

73  
29.



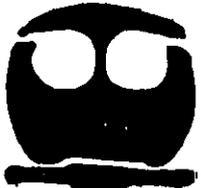
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DE LA SINTESIS DEL ACIDO  
P-AMINOBENZOICO A PARTIR DE TEREFTALATO  
DE DIMETILO A NIVEL LABORATORIO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A :  
CARMEN ADRIANA GELOVER SANTIAGO



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

1998.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

263091



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 esta 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.

## JURADO ASIGNADO

Presidente.	Prof.	CRUZ GÓMEZ MODESTO JAVIER
Vocal.	Prof.	DOMÍNGUEZ MARTÍNEZ ROSA MARÍA
Secretario.	Prof.	LÓPEZ CASTILLO NÉSTOR NOÉ
1er. Suplente.	Prof.	MARÍN FLORES GERARDO
2do. Suplente.	Prof.	POBLANO SALAS CARLOS

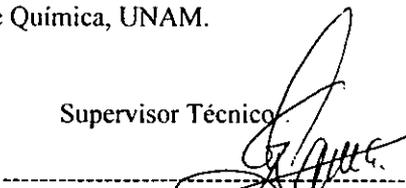
SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 212  
Edificio E, Facultad de Química, UNAM.

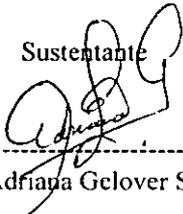
Asesor

  
-----  
Dr. M. Javier Cruz Gómez.

Supervisor Técnico

  
-----  
Dr. Gustavo A. García De la Mora.

Sustentante

  
-----  
Carmen Adriana Gelover Santiago.

---

## AGRADECIMIENTOS

### *A Dios*

Gracias por permitirme vivir y mantener siempre en mi corazón una esperanza.

### *A mis padres y hermanos*

Gracias, por que este momento es uno de los frutos de todo el cariño y ayuda que siempre he recibido de ustedes.

*A todos mis maestros* por ayudarme a construir los peldaños que están debajo de éste.

*Al H. Jurado* por el tiempo dedicado a la revisión de la presente tesis y por ayudarme a mejorarla.

### *Al Dr. Javier Cruz Gómez*

Por saber dirigir a sus discípulos, confiando en que ya somos lo que paso a paso llegaremos a ser. Gracias por su ejemplo, por su apoyo, por todo el tiempo que me ha dedicado y por su amistad.

### *Al Dr. Gustavo García De la Mora*

Por compartir generosamente su experiencia y sabiduría. Gracias por la supervisión técnica de este trabajo.

### *Al Ing. Andrés Cohen de Resinas y Materiales S. A.*

Por ser la parte industrial de algunos proyectos de investigación que se han realizado en el laboratorio E-212 de la UNAM y por las becas otorgadas para ello.

### *Al Ing. Daniel Gallén*

Por sus ideas y oportunos consejos durante el desarrollo del presente trabajo.

### *Al Dr. Bertram Nagel*

Por su interés y ayuda en la parte de caracterización por espectroscopía de IR.

### *Al Dr Francisco Cruz Gandarilla del ININ*

Por su valiosa ayuda en la caracterización por difracción de rayos X y microscopía de barrido y por todo su tiempo. Gracias también a las I. Q's. *Leticia* y *Thelma* por la realización de los análisis.

Gracias a los profesores de la *USAI* y de la *División de estudios de Posgrado* por su ayuda en la caracterización de los productos

*Al M. en C. Néstor López, al Ing Miguel Domínguez y al Ing. Ramón García* por su ayuda en los análisis por cromatografía de gases y por su amistad.

*A Rubén Razo* por su ayuda en la parte experimental del trabajo y por su amistad.

---

---

## DEDICATORIAS

### *A mi Mamá*

Gracias por todo tu amor y por tu apoyo, con admiración y con amor, este logro es tuyo también...

### *A mi Papá*

Por que inculcaste en mí el amor al trabajo y al conocimiento, siempre te recordaré como el hombre más grande que conocí...

*A mis hermanos Silvia, Angie, Guille, Jaime e Israel* por que han sido mi mejor ejemplo. por su amor de hermanos y por compartir tantas cosas. Y a mis cuñados *Lalo y Manuel* por ser parte de la familia...

A mis sobrinos *Abelito, Carlitos, Marianita y Lalito* por que no hay nada mas bello que la ternura de sus sonrisas...

A *Elva* por su gran amistad y confianza, por toda su ayuda y por que me ha hecho saber que tengo alguien con quién contar...

A todos los miembros de "*Sasaki Dojo*", por todo lo que hemos aprendido y convivido y en especial a "*sensei*" *Sasaki* por todo lo que me ha brindado y por que sin su ayuda todo hubiera sido más difícil...

A *Paco* por que me ha ayudado tanto en tan poco tiempo y por todo lo que hemos compartido...

A *Anís, Babú Mary y Paola*, por que los buenos amigos nunca se olvidan...

A *Sunny, Noriko y Farah* por que son mi familia en Japón, a la familia *Umeda* con mucho cariño, a *Farideh* por su amistad y ejemplo y a mis amigos del "Kaikan" y de "Ochadai" por todo lo que compartimos...

A *Kazuko y Gaby* por su amistad y por el "relax" de todos los sábados...

A "*la nena*", a "*las famosas*" a *Angélica* Yañez, *Claudia* Islas, *Julio* De la Peña y *Rosa* García, por todo lo que nos hemos divertido...

A todos mis amigos de las *generaciones 92 y 93*, por que hemos compartido los esfuerzos de lograr un sueño...

*A mis amigos del Lab. 212*, *Caro A.*, *Caro B.*, *Cornelio*, *Dani*, *Enrique*, *Felipón*, *Fernando*, *Isabel A.*, *Isabel C.*, *José F.*, *Lucy*, *Martha*, *Misael*, *Miguel De la F.*, *Miguel H.*, *Néstor*, *Ramón*, *Roberto*, *Sony* y *Yola*, por que trabajar junto a ustedes ha sido un placer y por la amistad que nos une...

---

**ÍNDICE**

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
Objetivos.....	1
<b>CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES</b> .....	3
<b>1.1 Estudio General del Mercado</b> .....	4
1.1.1 Generalidades del ácido p-aminobenzoico (Producto).....	4
1.1.2 Usos del PABA.....	6
1.1.2.1 Derivados del PABA que se utilizan como filtros solares.....	6
1.1.2.2 Pantallas contra los rayos UV.....	7
1.1.3 Importaciones y exportaciones de PABA.....	7
1.1.    Oferta y demanda.....	9
<b>1.2 Selección del proceso</b> .....	9
1.2.1 Procesos para la obtención del PABA.....	11
1.2.2 Datos disponibles para los procesos y su comparación.....	13
1.2.3 Disponibilidad de materia prima.....	17
1.2.3.1 Disponibilidad de DMT.....	17
1.2.3.2 Distribuidores de materia prima.....	18
<b>1.3 Análisis de costos</b> .....	20
1.3.1 Criterio de Peters.....	21
<b>1.4 Reacciones Involucradas en la Producción de PABA</b> .....	22
1.4.1 Hidrólisis de ésteres.....	22
1.4.2 Aminólisis, conversión de ésteres en amidas.....	23
1.4.3 Aminólisis acelerada por cosolventes orgánicos.....	24
1.4.4 Transposición de Hofmann.....	25
<b>CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	29
<b>2.1 Proceso seleccionado para la producción de PABA</b> .....	30
2.1.1 Etapa I Hidrólisis.....	31
2.1.1.1 Método experimental para la hidrólisis.....	32
2.1.2 Etapa II Aminólisis.....	33
2.1.2.1 Método experimental para la aminólisis.....	34
2.1.3 Etapa III Rearreglo de Hofmann.....	34
2.1.2.1 Método experimental para el rearreglo de Hofmann.....	36

2.2	Caracterización y Purificación.....	37
2.2.1	Etapa I Hidrólisis.....	37
2.2.2	Etapa II Aminólisis.....	38
2.2.3	Etapa III Rearreglo de Hofmann.....	38
<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>		<b>39</b>
3.1	Análisis de estándares de DMT, PABA y TPA.....	40
3.2	Resultados de la Etapa I.....	41
	a) Obtención de metil tereftalato de potasio a partir de DMT.....	41
	b) Purificación del ácido monometil tereftálico.....	44
	c) Caracterización del ácido monometil tereftálico.....	45
3.3	Resultados de la Etapa II.....	46
	a) Obtención de la tereftalamida de potasio a partir del metil tereftalato de potasio.....	46
	b) Caracterización de la tereftalamida de potasio y su ácido.....	51
3.4	Resultados de la Etapa III.....	52
	a) Obtención de PABA a partir de la tereftalamida de potasio.....	52
	b) Purificación del PABA.....	58
	c) Caracterización del PABA.....	60
<b>CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES.....</b>		<b>62</b>
4.1	Conclusiones.....	63
4.2	Trabajo futuro.....	65
<b>APÉNDICE A.....</b>		<b>66</b>
	Propiedades físicas y termoquímicas de los compuestos.....	67
<b>APÉNDICE B.....</b>		<b>75</b>
	Espectros de IR y RMN.....	76
<b>APÉNDICE C.....</b>		<b>85</b>
	Cromatogramas.....	86

<b>APÉNDICE D</b> .....	90
Difracción de rayos X.....	91
Difractogramas.....	88
<b>APÉNDICE E</b> .....	100
Microscopía de barrido y análisis elemental.....	101
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	107

### ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Importaciones de PABA.....	8
Tabla 1.2	Productores de PABA.....	10
Tabla 1.3	Comparación de temperaturas.....	14
Tabla 1.4	Datos disponibles para los procesos.....	15
Tabla 1.5	Comparación de los procesos.....	16
Tabla 1.6	Estadística industrial del DMT.....	17
Tabla 1.7	Productores de materia prima.....	19
Tabla 1.8	Costos de materia prima por Kg de PABA.....	20
Tabla 1.9	Costos de materia prima incluyendo solventes.....	21
Tabla 3.1	Alimentaciones al reactor de hidrólisis.....	42
Tabla 3.2	Productos de la reacción de hidrólisis.....	43
Tabla 3.3	Rendimientos de la reacción de hidrólisis.....	44
Tabla 3.4	Alimentaciones al reactor de aminólisis.....	48
Tabla 3.5	Masa total obtenida en la aminólisis.....	49
Tabla 3.6	Rendimiento supuesto en la aminólisis.....	50
Tabla 3.7	Alimentaciones a la reacción de Hofmann.....	53
Tabla 3.8	Productos de la reacción de Hofmann.....	56
Tabla 3.9	Rendimientos de la reacción de Hofmann.....	57
Tabla 3.10	Puntos de fusión del PABA.....	58

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1.1	Mecanismo de aminólisis acelerada por formamida.....	25
Figura 1.3a	Mecanismo del rearrreglo de Hofmann.....	26
Figura 1.3b	Mecanismo del rearrreglo de Hofmann.....	27
Figura 1.2	Proceso seleccionado para la producción del PABA .....	31
Figura 3.1	Reactor de hidrólisis.....	42
Figura 3.2	Reactor de aminólisis.....	47
Figura 3.3	Reactor para el rearrreglo de Hofmann.....	54

**ÍNDICE DE GRÁFICAS**

Gráfica 1.1	Importaciones de PABA.....	9
Gráfica 1.2	Producción y consumo aparente de DMT.....	18

---

## SÍMBOLOS y ABREVIATURAS

atm	atmósfera
BSA	O,N-bis(trimetilsilil)acetamida.
°C	grados Celcius
CAS	"Chemical Abstracts Service"
CG	cromatografía de gases
cm <sup>-1</sup>	número de onda
DMT	tereftalato de dimetilo
DRX	difracción de rayos X
eV	electrón-volt
g	gramo
HPLC	cromatografía de líquidos de alta presión
IARC	"International Agency for Research on Cancer"
IR	infrarojo
J	Joule
°K	grados Kelvin
kg	kilogramo
kJ	kiloJoule
L	litro
LC50	Concentración de un químico en el agua o aire que sería letal para el 50% de los animales que vivieran en ese medio.
LD50	Dosis de un químico que es letal en el 50% de las pruebas con animales.
MHz	megaHertz
min	minuto
mg	miligramo
mmHg	milimetro de mercurio
mol	mol
nm	manómetro
NTP	"National Toxicology Program"
OSHA	"Occupational Safety and Health Administration"
PABA	ácido p-aminobenzoico
ppm	partes por millón
RMN	resonancia magnética nuclear
TPA	ácido tereftálico
Tri-Sil	nombre comercial de la mezcla de trimetilclorosilano y hexametildisilazano.
USD	dólares estadounidenses
UV	ultravioleta
λ	longitud de onda
θ	ángulo

---

## INTRODUCCIÓN

En el presente proyecto se realizará el estudio de un proceso que sea técnica y económicamente factible para la producción del ácido p-aminobenzoico, (PABA) por sus siglas en inglés, “p-aminobenzoic acid”. Para llevarlo a cabo, se plantean los siguientes **OBJETIVOS**:

1. Realizar un estudio de mercado del ácido p-aminobenzoico.
2. Seleccionar un proceso para la producción de PABA, el cual pueda ser escalado a nivel piloto y/o industrial.
3. Llevar a cabo la síntesis a nivel laboratorio para definir las mejores condiciones de reacción en cada etapa del proceso y cuantificar los rendimientos.
4. Realizar la caracterización de los productos obtenidos.

El PABA es un sólido cristalino, de color blanco, que absorbe la radiación en el rango de longitudes de onda de la región ultravioleta. Se usa principalmente en la manufactura de filtros solares para cosméticos, fármacos, perfumes, colorantes y como aditivo en la manufactura de fibras de poliamidas.

La idea de realizar este proyecto proviene de una industria, que pretende producirlo, como una opción para ampliar la gama de productos que manufactura y la decisión de llevarlo a cabo se tomó considerando los siguientes hechos:

1. México es líder mundial en la producción de ácido tereftálico, (TPA), del inglés terephthalic acid y de tereftalato de dimetilo, (DMT), del inglés "dimethyl terephthalate", ambos se pueden utilizar como materia prima principal para la producción del PABA.
2. En la actualidad no existen en México productores de ácidos aminobenzoicos, sin embargo, se importan cantidades considerables de estos productos; por lo tanto, la posibilidad de entrar al mercado es elevada.
3. Los ácidos aminobenzoicos son sustancias químicas especiales de alto valor agregado, de ahí el gran interés que se tiene de producirlo en el país, para así, dejar en México dicho valor agregado.
4. La industria que pretende producir el PABA en México, tiene la ventaja de disponer de la materia prima y conocer sus propiedades y su manejo. Actualmente consume tereftalato de dimetilo para producir plastificantes y obtiene metanol como subproducto.

Si se logra la producción industrial del PABA en México, se ayudará a disminuir las importaciones y al crecimiento de las exportaciones, beneficiando así a la balanza comercial.

Los proyectos que se realizan en las Universidades, con apoyo del sector industrial, son una excelente estrategia para fomentar el desarrollo y/o adaptación de tecnologías en el país y ayudan a los estudiantes a orientarse en su futura actividad profesional.

# **CAPÍTULO 1**

## **ANTECEDENTES**

# 1. ANTECEDENTES

## Introducción

En el presente capítulo se discute la fundamentación del proyecto, para lo cual, se lleva a cabo un breve estudio de mercado del ácido p-aminobenzoico. También, se hace una revisión de los procesos existentes para su producción, de donde se selecciona uno para ser estudiado y probado experimentalmente. Finalmente, se presentan los aspectos teóricos de las reacciones químicas involucradas.

## 1.1 ESTUDIO GENERAL DE MERCADO

Se lleva a cabo este estudio para analizar la viabilidad del proyecto de acuerdo con los factores predominantes en el mercado y para comparar los beneficios que se espera tener con la producción del PABA, con los costos de los recursos necesarios para lograrlo.

### 1.1.1 GENERALIDADES DEL ÁCIDO P-AMINOBENZOICO<sup>(1,2)</sup>

Fórmula:  $C_7H_7NO_2$

Peso Molecular: 137.14

No. CAS: 150-13-0

*Otros nombres:* Ácido 4-aminobenzoico; p-Carboxianilina; p-Carboxifenilamina; Amben; Factor anti-“Chromotrichia”; Vitamina anticanítica; Hachemina; Pabacyd; Pabafilm; Pabamine; Paraminol; Paranate; Vitamina BX; Vitamina H'; 4-Carboxyaniline; Ácido  $\gamma$ -aminobenzoico; Vitamina bacterial H1; Pabanol; “Super Shade” by Coppertone; 1-Amino-4-carboxybenzene; Sunbrella, RVPABA Lipstick; Romavit, etc.

El PABA es una sustancia que ha sido estudiada por tener las siguientes **características** principalmente:

- Absorbe la radiación de algunas longitudes de onda de la región ultravioleta.
- Es una de las tres vitaminas involucradas en la pigmentación de la piel, las otras dos son el ácido pantoténico y la biotina.
- Es un miembro del grupo de sustancias asociadas con el complejo de la vitamina B, la cual es la unidad central del ácido fólico, vitamina B-10, que está hecha de una unidad de pteridina, una unidad de ácido p-aminobenzoico y una unidad de ácido glutámico.
- Incrementa el crecimiento de varios microorganismos y es esencial para el metabolismo anaerobio de algunas bacterias.
- Al ser ingerido por el ser humano, evita la salida de cabello blanco, por lo que ha sido llamado “anticanas”.

Pór tener estas características, su toxicidad es muy importante. En la página 72 del apéndice A se pueden consultar aspectos sobre su toxicidad, así como sus propiedades físicas y termoquímicas.

### **1.1.2 USOS DEL PABA <sup>(1,5,6)</sup>**

El ácido p-aminobenzoico se usa principalmente en la manufactura de fármacos, cosméticos, perfumes, colorantes y aditivos para alimentos. A continuación se citan algunos ejemplos específicos de sus usos:

- El PABA, así como algunos de sus derivados, incluyendo algunos ésteres como el etílico y el propílico se usan como filtros solares.
- Su éster etílico (p-aminobenzoato de etilo) es un anestésico local utilizado principalmente por los dentistas.
- El PABA es utilizado como agente de terminación de cadena en la manufactura de fibras de poliamidas y como modificador de resinas.
- Se usa como intermediario en la elaboración de colorantes.
- El PABA se utiliza en la preparación de resinas fungicidas y bactericidas.
- Se utiliza en la preparación de aditivos para alimentos.

#### **1.1.2.1 Derivados del PABA que se utilizan como filtros solares <sup>(7)</sup>**

- Éteres: Etílico, propílico, isopropílico, butílico y glicérico.
- Productos de condensación del PABA con polietilen glicol o polipropilen glicol: N-mono- y el N,N-disustituido amino hidroxialquil benzoato (Estos productos aparecen en la patente americana No. 2,561,468).
- Ésteres del ácido p-dimetilaminobenzoico: Etílico, propílico, isopropílico y butílico.

**1.1.2.2 Pantallas contra los rayos UV <sup>(2)</sup>**

El sol emite energía en una banda continua del espectro electromagnético. Las radiaciones UV de corta longitud de onda son absorbidas en la atmósfera superior, de manera que al nivel del mar sólo llegan las del UV cercano que se encuentran en el rango de 290 a 400 nm.

La producción de eritema y la subsecuente producción de melanina son máximos con 296.7 nm de radiación.

Las pantallas contra los rayos UV son de dos tipos: físicos y químicos; los agentes físicos, como los óxidos de titanio y de zinc, son materiales opacos que bloquean y difunden la radiación, es decir, actúan como barreras mecánicas. Su acción no es selectiva sobre todas las longitudes de onda. Los agentes químicos actúan absorbiendo los rayos UV y ofrecen protección selectiva contra ciertas longitudes de onda, dependiendo de su espectro de absorción. El PABA, así como sus ésteres derivados, pertenece a esta categoría y tienen máxima absorción precisamente en la región del UV cercano. El PABA y sus ésteres dan protección apreciable después de sudar intensamente y de cortos períodos de inmersión en agua, aproximadamente 10 min.

**1.1.3 IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES DE PABA <sup>(8)</sup>**

El PABA se importa de Alemania, España, Estados Unidos, India, Italia, Inglaterra y Suiza principalmente.

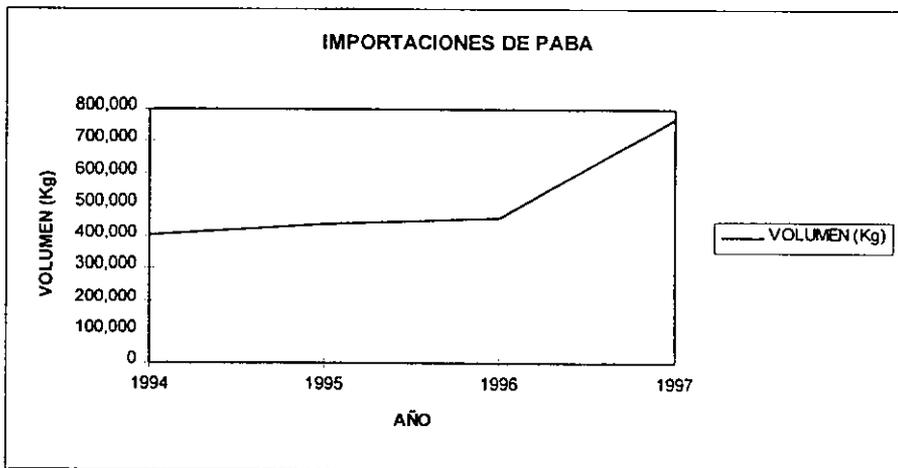
En la tabla 1.1 se muestran las *importaciones definitivas*, es decir, la cantidad total importada menos la cantidad total exportada de este producto desde 1994 hasta 1997. La cantidad exportada es mínima, menor al 1% en la mayoría de los años.

Tabla 1.1 IMPORTACIONES DE PABA

<i>IMPORTACIONES DEFINITIVAS A MÉXICO</i>			
AÑO	VALOR (USD)	VOLUMEN (Kg)	USD/ Kg
1994	4,771,472	405,979	11.75
1995	6,158,036	437,326	14.08
1996	8,228,202	459,950	17.89
1997	9,800,272	739,091	13.26

El precio de importación del PABA es de aproximadamente USD \$14, en promedio, dependiendo del país de origen. Para que su producción sea rentable y se pueda competir en el mercado, es necesario producirlo a un bajo costo, que permita su venta a un precio menor de UDS \$14.

Siendo estos datos las importaciones definitivas, se puede decir que son igual al consumo aparente y se presentan en la gráfica 1.1



Gráfica 1.1 IMPORTACIONES DE PABA

#### 1.1.4 OFERTA Y DEMANDA <sup>(10)</sup>

Se considera que la oferta nacional es cero, ya que no hay producción y la demanda se satisface con la importación. De la gráfica 1.1 se puede concluir que la demanda en México aumentó aproximadamente 80% de 1994 a 1997. Con base en estos datos se propone una producción anual de 500 a 750 toneladas. También hay una gran demanda de su éster etílico y otros derivados, lo cual puede significar una mayor demanda de PABA. La oferta a nivel mundial esta dada principalmente por las compañías que se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 PRODUCTORES Y/O DISTRIBUIDORES DE PABA.

<b>Productores y/o distribuidores de PABA</b>	
1. Seltzer Chemicals, Inc.	17. Stauber Performance Ingredients, Inc.
2. Basf Co.	18. Universal Preservachem, Inc.
3. Kaltron/Pettibone.	19. Weinstein Nutritional Products.
4. Stauber Performance Ingredients.	20. F.T.L. International, Inc.
5. Weinstein Nutritional Products.	21. Serra International Trading Inc.
6. Amend Drug & Chemical Co., Inc.	22. JC Sino US.
7. American Roland Chemical Corp.	23. U.P.T. Chemicals Inc.
8. Chugai Boyeki (America) Corp.	24. Westco Chemicals, Inc.
9. Dastech International Inc.	25. Anmar International Ltd.
10. Gemchem, Inc.	26. RIA International.
11. Generichem Corp.	27. M.W. International, Inc.
12. The Graymor Chemical Co., Inc.	28. Schweizerhall, Inc.
13. R. W. Greeff & Co., Inc.	29. Bruchem, Inc.
14. Napp Technologies, Inc.	30. Austin Chemical Co., Inc.
15. Nordic Synthesis, Inc., A Cambrex Company.	31. Celanese Corp., Fine Chemicals Div.
16. Ruger Chemical Co., Inc.	32. Richman Chemical Inc.

## **1.2 SELECCIÓN DEL PROCESO**

### **1.2.1 PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE PABA**

A continuación se resumen los 6 procesos más frecuentemente encontrados en la literatura para la producción de PABA:

#### **PROCESO 1 <sup>(12)</sup>** (Materia prima: p-Nitrotolueno).

Por oxidación de p-nitrotolueno con ácido sulfúrico concentrado, se obtiene ácido p-nitrobenzoico. Esta reacción es catalizada con dicromato de sodio dihidratado. El calor de dilución del ácido funde al p-nitrotolueno y se lleva a cabo la oxidación. Después de la disolución del ácido, se calienta a ebullición hasta completar la oxidación a ácido p-nitrobenzoico. Este producto se hace reaccionar con zinc en ácido clorhídrico concentrado, calentando hasta que todo el zinc haya reaccionado. Luego se adiciona amoníaco acuoso concentrado. El producto se purifica, obteniéndose el ácido p-aminobenzoico con un rendimiento del 66%.

#### **PROCESO 2 <sup>(13)</sup>** (Materia Prima: Tereftalato de dimetilo).

El tereftalato de dimetilo se hidroliza a metil tereftalato de potasio con hidróxido de potasio en metanol. También se forma de 5 a 10 % de tereftalato de dipotasio. El metil tereftalato de potasio se aminoliza con amoníaco acuoso al 28% y formamida a presión atmosférica y temperatura ambiente. Se requieren de 20 a 24 horas para completar la reacción a tereftalamida de potasio. Este último se hace reaccionar con hipoclorito de sodio en sosa y se obtiene el ácido p-aminobenzoico con un rendimiento global de aproximadamente 60%.

**PROCESO 3<sup>(14)</sup>** (Materia Prima: p-Xileno).

Por oxidación de p-xileno con sulfato de amonio, ácido sulfhídrico y agua, a 290 °C y a una presión superatmosférica, suficiente para mantener parte del agua en estado líquido. El producto de reacción es una mezcla de tereftalatos de amonio, ácido tereftálico y mono y diamida del ácido tereftálico. Este producto se purifica y se hace reaccionar con una mezcla de hipoclorito de sodio y sosa a  $95 \pm 5$  °C y presión atmosférica. El ácido p-aminobenzoico se purifica extrayéndolo con éter o acetato de etilo. El rendimiento aproximado es del 75%.

**PROCESO 4<sup>(15)</sup>** (Materia Prima: p-Toluidina).

Partiendo de p-toluidina se lleva a cabo una acilación con anhídrido acético y acetato de sodio para obtener aceto-p-toluidina. Este producto se oxida con permanganato de potasio a 85 °C para preparar el ácido p-acetaminobenzoico, el cual se hidroliza con ácido clorhídrico obteniéndose así el ácido p-aminobenzoico con un rendimiento aproximado del 50%.

**PROCESO 5<sup>(16)</sup>** (Materia Prima: Ácido p-nitrobenzoico).

El instituto central de investigación en electroquímica de la India desarrolló un proceso comercial para la producción de ácido p-aminobenzoico vía electroquímica, haciendo pasar una corriente eléctrica en el compartimiento catódico de una celda que contenga ácido p-nitrobenzoico. La producción del ácido p-nitrobenzoico está descrita en el proceso 1.

**PROCESO 6<sup>(13)</sup>** (Materia Prima: p-Xileno).

En un proceso similar al 3 se produce el metil tereftalato de potasio, el cual se aminoliza con amoniaco anhidro, a una temperatura de 140 °C y a presión de entre 100 y 130 atmósferas. El PABA se produce sometiendo a la amida a una transposición de Hofmann obteniéndose un rendimiento global del 70%.

**1.2.2 DATOS DISPONIBLES PARA LOS PROCESOS Y SU COMPARACIÓN**

Con el fin de hacer la selección técnico-económica de un proceso para la producción del PABA, se hace una comparación de la disponibilidad de información y de materia prima, así como de las condiciones de reacción para cada uno de los procesos. Cabe mencionar que la empresa que pretende producirlo en México tiene una preferencia por materias primas tales como tereftalato de dimetilo o ácido tereftálico, debido a su gran disponibilidad y bajo costo en México.

Se hace una matriz de comparación horizontal-vertical en la cual los criterios se colocan verticalmente en orden determinante para la selección del proceso. Las escalas de comparación aunque son arbitrarias, tienen mayor amplitud si el criterio es más determinante y menor amplitud si el criterio es menos determinante.

***Escalas de comparación:***

Los criterios de “*disponibilidad de información*” acerca del proceso y *materia prima*, se consideran los más importantes y su escala de comparación

es de 0 a 12. Al hacer la evaluación de la materia prima se considera su costo y disponibilidad.

Para la *presión* se da una puntuación de 10 a los procesos que se llevan a cabo a presión atmosférica y de 5 a los que son a presión mayor que la atmosférica, ya que una presión elevada incrementa el costo del proceso.

Para la *temperatura* se dio la puntuación que aparece en la tabla 1.3, considerando que se prefieren procesos a temperaturas cercanas a la ambiente para aminorar costos.

Tabla 1.3 COMPARACIÓN DE TEMPERATURAS.

Temperatura (°C)	Puntos	Temperatura (°C)	Puntos
10 - 50.	10 puntos	151 - 200	7 puntos
51 - 100	9 puntos	201 - 250	6 puntos
101 - 150	8 puntos	251 - 300	5 puntos

Un alto *rendimiento* dará mayores ganancias, su escala se seleccionó proporcional al porcentaje de rendimiento. Así se tendrá 10 para 100% de rendimiento y 1 para 10%.

Para la puntuación de los *catalizadores* se dio como máximo 6 puntos si el proceso no requiere catalizador y 3 puntos en el caso contrario. En un estudio riguroso se toman en cuenta aspectos tales como disponibilidad, actividad, tiempo de vida, regeneración y complejidad del catalizador. En la tabla 1.4 se presentan los datos disponibles para los procesos.

Tabla 1.4 DATOS DISPONIBLES PARA LOS PROCESOS.

<i>PROCESO 1</i>	<i>PROCESO 2</i>	<i>PROCESO 3</i>	<i>PROCESO 4</i>	<i>PROCESO 5</i>	<i>PROCESO 6</i>
Si	Si	Si	Si	Parcial	Si
p-nitrotolueno	DMT	p-xileno	p-toluidina	ác. p-nitrobenzoico	DMT
Importación	Petrocel	Pemex	Importación	P.Q. Monterrey	Petrocel
Atmosférica	Atmosférica	Superatm.	Atmosférica	Atmosférica	Superatm.
85°C	90°C	290°C	85°C	Ambiente	140°C
66	60	75	50	-	70
Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida	Gaseosa
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Pd/Pt	No	No	No	No	No

En la tabla 1.5 se comparan los procesos y se lleva a cabo la selección. Se observa que se obtuvo mayor puntuación para el **PROCESO 2**, por lo tanto, éste se llevará a cabo experimentalmente.

Tabla 1.5 COMPARACIÓN DE LOS PROCESOS.

<i>PROCESO</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
INFORMACIÓN	12	12	12	12	6	12
MATERIA PRIMA	6	12	12	6	6	12
PRESIÓN	10	10	5	10	10	5
TEMPERATURA	9	9	5	9	10	8
RENDIMIENTO,%	7	6	7	5	-	6
FASE	6	6	6	6	6	3
CATALIZADOR	3	6	6	6	3	6
PUNTUACIÓN TOTAL	53	61	53	54	41	52

Una vez seleccionado el proceso, se procede al análisis de disponibilidad y costo de la materia prima requerida en dicho proceso, para ser comparado con el precio del producto en el mercado.

1.2.3 DISPONIBILIDAD DE MATERIA PRIMA

1.2.3.1 DISPONIBILIDAD DE DMT<sup>(8,9)</sup>

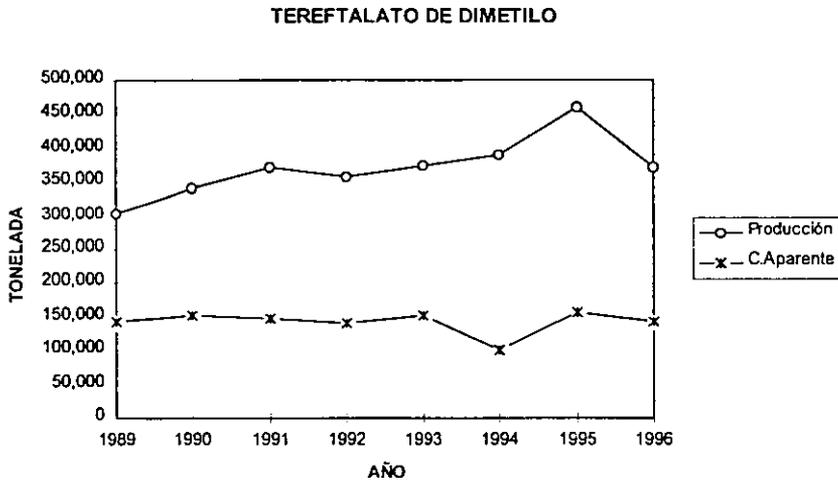
El DMT se utiliza principalmente en la manufactura de tereftalato de polietileno, (PET), del inglés *polyethylen terephthalate* y en la producción de fibras.

El DMT se produce en México en grandes volúmenes. Además de satisfacer la demanda nacional, se exporta a Estados Unidos, Japón, España, Tailandia Venezuela y Colombia. En la tabla 1.6 se muestra la estadística industrial del DMT.

Tabla 1.6 ESTADÍSTICA INDUSTRIAL DE LA MATERIA PRIMA (DMT).

TONELADAS	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
PRODUCCIÓN	304,048	340,680	370,359	357,188	373,152	391,333	459,606	372,000
IMPORTACIÓN	6	0	9	0	0	0	0	0
EXPORTACIÓN	161,647	188,040	223,128	217,248	221,751	291,307	302,341	229,919
C. APARENTE	142,407	152,640	147,240	139,940	151,401	100,026	157,265	142,081
C. INSTALADA	330,000	375,000	420,000	420,000	420,000	420,000	420,000	420,000

En la gráfica 1.2 se puede apreciar que el consumo nacional es de aproximadamente 40% de la producción total, exportándose el 60% restante; además, la capacidad instalada es mayor que la producción actual.



Gráfica 1.2 PRODUCCIÓN Y CONSUMO APARENTE DEL DMT.

### 1.2.3.2 DISTRIBUIDORAS DE MATERIA PRIMA <sup>(11)</sup>

En México se produce la materia prima principal y demás reactivos que se requieren para la producción del PABA, excepto la formamida que se importa de Alemania principalmente. En la tabla 1.7 se presentan los principales productores de las materias primas.

Tabla 1.7 PRODUCTORES Y/O DISTRIBUIDORES DE MATERIA PRIMA.

MATERIA PRIMA	PRODUCTORES
Tereftalato de dimetilo	Petrocel, S. A.
Hiróxido de potasio	Rot Química, S.A.
	J.T. Baker, S.A. de C.V.
	Productos Quim. Monterrey. S.A.
Hidróxido de amonio	J.T. Baker, S.A. de C.V.
	Productos Quim. Monterrey. S.A.
Hidróxido de sodio	Celulosa y Derivados,S.A. de C.V.
	Cloro de Tehuantepec, S.A. de C.V.
	Mazer de México, S.A. de C.V.
	Pennwalt del Pacifico, S.A. de C.V.
	Industria Química del Istmo, S.A.
	J.T. Baker, S.A. de C.V.
	Productos Quim. Monterrey. S.A.
	Mallinckrodt Specialty Chemical Co.
Hipoclorito de sodio	Cía. Ind. y Comercial Cuevas, S.A.
	Mazer de México, S.A. de C.V.
	Aqua Color, S.A. de C.V.
	Celulosa y Derivados,S.A. de C.V.
	Cloro de Tehuantepec, S.A. de C.V.
	Industria Química del Istmo, S.A.
	Pennwalt del Pacifico, S.A. de C.V.

### 1.3 ANÁLISIS DE COSTOS <sup>(17)</sup>

Se solicitaron las cotizaciones por tonelada de materia prima requerida a algunas de las empresas que aparecen en la tabla 1.7 y se llevó a cabo un análisis de costos por kilogramo de producto, de acuerdo con los rendimientos del proceso seleccionado para ser comparado con el precio del producto en el mercado. Dicho análisis se resume en la tabla 1.8.

Tabla 1.8 COSTOS DE MATERIA PRIMA POR Kg. DE PABA.

<i>MATERIA PRIMA</i>	<i>PRECIO (\$/Kg)</i>	<i>REQUERIM. (Kg)</i>	<i>COSTO TOT. (\$)</i>	<i>PROVEEDOR</i>
Tereftalato de dimetilo	8	2.4	19.20	Rymsa
Hidróxido de potasio	8	0.70	5.60	Comercial Weiss
Hidróxido de amonio	1.6	7.50	12.00	Casa Molina Font
Sosa	7	0.40	2.80	Pennwalt Pacifico
Hipoclorito de sodio	9	0.70	6.30	Pennwalt Pacifico
TOTAL (M.N.)			45.90	
TOTAL (USD)			5.25	

Todos los solventes se pueden recircular. Sin embargo, se considera que hay pérdidas del 10% por manejo. En la Tabla 1.9 se observa que los costos se elevan al incluir dichas pérdidas, pero aún así, se tiene un costo bajo, de USD \$7/Kg, que es aproximadamente la mitad del precio del producto en el mercado, por lo que se puede decir que sí se pueden obtener beneficios de la producción industrial del PABA.

Tabla 1.9 COSTOS DE MATERIA PRIMA INCLUYENDO SOLVENTES.

REACTIVO	PRECIO (\$/Kg)	REQUERIM. (Kg)	COSTO TOT. (\$)	PROVEEDOR
Tereftalato de dimetilo	8	2.4	19.20	Ryma
Metanol	2	2.50	5.00	Ryma
Hidróxido de potasio	8	0.70	5.60	Comercial Weiss
Formamida	20	0.50	10.00	Quimica Hoechst
Hidróxido de amonio	1.6	7.50	12.00	Casa Molina Font
Sosa	7	0.40	2.80	Pennwalt Pacifico
Hipoclorito de sodio	9	0.70	6.30	Pennwalt Pacifico
TOTAL (M.N.)			60.90	
TOTAL (USD)			7.00	

### 1.3.1 CRITERIO DE PETERS

Es uno de los criterios económicos heurísticos más sencillos, ya que solo considera el costo de materia prima principal y el precio del producto.

$$P = \frac{\text{Costo.de.materia.prima / kg.de.producto}}{\text{Precio.deproducto / kg.de.producto}} \leq 0.4$$

La diferencia entre 0.4 y la unidad son los costos de operación, costos administrativos, de servicios, etc e incluye una ganancia mínima del 10% que cubre los riesgos. Para el presente proyecto se tiene:

$$P = \frac{19.2}{119} = 0.16 \leq 0.4$$

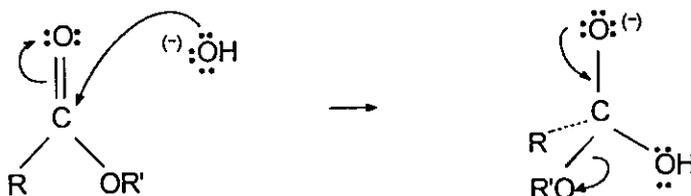
P = 0.16, por lo tanto, el proyecto es económicamente aceptable de acuerdo con el criterio de Peters.

## 1.4 REACCIONES INVOLUCRADAS EN LA PRODUCCIÓN DEL ÁCIDO P-AMINO BENZOICO

### 1.4.1 HIDRÓLISIS DE ÉSTERES <sup>(18)</sup>

Los ésteres son hidrolizados por ácidos o bases acuosos para producir ácido carboxílico mas alcohol. La hidrólisis en soluciones básicas se llama *saponificación*.

La hidrólisis de los ésteres inducida por base, ocurre por vía típica de sustitución nucleofílica en el acilo, en la cual el ion hidróxido, nucleófilo, se une al grupo carbonilo del éster para formar el intermediario alcoxi-tetraédrico usual.

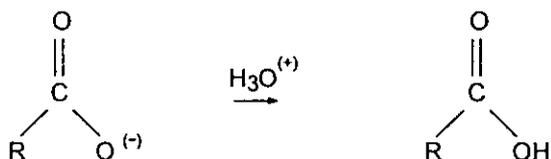


La eliminación del ion alcóxi produce entonces un ácido carboxílico.

El ion alcóxido sustrae el protón ácido del ácido carboxílico y produce un ion carboxilato.



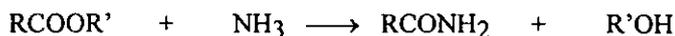
La protonación del ion carboxilato por adición de ácido mineral acuoso produce el ácido carboxílico libre.



En uno de los experimentos más elegantes que demuestran este mecanismo se emplea marcado isotópico. Cuando propanoato de etilo marcado con  $^{18}\text{O}$  en el oxígeno tipo éter se hidroliza con hidróxido de sodio acuoso, la marca de  $^{18}\text{O}$  se encuentra exclusivamente en el etanol que se produce. No queda nada de marca en el ácido propanoico, lo cual indica que la saponificación ocurre por ruptura del enlace acilo-oxígeno ( $\text{RCO-OR}'$ ) y no del enlace alquilo-oxígeno ( $\text{RCOO-R}'$ ).

#### 1.4.2 AMINÓLISIS: CONVERSIÓN DE ÉSTERES EN AMIDAS <sup>(18,19,20)</sup>

La conversión de ésteres carboxílicos a amidas se lleva a cabo con amoníaco acuoso o anhidro o con aminas por un método típico de sustitución nucleofílica. Se pueden obtener amidas no sustituidas, N-monosustituidas y N-disustituidas.



R y R' pueden ser aril o alquil. Muchos ésteres simples no son muy reactivos y se catalizan con bases fuertes.

La reacción con amoníaco acuoso es lenta, comparada con las reacciones de los halogenuros y anhídridos de ácido con amoníaco. Esta lentitud de la reacción del

éster puede ser ventajosa por que la reacción del cloruro de ácido con una amina a veces puede ser violenta.

### 1.4.3 AMINÓLISIS ACELERADA POR COSOLVENTES ORGÁNICOS<sup>(13)</sup>

Muchas aminólisis de ésteres usan un cosolvente orgánico, ya sea que se utilice amoniaco acuoso o amoniaco anhidro. Se han reportado altos rendimientos para metanol, dimetil formamida, sulfóxido de dimetilo y algunos glicoles.

Se ha encontrado que la formamida acelera especialmente la aminólisis con amoniaco, en presencia de pequeñas cantidades de agua.

Se cree que el reactivo aminolítico es el aducto de amoniaco y formamida, el diaminometanol. El mecanismo se esquematiza en la figura 1.1.

Si uno de los grupos amino se adiciona al grupo carbonilo del éster para formar el intermediario tetraédrico **2**, la salida del metanol debe ser fuertemente promovida por el enlace de hidrógeno a la función hidroxilo. Alternativamente, si el grupo hidroxilo del diaminometanol se adhiere al éster, el intermediario tetraédrico **3** se disocia en metanol, ácido carboxílico y formamidina. En ausencia de agua libre el éster se "hidroliza". Esto se puede explicar por la formación y el colapso de **3**. Si la reacción es promovida por glicoles se forma el compuesto **4**.

También se reporta que la reacción de aminólisis produce invariablemente pequeñas cantidades de sales de ácido carboxílico.

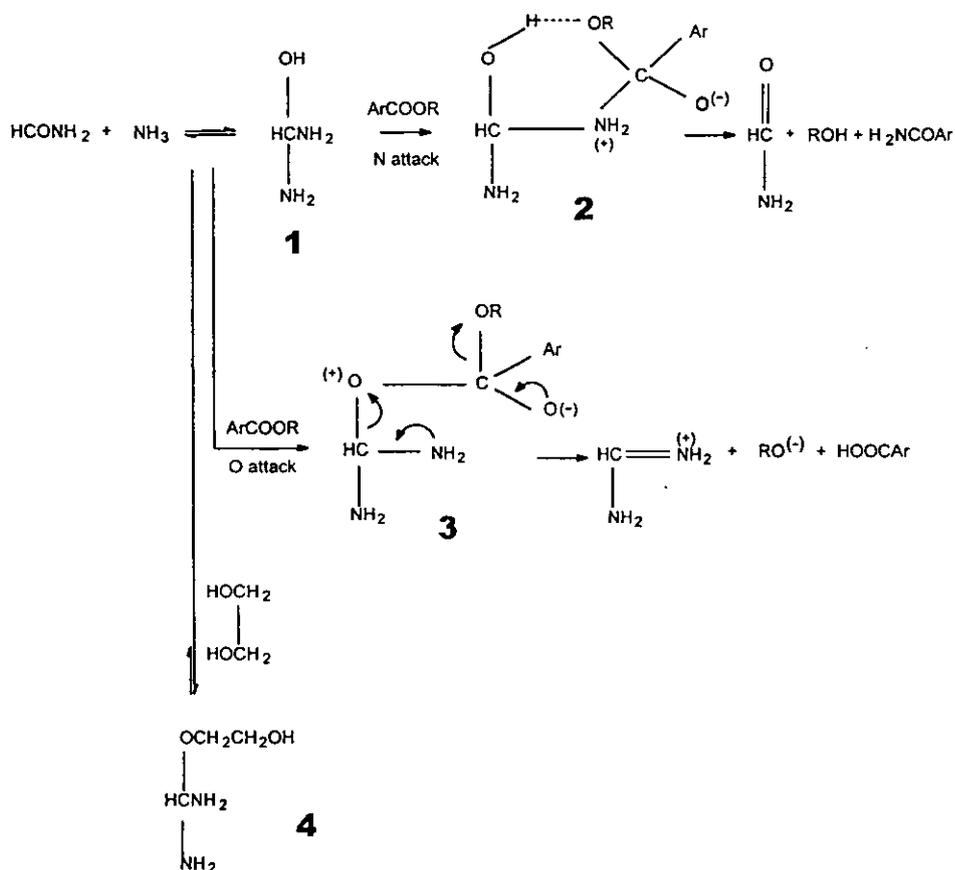


Figura 1.1 MECANISMO DE AMINÓLISIS ACELERADA POR FORMAMIDA.

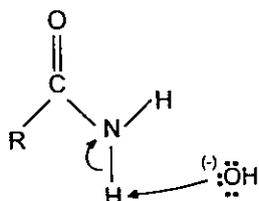
#### 1.4.4 TRANSPOSICIÓN DE HOFMANN<sup>(20, 21)</sup>

Los derivados de ácidos carboxílicos pueden convertirse en aminas primarias con la pérdida de un átomo de carbono, tanto por la transposición de Hofmann como por la transposición de Curtius. La transposición de Hofmann ocurre cuando una amida primaria, se trata con un halógeno y base.

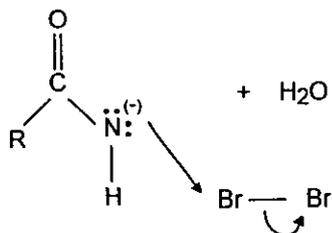


A pesar de la complejidad del mecanismo del rearrreglo de Hofmann frecuentemente tiene altos rendimientos tanto de arilaminas como de alquilaminas. Este mecanismo se esquematiza en las figuras 1.3a y 1.3b.

Figura 1.3a MECANISMO DEL REARREGLO DE HOFMANN.



La base sustrae un protón N-H ácido de la amida, produciendo un anión.



El anión reacciona con el bromo en una reacción de sustitución alfa para formar una N-bromoamida

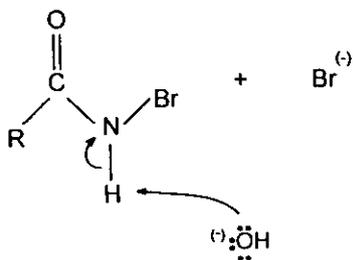
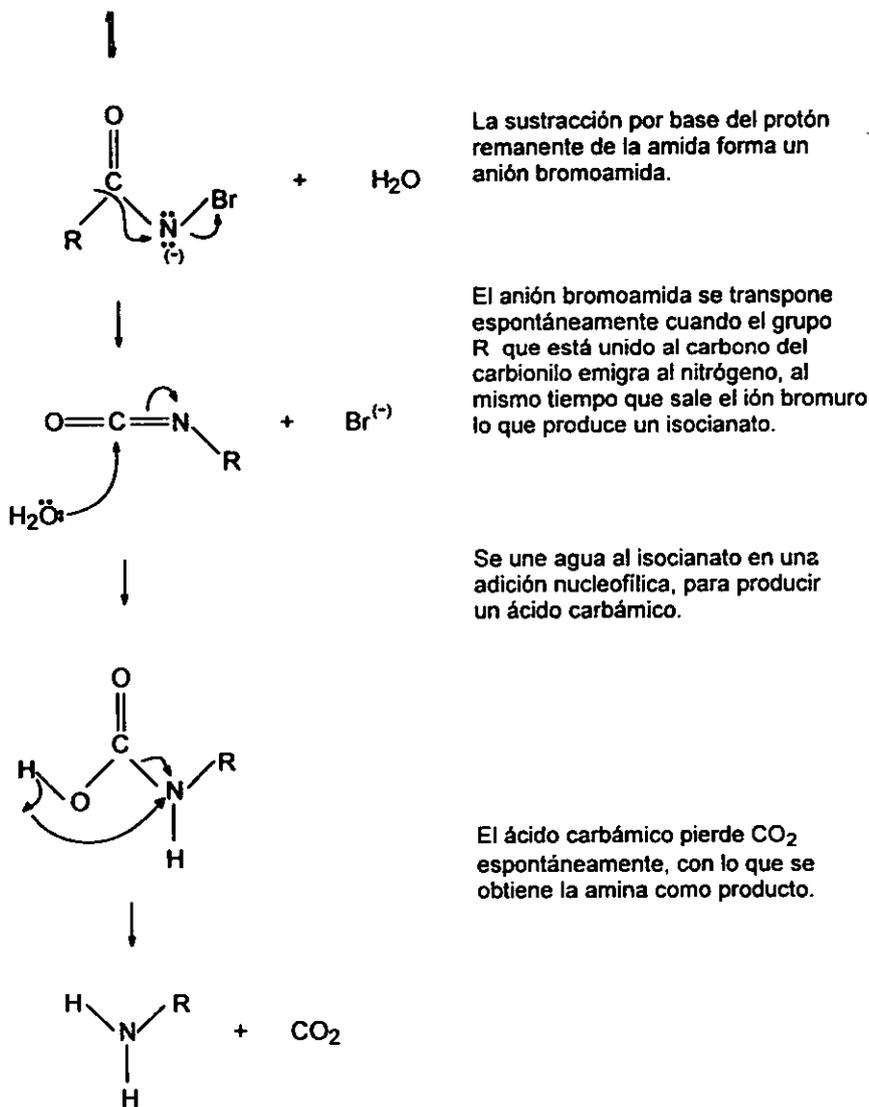


Figura 1.3b MECANISMO DEL REARREGLO DE HOFMANN.



## Conclusiones

1. La demanda de PABA en México está en aumento, teniéndose un incremento de aproximadamente 80% de 1994 a 1997. Dicha demanda puede verse incrementada si se considera el uso del PABA para la producción en el país de su éster etílico y otros derivados.
2. Se seleccionó un proceso para la producción de PABA. El DMT, materia prima principal para dicho proceso se produce en México y se encuentra disponible a un bajo costo.
3. El precio de importación del PABA es de USD \$14 aproximadamente. Con el análisis de costos realizado se obtiene un costo en materia prima de USD \$7, el cual es aproximadamente la mitad del precio del producto en el mercado.
4. El PABA se puede sintetizar por medio de reacciones típicas de las que se sabe que se obtienen altos rendimientos.

# **CAPÍTULO 2**

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## **2. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **Introducción**

En el presente capítulo se describe el desarrollo experimental del trabajo. Las técnicas originales del proceso seleccionado fueron modificadas a lo largo de su desarrollo, con el fin de optimizar la producción y/o purificación de los productos. Las técnicas descritas en este capítulo incluyen dichas modificaciones.

### **2.1 PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DEL PABA**

El proceso seleccionado para la producción del PABA se presenta en el esquema de la figura 2.1, en la cual se observa que la materia prima es el DMT. Se tienen como productos intermedios al metil tereftalato de potasio y a la tereftalamida de potasio. En este proceso se tiene como subproducto TPA, el cual puede ser reutilizado en los procesos de producción de plastificantes que se llevan a cabo en la misma empresa que pretende producir el PABA. Además, el TPA se utiliza en la manufactura de PET, del inglés polyethylen terephthalate, y en la producción de fibras. El proceso consta de tres etapas de reacción:

**ETAPA I.** La hidrólisis del DMT a metil tereftalato de potasio.

**ETAPA II.** La aminólisis del metil tereftalato de potasio a tereftlamida de potasio.

**ETAPA III.** Producción de PABA a partir de tereftlamida de potasio por medio de un rearrreglo de Hofmann.

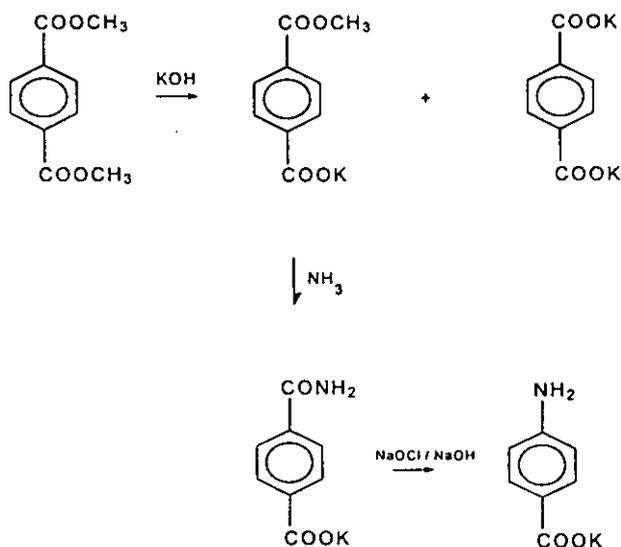
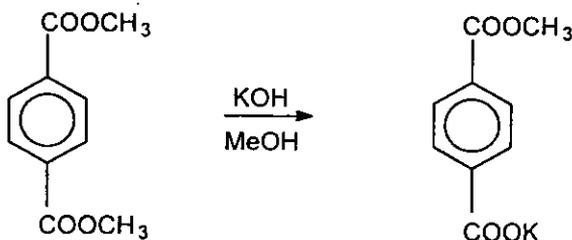


Figura 2.1 PROCESO SELECCIONADO PARA LA PRODUCCIÓN DEL PABA.

### 2.1.1 ETAPA I. HIDRÓLISIS DE DMT A METIL TEREFALATO DE POTASIO<sup>(13)</sup>

La hidrólisis del DMT a metil tereftalato de potasio con hidróxido de potasio en metanol es bastante selectiva. Esta reacción se lleva a cabo en medio básico a temperatura de ebullición del metanol, que en la Ciudad de México es de aproximadamente 62°C. El metil tereftalato de potasio formado precipita. Al terminar la reacción, la mezcla se enfría rápidamente y se filtra. Se obtiene un rendimiento de aproximadamente 85% con un contenido de 1 a 2 % de DMT y de 2 a 5% de tereftalato de dipotasio. El metanol filtrado y el utilizado para lavar puede ser recirculado, de esta manera se eliminan pérdidas por solubilidad con lo que se

logra aumentar el rendimiento de 80 a más de 90% y además se requiere menor cantidad de hidróxido de potasio.



Cuando se utiliza hidróxido de sodio el producto es mucho más voluminoso, se dificulta su manejo y retiene grandes cantidades de metanol.

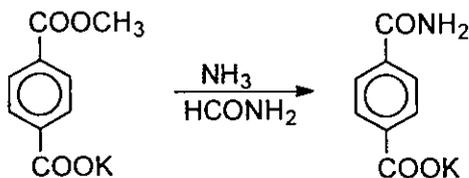
#### 2.1.1.1 MÉTODO EXPERIMENTAL PARA LA HIDRÓLISIS

1. Se pesan 194g de DMT en polvo (1 mol), y se disuelven en 3L de metanol a ebullición.
2. Se adiciona a la solución hirviente de DMT en metanol, una solución de 95.2 g de lentejas de hidróxido de potasio (1.7 moles) en 1L de metanol, en un tiempo de 3 a 5 min. Después de 2 minutos el sólido empieza a precipitar. Manteniéndose a temperatura de ebullición, la reacción se completa en aproximadamente 1 hora.
3. Se enfría la mezcla rápidamente a 40 °C y se filtra. Posteriormente se lava con dos porciones de metanol a 40 °C, en cantidad suficiente para cubrir los cristales, luego con dos porciones de metanol a 10 °C y finalmente se seca.

4. El DMT que no reaccionó se puede eliminar lavando el producto con cloroformo.

### 2.1.2 ETAPA II AMINÓLISIS DE METIL TEREFALATO DE POTASIO A TEREFALAMIDA DE POTASIO<sup>(13)</sup>

La aminólisis con amoníaco acuoso al 28% se lleva a cabo en aproximadamente 20 horas. En la bibliografía se recomienda utilizar algún cosolvente orgánico prótico de constante dieléctrica alta para acelerar la aminólisis. Se puede obtener hasta un 85% de rendimiento.



En este trabajo se llevó a cabo la reacción de tres maneras:

- Sin cosolvente.
- Con metanol.
- Con formamida.

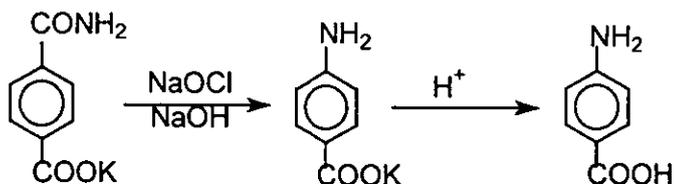
Se obtuvieron mejores resultados con formamida. El procedimiento experimental que se describe a continuación es el típico para las corridas con formamida, pero es básicamente el mismo para los casos a) y b).

### **2.1.2.1 MÉTODO EXPERIMENTAL PARA LA AMINÓLISIS**

1. Se mezclan en un matraz, 218g de metil tereftalato de potasio (1 mol) (conteniendo de 2 a 5% de tereftalato de dipotasio), con 450 a 500 ml de formamida comercial (aproximadamente 12 moles) y 716g de amoniaco acuoso al 28% (que contengan aproximadamente 12 moles de amoniaco disuelto).
2. Se agita vigorosamente y se deja reaccionar durante 20 a 24 horas a temperatura ambiente y presión atmosférica.
3. Se ventea a temperatura ambiente el exceso de amoniaco y se filtra el producto.
4. Se lavan los sólidos con acetona para remover la formamida, ya que ésta puede interferir en la reacción de Hofmann.

### **2.1.3 ETAPA III OBTENCIÓN DE PABA POR REARREGLO DE HOFMANN A PARTIR DE TEREFTALAMIDA DE POTASIO<sup>(13, 14)</sup>**

El rearreglo de Hofmann ocurre cuando una amida primaria se trata con un halógeno y base, la pérdida de un átomo de carbono da lugar a la formación de una amina primaria. En este trabajo, que tiene una orientación industrial, se lleva a cabo con hipoclorito de sodio y sosa, sin embargo, a nivel laboratorio pueden utilizarse otros reactivos como hipobromito de sodio o metóxido de sodio en lugar de hipoclorito de sodio.



El tereftalamato de potasio obtenido puede contener sales de amonio, con el fin de eliminarlas, una solución acuosa de amida se acidifica a un pH de 3 o menor; la monoamida y diamida precipitan mientras que las sales de amonio permanecen disueltas en la fase acuosa. Las amidas se recuperan por filtración.

Una mezcla ácida de amidas puede inducir a la descomposición del hipoclorito de sodio, para evitarlo, primero se ponen en contacto las amidas con suficiente sosa para formar las sales correspondientes a una temperatura baja, aproximadamente 12°C.

Se requiere 1 mol de NaOCl y 2 mol de NaOH por mol de amida presente en el sólido. Las sales de amida se ponen en contacto con una mezcla de NaOCl/NaOH a 12°C y se agitan por 10 minutos para formar un intermediario que reaccionará mejor si se eleva rápidamente la temperatura hasta  $95 \pm 5$  °C.

Para separar el producto primero se acidifica a un pH de 2 y se filtra. El PABA que precipita al acidificar se separa del TPA por extracción con éter y se recristaliza con agua, metanol, etc.

Comparaciones cuantitativas de las composiciones de los productos de reacción y los de alimentación indican que los grupos amida de la monoamida se

convierten a grupos amina mediante el proceso descrito, mientras que los grupos amida de la diamida se convierten no a grupos amino, sino a grupos ácido carboxílico. Es decir, se forma el ácido tereftálico y no la diamina.

### **2.1.3.1 MÉTODO EXPERIMENTAL PARA EL REARREGLO DE HOFMANN**

1. Se acidifica el tereftalamato de potasio a  $\text{pH} = 3$  o menor y se filtra.
2. Se mezclan 1 mol de amida ácida con 1 mol de sosa a  $12^{\circ}\text{C}$  y se agita durante 10 minutos.
3. Se agrega 1 mol de hipoclorito de sodio al 15% con 1 mol de sosa previamente disueltos y se agita por 10-15 minutos a  $12^{\circ}\text{C}$ .
4. Se coloca en un baño de agua hirviendo para elevar la temperatura rápidamente. Se puede adicionar agua caliente a la mezcla reaccionante. En un tiempo aproximado de 2 horas se completa la reacción.
5. Se lleva el  $\text{pH}$  hasta 8 con ácido sulfúrico y se agita 10 minutos con carbón activado. De ser necesario se agita otros 10 minutos con una pequeña cantidad de borohidruro de sodio.
6. Se acidifica hasta un  $\text{pH} = 2$  con ácido clorhídrico y se filtra en caliente. Posteriormente se lava con agua o con una solución acuosa de  $\text{pH} = 2$ .
7. El PABA que precipita se separa de TPA haciendo una extracción con éter. Posteriormente, se puede recristalizar con agua o metanol.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN Y PURIFICACIÓN

Los productos de cada reacción fueron analizados por diferentes técnicas. Los equipos utilizados para cada técnica fueron los siguientes:

*Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear:* Espectrómetro de RMN modelo EM-390 a 90MHz.

*Espectroscopía de Infrarojo (EIR):* Espectrómetro de Infrarojo marca Perkin Elmer STIR, modelo 1600.

*Difracción de Rayos X (DRX):* Difractómetro de polvos D5000 marca SIEMENS.

*Microscopía de Barrido:* Microscopio de Barrido Phillips XL 30.

*Cromatografía de Líquidos (HPLC):* Cromatógrafo para HPLC marca Waters con detector de UV. Las condiciones fueron las siguientes:

Columna: microbondpack C<sub>18</sub> de 3.9 \* 15 cm.

Fase móvil: acetonitrilo : agua, en proporción 40 : 60 v/v.

Flijo: 1 ml/min.

$\lambda = 240$  nm.

*Cromatografía de Gases (CG):* Cromatógrafo de gases HP 5890, con un detector de IR 5965B. Columna capilar de 30 m de longitud, HP-5<sup>®</sup>. Fase estacionaria 5% difenil y 95% dimetil polisiloxano. Diámetro interno 0.32 mm, 0.52  $\mu$  de espesor de fase estacionaria y helio como gas de arrastre.

### 2.2.1 ETAPA 1

El producto de la reacción de hidrólisis se acidificó para separar la sal monopotásica de la dipotásica. El ácido monometil tereftálico se recrystalizó de acetona para ser purificado. Posteriormente se formó nuevamente la sal de potasio y se analizó tanto la sal como el ácido. Para su identificación se analizó por

espectroscopía de IR y RMN y por DRX. Para verificar su pureza se analizó por cromatografía de líquidos.

### **2.2.2 ETAPA II**

La mezcla de monoamida y diamida ácidas obtenida después de acidificar el producto de la reacción de aminólisis, se somete a una reacción de derivatización para producir sus derivados volátiles y se analiza por cromatografía de gases. Con una mezcla de trimetil clorosilano y hexametildisilazano (Tri-Sil comercial), o con O, N-bis(trimetilsilil)acetamida (BSA), se obtienen los derivados volátiles del tereftalamato. También se analizó por espectroscopía de IR y de RMN y por DRX.

### **2.2.3 ETAPA III**

El producto de la reacción de Hofmann se analizó por DRX antes y después de ser purificado. Después de este análisis se desarrolló el método de purificación que incluye: Eliminación de compuestos coloreados con carbón activado, acidificación con HCl para dejar disueltas las sales inorgánicas y precipitar los ácidos, extracción con éter y recristalización con agua o metanol. Para verificar su pureza se tomó el punto de fusión y se analizó por DRX y para su caracterización se analizó por espectroscopía de IR y RMN.

### **Conclusiones**

- Se elaboraron los métodos experimentales para cada etapa de reacción en el desarrollo del trabajo.
- Se establecieron las técnicas de purificación y caracterización para los productos de cada reacción.

## **CAPÍTULO 3**

### **RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

### **3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

#### **Introducción**

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos. Se determinarán las mejores condiciones de reacción en cada etapa del proceso, el rendimiento en cada una de ellas y el rendimiento global. Se discuten las modificaciones que fueron requeridas a la largo del proceso. Por último, se presenta la interpretación de los análisis realizados para la caracterización de los productos. Los espectros, cromatogramas, etc, de dichos análisis se presentan en los apéndices del B al E.

#### **3.1 ANÁLISIS DE ESTÁNDARES DE DMT Y PABA COMERCIAL**

La materia prima, DMT, fué la producida por Petrocel S. A. También se compró una muestra comercial de PABA a Aldrich Chemical Company Inc. y de TPA a Tereftalatos Mexicanos S. A, todos con una pureza de 99%. Estos compuestos se analizaron por DRX y se utilizaron como estándares para el seguimiento de la reacción. Sus difractogramas aparecen en el apéndice D.

##### DRX del DMT estándar (Difractograma D.1)

Las líneas de la base de datos corresponden con los máximos del difractograma obtenido, los picos son delgados, lo que indica alta cristalinidad, donde no hay picos, la línea es plana, esto indica que no hay presencia de material amorfo. También se ven los picos del aluminio, material de que está hecho el portamuestras.

DRX del PABA estándar (Difractograma D.2)

Las líneas del estándar de la base de datos corresponden con los máximos del difractograma obtenido. Existe alta cristalinidad y no se observa presencia de material amorfo.

DRX del TPA estándar (Difractograma D.3)

Los picos del estándar corresponden con los máximos en el difractograma, pero están ligeramente corridos, esto quiere decir que la muestra no tiene los mismos parámetros que el estándar. No se observa presencia de fase amorfa.

### **3.2 RESULTADOS DE LA HIDRÓLISIS**

**a) Obtención de metil tereftalato de potasio a partir de DMT.**

La reacción se llevó a cabo como se indica en el capítulo 2. El tiempo de reacción se modificó de 30 minutos a 1 hora, las demás variables no se modificaron.

Las mejores condiciones de reacción fueron:

Temperatura de reacción: 62 °C.

Presión de reacción: Atmosférica.

Tiempo de reacción: 1 hora.

En la tabla 3.1 se señala la pureza de las alimentaciones al reactor de hidrólisis.

Tabla 3.1 ALIMENTACIONES AL REACTOR DE HIDRÓLISIS

MATERIA PRIMA	PUREZA (%)
Tereftalato de dimetilo	99+
Hidróxido de potasio	99+
Metanol	98

El metanol utilizado en la primera reacción, fue recirculado posteriormente.

El sistema de reacción se muestra en la figura 3.1.

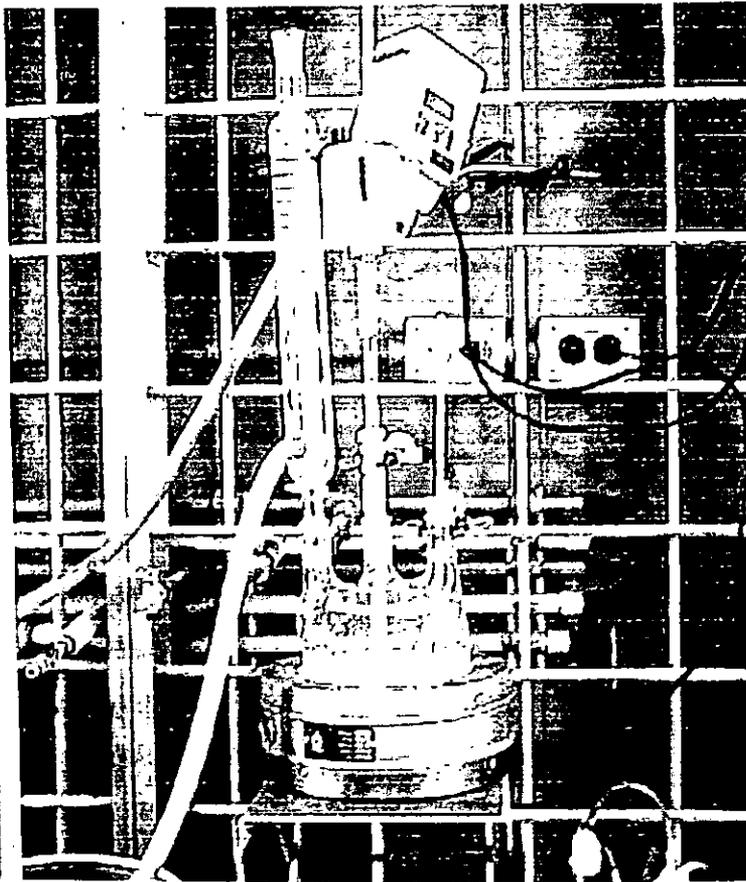


Figura 3.1 REACTOR DE HIDRÓLISIS

En la tabla 3.2 se observan las cantidades y porcentajes de producto y subproductos de la reacción. El producto crudo seco se pesó y se registró la masa total. Luego se lavó con cloroformo para eliminar el DMT que no reaccionó y se pesó nuevamente. Para cuantificar las cantidades de sales mono y dipotásica obtenidas se acidificó una solución acuosa de la mezcla de dichas sales para obtener el ácido monometil tereftálico y el ácido tereftálico. El ácido monometil tereftálico puro se recristalizó de acetona. En el producto se obtuvo un 2 a 3 % de DMT sin reaccionar, un máximo de 2% de sal dipotásica y 97% de sal monopotásica.

Tabla 3.2 PRODUCTOS DE LA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS

EXP.	DMT		SAL MONOPOTÁSICA		SAL DIPOTÁSICA		MASA TOTAL	
	No.	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)
1	6	3.09	187	96.29	1.2	0.62	194.2	100.00
2	3	2.98	97	96.47	0.55	0.55	100.55	100.00
3	2.5	1.80	135	97.03	1.635	1.18	139.135	100.00

En la tabla 3.3 se observa que se obtienen altos rendimientos, los cuales aumentan al recircular el metanol, ya que se eliminan las pérdidas por dilución. El rendimiento aumentó al aumentar el tiempo de reacción de 30 minutos a una hora. El máximo rendimiento obtenido fue del 93% para un tiempo de reacción de una hora.

Tabla 3.3 RENDIMIENTOS DE LA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS

EXP.	REACTIVOS		SOLVENTE	TIEMPO DE REACCIÓN	RENDIMIENTO
No.	DMT (mol)	Potasa (mol)	Metanol	(horas)	%
1	1	1.7	Puro	0.5	85.8
2	0.5	0.85	Puro	1	89.0
3	0.66	0.66	Recirculado	1	92.9

**b) Purificación del metil tereftalato de potasio.**

El producto de la reacción de hidrólisis se acidificó para formar el ácido monometil tereftálico y el ácido tereftálico. Esta mezcla se disolvió en acetona, en la cual el TPA no es soluble y se eliminó por filtración. La cantidad de TPA fue muy pequeña, probablemente las pérdidas por manejo sean mayores que el TPA eliminado. El ácido monometil tereftálico puro se recuperó por recristalización de acetona. Para verificar su pureza se formó nuevamente su sal de potasio y se analizó por:

1. Cromatografía de líquidos (Cromatograma C.1)

Se observan dos picos uno es del solvente y el otro del metil tereftalato de potasio, que se identificó por RMN, por lo cual se puede decir que el producto se encuentra puro, dentro del límite de detección del equipo.

**c) Caracterización del metil tereftalato de potasio.**

No existen estándares disponibles del metil tereftalato de potasio ni de su ácido, sin embargo, se hicieron los siguientes análisis para su caracterización.

**1. Resonancia Magnética Nuclear (Espectro B.1)**

Se observan tres señales, el pico en 3.9 ppm integra para 3 protones y se encuentra en la zona de los metilos, el pico en 7.9 ppm corresponde a los hidrógenos del anillo aromático e integra para 4 protones y la señal en 4.75 ppm es causada por el protón de intercambio con el D<sub>2</sub>O en que fue disuelta la muestra.

**2. Espectroscopía de Infrarojo (Espectro B.2)**

Se observa la señal del grupo carbonilo del éster metílico en 1730 cm<sup>-1</sup>, en 1592 cm<sup>-1</sup> la del carboxilato, que se reafirma con la absorción en 1400 cm<sup>-1</sup> que corresponde la tensión del grupo carbonilo fuerte de una sal. En 1954 cm<sup>-1</sup> se tiene una señal por sustitución en posición para y en 1550 cm<sup>-1</sup> la del anillo aromático.

**3. Difracción de rayos X (Difractogramas D.4 y D.5)**

No se encontraron registrados patrones de difracción para el metil tereftalato de potasio ni para su ácido en las bases de datos del Centro Internacional de Difracción o en la de Cambridge, no obstante se obtuvieron sus difractogramas. En D.4 (sal) se observa que la muestra es cristalina y no hay presencia de amorfo y en D.5 (ácido) se tienen picos cristalinos y la curva de la línea inferior indica presencia de amorfo. En ninguno se observan los picos de la materia prima.

#### 4. Microscopía y análisis elemental. (Figura E.1 y Tabla E.1)

Los cristales de metil tereftalato de potasio vistos al microscopio se pueden ver en la figura E.5 de la página 98, tienen una morfología que asemeja hojuelas, y al hacer el análisis elemental se obtienen los porcentajes que se presentan en la tabla E.1, los cuales presentan un 10% de error con respecto a los teóricos.

### **3.3 RESULTADOS DE LA AMINÓLISIS**

#### **a) Obtención de la tereftalamida de potasio a partir de metil tereftalato de potasio.**

Se realizó con el método experimental descrito en el capítulo 2. El sistema de reacción se muestra en la figura 3.2.

Las mejores condiciones de reacción para la aminólisis con formamida fueron:

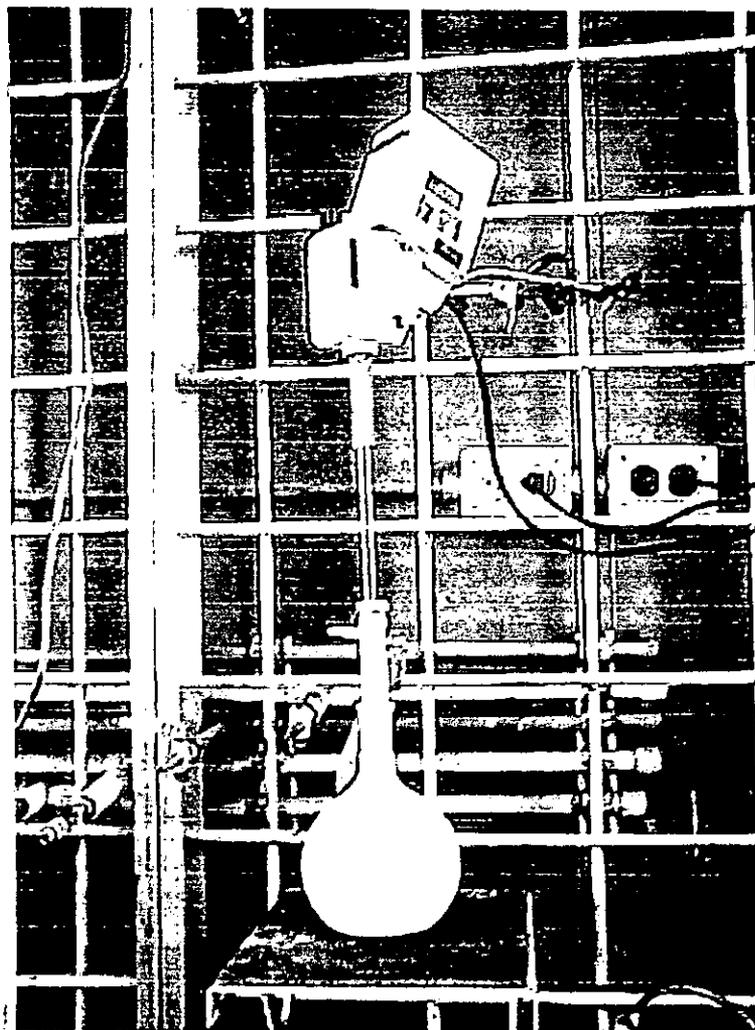
Temperatura de reacción: Ambiente.

Presión de reacción: Atmosférica.

Tiempo de reacción: 20 a 24 horas.

En el reactor se llevan a cabo dos reacciones simultáneas, la de aminólisis y la de hidrólisis del grupo éster de la monosal alimentada. Primero se realizaron 3 experimentos para comparar la fracción de sal que se hidroliza y la fracción que se aminoliza, utilizando diferentes cosolventes.

Figura 3.2 REACTOR DE AMINÓLISIS



En la tabla 3.4 se muestran la pureza de las alimentaciones al reactor de aminólisis.

Tabla 3.4 ALIMENTACIONES AL REACTOR DE AMINÓLISIS.

MATERIA PRIMA	PUREZA (%)
Monometil tereftalato de potasio	96+
Hidróxido de amonio	28
Metanol	98
Formamida	99+

En el experimento 1 no se utilizó cosolvente, el producto obtenido se filtró y se pesó después de secarse. Las sales de amonio formadas por la reacción de hidrólisis quedaron en solución y no se cuantificaron. En el experimento 2, se utilizó metanol, se obtuvo mayor cantidad de producto pero no se logró cuantificar la cantidad de monoamida y diamida formadas, y en el experimento 3, se utilizó formamida y se obtuvo una mayor cantidad de producto que en los dos anteriores, sin embargo, continuó el problema de la cuantificación. En la tabla 3.5 se registró la cantidad de reactivos utilizada y la masa total obtenida en la reacción de aminólisis.

Tabla 3.5 MASA TOTAL OBTENIDA EN LA AMINÓLISIS.

REACTIVOS							PRODUCTO	
EXP.	SAL		AMINIACO		SOLVENTE		MASA TOTAL	
No.	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)
1	54.50	0.25	182	3	120	3	21	0.10
2	54.50	0.25	182	3	120	3	29	0.14
3	54.50	0.25	182	3	120	3	42	0.21
4	8	0.04	26.7	0.48	19.8	0.44	6	0.03
5	35	0.16	116.9	1.93	86.72	1.93	28	0.14
6	21.8	0.10	72	1.20	54	1.2	17.2	0.08

No se logró saber la pureza del producto, sin embargo se cuantificó el rendimiento de cada reacción suponiendo que el producto es altamente puro, apoyándonos en los análisis de espectroscopía de IR y RMN que se explican posteriormente. (Espectros B.3 y B.4). Inicialmente se compararon los experimentos 1 al 3, con el fin de seleccionar el solvente a utilizar. Se puede observar que se obtuvo mayor cantidad de producto en el experimento 3, el cual se llevó a cabo con formamida. Aunque no se logró cuantificar la selectividad hacia la aminólisis, los productos de los experimentos 1 y 2 se sometieron al rearrreglo de Hofmann y no se obtuvieron resultados satisfactorios. En ambos productos se detectó PABA en un

rendimiento muy bajo que no se cuantificó porque aún no se tenía un método de purificación eficiente. Del experimento 3 se obtuvo mayor cantidad de PABA, por eso, se utilizó formamida en todos los experimentos posteriores, recirculando la del experimento anterior y completando con solvente puro. En el experimento 4 el rendimiento es de 80%, la cantidad procesada es muy pequeña y las pérdidas por manejo son mayores. En los experimentos posteriores el rendimiento mejoró, obteniéndose como máximo 86.2%. Un análisis por CG-masas, que se llevó a cabo posteriormente, indicó que la selectividad hidrólisis : aminólisis está en una proporción aproximada de 1 : 3, es decir que se hidrolizó aproximadamente el 25%, (ver cromatograma C.3), mientras que en la bibliografía se reporta que, sin utilizar cosolvente, mucho más del 33% es producto de la hidrólisis.<sup>(13)</sup>

Tabla 3.6 RENDIMIENTO SUPUESTO EN LA AMINÓLISIS.

EXP.	REACTIVOS		COSOLVENTE	TIEMPO DE REACCIÓN	RENDIMIENTO
No.	MMTA (mol)	Amoniaco (mol)	-	(horas)	%
1	0.25	3	Ninguno	24	41.36
2	0.25	3	Metanol	24	57.16
3	0.25	3	Formamida (pura)	24	82.76
4	0.04	0.44	" (recirculada)	24	80.60
5	0.16	1.92	" (recirculada)	24	86.19
6	0.1	1.2	" (recirculada)	24	84.7

**b) Caracterización de la tereftalamida de potasio y su ácido.**

Para la tereftalamida de potasio y su ácido correspondiente no se encontraron métodos de purificación y tampoco estándares disponibles para su caracterización. Sin embargo, en la bibliografía se reportan análisis por cromatografía de gases realizados a muestras de amida derivatizada<sup>(13)</sup>. Se reporta que la función amida reacciona erráticamente con Tri-sil, dependiendo del tiempo y temperatura de sililación y que de la amida pura se obtienen 4 diferentes picos con áreas muy variables, debido a que una amida puede ser O-monosilataada, N-monosilataada, o N,O-disilataada. Subsecuentemente, uno o más de estos, pueden descomponerse a nitrilo. En los análisis por CG realizado en este trabajo también se observan 4 picos principales. La muestra se analizó en dos equipos distintos, uno de ellos con un detector de IR acoplado y el otro con un detector de masas acoplado. En los espectros de IR sólo se lograron identificar los grupos carbonilo y en los análisis de masas se pudo observar que se tienen los derivados, tanto el del ácido tereftálico, como de la monoamida, en una proporción aproximada de 1:3, pero no se realizaron análisis cuantitativos rigurosos. (Ver Cromatogramas C.2 y C.3). Sin embargo, de los resultados del análisis de masas se puede concluir que la selectividad hacia la amida, aumentó a 75%, utilizando la formamida como cosolvente, ya que en la bibliografía se reporta una selectividad hacia la amida menor al 65% sin usar cosolvente. Los rendimientos supuestos de la tabla 3.5 se registraron antes de realizar los análisis cromatográficos. Adicionalmente se llevaron a cabo los siguientes análisis para identificar a la amida y tratar de cuantificar su pureza:

**1. Resonancia Magnética Nuclear. (Espectro B.3)**

La señal que se encuentra a 8 ppm integra para 4 protones y corresponde a los hidrógenos del anillo aromático. La señal en 4.66 ppm es causada por los protones del grupo amida que se intercambiaron con el D<sub>2</sub>O, en que se disolvió la muestra.

## 2. Espectroscopía de Infrarojo. (Espectro B.4)

La absorción en  $1674\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo carbonilo de la amida, las señales en  $3238$  y  $3412\text{ cm}^{-1}$  corresponden al grupo N-H de la amida y la señal en  $1594\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo carboxilato de la sal. En  $1550\text{ cm}^{-1}$  se tiene la absorción típica del grupo aromático.

## 3. Difracción de rayos X (Difractogramas. D.6 y D.7)

No existe estándar del compuesto. En la muestra de tereftalamato de potasio, (D.6) se observan picos cristalinos y una gran presencia de fase amorfa, la cual puede ser del mismo producto o de algún(os) subproducto(s). El mismo compuesto acidificado (D.7) da picos cristalinos y poca presencia de fase amorfa. En ninguno se observan los picos de la materia prima, metil tereftalato de potasio.

## 4. Microscopía y análisis elemental. (Figura E.2 y Tabla E.1)

Presenta una morfología que asemeja agujas (figura E.6). En el análisis elemental se obtuvieron los porcentajes que se pueden ver en la tabla E.1 de la página 97. Los datos experimentales tienen 10% de error con respecto a los teóricos. De acuerdo a los análisis realizados, es evidente que se produjo la amida, aunque no fue posible saber su pureza.

### **3.4 RESULTADOS DEL REARREGLO DE HOFMANN**

#### **a) Obtención del PABA a partir de la tereftalamida de potasio.**

La reacción se llevó a cabo por 2 métodos muy similares pero las pequeñas modificaciones que se llevaron a cabo tanto en la obtención como en la purificación del producto fueron determinantes.

Las mejores condiciones de reacción fueron:

Temperatura de reacción: Mayor de 90 °C.

Presión de reacción: Atmosférica.

Tiempo de reacción: 1.5 horas.

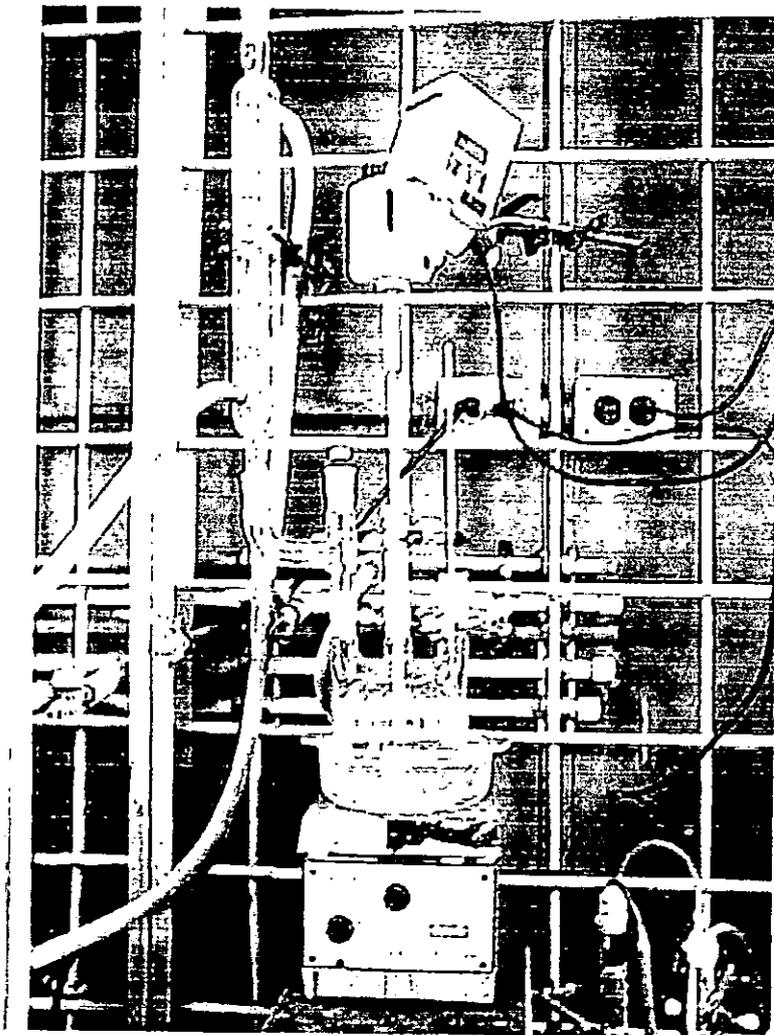
Las alimentaciones a la reacción de Hofmann se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 ALIMENTACIONES PARA EL REARREGLO DE HOFMANN.

Materia Prima	Pureza %
Tereftalamida de potasio	-
Hipoclorito de sodio	15
Hidróxido de sodio	99+

El equipo de reacción para los dos métodos experimentales fue el mismo y se muestra en la figura 3.3.

Figura 3.3 SISTEMA DE REACCIÓN DE HOFMANN



**MÉTODO 1**

Se disolvió sosa en hipoclorito de sodio, un mol de sosa por cada mol de hipoclorito. Con la disolución, la mezcla se calienta hasta 40 °C, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, 20 °C y después se adicionó la tereftalamida de potasio. La solución toma una coloración amarillo oscura y comienza a reaccionar exotérmicamente. Cuando alcanza los 50 °C aproximadamente, ocurre una reacción vigorosa. Se dejó reaccionar por 30 minutos en un baño de agua a temperatura de ebullición y se procedió a la purificación. El producto obtenido fue de color café muy oscuro.

Después de acidificar y separar las fases, se analizó tanto el precipitado como los cristales formados en la fase acuosa. En la fase acuosa cristalizó el PABA junto con las sales inorgánicas formadas durante la neutralización y en el precipitado se obtuvo TPA y PABA. En los primeros experimentos se obtuvieron cantidades muy pequeñas de PABA (ver tabla E.2). No se cuantificó el rendimiento.

**MÉTODO 2**

El hipoclorito de sodio requerido para la reacción es de 1 mol por cada mol de amida alimentada. Se debe tener cuidado con la cantidad de hipoclorito alimentada, ya que con un ligero exceso se obtiene un producto muy oscuro. Con un ligero defecto estequiométrico de este reactivo, de 3 a 5%, se obtuvo un producto más blanco.

***Tratamiento Previo de la Amida***

La amida se acidificó para eliminar las sales de amonio formadas en la reacción de aminólisis y dejarlas disueltas en la fase acuosa, la amida acidificada

precipita y se recupera por filtración. Una amida ácida puede provocar que se descomponga el hipoclorito, por esta razón, primero se produjo la sal de sodio de la amida, disolviendo en frío en una solución de sosa concentrada.

El resto de la sosa requerida se disolvió en el hipoclorito y se mantuvo a 12 °C. La sal de sodio de la amida preparada previamente se adicionó a dicha mezcla y se agitó durante 15 minutos, manteniéndose a la misma temperatura, posteriormente se sumergió en un baño de agua hirviendo y se adicionó a la mezcla reaccionante agua a temperatura de ebullición para acelerar el calentamiento. La reacción se dejó transcurrir durante una hora. Al finalizar la reacción se acidificó y separó de acuerdo al método experimental.

En los primeros experimentos no se logró purificar el producto y por lo tanto, no se cuantificó el rendimiento. En los experimentos posteriores, el PABA se purificó y se cuantificó junto con los subproductos obtenidos. Los porcentajes de cada producto se presentan en la tabla 3.8. Se puede observar que se obtienen grandes cantidades de TPA y de sales inorgánicas, mientras que el rendimiento para PABA es bajo.

Tabla 3.8 PRODUCTOS DE LA REACCIÓN DE HOFMANN.

EXP.	TPA		SALES INORG.		PABA		MASA TOTAL	
	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)	%
1	6.1	49.0	4	32.1	2.354	18.9	12.454	100
2	3.08	43.8	2	28.4	1.95	27.7	7.03	100

En la tabla 3.9 se reportan los rendimientos que se obtuvieron en la reacción de Hofmann, se observa que el máximo rendimiento obtenido es del 28.5%.

Tabla 3.9 RENDIMIENTOS DE LA REACCIÓN DE HOFMANN

EXP.	REACTIVOS			PRODUCTO	RENDIMIENTO
No.	Amida (mol)	Sosa (mol)	Hipoclorito (mol)	PABA (mol)	%
1	0.1	0.2	0.1	0.01718	17.2
2	0.05	0.1	0.05	0.01423	28.47

El PABA obtenido en el experimento 1 se extrajo con éter y se registró su punto de fusión, luego se recristalizó con agua y el punto de fusión además de haber aumentado, el difractograma no corresponde con el del estándar. Posteriormente se repitió la extracción con éter y se recuperó el punto de fusión anterior. En el difractograma obtenido se observa que el producto corresponde con el estándar pero hay una fase amorfa, esto puede ser porque la cristalización fue rápida o por presencia de impurezas. (Ver el difractograma D.8 en el apéndice D). El PABA del experimento 2 se extrajo con éter y se recristalizó con metanol. Se obtuvo un punto de fusión de 188 -193 °C, el reportado en la bibliografía es de 187-188 °C. Se analizó por DRX y se obtuvo el difractograma D.10, éste corresponde con el del PABA y está explicado en la sección de caracterización. Los puntos de fusión se observan en la tabla 3.10. Los experimentos A, B y C fueron realizados con el método 1 y no se cuantificó su rendimiento.

Tabla 3.10 PUNTOS DE FUSIÓN DEL PABA,

Experimento	Puntos de fusión del PABA	
	Impuro	Puro
A	185-203	198-204
B	-	185-192
C	184-198	188-194
1	-	186-192
2	-	188-193

### b) Purificación del PABA.

#### Purificación del PABA obtenido por el MÉTODO 1

El producto de la reacción se agitó con carbón activado y luego con borohidruro de sodio para eliminar los compuestos coloreados. En la literatura también se recomienda lavar con benceno, sin embargo, por el riesgo que representa el uso del benceno se lavó con xileno. El xileno eliminó el color pero no totalmente.

Posteriormente se acidificó hasta pH 4, en este punto se supone que el TPA formado precipita y el PABA queda disuelto en la fase acuosa, sin embargo, parte del PABA precipita también ya que a dicho valor de pH una parte del PABA se encuentra como ácido y otra como base. El punto en el cual el PABA es neutro, es decir su punto isoelectrico se presenta a un pH de 4.9. Para lograr precipitar todo el PABA, es necesario llegar a un valor de pH de 2 o menor, de esta manera el TPA también ha precipitado totalmente.

La fase acuosa se extrajo con éter pero no se recuperó el producto debido a que el pH, que era de 4, no era el adecuado. Al destilar el éter no se obtuvo PABA, y

al evaporar el agua y analizar las sales que cristalizaron por microanálisis elemental se obtuvieron sales inorgánicas y pequeñas cantidades de PABA. (ver la tabla E.2 del apéndice E).

El ácido precipitado, que inicialmente se suponía TPA puro, se analizó por difracción de rayos X y se obtuvo una mezcla de TPA, PABA y NaCl (difractograma D.9). Para purificar el PABA, éste se extrae con éter, en el cual el TPA y el NaCl no son solubles.

### **Purificación del PABA obtenido por el MÉTODO 2**

#### ***Eliminación de los compuestos coloreados***

La mejor manera de lograr un producto más blanco fue utilizando el hipoclorito de sodio en un ligero defecto estequiométrico. Sin embargo, se siguió utilizando el carbón activado.

#### ***Eliminación de las sales inorgánicas***

El producto se acidifica hasta pH 2 para precipitar tanto al PABA como al TPA y ambos ácidos se recuperan por filtración. Las sales inorgánicas quedan disueltas en la fase acuosa.

#### ***Eliminación del TPA***

El PABA se extrae con éter en el cual el TPA no es soluble. Posteriormente el PABA se recristaliza de agua o metanol.

c) **Caracterización del PABA.**

Los productos obtenidos por el *método 1*, (en el cual se incluyen las reacciones que se hicieron con las amidas obtenidas sin solvente y con metanol) se analizaron inicialmente por IR (espectros B.5 y B.6 respectivamente), este análisis indica que puede haber PABA en el producto, sin embargo, no coincide totalmente con el espectro del estándar y además, el punto de fusión es muy diferente al del producto puro, por lo tanto se concluye que está muy impuro, un análisis elemental del producto reafirmó dicha conclusión (ver tabla E.2). El análisis por DRX indica que está contaminado con TPA y NaCl. (Ver difractograma D.9).

Se obtuvo el espectro de IR de una muestra comercial de PABA (Espectro B.7). También se tienen disponibles sus propiedades físicas tales como el punto de fusión, color, etc, estos datos sirvieron para su identificación. Después de ser purificado, el PABA se analizó por:

1. Espectroscopía de Infrarojo. (Espectro B.8)

La absorción en  $1697.58\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo carbonilo del ácido carboxílico, también se presenta una absorción ancha entre  $2500$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ , característica del ácido carboxílico. Las absorciones en  $3381.44$ ,  $3460.24$  y  $1163.59\text{ cm}^{-1}$  pertenecen al grupo amino y las señales del anillo aromático se observan en  $1516.45$  y  $1601.8\text{ cm}^{-1}$ .

2. Difracción de RX. (Difractograma D.10)

Se observa que efectivamente, se logró eliminar tanto el TPA como el NaCl,

el producto recristalizado de metanol es cristalino, no se observa presencia de amorfo como en el difractograma D.8. Sin embargo, aparecen tres pequeños picos que pueden tener dos explicaciones:

1. Son de un subproducto que se encuentra como contaminante del PABA, lo cual es posible ya que el producto debería ser blanco y tiene una ligera coloración amarilla, pero éstos estarían en una proporción menor al 10 %, según el tamaño de los picos, aunque no se hizo el análisis cuantitativo riguroso por DRX. Otra muestra de que el contaminante está en pequeñas cantidades es que el punto de fusión tiene un rango de tan sólo 5 °C, (188-193 °C). El real es de 187 a 188 °C.
2. Los picos pertenecen al PABA pero no aparecen en la base de datos por que éste se obtuvo y/o recristalizó de manera distinta. Esto también es probable ya que el punto de fusión coincide satisfactoriamente. En este caso la coloración se puede deber a que no se protegió adecuadamente del aire y de la luz, a los cuales dicho producto es sensible y después de una larga exposición se torna amarillo.

### 3. Resonancia Magnética Nuclear. (Espectro B.9)

En el espectro B.9 de  $^{13}\text{C}$ , se observan sólo 5 absorciones, aunque la molécula presenta 7 carbonos, esto es debido a que el PABA tiene un eje de simetría que hace equivalentes a los carbonos 3 y 3' y 4 y 4', de esta manera los 6 carbonos aromáticos presentan 4 absorciones entre 110.51 y 145.117 ppm. El carbono del ácido carboxílico presenta su absorción característica en 171.098 ppm. El carbono unido al nitrógeno se observa en 121.684 ppm.

# **CAPITULO 4**

## **CONCLUSIONES**

## **4. CONCLUSIONES**

En este capítulo se discuten las conclusiones a las que se llegó una vez que se terminó el trabajo de investigación para la producción del ácido p-aminobenzoico a partir del tereftalato de dimetilo. También se hacen propuestas para un trabajo futuro de optimización del proceso.

### **4.1 CONCLUSIONES**

1. La materia prima requerida para la producción del PABA se encuentra disponible en México a un bajo costo. La capacidad instalada para producir DMT es de 420,000 ton/año, mientras que la producción en los últimos años ha sido menor a 400,000 ton/año. Para la producción de PABA se requieren menos de 2,000 ton/año de DMT.

2. El consumo de PABA en México está en aumento. El consumo aparente en 1994 fue de 406 ton. y en 1997 de 739 ton. En este período el incremento fue del 80 %. Su precio de importación es de USD \$ 14, para un costo de USD \$ 2.2 en DMT / kg de PABA, se concluye que el proyecto es factible según el índice de Peters que es de 0.16, siendo el máximo aceptable de 0.4.

3. La selectividad hacia la aminólisis con amoniaco acuoso al 28 %, se incrementó de aproximadamente 65 %, sin utilizar cosolvente, a aproximadamente 75 %, utilizando formamida como cosolvente.

4. Para obtener mejores resultados en el rearrreglo de Hofmann es necesario purificar parcialmente la amida y producir su sal de sodio antes de llevar a cabo la reacción.

5. Para la purificación del ácido p-aminobenzoico, el producto crudo se acidifica hasta pH 2, posteriormente, el PABA se extrae con éter. Se obtuvo un producto más puro cuando se recristalizó con metanol que cuando se utilizó agua.

6. La producción de PABA se llevó a cabo en tres etapas de reacción, cuyas mejores condiciones fueron las siguientes: a) Hidrólisis: A presión atmosférica y 62 °C, se lleva a cabo la reacción en 1 hora, b) Aminólisis: A presión atmosférica y temperatura ambiente con un tiempo de reacción de 20 a 24 horas y c) Rearreglo de Hofmann: A  $93 \pm 3$  °C y presión atmosférica, se completa la reacción en 2 horas.

7. El rendimiento que se obtiene en la hidrólisis es de 93 %, en la aminólisis de 86.2 % y en el rearrreglo de hofmann de 28.5 %. De acuerdo con esto, el rendimiento global obtenido hasta ahora es del 22.8 %.

8. Se establecieron las mejores técnicas de caracterización para los productos de las tres reacciones: a) Ácido monometil tereftálico: Se identificó por espectroscopía de IR y RMN y su pureza se verificó por HPLC, b) Tereftalamida de potasio: Se identificó por Espectroscopía de IR y RMN y c) Ácido p-aminobenzoico: Se identificó por DRX, IR y RMN y su pureza se verificó por DRX y por su punto de fusión.

9. A partir de DMT se puede obtener PABA mediante un proceso que es técnica y económicamente viable y que a diferencia de los procesos ya existentes implica menores riesgos, ya que se lleva a cabo en fase líquida y no gaseosa como los anteriores y el TPA, no es un residuo, sino un subproducto reutilizable, lo cual es una ventaja para desarrollar una tecnología limpia.

10. Se cumplieron los objetivos planteados, ya que se logró obtener una secuencia del proceso para la producción del PABA y al no existir productores en México en la actualidad, el proceso propuesto en esta investigación es una buena base para realizar estudios posteriores de optimización y escalamiento.

## **4.2 TRABAJO FUTURO**

1. Continuar el estudio de mercado, haciendo una proyección de la demanda para fijar la capacidad de la planta.

2. Llevar a cabo la reacción de aminólisis con diferentes cantidades de hidróxido de amonio y/o con una solución más concentrada de amoniaco, y desarrollar un método de purificación para el producto de esta reacción.

3. La reacción de Hofmann se puede llevar a cabo con hipobromito de sodio o con metóxido de sodio. Hacer un estudio costo-rendimiento cuando se utilizan dichos reactivos y comparar con el obtenido en el presente trabajo. También se sugiere preparar el hipoclorito de sodio "in situ" y comparar los rendimientos.

4. Probar si es posible eliminar los compuestos coloreados del producto final por medio de cromatografía de líquidos en una columna con sílica gel.

# **APÉNDICE A**

## **PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS**

**PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS****TEREFTALATO DE DIMETILO (materia prima)**

Las propiedades físicas y termoquímicas del DMT se presentan en las tablas A.1 y A.2 respectivamente.

Tabla A.1 PROPIEDADES FÍSICAS DEL DMT

PROPIEDAD	VALOR
Punto de fusión, °C	140-142
Punto de ebullición, °C, a 760.00mm Hg	288
Temperatura de autoignición, °C	555
Temperatura de descomposición, °C	> 400
Densidad, sólido	1.194
Densidad, líquido	1.2
Estructura cristalina	ortorómbica
Solubilidad	Soluble en eter y alcohol caliente

Tabla A.2 PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS DEL DMT

PROPIEDAD	VALOR
$\Delta H^{\circ}f, \text{sólido, kJ/mol}$	-710
$\Delta H^{\circ} \text{sublimación, kJ/mol a } 373. - 413\text{K}$	94.4
$\Delta H^{\circ} \text{fusión, kJ/mol a } 415.4\text{K}$	32.00
S fusión, $\text{J/mol}^{\circ}\text{K a } 461.4\text{K}$	77.0
$\Delta H^{\circ} \text{combustión, kJ/mol}$	-4631.66
$C_p, \text{ sólido, J/mol}^{\circ}\text{K}$	
a 298 K	261.1
a 353 K	276.1
Energía de Ionización, eV	9.78
Afinidad Electrónica, eV,	0.824

***Toxicidad Y Seguridad Del DMT***

El DMT puede causar irritación leve en los ojos, en la piel y en las vías respiratorias.

Carcinogenicidad - NTP: NO

Carcinogenicidad - IARC: NO

Carcinogenicidad - OSHA: NO

LD50/LC50:

Oral, rata: LD50 = 4,390 mg/Kg.

Es incompatible con agentes oxidantes fuertes y con bases y ácidos fuertes. Al descomponerse emite vapores de monóxido de carbono y dióxido de carbono.

En caso de fuego se recomienda extinguir con spray de agua, dióxido de carbón o polvo químico.

### **MONOMETIL TEREFALATO (Producto Intermedio)**

*Fórmula:* C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>

*Peso Molecular:* 180

*No CAS:* 1679-64-7

*Otros nombres:* Éster monometílico del ácido tereftálico; Éster monometílico del ácido 1,4-Bencendicarboxílico; Hidrógeno metil tereftalato; Metil hidrógeno tereftalato; Ácido 4-metoxicarbonilbenzoico.

No se encuentran reportadas en la bibliografía sus propiedades físicas ni químicas ni sus usos o aplicaciones.

### **TEREFTALAMIDA DE POTASIO (producto intermedio)**

*Fórmula:* C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>K

*Peso Molecular:* 203

*Otros nombres:* p-Ftalamida de potasio; Monoftalamida de potasio.

No se encuentran reportadas en la bibliografía sus propiedades y usos ni las de su ácido.

**ÁCIDO P-AMINOBENZOICO (producto)<sup>(3,4)</sup>**

Las propiedades físicas y termoquímicas del PABA se presentan en las tablas A.3 y A.4 respectivamente.

Tabla A.3 PROPIEDADES FÍSICAS DEL PABA

PROPIEDAD	VALOR
Punto de fusión, °C	188
Estructura cristalina	monoclínica
Solubilidad en agua, w%	
a 25°C	0.59
a 100°C	1.1
en 90% de etanol, a 9.6°C	11.3
en benceno, a 11°C	0.06
Gravedad específica	1.37
Constante de disociación, a 25°C	
Kacido	1.2 E-5
Kbase	1.7 E-12

Tabla A.4 PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS DEL PABA

Propiedad	Valor
$\Delta H^{\circ}f, \text{gas, kJ/mol}$	-293.9
$\Delta H^{\circ} \text{sublimación, kJ/mol}$	-410
$\Delta H^{\circ}f, \text{sólido, kJ/mol}$	116
$\Delta H^{\circ} \text{fusión, kJ/mol}$	20.92
S fusión, $\text{J/mol}^{\circ}\text{K}$ a 461.4K	45.3
$\Delta H^{\circ} \text{combustión, kJ/mol}$	-3345
$\Delta H^{\circ} \text{reacción, kJ/mol}$	1437
Cp, sólido, $\text{J/mol}^{\circ}\text{K}$	
a 298 K	177.8
a 323 K	187.4
Energía de Ionización, eV	8.3
Afinidad Electrónica, eV,	
ion $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$	14.77
ion $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}^+$	12.12

### ***Toxicidad Y Seguridad Del PABA***

El PABA puede causar irritación leve en los ojos y en la piel, por ingestión no ha sido identificada.

Carcinogenicidad - NTP: NO

Carcinogenicidad - IARC: NO

Carcinogenicidad - OSHA: NO

LD50/LC50:

Oral, ratón: LD50 = 2850 mg/Kg;

Oral, conejo: LD50 = 1830 mg/Kg;

Oral, rata: LD50 = >6 gm/Kg.

No es compatible con agentes oxidantes fuertes. Al descomponerse el PABA emite vapores de óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

En caso de fuego se recomienda extinguir con spray de agua, polvo químico seco, espuma de alcohol o de polímero.

### **ÁCIDO TEREFTÁLICO (subproducto)**

*Fórmula:* C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>

*Peso Molecular:* 166.13

*No. CAS:* 100-21-0

*Otros Nombres:* Ácido 1,4-Bencendicarboxílico; Ácido p-bencendicarboxílico; p-Dicarboxibenceno; Ácido p-ftálico; WR 16262; Ácido bencenp-dicarboxílico; TPA; TA 12; Ta-33mp.

En las tablas A.5 y A.6 se presentan las propiedades físicas y termoquímicas del TPA.

Tabla A.5 PROPIEDADES FÍSICAS DEL TPA

Propiedad	Valor
Punto de fusión, °C	> 300
Temperatura de autoignición, °C	495
Punto de flasheo, °C	260
Solubilidad	Insoluble
Gravedad específica	1.15
Estructura cristalina	triclinica
Presión de vapor	<0.01 mmHg a 20 °C

Tabla A.6 PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS DEL TPA

PROPIEDAD	VALOR
$\Delta H^{\circ}_f$ , sólido, kJ/mol	-816.3
$\Delta H^{\circ}$ sublimación, kJ/mol	98.115
$\Delta H$ sublimación, kJ/mol a 523 - 633K	139.2
$\Delta H$ sublimación, kJ/mol a 523 - 633K	131
$\Delta H$ sublimación, kJ/mol a 392 - 425K	98.24
$\Delta H^{\circ}$ combustión, kJ/mol	-3189.3
.a 323 K	199.6
Energía de Ionización, eV	9.86

### *Toxicidad y Seguridad del TPA*

El TPA puede causar irritación en los ojos y en la piel, también puede irritar el tracto respiratorio y digestivo.

Carcinogenicidad - NTP: NO

Carcinogenicidad - IARC: NO

Carcinogenicidad - OSHA: NO

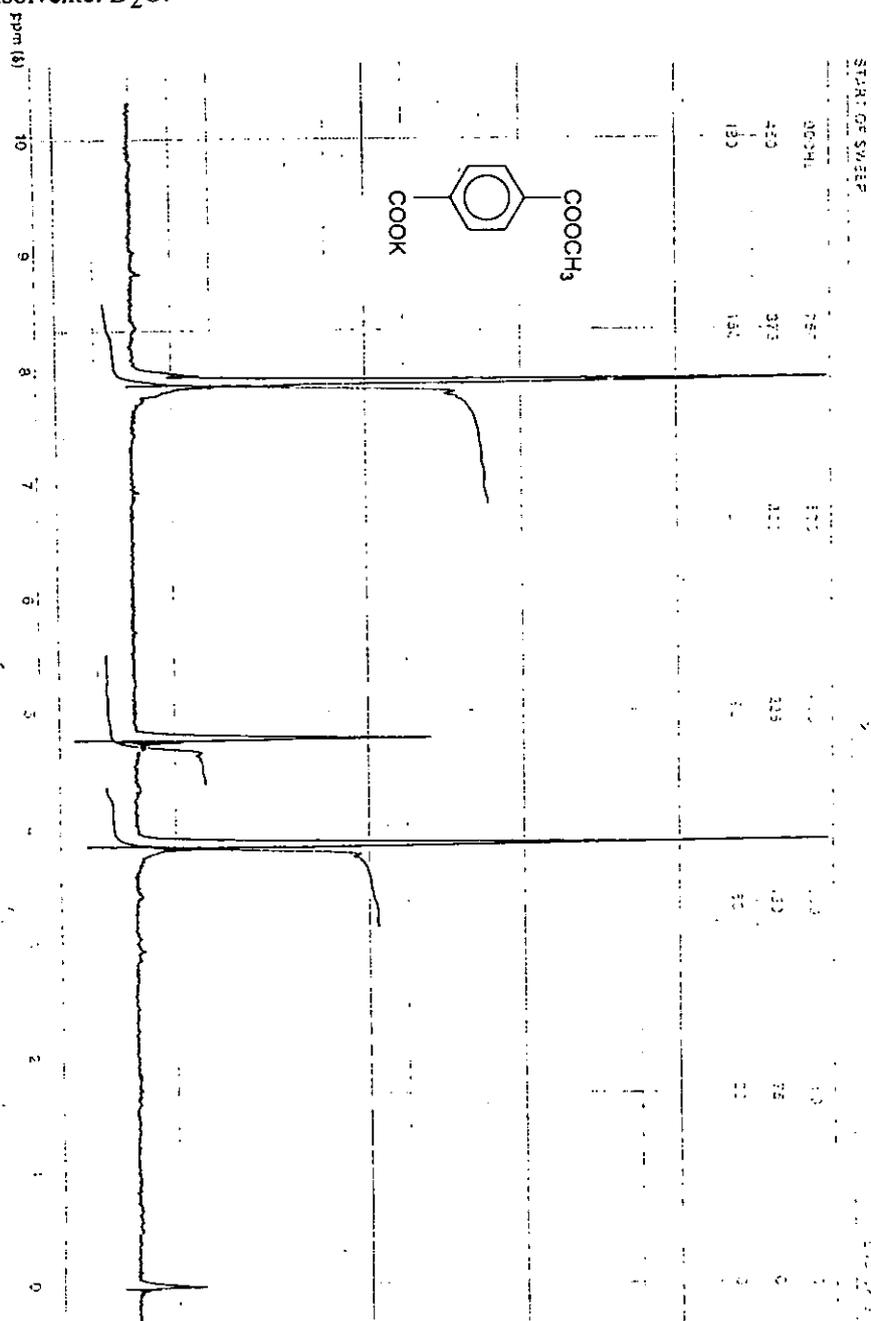
Es incompatible con agentes oxidantes fuertes. Al descomponerse el TPA emite vapores de monóxido de carbono y dióxido de carbono.

En caso de fuego se recomienda extinguir con spray de agua, polvo químico seco, o espuma resistente al alcohol.

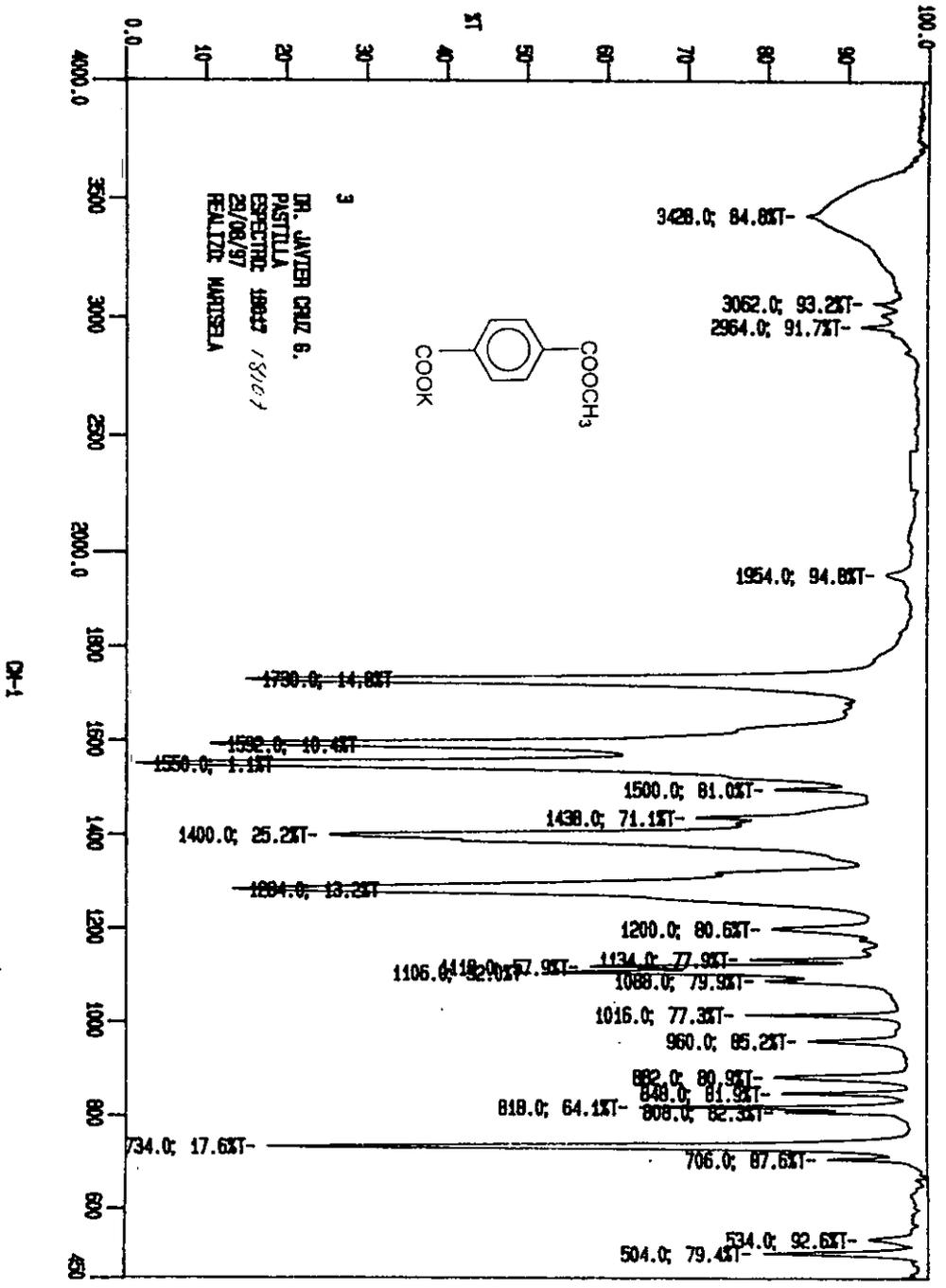
# APÉNDICE B

## ESPECTROS DE INFRAROJO Y DE RESONANACIA MAGNÉTICA NUCLEAR

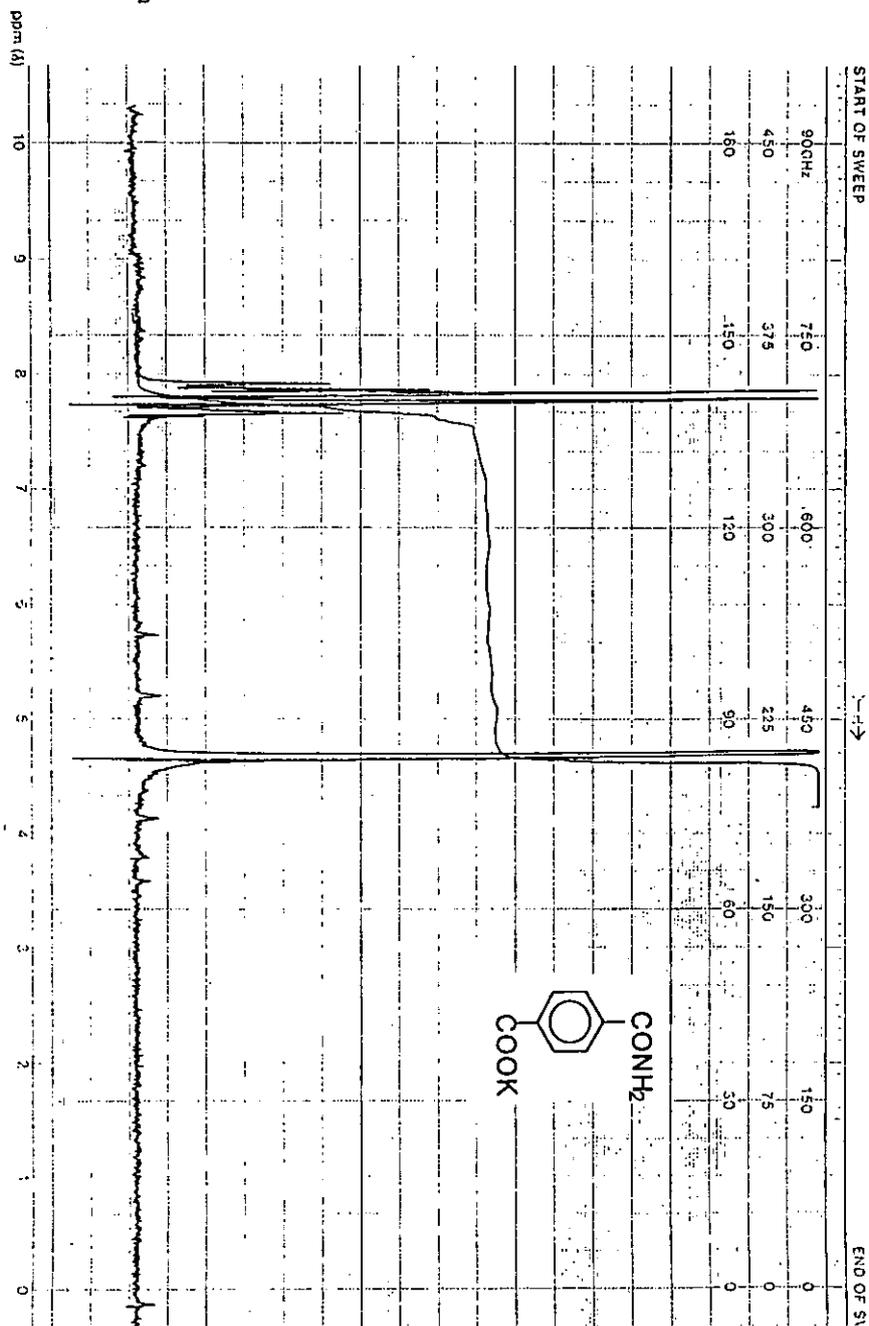
Espectro de RMN ( $^1\text{H}$ ) del metil tereftalato de potasio. (Espectro B.1)  
 Disolvente:  $\text{D}_2\text{O}$ .



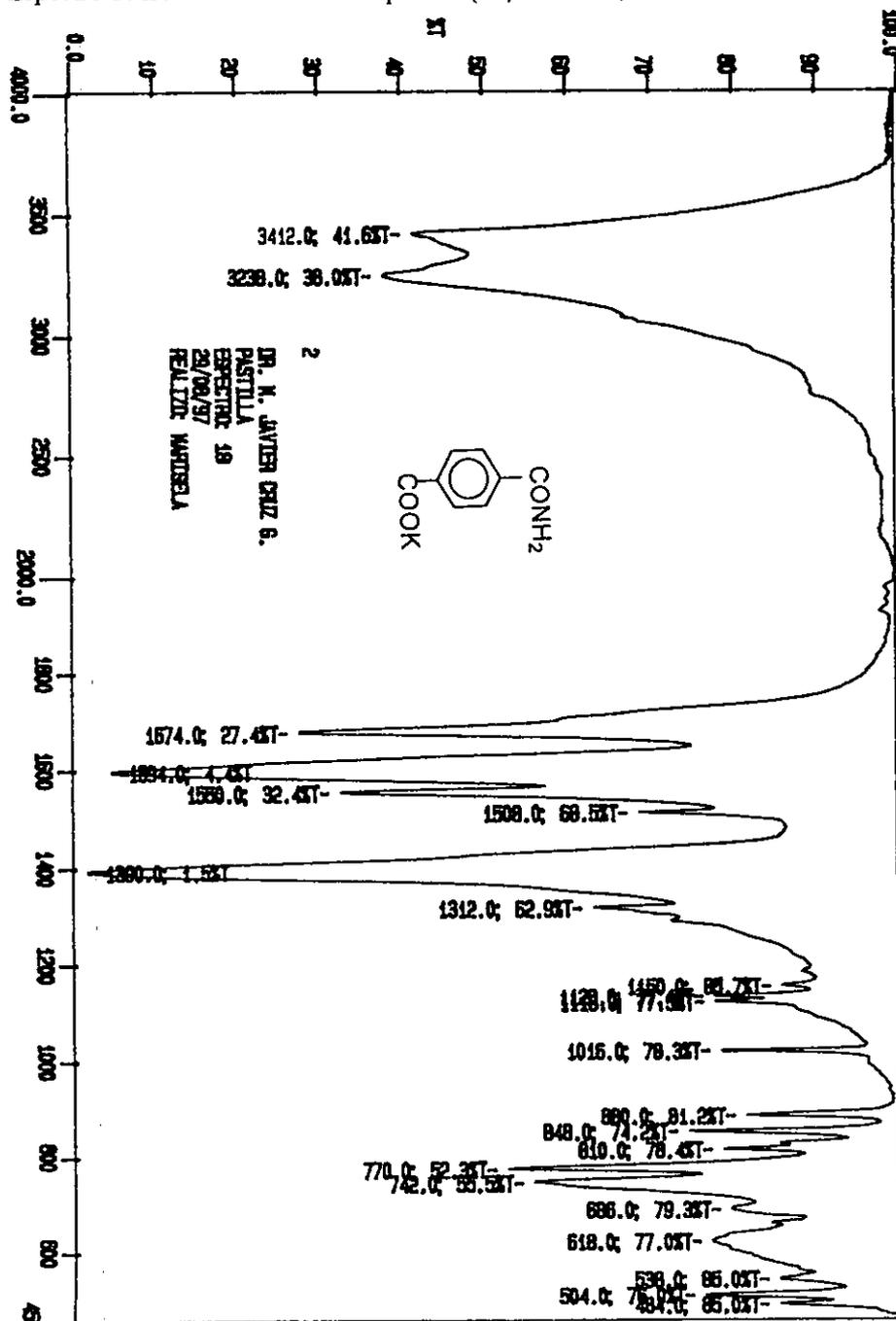
Espectro de IR del metil tereftalato de potasio (Espectro B.2)



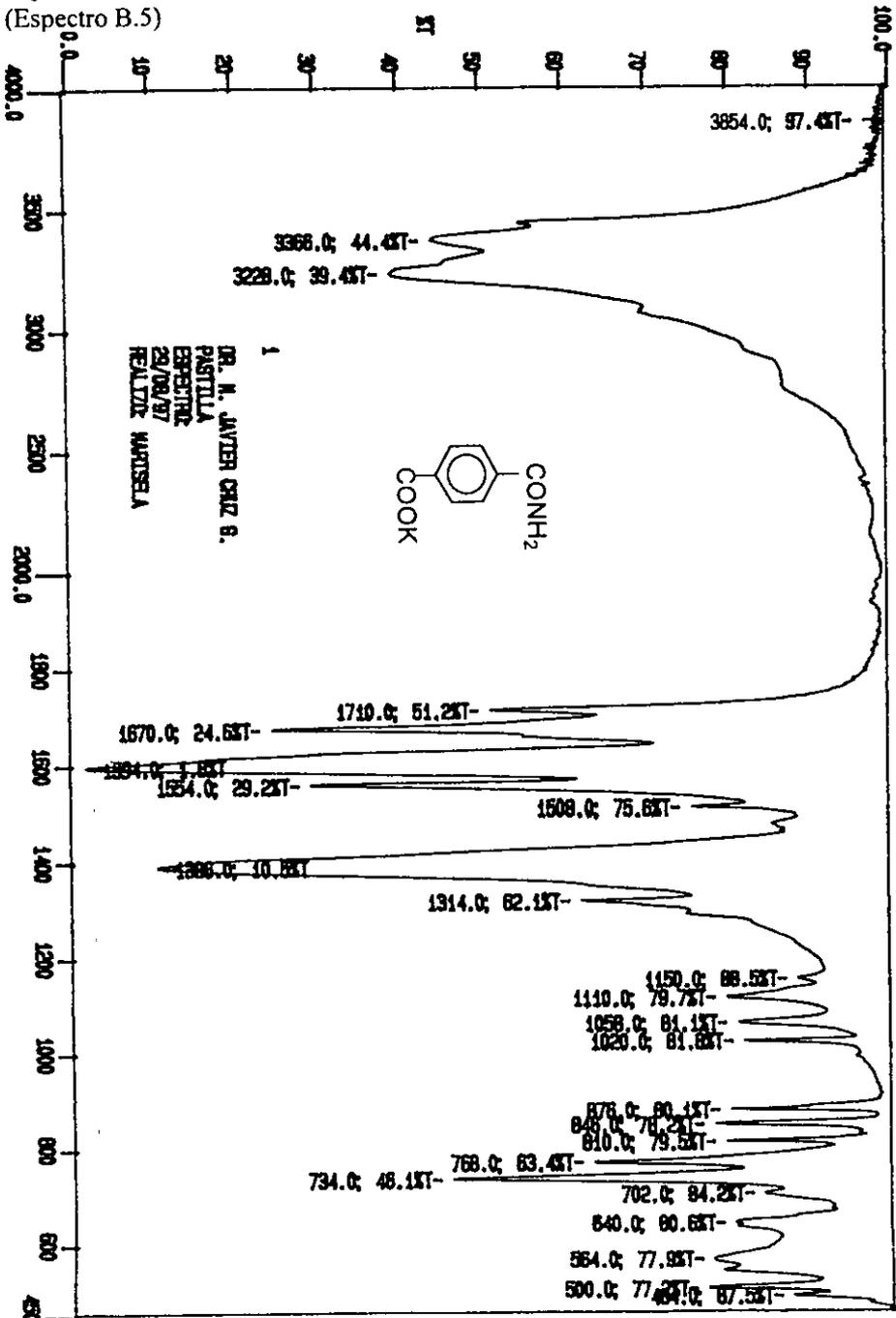
Espectro de RMN (<sup>1</sup>H) del tereftalamida de potasio. (Espectro B.3)  
 Disolvente: D<sub>2</sub>O



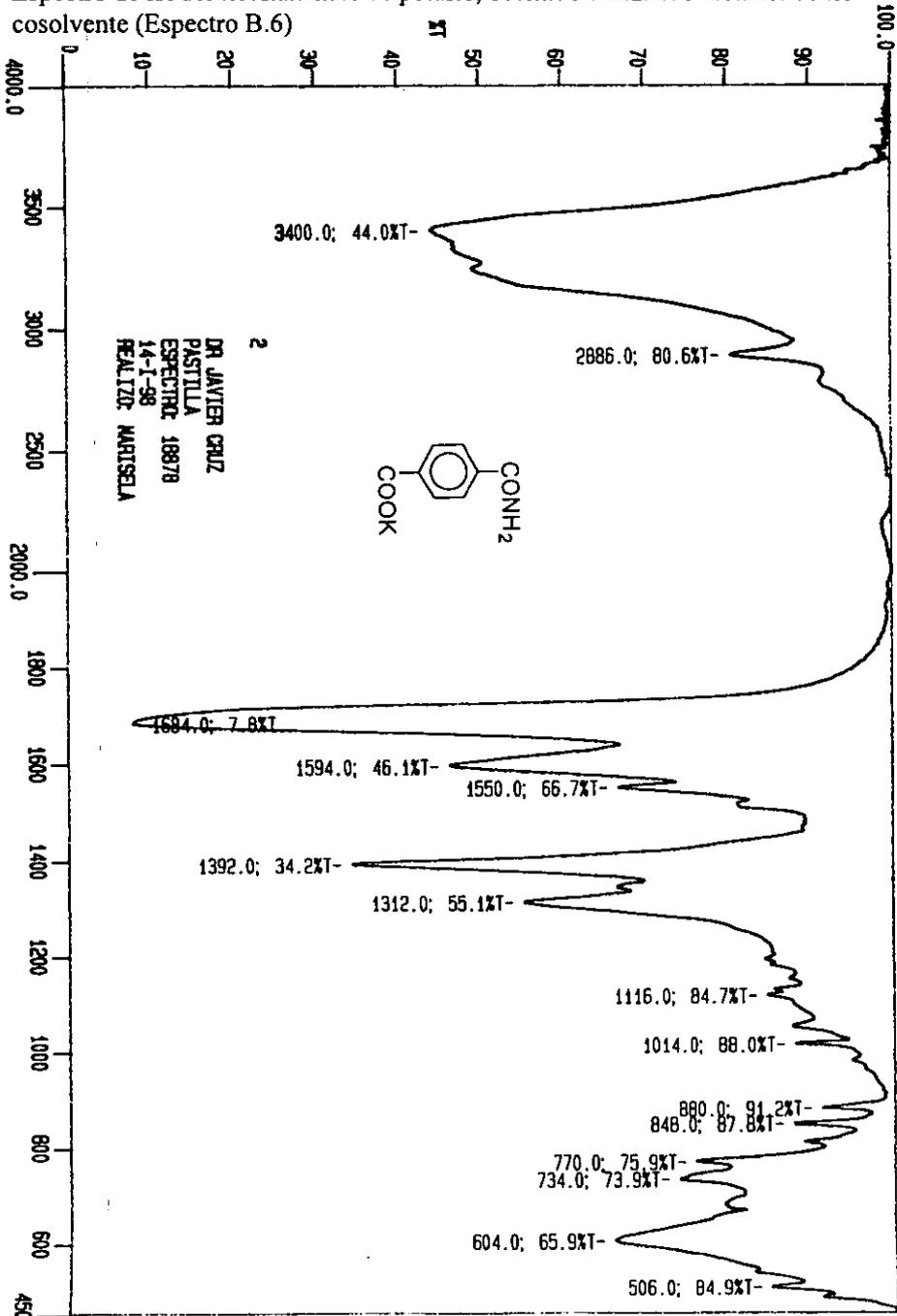
Espectro de IR de tereftalamida de potasio (Espectro B.4)



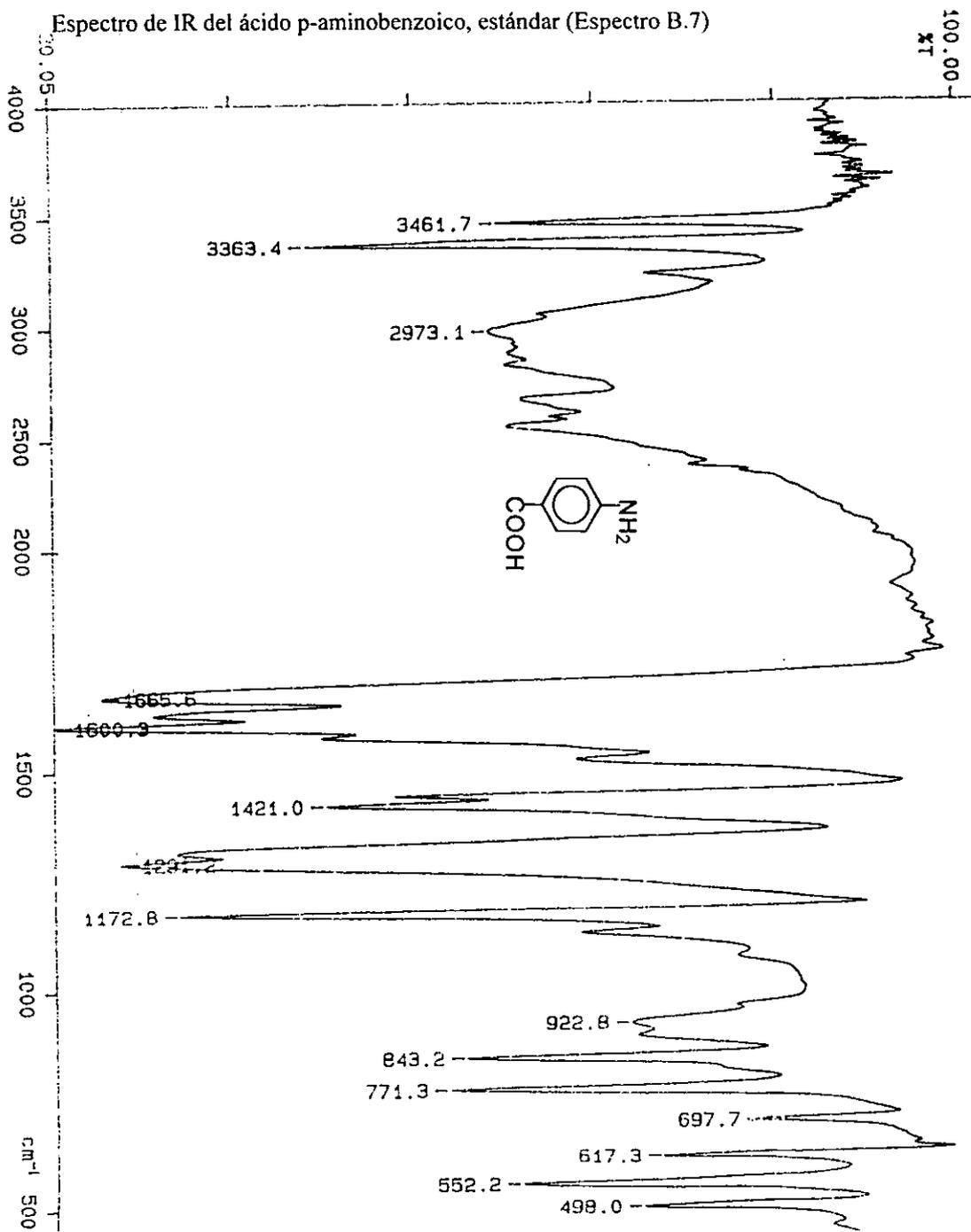
Espectro de IR del tereftalamato de potasio, obtenido sin utilizar cosolvente (Espectro B.5)



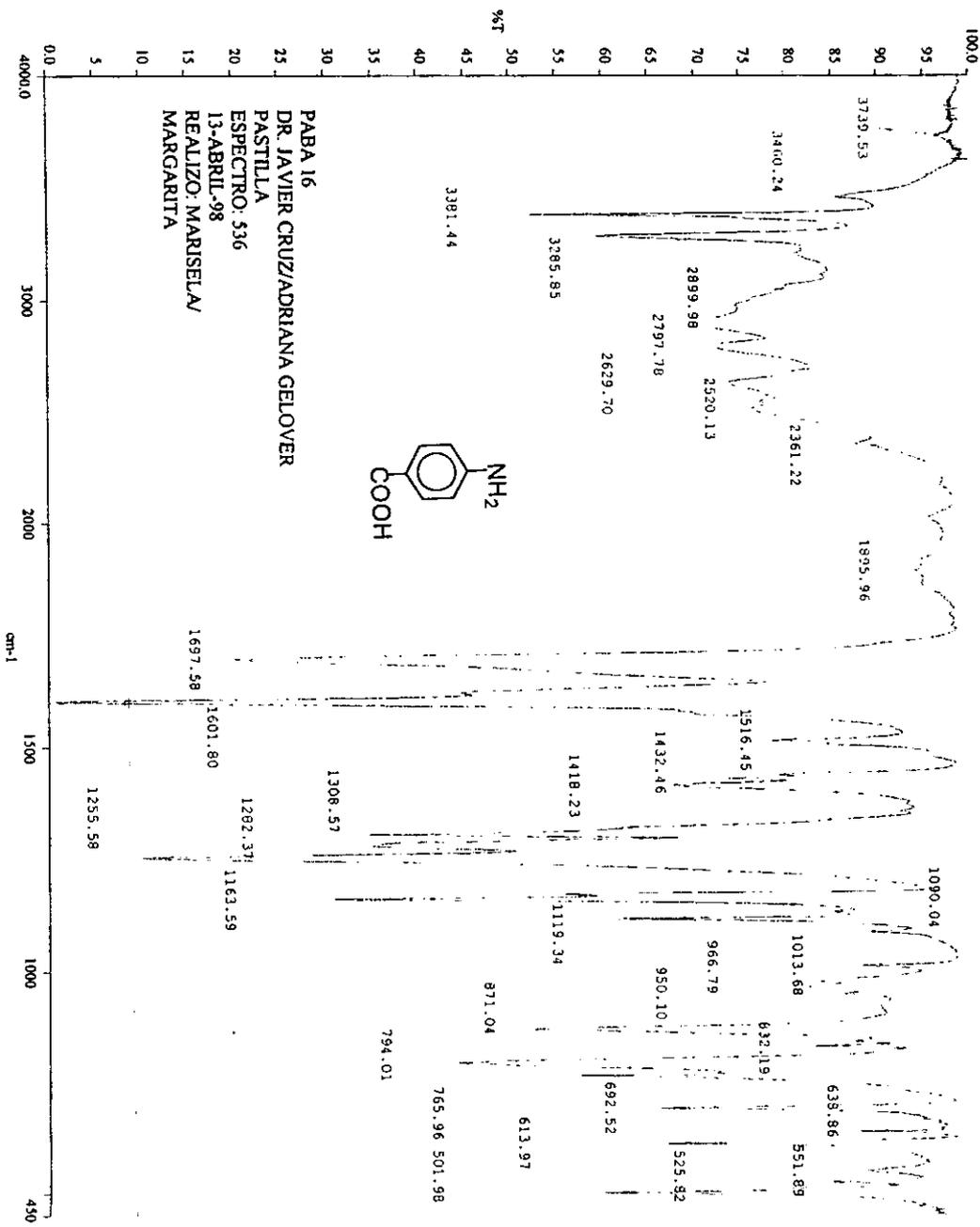
Espectro de IR del tereftalamato de potasio, obtenido utilizando metanol como cosolvente (Espectro B.6)



Espectro de IR del ácido p-aminobenzoico, estándar (Espectro B.7)

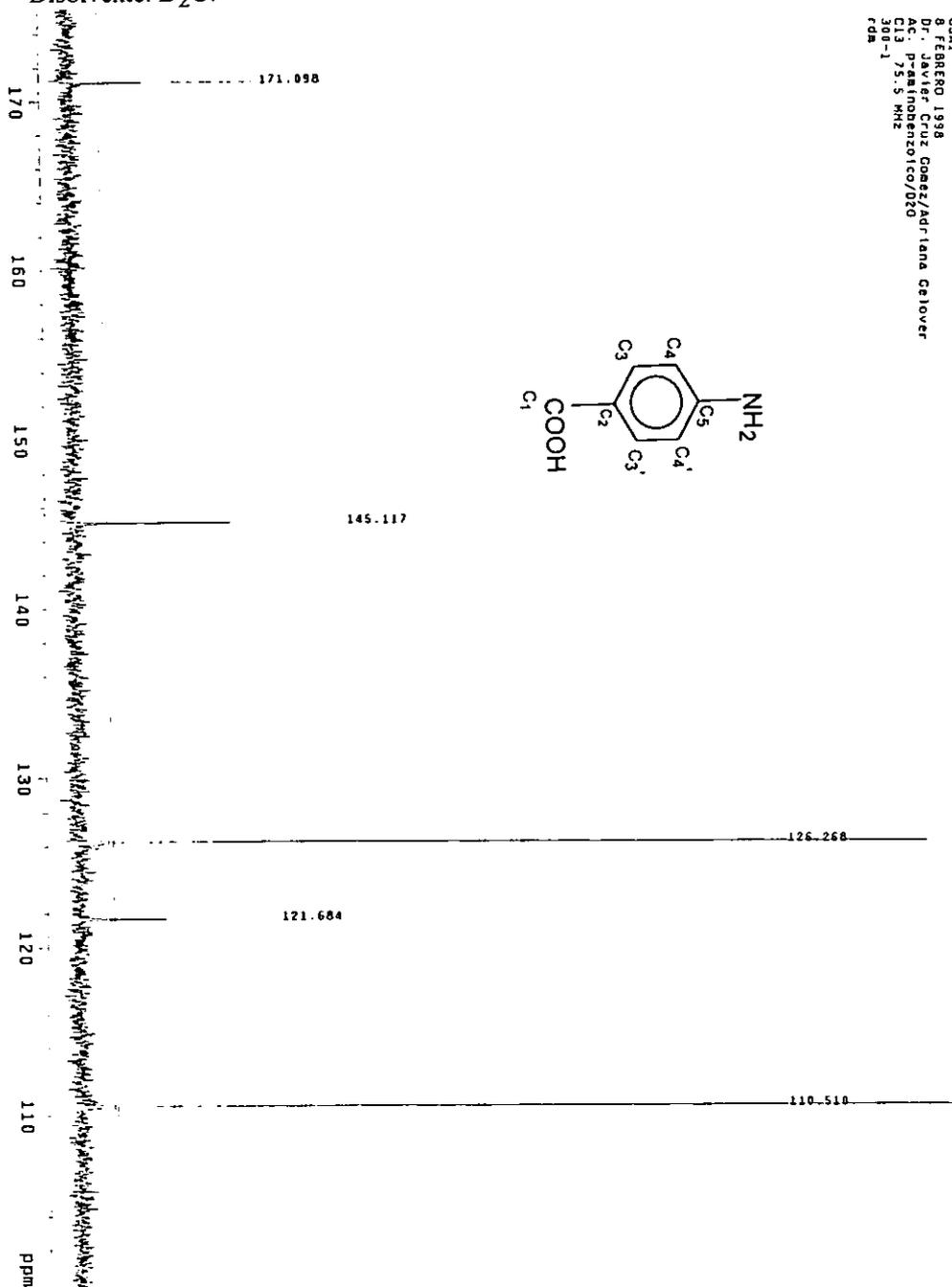


Espectro de IR del ácido p-aminobenzoico. (Espectro B.8)



Espectro de RMN ( $^{13}\text{C}$ ) del ácido p-aminobenzoico. (Espectro B.9)  
 Disolvente:  $\text{D}_2\text{O}$ .

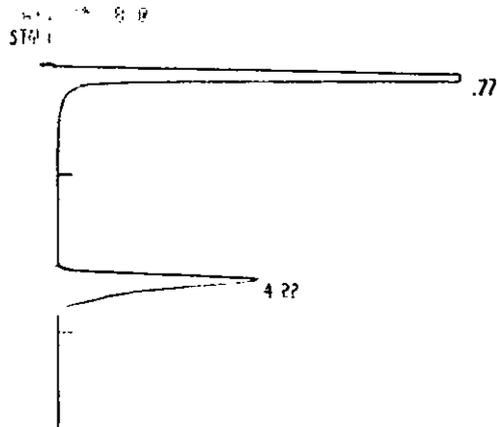
USAI  
 FEBRERO 1998  
 D. FERRERO  
 AC. PZSAI/INBENZOLICO/010  
 CL3 75.5 MHz  
 300-1  
 CDW



## **APÉNDICE C**

### **CROMATOGRAMAS**

Metil tereftalato de potasio analizado por HPLC.  
(Cromatograma C.1)

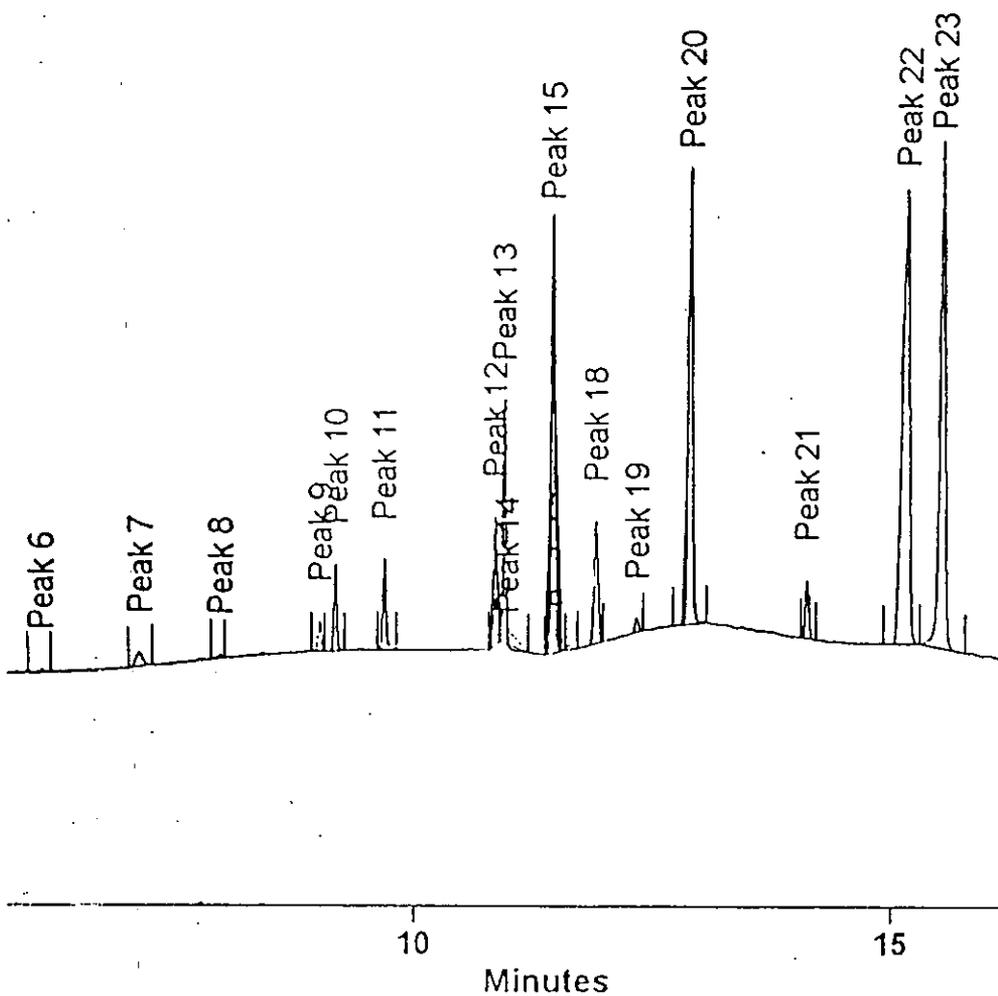


87

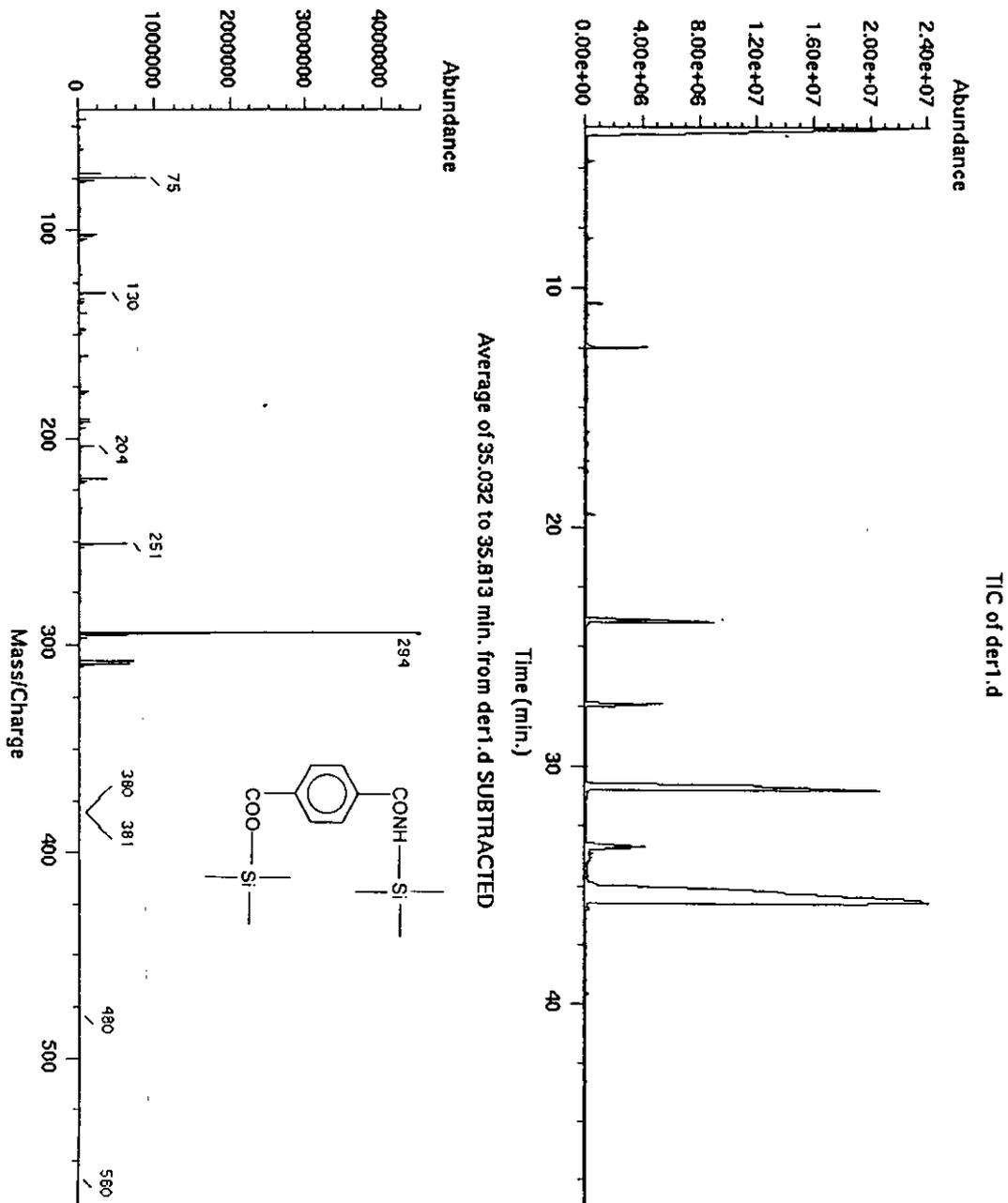
AREA	TYPE	RET/HT	AREA%
5.2689E+07	TSEB	0.771	76.377
1.6384E+07	PB	4.226	23.723

AREA= 5.9964E+07  
COR= 1.0000E+00

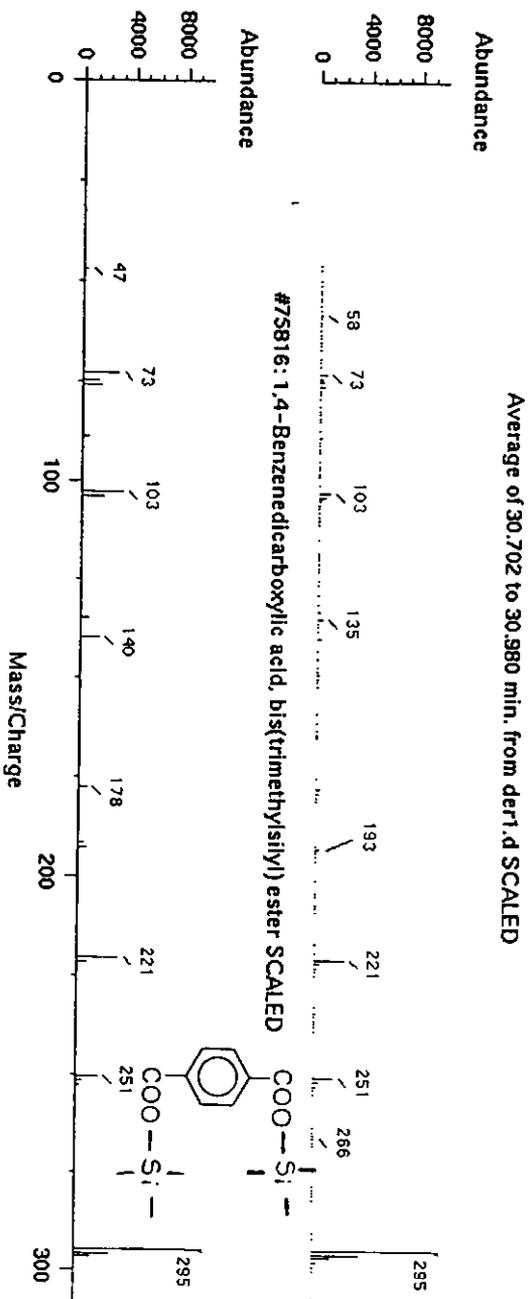
Tereftalamida de potasio derivatizada con TRI-Sil y analizada por CG-IR  
(Cromatograma C.2)



Tereftalamida de potasio derivatizada con TRi-Sil y analizada por CG-MASAS  
(Cromatograma C.3 y espectro de masa del derivado del ácido tereftalamico).



Espectro de masa del derivado del ácido tereftálico. Y áreas de los 6 picos principales



Vial Number: 1  
 Vial Number: 1  
 Injection Number: 1  
 Run Number: 1  
 Operator Name: ebandaja

Peak#	Ret Time	Type	Width	Area	Start Time	End Time
1	12.448	VV	0.157	157630120	12.259	12.593
2	24.030	VV	0.109	738746967	23.752	24.454
3	27.457	VV	0.056	194507878	27.250	27.727
4	31.006	VV	0.148	2312212940	30.670	31.126
5	33.444	VV	0.102	329090574	33.111	33.503
6	35.730	VV	0.360	7124313978	34.772	35.918

# APÉNDICE D

## DIFRACCIÓN DE RAYOS X

## Difracción de Rayos X y Análisis Cualitativo de Fases<sup>(22,23)</sup>

La difracción de Rayos X ha sido conocida como la reina de las técnicas para el estudio de los sólidos cristalinos.

Un experimento clásico de difracción se esquematiza en la figura D.1, en ella se muestra un haz de rayos X que incide sobre un sólido cristalino y el conjunto de haces difractados que se obtiene producto de esta interacción. La intensidad y la disposición espacial de estos haces difractados esta directamente relacionada con la distribución de los átomos en la estructura regular del cristal.

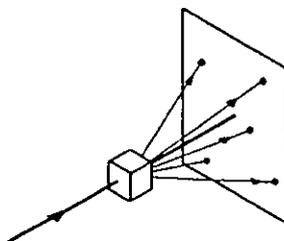


Figura D.1 Esquema de un experimento de difracción.

Para estudiar la estructura cristalina se introducen conceptos como el de celda cristalina y el de familia de planos cristalinos. En la figura D.2 se representan ambos. Por **celda cristalina** interpretaremos el menor volumen del cristal que al ser repetido, aplicando operaciones de traslación, genera todo el cristal. La distribución de los átomos dentro de esta celda gobierna la intensidad de los puntos en el patrón de difracción a través de la magnitud conocida como factor de estructura<sup>(22,23)</sup>.

$$F^2 = \exp[2\pi i(hx + ky + lz)]$$

Donde  $x, y, z$  son las coordenadas relativas de los átomos dentro de la celda y  $h, k, l$  son los índices de Miller del plano cristalografico que esta difractando.

Como **familia de planos cristalinos** se conoce a los sistemas de planos paralelos que pasan por los átomos del cristal. En la figura D.2 se muestran 3 familias de ellos que sirven para la definición de la celda, cada familia se caracteriza por tres números enteros conocidos como índices de Miller.

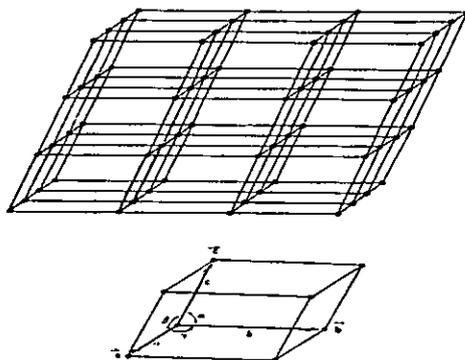


Figura D.2 Planos Cristalinos y Celda Cristalina

Un parámetro importante de la familia de planos cristalinos, es la distancia entre dos planos cristalinos contiguos de una familia, conocida como distancia interplanar  $d$ . La posición de los haces difractados esta regida por la conocida Ley de Bragg relacionada con esta magnitud.

$$2d\sin\theta = \lambda$$

En la figura D3 se representa dicha Ley donde  $2\theta$  es el ángulo formado entre el haz incidente y el difractado y  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada.

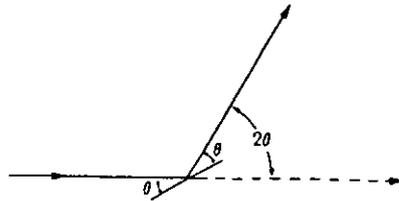


Figura D.3 Ley Bragg.

La geometría de los patrones depende de la longitud de onda utilizada, de las características de la muestra (mono o poli cristales) y del sistema de detección utilizado. En la figura D.4 se representa la esquematización de un difractómetro de polvos, en C se coloca la muestra, en T el tubo de rayos X y en E el detector. Este último se desplaza circularmente y va detectando los diferentes máximos. Esta información se almacena de diferentes formas y después se gráfica. Una gráfica característica se presenta en la figura D.5. En el eje de las y se encuentra la cantidad de fotones (conteos) y en el eje de las x los ángulos  $2\theta$  que el detector avanza. Los máximos de difracción toman la forma de picos. El procesamiento de un patrón consistirá en la medición del área debajo de los picos que es proporcional a la intensidad y en la posición angular de los mismos para determinar  $d$ .

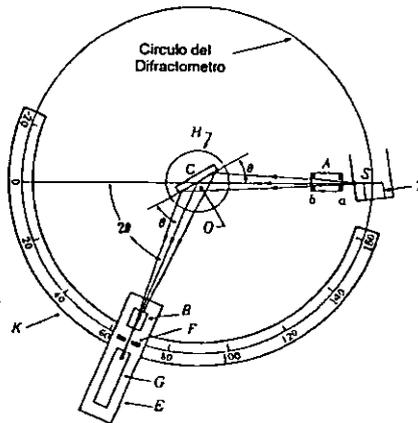


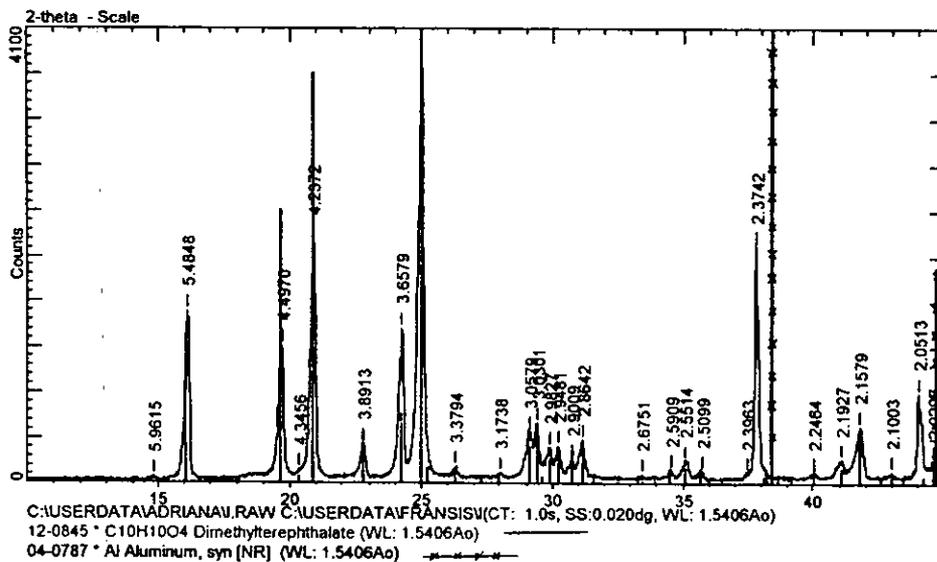
Figura D.4 Esquema de un difractómetro de Rayos X.

El análisis cualitativo de fases es una de las aplicaciones más potentes de la difracción de rayos X, fue propuesto por Hanawalt<sup>(24, 25)</sup>. Su principal característica es determinar la fase o fases cristalinas que constituyen un material. La idea básica sobre la que se sustenta es que cada cristal tiene una celda única y por tanto el patrón de difracción de la misma también será por tanto único. En los casos de materiales multifásicos el patrón será la suma de los patrones de las diferentes fases sumados de forma independiente, donde la magnitud de los picos dependerá de la fracción en volumen de cada fase. Se dice que una fase está identificada cuando todos sus picos coinciden con los del estándar correspondiente en posiciones e intensidades (dentro de los límites de error que permite el método).

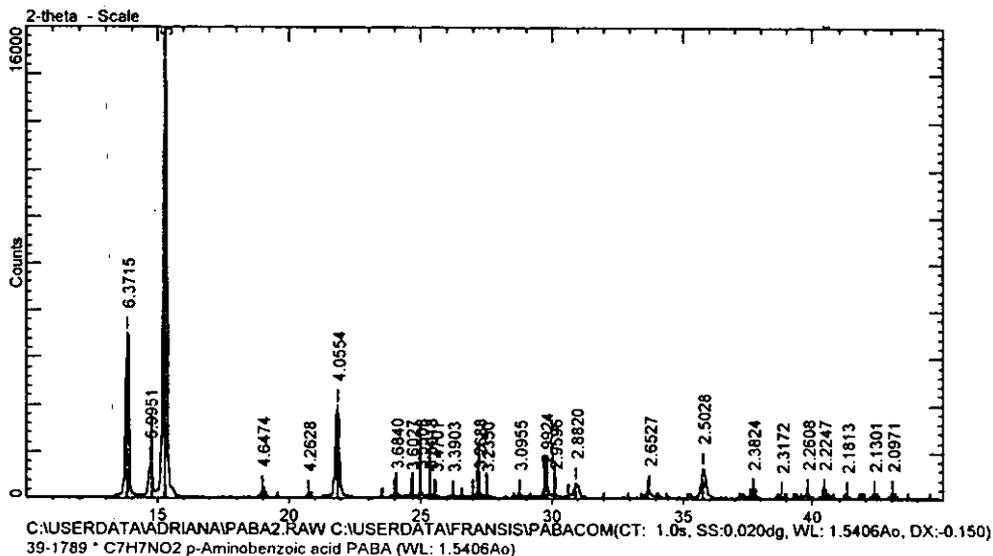
En la actualidad existen métodos computarizados como el del International Center for Diffraction Data, el cual vende un disco compacto, PC-PDF2, donde aparece la base de datos, así como programas de búsqueda según diferentes criterios pero manteniendo las ideas básicas de Hanawalt. Existen otras bases de datos, por ejemplo, para los orgánicos existe la de Cambridge con una cantidad aproximada de 170000 compuestos.

Los fabricantes de difractómetros han creado software especializado que permite un acceso más amable a la base PDF2. Por ejemplo en el difractograma D.1 aparece una salida de la interfase gráfica que brinda el software de la Siemens, que además de hacer la búsqueda automatizada, muestra simultáneamente el difractograma y el estándar que más se acerca, lo cual potencia las capacidades de la base, permitiendo una rápida interpretación.

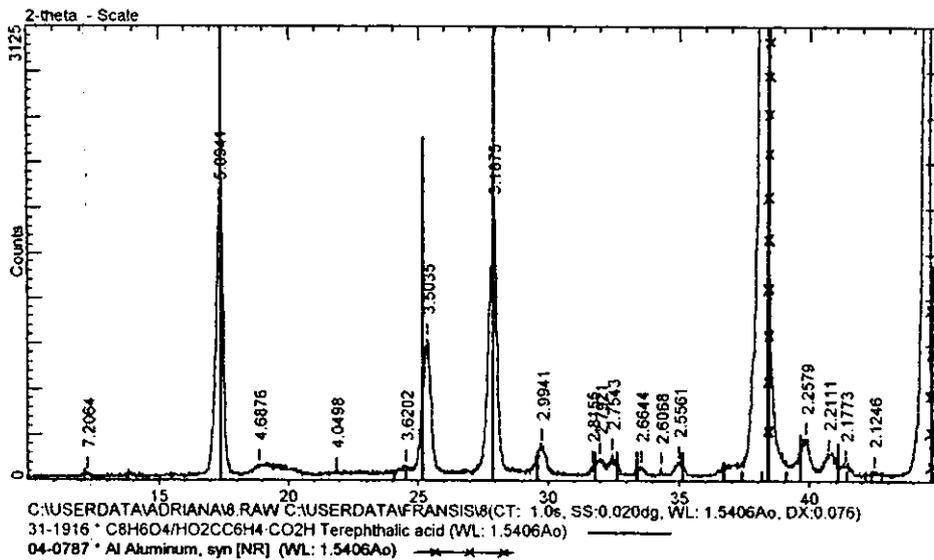
DRX del tereftalato de dometilo estándar (difractograma D.1 )



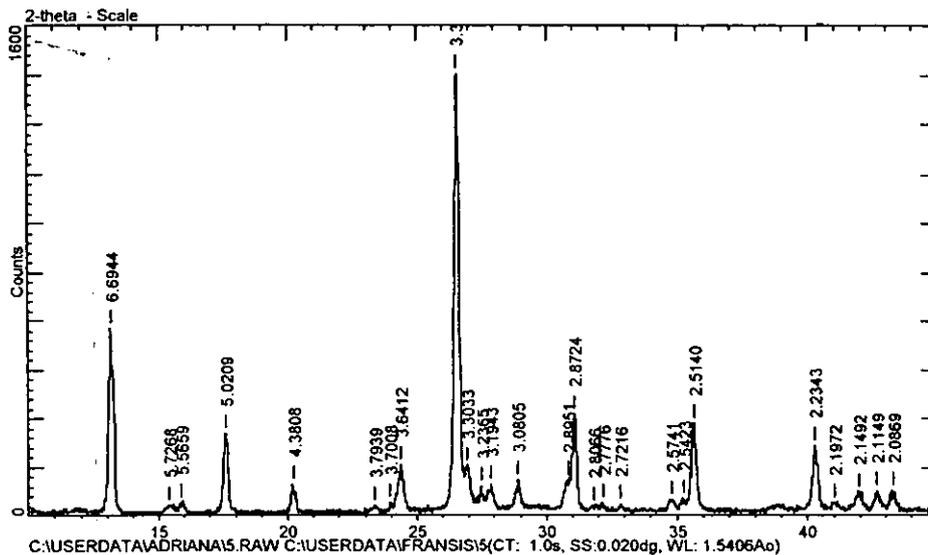
DRX del ácido p-aminobenzoico estándar (difractograma D.2 )



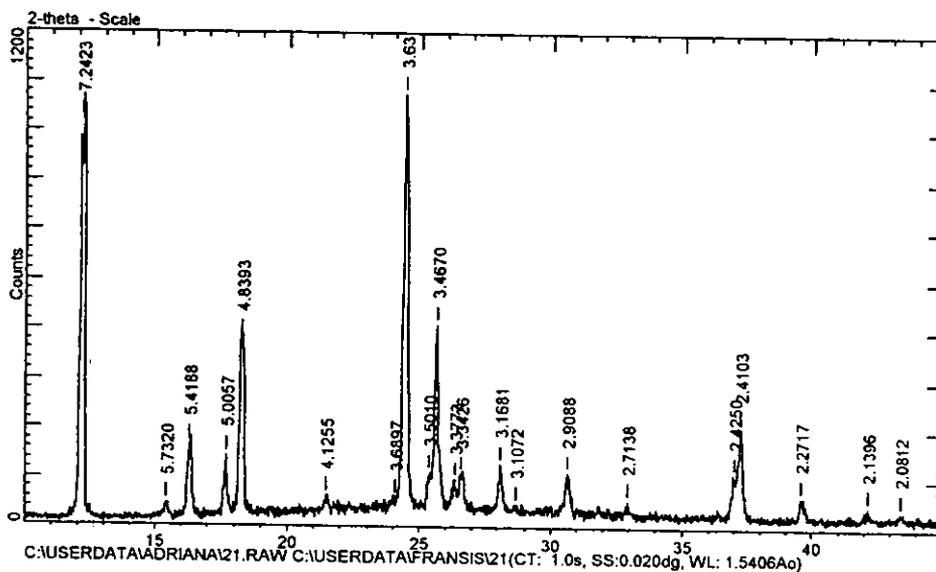
DRX del ácido tereftálico estándar (difractograma D.3)



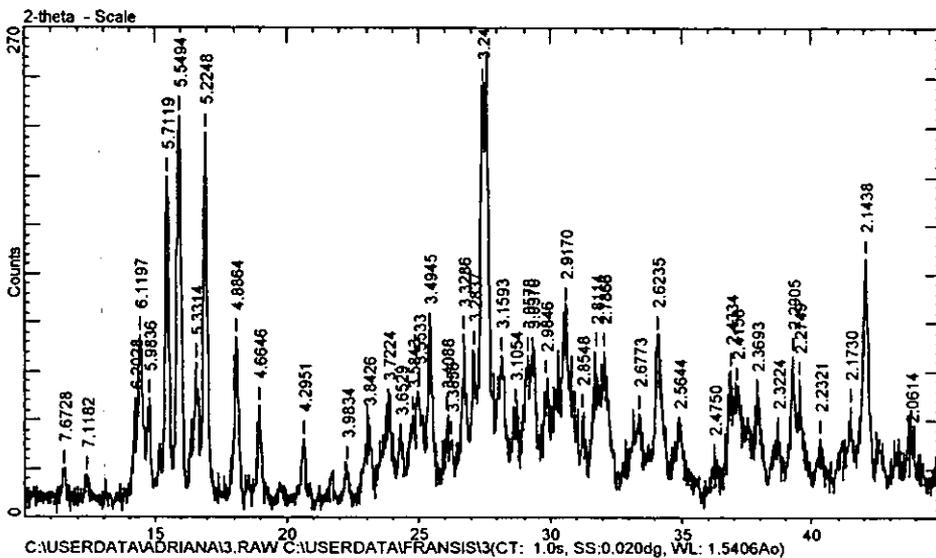
DRX del metil tereftalato de potasio (difractograma D.4)



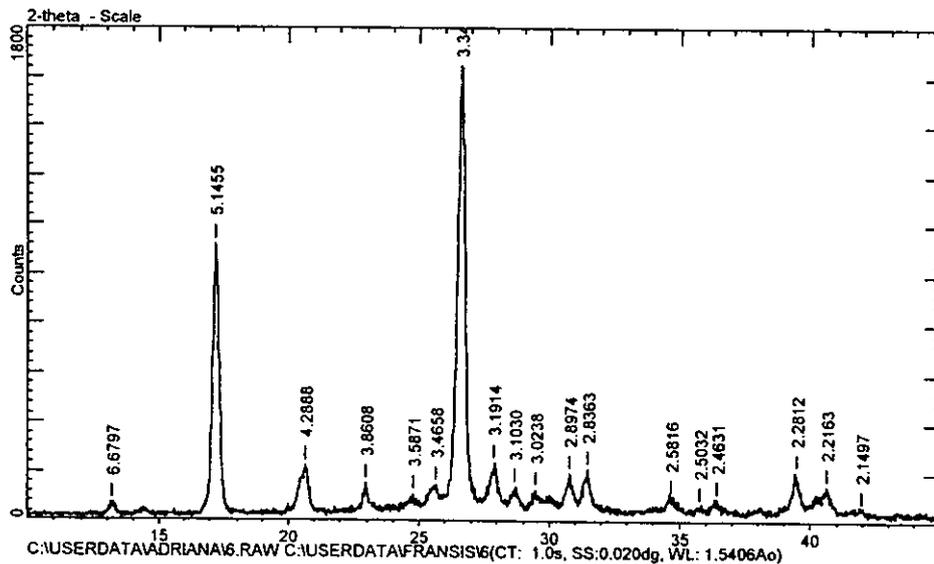
DRX del ácido monometiltereftálico (difractograma D.5)



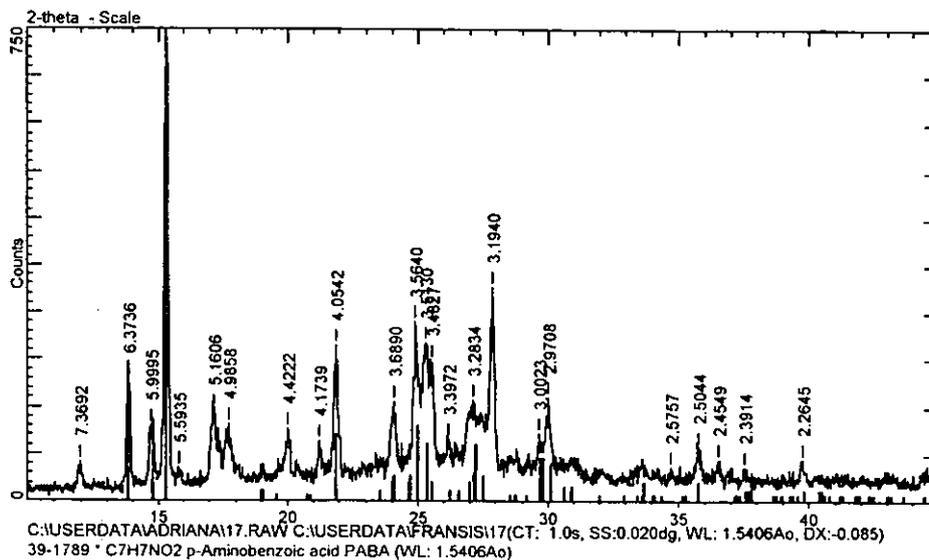
DRX del tereftalamato de potasio (difractograma D.6)



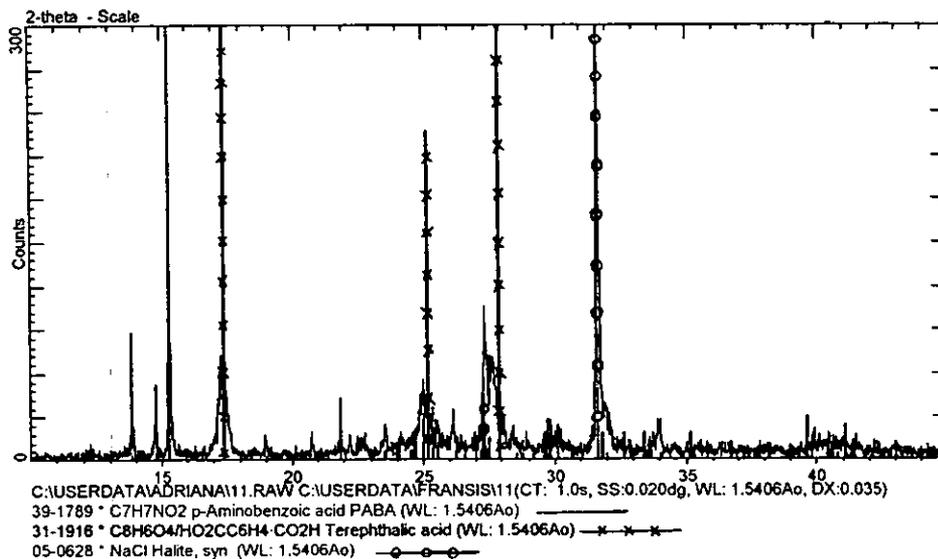
DRX del ácido tereftálmico (difractograma D.7 )



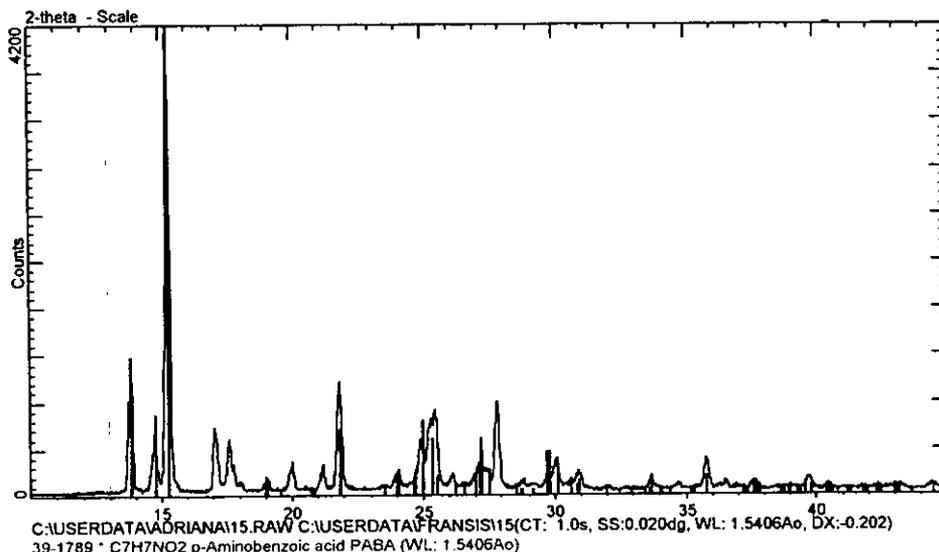
DRX del ácido p-aminobenzoico extraído con éter y sin recristalizar (difractograma D.8 )



DRX del producto crudo del rearrreglo de Hofmann, en el que se tiene PABA, TPA y NaCl (difractograma D.9)



DRX del ácido p-aminobenzoico recristalizado de metanol (difractograma D.10)



# APÉNDICE E

## MICROSCOPIA Y ANÁLISIS ELEMENTAL

**Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Químico Elemental por Fluorescencia de Rayos X <sup>(26,27)</sup>**

Como una opción para la identificación de las muestras, se hizo un análisis por microscopía de barrido y un análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X a cada muestra. En este anexo se presenta el fundamento teórico de estos análisis, así como algunas fotografías al microscopio de los productos de cada reacción en las cuales se aprecia su morfología, también se presentan los resultados de los análisis elementales en las tablas E.1 y E.2.

El fundamento de los Microscopios Electrónicos de Barrido es el siguiente: Una pequeña sonda electrónica barre la superficie de la muestra, con esto se generan señales de varios tipos. Estas señales son captadas por detectores especializados en cada tipo de señal y con cada una de ellas se conforma una imagen en la pantalla de un tubo de rayos catódicos. El contraste (diferentes niveles de grises) en las imágenes es el resultado de las características particulares de la interacción y caracteriza facetas diferentes de la estructura de la muestra. En la figura E.1 se muestra esquemáticamente la columna del microscopio con sus lentes, la muestra y el detector.

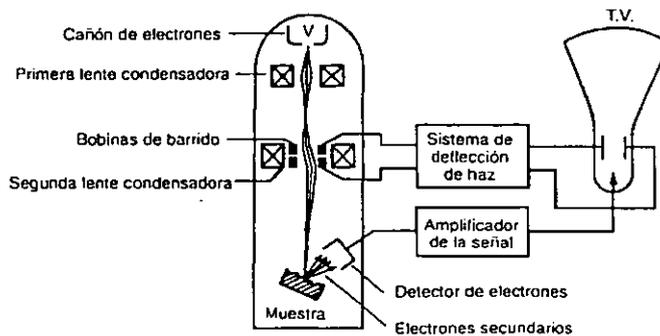


Figura E.1 Principales componentes de un microscopio de barrido.

En la figura E.2 se muestran las principales señales que se obtienen al interaccionar el haz de electrones con la muestra, las dos más frecuentemente utilizadas son los electrones secundarios y los rayos X característicos.

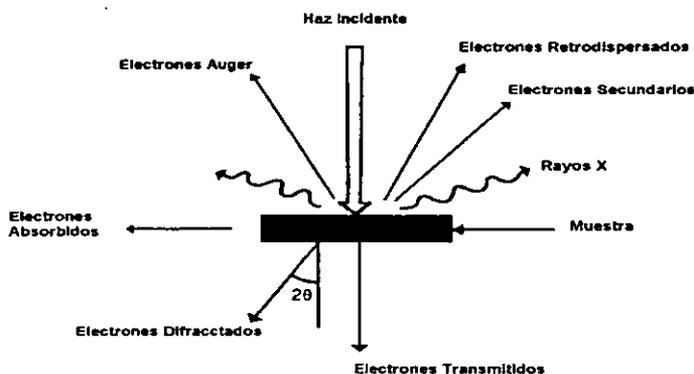


Figura E.2 Principales señales producto de la interacción con el haz de electrones.

Los electrones secundarios son poco energéticos (1~ 100eV) son característicos de un espesor (en profundidad de muestra) de unos 50 nm, y se utilizan para imágenes de alta resolución. El contraste de las imágenes obtenidas con ellos es un contraste topográfico (relieve de superficie) que da una idea de pseudo tridimensionalidad.

Por fluorescencia de rayos X se conoce la radiación característica emitida por los átomos durante el proceso de recuperación después de haberse excitado los niveles más cercanos al núcleo K, L, M tal y como se representan en la figura E.3. El espectro de fotones emitidos tiene la forma que aparece en la figura E.4. El gran máximo corresponde a la emisión de un salto de la capa L a la K. La energía del fotón asociado a este salto es característico de cada átomo y cae dentro de la zona del espectro electromagnético correspondiente a la radiación X.

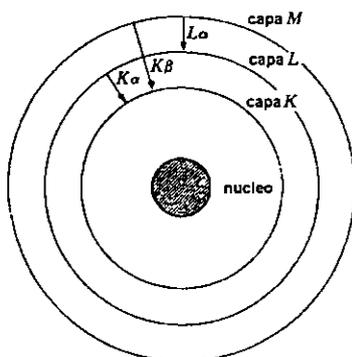


Figura E.3 Niveles atómicos cercanos al núcleo.

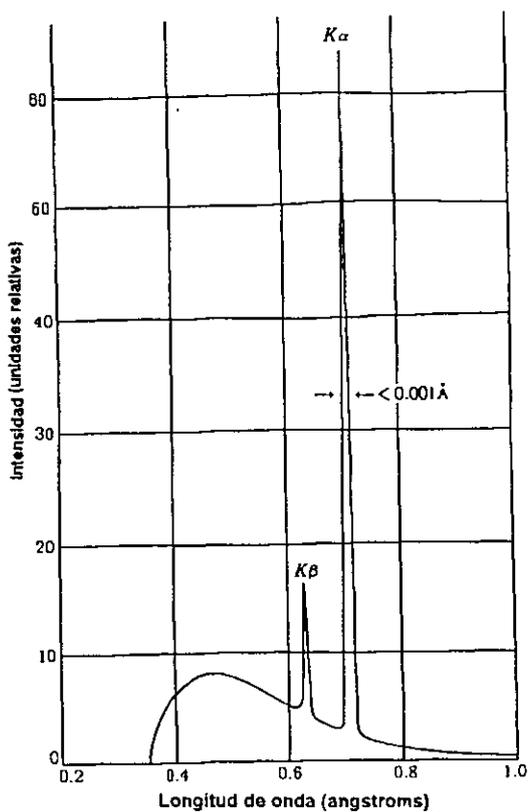


Figura E.4 Espectro de emisión del átomo de Tungsteno

Mossley (3) estudio la dependencia entre la frecuencia (longitud de onda o energía) y el número atómico del elemento que estaba emitiendo. De lo anterior se concluye que, si es posible medir la energía de los fotones X, o la longitud de onda, podemos determinar la Z del elemento que emite. El haz de electrones excita las capas internas de los átomos produciéndose radiación característica, la cual es medida por un detector especializado en radiación X y procesada, de esta manera se obtiene qué elementos están presentes.

En la tabla E.1 se muestran los porcentajes elementales de los diferentes compuestos, se observa que el porcentaje elemental experimental de las muestras coincide aceptablemente con el teórico, considerando aproximadamente el 10% de error, que está presente incluso en la muestra comercial del reactivo puro, DMT.

Tabla E.1

ANÁLISIS ELEMENTAL								
Elemento	Tereftalato de dimetilo		Metil-tereftalato de K		Tereftalamida de K		Acido p-aminobenzoico	
	% TEO.	% EXP.	% TEO.	% EXP.	% TEO.	% EXP.	% TEO.	% EXP.
Carbono	61.9	56.19	49.5	44.04	47.3	42.47	61.3	55.2
Hidrógeno	5.2	4.84	3.2	2.96	3	3.44	5.1	4.6
Nitrógeno	0	0	0	0	6.9	8.25	10.2	9.19
Oxígeno	33	29.10	29.4	26.15	23.6	21.19	23.4	21.01
Potasio	0	-	17.9	16	19.2	17.24	0.0	0
Suma:	100	90.13	100	89.15	100	92.59	100.0	90

En la tabla E.2 se reportan los porcentajes elementales del PABA obtenido por el método 1 descrito en el capítulo 3. Se observa que los porcentajes experimentales de la muestra son muy diferentes a los teóricos, además se encontraron elementos como azufre, cloro y sodio. Los cuales pertenecen a las sales inorgánicas presentes en la muestra como son el sulfato de sodio y cloruro de sodio.

Tabla E.2 Resultados del análisis elemental

ANÁLISIS ELEMENTAL		
Elemento	Acido p-aminobenzoico	
	% TEO.	% EXP.
Carbono	61.3	23.87
Hidrógeno	5.1	3.32
Nitrógeno	10.2	4.01
Oxígeno	23.4	18.2
Potasio	0.0	0
Suma:	100.0	49.4

Las fotografías al microscopio de los diferentes compuestos aparecen en las figuras E.5 a E.8.

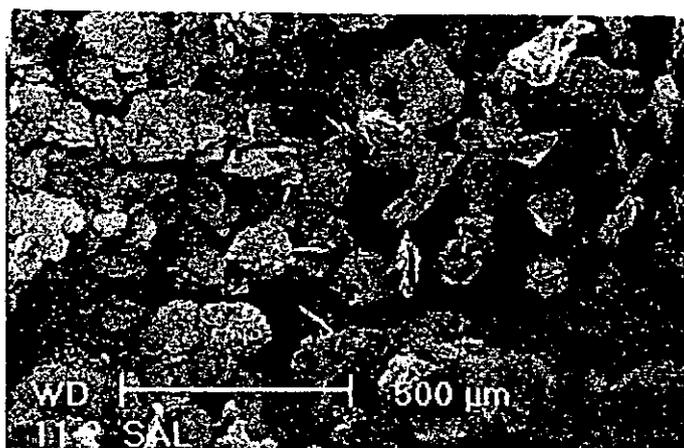


Figura E.5 Metil tereftalato de potasio

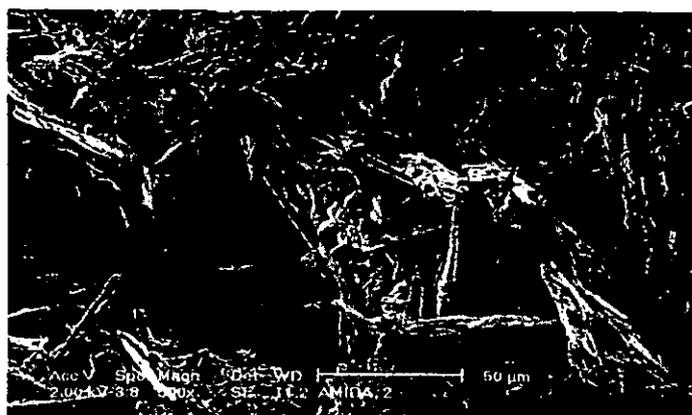




Figura E.7 Ácido p-aminobenzoico comercial.

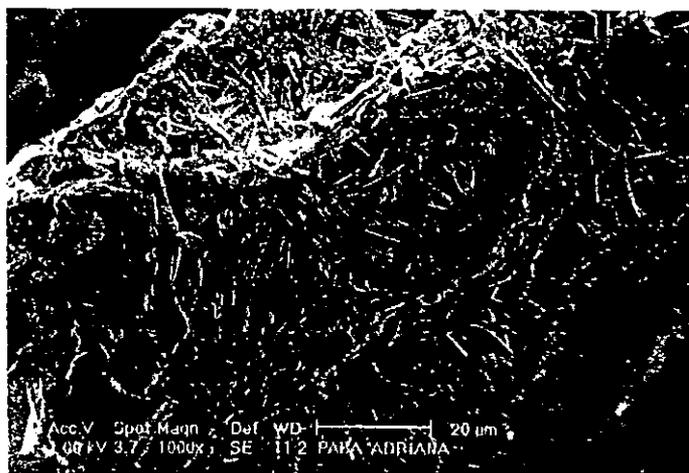


Figura E.8 Ácido p-aminobenzoico sintetizado.

**BIBLIOGRAFÍA**

- 1 Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. A3 p.565-566
2. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>ta</sup> ed.,V 3 p.789; V. 7 p.152-174
3. <http://hazard.com/msds/h/9209/9419.html> PABA
4. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
5. Chemical Abstracts V.76, 1972, 142285q
6. Salomone, J. Polimeric Materials Encyclopedia.
7. Saul I. Kreps, Cedar Grove, "SUNSCREEN AGENTS",1961, Patente Americana No. 2,976,217
8. Banco Nacional de Comercio Exterior, S. N. C, fracciones 2922.49 y 2922.50
9. Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana, Asociación Nacional de la Industria Química, (ANIQ), 1997
10. <http://www.chemexpo.com/show/showframe.html>
11. Directorio de la Industria Química Mexicana, Asociación Nacional de la Industria Química, (ANIQ), 1995
12. Vogel, Practical Organic Chemistry. Exp: 6.52
13. Rondestvedt, J. Org. Chem., 42 (1977) 3118.
14. Tolland y Heaton, U.S. Patent 2,878,281
15. Kremer, C. B. "The Laboratory Preparation of a Simple Vitamin: p-aminobenzoic acid". J. Chem. Educ, 33 (1956), 71.
- 16 Jansson, R. C&EN. Nov 19, 1984. 43-57.
- 17 Cotización directa de los Proveedores.

18. McMurry, John. "Química Orgánica", 3<sup>a</sup> edición, Iberoamericana, México, 1993, p. 791-793.
19. Fessenden, R. J. & Fessenden, J.S. "Química Orgánica", Iberoamérica, México 1985, p. 640
20. March, J. "Advanced Organic Chemistry". 4<sup>th</sup> ed. USA, 1992, p. 421-423; 1090-1091.
21. Ginsburg, D. "Concerning amines". Pergamon Press. 1st ed. 1967. p. 46-62.
22. <http://www.fisher1.com/fb/itv?16..f97..msa0013.793> TPA
23. <http://hazard.com/msds/h/9371/9475.html> DMT
24. Cullity, B.D. "Elements of X ray". Jhon Wiley Sons (1960)
25. Giacovazzo, D. Monaco H. Fundamentals of Crystallography. Oxford University Press (1992). ISBN 0-19-855578-4 (p/b).