, N.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. , 1981, 611.
- 20.- Atkins, K. E.; Walker, W.E. and Manyik, R.M.; Tetrahedron Lett., 1970, 3821.
- 21.- Marsella, John A. ; C.A., Vol. 106, 155859 t.

- 22.- Watanabe, Y.; Tsuji, Y. and Ohsugi, Y.;  
Tetrahedron Lett., 1981, **22**, 2667.
- 23.- Murahashi, S.; Kondo, K. and Hakata, T.;  
Tetrahedron Lett., 1982, **23**, 229.
- 24.- Franzischka, Koernig, Schroeder ; C. A., Vol. 107, 22955 v.
- 25.- Marsella, John A. ; C. A., Vol. 108, 166966 t.
- 26.- Evans, R. F.; Chemistry and Industry; 1959, 729.
- 27.- Fieser, L.F. and Fieser, M.; Reagents for Organic Synthesis;  
Ed. John Wiley and Sons Inc., USA (1967).
- 28.- Böhme, H.; Chem. Ber., 1966, **99**, 2842.
- 29.- Emerson, W. J.; Org. Reactions; 1948, **4**, 174.
- 30.- Moore, M. L. ; Org. Reactions ; 1949, **5**, 301-330.
- 31.- Sommelet and Ferrand, Bull. Soc. Chim. France,  
1924, **35**, 446.
- 32.- Eschweiler, W.; Chem. Ber., 1905, **38**, 880.
- 33.- Clarke, H.T.; Gillespie, H.B. and Weiss Haus, S.Z.;  
J. Am. Chem. Soc.; 1933, **55**, 4571.

- 34.- Pine, S. H. and Sánchez, B. L.; J. Org. Chem. ,  
1971, 36, 829.
- 35.- Fox, H. H. and Wenner, W.; J. Org. Chem. ,  
1951, 16, 225.
- 36.- Gurien, H.; J. Org. Chem. , 1963, 28, 878.
- 37.- Gibson, Ch. S. and Johnson, J. D. A.; J. Chem. Soc. ,  
1930, 2526.
- 38.- Kamm, O. and Waldo, J. H.; J. Am. Chem. Soc. ,  
1921, 43, 2223.
- 39.- Boguslavskaya, Russ. Chem. Rev. ,  
1972, 41, 740-749.
- 40.- Palumbo, G.; Ferreri, C. and Caputo, R.;  
Tetrahedron Lett., 1983, 24, 1307.
- 41.- Atwood, M. T.; J. Amer. Oil Chem Soc., 1963, 40, 64.
- 42.- Guyer, A.; Bieler, A.; Hardmeyer, E.; Helv. Chim. Acta,  
1937, 20, 1463.
- 43.- Landini, D.; Montanari, F. and Rolla, F.;  
Synthesis , 1974, 37.
- 44.- Nakanishi, Arashiba, Koga, Miki ; C. A., Vol. 104, 88115 r.
- 45.- Mitsui Toatsu Chemicals ; C. A., Vol. 99, 157817 p.

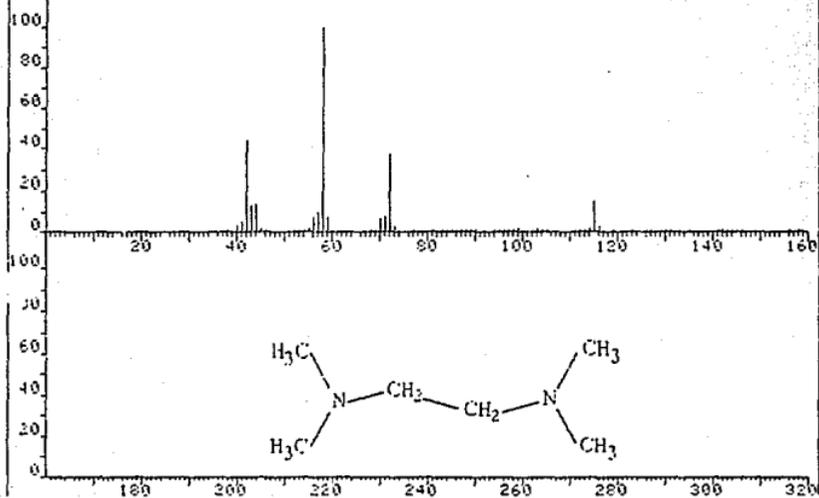
- 46.- Fuchs, R. and Cole, L. L.; Can. J. Chem., 1975, 53, 3620.
- 47.- Badic, Maria E.; Ionescu, M.; C. A., Vol. 105, 152534 b.
- 48.- Pizey, J.S.; Synthetic Reagents Vol. 1, pp. 321-357;  
John Wiley and Sons Inc., USA (1974).
- 49.- Kempe, Jochen; Hueter, Olaf; C. A., Vol. 107, 116107 x.
- 50.- Fakstorp, Christiansen, Pedersen ; C. A., Vol. 48, 596 g.
- 51.- Irwin, C. F. and Hennion, G. F.; J. Am. Chem. Soc.  
1941, 63, 858.
- 52.- Neumayr, Franz; Decker, Maetin ; C. A., Vol. 94, 174295 f.
- 53.- The SADTLER STANDARD SPECTRA, NMR 4172;  
IR 47955 P
- 54.- The SADTLER STANDARD SPECTRA, NMR 4299;  
IR 10993 Grating.

## E S P E C T R O S

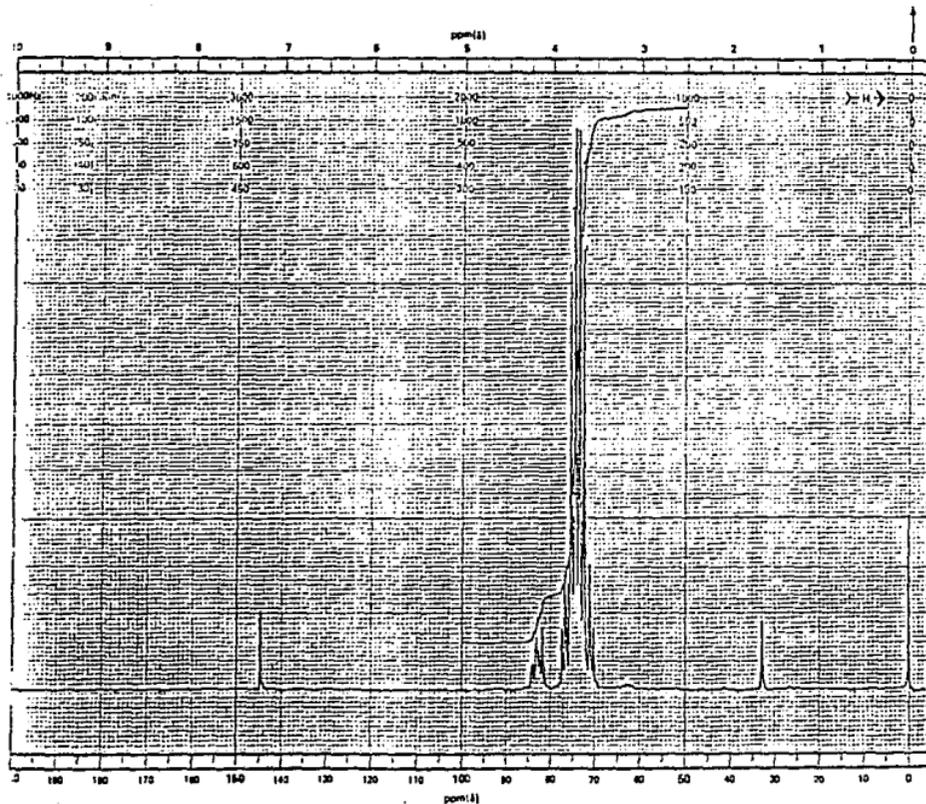




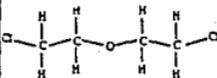
FRN 9153	SPECTRUM 8		RETENTION TIME .6	
LARGST 4:	59.1, 100.0	42.1, 43.9	72.1, 37.3	115.1, 14.5
LAST 4:	146.2, .2	156.1, .2	158.2, .1	179.1, .1
PAGE 1 Y = 1.08				







CFT-20  
 SPECTRUM NO. 5251  
 OPERATOR JK DATE 10-12  
 SAMPLE 11A  
 TUBE OD.  3mm  5mm  10mm  1"



NUCLEAR   $^1\text{H}$    $^{13}\text{C}$    $^{15}\text{N}$    
 LOCK INTERNAL  EXTERNAL   
 LOCK SIGNAL 11A  
 SPIN RATE \_\_\_\_\_ rpm TEMP.  $^{\circ}\text{C}$  \_\_\_\_\_

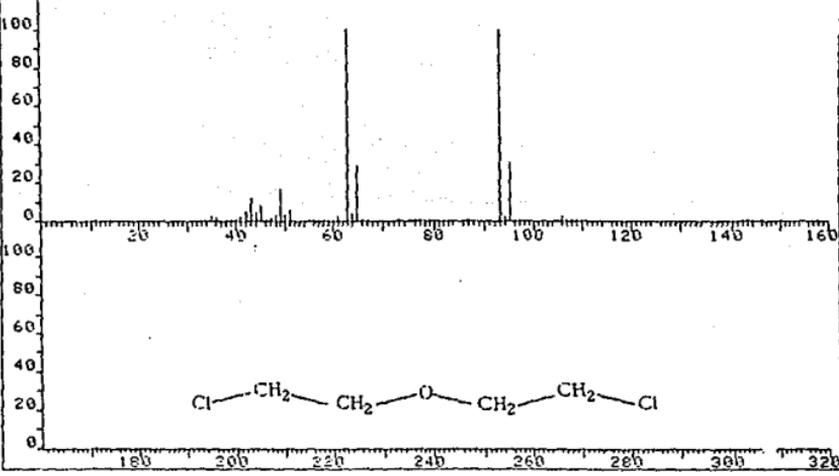
ACQUISITION  
 SPECTRAL WIDTH (SW) \_\_\_\_\_ Hz  
 NO OF TRANSIENTS (NT) \_\_\_\_\_  
 ACQUISITION TIME (AT) \_\_\_\_\_ sec  
 PULSE WIDTH (PW) \_\_\_\_\_  $\mu$ sec  
 PULSE DELAY (PD) \_\_\_\_\_ sec  
 GATE POINTS (GP) \_\_\_\_\_

TRANSMITTER OFFSET (TO) \_\_\_\_\_  
 HIGH FIELD \_\_\_\_\_ LOW FIELD \_\_\_\_\_  
 RECEIVER GAIN (RG) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER MODE (DM) \_\_\_\_\_  
 DECOUPLER OFFSET (DO) \_\_\_\_\_  
 NOISE BANDWIDTH (NB) \_\_\_\_\_ MHz  
 ACQUISITION MODE (AM) \_\_\_\_\_

DISPLAY  
 SENS. ENHANCEMENT (SE) \_\_\_\_\_ sec  
 WIDTH OF PLOT (WP) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF PLOT (EP) \_\_\_\_\_ Hz  
 WIDTH OF CHART (WC) \_\_\_\_\_ Hz  
 END OF CHART (EC) \_\_\_\_\_ Hz  
 VERTICAL SCALE (VS) \_\_\_\_\_  
 REFERENCE LINE (RL) \_\_\_\_\_

**W** WELLSLAD CLARK CO., INC.  
 U.S. Patent 36 and Can. Patent  
 294,454, N.S. 282,410 U.S.A.  
 Printed in U.S.A. © 1966-68 CHART NO. WCV 39

FRN 9170	SPECTRUM 13	RETENTION TIME 1.0
LARGST 4: 63.0, 100.0	93.8, 100.0	95.1, 30.4 65.8, 29.1
LAST 4: 143.0, .1	144.1, .5	146.1, .1 171.1, .1
		PAGE 1 Y = 1.00



FRN 170	SPECTRUM 13	RETENTION TIME 1.0
LARGST 4: 63.0, 100.0	93.0, 100.0	95.1, 30.4 65.0, 29.1
LAST 4: 143.0, .1	144.1, .4	146.1, .1 171.1, .1
		PAGE 1 Y = 8.00

