



00586

UNAM
POSGRADO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
FACULTAD DE QUÍMICA**

**DESARROLLO DE LAS FASES CRÍTICAS DEL
PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PERÓXIDO DE
HIDRÓGENO A PARTIR DE LA VINILHIDROQUINONA
OLIGOMERIZADA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(INGENIERÍA QUÍMICA – POLÍMEROS)**

P R E S E N T A:

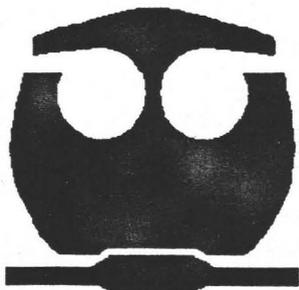
M. en C. NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO

ASESOR: DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ

MÉXICO, D.F.

2005

0350047





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.

Adjunto a la Dirección General de Bibliotecas de UNAM a recibir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Néstor Noé López
Castillo

FECHA: 18 de Noviembre de 2005

FIRMA: [Firma]

JURADO ASIGNADO:

- Presidente: DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA
- Secretario: DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ
- 1^{er}. Vocal: DR. FERNANDO ROJAS GONZÁLEZ
- 2^{do}. Vocal: DR. ROBERTO MENDOZA SERNA
- 3^{er}. Vocal: DR. ALFONSO DURÁN MORENO
- 1^{er}. Suplente: DRA. ROCÍO ANTONIO CRUZ
- 2^{do}. Suplente: DRA. GLORIA ALICIA DEL ÁNGEL MONTES

LUGAR O LUGARES DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

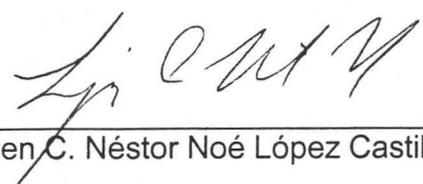
Laboratorio L-212, Conjunto E, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Asesor

Sustentante



Dr. M. Javier Cruz Gómez



M. en C. Néstor Noé López Castillo

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería.

Muy especialmente al Dr. M. Javier Cruz Gómez, quien es el asesor de esta tesis y por el gran apoyo brindado en todos los aspectos para la realización del trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, **CONACYT**, por la beca crédito otorgada para llevar a cabo este trabajo.

A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, **USAI**, por todas las facilidades para la realización de las determinaciones de espectroscopia, en especial a la Q. Maricela Gutiérrez Franco de espectroscopia de infrarrojo y a la Q.F.B. Rosa Isela del Villar Morales de resonancia magnética nuclear.

A la M. en C. Brenda Porta Briseño por el gran apoyo técnico brindado durante el desarrollo de este proyecto.

AGRADECIMIENTOS

A Dios

A mis padres Javier e Irma por el cariño y el apoyo que siempre he encontrado en ellos.

A mis hermanos, Rosario, Martín, Irma y Cristina por ser los amigos que Dios me dio y por todos los momentos vividos.

A mis sobrinos Diego, Cassiel y Denise por ser inspiración para seguir luchando.

A mis cuñados Raúl, Guadalupe, Reynaldo y Guillermo por estar con mis hermanos y darles su cariño.

Y para no pecar por omisión a TODOS mis amigos que son parte importante de mi vida

ÍNDICE

	PAG
ÍNDICE	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	xi
INDICE DE ESQUEMAS	xv
ABREVIATURAS	xviii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 HIPÓTESIS	5
1.2 OBJETIVOS	6
1.2.1 OBJETIVOS PARTICULARES	6
2. MARCO TEÓRICO	8
2.1 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	8
2.1.1 ANTECEDENTES	9
2.1.2 USOS	11
2.1.3 PRECAUCIONES	14
2.1.4 PROCESOS DE PRODUCCIÓN	15
2.1.4.1 Proceso químico original (vía húmeda)	16
2.1.4.2 Proceso de la época de las guerras mundiales (electroquímico)	17
2.1.5 PROCESO DE AUTOOXIDACIÓN ORGÁNICA	18
2.1.5.1 Descripción del proceso	21
2.1.5.2 Reacciones secundarias	21
2.1.5.3 Solución de trabajo	24
2.1.5.4 Hidrogenación y catálisis	26
2.1.5.5 Oxidación	31
2.1.5.6 Extracción del peróxido de hidrógeno	32
2.1.5.7 Purificación y regeneración de la solución de trabajo	34
2.1.5.8 Regeneración del catalizador de hidrogenación	35
2.1.5.9 Otros métodos de producción	36
2.1.5.10 Purificación y concentración	41
2.1.5.11 Modificación al proceso de auto-oxidación orgánica	42
2.1.6 PRODUCCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN MÉXICO	54
2.2 POLÍMEROS	59
2.2.1 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES	63

2.2.1.1 Radicales libres	64
2.2.1.2 Iniciadores de polimerización por radicales libres	68
2.1.2.3 Técnicas de polimerización	73
2.1.2.4 Cinética y mecanismo de polimerización por radicales libres	77
2.2.2 COPOLIMERIZACIÓN	84
2.2.3 CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS	91
2.2.3.1 Métodos químicos	94
2.2.3.2 Caracterización y análisis de las superficies del polímero	102
2.2.3.3 Análisis térmico	103
2.2.3.4 Medida de las pruebas mecánicas	104
2.2.3.5 Evaluación de la resistencia química	106
2.2.3.6 Evaluación de las propiedades eléctricas	107
2.3 VINILHIDROQUINONA	108
2.3.1 PRODUCCIÓN DE ÁCIDO CUMÁRICO A PARTIR DE CUMARINA	109
2.3.2 PRODUCCIÓN DE ÁCIDO 2,5-DIHIIDROXICINÁMICO A PARTIR DEL ÁCIDO CUMÁRICO	114
2.3.3 PRODUCCIÓN DE VINILHIDROQUINONA	117
2.4 POLIMERIZACIÓN DE QUINONAS	118
2.4.1 POLÍMEROS CON GRUPOS DIRECTAMENTE UNIDOS A LA QUINONA	118
2.4.2 QUINONAS POLIMERIZADAS	119
2.4.3 QUINONAS POLICONDENSADAS	121
2.4.4 POLÍMEROS APOYADOS DE QUINONAS	121
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	124
3.1 SÍNTESIS DEL MONÓMERO	125
3.1.1 OBTENCIÓN DEL ÁCIDO CUMÁRICO	125
3.1.2 OBTENCIÓN DEL ÁCIDO 2,5-DIHIIDROXICINÁMICO	132
3.1.3 OBTENCIÓN DE LA VINILHIDROQUINONA	137
3.2 SÍNTESIS DEL OLIGÓMERO	138
3.2.1 OLIGOMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN	140
3.2.2 COPOLIMERIZACIÓN ESTIRENO-CUMARINA (RUTA ALTERNATIVA)	141
3.3 OBTENCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	148
3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	150
3.4.1 OBTENCIÓN DE ÁCIDO CUMÁRICO	151
3.4.1.1 Caracterización e identificación del producto	151
3.4.1.2 Resultados de la metodología A1	154
3.4.1.3 Resultados de la metodología B1	155

3.4.1.4 Resultados de la metodología C1	158
3.4.1.5 Resultados de la metodología D1	163
3.4.1.6 Resultados de la técnica de purificación del ácido cumárico	182
3.4.2 OBTENCIÓN DEL ÁCIDO 2,5-DIHIROXICINÁMICO	184
3.4.2.1 Resultados de la metodología A2	185
3.4.2.2 Resultados de la metodología B2	186
3.4.2.3 Resultados de la metodología C2	191
3.4.2.4 Caracterización e identificación del ácido 2,5-dihidroxicinámico	193
3.4.3 OBTENCIÓN DE VINILHIROQUINONA	201
3.4.3.1 Resultados de la metodología A3	202
3.4.3.2 Caracterización e identificación de la vinilhidroquinona	203
3.4.4 OBTENCIÓN DEL COPOLÍMERO (RUTA ALTERNATIVA)	211
3.4.4.1 Obtención e identificación del copolímero estireno-cumarina	212
3.4.4.2 Obtención e identificación del ionómero	215
3.4.4.3 Obtención e identificación del copolímero de la acidificación del ionómero	217
3.4.4.4 Obtención e identificación de la descarboxilación del copolímero obtenido de la metodología C5	219
3.4.5 OBTENCIÓN DEL OLIGÓMERO DE VINILHIROQUINONA	222
3.4.5.1 Caracterización e identificación del oligómero estireno-vinilhidroquinona (olig1)	224
3.4.6 OBTENCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	227
4. CONCLUSIÓN	231
4.1 SUGERENCIAS	239
5. BIBLIOGRAFÍA	242
APÉNDICE A PROPEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	A1
APÉNDICE B TÉCNICAS DE PURIFICACIÓN	B1
APÉNDICE C QUÍMICA COMPUTACIONAL	C1
APÉNDICE D MEMORIA DE CÁLCULO COPOLIMERIZACIÓN	D1

ÍNDICE DE FIGURAS

	PAG
Figura 2.1. Estructura química en tres dimensiones del peróxido de hidrógeno.	10
Figura 2.2. Retrato de Louis Jacques Thénard y lugar donde nació.	10
Figura 2.3. Proceso de autoxidación de antraquinona para la producción de peróxido de hidrógeno.	22
Figura 2.4. Derivados de ureas cíclicas utilizadas como solvente en el proceso AO.	43
Figura 2.5. Estructuras de caprolactamas utilizadas como solvente en el proceso AO.	43
Figura 2.6. Estructura de solventes utilizados en la producción de H ₂ O ₂ .	44
Figura 2.7. Etapa de hidrogenación en la producción de peróxido de hidrógeno utilizando un catalizador de lecho fijo.	47
Figura 2.8. Corte del cuerpo del catalizador y los canales que lo forman.	49
Figura 2.9. Estructura química de las alquilsustituida-1,2,3,4-tetrahidroantraquinonas.	52
Figura 2.10. Estructura química de las 1-alkuil-1,2,3,4-tetrahidroantraquinonas.	53
Figura 2.11. Fórmulas Lewis de radicales libres.	64
Figura 2.12. Fórmulas generales para representar radicales libres.	64
Figura 2.13. Estructura de compuestos formadores de radicales libres.	70
Figura 2.14. Algunos compuestos fotolábiles.	72
Figura 2.15. Formas de unirse de las moléculas vinílicas para formar un polímero.	78
Figura 2.16. Variación de F ₁ , f ₁ y r en copolimerización.	89
Figura 2.17. Etapas en la elaboración de un producto polimérico.	92

Figura 2.18. Típicos modelos plásticos de prueba para medir (a) tensión y (b) resistencia al impacto.	105
Figura 2.19. Estructura química de la vinilhidroquinona.	108
Figura 2.20. Algunas reacciones de los ésteres.	110
Figura 2.21. Estructuras propuestas para la polimerización de la p-benzoquinona.	119
Figura 2.22. Estructura de los polímeros obtenidos de quinonas con grupos vinilo.	121
Figura 2.23. Estructuras poliméricas funcionalizadas con quinonas.	123
Figura 2.24. Estructura de polímero funcionalizado con quinonas y con carácter más hidrofílico.	123
Figura 3.1. Sistema de reacción para obtener ácido cumárico a partir de cumarina según la metodología A1.	126
Figura 3.2. Sistema para concentración de mezcla de reacción a vacío con la metodología A1.	127
Figura 3.3. Reactor PARR utilizado para llevar a cabo la reacción de obtención de ácido cumárico a partir de cumarina.	131
Figura 3.4. Sistema de extracción sólido – líquido (Soxhlet) para la purificación del ácido cumárico y sistema de secado a vacío.	132
Figura 3.5. Sistema de reacción y de extracción líquido–líquido para la obtención del ácido 2,5-dihidroxicinámico.	134
Figura 3.6. Sistema de reacción para llevar a cabo la producción del ácido 2,5-dihidroxicinámico.	137
Figura 3.7. Sistema de sublimación para la descarboxilación del ácido 2,5-dihidroxicinámico para la obtención de la vinilhidroquinona.	139
Figura 3.8. Sistema rediseñado de sublimación para la descarboxilación del ácido 2,5-dihidroxicinámico para la obtención de la vinilhidroquinona.	139
Figura 3.9. Sistema de reacción utilizado para llevar a cabo la polimerización, (a) inertización del sistema y (b) sistema de reacción.	142

Figura 3.10. Sistema de evaporación y/o eliminación del solvente, (a) concentración en el rotavapor y (b) secado a vacío.	142
Figura 3.11. Sistema para la obtención del ionómero, (a) reacción con sosa y (b) purificación.	145
Figura 3.12. Reacción de acidificación del ionómero, (a) solubilización del ionómero, (b) acidificación.	146
Figura 3.12. Sistema de reacción para la producción de peróxido de hidrógeno con el oligómero de estireno–vinilhidroquinona.	150
Figura 3.13. Cromatograma obtenido para la cumarina por el método cromatográfico utilizado para identificar los productos.	152
Figura 3.14. Espectro de masas de la cumarina, el primero es la que el equipo determina, el siguiente con el que lo compara y finalmente su estructura química.	153
Figura 3.15. Energías estéricas calculadas por medio de métodos de mecánica molecular.	164
Figura 3.16. Cromatograma de la mezcla de los productos de reacción después de la etapa de acidificación.	167
Figura 3.17. Espectro de masas para el pico 8.42 obtenido por el equipo, espectro con el que fue comparado de librería y su estructura química.	168
Figura 3.18. Curva de calibración para la cumarina.	169
Figura 3.19. Curva de calibración del ácido cumárico.	169
Figura 3.20 (a). Espectros de IR para la muestra de ácido cumárico obtenido en el laboratorio por la técnica D1.	170
Figura 3.20 (b). Espectros de IR para la muestra de ácido cumárico de Aldrich.	171
Figura 3.21. Espectro de RMN de hidrógeno (^1H RMN) del ácido cumárico obtenido en el laboratorio con D1.	172
Figura 3.22. Señales que deben ser observadas en el espectro de ^1H RMN.	172
Figura 3.23. Acercamiento del espectro de ^1H RMN para la muestra de ácido cumárico obtenido.	173

Figura 3.24. Espectro de ^{13}C RMN para el ácido cumárico obtenido en el laboratorio por la metodología D1.	174
Figura 3.25. Señales que deben ser observadas en el espectro de ^{13}C RMN.	174
Figura 3.26. Acercamiento del espectro de ^{13}C RMN para la muestra de ácido cumárico obtenido.	174
Figura 3.27. Ácido cumárico obtenido en el laboratorio.	175
Figura 3.28. Cromatograma con señales de subproductos formados en la reacción.	176
Figura 3.29. Espectros de masas obtenidos por el equipo, su identificación con la librería y su estructura de los subproductos obtenidos en la reacción al elevar la temperatura de reacción.	176
Figura 3.30. Cromatograma del producto obtenido al aumentar el tiempo de reacción con la aparición de subproductos.	179
Figura 3.31. Espectros de masas obtenidos por el equipo, su identificación con la librería y su estructura de los subproductos obtenidos en la reacción cuando aumenta el tiempo de reacción.	179
Figura 3.32. Cromatogramas de ácido cumárico, el superior del estándar y el inferior del obtenido en el laboratorio después de la purificación.	184
Figura 3.33. Catalizador metálico $\text{K}_{0.5}(\text{NH}_4)_{5.5}[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para la reacción de hidroxilación.	188
Figura 3.34. Espectro de IR para el catalizador Mn(IV)Mo obtenido en el laboratorio.	188
Figura 3.35. Espectro de IR para el catalizador Mn(IV)Mo reportado por Lin, Zhen, Wang y Dai.	189
Figura 3.36. Ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenido en el laboratorio.	194
Figura 3.37. Cromatograma de la mezcla de la reacción de oxidación de Elbs hecha para el ácido cumárico y obtener el ácido 2,5-dihidroxicinámico.	194
Figura 3.38. Espectro de masas obtenido por el equipo para el ácido 2,5-dihidroxicinámico y sus respectivos fragmentos.	195
Figura 3.39. Espectro de masas del subproducto (7-hidroxicumarina)	196

obtenido en la reacción de oxidación de Elbs del ácido cumárico.

- Figura 3.40.** Cromatograma de ácido 2,5-dihidroxicinámico purificado. 197
- Figura 3.41.** Espectro de infrarrojo para la muestra de ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenido en el laboratorio. 197
- Figura 3.42.** Espectro de RMN de hidrógeno (^1H RMN) del ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenido en el laboratorio con la metodología C2. 198
- Figura 3.43.** Señales que deben ser observadas en el espectro de ^1H RMN. 199
- Figura 3.44.** Acercamiento del espectro de ^1H RMN para la muestra de ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenido en el laboratorio. 199
- Figura 3.45.** Espectro de ^{13}C RMN para el ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenido en el laboratorio por la metodología C2. 200
- Figura 3.46.** Señales que deben ser observadas en el espectro de ^{13}C RMN. 200
- Figura 3.47.** Acercamiento del espectro de ^{13}C RMN para la muestra de ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenido. 201
- Figura 3.48.** Vinilhidroquinona obtenida en el laboratorio. 204
- Figura 3.49.** Cromatograma del producto sublimado del ácido 2,5-dihidroxicinámico para obtener la vinilhidroquinona. 204
- Figura 3.50.** Espectro de masas obtenido por el equipo para la vinilhidroquinona y sus respectivos fragmentos. 205
- Figura 3.51.** Espectro de masas obtenido en la USAI para la vinilhidroquinona. 206
- Figura 3.52.** Espectro de infrarrojo para la muestra de vinilhidroquinona obtenida en el laboratorio. 207
- Figura 3.53.** Espectro de RMN de hidrógeno (^1H RMN) de la vinilhidroquinona obtenida en el laboratorio con la metodología A3. 208
- Figura 3.54.** Señales que deben ser observadas en el espectro de ^1H RMN para la vinilhidroquinona. 208
- Figura 3.55.** Acercamiento del espectro de ^1H RMN para la muestra de vinilhidroquinona obtenida. 209

Figura 3.56. Espectro de ^{13}C RMN para la vinilhidroquinona obtenida en el laboratorio por la metodología A3.	210
Figura 3.57. Señales que deben ser observadas en el espectro de ^{13}C RMN para la vinilhidroquinona.	210
Figura 3.58. Acercamiento del espectro de ^{13}C RMN para la muestra de vinilhidroquinona obtenida.	211
Figura 3.59. Espectro de IR del copolímero de estireno-cumarina obtenido en el laboratorio.	214
Figura 3.60. Espectro IR del copolímero de estireno-cumarina que presenta la literatura.	214
Figura 3.61. Espectro de IR del ionómero a partir del copolímero de estireno-cumarina obtenido en el laboratorio.	216
Figura 3.62. Espectro de IR del ionómero derivado del copolímero de estireno-cumarina que presenta la literatura ⁵⁹ .	217
Figura 3.63. Espectro de IR del producto obtenido de la acidificación del ionómero estireno-cumarina obtenido en el laboratorio.	219
Figura 3.64. Espectro de IR del copolímero obtenido de la acidificación del ionómero de estireno-cumarina que se encuentra en la literatura ⁵⁹ .	220
Figura 3.65. Producto obtenido de la descarboxilación del copolímero obtenido de la metodología C5.	221
Figura 3.66. Espectro de IR del producto obtenido de la descarboxilación del copolímero obtenido de la metodología C5.	221
Figura 3.67. Copolímero de estireno y vinilhidroquinona; (a) utilizando benceno y AIBN; (b) utilizando THF y peróxido de benzoilo.	224
Figura 3.68. Espectro de IR del copolímero estireno-vinilhidroquinona (olig1) obtenido en el laboratorio.	225
Figura 3.69. Espectro de IR del poliestireno producido en el laboratorio con las mismas condiciones de la copolimerización del estireno-vinilhidroquinona.	226
Figura 3.70. Cromatograma de GPC para la determinación del peso molecular de olig1.	227

Figura 3.71. Interacción del octanol con: (a) peróxido de hidrógeno y (b) con solución acuosa de permanganato de potasio. 228

Figura 3.72. Acción de las soluciones de peróxido de hidrógeno sobre la solución de permanganato de potasio. 229

ÍNDICE DE TABLAS

	PAG
Tabla 2.1 Condiciones de reacción para las etapas de hidrogenación y oxidación en la producción de peróxido de hidrógeno.	20
Tabla 2.2 Propiedades y especificaciones de los productos de Electro Química de México.	56
Tabla 2.3 Datos económicos de peróxido de hidrógeno en México.	58
Tabla 2.4 Técnicas de polimerización por radicales libres.	74
Tabla 2.5 Relaciones de reactividad de algunos pares de monómeros.	87
Tabla 2.6 Valores representativos de reactividad (Q) y polaridad (e) de algunos monómeros.	91
Tabla 2.7 Influencia de parámetros moleculares sobre las propiedades físicas.	93
Tabla 2.8 Tipos de caracterizaciones para polímeros.	94
Tabla 2.9 Métodos de espectroscopia y dispersión utilizados en el estudio de polímeros.	95
Tabla 2.10 Métodos para el análisis superficial de polímeros.	103
Tabla 3.1 Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología A1.	154
Tabla 3.2 Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología B1.	155
Tabla 3.3 Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología B1, con cambios en las condiciones.	156

Tabla 3.4	157
Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología B1, utilizando ácido fosfórico para neutralizar.	
Tabla 3.5	158
Resultados de la primera reacción de la metodología C1.	
Tabla 3.6	159
Resultados de la segunda reacción de la metodología C1.	
Tabla 3.7	162
Resultados de la primera reacción con la metodología C1, aplicando las observaciones mencionadas.	
Tabla 3.8	175
Influencia de la temperatura de reacción. Tiempo de reacción, 1 h; solvente, agua; concentración de sosa, 20%; medio inerte, helio.	
Tabla 3.9	177
Influencia de la concentración de sosa. Tiempo de reacción, 1 h; solvente, agua; temperatura de reacción, 160 °C; medio inerte, helio.	
Tabla 3.10	178
Influencia del tiempo de reacción. Temperatura de reacción, 160 °C; solvente, agua; concentración de sosa, 20%; medio inerte, helio.	
Tabla 3.11	180
Influencia del medio de reacción. Tiempo de reacción, 1 h; solvente, agua; concentración de sosa, 20%; temperatura, 160 °C.	
Tabla 3.12	180
Influencia del solvente. Tiempo de reacción, 1 h; temperatura, 160 °C; concentración de sosa, 20%; medio inerte, helio.	
Tabla 3.13	181
Influencia de la base. Tiempo de reacción, 1 h; temperatura, 160 °C; concentración de base, 20%; medio inerte, helio, solvente, agua.	
Tabla 3.14	185
Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología A2.	
Tabla 3.15	187
Resultados de las reacciones realizadas para la obtención del catalizador Mn(IV)Mo.	

Tabla 3.16	190
Resultados de las reacciones de hidroxilación del ácido cumárico utilizando la metodología B2.	
Tabla 3.17	193
Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología C2.	
Tabla 3.18	202
Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología A3.	
Tabla 3.19	212
Características y condiciones de la copolimerización en solución del estireno con cumarina.	
Tabla 3.20	213
Resultados de la fracción de estireno y cumarina en el copolímero.	
Tabla 3.21	216
Características y condiciones de la funcionalización del copolímero estireno-cumarina.	
Tabla 3.22	218
Características y condiciones de la funcionalización del ionómero estireno-cumarina.	
Tabla 3.23	223
Características y condiciones de la polimerización en solución de la vinilhidroquinona.	
Tabla 3.24	223
Características y condiciones de la copolimerización en solución de la vinilhidroquinona con estireno.	
Tabla 3.25	228
Características de la reacción de oxidación del oligómero de estireno-vinilhidroquinona.	
Tabla 3.26	229
Concentraciones utilizadas para la cuantificación cualitativa de la concentración de la solución de peróxido de hidrógeno.	
Tabla 4.1	232
Condiciones de reacción para la etapa de oxigenación en la producción de peróxido de hidrógeno con el oligómero de vinilhidroquinona-estireno	

Tabla 4.2	233
Condiciones de reacción para la polimerización del estireno y la vinilhidroquinona para obtener el oligómero de vinilhidroquinona–estireno	
Tabla 4.3	233
Condiciones de reacción para la polimerización del estireno y cumarina.	
Tabla 4.4	234
Condiciones de reacción para formación del ionómero a partir del polímero de estireno y cumarina.	
Tabla 4.5	234
Condiciones de la reacción de funcionalización del ionómero estireno-cumarina para obtener su forma ácida.	
Tabla 4.6	235
Condiciones de la reacción de descarboxilación del copolímero en su forma ácida.	
Tabla 4.7	236
Condiciones de la reacción para la obtención de ácido cumárico a partir de cumarina.	
Tabla 4.8	238
Condiciones de la reacción para la obtención de ácido 2,5-dihidroxicinámico a partir de ácido cumárico.	
Tabla 4.9	239
Condiciones de reacción para la obtención de la vinilhidroquinona a partir del ácido 2,5-dihidroxicinámico.	

ÍNDICE DE ESQUEMAS

	PAG
Esquema 2.1. Reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno.	11
Esquema 2.2. Reacciones para la obtención de peróxido de hidrógeno vía húmeda.	16
Esquema 2.3. Reacciones en el proceso electroquímico.	17
Esquema 2.4. Reacción de hidrogenación en el proceso de auto-oxidación orgánica.	19
Esquema 2.5. Reacción de oxidación en el proceso de auto-oxidación orgánica.	20
Esquema 2.6. Reacciones secundarias posibles de 2-alquilantrahidroquinonas.	23
Esquema 2.7. Reacción entre hidroquinonas y tetrahidroquinonas.	24
Esquema 2.8. Antraquinona usada en el proceso de autooxidación.	25
Esquema 2.9. Reacción de deshidrogenación vía alúmina básica en la regeneración de la solución de trabajo.	28
Esquema 2.10. Reacción de auto-oxidación del isopropanol para obtener peróxido de hidrógeno.	37
Esquema 2.11. Ciclo de producción de peróxido de hidrógeno a partir del proceso de auto-oxidación del alcohol metilbencílico.	38
Esquema 2.12. Síntesis para la preparación de los compuestos tetrahidroquinona alquil substituidos.	53
Esquema 2.13. Síntesis para la preparación de los compuestos de 1-alkil-1,2,3,4-tetrahidroantraquinona.	54
Esquema 2.14. Reacciones para formar un poliéter.	60
Esquema 2.15. Reacciones de polimerización por reacciones en etapas con monómeros que tienen ambos grupos funcionales reactivos.	61
Esquema 2.16. Reacciones de polimerización por reacciones en etapas con monómeros bifuncionales.	61

Esquema 2.17. Reacción de iniciación de radicales libres.	65
Esquema 2.18. Primer paso de la reacción de propagación de radicales libres.	66
Esquema 2.19. Segundo paso de la reacción de propagación de radicales libres.	66
Esquema 2.20. Reacción de terminación de radicales libres.	67
Esquema 2.21. Reacción de descomposición térmica del peróxido de benzoilo.	69
Esquema 2.22. Reacciones secundarias de los radicales benzoiloxi.	69
Esquema 2.23. Reacción de descomposición térmica del α,α' -azobis(isobutironitrilo).	71
Esquema 2.24. Reacciones de descomposición del radical cianopropilo.	71
Esquema 2.25. Sistemas redox para la formación de radicales libres.	72
Esquema 2.26. Mecanismo de iniciación y propagación en la polimerización de radicales libres.	78
Esquema 2.27. Reacciones de terminación de radicales libres.	79
Esquema 2.28. Terminación radicállica primaria.	79
Esquema 2.29. Modelo para las reacciones en la etapa de iniciación en la polimerización por radicales libres.	80
Esquema 2.30. Reacciones de propagación en la polimerización por radicales libres.	81
Esquema 2.31. Reacciones de terminación (combinación y desproporción) en polimerización por radicales libres.	81
Esquema 2.32. Reacciones de propagación en copolimerización entre los monómeros M_1 y M_2 .	85
Esquema 2.33. Reacción de ozonólisis del poli-(isopreno).	102
Esquema 2.34. Síntesis de obtención de la vinilhidroquinona.	109

Esquema 2.35. Hidrólisis general de los ésteres.	110
Esquema 2.36. Reacción de cumarina con nucleófilos fuertes.	111
Esquema 2.37. Obtención del ácido cumárico a partir de la cumarina en un medio etanólico.	112
Esquema 2.38. Reacción de la cumarina con bisulfito de sodio.	113
Esquema 2.39. Otros mecanismos de llevarse a cabo la reacción de cumarina con bisulfito de sodio.	113
Esquema 2.40. Reacción de oxidación con persulfato de Elbs para fenoles.	116
Esquema 2.41. Reacción de descarboxilación con el uso de la cal sodada.	118
Esquema 2.42. Reacciones de policondensación de hidroquinonas.	122
Esquema 3.1. Reacción de la cumarina con bisulfito de sodio, (a) establecida por Burton y (b) establecida por Dodge.	160
Esquema 3.2. Reacciones de cumarina con bisulfito de sodio para la formación de (a) ácido α -sulfonato sódico hidrocumárico y (b) ácido β -sulfonato sódico hidrocumárico.	161
Esquema 3.3. Entalpía de reacción para la obtención del ácido cumárico a partir de la cumarina.	165
Esquema 3.4. Reacción de hidrólisis de la cumarina sin la formación de un dianión.	166
Esquema 3.5. Determinación experimental de la fracción de monómeros en el copolímero.	213
Esquema 3.6. Reacción de formación del ionómero al abrir el éster cíclico dentro de la estructura del copolímero.	215
Esquema 3.7. Acidificación del ionómero obtenido del copolímero estireno-cumarina.	218
Esquema 3.8. Reacción de descarboxilación del copolímero obtenido de la metodología C5.	220
Esquema 3.9. Sistema de copolimerización del estireno y vinilhidroquinona para obtener olig1.	225

ABREVIATURAS

AO	Auto-oxidación orgánica
USAI	Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación
IR	Infrarrojo
^1H RMN	Resonancia Magnética Nuclear Protónica
^{13}C RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
$^{\circ}\text{C}$	Grados Centígrados, unidad de temperatura
K	Kelvin, unidad de temperatura absoluta
H	Horas, unidad de tiempo
Mn(IV)Mo	$\text{K}_{0.5}(\text{NH}_4)_{5.5}[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, catalizador de hidroxilación
UV	Ultravioleta
p.f.	Punto de fusión
Tm	Siglas en inglés de temperatura de fusión
Tg	Temperatura de transición vítrea
S.A.	Sociedad Anónima
C.V.	Capital Variable
Corp.	Corporation
Co.	Company
λ	Longitud de onda
ΔH	Entalpía
ΔG	Energía libre de Gibbs
HCl	Ácido clorhídrico
N	Normalidad (equivalentes/litro), unidad de concentración

M	Molaridad (mol/litro), unidades de concentración
ppm	Partes por millón, unidad de concentración
m	Metro, unidad de longitud
cm	Centímetro, unidad de longitud
mm	Milímetro, unidad de longitud
nm	Nanómetro, unidad de longitud
pm	Picómetro, unidades de longitud
Kg	Kilogramo, unidad de masa
g	Gramo, unidad de masa
f	Fracción molar del monómero en la mezcla inicial de copolimerización
F	Fracción molar del monómero en el copolímero
r	Reactividad de copolimerización
k_i	Constante de rapidez de iniciación
K_p	Constante de rapidez de propagación
K_{tc}	Constante de rapidez de terminación por combinación
K_{td}	Constante de rapidez de terminación por desproporción
K_t	Constante de rapidez de terminación
Pa	Pascales, unidad de presión
KJ	Kilojoules, unidad de energía
psig	Libra/pulgada ² , unidad de presión sistema inglés
atm	Atmósfera, unidad de presión
mmHg	Milímetros de mercurio, unidad de presión
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido

TMA	Análisis termomecánico
DTA	Análisis térmico diferencial
V ₂ O ₅	Pentóxido de vanadio
Min	Minutos, unidad de tiempo

1. INTRODUCCIÓN

El Universo en su comienzo se formó por una gran explosión, la cual envió materia en todas las direcciones y a medida que se enfriaba y se expandía se formaban las estrellas, galaxias, cúmulos y supercúmulos; aunque otros dicen que la causa suprema del universo es "Dios", el espíritu de vida y poder infinitos, que todo lo llena, todo lo anima, y en todo y a través de todo se manifiesta por sí mismo.

No importando la concepción que se tenga del Universo, lo que es un hecho es que dentro de esa creación o explosión esta contenido un lugar llamado Sistema Solar en donde además se encuentra un planeta llamado Tierra.

La Tierra es nuestro hogar en el espacio, con su atmósfera transparente y su color azul, acompañado de su satélite natural, la Luna. En este lugar tuvo la aparición el hombre, quien desde un inicio, comenzó a tener actividades.

Desde la antigüedad, el hombre contemplando el sol, la luna y las estrellas se preguntaba: ¿qué somos?, ¿de dónde venimos? y ¿a dónde vamos?; pasando el tiempo se descubrieron las primeras leyes que rigen los movimientos de nuestro sistema solar y finalmente ha establecido teorías y ha hecho descubrimientos para determinar que el Universo está en expansión. Por lo anterior, el hombre continuamente ha querido encontrar el origen del Universo, si pertenecemos a un sistema cerrado o abierto y si este Universo algún día, dentro de miles de millones de años, lanzará su último suspiro para dejar de existir.

Para contestar lo anterior tendrá que pasar mucho tiempo, pero para lo que no hay mucho tiempo es para detener los cambios que la Tierra, nuestra casa, ha experimentado y su fin o mejor dicho el fin de la humanidad no se vislumbra muy lejano.

La población humana crece según una progresión geométrica, por lo tanto cada vez es mayor la demanda de alimentos y también las necesidades básicas para la vida

del hombre. Esto implica un aumento en el consumo de materias primas y de energías, de productos finales y con ello, la producción de desechos, entre los que hay a menudo muchas sustancias tóxicas. Este desarrollo ha provocado grandes alteraciones en la Tierra: regiones enteras en las zonas de los trópicos se han convertido en desiertos, han desaparecido especies de animales y vegetales para siempre, y otras están en peligro de extinción.

El hombre utiliza las materias primas naturales como si fueran inagotables; los productos finales y los materiales de desecho son volcados a la tierra, a las aguas y al aire, como si ellos pudieran asimilarlos sin sufrir ningún tipo de cambio.

Otro problema grave son las grandes ciudades, los países en vías de desarrollo y los ya desarrollados, quienes enfocan los problemas de distintos puntos de vista de acuerdo a su conveniencia, y las redes de cambios que hacen desaparecer paisajes naturales y culturales.

Todos estos cambios también afectan la psiquis del hombre que necesita de los espacios verdes para relajarse. Por ello, ya desde los tiempos más remotos, el hombre ha sido consciente del peligro que representaba una atmósfera contaminada como la creada de modo natural, por ejemplo, la provocada por una erupción volcánica. Pero con el advenimiento de la era industrial el problema de la contaminación atmosférica ha adquirido toda su magnitud, llegando a nuestros días a constituir un motivo de inquietud creciente en las zonas urbanas e industriales.

Se pueden llamar agentes contaminantes a las sustancias extrañas que provocan la contaminación atmosférica, entre ellos se cuentan gases y sólidos que se concentran en suspensión en la atmósfera y cuyas fuentes de origen son las siguientes:

- a. Procesos industriales.
- b. Combustiones domésticas e industriales.
- c. Vehículos automotores.

La óptima calidad de vida exige que el equilibrio de la naturaleza no sea modificado. El hombre debe aprender que el ambiente no es algo que pueda manejar según su voluntad, sino que forma parte de este y debe integrarse con el ambiente para tener una vida mejor.

Es aquí donde se puede preguntar, ¿en verdad el hombre se ha desarrollado o ha dado los primeros pasos para su destrucción?

Un paso importante para mejorar el hábitat sería lograr que el hombre cambie de actitud interna hacia su ambiente respetando sus valores y derechos. Si el hombre no se detiene y toma decisiones para que sus actividades no sigan dañando a la tierra, los resultados que se pueden obtener serían muy negativos para la humanidad.

Es tiempo de que el hombre busque que sus actividades dañen lo menos posible al medio ambiente, esto se puede lograr utilizando compuestos o sustancias que no alteren al medio e inclusive que lo ayuden, y además, que esos compuestos o sustancias sean producidos por procesos que no dañen el equilibrio de la naturaleza.

Una de esas sustancias es el peróxido de hidrógeno, mejor conocido como agua oxigenada, y es ahora entonces que se puede preguntar, ¿por qué esta sustancia es importante o por qué se tiene interés en producirse? La respuesta a esta pregunta no es única, ya que hay varios motivos por los cuales se decidió trabajar en la producción de este compuesto y desarrollar esta investigación, pero se puede considerar que lo más importante es:

- Los usos que tiene el peróxido de hidrógeno son muchos y en diversas áreas, que están bien establecidas pero que cada vez va en aumento, además se puede decir que hay un incremento en el uso del peróxido de hidrógeno debido a la aparición en nuevas aplicaciones. Una de ellas es la de su utilidad como agente oxidante en el tratamiento de aguas residuales, considerándose un compuesto

ecológico, pues los productos de su descomposición son agua y oxígeno; haciendo de esta manera procesos limpios que ejercen un impacto favorable para el medio ambiente.

- El incremento a que se hace mención en el punto anterior, produce que la demanda de peróxido de hidrógeno se incremente y aunado a sus nuevas aplicaciones provoca que la capacidad de producción del compuesto aumente. Por lo tanto, esto nos lleva a plantear que se deben desarrollar más y mejores procesos para la producción del peróxido de hidrógeno.

- Aunado a los puntos anteriores, se le adiciona que actualmente el costo del peróxido de hidrógeno todavía es alto y por consiguiente, el usar este compuesto no es del todo económico, lo que hace sugerir que se desarrolle un proceso que haga rentable la utilización del peróxido de hidrógeno en otros ámbitos.

En este trabajo de investigación, se presenta en primer lugar toda la información y conocimiento que se tiene para poder desarrollar adecuadamente este trabajo, todo ello es presentado en el marco teórico, que es lo que ayudará a determinar las rutas de la investigación y a la interpretación de los resultados.

Establecida la teoría, se presenta el desarrollo experimental que es toda la metodología que se llevó a cabo para poder lograr los objetivos y obtener los mejores resultados de esta investigación.

Posteriormente, se presentan los resultados alcanzados durante el desarrollo de la investigación y la interpretación de ellos, dando forma a las conclusiones a que se ha llegado.

Finalmente se presentan las conclusiones de trabajo, así como, una serie de sugerencias que podrán aplicarse a trabajos posteriores sobre este tema.

1.1 HIPÓTESIS

Para lograr lo antes expuesto, se ha pensado que haciendo algunos cambios al proceso de auto-oxidación orgánica, que es por el cual se produce el peróxido de hidrógeno, se pueden obtener muchas mejoras en su producción.

En la actualidad, los principales cambios que se han hecho al proceso de producción de peróxido de hidrógeno son en el uso de solventes nuevos o más complejos en su estructura, en el uso de estabilizadores, en mejorar el catalizador y las condiciones de flujo de la etapa de hidrogenación, cambios en la estructura de las antrahidroquinonas, etc. Por lo que en este trabajo se espera aportar un cambio más significativo, desarrollando un nuevo compuesto que contenga grupos hidroquinona, que permitan producir peróxido de hidrógeno. Esto nos lleva a establecer las siguientes hipótesis:

1. Se puede producir un oligómero de vinilhidroquinona, el cual puede ser utilizado en el proceso de auto-oxidación orgánica para la producción de peróxido de hidrógeno sustituyendo a la alquilantraquinona, y obtener una mayor producción de este compuesto. Este nuevo proceso se va a llevar a cabo utilizando las mismas o similares condiciones que el proceso con alquilantrahidroquinona y un solvente económico para la formación de la solución de trabajo. El oligómero debe tener aproximadamente 10 unidades de hidroquinona, lo que generaría que por cada molécula del oligómero se obtendrán 10 moléculas de peróxido de hidrógeno, mejorando los niveles de producción de éste.

2. Al requerirse un oligómero de vinilhidroquinona se puede hacer uso de un proceso de polimerización por radicales libres para poder producirlo. Para lograrlo, se debe de establecer una ruta adecuada de síntesis para obtener el monómero, que en este caso es la vinilhidroquinona y posteriormente polimerizarla o copolimerizarla con otro monómero para obtener el oligómero que podrá ser utilizado en el proceso de producción de peróxido de hidrógeno.

1.2 OBJETIVOS

Una vez establecida la hipótesis, el siguiente paso en una investigación es determinar el objetivo, es decir, indicar hacia donde se quiere ir o hacia donde se quiere llegar al desarrollar una actividad.

Es por ello que el objetivo principal de este trabajo de investigación es: "Producir peróxido de hidrógeno mediante la utilización de un oligómero que contenga grupos de hidroquinona obtenido a partir de la polimerización de vinilhidroquinona o de la copolimerización de ella con otro monómero, que en este caso podría ser estireno".

1.2.1 OBJETIVOS PARTICULARES

Los objetivos particulares de alguna manera marcan la pauta de avance y hasta donde se llegará en el desarrollo de la investigación, para este trabajo los objetivos particulares son:

a. Establecer la metodología para obtener la vinilhidroquinona a partir de cumarina, estableciendo las condiciones de reacción para esta síntesis.

b. Establecer la metodología para oligomerizar la vinilhidroquinona y/o copolimerizarla con estireno mediante el proceso de radicales libres.

c. Realizar una comparación de los resultados obtenidos al realizar la oligomerización y la copolimerización y determinar cual es la técnica más adecuada para su producción.

d. Probar que al utilizar el oligómero de vinilhidroquinona se puede aumentar y mejorar la producción del peróxido de hidrógeno en comparación con los procesos de auto-oxidación que utilizan una alquilantraquinona (proceso tradicional).

2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo, se presenta la información técnica o bibliográfica relacionada con la investigación, de tal manera que ella permita describir, explicar y predecir todo lo relacionado con los fenómenos que dentro de este trabajo se encuentran, tratando de establecer parámetros generales que finalmente nos lleven a encontrar resultados más útiles y con una aplicación más amplia.

El contar con un marco teórico adecuado, permite controlar la información y obtener un poder predictivo importante, de tal manera que dé capacidad para explicar y ayudar a comprender los fenómenos dentro de la investigación.

Esta parte trata de ser lo más breve y sencilla posible pero sin sacrificar profundidad y contenido valioso, cubriendo la mayor parte de los aspectos relacionados con el problema.

Con lo anterior establecido, el contenido de este capítulo está compuesto en primer lugar por todo lo relacionado con el peróxido de hidrógeno y posteriormente con el conocimiento y las técnicas establecidas que ayudarán a obtener y producir por una ruta alterna a este compuesto.

El marco teórico de un incipiente nuevo método para producir agua oxigenada, necesariamente debe de comprender la revisión del estado del arte, sobre la tecnología (ventajas y desventajas) del método actual y más utilizado en dicha producción. Esta revisión se presenta en la sección 2.1 de esta tesis.

2.1 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno (conocido también como agua oxigenada) es un líquido incoloro a temperatura ambiente con sabor amargo. Pequeñas cantidades de peróxido

de hidrógeno gaseoso están presentes naturalmente en el aire. El peróxido de hidrógeno es inestable y se descompone rápidamente en oxígeno y agua con liberación de calor. Aunque no es inflamable, es un agente oxidante potente que puede causar combustión espontánea cuando entra en contacto con materia orgánica.

Aquí se puede uno detener a cuestionarse, respecto al peróxido de hidrógeno, ¿quién lo descubrió?, ¿dónde?, ¿cómo es su estructura química?, ¿para qué o en qué se usa?, ¿por qué es importante?, ¿cómo se produce?, etc.

Respuestas a estos cuestionamientos y otros temas relacionados con el peróxido de hidrógeno se presentan en los siguientes apartados de este trabajo.

2.1.1 ANTECEDENTES

El peróxido de hidrógeno es un compuesto que está formado por dos átomos de oxígeno y dos de hidrógeno y cuya fórmula química es H_2O_2 , su peso molecular es de 34.016 g/mol, es un agente oxidante fuerte, comercialmente disponible en solución acuosa en un amplio rango de concentraciones. Es un ácido débil y es un líquido claro, casi incoloro que es miscible con el agua en todas proporciones. Su estructura en el espacio no tiene un centro de simetría como se puede observar en la figura 2.1. La estructura podría ser comparada con la de un libro abierto con un cierto ángulo Φ . La distancia O-O es de 149 pm, la distancia O-H es de 97 pm y el ángulo O-O-H (θ) de $96^{\circ}52'$. El ángulo Φ es muy sensible, en estado sólido y cristalino tiene un valor de 90° , mientras que en estado vapor es de unos 111.5° .

El peróxido de hidrógeno es creado naturalmente en la atmósfera cuando el ozono entra en contacto con oxígeno en presencia de humedad. Precipita desde las altas capas de la atmósfera terrestre a través de la lluvia y la nieve.

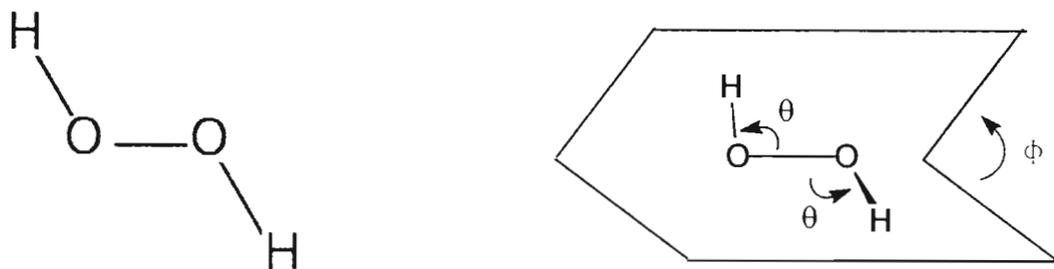


Figura 2.1. Estructura química en tres dimensiones del peróxido de hidrógeno.

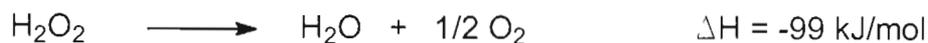
El peróxido de hidrógeno se encuentra en frutas, vegetales y como ya se ha mencionado en el agua de la lluvia. Fue descubierto en 1818 por el químico francés Louis Jacques Thénard, quien nació en Aube en 1777 y murió en París en 1857 y a quien se puede observar en la figura 2.2. Él lo produjo por la adición de ácidos diluidos en peróxido de bario (BaO_2) y fue el primero en llamarlo "eau oxygenee" que en francés quiere decir agua oxigenada.



Figura 2.2. Retrato de Louis Jacques Thénard y lugar donde nació.

El peróxido de hidrógeno en estado líquido se encuentra fuertemente asociado, más que el agua, por puentes de hidrógeno; las interacciones permanecen incluso en las proximidades del punto de ebullición. El elevado momento dipolar y el alto valor de la constante dieléctrica parecen conferir al agua oxigenada excelentes propiedades disolventes; pero éstas quedan limitadas por su elevado poder oxidante que oxidaría a

la mayor parte de los sustratos orgánicos y por su gran tendencia a la descomposición según se observa en el esquema 2.1.



Esquema 2.1. Reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno.

Esta reacción está catalizada por pequeñas cantidades, trazas, de metales pesados. Aunque el agua oxigenada, o mejor dicho, el peróxido de hidrógeno es estable termodinámicamente respecto a los elementos constituyentes ($\Delta G_f^\circ = -104.6$ kJ/mol) el proceso de descomposición según la reacción anterior, es asimismo favorable desde el punto de vista termodinámico. Dicho proceso de descomposición se acelera con pequeñas cantidades de iones metálicos que actúan como catalizadores y también aumenta, por razones estrictamente cinéticas, con la temperatura. Por ello, se añaden inhibidores como acetanilida, 8-hidroxiquinoleína, alcohol, éter y ácidos diversos.

Las propiedades físicas y químicas de una sustancia son de suma importancia, ya que ellas describen de manera detallada como es un compuesto. Para este trabajo las propiedades físicas y químicas del peróxido de hidrógeno y de los demás compuestos utilizados en este proyecto se encuentran en el apéndice A.

2.1.2 USOS

El peróxido de hidrógeno es usado en muchas aplicaciones a través de una amplia variedad de industrias. Muchas de sus aplicaciones son basadas en sus propiedades oxidativas¹.

Entre las aplicaciones del peróxido de hidrógeno se incluye el blanqueo de telas y papel, la oxidación de los tintes para decoloración comercial, la manufactura de

productos químicos orgánicos y algunos peróxidos, como componente de combustibles para cohetes, para fabricar espuma de caucho, así como la generación de energía, etc.

El peróxido de hidrógeno se encuentra en bajas concentraciones (3-9%) en muchos productos domésticos para usos medicinales. Su mecanismo de acción se debe a la efervescencia que produce, ya que la liberación de oxígeno destruye los microorganismos anaerobios estrictos, y el burbujeo de la solución cuando entra en contacto con los tejidos y ciertas sustancias químicas, expulsa restos tisulares fuera del conducto.

El blanqueamiento dental es un problema antiguo y no exclusivo de la sociedad actual. Desde hace más de 100 años se ha usado el peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) y el ácido clorhídrico (lejía), juntos ó por separado, para el blanqueamiento interno (en dientes endodonciados) ó externo de los dientes.

Actualmente la mayoría de los odontólogos recurren al uso de geles de peróxido de hidrógeno del 20-37% que se activan químicamente, por luz o por láser ó arco de plasma. A esta concentración, también se usa como blanqueador de vestimentas y de cabello.

El peróxido de hidrógeno al 50 % y 70 % son los más comúnmente empleados en el control de microorganismos, blanqueo de materiales textiles (algodón, lino, lana, seda, etc.), aceites y grasas, pulpa y papel, cuero, piel, paja, jabones, madera, etc., y para la oxidación de colorantes; en síntesis orgánicas y otras reacciones químicas.

Las aplicaciones en el blanqueo consumen más de la mitad del peróxido de hidrógeno producido, entre éstas están el blanqueado de la madera, en la industria textil y en las plantas de papel y pulpa. También se plantea la posibilidad de usar el peróxido de hidrógeno en los procesos de blanqueo que utilizan compuestos clorados².

El peróxido de hidrógeno o un ácido peroxicarboxílico hecho de H_2O_2 es usado en la manufactura de un número de químicos orgánicos e inorgánicos. Entre las aplicaciones orgánicas está la manufactura de epóxidos y glicoles a partir de hidrocarburos para producir plastificantes, estabilizadores, diluyentes y disolventes, tales como el DOTP (tereftalato de 2-etilhexilo), el PANTAPOX (epóxido del aceite de soya), etc. La hidroxilación de olefinas y de fenoles es un importante uso del H_2O_2 . Los peróxidos de zinc, calcio y magnesio preparados de peróxido de hidrógeno son usados como oxidantes especializados. Estos son algunos de los múltiples usos que tiene en el área química, no sin dejar de hacer énfasis en que son mucho más sus aplicaciones en esta área.

Además, el peróxido de hidrógeno se usa como fuente de generación de oxígeno en los tratamientos de aguas residuales municipales e industriales y así llevarlas a un estado ambientalmente compatible. El peróxido de hidrógeno es un agente adecuado para el control de la contaminación porque sus productos de descomposición son solo agua y oxígeno. También controla al ácido sulfhídrico generado por la reacción anaeróbica de las aguas residuales y así minimizar o eliminar los olores desagradables. Se han desarrollado sistemas basados en peróxido de hidrógeno para la eliminación de contaminantes en corrientes industriales gaseosas y líquidas, tales como, cianuros, impurezas orgánicas, nitritos, arseniatos, sales de cobre, etc.

Muchos métodos en fase líquida han sido patentados para la eliminación de NO_x , dióxido de azufre, compuestos de azufre reducido, aminas y fenoles en gases.

Las concentraciones entre 90 y 100% representan una fuente concentrada de energía. Se piensa implementar un proceso electroquímico para producir peróxido de hidrógeno en las naves espaciales pues se requiere como oxidante, desinfectante y esterilizante³.

La descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno al 70% o de mayor concentración se desarrolla rápidamente y con liberación de calor hacia los solo

productos oxígeno y vapor de agua. La energía liberada por esta reacción puede ser usada para impulsar torpedos y otros pequeños misiles.

A todas las anteriores aplicaciones se suman muchas más. Los múltiples usos y aplicaciones que tiene el peróxido de hidrógeno lo hacen un compuesto muy atractivo para buscar formas más eficientes y adecuadas de obtenerlo.

2.1.3 PRECAUCIONES

El peróxido de hidrógeno puede ser tóxico si se ingiere, si se inhala o por contacto con la piel o los ojos. Inhalar el producto para uso doméstico (3%) puede producir irritación de las vías respiratorias, mientras que el contacto con los ojos puede producir leve irritación de ellos. Inhalar vapores de las soluciones concentradas (más del 10%) puede producir grave irritación pulmonar.

La ingestión de soluciones diluidas de peróxido de hidrógeno puede inducir vómitos, leve irritación gastrointestinal, distensión gástrica y en algunas ocasiones, erosiones o embolismo (bloqueo de los vasos sanguíneos por burbujas de aire) gastrointestinal. Ingerir soluciones de 10 al 20% de concentración produce síntomas similares, sin embargo, los tejidos expuestos pueden también sufrir quemaduras. Ingerir soluciones aun más concentradas, además de lo mencionado anteriormente, puede también producir rápida pérdida del conocimiento seguido de parálisis respiratoria.

El contacto de una solución del 3% de peróxido de hidrógeno con los ojos puede causar dolor e irritación, sin embargo, lesiones graves son poco probables. La exposición a soluciones más concentradas puede producir ulceración o perforación de la córnea. El contacto con la piel puede producir irritación y descoloramiento pasajero de la piel y el cabello. El contacto con soluciones concentradas puede causar graves quemaduras de la piel y formar ampollas.

El peróxido de hidrógeno y sus productos de descomposición (agua y oxígeno) no son tóxicos, sin embargo, las soluciones son irritantes para la piel y principalmente para la mucosa de la nariz y de los ojos. El contacto con las soluciones de peróxido de hidrógeno produce en la piel una sensación de escozor y blanqueo temporal. Estos efectos son más notorios al aumentar la concentración, pero en ningún caso el efecto es permanente. El contacto de las soluciones concentradas con los ojos es peligroso ya que puede dañar las mucosas, por lo cual se recomienda usar lentes de seguridad, cuando se manejan las soluciones concentradas. Aunque las soluciones muy diluidas de peróxido de hidrógeno (3%), se usen como antiséptico para hacer gárgaras y lavados bucales, se recomienda no usar las soluciones concentradas pues pueden dañar las mucosas de la boca.

La ingestión de peróxido de hidrógeno puede ocasionar hemorragias internas causadas por excesiva irritación. Si alguna parte del cuerpo ha estado en contacto con soluciones de peróxido de hidrógeno, debe lavarse tan pronto como sea posible con agua en abundancia.

2.1.4 PROCESOS DE PRODUCCIÓN

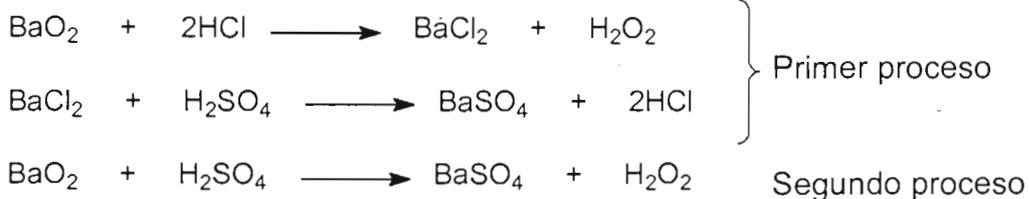
El peróxido de hidrógeno está compuesto de cantidades molares iguales de hidrógeno y oxígeno y puede ser formado directamente por la combinación catalítica de esos elementos en fase gaseosa. También puede ser formado a partir de compuestos que contienen el grupo peróxido y de agua y oxígeno por medio de procesos térmicos, fotoquímicos, electroquímicos o similares.

El peróxido de hidrógeno es el peróxido más utilizado a nivel industrial. Originalmente se producía por la reacción entre el peróxido de bario y el ácido sulfúrico para ser empleado como antiséptico, pero el proceso ha sido sustituido por otros procesos más eficientes. Los usos del agua oxigenada se han multiplicado en número y cantidad a la par del desarrollo industrial en el siglo XX⁴.

La producción industrial del peróxido de hidrógeno pasó a través de tres fases, iniciando con el proceso químico húmedo, seguido por un proceso electroquímico y por último, un proceso de auto-oxidación orgánica, que es el que en la actualidad tiene más uso.

2.1.4.1 Proceso químico original (vía húmeda)

Como ya se ha mencionado, en 1818, L. J. Thenard⁵, obtuvo peróxido de hidrógeno por primera vez al hacer reaccionar peróxido de bario con ácido nítrico. Este proceso fue mejorado con el uso de ácido clorhídrico para liberar peróxido de hidrógeno. El cloruro de bario que se forma simultáneamente y que es soluble en agua fue precipitado con ácido sulfúrico. Las reacciones que se llevan a cabo se pueden ver en el esquema 2.2.



Esquema 2.2. Reacciones para la obtención de peróxido de hidrógeno vía húmeda.

Con la última reacción, Thenard estableció las bases para la producción comercial del peróxido de hidrógeno en solución basado en el nombrado proceso químico húmedo, el cual se inició alrededor de 1880.

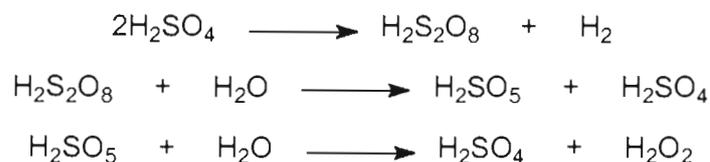
Las plantas industriales que usaron el proceso del peróxido de bario estuvieron operando hasta la mitad del siglo XX. En el año de 1900 se producían aproximadamente 10,000 toneladas/año de H_2O_2 utilizando esta tecnología; incrementándose la producción cada año en 2000 toneladas. Las oportunidades

comerciales para el producto secundario de la reacción [sulfato de bario, (BaSO₄)] dieron como resultado que este proceso resultara rentable.

La solución de peróxido de hidrógeno producido por el proceso de peróxido de bario (vía húmeda) tuvo un limitado mercado a causa de su alto costo de producción, el bajo contenido de peróxido de hidrógeno y la poca estabilidad debida a las impurezas.

2.1.4.2 Proceso de la época de las guerras mundiales (electroquímico)

En 1853, Meidinger⁵ descubrió la formación del peróxido de hidrógeno durante la electrólisis acuosa del ácido sulfúrico. En 1878, Berthelot mostró que el ácido peroxodisulfónico formado durante esta electrólisis produce el ácido peroxomonosulfúrico el cual mediante una posterior hidrólisis da ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso se pueden observar en el esquema 2.3.



Esquema 2.3. Reacciones en el proceso electroquímico.

En 1905, siguiendo el trabajo de Elbs y Schoenherr, G. Teichner desarrolló un proceso electrolítico en *Konsortium für Elektrochemische Industrie*. La primera planta de peróxido de hidrógeno basada en esta nueva tecnología fue construida en 1908 por la *Österreichische Chemische Werke* en Weissenstein. El proceso Weissenstein fue seguido por el Proceso Múchner desarrollado por A. Pietzsch y G. Adolph en la *Elektrochemische Werke*, en Munich y posteriormente por el Proceso Riedel-Loewenstein desarrollado por L. Loewenstein y usado por primera vez por *Riedel de Haen*. En esos procesos, una solución de sulfato de amonio fue electrolizada en lugar de ácido sulfúrico, obteniéndose el peroxodisulfato de amonio (Riedel-Loewenstein) o el

peroxodisulfato de potasio (Pietzsch-Adolph) hidrolizados y peróxido de hidrógeno. Tras la introducción de esos procesos, la producción (calculada como 100% de peróxido de hidrógeno) aumentó constantemente y en 1950 alcanzó la cifra de $30 - 35 \times 10^3$ toneladas/año.

La introducción de los procesos electroquímicos eliminó las desventajas de los procesos del peróxido de bario, pero este proceso aún sigue obteniendo peróxido de hidrógeno con altos costos de producción.

2.1.5 PROCESO DE AUTOOXIDACIÓN ORGÁNICA

El proceso que produce peróxido de hidrógeno a más bajo costo en comparación con el resto de los procesos es el de auto-oxidación orgánica (AO).

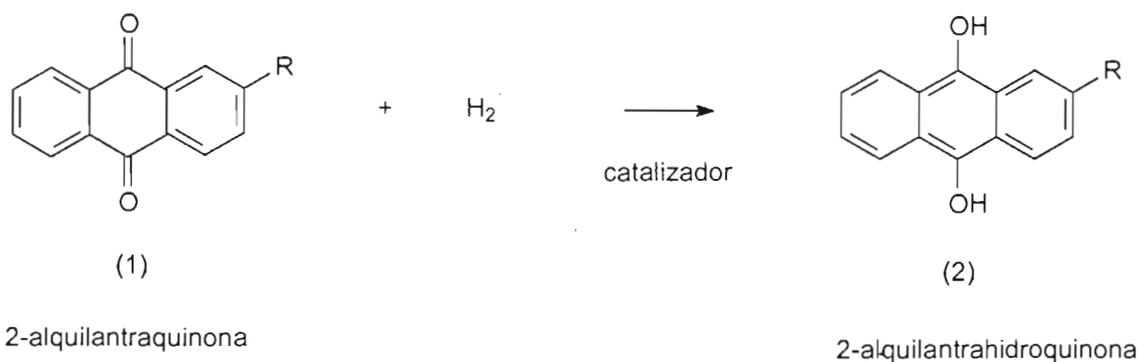
El decisivo progreso en la producción industrial del peróxido de hidrógeno, motivó la construcción de plantas modernas a gran escala, lo que implicó el desarrollo de los procesos de auto-oxidación orgánica, especialmente el proceso de la antraquinona. Lo que es más, todas las plantas productoras de peróxido de hidrógeno construidas a partir de 1957 utilizan la auto-oxidación de la antraquinona.

En 1901, Manchot⁶ descubrió que las hidroquinonas reaccionan cuantitativamente con oxígeno para formar quinonas y peróxido de hidrógeno. En 1932, Walton y Filson en los Estados Unidos regresaron a este trabajo y propusieron un proceso cíclico para la producción de peróxido de hidrógeno basado en las quinonas-hidroquinonas.

Pfleiderer⁷ de I. G. Farbenindustrie AG, Ludwigshafen (BASF), también en 1932 desarrolló un proceso para la auto-oxidación alcalina de la hidroquinona. Este proceso fue usado en una escala industrial por Kymmene AB en Kuusankoski (Finlandia) bajo la licencia de BASF.

En 1953, Du Pont de Memphis, Tennessee, puso en servicio la primera planta de producción de peróxido de hidrógeno basado en el proceso AO. Algunas otras compañías empezaron a producir peróxido de hidrógeno por este proceso y la capacidad de producción se incrementó. En 1987, fue estimado que se producían 1×10^6 toneladas por año (calculado como 100% de H_2O_2).

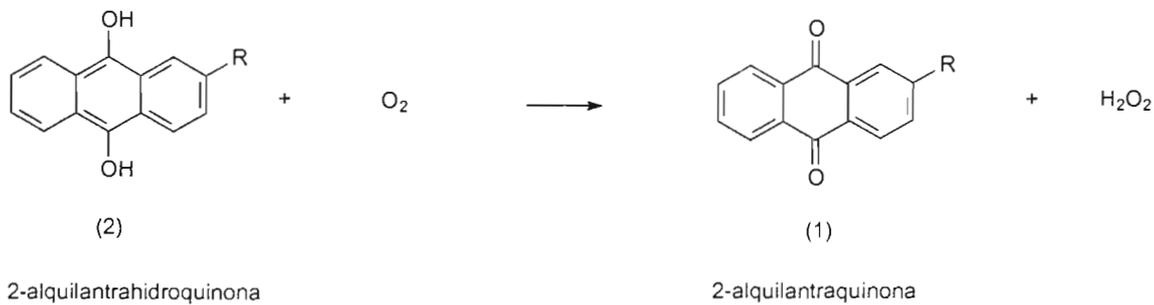
En el proceso AO, el compuesto 2-alkil-9,10-antraquinona reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador para formar la alquil-antrahidroquinona correspondiente. La reacción que se lleva a cabo en esta etapa es la que se muestra en el esquema 2.4.



R = alquilo; p. ej. etilo, nonilo, amilo, etc.

Esquema 2.4. Reacción de hidrogenación en el proceso de auto-oxidación orgánica.

Anteriormente se utilizaba el catalizador en suspensión, por lo que se tenía que eliminar primero el catalizador mediante una filtración, ya que el peróxido de hidrógeno puede descomponerse. Actualmente, se utiliza la catálisis mediante un lecho fijo de catalizador. Una vez concluida la primera fase, la corriente hidrogenada pasa a la etapa de oxidación con aire u oxígeno para formar nuevamente la alquil-antraquinona⁸ y peróxido de hidrógeno. La reacción de esta etapa es la que se muestra en el esquema 2.5.



Esquema 2.5. Reacción de oxidación en el proceso de auto-oxidación orgánica.

El peróxido de hidrógeno formado en esta etapa es extraído con agua, y las alquil-antraquinonas son regresadas a la etapa de hidrogenación para completar el ciclo. Las primeras condiciones de reacción para el proceso de auto-oxidación orgánica se pueden observar en la tabla 2.1.

Tabla 2.1

Condiciones de reacción para las etapas de hidrogenación y oxidación en la producción de peróxido de hidrógeno.

CONCEPTO	HIDROGENACIÓN	OXIDACIÓN
REACTIVOS	ALQUIL-ANTRAQUINONA HIDRÓGENO	ALQUILANTRAHIDROQUINONA OXÍGENO
CATALIZADOR	NIQUEL RANEY	NO REQUERIDO
FASE	LÍQUIDA	LÍQUIDA
SOLVENTE	XILENO Y METILCICLOHEXANOL	XILENO Y METILCICLOHEXANO
TEMPERATURA [°C]	25 - 30	30 - 35
PRESIÓN [Kg/cm ²]	10 - 14	ATMOSFÉRICA
TIEMPO DE REACCIÓN	30 MINUTOS	2 MINUTOS

Las condiciones de reacción que se presentan en la tabla 2.1, fueron obtenidas de la bibliografía publicada en 1969⁹, por lo que algunas condiciones han cambiado, así como las formas del proceso.

2.1.5.1 Descripción del proceso

El “proceso antraquinona”¹⁰ para producir peróxido de hidrógeno involucra la reacción de 2-alquilantraquinona, comúnmente referida como una “antraquinona”, disuelta en un solvente o mezcla de solventes adecuados, con hidrógeno en presencia de un catalizador para formar la correspondiente 2-alquilantrahidroquinona, comúnmente referida como “antrahidroquinona”. La mezcla de solvente con la 2-alquilantraquinona se denomina “solución de trabajo”.

Las principales antraquinonas utilizadas son: 2-*ter*-amilantraquinona, 2-*iso*-sec-amilantraquinona, 2-*ter*-butilantraquinona y 2-etilantraquinona. Todos tienen el grupo alquilo en la posición 2.

La solución de trabajo que sale de la etapa de hidrogenación y que contiene la alquilantrahidroquinona es separada del catalizador mediante filtración y posteriormente se airea con un gas que contiene aire, generalmente aire comprimido, para reformar la antraquinona y simultáneamente producir peróxido de hidrógeno (las reacciones ya se mostraron en los esquemas 2.4 y 2.5).

El peróxido de hidrógeno es entonces extraído de la solución de trabajo oxidada con agua desmineralizada y el extracto acuoso es purificado y concentrado por fraccionamiento. La solución de trabajo extractada es secada y reciclada de nuevo a la etapa de hidrogenación. Un diagrama general del proceso puede ser observado en la figura 2.3.

2.1.5.2 Reacciones secundarias

¿Por qué es importante hablar de las reacciones secundarias? Cuando el proceso es iniciado por primera vez, la solución de trabajo contiene solo la especie alquilantraquinona. La alquilantraquinona (1) actúa con el catalizador, que

generalmente es paladio metálico, y con el hidrógeno; las reacciones complejas de este sistema dan la alquilantrahidroquinona que es sometida a muchas otras reacciones secundarias que ocurren continuamente durante cada ciclo del proceso.

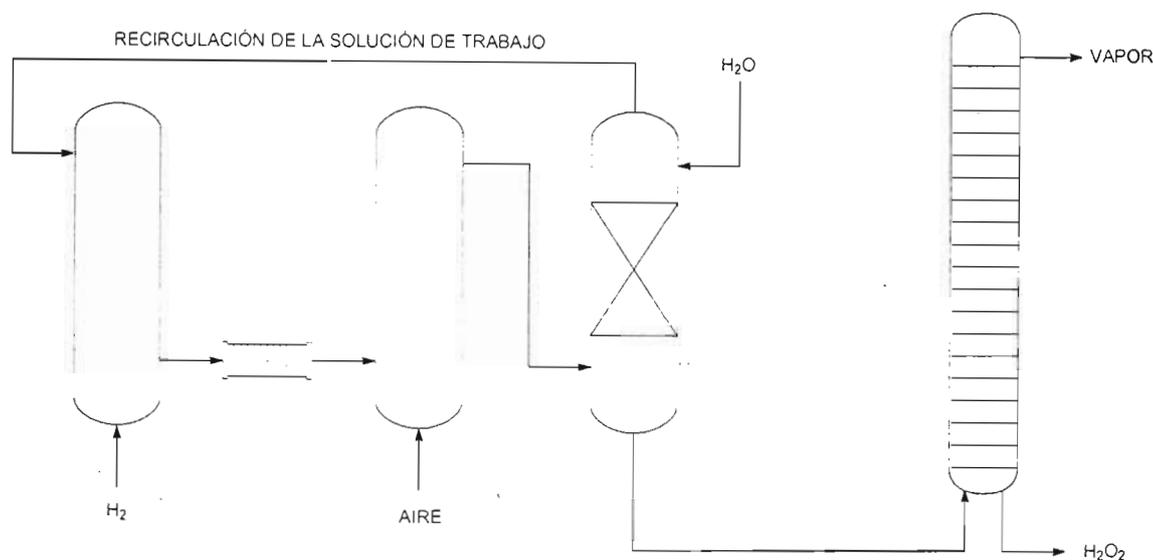
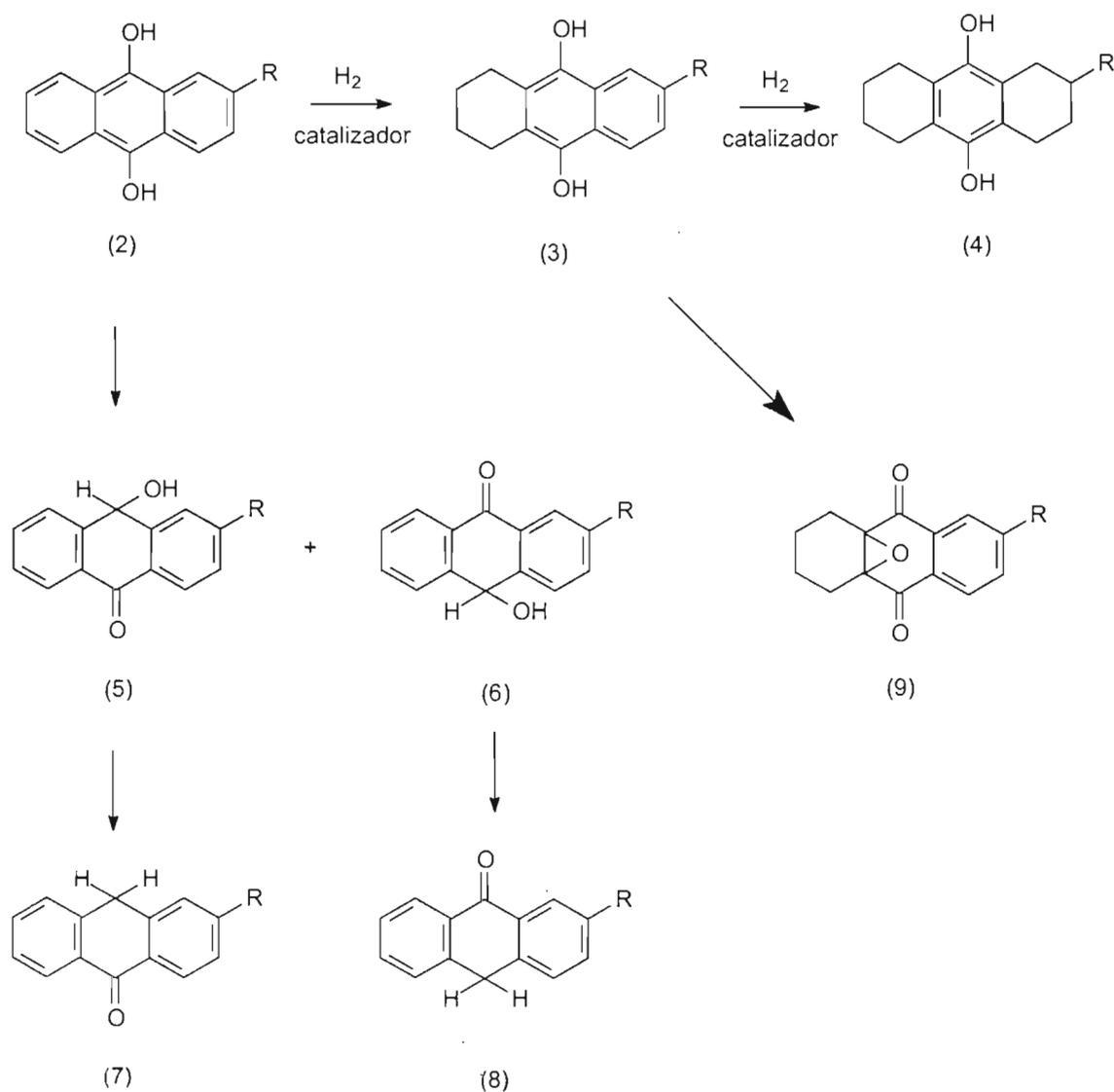


Figura 2.3. Proceso de autooxidación de antraquinona para la producción de peróxido de hidrógeno.

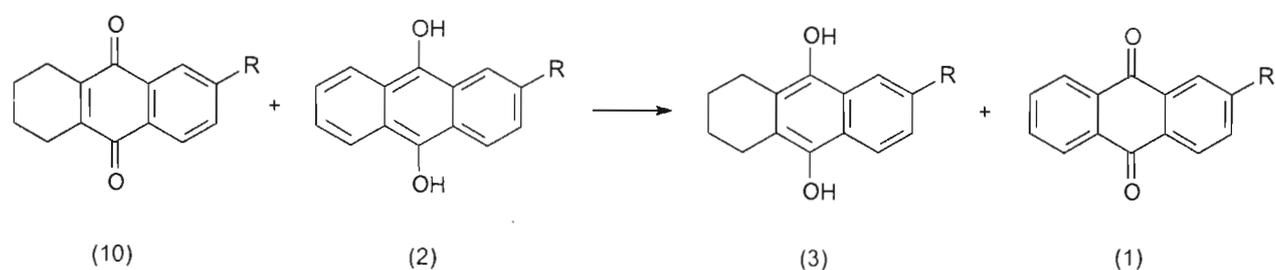
Durante el tiempo corto que esta la alquilantrahidroquinona en contacto con el catalizador, ocurre una cantidad menor de reducción catalítica del anillo aromático insaturado en las posiciones 5, 6, 7 y 8 produciendo la tetrahidroalquilantrahidroquinona (3), como se observa en el esquema 2.6. Posterior reducción del anillo puede llevarse a cabo en las posiciones 1, 2, 3 y 4 produciéndose la octahidroalquilantrahidroquinona (4). Una vez formado este compuesto, permanece hasta que es purgado, debido a su inexistente rapidez de oxidación.

La tautomerización transanular de la alquilantrahidroquinona produce los hidroxiantronas (oxantronas) (5) y (6), los cuales pueden ser reducidos a las antronas (7) y (8). Otra posible ruta química para la oxantrona es vía la formación y subsecuente rompimiento de un complejo de transferencia de carga tipo quinhidrona. Sin embargo, la formación de las tetrahidroalquilantraquinonas (3) es lenta, al oxidarlas producen H₂O₂ y las correspondientes tetrahidroalquilantraquinonas las cuales son las aparentes precursoras del epóxido de tatrahidroalquilantraquinona (9). Esta serie de reacciones se

repiten con cada ciclo del proceso, dando como resultado un continuo aumento en el contenido de las tetrahydroalquilantraquinonas (10), hasta que esos productos secundarios llegan a ser la especie antraquinona dominante. Esos compuestos reaccionan directamente con las especies alquilantrahidroquinona aceptando sus hidrógenos para formar la tetrahydroalquilantrahidroquinona (10) y así liberar la alquilantraquinona, como se puede ver es el esquema 2.7, para continuar con el ciclo de hidrogenación.



Esquema 2.6. Reacciones secundarias posibles de la 2-alquilantrahidroquinona.



Esquema 2.7. Reacción entre hidroquinonas y tetrahidroquinonas.

Aunque se consideró como un participante activo en el proceso cíclico, la tetrahidroalquilantraquinona puede no ser una parte significativa de la hidrogenación catalítica porque depende de la concentración en la solución de trabajo, todas ellas podrían ser convertidas a la hidroquinona por un lábil cambio de la ecuación en el esquema 2.7 y puede no estar disponible para participar.

Ninguna de las otras antraquinonas derivadas producen peróxido de hidrógeno, pero muchas son susceptibles a futuras reacciones por mecanismos de oxidación o reducción para regenerar su actividad.

La producción química del peróxido de hidrógeno y la antraquinona por el proceso cíclico es muy alta, pero las reacciones secundarias hacen necesaria la regeneración de la solución de trabajo y del catalizador de hidrogenación así como el retiro de material orgánico del peróxido de hidrógeno extraído.

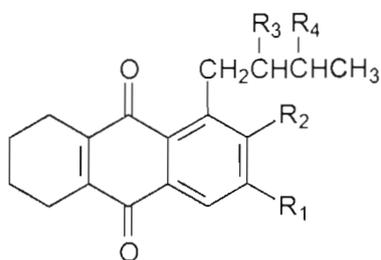
2.1.5.3. Solución de trabajo

La solución de trabajo en un proceso de antraquinona esta compuesta por antraquinonas, los subproductos formados en las etapas de hidrogenación y oxidación y solventes. El solvente generalmente es una mezcla de solventes polares y aromáticos los cuales siempre proporcionan la solubilidad y las propiedades físicas necesarias. Una vez que la solución ha sido definida, su composición y propiedades físicas deben ser mantenidas dentro de los límites preescritos para llevar a cabo una operación óptima.

Cada solución de trabajo tiene una capacidad máxima inherente, la cual depende de la solubilidad de la antraquinona y de la antrahidroquinona, del agua y del peróxido de hidrógeno. La capacidad es definida como la cantidad máxima de peróxido de hidrógeno en g/L de solución de trabajo que puede ser producida por ciclo de proceso. La capacidad de producción teórica del proceso es el producto de esta capacidad y la rapidez de flujo de la solución de trabajo.

Generalmente, los factores límites son la solubilidad de las antraquinonas y del peróxido de hidrógeno y el coeficiente de distribución del sistema solución de trabajo- H_2O_2 -agua.

La capacidad puede ser alterada un poco por el uso de grupos sustituyentes en las antraquinonas o una combinación de ellas con varios solventes. La solución de trabajo y cada uno de sus componentes deberían ser químicamente estables a través del proceso cíclico. Aunque los principales productores de peróxido de hidrógeno han utilizado 2-etilantraquinona, 2-ter-butilantraquinona, y una mezcla de isómeros 2-ter y 2-iso-sec-amilantraquinona, otros compuestos han sido patentados para su uso en el proceso de autooxidación, como el que se observa en el esquema 2.8¹¹.



5,6,7,8-tetrahidro-1-alkil-9,10-antraquinona

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser hidrógeno o un grupo alquil hidrocarburo lineal de 1 a 8 carbones

Esquema 2.8. Antraquinona usada en el proceso de auto-oxidación.

En tanto las antraquinonas son generalmente monosustituidas en la posición 2, la literatura incluye ejemplos de sustituyentes en C-1 también como antraquinonas sustituidas en posición 1 y 2, y naftoquinonas.

Los solventes deben ser no tóxicos y con razonable alto punto de ebullición para evitar emisiones de vapor y los subsecuentes efectos al ambiente, poseen un punto de flama y propiedades físicas (densidad, viscosidad, difusividad) de acuerdo a las condiciones de operación, tienen razonable solvencia para el hidrógeno y el oxígeno, ser relativamente no reactivo y resistente al ataque oxidativo y ser prácticamente insoluble en el extracto acuoso, con un coeficiente de reparto favorable para que pueda ser extractado seguramente y formar una solución de peróxido de hidrógeno.

Algunos solventes polares han sido utilizados o nombrados en la literatura, tales como alcoholes, ureas, amidas, caprolactamas, ésteres y pirrolidonas. Aunque tener un alto coeficiente de distribución para incrementar la eficiencia en la etapa de extracción es bueno, si éste es muy grande, crea problemas potenciales, especialmente si se forma una fase más como resultado de un ligero incremento en la solubilidad del agua hacia la solución de trabajo oxidada.

El coeficiente de distribución es definido como el peso del soluto por unidad de peso del extracto, dividido entre el peso del soluto por unidad de peso del solvente. En extracción, el valor del coeficiente de distribución es la pendiente de la línea de equilibrio. En la práctica la línea de operación esta fijada en un valor menor que el del coeficiente de distribución para dar la fuerza impulsora y fijar un número razonable de etapas teóricas de extracción.

2.1.5.4. Hidrogenación y catálisis

En el reactor de hidrogenación (hidrogenador), la alquilantraquinona es reducida catalíticamente con hidrógeno para producir la correspondiente alquilantrahidroquinona.

La reacción es llevada a cabo a presión ligeramente elevada (14.5 – 58 psi/g) y debajo de 75 °C. Muchas patentes citan un rango de temperatura de 40 – 50 °C. La reacción de hidrogenación líquida es exotérmica y cerca del 55% con los 188.7 kJ/mol del calor son usados en la formación del H₂O₂. El exceso de calor es removido de manera tradicional tal como preenfriamiento de la solución de trabajo alimentada, chaquetas de enfriamiento o enfriamiento interno, etc.

Los extremos de las condiciones de temperatura parecen ser de 25 – 40 °C para una solución de trabajo libre de tetrahidroalquilantraquinona (Mitsubishi Gas-Chemical¹²) y de 60 – 75 °C donde la solución de trabajo contiene más tetrahidroalquilantraquinona que alquilantraquinona (La Porte Chemicals¹³). Degussa¹⁴ aparentemente usa una presión de operación más alta (15 atm). La conversión de quinona a hidroquinona o el grado de avance es generalmente de 45 – 50 % para minimizar reacciones secundarias, pero han sido reportadas conversiones del 80%.

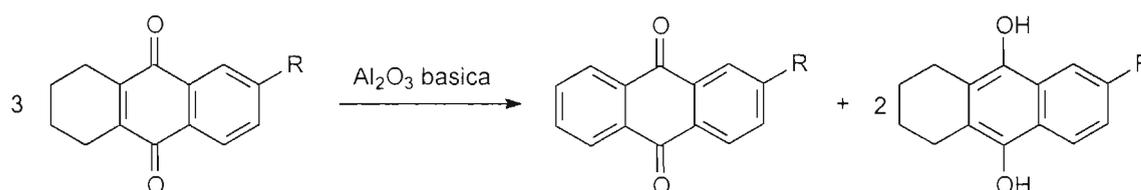
La rapidez de hidrogenación es mantenida casi constante debido a que se adiciona periódicamente el catalizador o se cambia. La rapidez puede variar por el ajuste de la presión parcial del hidrógeno y la temperatura. Sin embargo, la rapidez no es afectada por presiones arriba de 4 atm.

También, para evitar productos de degradación en la etapa de hidrogenación se ha propuesto el disolver en la solución de trabajo compuestos alcalinos como algunas aminas¹⁵.

- Sistema ANTRA

Cuando la solución de trabajo del proceso para la producción del peróxido de hidrógeno contiene mayor cantidad de antraquinona se le denomina ANTRA. Operando con este sistema se obtienen ventajas en el oxidador, ya que las especies antra oxidan de 5 a 10 veces más rápido que las especies tetra. Para mantener un bajo contenido de

tetra se ha propuesto una combinación de temperaturas de operación no muy altas, baja presión de vapor del hidrógeno, catalizadores más selectivos y solventes adecuados. Mitsubishi propuso la deshidrogenación continua de la especie tetra usando una técnica catalítica a alta temperatura en la cual una olefina gaseosa, por ejemplo, etileno es convertido al alcano correspondiente, en este caso etano. Alguna deshidrogenación de la especie tetra a la especie antra se puede dar cuando la solución de trabajo es regenerada haciéndola pasar por alúmina básica, como se puede ver en el esquema 2.9. La reacción es razonablemente lenta.



Esquema 2.9. Reacción de deshidrogenación vía alúmina básica en la regeneración de la solución de trabajo.

La principal ruta de degradación de la antraquinona en el sistema ANTRA es la formación de antrona, presumiblemente por la reducción de la oxantrona (5), el tautómero transanular de la alquilantrahidroquinona (2), ver figura 2.6. La oxantrona es rápidamente regenerada haciéndola pasar a través de alúmina activada, pero la antrona es poco afectada. La antrona esta sujeta a otra reacción tal como la de formación de diantrona no regenerable.

- Sistema TETRA

Muchos de los productores de peróxido de hidrógeno operan dentro del modo tetra porque medidas no específicas son tomadas tanto para suprimir la formación de tetras durante la hidrogenación como para revertir sustancialmente a antra mientras se forma. Con el tiempo, la solución de trabajo contiene más especies tetra que antra y la antraquinona hidrogenada ocurre exclusivamente como la 2-

alquiltetrahidroantraquinona (3) en el esquema 2.7. Este modo de operación es conocido como el sistema TETRA.

Si la concentración de las especies tetra aumenta mucho, arriba del 75% del contenido total de las especies quinona, pueden ocurrir más hidrogenaciones de los anillos aromáticos y llevar a la formación de octahidroalquilantrahidroquinona (4) en esquema 2.6. Sin importar el modo de operación, ocurre la formación del tutómero oxantrona.

Los reactores de hidrogenación continuos convencionales han sido patentados, tales como de tanque agitado, tubular, lecho fijo, etc^{16, 17}. Además, se tiene un reactor especial que tiene un catalizador de paladio soportado en carbón¹⁸. Los métodos de reducción implican otros métodos y no solo los de fijación catalítica de hidrógeno pero estos tienen poco valor al ser implementadas en plantas comerciales.

El catalizador debe ser activo, selectivo y estable para un largo periodo de tiempo de vida. Catalizadores de tipo suspendido son fáciles de remover y adicionar sin necesidad de parar el proceso. Por lo que ellos pueden ser regenerados por mecanismos externos y ser regresados para mantener la actividad catalítica promedio a un nivel razonablemente alto.

Alternativamente el sistema de hidrogenación puede ser iniciado con relativamente baja concentración de catalizador y adicionar más catalizador conforme sea necesario para mantener el resultado deseado. Mientras el catalizador desactivado no impacte adversamente la química, este tipo de operación puede continuar hasta que la concentración del catalizador alcance un nivel donde mantener la suspensión sea limitada por el sistema de energía suministrado. El catalizador es entonces removido y regenerado o procesado para recuperar el metal y el ciclo puede ser repetido.

Un hidrogenador del tipo de lecho fijo no tiene las dificultades del catalizador en suspensión. Si el paladio permanece fijo y el soporte resiste el desgaste, las

necesidades de filtración deben ser menos rigurosas. Mantener un desgaste lento de la actividad para favorecer la química del proceso es una consideración primaria, dado el alto costo de las especies antraquinona. Periódicamente el hidrogenador debe de ser sacado de operación tanto para remplazar una porción de la cama, como para la regeneración *in situ* de la cama catalítica.

El catalizador níquel Raney utilizado en el proceso original Ried-Pfleiderer causó algunos problemas tales como una excesiva hidrogenación de los anillos aromáticos, era fácilmente desactivado por el oxígeno o el peróxido de hidrógeno y es pirofórico.

El uso de un catalizador de paladio por los principales productores de peróxido de hidrógeno, ha evitado los problemas asociados con el uso del níquel Raney. Este puede ser usado como paladio negro, pantalla de alambre o tela metálica o soportada en un portador para ser aplicado en suspensión o como lecho fijo. La actividad y selectividad del catalizador soportado son influenciadas tanto por las propiedades químicas y físicas del soporte y quizás más aún por el procedimiento de preparación.

Generalmente, los soportes tienen una alta resistencia a la colisión y son razonablemente lisos y esféricos para resistir desgaste, abrasión y fractura. Un verdadero soporte con un mínimo de aspereza y con un aspecto cercano a la unidad sería ideal para evitar el desgaste.

El más reciente y novel hidrogenador del tipo de lecho fijo utiliza un monolito en forma de panal de abeja que tiene alúmina y sílica de superficies modificadas, en las cuales, el paladio ha sido depositado. El diseño está establecido para ofrecer una estabilidad y mecanismos de transferencia de masa por largo tiempo.

2.1.5.5. Oxidación

La solución de trabajo hidrogenada, la cual ha sido filtrada o de alguna manera libre de catalizador, es oxidada mediante una reacción no catalizada con un gas que contiene oxígeno, el cual es generalmente aire ambiente, filtrado y comprimido.

Pueden ser usadas corrientes de gas y líquido a contracorriente o paralelo en sistemas simples o de múltiples etapas con o sin empaque o platos. Con el flujo paralelo hacia arriba, se maximiza la retención líquida, pero un buen diseño puede permitir que el peróxido de hidrógeno que se encuentra en la parte superior, se separe de la solución de trabajo y pueda ser drenado por las paredes del recipiente y ser recogido por la parte inferior. Esta solución puede acercarse a la concentración máxima teórica según lo establecido por el sistema y el coeficiente de distribución por lo que podría convertirse en una gran preocupación de seguridad.

En otro sistema, cuando se usa flujo a contracorriente, la retención líquida del flujo es menor, porque la solución de trabajo fluye hacia abajo de la columna, si en el trayecto una fase separada es formada, se enjuagará con la solución de trabajo en el extractor donde con seguridad se diluirá.

Porque la reacción toma lugar en la fase líquida, el líquido retenido en el reactor es importante, como lo son las propiedades físicas del líquido tales como, la viscosidad, la densidad y la tensión superficial. Esas propiedades afectan el tamaño de la burbuja de gas y por lo tanto la rapidez de reacción por las consideraciones del área límite de la fase y las propiedades de difusión. Químicamente, la rapidez de oxidación es también dependiente de la concentración de la antrahidroquinona, de la concentración de oxígeno en la fase líquida y la temperatura del sistema¹⁹. La reacción de oxidación también es exotérmica, liberando el restante 45% del calor de formación. La temperatura puede ser controlada por varias opciones ya descritas en la etapa de hidrogenación. Además del calor liberado por la reacción de hidrogenación, se debe de

considerar el calor de descomposición del peróxido de hidrógeno y el de la reacción directa del H_2O_2 con la hidroquinona en un sitio catalítico.

Ha sido reportado que la oxidación de las alquilantrahidroquinonas puede llevarse a cabo formando espumas no fundidas entre la solución de trabajo y el oxígeno o el gas que contiene el oxígeno²⁰ y por dispersión continua gas-líquido²¹. Se está buscando minimizar el consumo de energía y la inversión así como minimizar el tiempo de contacto para evitar los efectos de degradación de los componentes de la solución de trabajo.

2.1.5.6. Extracción del peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno formado en la etapa de oxidación es generalmente recuperado por extracción a contracorriente de la solución de trabajo oxidada, utilizando agua desmineralizada en una columna de extracción líquido-líquido de platos perforados. Las soluciones de trabajo usadas por los principales productores son menos densas que el agua así que entrarían cerca de la base de la columna y fluyendo hacia arriba como una fase dispersa. El agua entra a la columna por la parte superior y aumenta el contenido de peróxido de hidrógeno y densidad conforme fluye hacia abajo como una fase continua. Todos los principales productores conocidos usan columnas de platos perforados para estas trayectorias de flujo en la extracción.

Dependiendo del tipo y la composición de la solución de trabajo, las soluciones de peróxido de hidrógeno obtenidas por extracción están arriba de 45% en peso. Por razones de seguridad, un extracto acuoso de 45% en peso es un límite razonable para mantener el sistema inmiscible.

Las columnas y los platos son construidos de acero inoxidable 304, 316 o equivalentes, de bajo contenido de carbón. Son también materiales adecuados el aluminio y aleaciones con alto contenido de aluminio. Las ventajas particulares de los

platos perforados son alto rendimiento de procesamiento, alta eficiencia de plato y porque no tienen partes móviles, además, tienen bajos costos de mantenimiento. Otros métodos de extracción consideran usar dispositivos mecánicos rotatorios, columnas empacadas y columnas espreadoras.

El área libre de plato puede ser disminuida en los intervalos del domo al fondo así como la densidad diferencial entre la fase acuosa y la solución de trabajo. Este ajuste mantiene una profundidad constante de solución de trabajo en cada plato. Para este tipo de extractor, la distancia entre los platos (espaciamiento) es constante del domo al fondo de la torre. Alternativamente, el área del plato puede ser mantenida constante y la altura de inundación en el plato variable de tal manera que dé la caída de presión necesaria para el flujo.

Las propiedades del sistema líquido incluyendo densidad, viscosidad y tensión superficial, junto con los factores de diseño como el tamaño de orificio y la rapidez flujo másico, influyen en la formación de las gotas, del área superficial de transferencia y en la coalescencia de las gotas, importantes ellos para los fenómenos de transporte dentro del proceso.

Una investigación considerable en ingeniería ha sido llevada a cabo en Europa sobre el funcionamiento de los platos perforados de la columna y los factores de diseño. Para muchas soluciones de trabajo el diámetro óptimo individual de orificio en el plato es 2.5 a 3.0 mm. Los espaciamientos de plato son determinados más adecuadamente por experimentación. Redes hidrofóbicas hechas de polietileno, polipropileno, poli-(cloruro de vinilo) y poli-(tetrafluoroetileno) han sido usadas en el fondo de los platos para ayudar a la coalescencia de las gotas y la separación.

El peróxido de hidrógeno también puede ser recuperado de la solución de trabajo por destilación a vacío o por agotamiento con solventes orgánicos. La solución orgánica obtenida por agotamiento con solventes puede ser usada para preparar ácidos carboxílicos o puede ser extractada con agua para obtener una solución acuosa más

concentrada. Otros procesos describen el proceso de transferir el peróxido de hidrógeno de un solvente a otro.

2.1.5.7. Purificación y regeneración de la solución de trabajo

Una operación económica de un proceso de auto-oxidación orgánica radica en el uso adecuado de la costosa antraquinona. Durante cada ciclo de oxidación y reducción algunas cantidades finitas de antraquinona y solvente son afectados por la exposición física y química. En cierto punto, el control de las tetrahydroantraquinonas, epóxidos de tetrahydroantraquinona, hidroxiantronas y ácidos es requerido para mantener adecuadamente activa la concentración de la antraquinona, la actividad catalítica y la viscosidad y la densidad de la solución. Este control puede lograrse por la regeneración o el retiro de la solución de trabajo.

Tratando a la solución de trabajo con un catalizador de deshidrogenación se convierten las tetrahydroantraquinonas a las correspondientes antraquinonas.

En un tratamiento en donde con una olefina y en presencia de un catalizador de hidrogenación se convierten las oxantronas y en menor cantidad de tetrahydroantraquinonas a la correspondiente antraquinona²². Tratando la solución de trabajo con alúmina activada o silicato de aluminio/sodio a temperatura moderada (60 – 90 °C) en presencia de una fuente de protones tal como la antrahidroquinona (2) se convierten algunas de las tetrahydroantraquinona (3) a la correspondiente antraquinona, epóxido de tetrahydroantraquinona (9) al correspondiente alcohol epóxico de tetrahydroantraquinona y la oxantrona a la correspondiente antraquinona.

Otros procedimientos para regenerar las solución de trabajo incluyen tratamiento con bases, ácidos, óxidos metálicos, cloruros, silicatos o aluminosilicatos y ditionatos con oxígeno, ozono o purificado con agua de lavado. La regeneración oxidativa in situ

de antrona se hace: con la adición de pequeñas cantidades N,N-di-*n*-butilanilina en la solución de trabajo²³.

La recuperación de los componentes de la solución de trabajo incluye la recristalización de las antraquinonas, extracción de mezclas crudas con alcoholes bajos, uso de resinas de intercambio iónico o aislamiento de las hidroquinonas. La dilución de una solución de trabajo muy desgastada con *n*-heptano es sugerida para formar dos fases, donde muchos de los productos degradados pasan a la fase de heptano. El bajo punto de ebullición del heptano, permite hacerlo recuperable por destilación.

Otro método usado para separar los productos de degradación de la solución de trabajo implica la extracción con un compuesto aromático alquilado de 9 carbonos y un fluido de dióxido de carbono a 10 – 20 MPa y de -4 a 10 °C.

Los catalizadores de alúmina o aluminosilicatos de sodio usados para regenerar las soluciones de trabajo degradadas pierden actividad con el tiempo ya que los sitios activos son neutralizados, pero ellos también pueden ser regenerados.

2.1.5.8. Regeneración del catalizador de hidrogenación

A la fecha se han desarrollado procedimientos para recuperar el paladio del catalizador gastado así como métodos para su regeneración *in situ* o externo. Esos últimos métodos implican tratamiento con vapor de agua, oxidantes fuertes, amoniaco líquido o hidróxido de amonio concentrado, otras soluciones alcalinas, ácidos carboxílicos, peróxido de hidrógeno, solventes orgánicos o aire caliente en un rango entre 250 y 700 °C.

Muchos de los métodos implican múltiples etapas teniendo varios tratamientos consecutivos con solventes polares, hidróxido de amonio, vapor y gases que contienen

oxígeno para remover la materia orgánica absorbida o depositada sobre el paladio. Reducción periódica de la presión parcial del hidrógeno y tratamiento con un gas inerte tienden a prolongar la vida del catalizador eliminando el veneno del catalizador. Solo los tratamientos en los cuales el catalizador es esencialmente reconstituido permiten a éste regresar a su actividad original.

2.1.5.9. Otros métodos de producción

Como ya se ha mencionado, los métodos más utilizados para producir peróxido de hidrógeno son el proceso de auto-oxidación orgánica de antraquinonas y el proceso electroquímico, sin embargo, no son los únicos procesos para obtener peróxido de hidrógeno, ya que existen otros que se describirán a continuación.

- Auto-oxidación de alcoholes.

La oxidación parcial no catalizada de alcoholes primarios o secundarios usando aire u oxígeno en fase líquida da peróxido de hidrógeno y los correspondientes aldehídos o cetonas con buenos rendimientos. La rentabilidad de este proceso depende del valor de los subproductos, en este caso del aldehído o de la cetona.

Un proceso en fase líquida basado en la auto-oxidación de alcohol isopropílico fue operado por 20 años en Narco, Luisiana, por Shell Chemical Co. El subproducto, acetona, fue comercializado y mucho del peróxido de hidrógeno fue usado cautivamente para producir glicerol. La reacción que se lleva a cabo en este proceso se puede observar en el esquema 2.10. Este proceso fue cerrado a finales de los 70's por cuestiones económicas.

La auto-oxidación de alcoholes es llevada a cabo en un rango de temperatura de 70 a 160 °C y 10 a 20 atm. Esas condiciones mantienen al producto y los reactivos en

fase líquida y están cercanas a lo óptimo respecto a la rapidez de producción de peróxido de hidrógeno. Algunos aditivos mejoran los aspectos económicos del proceso, tales como, ácidos, nitrilos, estabilizadores y secuestradores de óxidos de metales de transición.



Esquema 2.10. Reacción de auto-oxidación del isopropanol para obtener peróxido de hidrógeno.

La mezcla final de reacción contiene peróxido de hidrógeno, agua, acetona y alcohol isopropílico residual, es separada en un evaporador. El agua y los orgánicos son obtenidos por el domo y posteriormente son refinados para recuperar la acetona y reciclar el alcohol isopropílico. El peróxido de hidrógeno es concentrado por el fondo y debe ser continuamente diluido con agua para mantener la concentración cerca del 45% para evitar problemas de seguridad que resultan al calentar peróxido de hidrógeno concentrado en contacto íntimo con materiales orgánicos.

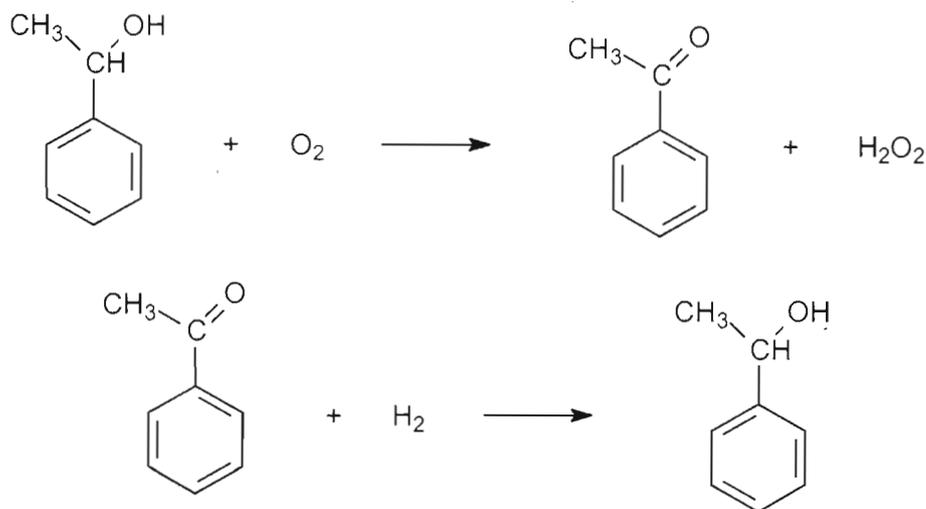
El peróxido de hidrógeno recuperado es purificado lavándolo con solvente, pasándolo a través de una resina de intercambio iónico y estabilizándolo⁷³.

Otro proceso de oxidación de alcoholes patentado por ARCO en los años 80's y 90's implican la oxidación del alcohol metilbencílico a acetofenona y peróxido de hidrógeno⁷⁴⁻⁷⁷. El alcohol metilbencílico es el principal co-producto del óxido de propileno. Producidos del propileno y el hidroperóxido de etilbenceno. Este último es producido por la oxidación de etilbenceno. El alcohol metilbencílico no tiene un valor comercial significativo y generalmente es deshidratado a estireno.

La acetofenona es el principal subproducto y es hidrogenada catalíticamente para regresar a alcohol metilbencílico. Este es oxidado con oxígeno molecular en fase líquida, dando acetofenona y peróxido de hidrógeno que es separado por destilación y

extracción, posteriormente la acetofenona es hidrogenada para regresar al alcohol y completar el ciclo, como se puede observar en el esquema 2.11.

Este proceso no ha sido comercializado, pero aparentemente el alcohol puede ser separado de su proceso de co-producción del óxido de propileno para mantener una posición económicamente competitiva.



Esquema 2.11. Ciclo de producción de peróxido de hidrógeno a partir del proceso de auto-oxidación del alcohol metilbencílico.

- Auto-oxidación de hidrocarburos.

El peróxido de hidrógeno puede ser preparado directamente por la oxidación parcial en fase vapor de hidrocarburos e indirectamente de algunos hidroperóxidos de hidrocarburos. Aunque muchas patentes han sido concedidas, ninguno de los procesos es sabido que se haya aplicado a escala comercial. Esos procesos de oxidación en fase vapor generan un gran número de subproductos los cuales complican la recuperación, purificación y concentración del peróxido de hidrógeno. Algunos métodos de recuperación han sido listados en la literatura, incluyendo destilación extractiva de la mezcla cruda de reacción usando ácido acético.

Los hidroperóxidos orgánicos pueden ser preparados por la oxidación en fase líquida de hidrocarburos seleccionados con relativamente alto rendimiento. Algunos procesos cíclicos para la producción de peróxido de hidrógeno de hidroperóxidos han sido patentados⁷⁸ y otros describen la reacción de hidroperóxido de *ter*-butilo con ácido sulfúrico para obtener peróxido de hidrógeno y alcohol *ter*-butilico o peróxido de *ter*-butilo.

- Auto-oxidación de compuestos de nitrógeno.

Procesos cíclicos basados en la oxidación de hidrazobenceno y dihidrofenazina para dar peróxido de hidrógeno y el correspondiente azobenceno – phenázina fueron desarrollados por Estados Unidos y Alemania durante la Segunda Guerra Mundial. Sin embargo, esos procesos no pudieron competir económicamente contra el proceso de auto-oxidación de la antraquinona.

- Sistemas de hidrólisis de peroxicarboxílicos.

El ácido peroxiacético es producido comercialmente por la auto-oxidación controlado del acetaldehído. Dentro de condiciones hidrolíticas, se forma una mezcla en equilibrio con el ácido acético y el peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno puede ser recuperado de la mezcla por destilación extractiva o por precipitación como la sal de calcio seguida de carbonatación con dióxido de carbono. Esos métodos no son practicados en una escala comercial. Alternativamente, el ácido peroxicarboxílico y alcoholes pueden ser tratados con un catalizador esterificante para formar H_2O_2 y el correspondiente éster⁷⁹.

- Combinación directa de hidrógeno y oxígeno.

El peróxido de hidrógeno puede ser formado directamente de las reacciones entre hidrógeno y oxígeno vía térmica, vía descarga eléctrica o vía metal-activado.^{80, 81} Los procesos silenciosos de descarga eléctrica han sido patentados, pero los requerimientos de energía son muy altos para ser utilizados comercialmente.

Desde 1910, el estudio para formar peróxido de hidrógeno por la combinación directa ha cambiado de investigadores. Las investigaciones durante los años 60's y 70's se enfocaron en procesos catalizados por metales del grupo del platino. Investigaciones más recientes han incluido el uso de catalizadores homogéneos tales como complejos orgánicos de paladio, fierro, platino e iridio; de catalizadores heterogéneos usando soluciones acuosas ácidas y algunos aditivos; y aquellos procesos que usan catalizadores heterogéneos y solventes orgánicos incluyendo acetona, metanol, fluorocarbonos y acetonitrilo. Algunos soportes de metales del grupo del platino han incluido materiales hidrofóbicos tales como teflón, polietileno, polipropileno y poliestireno, ácido silícico y carbón activado, sílica u alúmina.

En patentes de Du Pont⁸², el catalizador es preparado por rociado seco de una mezcla de sílica coloidal u otro soporte y sales de Pt/Pd. Se obtienen soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno al 20 % en peso, para condiciones de reacción de 10 a 17 °C y 140 kg/cm² con 60 a 70 % del hidrógeno alimentado que selectivamente forman peróxido de hidrógeno.

El interés ha continuado en la producción del peróxido de hidrógeno a partir de sus elementos, a pesar de la gran distancia que existe en relación al proceso de la antraquinona. Sin embargo, han sido construidas en escala no comercial plantas combinadas.

2.1.5.10. Purificación y concentración

El producto crudo de algún proceso del peróxido de hidrógeno puede ser usado tal cual, pero para los grados comerciales, es necesario purificarlos, concentrarlos y estabilizarlos. Los productos crudos de los procesos de base orgánica contienen impurezas orgánicas las cuales afectan el color, olor, tensión superficial y estabilidad, y son generalmente pretratados para reducir el contenido de carbón antes de la concentración y purificación final por varios métodos de destilación.

Los procedimientos incluyen extracción con solvente seguida de un agotador con aire opcional para eliminar el solvente residual y tratamiento con resinas sintéticas, polietileno, ceras, carbón, hidróxidos de aluminio y magnesio y alúmina. Han sido usadas resinas de intercambio iónico activas para eliminar tanto impurezas metálicas como ácidas.

Métodos patentados más recientemente, para purificar el peróxido de hidrógeno crudo, implican posterior contacto con una gasolina aromática en mezcladores estáticos, seguido por una serie de etapas de coalescencia para efectos de separación de fase, pasando la solución a través de columnas empacadas con resinas de copolímero de estireno–divinilbenceno con poros que contienen halógenos y pasando posteriormente la solución por una resina de intercambio aniónico, la cual ha sido pretratada con varios agentes quelantes, para eliminar iones metálicos y compuestos orgánicos.

La concentración de peróxido de hidrógeno, preparado por el proceso de auto-oxidación, puede ser llevada a cabo segura y convenientemente por destilación a presión reducida.

El peróxido de hidrógeno es concentrado durante la destilación y generalmente comercializado como un producto al 50 o 70 % en peso. Puede ser concentrado a más altos valores mediante redestilación o a través de técnicas de congelación – fusión.

2.1.5.11. Modificaciones al proceso de auto-oxidación orgánica

Una vez que se ha descrito el proceso de auto-oxidación orgánica, este ha tenido, a través del tiempo, una serie de modificaciones, siempre con la finalidad de hacer más eficiente a proceso de producción de peróxido de hidrógeno vía el proceso de las antraquinonas. Entre los principales cambios que se le han realizado a las diferentes secciones o componentes del proceso están los siguientes:

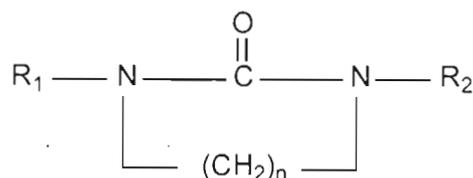
- Solvente o mezcla de solventes

Como ya se ha mencionado anteriormente, el solvente debe de tener ciertas características para poder ser utilizado en este proceso, pero una de las principales es que tengan una buena solubilidad de las antraquinonas y de las antrahidroquinonas.

Además, debe de tener otras importantes características, como por ejemplo, tener baja miscibilidad con el agua, lo cual es importante, ya que permite tener una mejor pureza del peróxido de hidrógeno extractado.

Estos compuestos también deben tener una conveniente viscosidad baja y un alto punto de ebullición para ser usados en el proceso. Es también de gran importancia que el coeficiente de distribución para el peróxido de hidrógeno entre el agua y el solvente sea tal que la solución acuosa tenga una alta concentración de H_2O_2 pero no tan alta para generar emulsiones explosivas con los solventes orgánicos.

Se encontró que ciertos derivados de ureas cíclicas, con la fórmula general que se observa en la figura 2.4, pueden ser utilizadas como solvente²⁴.



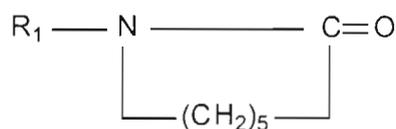
$$n = 1 - 5$$

R_1 y R_2 = Grupos alquilo de 4 a 8 átomos de carbón

Figura 2.4. Derivados de ureas cíclicas utilizadas como solvente en el proceso AO.

Se recomienda que lo más adecuado es utilizar compuestos con $n = 2 - 4$; como por ejemplo esta la dibutil-trimetilurea, la dibutil-butilenurea, la dihexil-butilenurea, etc. Estos solventes pueden ser utilizados solos o en combinación con solventes convencionales tales como los hidrocarburos.

También, se ha reportado que algunas caprolactamas alquil sustituidas pueden ser utilizadas como buenos solventes para el proceso de auto-oxidación, estas caprolactamas tienen la estructura mostrada en la figura 2.5²⁵.



R_1 = Grupos alquilo de 6 a 12 átomos de carbón

Figura 2.5. Estructuras de caprolactamas utilizadas como solvente en el proceso AO.

Como se puede observar, tanto el carbón como el nitrógeno forman la parte de la estructura cíclica y R_1 es un grupo alquilo.

Comparando los solventes aquí propuestos contra los mostrados en la tabla 1, estos solventes tienen una solubilidad igual o mejor para la antraquinona como para la antrahidroquinona con un substancial mejoramiento del coeficiente de distribución para el peróxido de hidrógeno entre la fase acuosa y la orgánica.

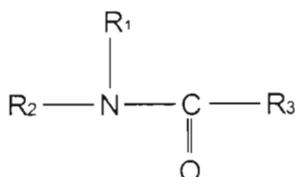
Es de gran ventaja que el coeficiente de distribución del peróxido de hidrógeno entre el agua y la mezcla de solventes sea tan alto que se pueda obtener una solución concentrada de peróxido de hidrógeno, pero no lo suficientemente alto para causar la aparición de emulsiones explosivas junto con los solventes orgánicos.

Además, dichos solventes tienen baja miscibilidad con el agua, lo cual es muy importante con respecto a la pureza del peróxido de hidrógeno extractado y el consumo de solvente, también tienen un alto punto de ebullición y una baja viscosidad.

Por otro lado, si aumentamos el tamaño de cadena de carbón de R_1 , se incrementa la miscibilidad con el agua, lo conveniente es que R_1 contenga de 6 a 8 átomos de carbón. Como ejemplo, se menciona la hexilcaprolactama y la octilcaprolactama.

Otros solventes que son recomendados tanto para la antraquinona como la antrahidroquinona y que tienen poca degradación durante las etapas de hidrogenación y oxidación, así como ser poco solubles en la fase acuosa son los que se muestran en la figura 2.6²⁶.

Ejemplo de estos solventes propuestos son la N-fenil-N-etil benzamida, la N-fenil-N-etil toluenamida, la N.N-difenilacetamida, etc.



R_1 y R_2 = Arilo de 1 a 8 átomos de carbono

R_3 = Aromático

Figura 2.6. Estructura de solventes utilizados en la producción de H_2O_2 .

Los solventes de este tipo constituyen un excelente solvente polar para formar una solución de trabajo que contenga quinonas, en especial el sistema etilantraquinona y tetrahydroetilantraquinona, el sistema terbutilantraquinona y tetrahydroterbutilantraquinona y el sistema amilantraquinona y tetrahydroamilantraquinona. Además, la solución de trabajo formada tiene una muy buena estabilidad en las etapas de oxidación y reducción.

- Catalizador de la etapa de hidrogenación

Otra modificación al proceso es el tipo de catalizador y la forma de utilizarlo. En primer lugar el níquel Raney utilizado en suspensión ha sido modificado por un catalizador de paladio depositado en un soporte.

Entre los problemas encontrados al utilizar el catalizador en suspensión se puede mencionar que la solución de trabajo antes de pasar a la etapa de oxidación no debe contener ninguna traza de metal noble del catalizador, ya que este ocasionaría la descomposición del peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, la solución de trabajo debe ser filtrada, dentro o fuera del reactor. El filtro, llamado filtro primario, debe ser complementado con filtros adicionales para asegurar que todo el catalizador sea retenido.

El uso de esos filtros, crea un número de dificultades, ya que el catalizador, que debe estar en suspensión para mantener la capacidad de hidrogenación, cubre las superficies del filtro primario y esto da como resultado que después de algún tiempo se reduzca la concentración del catalizador en el reactor de hidrogenación y con ello cause una reducción en la productividad. Además, las partículas de catalizador son quebradas por el agitador en partículas más pequeñas, lo cual significa que el filtro será atascado más rápidamente y esto además causará un flujo reducido de la solución de trabajo a través del reactor de hidrogenación.

Tanto la concentración del catalizador como la capacidad de filtración deben de ser restituidas. El filtro periódicamente es limpiado mediante "lavado de remolinos", para esta técnica, una parte de la solución, la cual esta libre de catalizador y ya ha abandonado el reactor, es periódicamente reciclada a través del filtro por medio de un incremento en la presión de la bomba. Sin embargo, entre esos lavados de remolinos, los filtros son nuevamente atascados, lo cual significa que continuamente se debe estar reponiendo catalizador, por lo que, el costo del proceso se incrementa considerablemente.

Para evitar las dificultades encontradas en la catálisis en suspensión hay varias sugerencias, entre las que se tienen: El mejorar el "lavado en remolinos", el uso de filtros de carbón activado para mejorar la separación del metal noble, catalizador finamente dividido o un reactor especial de hidrogenación sin medios de agitación para reducir el rompimiento de las partículas del catalizador.

Todos esos métodos anteriores, llevados a cabo en la etapa de hidrogenación con catalizador en suspensión, tienen la desventaja de que se requiere de un costoso filtro primario para separar el catalizador de la solución de trabajo que a pesar de que se lavan continuamente terminan por atascarse. Los filtros primarios entonces deben ser cambiados o son sujetos a extensivas operaciones de lavado para restaurar la capacidad de filtración a su nivel original.

Otra posibilidad de mejorar las dificultades encontradas con la catálisis en suspensión es usar en su lugar un catalizador llamado de lecho fijo, el cual consiste en un lecho de partículas de catalizador relativamente burdo, generalmente teniendo un diámetro de 1 a 10 mm. En tal catalizador, la solución de trabajo e hidrógeno son pasados a través de la cama de partículas, la cual, es mantenida en su posición por medio de algún tipo de soporte tal como una red o malla. En la figura 2.7 se puede observar un diagrama de cómo se lleva a cabo la etapa de hidrogenación con un catalizador de lecho fijo.

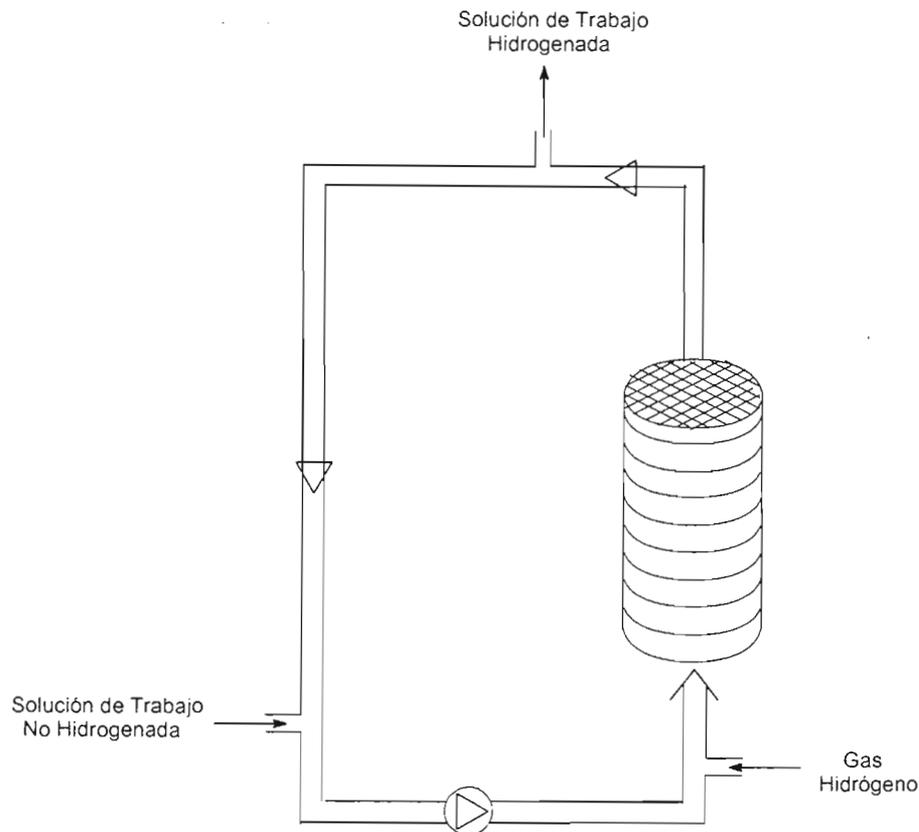


Figura 2.7. Etapa de hidrogenación en la producción de peróxido de hidrógeno utilizando un catalizador de lecho fijo.

Algunas dificultades en el uso de catalizadores de lecho fijo son encontradas a causa de la estructura, la cual, es formada con las partículas individuales, que pueden ser esféricas o tener una forma irregular y son empaçadas para formar un lecho. Para una eficiente utilización del catalizador, es requerido un contacto adecuado entre la superficie del catalizador y los reactivos, y ya que el hidrógeno disuelto en la solución de trabajo reacciona con los sitios activos, es de gran importancia, una eficiente transferencia entre el hidrógeno gaseoso de las burbujas a el hidrógeno disuelto en la solución de trabajo.

Para facilitar la disolución del hidrógeno en la solución de trabajo se ha propuesto introducir dentro de la cama catalítica capas de empaque inerte arregladas de acuerdo con el principio del sándwich, lo que implica un incremento en el volumen del reactor y por consiguiente en el volumen de la costosa solución de trabajo.

Para incrementar la productividad en el lecho catalítico sólido, debe incrementarse el flujo de hidrógeno, pero esto puede causar desgaste en las partículas del catalizador y con ello pérdidas del mismo. Para subsanar este problema se ha propuesto usar un tanque extra para saturar la solución de trabajo con hidrógeno a alta presión y después de lo cual, la solución de trabajo saturada de hidrógeno se pasa por el reactor de hidrogenación que contiene el lecho fijo. La desventaja de esta técnica es que se requiere presión y equipo adicional para la operación de saturación, además de un volumen adicional de solución de trabajo.

Otra desventaja al usar partículas para formar el lecho catalítico es que tiene la tendencia a formar canales de flujo separados para la solución de trabajo y el hidrógeno a través del lecho, lo cual, significa que el gas y el líquido son separados y con ello disminuye la eficiencia del catalizador.

Además, un lecho fijo de partículas implica el riesgo de tener una densidad de empaque no uniforme y con ello, diferentes estructuras de canales en diferentes partes del lecho, lo que hará que el flujo del hidrógeno y el flujo de la solución de trabajo sean diferentes en diferentes partes del lecho, con ello se puede incrementar la formación de subproductos no deseados, debido a que los tiempos de contacto son más grandes, descontrolados y más frecuentes en diversas partes del sistema.

Para restar estos problemas entre otros más, se ha propuesto el uso de un lecho formado de uno o más cuerpos de catalizador²⁷ ordenados y contruidos de una placa delgada de estructura coherente con canales paralelos donde el cuerpo catalítico siempre forma un lecho catalizador que tiene canales paralelos y longitud equivalente.

El cuerpo del catalizador esta contruido de placas planas y corrugadas alternadas formando canales paralelos como se observa en la figura 2.8. Una importante ventaja de este sistema es que todos los canales en el lecho catalítico son de igual longitud y geoméricamente uniformes, por lo que la caída de presión es distribuida uniformemente a través de los canales y el tiempo de contacto puede ser

mantenido constante a lo largo del lecho. De esta manera, la reacción de la antraquinona se mantiene constante y con ello se favorece la selectividad.

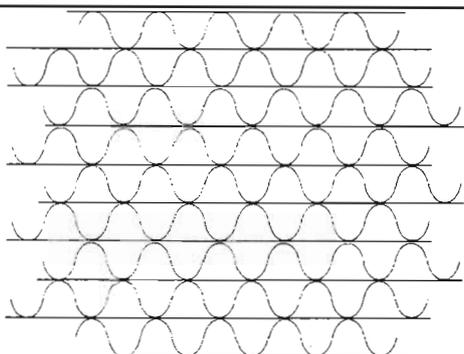


Figura 2.8. Corte del cuerpo del catalizador y los canales que lo forman.

El material catalítico activo puede ser alguno de los materiales empleados en el proceso de la antraquinona con catalizador suspendido, por ejemplo, algún metal noble solo o mezclado con otros metales. Los catalizadores convencionales para estos sistemas son el paladio, el platino, el rodio o mezclas de ellos.

- Estabilizadores

Se han adicionado al proceso inhibidores de la descomposición de los peróxidos y de la corrosión en la etapa de extracción con agua para proteger el material constitutivo de los equipos principalmente y los componentes del proceso²⁸.

En la práctica, la solución de trabajo circula en una serie de tres aparatos, que son, un hidrogenador, un oxidador y una columna de extracción líquido-líquido. El material constitutivo de esos equipos es aluminio, aunque en algunos casos se utiliza acero inoxidable.

Como en muchas síntesis orgánicas, las reacciones secundarias ocurren además de la reacción principal. Para este proceso, las reacciones secundarias ocurren en cada una de las tres fases del proceso y el rendimiento total del proceso es el producto de los

rendimientos parciales de cada operación. En las dos últimas etapas, oxidación y extracción, la presencia de peróxidos y oxígeno causan esas reacciones secundarias, que son esencialmente reacciones de oxidación de los elementos constitutivos de la solución de trabajo y de descomposición de los peróxidos.

También la descomposición de los peróxidos causa una corrosión más intensa del metal que forma las paredes del reactor que en general, como ya se ha mencionado, es aluminio. Esta corrosión también puede inducir a otras reacciones secundarias. Por eso, desde los inicios del proceso, se han adicionado inhibidores de la descomposición del peróxido de hidrógeno y de la corrosión del aluminio al agua de extracción.

Los estabilizadores más comúnmente usados son el pirofosfato de sodio, como un estabilizador del peróxido de hidrógeno y el nitrato de amonio, como un pasivador del aluminio.

Con respecto al oxidador, la aparente ausencia de una fase acuosa y la desecación debida al flujo de aire caliente (40 a 60 °C) que viaja a través de este, podría llevar a la creencia de que esto lo protegía de la corrosión y la descomposición. La operación del proceso muestra que este no es el caso, la presencia de sales orgánicas e inorgánicas, principalmente de sodio, produce una solución salina concentrada que es depositada en sus paredes y causa corrosión del metal unido a la descomposición de los peróxidos.

Es sabido que la adición de un estabilizador del peróxido de hidrógeno y un pasivador en el oxidador ofrece ventajas. La técnica establece el introducir constantemente una solución a una baja relación de solución acuosa que contiene pirofosfato de sodio y nitrato de amonio en la solución orgánica que va dentro del oxidador y también a la salida del oxidador para proteger aquellos accesorios colocados entre el oxidador y el extractor.

Otros compuestos que se utilizan como inhibidores son los ácidos organofosfónicos como el ácido dietilen-triamino-pentametilfosfónico tanto para inhibir la descomposición del peróxido de hidrógeno como para proteger al aluminio de la corrosión.

- Modificación a la estructura de la antraquinona

Se han desarrollado modificaciones en las estructuras químicas de las antraquinonas, principalmente en la alquilación de otras posiciones diferentes a la 2, lo que ha hecho que se obtenga una mejor solubilidad en solventes usados comúnmente en el proceso cíclico para producir peróxido de hidrógeno y con ello mejorar la producción²⁹.

Es bien sabido que se usan antraquinonas alquil substituidas y sus derivados tetrahydro en los procesos cíclicos para la producción de peróxido de hidrógeno. En algunos casos, la presencia de una cantidad limitada de la forma tetrahydro es considerada como una ventaja, ya que con ello, una concentración más alta de quinonas activas puede ser alcanzada³⁰. Sin embargo, dos desventajas son reconocidas de la forma tetrahydro: a) estos compuestos son menos solubles que la antraquinona de origen y precipitará de la solución más fácilmente; y b) se oxidan más lentamente.

Es importante en las operaciones comerciales de los procesos de antraquinona que la solución de trabajo empleada tenga una alta capacidad de síntesis de peróxido de hidrógeno por ciclo y que la solución de peróxido de hidrógeno obtenida en la etapa de extracción sea relativamente concentrada. La capacidad de síntesis por ciclo es determinada por la solubilidad de la forma antrahydroquinona o sus formas tetrahydro y del solvente o mezcla de solventes usados.

Las alquenantraquinonas pueden ser convertidas a las correspondientes tetrahydroalquilantraquinona, las cuales tienen excelente utilidad para formar parte de la solución de trabajo en el proceso cíclico para la producción de peróxido de hidrógeno.

Las tetrahydro-1-alkuilantraquinonas se caracterizan por tener el anillo tetrahydro sustituido, exhiben una solubilidad sobresaliente tanto en su forma antraquinona como en la forma antrahidroquinona en solventes comúnmente utilizados en el proceso de producción de peróxido de hidrógeno. Por eso, su alta solubilidad permite el uso de soluciones de trabajo con concentraciones sustancialmente más grandes de antraquinona que las utilizadas antes, con una consecuente capacidad de síntesis más alta y productos de extracción relativamente más concentrados en peróxido de hidrógeno.

La estructura química de los compuestos alquil-sustituido-1,2,3,4-tetrahydroantraquinona se puede observar en la figura 2.9.

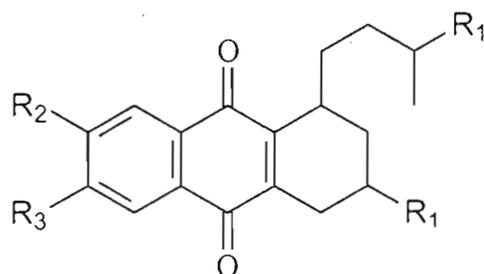
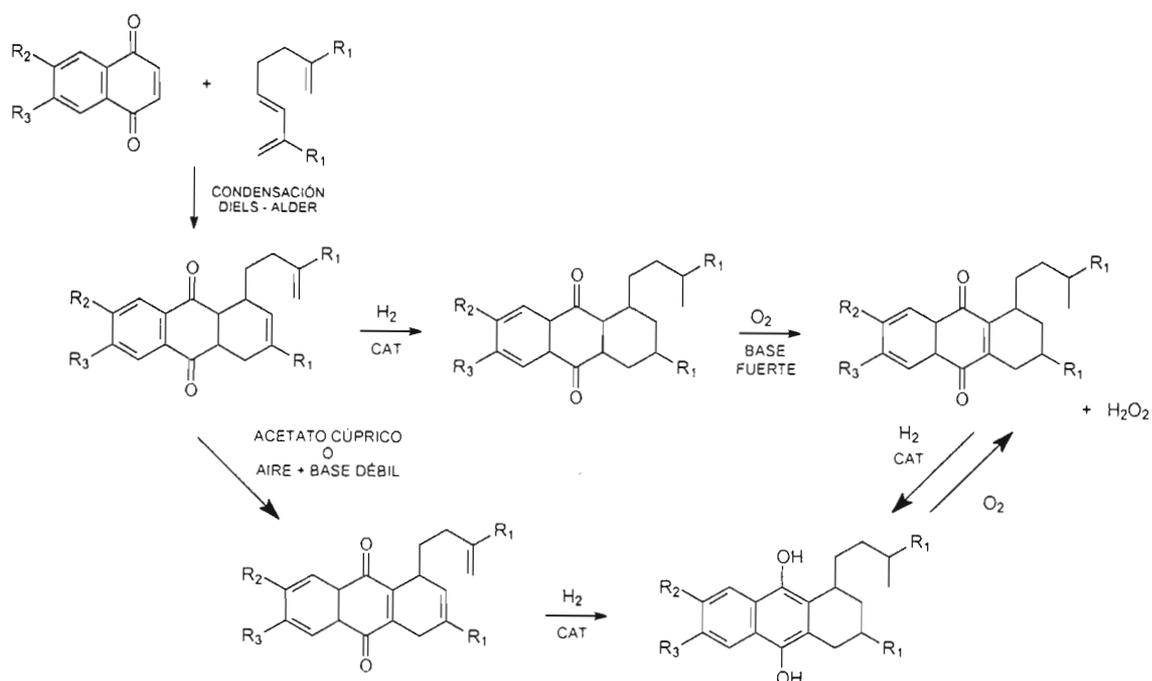


Figura 2.9. Estructura química de las alquilsustituida-1,2,3,4-tetrahydroantraquinonas.

Donde R_1 es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y R_2 y R_3 son hidrógeno o alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Es preferible que R_1 contenga de 1 a 3 átomos y más preferible que sea hidrógeno. Mientras R_2 y R_3 es preferible que sean hidrógeno.

La síntesis para preparar estos compuestos se puede observar en el esquema 2.12.



Esquema 2.12. Síntesis para la preparación de los compuestos tetrahidroquinona alquil sustituidos.

También se ha propuesto un compuesto 1-alkil-1,2,3,4-tetrahidroantraquinona de estructura que se puede observar en la figura 2.10.

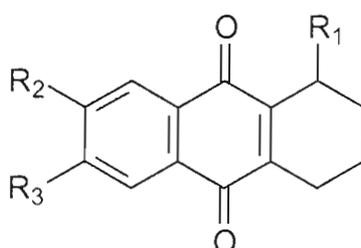
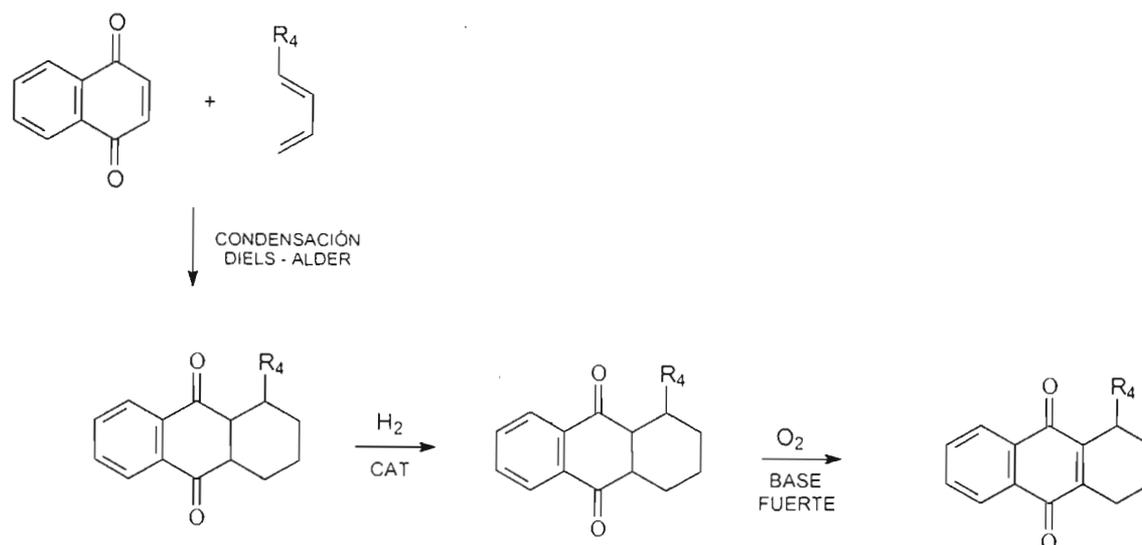


Figura 2.10. Estructura química de las 1-alkil-1,2,3,4-tetrahidroantraquinonas.

Para este caso R₁ un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbón y R₂ y R₃ son alquilos de 1 a 6 átomos de carbón o preferentemente son hidrógeno. La preparación de estos compuestos puede verse en el esquema 2.13.

En general, esas han sido las modificaciones que el proceso de la antraquinona ha sufrido al cabo del tiempo para obtener peróxido de hidrógeno, con ello, se ha

tratado de obtener mejores rendimientos tanto en la parte operativa como en la constitutiva.



Esquema 2.13. Síntesis para la preparación de los compuestos de 1-alkil-1,2,3,4-tetrahidroantraquinona.

2.1.6 PRODUCCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN MÉXICO

FMC Electro Química Mexicana S.A. de C.V. es el único productor de peróxido de hidrógeno en México desde hace 56 años. Actualmente, desde su planta localizada en Ecatepec, Estado de México, se extiende una sólida red de comercialización a lo largo de toda la República Mexicana.

Electro Química Mexicana brinda asistencia y apoyo técnico para el desarrollo y mejora de las aplicaciones específicas, así como en el diseño de sistemas de almacenamiento y manejo seguro del peróxido de hidrógeno. Además, como empresa filial de FMC Corp. cuenta con todo el soporte técnico y de seguridad de la empresa líder en la producción de peróxido de hidrógeno en América.

Electro Química Mexicana, desde su fundación se ha caracterizado por servir al mercado mexicano y de exportación, con productos de alta calidad y a precios

competitivos por lo que se ha mantenido como la empresa líder y la mejor opción que tienen los consumidores de peróxido de hidrógeno en México.

En el año de 1948 Electro Química Mexicana S.A. de C.V. inicia operaciones. A partir de ese año, se inicia la producción de peróxido de hidrógeno a través de un proceso electrolítico, del cual se deriva el nombre de la empresa: Electro Química Mexicana (EQM). Desde entonces, EQM ha sido una empresa que ha ido a la vanguardia, ya que ha modificado sus procesos productivos de acuerdo a la tecnología de punta disponible desde su fundación.

De esta forma en 1972, EQM cambió la producción de peróxido de hidrógeno del proceso electrolítico al de auto-oxidación, dando por consecuencia un substancial incremento en la capacidad instalada, así como una disminución en los costos de operación de la planta. Cabe mencionar que esta vanguardia tecnológica ha permitido incrementar la capacidad instalada de 2,250 toneladas/año llevándola hasta la capacidad actual de 12,000 toneladas/año.

De igual forma, los accionistas de EQM han ido cambiando de manera importante a lo largo de la historia de la empresa. Es así como en el año de 1955, la familia Trouyet se convirtió en uno de los principales accionistas de la empresa. Dos años después, en 1957, FMC Corp. fue invitada a participar como socio minoritario de EQM.

Al paso de los años, Grupo Interindustrias (cuyos propietarios eran la familia Trouyet y el Banco Nacional de México) se convirtió en el principal accionista de EQM, y fue en el año de 1990, cuando este grupo vendió en su totalidad el resto de la empresa (51%) a FMC Corp., quién actualmente es el dueño absoluto de esta exitosa compañía.

El producto que esta empresa ofrece es el peróxido de hidrógeno grado estándar, que es formulado con un sistema estabilizante a base de estaño inorgánico, para lograr una alta estabilidad y un prolongado tiempo de almacenamiento.

El producto fabricado y envasado en las instalaciones de Electro Química Mexicana S.A. de C.V., en concentraciones de 35%, 50% y 70% cumple con pruebas rigurosas de estabilidad así como con las especificaciones de altos estándares de calidad.

El peróxido de hidrógeno grado estándar, es el producto más recomendado para propósitos industriales y se recomienda su uso siempre que sea posible, sobre los otros grados de peróxido de hidrógeno. Las propiedades de sus productos se pueden observar en la tabla 2.2.

Tabla 2.2

Propiedades y especificaciones de los productos de Electro Química de México.

Especificaciones	35%	50%	70%
H ₂ O ₂ concentración en peso, %	35.0 - 35.3	50.0 - 50.3	70.0 - 70.3
Estabilidad, 24 horas a 100°C, %	>96.0	>96.0	>96.0
Propiedades típicas	35%	50%	70%
Pérdida %, ensayo (1 año a 25°C)	<0.7	<1.0	<1.4
pH aparente	2.0-3.0	1.0-2.0	0-1.0
Contenido de Oxígeno Activo, %	16.5	23.5	32.9
Densidad (Kg/m ³ o g/L) 20°C	1126	1198	1294
Punto de ebullición, °C	108	114	126
Punto de congelación, °C	-35	-52	-40

Electro Química Mexicana S.A. de C.V. comercializa el peróxido de hidrógeno envasado en porrones y contenedores de polietileno y a granel en pipas de acero inoxidable. Los porrones de polietileno contienen 60 litros equivalentes a 70 Kg netos; los contenedores de polietileno (totes) contienen 1,000 litros equivalentes a 1,100 Kg netos y los embarques a granel en pipa desde 7 toneladas hasta 30 toneladas.

Todo el sistema de distribución para el transporte del peróxido de hidrógeno cumple con las regulaciones marcadas por la legislación nacional en la materia, así como con altos estándares de calidad que garantizan la entrega segura del producto en las instalaciones donde es requerido.

Tomando en cuenta el último censo económico en México³¹ podemos observar la producción de peróxido de hidrógeno que se ha llevado a cabo en el país. Esto se puede observar en la tabla 2.3.

Es importante ver que el peróxido de hidrógeno tiene un consumo considerable a nivel industrial y más aún, si le sumamos el de uso médico, además, este se podría incrementar si se utiliza en todos aquellos procesos como los de tratamiento de aguas residuales, que se han visto limitados por los altos costos de este.

Tabla 2.3
 Datos económicos de peróxido de hidrógeno en México.

PRODUCCIÓN Y VENTAS

Producto	Unidad Medida	Producción			Ventas Netas			
		Cantidad	Valor	Precio Medio	Total		Mercado Nacional	Mercado Extranjero
					Cantidad	Valor		
			Miles de Pesos	Pesos			Miles de pesos	
Agua Oxigenada	Miles Lts	6515	247569	37999.847	6515	247569	184641	62928

MATERIAS PRIMAS Y AUXILIARES CONSUMIDAS

Producción de ácidos, bases y sales inorgánicas

Materias Primas y Auxiliares	Unidad y Medida	Total			Mercado de origen	
		Cantidad	Valor	Precio Medio	Nacional	Extranjero
Agua Oxigenada	Miles Lts	241	315	1307.054	233	82

MATERIAS PRIMAS Y AUXILIARES CONSUMIDAS

Producción de perfumes, cosméticos y similares (Solventes no alcohólicos)

Materias Primas y Auxiliares	Unidad y Medida	Total			Mercado de origen	
		Cantidad	Valor	Precio Medio	Nacional	Extranjero
Agua Oxigenada	Miles Lts	10695	69420	6490.884	44498	24922

MATERIAS PRIMAS Y AUXILIARES CONSUMIDAS

Producción de perfumes y cosméticos (Sales y otros compuestos químicos)

Materias Primas y Auxiliares	Unidad y Medida	Total			Mercado de origen	
		Cantidad	Valor	Precio Medio	Nacional	Extranjero
Agua Oxigenada	Miles Lts	15	109	7266.667	109	-----

MATERIAS PRIMAS Y AUXILIARES CONSUMIDAS

Productos químicos diversos

Materias Primas y Auxiliares	Unidad y Medida	Total			Mercado de origen	
		Cantidad	Valor	Precio Medio	Nacional	Extranjero
Peróxido de hidrógeno	de Toneladas	1661	8410	5063.215	8410	-----

MATERIAS PRIMAS Y AUXILIARES CONSUMIDAS

Compuestos inorgánicos

Materias Primas y Auxiliares	Unidad y Medida	Total			Mercado de origen	
		Cantidad	Valor	Precio Medio	Nacional	Extranjero
Peróxido de hidrógeno	de Kg	128720	758	5889	710	48

2.2 POLÍMEROS

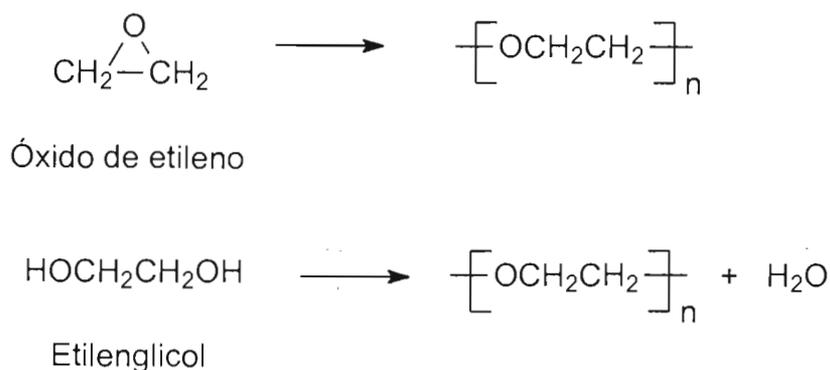
Los polímeros son grandes moléculas constituidas por unidades simples repetitivas. El nombre es derivado del griego Πολυς que significa "muchos", y Μερως que significa "parte"³². Macromolécula es un término sinónimo de polímero. Los polímeros son sintetizados a partir de moléculas simples llamadas monómeros ("parte simple").

Como ya hemos mencionado, el término polímero se refiere a una gran molécula o macromolécula, de la cual su estructura depende del monómero o monómeros usados en su preparación. Si solo unas pocas unidades monoméricas son unidas, el resultado es un polímero de bajo peso molecular que es llamado oligómero (del griego ολιγος, "pocos"). Así, todos los polímeros sintéticos son preparados por la unión de monómeros.

Otra definición es que los polímeros son macromoléculas construidas por la unión de un gran número de moléculas más pequeñas. Estas moléculas pequeñas, que combinadas unas con otras para formar moléculas poliméricas, son llamados monómeros, y la reacción mediante la cual se combinan se le llama polimerización. Las moléculas pequeñas pueden ser cientos, miles o cientos de miles dentro de un polímero. Cuando se habla de polímeros, se está involucrando a materiales que tienen pesos moleculares dentro del intervalo de $[10^4 - 10^7]$.

Los polímeros fueron originalmente clasificados por Carothers (1929) en polímeros de condensación y de adición³³, con base a que la unidad repetitiva contenga o no los mismos átomos que el monómero. Así, un polímero de adición tiene los mismos átomos que el monómero en su unidad repetitiva, mientras que los polímeros de condensación contienen menos a causa de la formación de subproductos durante el proceso de polimerización. Los procesos de polimerización correspondientes serán entonces llamados polimerización por adición y polimerización por condensación.

Esta clasificación puede generar confusión, por lo que fue reconocido en años posteriores que muchos tipos importantes de polímeros pueden ser preparados tanto por procesos de adición y condensación. Como por ejemplo, la formación de un poliéter a partir del óxido de etileno y del etilenglicol, como se puede observar en el esquema 2.14.



Esquema 2.14. Reacciones para formar un poliéter.

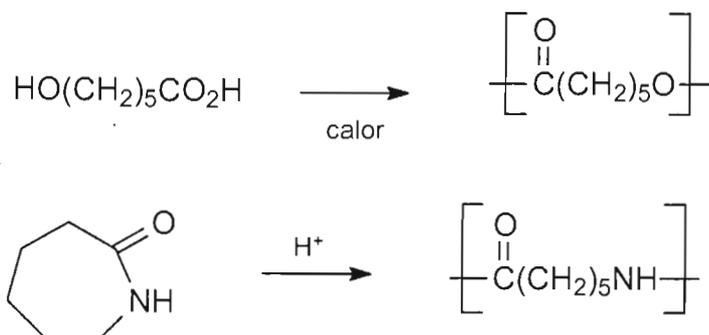
Los polímeros que tienen idénticas unidades repetitivas, pero formados por reacciones enteramente diferentes, no necesariamente tienen propiedades idénticas. De lo contrario, las propiedades físicas y mecánicas pueden diferir marcadamente porque los diferentes procesos de polimerización pueden provocar diferencias en el peso molecular, los grupos terminales, la estereoquímica o posiblemente ramificar la cadena.

En años más recientes el énfasis ha cambiado para clasificar los polímeros de acuerdo a si la polimerización ocurre en un modo de reacción por etapas o crecimiento por etapas o por propagación de un crecimiento de cadena.

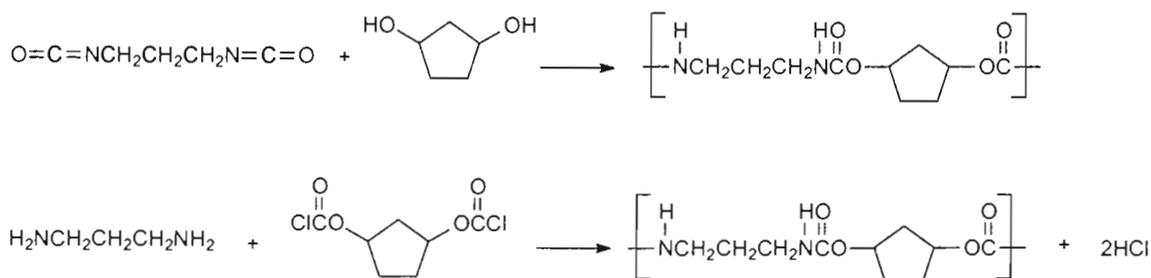
- Polimerización por reacción en etapas

Hay dos propuestas para preparar polímeros lineales por reacción en etapas, una teniendo ambos grupos funcionales reactivos dentro de la misma molécula y el otro

teniendo dos monómeros bifuncionales. Ejemplos de estas reacciones se pueden ver en el esquema 2.15 para el primer caso y en esquema 2.16 para el segundo caso.



Esquema 2.15. Reacciones de polimerización por reacciones en etapas con monómeros que tienen ambos grupos funcionales reactivos.



Esquema 2.16. Reacciones de polimerización por reacciones en etapas con monómeros bifuncionales.

- Polimerización por reacción en cadena

La polimerización en cadena implica dos etapas cinéticas distintas, la iniciación y la propagación. La primera requiere de un iniciador para comenzar la reacción. El iniciador debe ser, por ejemplo, un radical libre ($R\cdot$) que inicia la polimerización de un monómero tal como el etileno.

Alternativamente, el iniciador debe ser un anión ($B:^-$) para iniciar la polimerización de apertura de anillo de un monómero cíclico como el óxido de etileno. Otros tipos de iniciadores incluyen compuestos catiónicos y complejos de coordinación.

Tanto en polimerización por adición como por apertura de anillo, la reacción se propaga a una cadena terminal reactiva y continua hasta una reacción de terminación dejando la cadena inactiva (por ejemplo una reacción de combinación de radicales) o hasta que el monómero es consumido completamente.

Muchos plásticos están formados de macromoléculas orgánicas naturales o sintéticas, en las cuales grandes cadenas de átomos son unidas por enlaces covalentes para formar una copia de grupos simples de átomos. Las propiedades físicas de esas grandes cadenas están en función de la longitud de la cadena y del grado de atracción entre esas cadenas.

Una longitud de cadena que contenga mil de las unidades repetidas (monómeros) en la macromolécula es generalmente esencial para que el polímero pueda ser considerado de interés comercial. El número de unidades repetidas puede ser expresado por el grado de polimerización que es designado como GP. Es decir, el grado de polimerización (GP) se refiere al número total de unidades estructurales, incluyendo los grupos terminales, y por lo tanto, es relacionado tanto por la longitud de la cadena como por el peso molecular.

Si una macromolécula sólida se comporta como un elastómero, un plástico o una fibra, eso dependerá de la magnitud de las fuerzas de atracción intermoleculares. Todos los polímeros usados son caracterizados por tener un alto módulo de elasticidad a una temperatura muy baja. Sin embargo, este módulo decrece conforme la temperatura se incrementa y el producto llega a ser parecido al cuero a una temperatura característica llamada temperatura de transición vítrea (T_g).

En general, los polímeros están caracterizados por dos tipos de temperaturas de transición, la temperatura de fusión cristalina (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g). La temperatura de fusión cristalina es aquella en la que el campo cristalino de una muestra de polímero se funde. La temperatura de transición vítrea es en la que el

campo amorfo de un polímero toma las propiedades características del estado cristalino, es decir, cuando del estado cristalino toma las características del caucho o la goma.

Las macromoléculas se comportan como elastómeros arriba de la temperatura de transición vítrea si están presentes unos pocos entrecruzamientos, y se comportan como plásticos o como fibras por abajo de esta temperatura característica. Las mejores fibras tienen fuerzas de atracción intermolecular muy grande y un alto grado de simetría molecular, la cual es requerida para la cristalinidad. Las propiedades de los plásticos están entre las de las fibras y las de los elastómeros.

2.2.1 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES

Se considera que comercialmente, los polímeros vinílicos son los más importantes de todos los tipos de polímeros. El polietileno (de alta y de baja densidad), el poli-(cloruro de vinilo), el poliestireno y el polipropileno encabezan el mercado en su volumen total de producción y continuara en ascenso en un futuro previsible.

Por esta razón, muchas investigaciones han sido realizadas en el área de la polimerización vinílica a diferencia de otros tipos de polímeros. Por conveniencia se ha clasificado a todos los polímeros preparados por reacciones de adición de dobles enlaces carbono – carbono como polímeros vinílicos.

Por consiguiente, las reacciones de polimerización vinílicas, son procesos de reacción en cadena, el cual es el caso de muchas polimerizaciones por adición y ellas requieren de un iniciador para empezar la reacción. La polimerización ocurre en la terminal reactiva de la cadena creciente; por lo tanto, altos pesos moleculares son alcanzados rápidamente a relativamente bajos porcentajes de conversión y el monómero esta siempre presente en cantidades significativas durante el proceso.

Una amplia variedad de tipos de monómeros se confieren ellos mismos a la polimerización por radicales libres.

2.2.1.1 Radicales libres

El término radical libre³⁴ se designa a cualquier átomo, o grupo de átomos, que tienen un número impar de electrones. Ya que el número de electrones es impar, los electrones en un radical libre no pueden estar todos apareados. Aunque un radical libre ordinario no tiene carga positiva o negativa, constituye una especie altamente reactiva a causa del electrón no apareado. Un radical libre se encuentra, por lo general, como un intermediario de reacción de alta energía, no aislable.

Un compuesto intermediario tiene un tiempo de vida finito; un estado de transición no. En el estado de transición, las moléculas experimentan ruptura y formación de enlaces. En un intermediario no hay ni ruptura ni formación de enlaces.

El amontonamiento de átomos en las estructuras se llama impedimento estérico. Cuando hay grupos grandes en un espacio pequeño, las repulsiones entre los grupos son fuertes y, por lo tanto, la energía del sistema es alta.

Por lo general, se simboliza a un radical libre como un único punto, que representa el electrón no apareado. La forma de simbolizarse se observa en las figuras 2.11 y 2.12.

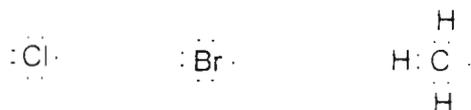


Figura 2.11. Fórmulas Lewis de radicales libres.

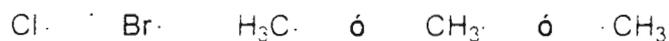


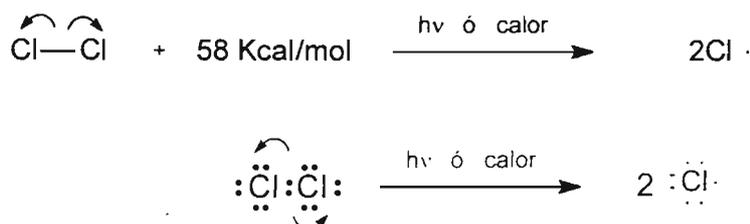
Figura 2.12. Fórmulas generales para representar radicales libres.

El mecanismo de una reacción por radicales libres se considera como una serie gradual de reacciones³⁴:

- a. Reacción de iniciación de los radicales libres.
- b. Reacción de propagación de los radicales libres.
- c. Reacción de terminación de radicales libres.

- Iniciación de radicales libres

Como el término lo indica, el paso de iniciación es la formación inicial de radicales libres. Por ejemplo, en la cloración del metano, el paso de iniciación es la ruptura homolítica del Cl₂ en dos radicales libres de cloro. La energía para esta reacción es proporcionada por la luz ultravioleta o por el calentamiento de la mezcla de reacción a cierta temperatura, como se puede observar en el esquema 2.17.

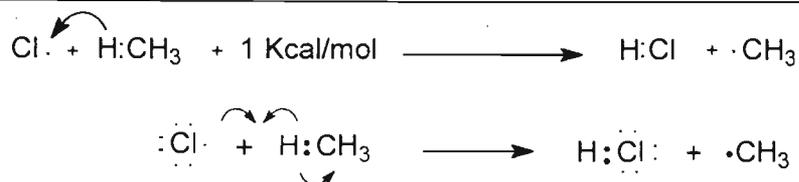


Esquema 2.17. Reacción de iniciación de radicales libres.

- Propagación

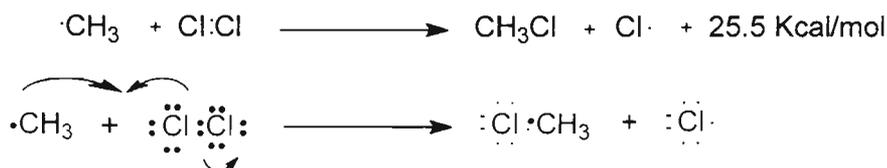
Después de su formación, el radical libre cloro inicia una serie de reacciones en las que se forman nuevos radicales libres. Estas reacciones se llaman colectivamente, pasos de propagación de la reacción por radicales libres. En efecto, la formación inicial de unos cuantos radicales libres lleva a la propagación de nuevos radicales libres en una reacción que se perpetua a sí misma, llamada reacción en cadena.

Como primer paso de la propagación, el radical libre reactivo cloro sustrae un átomo de hidrógeno del metano, para dar el radical libre metilo y ácido clorhídrico (HCl), que se puede ver en el esquema 2.18.



Esquema 2.18. Primer paso de la reacción de propagación de radicales libres.

El radical libre metilo es también reactivo. En el segundo paso de la propagación, el radical libre metilo sustrae un átomo de cloro del Cl_2 , como se observa en el esquema 2.19.



Esquema 2.19. Segundo paso de la reacción de propagación de radicales libres.

Este paso da uno de los productos de la reacción total, el clorometano. Este paso regenera también un nuevo radical libre cloro, que puede sustraer un átomo de hidrógeno de otra molécula de metano y comenzar de nuevo la secuencia de la propagación.

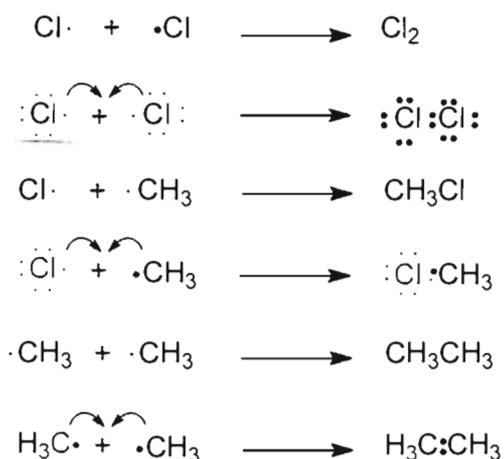
El proceso en teoría, podría continuar indefinidamente, ya que un radical libre $\text{Cl}\cdot$ origina una reacción y produce un radical $\text{Cl}\cdot$. Sin embargo, es de imaginar, que la reacción no continúa indefinidamente. El número de ciclos (es decir, el número de veces que se pasa a través de las etapas de propagación), se llama longitud de la cadena. La longitud de la cadena de una reacción por radicales libres depende parcialmente de las energías de los radicales libres que intervienen en la propagación.

Para la cloración de un hidrocarburo por radicales libres, la longitud de cadena es aproximadamente de 1000.

- Terminación

El ciclo de propagación se rompe por las reacciones de terminación. A veces dos radicales pueden chocar, combinarse y formar un producto estable. Cuando esto sucede, el ciclo de reacciones se interrumpe y termina la cadena³⁴. Cualquier reacción, que lleva a la destrucción de radicales libres o a la formación de radicales libres estables, no reactivos, puede terminar el ciclo de propagación de radicales libres, como se puede ver en el esquema 2.20.

El segundo paso de terminación es un ejemplo de una reacción de acoplamiento: la unión de dos grupos alquilo. Sin embargo, estos pasos de terminación suceden con poca frecuencia porque la concentración de radicales en cualquier momento es muy pequeña. Así la probabilidad de que dos radicales choquen también es muy baja³⁵.



Esquema 2.20. Reacción de terminación de radicales libres.

2.2.1.2 Iniciadores de polimerización por radicales libres³³

Algunos monómeros, principalmente el estireno y el metacrilato de metilo y algunos cicloalcanos, polimerizan con calentamiento en ausencia de algún iniciador de radicales libres. Muchos monómeros, sin embargo, requieren de algún tipo de iniciador.

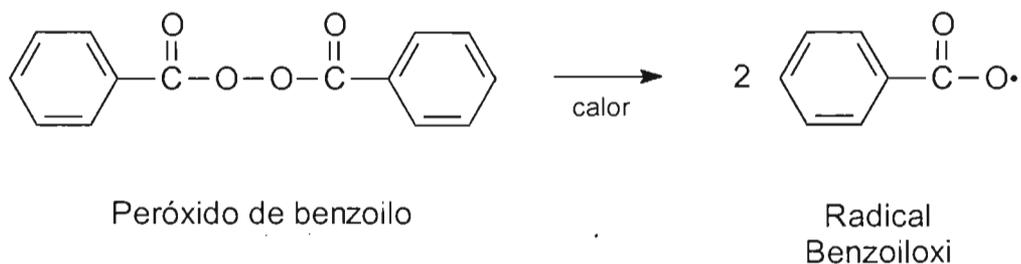
Un gran número de iniciadores de radicales libres están disponibles; ellos pueden ser clasificados en cuatro tipos principales: peróxidos e hidroperóxidos; compuestos azo; iniciadores redox y algunos compuestos que forman radicales libres dentro de la influencia de luz (fotoiniciadores). Alta energía de radiación (partículas α y β y rayos γ y x) pueden promover también la polimerización por radicales libres, pero la radiación es comúnmente menos usada. Hay otro método de iniciación denominado polimerización por plasma que es una polimerización iniciada por un gas parcialmente ionizado generado por una descarga incandescente de radiofrecuencia.

- Peróxidos e hidroperóxidos

De los varios tipos de iniciadores, los peróxidos (ROOR) y los hidroperóxidos (ROOH) son los más utilizados. Ellos son térmicamente inestables y se descomponen en radicales libres a una temperatura y rapidez que depende de su estructura.

El peróxido más comúnmente utilizado es el peróxido de benzoilo, el cual sufre una homólisis térmica para formar radicales benzoiloxi como se puede observar en el esquema 2.21.

Los radicales benzoiloxi pueden sufrir una variedad de reacciones antes de adicionarse al monómero, incluyendo recombinación, descomposición a radicales fenilo y dióxido de carbono, y combinación de radicales como se puede observar en el esquema 2.22. La reacción de descomposición inducida es otra reacción de "desperdicio".



Esquema 2.21. Reacción de descomposición térmica del peróxido de benzoilo.

Estas reacciones secundarias ocurren a causa del efecto limitante de las moléculas del solvente (el efecto "jaula") y da como resultado, que la concentración de radicales iniciadores es reducida.

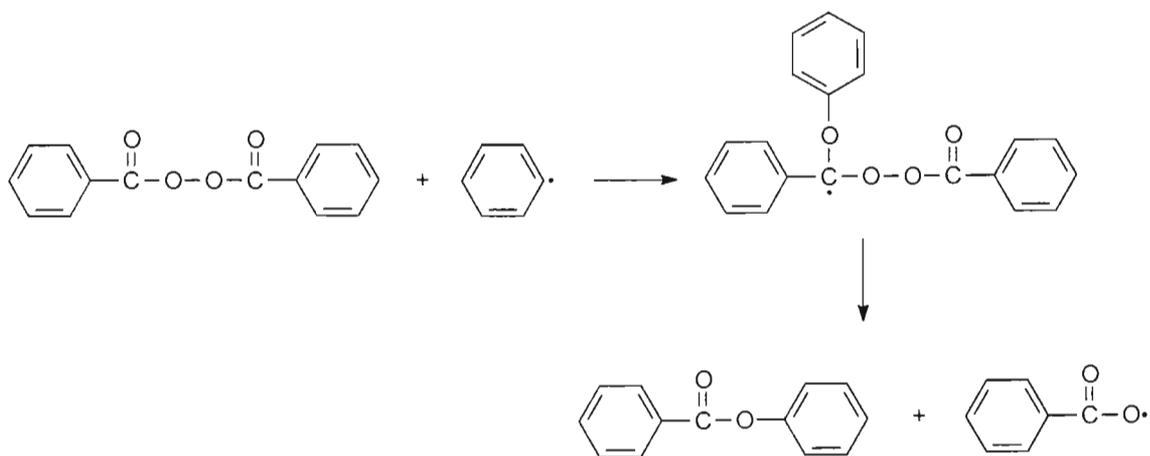
Reacción de descomposición



Reacciones de combinación



Reacción de descomposición inducida



Esquema 2.22. Reacciones secundarias de los radicales benzoiloxi.

Otros dos iniciadores comunes son el peróxido de diacetilo y el peróxido de di-*t*-butilo. Los hidroperóxidos tales como el hidroperóxido de cumilo descomponen para formar radicales alcohoxi e hidroxi. Estos compuestos se pueden ver en la figura 2.13.

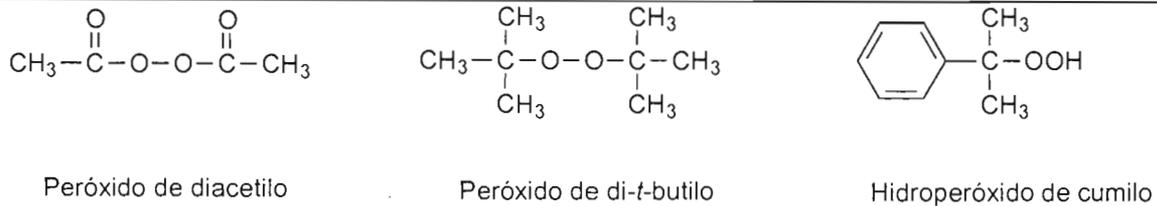


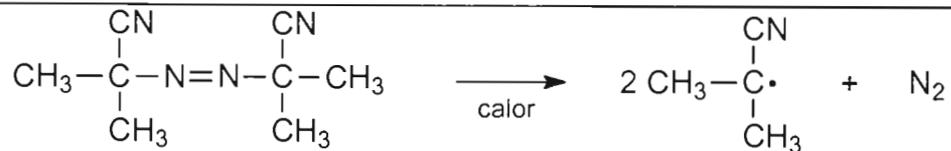
Figura 2.13. Estructura de compuestos formadores de radicales libres.

Para saber cual de las reacciones ocurren, esto dependerá de la estructura del peróxido, la estabilidad del radical libre inicialmente formado y de la reactividad del monómero. Idealmente, un iniciador peróxido sería relativamente estable a temperatura ambiente pero descompondría lo suficientemente rápido a la temperatura de la polimerización para asegurar una rapidez de reacción práctica.

El peróxido de benzoilo (tiempo de vida medio de 30 minutos a 100 °C), tiene la ventaja de que los radicales benzoiloxi son lo suficientemente estables para que ellos tiendan a reaccionar con las moléculas de monómero más reactivas antes de formar dióxido de carbono y así reducir el iniciador a desperdicio.

- Compuestos Azo

Los compuestos azo utilizados más comúnmente son aquellos que tienen los grupos ciano en el carbono unido al enlace azo, por ejemplo el α,α' -azobis(isobutironitrilo) (AIBN) el cual descompone a relativamente bajas temperaturas (tiempo de vida medio 1.3 horas a 80 °C). La fuerza directora en la descomposición es hacia la formación de nitrógeno y el radical cianopropilo, como se observa en el esquema 2.23.

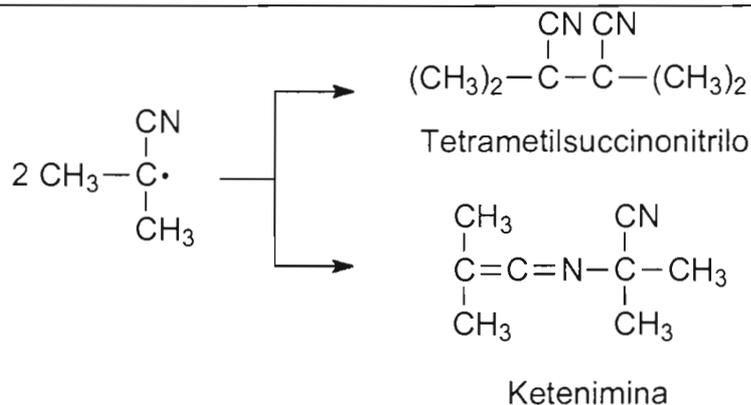


α, α' -azobis(isobutironitrilo)

(AIBN)

Esquema 2.23. Reacción de descomposición térmica del α, α' -azobis(isobutironitrilo).

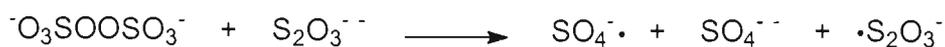
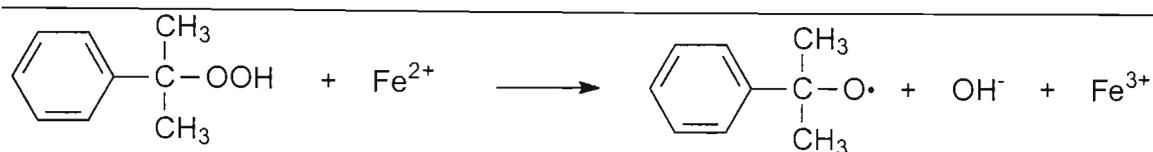
Al igual que con la descomposición del peróxido, los radicales formados inicialmente pueden combinarse en el solvente "jaula" para disminuir la concentración del iniciador. La combinación lleva a la formación de la tetrametilsuccinonitrilo y la ketenimina, como se observa en el esquema 2.24.



Esquema 2.24. Reacciones de descomposición del radical cianopropilo.

- Iniciadores Redox

La producción de radicales libres por reacciones de transferencia de un electrón es particularmente útil en la iniciación de polimerización a baja temperatura y polimerización en emulsión. Algunos ejemplos típicos se pueden observar en el esquema 2.25. Además de que pueden ser empleados a bajas temperaturas, con los sistemas redox la rapidez de reacción es fácil de controlar variando la concentración del ión metálico o el peróxido.



Esquema 2.25. Sistemas redox para la formación de radicales libres.

- Fotoiniciadores

Los peróxidos y los compuestos azo se disocian fotolíticamente tan bien como térmicamente. La principal ventaja de la fotoiniciación es que la reacción es esencialmente independiente de la temperatura, por lo que las polimerizaciones pueden ser llevadas a cabo a bajas temperaturas. Además, es posible un mejor control de la reacción de polimerización porque bandas de longitud de onda estrechas pueden ser usadas para iniciar la descomposición y la reacción puede ser parada simplemente quitando la fuente de luz.

Una gran variedad de compuestos fotolábiles están disponibles, incluyendo disulfuros, benzoina y bencilo, como se puede observar su estructura en la figura 2.14.

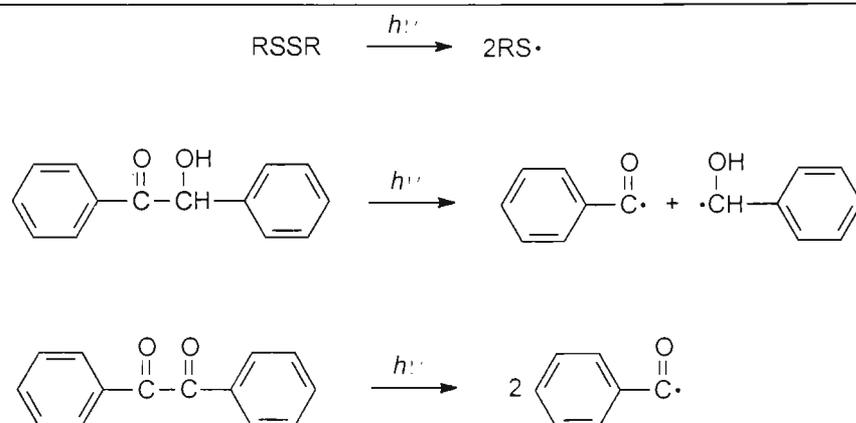


Figura 2.14. Algunos compuestos fotolábiles.

- Iniciación térmica

Algunos monómeros polimerizan lentamente con calentamiento en ausencia de un iniciador. En tal caso, la especies iniciadoras de radicales libres son generadas *in situ* por mecanismos, que en muchos casos, no son bien entendidos.

Uno de los monómeros vinílicos comercialmente importantes, el estireno sufre polimerización térmica muy rápidamente. Aparte de algunas aplicaciones limitadas con estireno, la polimerización térmica ha sido comercialmente usada solo con algunos polímeros u oligómeros.

2.2.1.2 Técnicas de polimerización por radicales libres

La polimerización por radicales libres puede ser realizada en masa, suspensión, solución o emulsión. Cada uno de los métodos tiene ventajas y desventajas que pueden ser vistas en la tabla 2.4³³.

- Masa

La polimerización en masa es la más simple desde el punto de vista de la formulación y el equipo, pero también es el más difícil de controlar, particularmente cuando la reacción de polimerización es exotérmica. Esto, acoplado con problemas de transferencia de calor, como el incremento de la viscosidad de la solución polímero-monómero, limitan el uso de los métodos en masa para su aplicación comercial, a pesar de que procesos en masa más eficientes han sido desarrollados en años recientes.

Tabla 2.4

Técnicas de polimerización por radicales libres.

Método	Ventajas	Desventajas
Masa	<ul style="list-style-type: none"> - Es simple - No se adicionan contaminantes 	<ul style="list-style-type: none"> - Reacción exotérmica difícil de controlar - Alta viscosidad
Suspensión	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil dispersión del calor - Baja viscosidad - El polímero es obtenido en forma granular - El polímero puede ser usado directamente 	<ul style="list-style-type: none"> - Requiere de lavado y/o secado - Puede ocurrir aglomeración - Contaminación por el estabilizador
Solución	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil dispersión del calor - Baja viscosidad - Puede ser usado directo como solución 	<ul style="list-style-type: none"> - Se adiciona el costo del solvente - Dificultad para remover el solvente - Posible transferencia de cadena con el solvente - Posible contaminación ambiental
Emulsión	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil dispersión del calor - Baja viscosidad - Obtención de altos pesos moleculares - Puede ser usado directo como emulsión - Se puede trabajar con polímeros pegajosos 	<ul style="list-style-type: none"> - Contaminación por emulsificantes y otros ingredientes - Son necesitados agentes de transferencia de cadena para el control del DP - Son necesarios lavar y secar el polímero

En los casos en que el polímero es insoluble en el monómero, el polímero precipita y la viscosidad del medio no cambia apreciablemente. Los problemas surgirán, sin embargo, como resultado de que los radicales libres son ocluidos en la gota de polímero, la cual puede llevar a la autoaceleración, que es un incremento en la rapidez de polimerización.

Los principales usos comerciales de la polimerización vinílica en masa son en formulaciones de vaciado y polímeros de bajo peso molecular para el uso de adhesivos, aditivos lubricantes, etc.

- Suspensión

La polimerización en suspensión implica a un monómero disperso mecánicamente en un líquido no compatible, generalmente agua, y polimerizando las gotas de monómero resultantes con un iniciador soluble en el monómero. El monómero es mantenido en suspensión por la agitación continua y el uso de estabilizadores, tales como, el poli-(alcohol vinílico) o la metilcelulosa.

Si el proceso es controlado cuidadosamente, el polímero es obtenido en forma de perlas granulares, las cuales son fáciles de manejar y pueden ser separadas por filtración o por rociado en una cámara caliente.

Una de las principales ventajas es que la transferencia de calor es muy eficiente y la reacción es, por lo tanto, fácilmente controlada. La polimerización en suspensión no puede ser usada para polímeros pegajosos, tales como los elastómeros a causa de la tendencia a la aglomeración de las partículas de polímero.

Desde el punto de vista del mecanismo y de la cinética, la polimerización en suspensión es idéntica a la polimerización en masa. Los métodos en suspensión son usados para preparar un número de polímeros granulares, incluyendo poliestireno, poli-(cloruro de vinilo) y poli-(metacrilato de metilo).

- Solución

Como en la suspensión, la polimerización en solución permite una eficiente transferencia de calor. El solvente debe de ser elegido cuidadosamente, de otra manera las reacciones de transferencia de cadena puede severamente limitar el peso molecular.

Aparte de los problemas ambientales relacionados con el uso de solventes, un problema principal en la polimerización en solución es que a menudo es difícil eliminar completamente el solvente del polímero terminado. Como resultado de lo anterior, hay un considerable interés en usar dióxido de carbono supercrítico como un solvente de la polimerización. Las ventajas son que el dióxido de carbono no es tóxico, es económico, es fácil de remover y es reciclable.

- Emulsión

Esta técnica fue desarrollada por "Goodyear Tire and Rubber Co." en los años 20's, la polimerización en emulsión se parece a la polimerización en suspensión en que el agua es usada como el medio dispersante y la transferencia de calor es muy eficiente³³. El monómero es dispersado en la fase acuosa por un agente emulsificante tal como jabón o detergente. Los radicales iniciadores, generalmente del tipo redox, son generados en la fase acuosa y son difundidos en las micelas de jabón hinchadas con moléculas de monómero.

Como el monómero es consumido en la reacción de polimerización, más monómero migra a las micelas para continuar la reacción. La terminación de la polimerización ocurre por la combinación de radicales cuando un nuevo radical se difunde dentro de la micela.

Porque solo un radical esta presente dentro de la micela antes de la terminación, son obtenidos altos pesos moleculares, generalmente tan altos para ser de uso práctico, a menos que sean adicionados, compuestos llamados de transferencia de cadena, que controlan el grado de polimerización. El proceso total es complejo, con cinéticas de reacción que difieren significativamente de aquellas de los procesos en masa o solución.

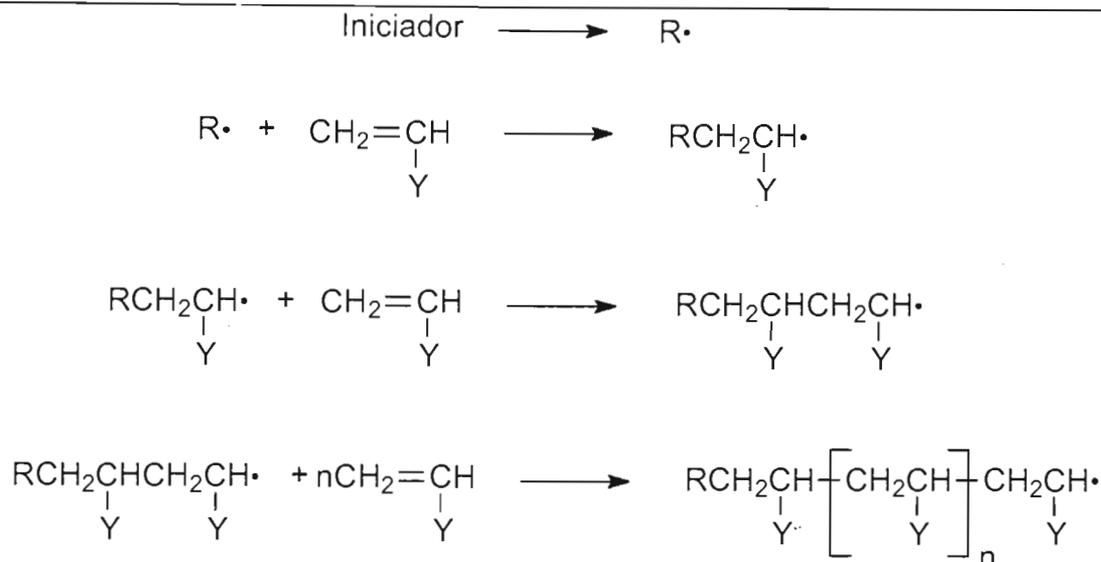
La polimerización en emulsión es ampliamente utilizada en la industria para preparaciones a gran escala y es particularmente útil para fabricar pinturas o adhesivos a base de agua en los cuales el producto emulsificante es usado directamente. La polimerización en emulsión también es conveniente para preparar polímeros pegajosos, porque las partículas muy pequeñas son estables y resistentes a la aglomeración.

2.2.1.3 Cinética y mecanismo de polimerización por radicales libres

La iniciación de la cadena de radical libre para la polimerización implica dos reacciones, a) la formación del radical iniciador y b) la adición del iniciador al monómero. La evidencia de la incorporación de los radicales iniciadores resulta del análisis espectroscópico y químico de los grupos terminales. La adición de un radical monómero a otra molécula de monómero, seguida de sucesivas adiciones de radicales de oligómero o polímero a monómero disponible abarcan las reacciones de propagación. Como lo podemos observar en el esquema 2.26.

Cada etapa de adición sigue la orientación predominante *cabeza-a-cola* como se observa en el esquema 2.26. Esto es debido a la combinación de efectos estéricos y electrónicos. Hay dos formas por las cuales una molécula vinílica puede unirse consigo misma para formar un polímero, a) cabeza-cola ó b) cabeza-cabeza ó cabeza-cola, como se puede observar en la figura 2.15.

La repulsión estérica favorece el ataque del radical al carbono del doble enlace menos obstaculizado, y la estabilización de resonancia favorece a la formación del radical libre más estable.



Esquema 2.26. Mecanismo de iniciación y propagación en la polimerización de radicales libres.

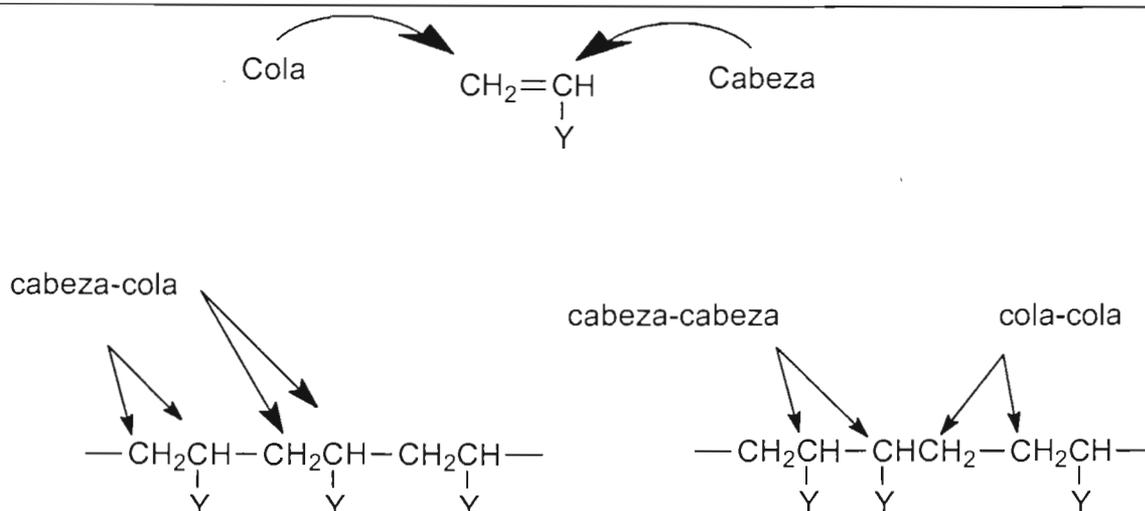
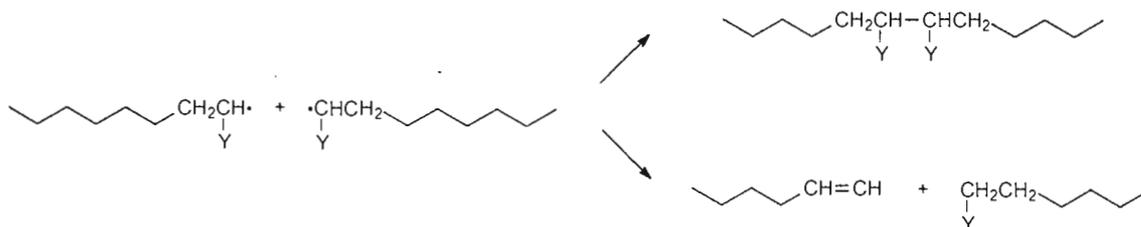


Figura 2.15. Formas de unirse de las moléculas vinílicas para formar un polímero.

La propagación continúa, hasta que alguna reacción ocurre para terminarla. Las dos principales formas de que la terminación puede ocurrir en polimerización de radicales libres son acoplamiento o combinación de radicales y desproporción, como se muestra en el esquema 2.27, esta última implica transferencia de un átomo, generalmente hidrógeno del final de una cadena a otra.

La combinación conduce a los extremos de la cadena de polímero a unirse, mientras que la desproporción da lugar solo a un extremo de la cadena de polímero.

También, la combinación lleva a una unión cabeza a cabeza. Ambas reacciones de terminación son controladas por la difusión y requieren del apareamiento de spins electrónicos.



Esquema 2.27. Reacciones de terminación de radicales libres.

Si la terminación ocurre por acoplamiento o desproporción dependerá en gran medida de la estructura del monómero, o más exactamente, de la estructura del radical terminal de la cadena. Por ejemplo, los radicales poliestirilo experimenta reacciones de combinación, casi exclusivamente a bajas temperaturas, mientras que los radicales del poli-(metacrilato de metilo) experimentan principalmente desproporción; pero generalmente ambos procesos ocurren.

¿Qué favorece una reacción de terminación sobre la otra? La repulsión estérica es un factor, repulsión electrostática de grupos polares y disponibilidad de hidrógenos alfa para transferir el hidrógeno.

Otra posible reacción de terminación implica la combinación de un radical iniciador y un radical terminal de una cadena, ver esquema 2.28. Llamada terminación radicálica primaria, este proceso es significativo solo a relativamente altos niveles de iniciador o cuando viscosidades altas limitan la difusión de radicales terminales de cadenas de alto peso molecular.

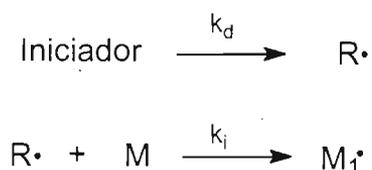


Esquema 2.28. Terminación radicálica primaria.

Un esquema simplificado de las cinéticas de la polimerización de radicales libres asume que la rapidez de iniciación, propagación y terminación son todas diferentes, pero que cada etapa de propagación es exclusivamente cabeza-a-cola y que sucede a la misma rapidez, independiente de la longitud de la cadena. Esta última suposición es básicamente válida una vez que la cadena haya crecido cerca de cuatro unidades, que es el punto en el cual el efecto del grupo terminal llega a ser insignificante.

Similarmente, es asumido que la rapidez de las reacciones de terminación por combinación o desproporción son independientes de la longitud de la cadena.

La iniciación procede en dos etapas, la descomposición del iniciador a la formación del radical iniciador, seguida de la adicción del radical iniciador al monómero para dar un nuevo radical, como se puede observar en el esquema 2.29.

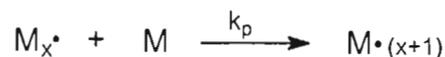
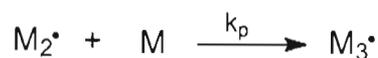


Esquema 2.29. Modelo para las reacciones en la etapa de iniciación en la polimerización por radicales libres.

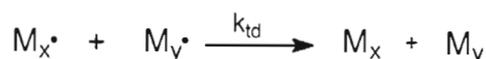
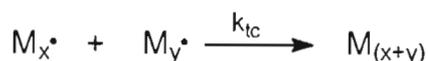
Las constantes de rapidez para las dos reacciones son k_d y k_i respectivamente.

En la etapa de propagación inicial (constante de rapidez k_p), $\text{M}_1\cdot$ se adiciona a otra molécula de monómero para formar un nuevo radical, $\text{M}_2\cdot$, la cual en turno se adiciona a M para formar $\text{M}_3\cdot$ y así continuar. Esta etapa se puede observar en el esquema 2.30.

Como se mencionó anteriormente, la terminación ocurre principalmente por acoplamiento de radicales o desproporción, donde k_{tc} y k_{td} son sus respectivas constantes de rapidez y se pueden observar en el esquema 2.31.



Esquema 2.30. Reacciones de propagación en la polimerización por radicales libres.



Esquema 2.31. Reacciones de terminación (combinación y desproporción) en polimerización por radicales libres.

Asumiendo que la rapidez de descomposición del iniciador es relativamente muy lenta respecto a la de adición del radical iniciador al monómero (esto es razonable dada la alta reactividad de los radicales libres), y considerando el hecho de que dos radicales iniciadores son formados con cada descomposición, la expresión para la rapidez de iniciación, R_i , es:

$$R_i = \frac{-d[M^\bullet]}{dt} = 2fk_d[I]$$

donde $[M^\bullet]$ es la concentración de las cadenas radicálicas, $[I]$ es la concentración molar del iniciador y f es la eficiencia del iniciador, esto es, la fracción de radicales de iniciador que inician una cadena de polímero y no son consumidas en las reacciones de descomposición. De tal manera que:

$$f = \frac{\text{radicales_que_inician_una_cadena_de_polímero}}{\text{radicales_formados_del_iniciador}}$$

La eficiencia es determinada más convenientemente midiendo los grupos terminales originados de la adición de radicales de iniciador (con el uso de iniciadores

isotópicamente etiquetados) y comparándolos con la cantidad de iniciador reaccionado. Para los procesos más comunes de polimerización por radicales libres, f se encuentra en el rango de 0.3 a 0.8.

La expresión para la rapidez de terminación se tiene:

$$R_t = \frac{-d[M \cdot]}{dt} = 2k_t[M \cdot]^2$$

El factor 2 es considerado para simplificar ecuaciones, ya que en algunas reacciones de terminación dos radicales son consumidos. La constante de rapidez, k_t , representa la suma de k_{tc} y k_{td} .

Ya que las constantes de rapidez para la terminación son mucho más grandes que las de iniciación, se puede asumir que poco después de que la reacción inicia, la formación y destrucción de radicales ocurre a la misma rapidez; por lo tanto, la concentración de radicales $[M \cdot]$, permanece constante. Esto es referido como la suposición del estado estable. Por lo tanto, $R_i = R_t$ o:

$$2fk_d[I] = 2k_t[M \cdot]^2$$

Resolviendo para $[M \cdot]$ se obtiene:

$$[M \cdot] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$$

La expresión de la rapidez de repropagación es:

$$R_p = \frac{-d[M \cdot]}{dt} = k_p[M][M \cdot]$$

Sustituyendo la expresión de $[M \cdot]$ en la reacción anterior, se obtiene:

$$R_p = \frac{-d[M \cdot]}{dt} = k_p[M] \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}}$$

Ya que la propagación implica grandes números de moléculas de monómeros por cadena, mientras que la iniciación solo consume una, la rapidez de polimerización es, para todos los propósitos prácticos, equivalente a la rapidez de propagación. La rapidez de polimerización, por lo tanto, es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador y a la primera potencia de la concentración del monómero. Así, duplicando la concentración del iniciador causa que la rapidez se incremente por un factor de 1.4.

Otro parámetro importante relacionado con la rapidez de polimerización es la longitud de cadena cinética promedio, $\bar{\nu}$, la cual es definida como el número promedio de unidades de monómero polimerizadas por cadena iniciada, que es igual a la rapidez de polimerización por la rapidez de iniciación. Ya que $R_p = R_t$, dentro de condiciones de estado estable:

$$\bar{\nu} = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t}$$

Sustituyendo a R_p y R_t de las expresiones anteriores:

$$\bar{\nu} = \frac{k_p [M] [M \cdot]}{2k_t [M \cdot]^2} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M \cdot]}$$

Y sustituyendo la expresión de $[M \cdot]$ en la ecuación anterior, se obtiene:

$$\bar{\nu} = \frac{k_p [M]}{2(fk_d k_t [I])^{1/2}}$$

De esta manera, la longitud cinética de cadena es así vista por estar relacionada a una variedad de parámetros de rapidez y concentración. Debe ser observado que $\bar{\nu}$ disminuirá en cuanto se incremente tanto la concentración de iniciador como la eficiencia del iniciador. Así, variando la concentración del iniciador es una de las formas de controlar el peso molecular.

En ausencia de cualquier reacción lateral, la longitud de cadena cinética es relacionada directamente con el grado de polimerización (y por lo tanto, con el peso molecular número promedio) de acuerdo al modo de terminación. Si la terminación ocurre solo por desproporción, $\overline{DP} = \bar{v}$; si ocurre por acoplamiento, $\overline{DP} = 2\bar{v}$.

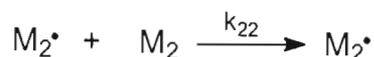
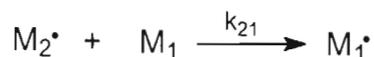
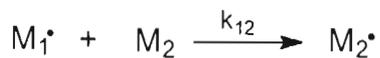
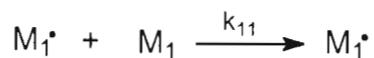
Mientras estas expresiones cinéticas aplican para una gran variedad de reacciones de polimerización vinílicas, algunas desviaciones son comunes. Unos tipos de desviación son el efecto gel, el efecto Trommsdorff o el efecto Norris-Smith, que ocurren en polimerizaciones en masa o solución concentrada cuando la viscosidad del medio llega a ser muy alta o en la polimerización en solución el polímero precipita.

2.2.2 COPOLIMERIZACIÓN

Los copolímeros se obtienen cuando dos o más monómeros diferentes se dejan polimerizar juntos. Por copolimerización se pueden obtener materiales con propiedades que difieren de las de ambos homopolímeros.

El mecanismo de copolimerización es análogo al de la homopolimerización, pero las reactividades de algunos monómeros con respecto a otros monómeros pueden variar considerablemente.

Considerando el caso donde dos monómeros, M_1 y M_2 copolimerizan. Los monómeros pueden experimentar tanto propagación consigo mismo (donde $M_1 \cdot$ reacciona con M_1 y $M_2 \cdot$ reacciona con M_2) o propagación cruzada (donde $M_1 \cdot$ reacciona con M_2 y $M_2 \cdot$ reacciona con M_1). Lo que resulta en cuatro reacciones separadas, cada una con su propia constante de rapidez como se observa en el esquema 2.32.



Esquema 2.32. Reacciones de propagación en copolimerización entre los monómeros M_1 y M_2 .

Si se asume que las concentraciones de M_1^\bullet y M_2^\bullet permanecen constante (considerando estado estable), entonces la rapidez de adición de M_1^\bullet a M_2 será igual a la rapidez de adición de M_2^\bullet a M_1 ; esto es:

$$k_{12}[M_1^\bullet][M_2] = k_{21}[M_2^\bullet][M_1]$$

La rapidez de desaparición de M_1 y M_2 puede ser expresada como:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2]$$

La relación entre las dos ecuaciones de rapidez es entonces:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \left(k_{11}[M_1^\bullet] + k_{21}[M_2^\bullet] \right)}{[M_2] \left(k_{12}[M_1^\bullet] + k_{22}[M_2^\bullet] \right)}$$

Si se combina esta ecuación con la expresión en estado estable definida anteriormente y se definen:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{y} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Se obtiene la ecuación de copolimerización o también llamada ecuación de composición del copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right)$$

La relación $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ representa la relación molar de los dos monómeros en el copolímero, mientras que $[M_1]$ y $[M_2]$ son la concentración molar inicial de los monómeros en la mezcla de reacción. Los términos r_1 y r_2 , llamados relaciones de reactividad, definen la tendencia relativa de los monómeros a propagarse ellos mismos o a propagarse de forma cruzada.

Si $r_1 > 1$, entonces M_1 tiende a propagarse él mismo, mientras que si $r_1 < 1$, la copolimerización es llevada a cabo. Así, si se conocen las relaciones de reactividad, se puede calcular la relación molar inicial de monómeros necesarios para dar una relación deseada de unidades monoméricas en el copolímero, por lo menos en las etapas iniciales de copolimerización.

En muchos casos, un monómero es incorporado en preferencia al otro, por lo tanto, la composición del monómero en la alimentación cambia conforme procede la reacción de copolimerización y la composición del polímero cambia con el incremento de la conversión. Raramente es necesario adicionar un monómero continuamente para mantener la composición deseada del copolímero. La validez de la ecuación del copolímero ha sido probada experimentalmente.

Un método alternativo de expresar la ecuación del copolímero es en términos de fracciones molares. Así, f_1 y f_2 son las fracciones molares de M_1 y M_2 en la alimentación respectivamente, y F_1 y F_2 son las fracciones molares de M_1 y M_2 en el copolímero³³. Entonces:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

y

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

por lo que la ecuación de copolimerización puede ser escrita como:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

La determinación de las relaciones de reactividad no es una tarea fácil, requiriendo análisis de la composición del copolímero en las etapas iniciales de reacción para una variedad de composiciones de monómero en la alimentación. Métodos más recientes han insistido en usar NMR. Afortunadamente, un gran número de relaciones de reactividad han sido recopiladas; algunos de ellos se encuentran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5
Relaciones de reactividad de algunos pares de monómeros.

M ₁	M ₂	r ₁	r ₂	Temperatura (°C)
Estireno	Metacrilato de metilo	0.52	0.46	60
Estireno	Acrlonitrilo	0.40	0.04	60
Estireno	Acetato de vinilo	55	0.01	60
Estireno	Anhídrido maléico	0.041	0.01	60
Estireno	Cloruro de vinilo	17	0.02	60
Estireno	1,3-butadieno	0.58	1.35	50
Estireno	Isopreno	0.54	1.92	80
Metacrilato de metilo	Cloruro de vinilo	10	0.1	68
Metacrilato de metilo	Acetato de vinilo	20	0.015	60
Metacrilato de metilo	Acrlonitrilo	1.2	0.15	60
Metacrilato de metilo	1,3-butadieno	0.25	0.75	90
Etileno	Tetrafluoroetileno	0.38	0.1	25
Etileno	Acrlonitrilo	0	7	20
Etileno	Acetato de vinilo	0.97	1.02	130

Claramente, un conocimiento de las relaciones de reactividades es de inmenso beneficio en la formulación de la alimentación para la relación de los copolímeros.

Ahora se examinarán algunas situaciones hipotéticas implicando diferentes valores de r_1 y r_2 . Primero considerando la situación donde:

$$r_1 = r_2 = 1.0$$

En este caso los monómeros no exhibirían preferencia por la homopolimerización o copolimerización y resultaría un verdadero copolímero aleatorio. Dentro de esas condiciones, la ecuación del copolímero se reduce a:

$$F_1 = f_1$$

En una gráfica de f_1 contra F_1 se mostraría la misma composición tanto en la alimentación como en el copolímero, como se observa en la figura 2.16. Una situación aproximada de esto es la copolimerización del etileno (M_1) y en acetato de vinilo (M_2) ($r_1=0.97$, $r_2=1.02$) y esta representado por la curva roja (FA), la cual es muy cercana a la diagonal.

El siguiente caso se considera cuando:

$$r_1 = r_2 = 0$$

Aquí, ningún monómero exhibiría una tendencia a homopolimerizar y resultaría un verdadero copolímero alternante. Entonces $F_1=0.5$. Una aproximación de esta situación es el sistema estireno (M_1) con anhídrido maléico (M_2) donde $r_1=0.041$ y $r_2=0.01$. Este comportamiento se representa con la curva azul (FB).

Una situación mucho más común es cuando r_1 y r_2 están entre 0 y 1, tal es el caso del sistema estireno (M_1) y el metacrilato de metilo (M_2) ($r_1=0.52$ y $r_2=0.46$) y que se observa en la curva verde (FC). En tales casos hay una tendencia a la alternancia. El punto en el cual la línea verde cruza la diagonal representa una composición donde la polimerización procede a relativamente alta conversión con ningún cambio tanto en la relación de alimentación como en la composición del copolímero. Tales casos son llamados polimerizaciones azeotrópicas y:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

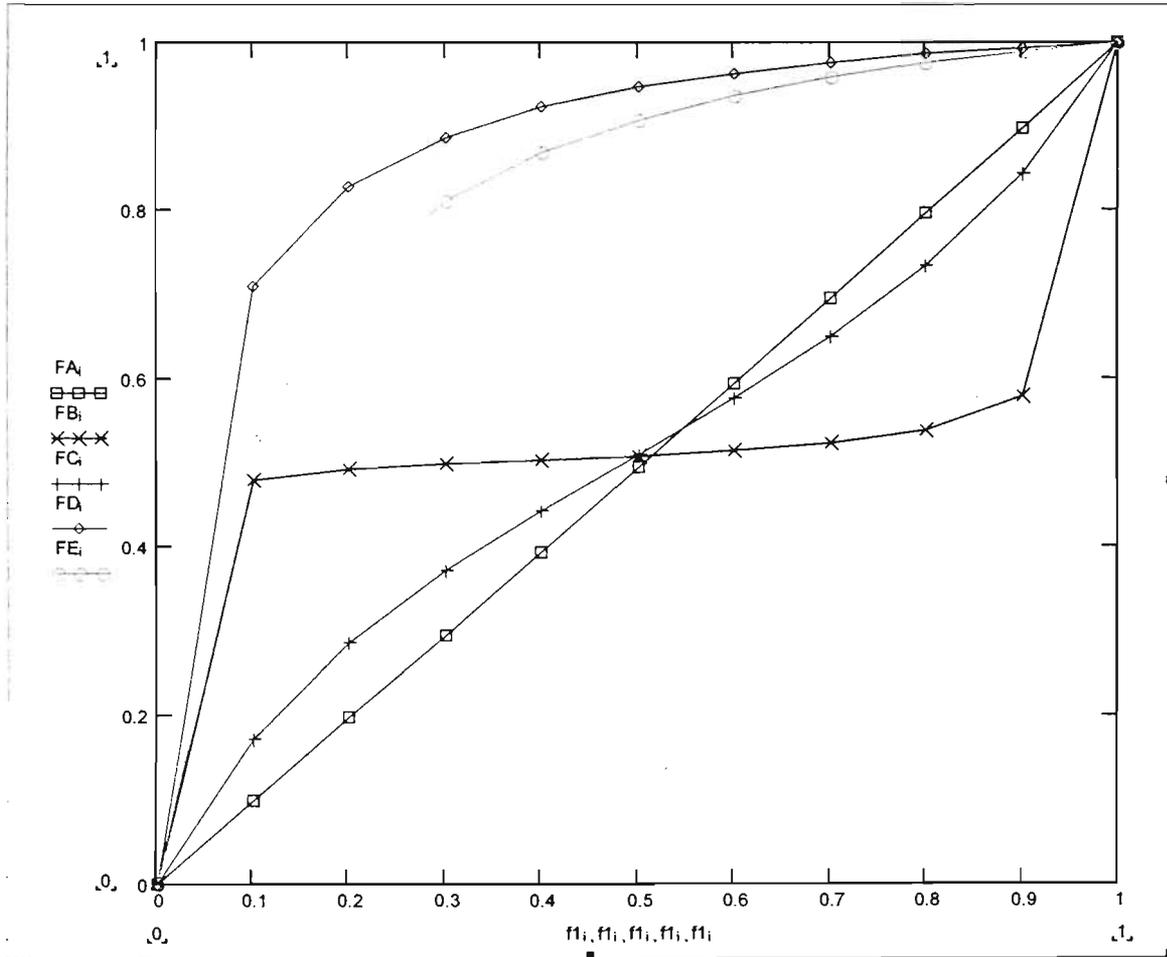


Figura 2.16. Variación de F₁, f₁ y r en copolimerización.

Por lo que la ecuación de copolimerización dentro de condiciones azeotrópicas se reduce a:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1}$$

La copolimerización azeotrópica es también posible, en principio, cuando tanto r₁ como r₂ son más grandes que 1; sin embargo, esta situación no ha sido observada en copolimerización por radicales libres.

Ahora considerando el caso donde r_1 es mucho más grande que 1 y r_2 menor que 1, por ejemplo, estireno (M_1) y acetato de vinilo (M_2) ($r_1=55$ y $r_2=0.01$) o estireno (M_1) y cloruro de vinilo (M_2) ($r_1=17$ y $r_2=0.02$). La curva magenta (FD) ilustra lo anterior. Tales casos llevan a la incorporación casi exclusivamente del monómero 1 en los inicios de la polimerización. Cuando r_1 es muy grande y r_2 esta cercana a 0, se obtiene esencialmente un homopolímero de M_1 .

Es común entre la química de los polímeros referirse a la situación donde $r_1 r_2 = 1$ como la copolimerización ideal, siguiendo un comportamiento paralelo con el equilibrio vapor-líquido en mezclas ideales líquidas. Uno debe tener presente, sin embargo, que copolimerización "ideal" en el sentido de una distribución al azar de unidades de monómero en el copolímero, ocurre solo cuando tanto r_1 como r_2 están cercanas a 1. Mientras más divergen r_1 y r_2 , menos aleatoria será la distribución. Un ejemplo es la "polimerización ideal" del metacrilato de metilo (M_1) y cloruro de vinilo (M_2) donde $r_1=10$ y $r_2=0.1$ y $r_1 r_2 = 1$. Este caso se puede observar con la curva azul (FE).

Para simplificar el proceso de determinar las relaciones de reactividad, una relación semiempírica ha sido desarrollada que expresa la relación de reactividades en términos de constantes que son características de cada monómero, pero independiente del comonómero, así se elimina la necesidad para determinar experimentalmente la relación para cada par de monómeros en una copolimerización particular. Esta ecuación es llamada el "esquema Q-e" y es⁸³:

$$r_1 = \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right) \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right) \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

donde Q_1 y Q_2 son medidas de la reactividad de los monómeros M_1 y M_2 y son relacionados con la estabilización de la resonancia del monómero. Las constantes e_1 y

e_2 son medidas de la polaridad de los monómeros, en la tabla 2.6 se pueden observar algunos valores de monómeros.

Tabla 2.6

Valores representativos de reactividad (Q) y polaridad (e) de algunos monómeros.

Monómero	Q	e
1-Vinilnaftaleno	1.94	-1.12
p-Nitroestireno	1.63	0.39
p-Metoxiestireno	1.36	-1.11
Estireno	1.0	-0.80
Metacrilato de metilo	0.74	0.40
Acilonitrilo	0.60	1.20
Acrilato de metilo	0.42	0.60
Cloruro de vinilo	0.044	0.20
Acetato de vinilo	0.026	-0.22

2.2.3 CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

En muchas de las aplicaciones, los polímeros han reemplazado a otros materiales (metales, materiales naturales, etc), pero su desarrollo también se centra en aplicaciones nuevas (microelectrónica, biomedicina, comunicaciones, etc.). Las propiedades útiles de los polímeros dependen de diversos factores tales como la estructura molecular, la morfología, los comonómeros que lo forman, el peso molecular, etc. Averiguar todas estas características de un polímero es caracterizarlo.

La caracterización de polímeros abarca, desde su estructura microscópica, hasta sus propiedades útiles como materiales. La composición y estructura química, el tamaño y las formas macromoleculares, la morfología en estado sólido, el comportamiento frente a temperatura, frente a esfuerzos o en flujo, las reacciones que pueden sufrir, etc., son todos aspectos de la caracterización de polímeros.

Caracterizar polímeros es mucho más complejo que caracterizar compuestos de bajo peso molecular. A parte de su estructura química básica, una variedad de variables basadas en la configuración y en la conformación se relacionan con su utilidad. Si el polímero contiene grupos colgantes, ¿los grupos son estereorregulares u orientados aleatoriamente? ¿es el polímero lineal o ramificado? Si más de una unidad monomérica

es identificada, ¿las unidades son distribuidas aleatoriamente, o en bloques o injertados? ¿cuál es el peso molecular promedio? y ¿el promedio representa una distribución estrecha o amplia (polidispersa)? ¿está el polímero entrecruzado? ¿cuál es la naturaleza de los grupos terminales? ¿cuáles aditivos están presentes y en que concentración? Si un polímero está siendo considerado para alguna aplicación particular, ¿cómo se comportará en su uso? ¿es bastante estable para soportar el esfuerzo térmico o mecánico del moldeo o la extrusión? ¿el polímero es resistente o frágil? ¿qué tan resistente? ¿éste mantendrá sus propiedades aun siendo calentado? Para contestar estas preguntas, una amplia gama de procedimientos analíticos y de evaluación deben entrar en juego.

Idealmente, el proceso de creación de un nuevo producto, una nueva ruta sintética o el diseño y producción de un nuevo artículo está constituido de las etapas³⁶ que se observan en la figura 2.17.



Figura 2.17. Etapas en la elaboración de un producto polimérico.

Cada etapa está estrechamente vinculada en ambas direcciones, ya que si un determinado polímero se sintetiza en el laboratorio o en una planta industrial, es necesaria su caracterización para conocer su estructura, propiedades químicas y físicas, lo que a su vez permitirá seleccionar las condiciones más adecuadas de proceso y uso. Por otra parte, se sabe que las propiedades físicas de los polímeros dependen, principalmente, de su estructura química. Sin embargo, es necesario considerar otros parámetros como el peso molecular y la distribución de pesos

moleculares, la estructura (cristalinidad, microdominios de fases) y la microestructura (ramificaciones, secuencias de copolímeros) para entender mejor los cambios, ya que estos tienen gran influencia sobre las características del proceso y las propiedades finales. En la tabla 2.7 se pueden observar las variaciones de las propiedades del polímero respecto a los parámetros moleculares.

Tabla 2.7

Influencia de parámetros moleculares sobre las propiedades físicas.

	Tensión	Elongación	Cedencia	Tenacidad	Fragilidad	Dureza	Resistencia a la abrasión	Temperatura de reblandecimiento	Viscosidad del fluido	Adhesión	Resistencia química	Solubilidad
Aumento del peso molecular	I	I	I	I	I	I	I	I	I	D	I	D
Aumento en la amplitud de la distribución de pesos moleculares	D	I	I	D	I	I	D	D	D	I	D	NA
Incremento en la ramificación o entrecruzamiento	MAX	D	I	D	MAX	I	I	I	I	D	D	MAX
Aumento en la rigidez de la cadena principal	I	D	I	D	I	I	D	I	I	D	I	D
Adición de unidades polares a la cadena	I	I	I	I	I	I	I	V	I	I	D	I
Adición de cadenas polares laterales	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	D	I
Aumento en la cristalinidad	D	D	I	D	D	I	I	I	I	D	I	D
Adición de ramificaciones cristalizables	I	I	I	I	I	I	I	NA	V	NA	-	+

I: Aumento en la propiedad
D: Disminución en la propiedad
MAX: Aparición de un máximo

V: Variable, función de los puntos de fusión
NA: No aplicable

Los parámetros mencionados son el objeto de estudio de la caracterización del polímero y es importante hacer notar que su conocimiento o determinación es información básica para conocer el polímero, pero tienen aspectos aplicables al diseño y producción comercial de los artículos. Por ejemplo, la difusión de compuestos de bajo peso molecular a través de una matriz polimérica, se puede utilizar para el diseño de sistemas de liberación controlada de fármacos y agroquímicos, pero también en el control de calidad de polvos de PVC con diferente estructura.

La caracterización de macromoléculas comprende diferentes métodos y técnicas de evaluación de parámetros, así en la tabla 2.8 se muestran el tipo de caracterización que es aplicable a los polímeros.

Tabla 2.8

Tipos de caracterizaciones para polímeros.

Caracterización de macromoléculas	
Química	a) Composición general b) Secuencia de monómeros
Pesos moleculares	
Tamaño y forma	
Orden en estado sólido	
Comportamiento térmico	
Propiedades mecánicas	

Dentro de cada tipo existen diferentes métodos para llevar a cabo la determinación de los parámetros de polímeros, por lo que en seguida se nombrarán algunos y sus aplicaciones.

2.2.3.1 Métodos químicos

Entre las primeras cuestiones relacionadas con la química del polímero fueron las de su estructura, por ejemplo, el espaciamento de los grupos sustituyentes en los polímeros vinílicos y la localización de dobles ligaduras en polidienos.

Otras aplicaciones, en los que los métodos químicos son útiles, son para la identificación de poliésteres y poliamidas, u otros grupos funcionales que contenga el polímero y las pruebas de rutina para los aditivos del polímero.

Entre los métodos que hay para estos análisis se encuentran reacciones químicas y métodos espectroscópicos, dentro de los cuales están:

- Métodos espectroscópicos

Los métodos espectroscópicos comúnmente empleados para estudiar polímeros se encuentran mostrados en la tabla 2.9, de los cuales el infrarrojo y la resonancia magnética nuclear son las más ampliamente utilizadas.

Tabla 2.9

Métodos de espectroscopia y dispersión utilizados en el estudio de polímeros.

Vibracional
Infrarrojo (IR)
Raman
Resonancia de spin
Resonancia magnética nuclear (NMR)
(protónica y carbono-13)
Resonancia electrónica de spin (ESR)
Electrónica
Ultravioleta
Fluorescencia
Dispersión
Rayos X
Electrón
Neutrón

• Infrarrojo

Las dos variaciones instrumentales de la espectroscopia IR son el método dispersivo viejo, en el cual, los prismas o rejillas son usadas para dispersar la radiación IR; y más reciente el infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), el cual usa el principio de interferometría.

La identificación por este método se puede hacer por la comparación del espectro obtenido con los encontrados en las bases de datos y espectros de polímeros de importancia comercial. Cuando el espectro comparativo no esta disponible, entrar en la estructura del polímero puede ser obtenida por la consideración general de bandas

de absorción de grupos funcionales o por la comparación de espectros de compuestos modelo de bajo peso molecular fácilmente caracterizables de estructura similar.

FTIR brinda mayor versatilidad a los estudios de la estructura del polímero, porque el espectro puede ser explorado, registrado y transformado en cuestión de segundos, la técnica facilita el estudio de reacciones en el polímero tales como la degradación o el entrecruzamiento.

Los requerimientos tan pequeños del tamaño de muestra permiten el acoplamiento de instrumento FTIR con un microscopio para el análisis de secciones altamente localizadas de una muestra de polímero.

En general, el análisis IR ayuda a determinar la composición química de un polímero, identificación de ramificaciones y principalmente la estructura química.

- **Raman**

Como la espectroscopia IR. Raman se deriva de transiciones vibracionales en las moléculas. Cuando la luz visible choca con una molécula, la luz es dispersada; la frecuencia de la luz dispersada varía de acuerdo a los modos vibracionales de las moléculas dispersas. Lo anterior es denominado como el *efecto Raman*. Mientras que los espectros de absorción de IR son indicativos de enlaces asimétricos estirados y flexionados, el efecto Raman responde a los modos vibracionales simétricos. Por lo que, las espectroscopias IR y Raman son complementarias. La intensidad de la dispersión Raman es extremadamente baja, sin embargo, las fuentes de luz láser son necesarias para los instrumentos Raman.

Raman es más sensible al estiramiento simétrico en enlaces carbono-carbono; por lo tanto, la técnica ha sido aplicada primeramente a estudios conformacionales de cadenas de polímeros por comparación de espectros con los de "modelos" de alcanos

de cadena larga. Otras aplicaciones implican estudios de isómeros *cis-trans* en elastómeros, entrecruzamiento con azufre en hule y deformaciones de polímeros. Raman es particularmente útil en estudios conformacionales de biopolímeros en solución acuosa.

• Resonancia magnética nuclear (NMR)

Ninguna técnica espectroscópica individual ha dado tanta información valiosa a la química del polímero como NMR. Con el desarrollo comercial de NMR en los años 60's, inician aplicaciones tratadas con espectros protónicos (^1H) de polímeros en solución. Así, las unidades estructurales del polímero son identificadas de una combinación de datos químicos de desplazamiento y de desplazamiento spin-spin. Con la resolución muy alta permitida por los instrumentos modernos de NMR, los científicos poliméricos ahora pueden conseguir penetrar dentro de la estereoquímica del polímero y ordenamiento de monómeros.

La aplicación de NMR de ^{13}C a polímeros sólidos da aumento a las resonancias muy amplias (del orden de un kilohertz) resultando de las interacciones bipolares (principalmente $^{13}\text{C-H}$), grandes tiempos de relajación en el estado sólido (del orden de minutos), y anisotropía del desplazamiento químico resultando de las moléculas orientadas en todas las posibles direcciones, un efecto que es calculado en soluciones poliméricas.

• Resonancia de spin electrónica (ESR)

También llamada resonancia paramagnética electrónica (EPR), ESR trabaja con los mismos principios que NMR excepto que las microondas son empleadas preferiblemente que las frecuencias de radiondas y la transición del spin de electrones desapareados son registrados en vez de las del núcleo.

A diferencia de los espectros de NMR, donde la absorción es registrada directamente, los espectrómetros de ESR grafican la primer derivada de la curva de absorción.

Dando el hecho de que la presencia de electrones desapareados (paramagnéticos) es un prerequisite para obtener un espectro ESR, la utilidad de ESR en la química de los polímeros es principalmente para estudiar los procesos de radicales libres como la polimerización, la degradación y oxidación.

Otra aplicación de ESR es para unir un radical libre estable (llamado *spin etiqueta*) a un polímero por enlace covalente (por ejemplo, a un átomo de un metal de transición o un radical nitróxido), o a una mezcla que contiene un compuesto con un electrón desapareado (llamado un *spin explorador*) con un polímero. Los spines etiquetados y los spines exploradores son usados principalmente para estudiar movimiento molecular y fenómenos de relajación en polímeros.

• Ultravioleta (UV) - Visible

La espectroscopia de absorción ultravioleta-visible es usada para la detección y la medida cuantitativa de cromóforos que experimentan transiciones $n \rightarrow \pi^*$ o $\pi \rightarrow \pi^*$. A causa de su sensibilidad, la espectroscopia UV-visible ha sido útil particularmente en la identificación y análisis de materiales "extranjeros" en polímero como monómero residual, inhibidores, antioxidantes y así sucesivamente. Por ejemplo, el monómero de estireno puede ser determinado cuantitativamente en el poliestireno usando λ_{MAX} de estireno a 292 nm.

La composición de un copolímero también se presta para el análisis de UV-visible si una de las unidades repetitivas tiene el requisito de cromóforo, como en el caso de copolímeros con estireno.

UV-visible también puede ser usada para identificar grupos terminales, si la terminal de una cadena o ambas terminales se sabe que contienen el cromóforo, para determinar pesos moleculares número promedio.

La dispersión rotatoria óptica (ORD), la cual mide cambios en la rotación óptica como una función de la longitud de onda, es otra técnica empleando radiación UV-visible. Aunque es útil en estudios de polímeros sintéticos que contienen centros óptimamente activos, ORD ha sido aplicado principalmente a biopolímeros.

• **Fluorescencia**

Cuando una molécula absorbe energía luminosa para formar un estado excitado, el estado excitado puede perder su energía adquirida por una variedad de mecanismos. Si la energía perdida ocurre con emisión de radiación, el proceso es determinado como luminiscencia. La fluorescencia es una forma de luminiscencia que involucra pérdida de energía del estado excitado más bajo de las moléculas absorbidas. Los espectrofotómetros de fluorescencia miden longitudes de onda de la luz absorbida o emitida como una función de intensidad de fluorescencia.

La espectroscopia fluorescente ha sido muy estudiada con biopolímeros. Su aplicación a polímeros sintéticos abarca dos principales áreas de interés: movimiento molecular y compatibilidad polímero-polímero.

• **Dispersión de rayos X, de electrones y de neutrones**

- Dispersión de rayos X

Una vasta cantidad de información sobre morfología y sobre dimensiones de polímeros puede ser obtenida por la dispersión de fuentes de energía, particularmente rayos X, electrones y neutrones.

De los tres, la difracción de rayos X es la más importante. De hecho, es posible con técnicas de rayos X determinar los arreglos espaciales de todos los átomos en biopolímeros complejos como proteínas.

Los rayos X son generados en tubos de rayos catódicos cuando electrones de alta energía chocan con los anticátodos metálicos. Cuando los rayos X son enfocados a una muestra de polímero (en forma de pelet o cilindro), ocurren dos tipos de dispersión. Si una muestra es cristalina, los rayos X son coherentemente dispersos; esto es, no hay cambio en la longitud de onda o en la fase entre los rayos incidente y disperso. Dispersión coherente es generalmente referida como *difracción* de rayos X. Si la muestra no tiene morfología homogénea (semicristalino), la dispersión es incoherente: hay un cambio tanto en la longitud de onda como en la fase. Dispersión incoherente (también llamada dispersión *Compton*) es referida como difracción difusa o simplemente como dispersión.

Una considerable penetración dentro de la morfología y la estructura del polímero puede ser obtenida de la revisión visual y la interpretación matemática del patrón y la intensidad de la radiación dispersa, incluyendo grados de cristalinidad, dimensiones de dominios cristalinos, distancia de enlaces y ángulos y tipos de conformación en las regiones cristalinas.

- Dispersión de electrones

La difracción de electrón es generalmente realizada utilizando un microscopio fijo de transmisión de electrones en la difracción más bien en modo de proyección de imagen. El patrón de difracción es proyectado en la pantalla del microscopio. Las muestras de polímero deben de ser muy delgadas, en el rango de algunos miles de unidades de angstrom. Como con la difracción de rayos X, la información recolectada

por la difracción de electrones tiene que ver con la morfología, dimensiones del cristal; grado de cristalinidad y así sucesivamente.

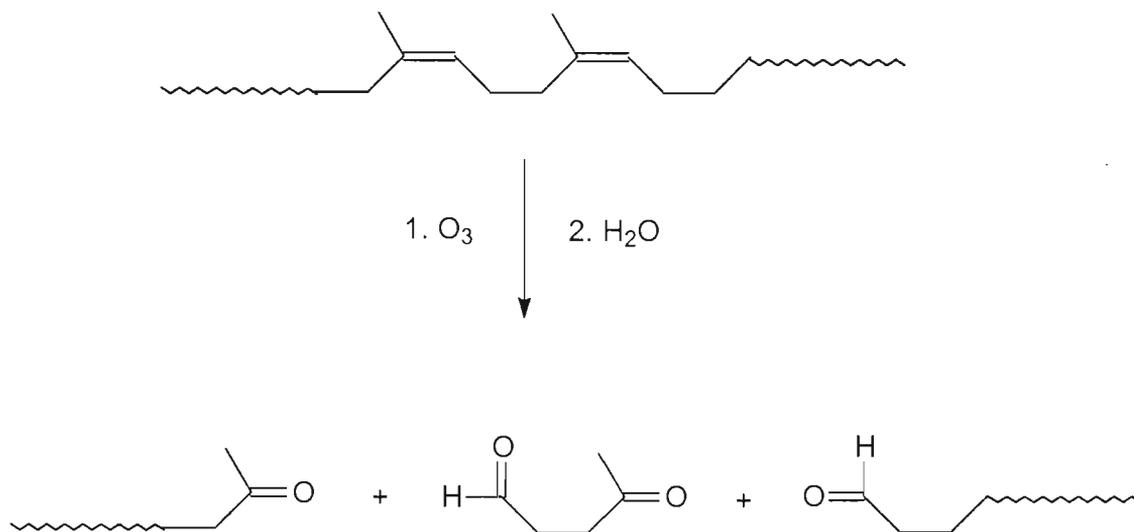
Las principales ventajas de la difracción de electrones son que: a) tanto las medidas de transmisión y difracción son posibles con una muestra dada; b) los requerimientos de tamaño de muestra son muy pequeños y c) las intensidades de difracción y el número de reflexiones son mucho más altas. Una desventaja es que los electrones pueden causar reacciones de radicales libres en la muestra (por ejemplo, escisión de cadena o entrecruzamiento).

-Dispersión de neutrones

La dispersión de neutrones tiene la principal desventaja de que un reactor nuclear es necesitado como fuente de neutrones y sofisticados contadores de neutrones son requeridos. Una ventaja de la dispersión de neutrones es que la muestra puede estar virtualmente en forma sólida o líquida (inclusive en solución). Esta es la única técnica que da información de la dispersión inelástica.

• Reacciones químicas

Las reacciones químicas permiten identificar una serie de grupos funcionales a partir del consumo de reactivos. Por ejemplo, la ozonólisis es útil para determinar estructuras de polidienos. La ozonólisis del hule natural, por ejemplo, seguida de la hidrólisis del intermediario ozónido dentro de condiciones reductivas, produce 4-cetopentanal, lo cual establece que la estructura como un polímero de adición 1,4 cabeza a cola del 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), como se observa en el esquema 2.33.



Esquema 2.33. Reacción de ozonólisis del poli-(isopreno).

Otras aplicaciones en las cuales los métodos químicos son útiles, incluyen la identificación de poliésteres y poliamidas u otros polímeros que tienen grupos funcionales y las pruebas de rutina para los aditivos poliméricos.

2.2.3.2 Caracterización y análisis de las superficies del polímero

El análisis superficial ha asumido gran importancia, particularmente en estudios de catálisis, semiconductores y otros dispositivos electrónicos. En el campo del polímero, entre las áreas de mayor interés se encuentran: formación de capas o películas, polímero-catalizador, interfases del polímero, oxidación de la superficie y morfología de la superficie.

Muchos métodos de análisis superficial implican la irradiación de la superficie con una fuente de energía (fotones, electrones o iones) de suficiente energía para penetrar y causar algún tipo de transición que resulte en la emisión de energía de la superficie que pueda ser analizada.

Una excepción es la técnica de microscopía de fuerza atómica, en la cual, la muestra de polímero es barrida por una fina punta de prueba en contacto físico con la superficie.

Una gran variedad de técnicas han sido desarrolladas, las utilizadas más frecuentemente se muestran en la tabla 2.10. Donde algunos métodos son conocidos con más de un nombre. La microscopía óptica no está incluida, la cual está limitada por la resolución de características de superficie del orden de 2000 Å.

Tabla 2.10
Métodos para el análisis superficial de polímeros.

Haz incidente	Haz emitido	Técnica	Abreviación
Electrones	Electrones	Microscopía electrónica de barrido	SEM
Fotones (IR)	Fotones (IR)	Espectroscopia total atenuada de la reflexión (Espectroscopia de reflexión interna)	ATR (IRS)
Fotones (IR o UV)	Señal acústica	Espectroscopia fotoacústica	PAS
Fotones (rayos-X)	Electrones	Espectroscopia electrónica para análisis químico (Espectroscopia electrónica de rayos-X)	ESCA (XPS)
Fotones (rayos X) o electrones	Electrones	Espectroscopia electrónica Auger	AES
Iones	Iones	Espectrometría de masa de ion secundario	SIMS
Iones	Iones	Espectroscopia de dispersión de iones	ISS
-	-	Microscopía de fuerza atómica (Microscopía de barrido de fuerza)	AFM (SMF)

2.2.3.3 Análisis térmico

Un número de propiedades térmicas de los polímeros son contemplados incluyendo el punto de fusión cristalino, la temperatura de transición vítrea, la flamabilidad y la estabilidad térmica. La flamabilidad y la estabilidad térmica son tratados con las transformaciones químicas, mientras las temperaturas de fusión y transición vítrea representan cambios morfológicos.

Las temperaturas de transición vítrea son medidas comúnmente hechas por calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis térmico diferencial (DTA) o análisis termomecánico (TMA).

La degradación térmica es determinada por análisis termogravimétrico (TGA) y cromatografía de gas de pirólisis (PGC), esta última frecuentemente en combinación con espectroscopia de masas.

Para medir la flamabilidad son usados una variedad de procedimientos estandarizados, desde pruebas en pequeña escala de laboratorio hasta pruebas a gran escala.

2.2.3.4 Medida de las pruebas mecánicas.

Para medir esfuerzos de tensión, módulos y elongación, un modelo de prueba es sujetado de cada uno de sus extremos. Un extremo es fijado y una carga gradualmente incrementada es aplicada al otro extremo hasta que la muestra se quiebra. Los modelos de prueba plásticos son generalmente de las dimensiones que se observan en la figura 2.18.

Los modelos de fibras y elastómeros difieren en la forma, pero son probados esencialmente de la misma manera. La resistencia y la elongación en el límite de elasticidad, también como en el de rompimiento, son generalmente registradas. Hay instrumentos que miden la tensión y la deformación automáticamente con una escala de cargas total desde menos de un gramo hasta tan altas como 20,000 libras. También, estos equipos son usados para medir las resistencias a la compresión y a la flexión.

Repetidas flexiones de una muestra a través de una distancia dada a menudo causa que la muestra falle a esfuerzos más bajos que con las que sufriría con una sola

flexión, un fenómeno conocido como fatiga. En general, la resistencia a la fatiga disminuye con la rigidez del polímero o incrementando el entrecruzamiento.

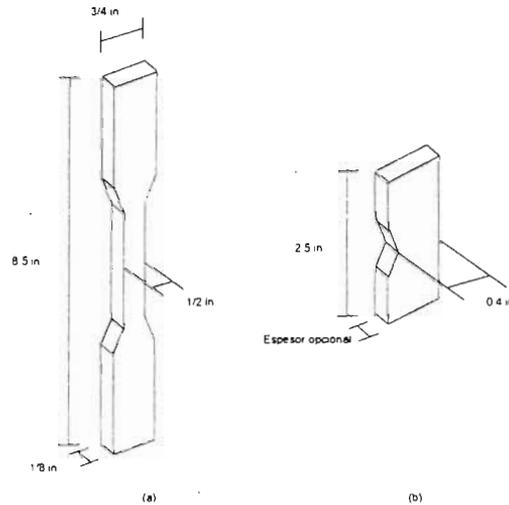


Figura 2.18. Típicos modelos plásticos de prueba para medir (a) tensión y (b) resistencia al impacto.

Para medir la resistencia al impacto son usados un número de métodos; la selección depende del tipo de muestra. La prueba más ampliamente usado (la prueba Izod) implica sujetar un extremo de un modelo de prueba y chocar el modelo con un péndulo cargado. La distancia que viaja el péndulo después de que la muestra se rompe se toma como una medida de la resistencia al impacto.

Otras propiedades mecánicas comúnmente medidas son las siguientes:

- Dureza

Esta es la medida de la resistencia de un polímero a la quebradura superficial. El dispositivo para quebrar la muestra puede ser un cortador tipo aguja (prueba Barcol) o una bola de acero cargada (prueba Rockwell).

- Resistencia a la abrasión

Esta es normalmente determinada por la medida de la pérdida de peso de una muestra, cuando la muestra esta sujeta a algún tipo de afiladora mecánica o a un abrasivo finamente dividido.

- Reasistencia al rompimiento

Una lámina montada como péndulo cargado se utiliza para romper en dos una muestra de prueba y la distancia en que la lámina viaja después de romper es correlacionada con la resistencia al rompimiento.

2.2.3.5 Evaluación de la resistencia química

La resistencia química es generalmente determinada por la inmersión de muestras de prueba en los reactivos de más interés, a menudo a temperaturas elevadas; después de estar cierto tiempo en exposición con el reactivo, se mide alguna propiedad mecánica como la resistencia a la tensión o a la flexión.

El tiempo de exposición puede variar de días a meses, dependiendo del polímero y del reactivo de la prueba. La resistencia química es expresada en términos del por ciento de retención de las propiedades. Los efectos visuales de falla, tales como hinchazón, erosión superficial o resquebrajaduras son también tomados en cuenta.

Cambios en la viscosidad es una medida también empleada con polímeros termoplásticos, particularmente cuando la inmersión en un medio corrosivo no es una consideración; como en estudios de fotodegradación.

La resistencia a la humedad es frecuentemente medida como la ganancia en peso después de un largo tiempo de exposición al agua.

La prueba climática es ampliamente utilizada en las industrias del plástico y pinturas. Paneles de prueba fijados hacia el sur a 45° son comúnmente utilizados para pruebas de resistencia a la luz solar.

2.2.3.6 Evaluación de las propiedades eléctricas

A causa del extenso uso de los polímeros en la industria electrónica, también como el uso tradicional de los polímeros como aislantes eléctricos, la medida de las propiedades eléctricas es de especial significado, más aún con el reciente descubrimiento de los polímeros altamente conductores.

Lo más importante desde el punto de vista de evaluación de polímeros como resistores o conductores es el volumen de resistividad, el cual, es determinado por los electrones adjuntados a la muestra de polímero, generalmente un disco y aplicando un potencial de aproximadamente 500 V. El volumen de resistividad esta expresado en ohms y es el inverso de la conductividad.

La resistencia al aislamiento se refiere a la resistencia de la muestra a la corriente directa tanto a través de la muestra como a través de la superficie.

Otras propiedades eléctricas de interés son resistencia dieléctrica (una medida del máximo voltaje que una muestra puede resistir antes de que la muestra experimente un rompimiento físico); constante dieléctrica (una medida de la contribución de una muestra a la capacitancia del circuito) y resistencia al arco (es el tiempo antes de que una descarga de arco de alto voltaje suceda entre dos electrodos adjuntos a la superficie).

2.3 VINILHIDROQUINONA

La vinilhidroquinona cuya estructura química se puede observar en la figura 2.19, es un compuesto del cual se tiene todavía poca información en la literatura. De hecho, la primera información que se tiene del compuesto es en un artículo de 1949 y el cual dice que la vinilhidroquinona no ha sido descrita previamente³⁷.

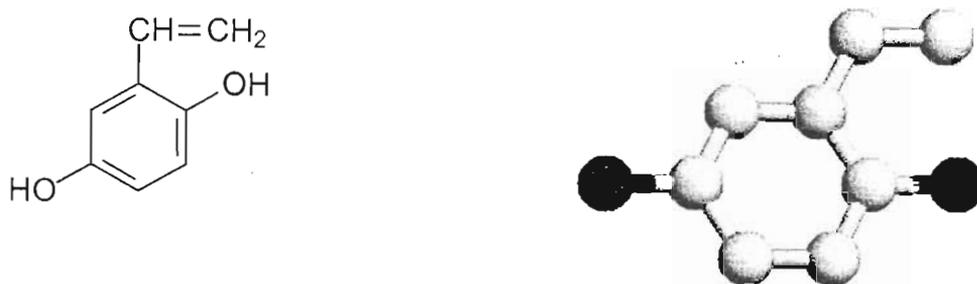


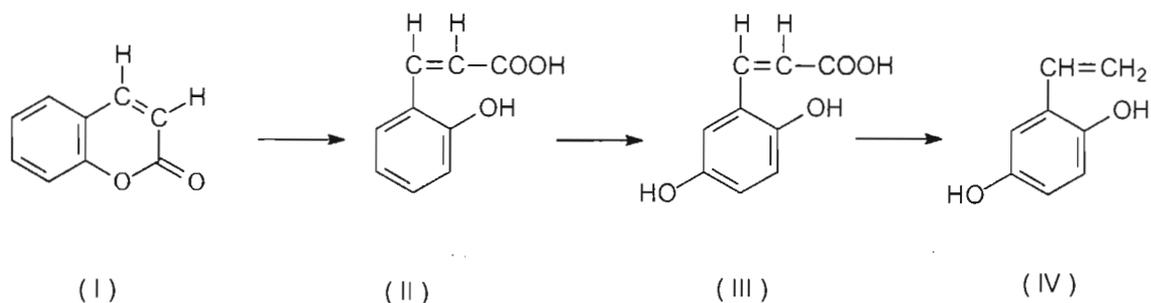
Figura 2.19. Estructura química de la vinilhidroquinona.

La descripción establece que la vinilhidroquinona es un sólido cristalino incoloro el cual funde a 111 °C. La literatura dice que su identidad fue establecida con algunos análisis sin indicar cuales ni donde están reportados, así como por la reacción de deshidrogenación del la etilhidroquinona, también sin indicar en que literatura se puede encontrar.

La síntesis de la vinilhidroquinona se lleva a cabo por el conjunto de reacciones que se muestra en el esquema 2.34. Aunque hay otra literatura que establece que hay otros medios para llegar a la vinilhidroquinona, ninguno de ellos establece un procedimiento claro ni tan concreto como este.

La síntesis parte de cumarina (I) que es convertida a ácido *o*-cumárico (II) por el reflujo de (I) con etilato de sodio. El ácido *o*-cumárico es entonces convertido al ácido 2,5-dihidroxicinámico (III) tratando a (II) con con persulfato de potasio. La

descarboxilación del ácido 2,5-dihydroxicinámico fue llevada a cabo por el calentamiento del ácido libre dentro de condiciones de presión reducida en un sistema de sublimación a una temperatura ligeramente arriba de su punto de fusión. La vinilhidroquinona (IV) es producida por la pérdida de dióxido de carbono y ya sublimada se encontrará siempre con ácido no transformado.



Esquema 2.34. Síntesis de obtención de la vinilhidroquinona.

Aunque la síntesis de la vinilhidroquinona fue llevada a cabo por el mecanismo antes expuesto, la literatura³⁸ hace referencia a otras rutas reportadas, pero estas no son tan concretas ni tienen buenos rendimientos.

Aparentemente, la síntesis para obtener la vinilhidroquinona es muy simple, pero antes se analizarán cada una de las reacciones que se llevan a cabo.

2.3.1 PRODUCCIÓN DE ÁCIDO CUMÁRICO A PARTIR DE CUMARINA

Esta es la primera reacción de la síntesis para la obtención de la vinilhidroquinona y en la bibliografía, algunos métodos se han establecido para llevar a cabo esta reacción.

Para comenzar, la materia prima para esta reacción es la cumarina, que es un éster cíclico o lactona. En general, algunas de las reacciones que pueden experimentar los ésteres acíclicos o cíclicos se pueden observar en la figura 2.20.

La reacción que para este sistema nos interesa es la hidrólisis. Los ésteres son hidrolizados, ya sea por una base acuosa o por un ácido acuoso, y se producen ácidos carboxílicos más alcoholes, como se puede ver en el esquema 2.35. La hidrólisis de los ésteres en solución básica se llama saponificación.

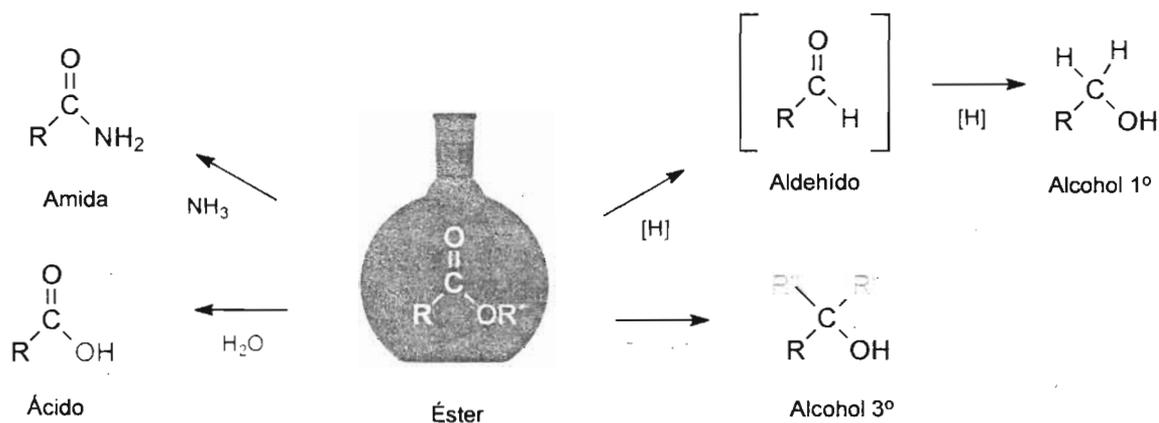
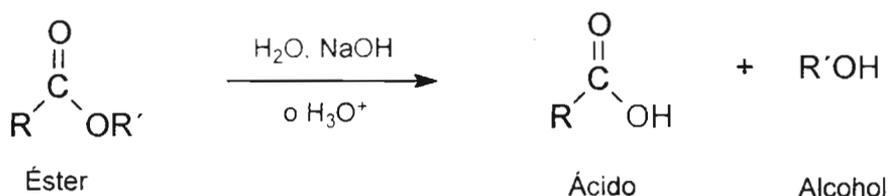


Figura 2.20. Algunas reacciones de los ésteres.



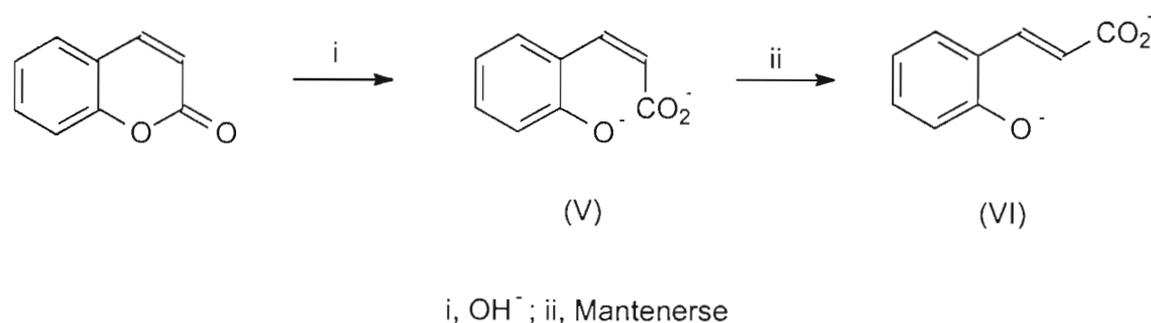
Esquema 2.35. Hidrólisis general de los ésteres.

La hidrólisis de los ésteres se efectúa por medio de las vías de sustitución nucleofílica de acilo, en la cual, el ion hidróxido es el nucleófilo que se añade al grupo carbonilo éster y esto da un intermediario tetraédrico. La pérdida del ion alcóxido produce un ácido carboxílico, el cual es desprotonado para generar el ion carboxilato. La adición de HCl acuoso es una etapa separada posterior a la saponificación protona el ion carboxilato y produce ácido carboxílico.

Una vez establecido el comportamiento general de los ésteres, uno de los métodos para esta primera reacción establece que la cumarina se convierte en ácido o-

cumárico al realizar un reflujo de la cumarina con etilato de sodio (etóxido de sodio) por cuatro horas, diluyendo con agua, removiendo mucho del solvente a vacío y neutralizando con ácido clorhídrico concentrado³⁷.

En otras publicaciones se establece que los nucleófilos más fuertes dan productos como un resultado del ataque a C-2^{1,39}. Este comportamiento es ejemplificado por la reacción con agua que se muestra en el esquema 2.36.



Esquema 2.36. Reacción de cumarina con nucleófilos fuertes.

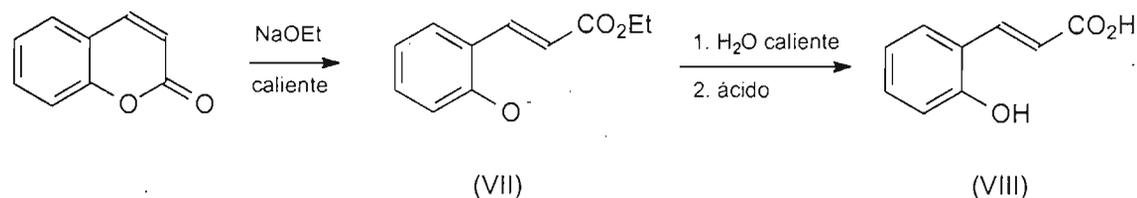
Inicialmente la doble ligadura es *cis* (V) (este producto es conocido como el ácido cumárico). La acidificación de la solución en esta etapa es seguida por una rápida reciclización para reformar la cumarina (esta reacción es tan favorable que puede aun ser observada dentro de condiciones ligeramente básicas).

Sin embargo, un prolongado contacto con la base produce que el ácido *cis* lentamente se isomericice al ácido *trans* (VI) (conocido como ácido cumárico). La acidificación en esta etapa ya no es seguida por una rápida regeneración de la cumarina y el hidroxí-ácido puede ser aislado. Para regenerar la cumarina es necesario emplear un reactivo que catalice la isomerización de la doble ligadura (un ácido fuerte, o sales de mercurio por ejemplo han dado efectividad).

Otros autores hacen notar que cuando la cumarina se mantiene a reflujo con etóxido de sodio etanólico^{40,41,42}, el anillo de la lactona es abierto para dar la sal del cumarinato de etilo.

Un tratamiento prolongado dio la sal del *o*-cumarato de etilo, como se observa en el esquema 2.37. Tratamientos posteriores de VII con agua y evaporación del solvente provocan la saponificación del éster y con acidificación cuidadosa se produce el ácido cumárico con 82% de rendimiento.

Otros señalan que la cumarina se disuelve gradualmente en una solución de bisulfito de sodio hirviendo y se sugirió que esta propiedad se utilizara en la separación de la cumarina de la vainillina y otras sustancias similares^{43,44}.



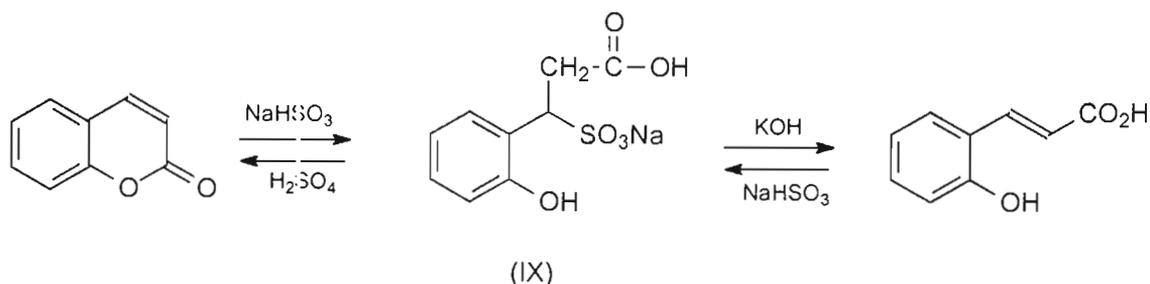
Esquema 2.37. Obtención del ácido cumárico a partir de la cumarina en un medio etanólico.

Con esta observación se pudo proponer un efectivo y rápido método de convertir cumarina en ácido cumárico. Los autores hacen una mención importante, de que la conversión de cumarina en ácido cumárico es solo parcial aun después de hervir con una solución alcalina concentrada acuosa por siete u ocho horas, mientras que las cumarinas sustituidas permanecieron casi siempre sin afectarse por este tratamiento y muchas alquilcumarinas dan solo la fase cumarínica.

También determinan que con metóxido o etóxido de sodio, las cumarinas generalmente experimentan cambios más complicados y forman productos de condensación cetónica.

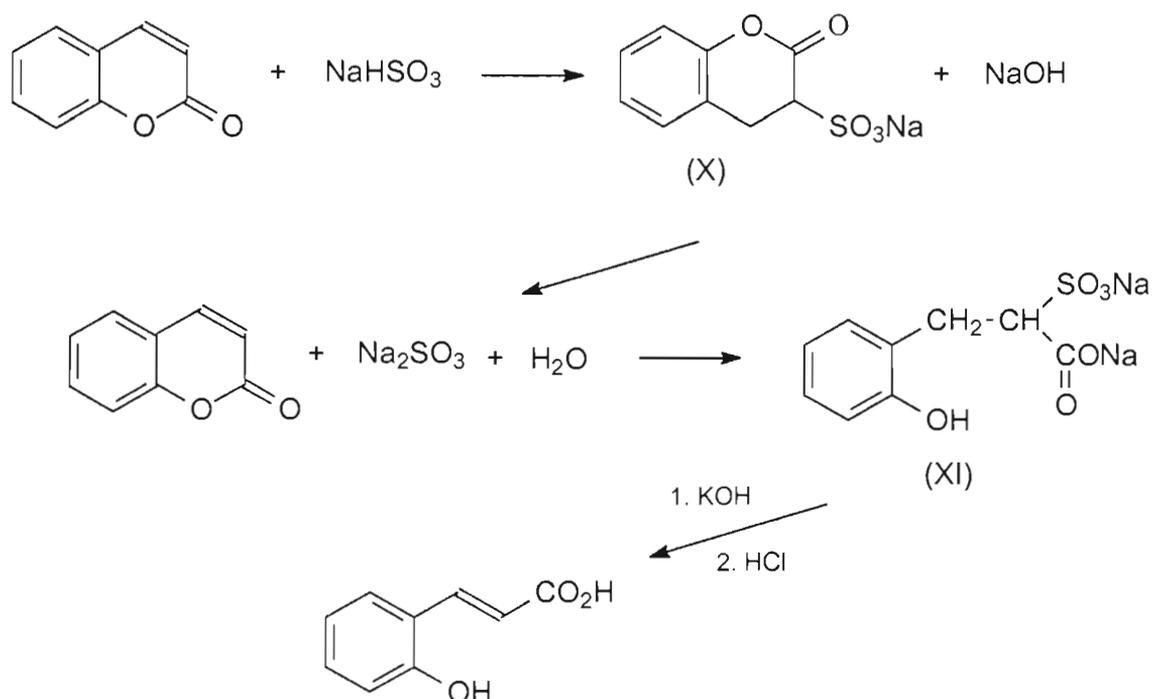
Ya que todas las cumarinas, excepto aquellas que tienen sustituyentes alquílicos en el anillo pirona, reaccionan con sulfito de sodio obteniéndose derivados bisulfito (IX) que pueden producir ácidos cumáricos tratándolos con una solución alcalina concentrada al 20% hirviendo por algunos minutos, estas reacciones proporcionan un

método simple de transformar cumarina en el ácido cumárico correspondiente, como se observa en el esquema 2.38.



Esquema 2.38. Reacción de la cumarina con bisulfito de sodio.

En otra literatura se explica otra forma de llevarse a cabo estas reacciones, que es como se observa en el esquema 2.39⁴⁵.



Esquema 2.39. Otros mecanismos de llevarse a cabo la reacción de cumarina con bisulfito de sodio.

Cuando la cumarina es calentada con una solución de bisulfito de sodio, ésta es disuelta completamente y se forma un compuesto sulfonado (X) que es un derivado de la hidrocumarina y contiene el anillo intacto. La base separa el grupo sulfa, liberando la

cumarina, la cual se recombina con el sulfito formando un derivado del ácido hidrocumárico de cadena abierta (XI). El sulfonato de sodio de la hidrocumarina se trata con hidróxido de potasio en solución al 50% y se concentra hasta sequedad y entonces el sólido se disuelve nuevamente en agua y se le adiciona ácido clorhídrico concentrado, obteniéndose el ácido cumárico.

2.3.2 PRODUCCIÓN DE ÁCIDO DIHIDROXICINÁMICO A PARTIR DEL ÁCIDO CUMÁRICO

Ahora se analizará la segunda reacción de la síntesis para la obtención de la vinilhidroquinona, al igual que la reacción anterior, en la bibliografía se han establecido algunos métodos para llevar a cabo esta reacción.

En este caso, al ácido cumárico se le tiene que adicionar un grupo hidroxilo en el anillo bencénico, o dicho de otra forma el grupo fenol debe ser hidroxilado en posición *para*.

La hidroxilación de compuestos aromáticos en una sola etapa, es de gran interés en la actualidad, tanto desde el punto de vista industrial como académico, ya que estas reacciones se consideran amigables para el ambiente porque se evita la formación de subproductos y/o separaciones costosas.

La hidroquinona y el catecol son los principales productos de la hidroxilación de fenol. El catecol es materia prima en la preparación de productos saborizantes de alimentos y para la producción de la droga anti-Parkinson L-DOPA. La hidroquinona es una materia prima orgánica importante, utilizada especialmente en las industrias de fotografía, plásticos, agroquímica y farmacéutica.

Varios sistemas catalíticos basados en mallas moleculares substituidas con metales de transición se han estudiado para la hidroxilación de fenol. Entre ellos, la

titanio silicalita (TS-1) se utiliza comercialmente en el proceso Enichem. Sin embargo, la conversión de fenol es baja (25%) y se obtiene una mezcla de catecol e hidroquinona en una relación 1:1. Aunque esta reacción se ha estudiado con diferentes materiales catalíticos, aún no se ha logrado mejorar la selectividad hacia un solo producto. Se han reportado estudios preliminares sobre la actividad de compuestos de Cu en la hidroxilación de fenol^{46,47}. Aunque el contenido de cobre fue relativamente bajo, el catalizador mostró ser activo para dicha reacción.

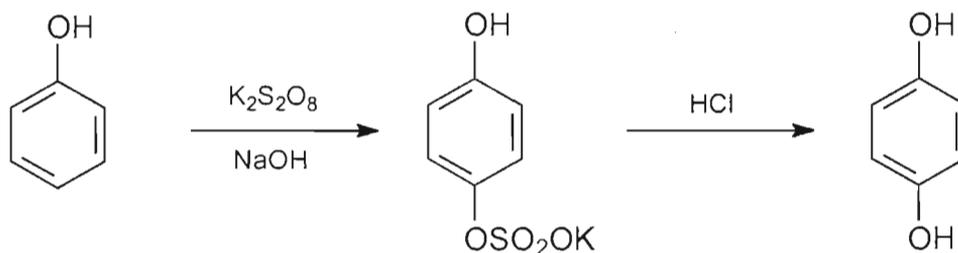
Otras de las técnicas para llevar a cabo la hidroxilación es utilizando peróxido de hidrógeno, para ello se utilizan diversos catalizadores que pueden ser sales metálicas o complejos metálicos.

La literatura establece que la hidroxilación de fenol, con H_2O_2 como el oxidante, ha llegado a ser uno de los procedimientos prometedores en este siglo ya que demanda técnicas simples y produce poca contaminación ambiental. Para esta técnica, el catalizador con alta actividad y alta selectividad ha llegado a ser un punto importante. Un catalizador propuesto es $K_{0.5}/NH_4)_{5.5}[Mn(IV)Mo_9O_{32}]$ (denominado Mn(IV)Mo) en presencia de V_2O_5 como co-catalizador fue seleccionado para catalizar la hidroxilación del fenol⁴⁸.

Otra técnica hace uso del peróxido de hidrógeno, pero en este caso el catalizador utilizado es un complejo de la forma $H_xV_2Zr_2O_9 \cdot H_2O$, $(V-Zr-O)^{49}$, al igual que la técnica anterior es un proceso ecológico, pero en este caso con rendimientos menores.

Hay otro método de hidroxilación con peroxiácidos, en específico la oxidación alcalina con una sal de persulfato denominada "reacción de oxidación con persulfato de Elbs"; ésta no puede ser llamada "reacción de Elbs" ya que para esa asignación se le atribuye a otro trabajo de Elbs con antracenos⁵⁰.

En 1893 Karl Elbs reportó la oxidación del *o*-nitrofenol en solución alcalina con persulfato de amonio y produjo el 2,5-dihidroxinitrobenzeno (nitroquinol) después de subsecuente calentamiento en solución ácida^{51, 52, 53, 54, 55}. Después se encontró que el producto inicial en la reacción era un sulfato *p*-hidroxiarilo el cual podría ser partido por una hidrólisis ácida para producir el compuesto dihidróxido, como se puede observar en el esquema 2.40⁵⁶. Posteriormente, el persulfato de potasio sustituyó al persulfato de amonio y la reacción fue extendida a otros fenoles substituidos.



Esquema 2.40. Reacción de oxidación con persulfato de Elbs para fenoles.

Cuando la posición *para* respecto al grupo hidroxilo esta libre, son producidos derivados de quinol, pero si esa posición esta ocupada, la reacción toma lugar hacia la posición *orto* y son obtenidos derivados de catecol. Los rendimientos de esta última son muy pobres.

En general, el método de Elbs³⁷ establece que el ácido *o*-cumárico (II) se disuelve en una solución de hidróxido de sodio. A esta solución se le adiciona una lechada formada de persulfato de potasio en agua. Esta solución se agita hasta que todo el persulfato se ha disuelto y entonces se deja en reposo por 24 horas. Se adiciona ácido clorhídrico concentrado en pequeñas cantidades hasta que la solución va de rojo Congo a anaranjado de metilo. Se extrae con éter etílico en un sistema de extracción continuo por 24 horas.

El extracto consiste principalmente en ácido cumárico (II) que no ha reaccionado. La solución remanente es tratada con ácido clorhídrico concentrado y se vuelve a extraer en el sistema continuo por una semana. El extracto crudo el cual permanece

después de la evaporación del éter se enjuaga con éter fresco y se filtra mediante un embudo Büchner. El sólido (III) (ácido 2,5-dihidroxicinámico crudo) es purificado con un tratamiento de carbón activado en agua en ebullición. El producto cristaliza del agua en forma de agujas. Aún después de la purificación se conserva un color verde pálido.

El rendimiento reportado para esta reacción es de 23%. El método tiene algunas modificaciones entre una literatura y otra, lo que hace que los rendimientos puedan cambiar.

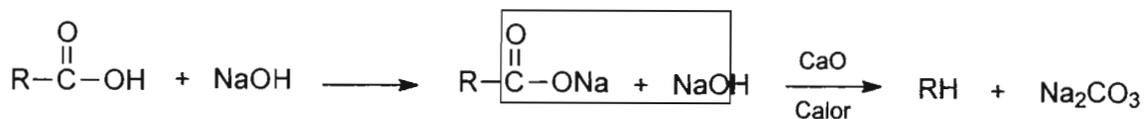
2.3.3 PRODUCCIÓN DE VINILHIDROQUINONA

La última reacción de la síntesis para la obtención de la vinilhidroquinona es la conversión del ácido 2,5-dihidroxicinámico al producto final que es la vinilhidroquinona. Esta reacción es una descarboxilación de un ácido carboxílico.

El simple calentamiento de la mayor parte de los ácidos carboxílicos no lleva a ninguna reacción química. Sin embargo, un ácido carboxílico con un grupo carbonilo en posición β sufre descarboxilación (pérdida de CO_2) cuando se calienta. La temperatura precisa depende de cada compuesto individual.

Esta tercera reacción se lleva a cabo mediante el uso de un sistema de sublimación a vacío para obtener el producto de la descarboxilación^{37, 57} y evitar la descomposición tanto de la materia prima como del producto. El rendimiento alcanzado para esta reacción ha sido reportado del 38%.

Otra forma de llevar a cabo la descarboxilación es mediante el uso de cal sodada, mezclándola con el ácido carboxílico y calentando obtenemos que los grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{COONa}$ son remplazados por hidrógeno, como se puede observar en el esquema 2.41.



Esquema 2.41. Reacción de descarboxilación con el uso de la cal sodada.

2.4 POLIMERIZACIÓN DE QUINONAS

La polimerización de quinonas puede considerarse de cuatro formas: a) polímeros con grupos directamente unidos a la quinona, b) quinonas polimerizadas, c) quinonas policondensadas y d) polímero apoyado con quinonas³⁸.

Ahora se describirán de forma general la manera de llevar a cabo estos sistemas y las estructuras que se pueden obtener.

2.4.1 POLÍMEROS CON GRUPOS DIRECTAMENTE UNIDOS A LA QUINONA

El tratamiento de fenoles mono-, di- o polihídricos o de aminofenoles en solución alcalina con oxígeno aireado, en solución de persulfato de potasio o en peróxido de hidrógeno a temperaturas debajo de 60 °C producen polímeros amorfos café oscuro. La 1,2-benzoquinona dentro de tratamiento similar asimismo da polímeros amorfos.

Esos polímeros fueron llamados "ácidos húmicos sintéticos" debido a las semejanzas de sus propiedades, tales como su carácter redox, solubilidad en medio alcalino y precipitación por ácidos.

La estructura de esos polímeros fue investigada por Erdtman, quien estableció que ellos contienen uniones directamente a los grupos hidroquinona y quinona, también como estructuras de óxido de difenilo.

Los productos poliméricos fueron generalmente preparados agitando una suspensión de *p*-benzoquinona en solución alcalina (hidróxido de sodio o acetato de sodio) en una atmósfera inerte por un periodo prolongado, entonces se acidifica con un ácido mineral y se extrae la hidroquinona con éter.

Los polímeros húmedos fueron fácilmente solubilizados en una solución alcalina, dando soluciones verdes o cafés las cuales fácilmente absorbieron oxígeno del aire para formar soluciones cafés más oscuras.

Erdtman propuso que la *p*-benzoquinona polimerizada alcalinamente una estructura lineal o tridimensional basado en las unidades, como se observa en la figura 2.21.

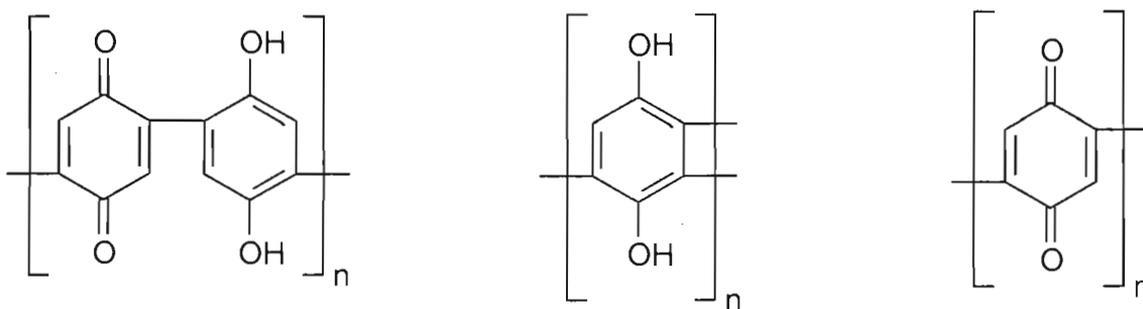


Figura 2.21. Estructuras propuestas para la polimerización de la *p*-benzoquinona.

2.4.2 QUINONAS POLIMERIZADAS

Las quinonas son bien conocidos como inhibidores de la polimerización de radicales libres de monómeros vinílicos, sin embargo, aparentemente la antraquinona tiene poco efecto en el peso molecular de la cadena en la polimerización del estireno. La vinilhidroquinona es sensitiva a la oxidación aérea y consecuentemente a la polimerización radicalica que esta tiene a ser obstaculizada por la presencia de la quinona y solo polímeros de bajo peso molecular son obtenidos.

Puede parecer extraño que la vinilhidroquinona si experimente polimerización fácilmente cuando la hidroquinona es un inhibidor para la polimerización del estireno³⁷. De hecho se ha encontrado que la vinilhidroquinona es algo más efectiva que la misma hidroquinona en retrasar la polimerización del estireno. La vinilhidroquinona es más fácilmente oxidable que la hidroquinona y por lo tanto mantendría una baja concentración de radicales libres en alguna mezcla de polimerización.

La vinilhidroquinona por si misma, sin embargo, polimeriza bastante rápido. Quizás la rapidez de propagación de la cadena es mayor que la rapidez a la cual los radicales libres son destruidos por la oxidación de la vinilhidroquinona a vinilquinona.

Una explicación alternativa puede ser que la interacción de un radical libre con un grupo hidroxilo de vinilhidroquinona no conduce a un producto inerte porque el electrón impar puede migrar al grupo vinilo donde el crecimiento de cadena puede ser iniciado.

Para obtener grados de polimerización más grandes puede ser logrado protegiendo el grupo hidroxilo con otro grupo, el cual puede ser fácilmente removido después de la polimerización. Grupos convenientes que han sido usados son acetilo, benzoilo, metilo, tetrahidropiranilo, metoximetilo y 1-etoxietilo.

La polivinilhidroquinona no es muy hidrofílica y por lo tanto copolímeros de dibenzoato de vinilhidroquinona con α -metilestireno y divinilbenceno han sido preparados los cuales podrían ser sulfonados para conferir un mayor grado de carácter hidrofílico en ellos.

La estructura general de los polímeros obtenidos se puede observar en la figura 2.22. Como se puede ver, el crecimiento de la cadena se da por la unión de los grupos vinílicos.

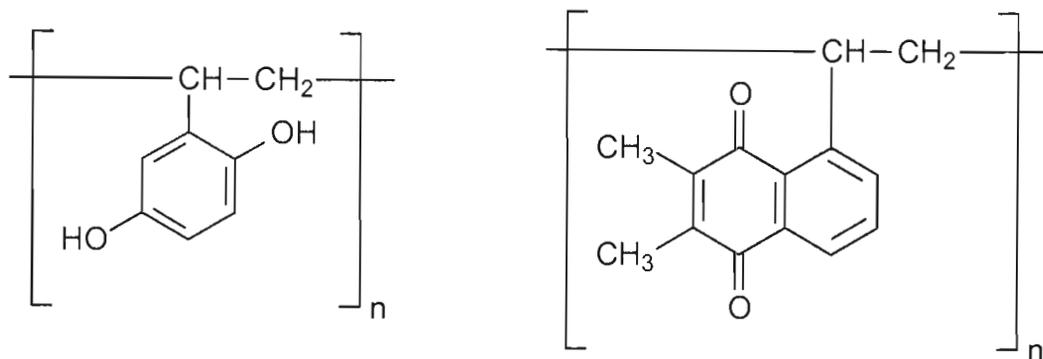


Figura 2.22. Estructura de los polímeros obtenidos de quinonas con grupos vinilo.

2.4.3 QUINONAS POLICONDENSADAS

La preparación de quinonas poliméricas por reacciones de policondensación dan un método sintético alternativo el cual es versátil y prolífico^{38,58}.

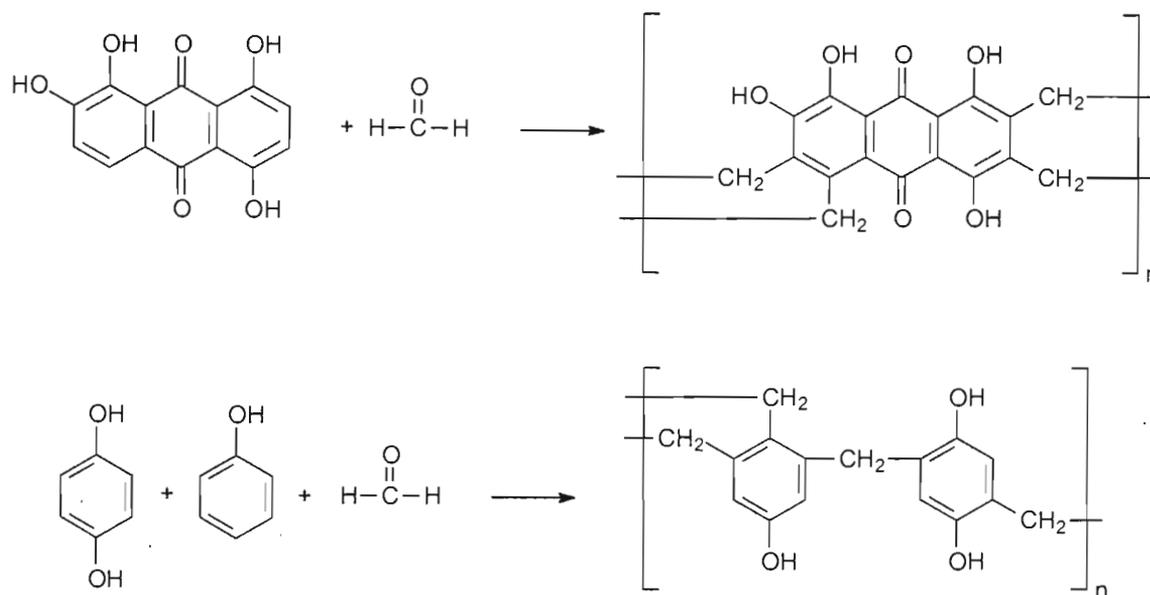
Un método muy ampliamente aplicado utiliza una condensación catalizada con ácido o base de fenoles *o*- o *p*-hídricos o hidroxiquinonas con formaldehído. El grado de entrecruzamiento puede ser controlado variando la relación molar del formaldehído y adicionando fenol o resorcinol a la mezcla de reacción como un diluyente y agente entrecruzador. Así son obtenidas redes de dos o tres dimensiones del tipo de estructuras que se pueden observar en las reacciones del esquema 2.42.

Tratamiento con oxidantes tales como soluciones de sal férrica o sal cérica convierte a los polímeros a la forma poliquinona, la cual puede ser reducida nuevamente con solución de ditionito de sodio.

2.4.4 POLÍMEROS APOYADOS DE QUINONAS

Las quinonas e hidroquinonas unidos a un variedad de estructuras poliméricas por medio de reacciones químicas, a menudo bajo condiciones no severas. Las

principales dificultades son alcanzar altos rendimientos de reacción y evitar las reacciones secundarias, particularmente el entrecruzamiento.



Esquema 2.42. Reacciones de policondensación de hidroquinonas.

Se han desarrollado varias técnicas para obtener este tipo de polímeros, por ejemplo, una de ellas permite la unión de quinonas a una matriz de poliestireno. Un gel convencional de polímero de estireno-divinilbenceno fue clorometilado con clorometiléter usando un catalizador de Friedel-Craft y el copolímero clorometilado tratado con hidroquinona, benzoquinona o 1,4-dimetoxibenceno en la presencia de más catalizador de Friedel-Craft. El compuesto dimetoxilado fue subsecuentemente desmetilado por medio de ácido yodhídrico al 59%.

Las poliquinonas obtenidas tienen la estructura que se puede observar en la figura 2.23.

La estructura de poliestireno da al polímero un carácter hidrofóbico, y ellos fueron hechos más hidrofílicos por la limitación de la cantidad de hidroquinona que reacciona con el polímero y convirtiendo el exceso de grupos clorometilo a grupos hidrofílicos cuaternarios por ejemplo, por la reacción con trimetilamina, quedando la estructura

como se observa en la figura 2.24. Un método alternativo fue la sulfonación de los grupos hidroquinona.

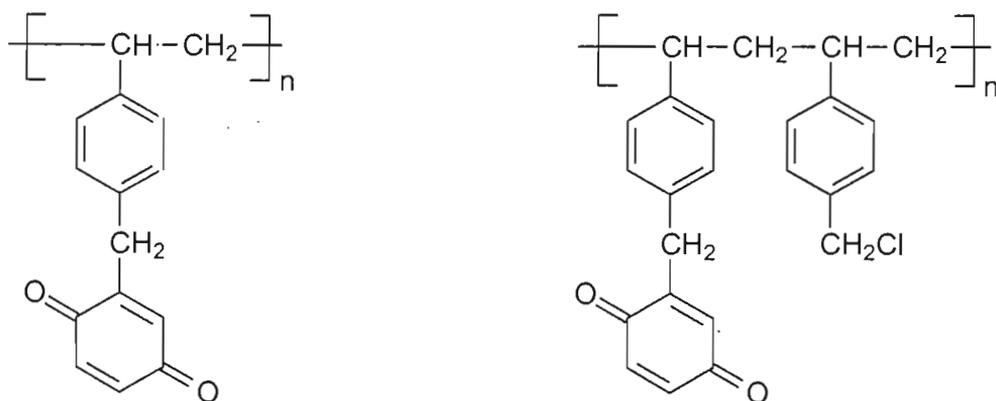


Figura 2.23. Estructuras poliméricas funcionalizadas con quinonas.

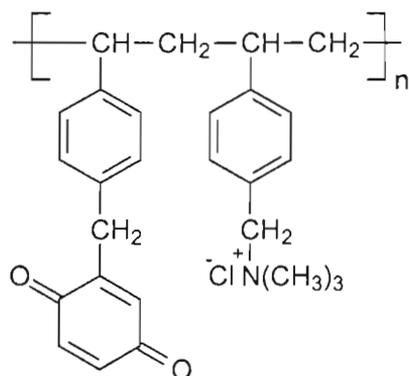


Figura 2.24. Estructura de polímero funcionalizado con quinonas y con carácter más hidrofílico.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En este capítulo se mostrarán los trabajos experimentales que se llevaron a cabo para esta investigación y los resultados que de ellos se obtuvieron.

El desarrollo experimental nos permite establecer las instrucciones que se deben de llevar a cabo para la producción de un producto deseado o la obtención de un objetivo establecido. Por lo que, llevarlo a cabo permite realizar mejoras y/o en algunos casos modificaciones importantes a los métodos o técnicas ya establecidas, así mismo como el desarrollar otras nuevas.

En primer lugar, se describirán las metodologías utilizadas para determinar las condiciones que permiten llevar a cabo la síntesis de la vinilhidroquinona a partir de la cumarina, de ahí que para cada una de las reacciones se partió de técnicas establecidas en la bibliografía y que fueron cambiando según los resultados obtenidos, con ello se establecieron los sistemas y las condiciones que permiten la obtención del monómero.

Posteriormente, ya obtenida la vinilhidroquinona, y para este caso, partiendo de técnicas generales de polimerización, se establecieron los métodos utilizados para producir el oligómero de vinilhidroquinona, determinando la metodología y las condiciones que llevarán al producto deseado.

Por último, se lleva a cabo la oxidación del oligómero para que se produzca el peróxido de hidrógeno, en este caso, el desarrollo partió con base en la técnica de auto-oxidación orgánica establecida, y se adaptó para probar la manera de llevarse a cabo mediante esta propuesta. Al final, como en las anteriores etapas, se determinaron las condiciones y el sistema para llevarse a cabo este proceso.

En resumen, se describirá a detalle el trabajo de laboratorio por lo que se hará mención de los pormenores que se presentaron durante su desarrollo y de los cuales se

podieron establecer las rutas más adecuadas para realizar, en primer lugar, la obtención del monómero, posteriormente su oligomerización y por último la obtención del peróxido de hidrógeno. Además, se mostrarán los resultados de los trabajos experimentales y el análisis de ellos.

3.1 SÍNTESIS DEL MONÓMERO (VINILHIDROQUINONA)

Como se mencionó anteriormente, la primera etapa de la investigación es la obtención del monómero, que en este caso es la vinilhidroquinona, como se vio en el capítulo 2, la síntesis empieza con la reacción de hidrólisis básica de la cumarina para obtener el ácido cumárico. Ya obtenido el ácido cumárico se le hace una hidroxilación para obtener al ácido 2,5-dihidroxicinámico y finalmente se lleva a cabo una descarboxilación para obtener la vinilhidroquinona.

A continuación se describirán los métodos utilizados para llevar a cabo cada reacción de la síntesis, así como los cambios que se fueron haciendo hasta llegar a la técnica final. Es importante hacer notar que al desarrollar cada una de las metodologías establecidas en la literatura, siempre hubo necesidad de cambiar algunas etapas o pasos, e inclusive sistemas para obtener los productos que se deseaban o mejorar los rendimientos.

3.1.1 OBTENCIÓN DEL ÁCIDO CUMÁRICO

Para llevar a cabo esta reacción se tomó como base la técnica que establece Updegraff y Cassidy³⁷ y de la cual se estableció la siguiente metodología, denominada A1.

- Metodología A1

1. Se pesaron 10 g de cumarina y se pusieron en un matraz bola de 250 mL. Se le adicionaron 0.5 g de etóxido de sodio. Por último, se adicionan al sistema 60 mL de agua.
2. El matraz con la mezcla de reacción se coloca en una mantilla de calentamiento y se agita con un sistema magnético. Se inicia el calentamiento y se mantiene a reflujo por 4 horas.
3. Terminada la reacción, el matraz se coloca en un sistema de destilación a vacío para eliminar la mayor cantidad de solvente sin llegar a sequedad.
4. Ya concentrado el producto, que es de color amarillo, se le adiciona ácido clorhídrico concentrado hasta que el producto toma una coloración blanca.
5. El producto obtenido se filtra y se enjuaga con agua fría.

El sistema de reacción para la metodología A1, se puede observar en la figura 3.1 y el sistema de concentración en la figura 3.2.

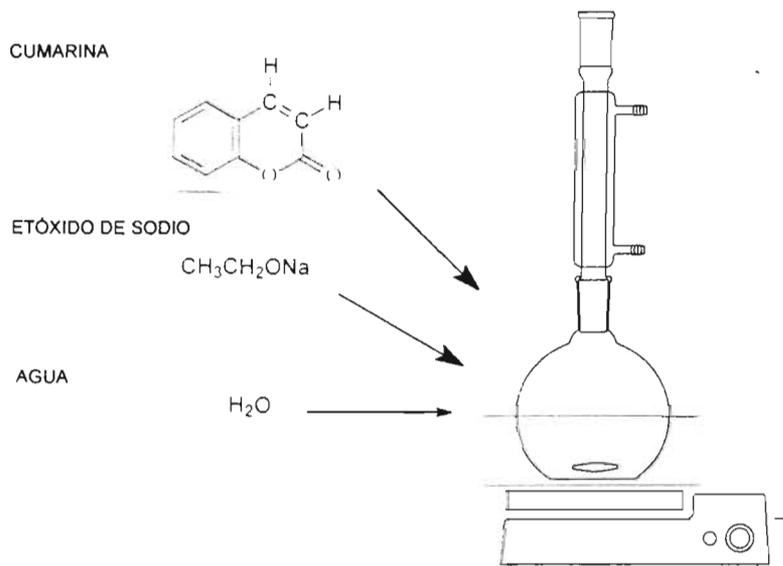


Figura 3.1. Sistema de reacción para obtener ácido cumárico a partir de cumarina según la metodología A1.

Con esta técnica no se obtuvo el ácido cumárico, por lo que revisando la literatura se encontró que la hidrólisis se llevaba a cabo utilizando una alta concentración de sosa, en lugar del etóxido de sodio. Para ello se propuso una segunda metodología denominándola B1.

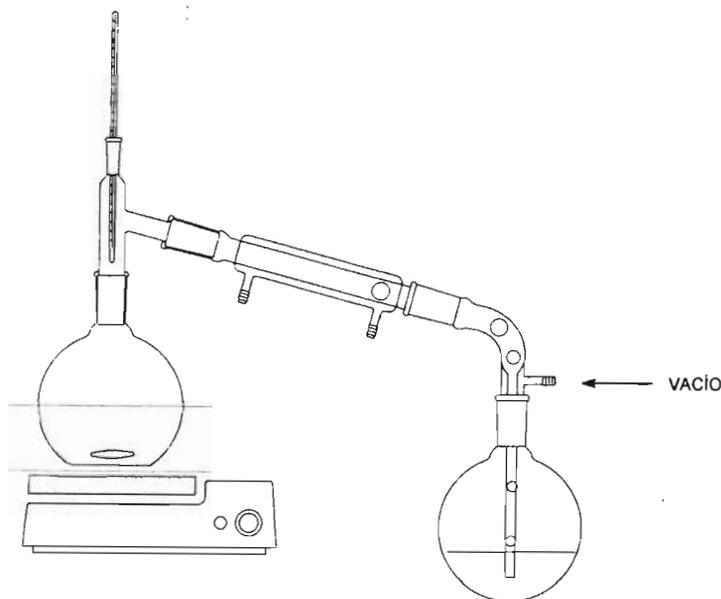


Figura 3.2. Sistema para concentración de mezcla de reacción a vacío con la metodología A.

- Metodología B1

1. Se pesaron 10 g de cumarina y se pusieron en un matraz bola de 250 mL. Se le adicionaron 10 g de hidróxido de sodio disueltos en 50 mL de agua.
2. El matraz con la mezcla de reacción se coloca en una mantilla de calentamiento y se agita con un sistema magnético. Se inicia el calentamiento y se mantiene a reflujo por 4 horas.
3. Terminada la reacción, la mezcla de reacción es transvasada a un vaso de precipitado de 250 mL y se coloca en un baño de hielo manteniéndose la agitación y se deja enfriar.
4. Ya fría la mezcla, que al igual que el sistema anterior es de color amarillo, se le adiciona cuidadosamente ácido clorhídrico concentrado hasta que aparece un precipitado de color blanco.

5. El producto obtenido se filtra y se enjuaga con agua fría.

Cuando el producto fue analizado se observó que tampoco hubo cambio alguno, y el producto obtenido fue nuevamente cumarina, por lo que se buscaron otras técnicas para llevar cabo la reacción y obtener el ácido deseado.

Un primer cambio realizado fue el solvente utilizado, que en lugar de usar agua se cambió por etanol, siguiendo la misma metodología B1. El resultado fue la obtención de un producto que ya no tenía las características de la cumarina, pero no era ácido cumárico. Las técnicas de identificación de los productos obtenidos se definirán en puntos más adelante.

Al ver que no había resultados positivos, se optó por cambiar el medio básico, utilizando ahora hidróxido de potasio (KOH), pero el resultado fue el mismo. Pensando que el ácido clorhídrico era demasiado fuerte y podría hacer que la reacción se regresara a la forma cíclica, se cambió ahora por ácido fosfórico, pero el resultado no fue distinto.

Haciendo un análisis de lo sucedido, se pensó que ésta técnica no era muy adecuada para obtener el ácido cumárico, por lo que se buscó otro método que pudiera dar mejores resultados.

Se realizó la búsqueda de otra técnica y se encontró que un tratamiento de la cumarina con bisulfito de sodio podría ser el adecuado para obtener el ácido cumárico. Con esta información se estableció la siguiente metodología denominada C1.

- Metodología C1

1. Se pesaron 10 g de cumarina y se pusieron en un matraz bola de 100 mL. Se le adicionaron 10 g de bisulfito de sodio y por último se colocan 30 mL de agua.

2. El matraz con la mezcla de reacción se coloca en una mantilla de calentamiento y se agita con un sistema magnético. Se inicia el calentamiento y se mantiene a reflujo por 1 horas.
3. Terminada la reacción, la mezcla de reacción es transvasada a un vaso de precipitado de 100 mL y se calienta en una parrilla de calentamiento hasta que aparecen cristales; se les adiciona ácido clorhídrico y se coloca en un baño de hielo por 1 hora.
4. Ya fría la mezcla, se filtran los sólidos obtenidos, se lavan con agua fría para eliminar el ácido y posteriormente con etanol para finalmente ser secado.
5. El producto obtenido es cumarin- β -sulfonato de sodio, del cual se colocan 10 g en un matraz bola de 100 mL. Se le adicionan 20 gramos de una solución de hidróxido de potasio al 20%.
6. El matraz con la mezcla se coloca en una mantilla de calentamiento y se agita con un sistema magnético. Se inicia el calentamiento y se mantiene a reflujo por 1 hora.
7. La mezcla de reacción se deja enfriar y se le adiciona lentamente ácido clorhídrico concentrado (aproximadamente 6 mL) y se deja reposar para que cristalice y precipite lentamente.
8. El producto se filtra, se lava con agua fría y se seca.

Con esta técnica se obtuvo un producto que ya no tenía las propiedades de la cumarina, lo que hizo pensar que ya se tenía el producto deseado, pero al hacer los análisis se encontró que no era lo que se esperaba, como se verá en los resultados, por lo que se tuvo que hacer un nuevo análisis y encontrar y/o con base a lo obtenido, desarrollar una nueva metodología para obtener el ácido cumárico.

Es así, que con el establecimiento de la metodología D1 se dieron los mejores resultados, esta técnica fue desarrollada y analizada en el laboratorio donde se llevó a cabo esta investigación. La forma de llegar a establecerla se describe en la parte de resultados, en general la técnica es:

- Metodología D1

1. Se pesaron 20 g de cumarina y se pusieron en un reactor PARR de 450 mL. Se le adicionan 100 mL de una solución de NaOH 5 N y se cierra el reactor.
2. Ya cerrado el reactor, se hace pasar un flujo de helio durante 20 minutos para inertizar el sistema.
3. El reactor se coloca en su chaqueta de calentamiento y se eleva la temperatura hasta 160 °C (433 K) y se deja la reacción a esas condiciones durante 1 hora.
4. Pasado ese tiempo, se enfría y se descarga la mezcla de reacción, que es de color amarillo, y se coloca en un vaso de precipitado de 250 mL, el cual se pone en un baño de hielo para alcanzar una temperatura de 4 °C (277 K).
5. Ya fría la mezcla, se adiciona lentamente ácido clorhídrico concentrado hasta que se presenta un precipitado blanco, esto sucede aproximadamente a un pH de 5.
6. El precipitado que en su mayoría es ácido cumárico se filtra y se lava con agua fría para eliminar el ácido clorhídrico y finalmente se seca; obteniéndose así un primer precipitado.
7. Posteriormente, al agua madre se le adiciona más ácido clorhídrico hasta que aparece un segundo precipitado y se repite el punto 6.
8. Si es necesario, volver a repetir los puntos 7 y 6.

Para esta metodología, el sistema de reacción se puede observar en la figura 3.3. Ya que se obtuvo el producto, se tenía que purificar, ya que después de filtrarse y lavarse con agua fría, éste todavía contenía materia prima, por lo que después de probar algunas técnicas, la que finalmente se estableció fue la denominada "técnica de purificación del ácido cumárico".

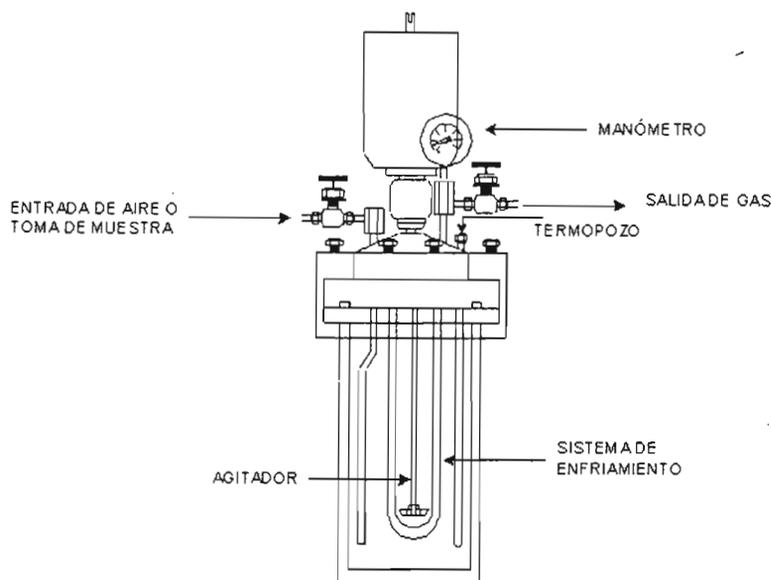


Figura 3.3. Reactor PARR utilizado para llevar a cabo la reacción de obtención de ácido cumárico a partir de cumarina.

- Técnica de Purificación del ácido cumárico

1. El precipitado obtenido que en su mayoría es ácido cumárico contiene además cumarina, éste se coloca en un dedal de extracción que posteriormente es colocado en un sistema de extracción sólido-líquido (Soxhlet). En un matraz de fondo plano de 250 mL se colocan 80 mL de cloroformo y se coloca en una parrilla de calentamiento.
2. Se inicia el calentamiento para que el producto sea lixiviado con el cloroformo, aproximadamente se dejaban 6 ciclos de extracción.
3. El ácido cumárico se queda retenido en el dedal, mientras que la cumarina es extraída y se va en el cloroformo.
4. El sólido se saca del dedal y se pone a secar, ya sea en un filtro o en un desecador conectado vacío.
5. La solución obtenida en el matraz es destilada para separar al cloroformo de la cumarina y ser reutilizados.

El sistema utilizado en la etapa de extracción se puede observar en la figura 3.4. Otra técnica de purificación utilizada para el ácido cumárico fue la de cristalización pero con ella se obtuvieron otros problemas que se discutirán más adelante.

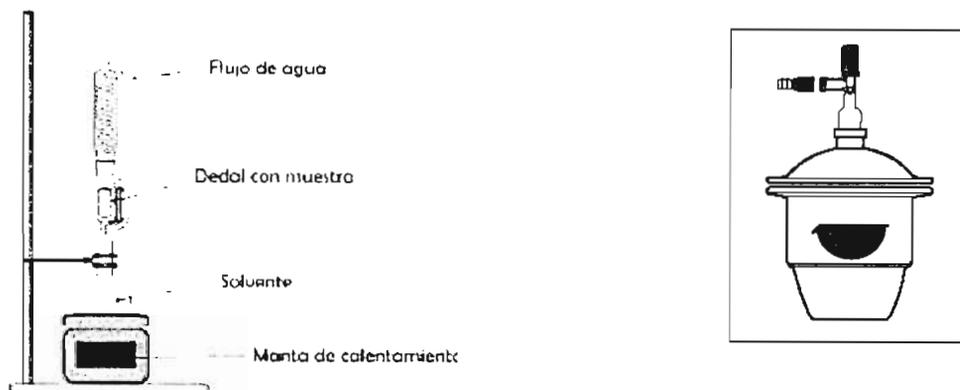


Figura 3.4. Sistema de extracción sólido – líquido (Soxhlet) para la purificación del ácido cumárico y sistema de secado a vacío.

3.1.2 OBTENCIÓN DEL ÁCIDO 2,5-DIHIDROXICINÁMICO

Ahora ya se tiene el primer producto de la síntesis, por lo que se tiene que hacer el segundo paso, en este caso es la hidroxilación del ácido cumárico. Para esta reacción se tomó también como base la técnica que establece Updegraff y Cassdy³⁷, basada en la reacción de oxidación con persulfato de Elbs y la cual es descrita a continuación denominada como metodología A2.

- Metodología A2

1. Se pesaron 10 g de ácido cumárico y se colocaron en un matraz de bola de fondo plano de 500 mL.
2. Se preparan dos soluciones, una disolviendo en un vaso de precipitado 17.204 g de hidróxido de sodio en 322.5 mL de agua y la otra disolviendo 18.279 g de persulfato de potasio en 107.5 mL.

3. Preparadas las soluciones, primero se le adiciona al matraz la solución de hidróxido de sodio y posteriormente la lechada de persulfato de potasio. La mezcla se agita hasta que todo se haya disuelto completamente.
4. Homogenizada la solución se le quita la agitación y se deja reposar por 24 horas.
5. Pasado ese tiempo, se le adiciona a la solución lentamente ácido clorhídrico hasta que la solución pasa de rojo Congo a anaranjado de metilo.
6. Esta solución acidificada es extractada con éter en un sistema de extracción líquido-líquido continuo durante 24 horas, para extraer el ácido cumárico no reaccionado.
7. Terminada la extracción, la solución remanente se trata con 64 mL de ácido clorhídrico y se vuelve a extraer con éter por una semana.
8. La solución con éter se evapora, dejando el producto, que en este caso es el ácido 2,5-dihidroxicinámico.
9. El producto es colocado en un vaso de precipitado y se le adiciona agua, el vaso se lleva a una parrilla y se calienta, cuando el agua comienza a hervir se le adiciona carbón activado y se filtra. La solución se pone a enfriar y el producto cristaliza para separarlo por filtración.

El sistema de reacción y el de extracción líquido-líquido para esta metodología se puede observar en la figura 3.5.

Cuando se llevó a cabo esta técnica, los resultados no fueron muy satisfactorios, ya que el rendimiento era muy bajo y/o no había prácticamente ningún cambio en la materia prima. Además, el tiempo para llevar a cabo todo el proceso era demasiado largo. Estableciendo lo anterior, se procedió al igual que en la reacción anterior, a buscar otra técnica para llevar a cabo la hidroxilación del ácido cumárico que diera mejores resultados.

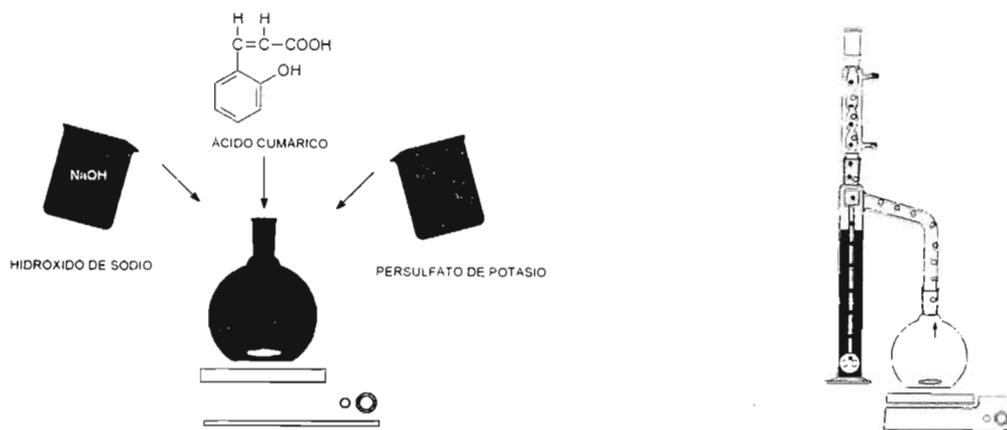


Figura 3.5. Sistema de reacción y de extracción líquido-líquido para la obtención del ácido 2,5-dihidroxicinámico.

Así, se optó por realizar la hidroxilación por medio de la reacción con peróxido de hidrógeno y un catalizador reportado por Lin, Zhen, Wang y Dai⁴⁸ ya que los rendimientos de hidroxilación en posición *para* eran favorecidos por este sistema. Con esto se estableció una segunda metodología denominada B2 y que se describe a continuación.

- Metodología B2

1. Se pesaron 5 g de ácido cumárico y se colocaron en un matraz de bola de fondo plano de 250 mL. Se le adicionan 75 mL de etanol, 0.282 g del complejo metálico Mn(IV)Mo (del cual se describirá la técnica de producción más adelante) y 0.056 g de pentóxido de vanadio (V_2O_5).
2. Se coloca el matraz en una mantilla de calentamiento, se inicia la agitación y se eleva la temperatura hasta que el sistema entra en reflujo.
3. Establecido el reflujo, se le adicionan 1.126 mL de peróxido de hidrógeno y se deja la reacción durante 5 horas.
4. Terminada la reacción, se deja enfriar y se filtra la mezcla de reacción para eliminar el catalizador.
5. La solución de etanol se evapora, dejando el producto, que en este caso es el ácido 2,5-dihidroxicinámico.

6. El producto es colocado en un vaso de precipitado y se le adiciona agua, el vaso se lleva a una parrilla y se calienta, cuando el agua comienza a hervir se le adiciona carbón activado y se filtra. La solución se pone a enfriar y el producto cristaliza para separarlo por filtración.

Para la preparación del catalizador también se estableció una metodología que fue denominada Mn(IV)Mo.

- Metodología Mn(IV)Mo

1. Se pesaron 0.395 g de permanganato de potasio (KMnO_4), se colocaron en un vaso de precipitado de 250 mL y se le adicionaron 100 mL de agua.
2. Por otro lado, se pesaron 3.971 g de molibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 500 mL y se les adicionó 50 mL de agua.
3. Las dos soluciones son mezcladas y el pH es ajustado a un valor de 4.0, adicionando solución de ácido nítrico 2 M.
4. La mezcla de reacción es llevada a un baño de temperatura constante a 55 °C (328 K), y se mantiene así por un periodo de 4 horas.
5. Una vez pasado ese tiempo, la mezcla de reacción se filtra y se deja enfriar a temperatura ambiente, formándose cristales de color naranja.
6. El producto es entonces filtrado de la mezcla de reacción y es enjuagado con agua.

Cuando el producto fue analizado, se observó que el rendimiento era también muy bajo y por consiguiente prácticamente no se obtuvo el producto por esta técnica, lo que hizo regresar a la reacción de Elbs para tratar de disminuir el tiempo y elevar el rendimiento del proceso. Por lo que al buscar más trabajos sobre esta reacción se fueron observando algunos cambios en la técnica y otros fueron hechos en el transcurso del desarrollo de la misma, para que finalmente quedara la metodología que se denominó C2.

- Metodología C2

1. Se pesan 10 g de ácido cumárico y se colocaron en un matraz de bola de fondo plano de 500 mL.
2. Se preparan dos soluciones, una disolviendo en un vaso de precipitados 12.195 g de hidróxido de sodio en 110 mL de agua y la otra disolviendo 18.109 g de persulfato de potasio en 106.5 mL.
3. Preparadas las soluciones, primero se le adiciona al matraz la solución de hidróxido de sodio.
4. La solución obtenida se pone en un baño de hielo, se agita y se va adicionando lentamente la lechada de persulfato de potasio durante 4 horas. Es importante hacer notar que la mezcla no debe de rebasar los 15 °C (288 K).
5. Terminada la adición, se homogeniza la solución y se le quita la agitación para dejar reposar la mezcla durante 24 horas.
6. Pasado ese tiempo, se le adiciona a la solución lentamente ácido clorhídrico hasta que la solución pasa de rojo Congo a anaranjado de metilo.
7. Esta solución acidificada es extractada con éter en un embudo de separación. Se hacen tres extracciones con 30 mL de éter cada una y con ello se extrae el ácido cumárico que no reaccionó.
8. Terminada la extracción, la solución remanente se trata con 64 mL de ácido clorhídrico y se pone en un baño a una temperatura de 60 °C (333 K) durante 1 hora.
9. Después de este tratamiento, se vuelve hacer una extracción líquido-líquido con éter en un embudo de separación, extractándose tres veces con 15 mL de éter cada una.
10. La solución con éter se evapora, dejando un producto sólido, que en este caso es el ácido 2,5-dihidroxicinámico y subproductos.
11. El producto es colocado en un vaso de precipitado y se le adiciona agua, el vaso se coloca en una parrilla y se calienta, cuando el agua comienza a hervir

se le adiciona carbón activado y se filtra. La solución se pone a enfriar y el producto cristaliza para separarlo por filtración.

El sistema utilizado para esta reacción se puede observar en la figura 3.6, donde se puede ver el cambio en el sistema de adición de la solución de persulfato de potasio y el de la extracción. Al utilizarse este método, se obtuvieron mejores resultados y fue la metodología que se utilizó para la producción del ácido 2,5-dihidroxicinámico.

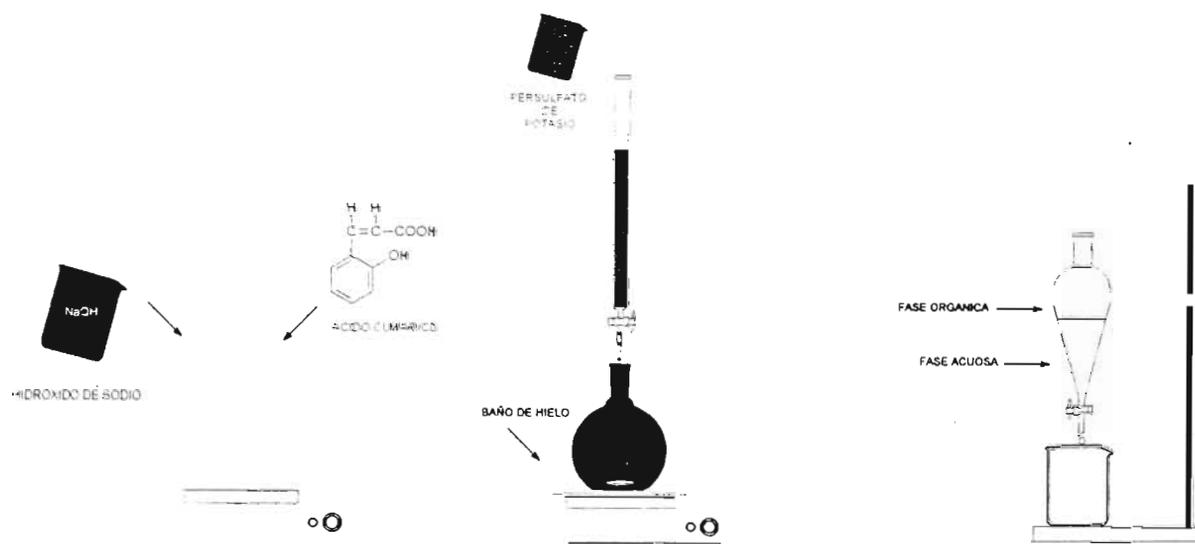


Figura 3.6. Sistema de reacción para llevar a cabo la producción del ácido 2,5-dihidroxicinámico.

3.1.3 OBTENCIÓN DE LA VINILHIDROQUINONA

Ya obtenido el segundo producto, se debe de llevar a cabo la tercera reacción que es una descarboxilación y al igual que las dos reacciones anteriores se tomó también como base la técnica que establece Updegraff y Cassidy³⁷. La metodología para esta reacción se denominó A3 y la cual se presenta a continuación.

- Metodología A3

1. Se colocan 5 g de ácido 2,5-dihydroxicinámico en un matraz bola de tres bocas de 250 mL.
2. Al matraz se le coloca en una boca un dedo frío, en otra una conexión para vacío y en la tercera un vacuómetro. Ya instalados los aditamentos se coloca en un baño de aceite y se comienza el calentamiento.
3. Se eleva la temperatura hasta 200 °C (473 K), tratando de no exceder los 220 °C (493 K), y se deja hasta que el producto que se encuentra en el matraz se haya consumido. La vinilhidroquinona que sublimó, se encuentra en el dedo frío.
4. Se enfría el sistema, se quita cuidadosamente el dedo frío y se despega el producto de sus paredes.
5. Posteriormente se coloca el producto en un vaso de precipitado y se purifica adicionándole benceno y calentado, se filtra la solución en caliente y se deja enfriar cristalizando la vinilhidroquinona.

Para esta metodología los principales problemas observados fueron funcionales, es decir el sistema tenía ciertas limitaciones y lo que se hizo fue diseñar un sistema de sublimación más eficiente. El sistema de la metodología C1 se puede observar en la figura 3.7 y el nuevo sistema de sublimación en la figura 3.8.

3.2 SÍNTESIS DEL OLIGÓMERO

Ahora que ya se tiene el monómero, en este caso la vinilhidroquinona, se utilizarán técnicas de polimerización y se seleccionará la más adecuada en la obtención del oligómero.

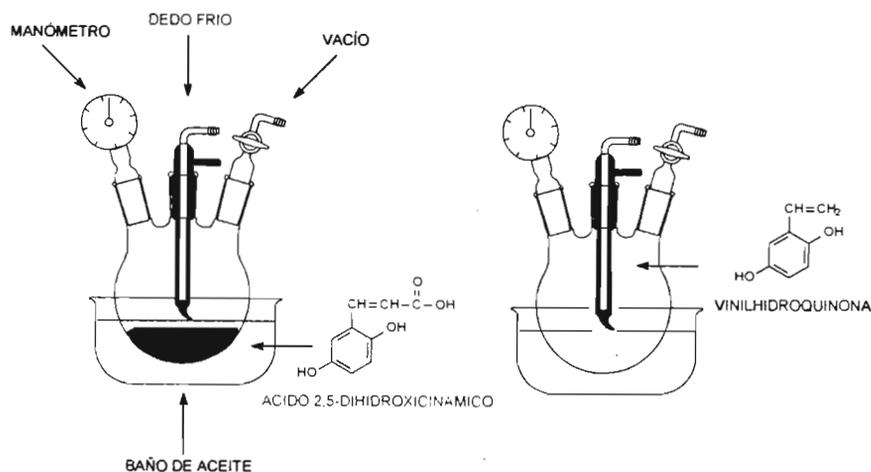


Figura 3.7. Sistema de sublimación para la descarboxilación del ácido 2,5-dihidroxicinámico para la obtención de la vinilhidroquinona.

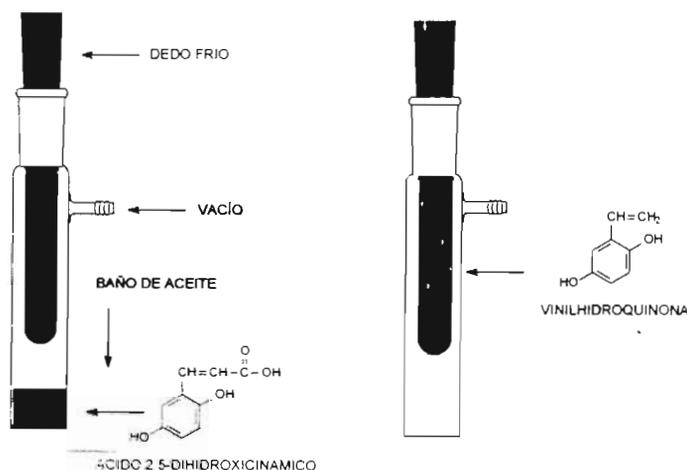


Figura 3.8. Sistema rediseñado de sublimación para la descarboxilación del ácido 2,5-dihidroxicinámico para la obtención de la vinilhidroquinona.

Aunque en un inicio se pensó en probar varias técnicas descritas en el marco teórico, para esta parte de la investigación se desarrollaron solo dos metodologías, la primera fue copolimerizar vinilhidroquinona con estireno por medio de una polimerización en solución por mecanismos de radicales libres y obtener el producto directamente y la segunda es por coplimerización de estireno con cumarina también en solución y por radicales libres pero una vez obtenido el oligómero, a éste se le deben de realizar reacciones de funcionalización para llegar al producto deseado.

Es por ello que a continuación se presentan las técnicas que se desarrollaron para obtener el oligómero de la vinilhidroquinona-estireno, que fue la estructura que se pudo obtener bajo las condiciones establecidas.

3.2.1 OLIGOMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN

Hay que mencionar que para llevar a cabo esta reacción se pensó que la mejor manera de realizar la polimerización era por medio de radicales libres ya que el monómero tiene un grupo vinilo, pero existía un problema, también el monómero presentaba un grupo inhibidor de la polimerización por radicales libres, el grupo hidroquinona, aunque en la bibliografía se ha establecido que la reacción de radicales libres en el crecimiento de la cadena para la vinilhidroquinona era más rápida que la reacción de inhibición por el grupo hidroquinona.

Para no tener tanto problema con el grupo inhibidor, entonces se pensó que hacer un copolímero con estireno ayudaría a tener un producto con los grupos hidroquinona dentro de su estructura, sin que el estireno tenga alguna repercusión en las reacciones posteriores. Es así que la metodología denominada A4 para producir el oligómero se describe a continuación.

- Metodología A4

1. En un matraz bola de tres bocas se colocan 20 mL de solvente, en este caso tetrahidrofurano (THF) y se le adicionan 1.0 g de vinilhidroquinona y 0.5 mL de estireno purificado (0.45 g), las técnicas de purificación de los compuestos que lo necesitaron se encuentran en el apéndice C.
2. Al matraz se le coloca en una boca un condensador y por otra se le coloca un sistema de burbujeo para hacer pasar un flujo de nitrógeno durante 15 minutos.

3. Pasado ese tiempo, se quita el sistema de burbujeo y se le colocan tapones a las dos bocas restantes. En la parte superior del condensador se coloca un sistema de inyección de nitrógeno para mantener el sistema inerte durante la reacción.
4. Al matraz con la mezcla de reacción se le coloca una mantilla de calentamiento. Se eleva la temperatura hasta establecer el reflujo y se mantiene por 4 horas.
5. Transcurrido ese tiempo, se enfría la mezcla de reacción y se coloca en un matraz para concentrar la solución en un rotavapor, casi hasta eliminar todo el solvente.
6. Cuando casi se ha eliminado todo el solvente, la mezcla se coloca en un vidrio de reloj y se pone en un desecador a vacío para eliminar el solvente remanente.

Esta es la técnica con la que se obtuvo el oligómero denominado "olig1", aunque en los resultados se ven todos los detalles que se realizaron para llegar a establecer esta metodología.

El sistema de reacción utilizado para esta reacción se puede observar en la figura 3.9, y el sistema de evaporación del solvente en la figura 3.10.

3.2.2 COPOLIMERIZACIÓN ESTIRENO – CUMARINA (RUTA ALTERNATIVA)

En un inicio, se pensó que la ruta directa de oligomerizar estireno con vinilhidroquinona podría no ser la más adecuada, ya fuera por que la reacción no se llevara cabo o por que obtener la vinilhidroquinona no fuera posible. Por lo que, otra manera de obtener el oligómero es mediante reacciones de polimerización entre el estireno y la cumarina, la cual una vez formado el copolímero se puede hacer reaccionar y con ello funcionalizarlo para llegar al material deseado.

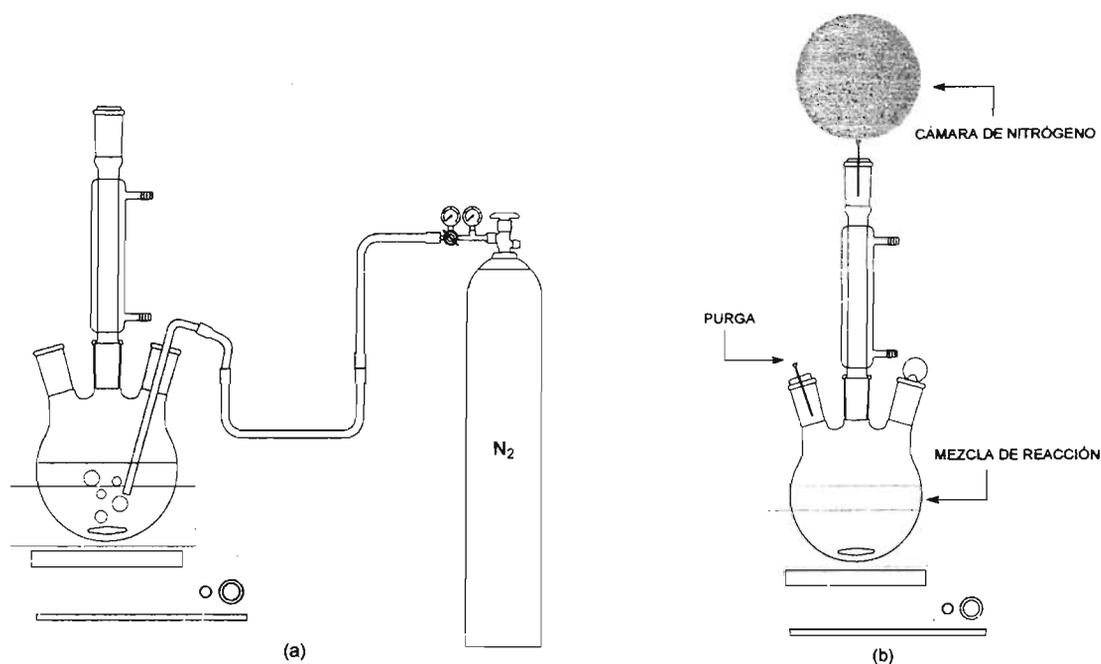


Figura 3.9. Sistema de reacción utilizado para llevar a cabo la polimerización, (a) inertización del sistema y (b) sistema de reacción.

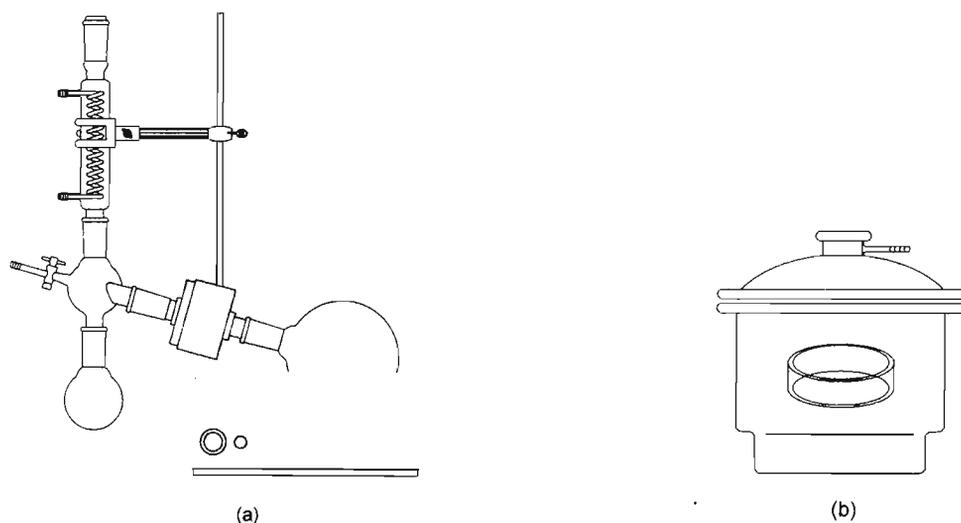


Figura 3.10. Sistema de evaporación y/o eliminación del solvente, (a) concentración en el rotavapor y (b) secado a vacío.

Lo anterior se consideró como una ruta alternativa y de la cual se describirá la metodología que se utilizó para tratar de obtener el producto final, en este caso, el oligómero de la vinilhidroquinona con el estireno, pero ahora a partir de otro sistema de monómeros.

La metodología establecida tiene como base el trabajo realizado por Chen y Chen⁵⁹ el cual no solo obtiene el copolímero de estireno – cumarina, sino que también logra funcionalizarlo. En esta parte se describirán cuatro metodologías, que fueron las que se utilizaron hasta llegar a un producto, pero este no fue el deseado, pues faltó un paso para llegar a obtenerlo y además ya se había logrado obtener por la otra ruta, pero no por ello, se debe de dejar de mencionar esta parte del trabajo.

Lo primero que se llevó a cabo fue la copolimerización entre el estireno y la cumarina, para lo cual se describe la metodología denominada A5.

- Metodología A5

1. En un matraz bola de tres bocas de 250 mL se agregan 22.87 g de cumarina, 5.42 g de estireno y 0.85 g de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), todos los reactivos purificados, y finalmente se les adicionan 65 mL de benceno. Como ya se mencionó, las técnicas de purificación de los compuestos que lo necesitaron se encuentran en el apéndice C.
2. Al matraz se le coloca en una boca un condensador y por otra se coloca un sistema de burbujeo para hacer pasar un flujo de nitrógeno durante 20 minutos.
3. Pasado ese tiempo, se quita el sistema de burbujeo y se le colocan tapones a las dos bocas restantes. En la parte superior del condensador se coloca un sistema de inyección de nitrógeno para mantener el sistema inerte durante la reacción.
4. Al matraz con la mezcla de reacción se le coloca una mantilla de calentamiento. Se eleva la temperatura hasta establecer el reflujo y se mantiene por 8 horas.
5. Transcurrido ese tiempo, se enfría la mezcla de reacción y se coloca en un vaso de precipitado y se le adiciona metanol para que precipite el producto.

6. Se decanta la mayor parte del solvente y se deja secar el producto en un sistema de vacío por 48 horas.

El sistema utilizado para la reacción es igual que el usado en la metodología A4 y que es mostrado en la figura 3.9, mientras que para el secado lo podemos ver en el inciso (b) de la figura 3.10. Para esta metodología se realizaron algunas modificaciones, como cambiar la temperatura de reacción y por consiguiente el sistema de reacción utilizado para esta situación, es el que se observó en la figura 3.3.

Ya obtenido el copolímero de estireno–cumarina, el cual se le denominará como “copol1”, se inicia su funcionalización la cual consiste en primer lugar de abrir el anillo de la lactona que se encuentra dentro de la estructura del oligómero y obtener un ionómero. Para lo anterior, se llevó a cabo dicha apertura mediante un tratamiento con una solución básica de NaOH y se describe en la metodología denominada B5.

- Metodología B5

1. En un matraz bola de 150 mL se agregan 2.0 g de copol1 y se le adicionan 40 mL de dioxano para disolver el copolímero. Ya disuelto, se le adicionan 13.5 mL de una solución de hidróxido de sodio 5 N.
2. Al matraz se le coloca un condensador y se coloca en una mantilla de calentamiento y se eleva la temperatura hasta establecerse el reflujo, aproximadamente a 60 °C (333 K), y se mantiene así por 12 horas.
3. Pasado ese tiempo, se enfría el sistema y se separa la fase acuosa por medio de un embudo de separación. La fase orgánica se coloca en un matraz para evaporar el solvente por medio de un rotavapor.
4. Una vez que se eliminó el solvente, el sólido que permanece en el matraz se lava con agua y se filtra, obteniéndose un sólido rosa.
5. El sólido obtenido se seca mediante vacío por 48 horas.

El sistema utilizado para esta reacción se puede observar en la figura 3.11, para esta metodología de reacción solo se modificó la manera de purificación ya que la reacción no observó complicaciones.

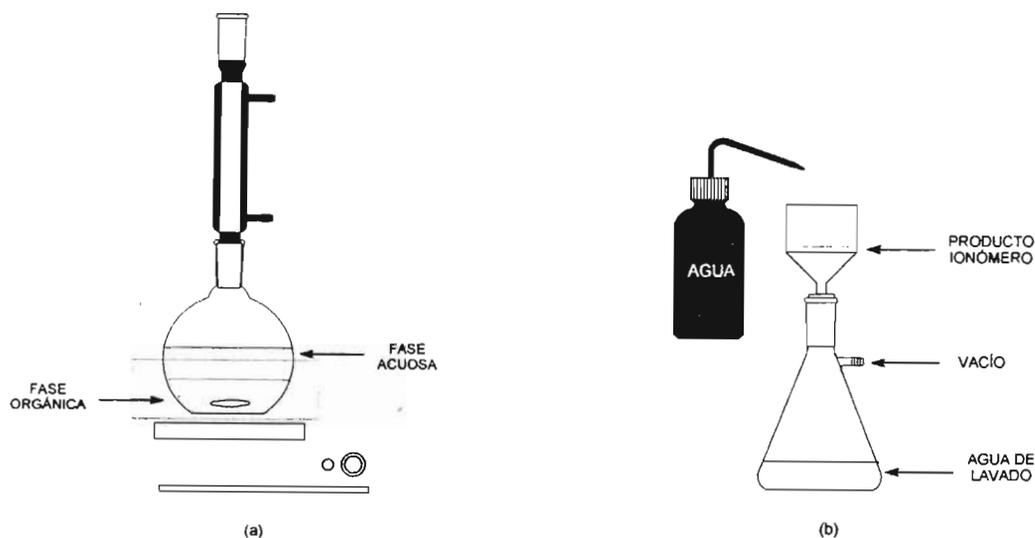


Figura 3.11. Sistema para la obtención del ionómero, (a) reacción con sosa y (b) purificación.

Ya obtenido el ionómero, se tiene que pasar a su forma ácida eliminando los iones Na^+ de la estructura del polímero. Esto se logra utilizando un ácido mineral y la metodología seguida para este proceso se le denominó C5 y se describe a continuación.

- Metodología C5

1. En un vaso de precipitados de 50 mL se colocan 2.0 g de ionómero y se le adicionan 10 mL de metanol y se disuelve.
2. A la solución formada se le adiciona lentamente con una pipeta ácido clorhídrico (HCl) hasta que aparece un precipitado blanco.
3. Formado el precipitado se filtra y se enjuaga con metanol limpio y posteriormente con agua.
4. El sólido obtenido se seca mediante vacío por 48 horas.

Para esta reacción no se necesita un sistema sofisticado, de hecho es muy simple y lo podemos observar en la figura 3.12. El sistema de lavado y secado ya se han visto en las metodologías anteriores.

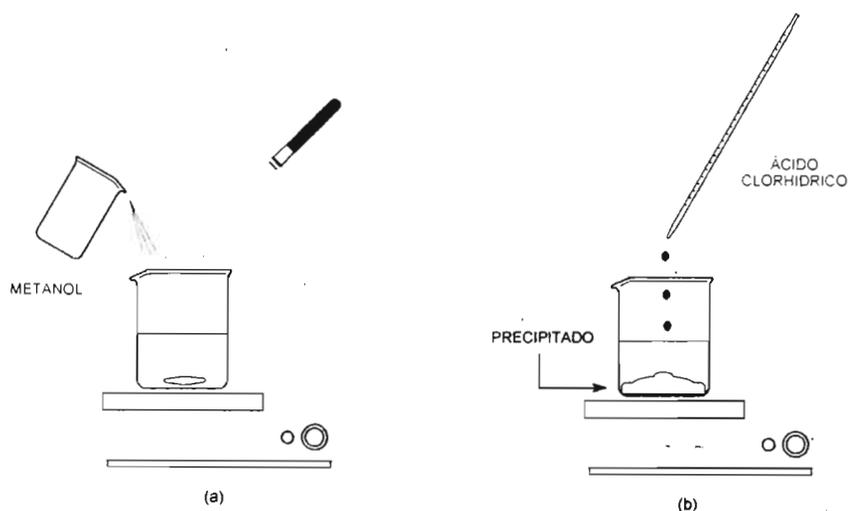


Figura 3.12. Reacción de acidificación del ionómero, (a) solubilización del ionómero, (b) acidificación.

Cuando se obtuvo el copolímero que ahora se denominará "copol2", el siguiente paso era quitar los grupos carboxílicos que se encuentran en la cadena polimérica, por lo que se propuso tratarlo con las técnicas de descarboxilación establecidas en el marco teórico, pero con la que mejores resultados se obtuvieron fue con la técnica de calentamiento. Por lo que, la metodología denominada D5 queda establecida de la siguiente manera.

- Metodología D5

1. En el sistema de sublimación mostrado en la figura 3.8 se colocan 2.0 g de copol2.
2. El sistema es colocado en un baño de aceite y se comienza a calentar hasta 220 °C durante aproximadamente 1 hora.
3. Pasado ese tiempo, se quita el calentamiento y se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

4. El sólido obtenido es colocado en un vidrio de reloj y manteniéndose seco en un desecador conectado a vacío.

Esta no fue la única metodología utilizada, también se probó la técnica de la cal sodada sin llegar a obtener resultados positivos.

Ya obtenido este copolímero que se denominará "copol3" solo le faltaba una etapa de funcionalización, la de hidroxilación, pero para esta etapa solo se probó una técnica sin obtener resultados positivos y por otro lado ya se había obtenido el copolímero deseado por la ruta directa de polimerizar estireno y vinilhidroquinona. No con lo anterior quiera decir que no sea posible hacerlo, solo que en este trabajo ya no se probaron más técnicas.

La metodología utilizada para esta etapa se denominó E5 y la cual es descrita a continuación.

- Metodología E5

1. En un matraz bola de 100 mL se colocan 0.5 g de copol3, se le agregan los catalizadores (0.005 g de ZrO_2 , 0.002 g de V_2O_5 y 0.001 g de MoO_2) y se les adicionan 15 mL de metanol.
2. Al matraz se le coloca un refrigerante y se coloca en una mantilla de calentamiento. Se inicia a calentarse la mezcla hasta que se establece un reflujo.
3. Establecido el reflujo, se le adicionan 0.2 mL de peróxido de hidrógeno y se mantiene la reacción por 4 horas.
4. Pasado ese tiempo, se quita el calentamiento y se deja enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se filtra.
5. La solución filtrada se coloca en un matraz para el rotavapor y concentrar la solución hasta eliminar el solvente.
6. El sólido remanente se lava con agua fría y se seca a vacío.

El sistema utilizado para esta metodología es muy similar al de la metodología B5 y el sistema de reacción se observa en la figura 3.11 y el sistema de rotavapor en la figura 3.10.

3.3 OBTENCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Esta es la última etapa de la investigación, por lo que en esta parte se describirá la técnica desarrollada para producir peróxido de hidrógeno utilizando el oligómero obtenido en las etapas anteriores. Para desarrollar esta técnica se tomó como base las que se describieron en el marco teórico y aquí se describirá la que se estableció para este fin.

La descripción de cómo se llegó a establecer la metodología se presentará en los resultados y discusión ya que surgió ante los problemas que se iban suscitando durante el desarrollo de la parte experimental.

Los pasos a seguir dentro de la metodología que se desarrolló quedó establecida de la siguiente manera, denominándose como la metodología A6.

- Metodología A6

1. En un cápsula de reacción de 50 mL se colocan 0.5 g de olig1 y se le adicionan 10 mL de octanol.
2. La cápsula con olig1 ya disuelto es tapado con un tapón bioradado, por uno de los orificios se coloca un tubo que por un extremo llegue hasta el seno de la solución y por el otro sea conectado a una línea de aire. El otro orificio quedará libre para dejar salir el aire utilizado en la reacción.
3. Ya colocados los accesorios del sistema, la cápsula es colocada en un baño de agua y se homogeniza a la temperatura de 30 °C (303 K).

4. Homogenizada la temperatura del sistema se inicia el paso de un flujo de aire por el sistema, de tal manera que el burbujeo no sea agresivo y se deja durante 30 minutos.
5. Pasado ese tiempo, la mezcla de reacción se coloca en un embudo de separación y se le hacen 2 lavados con 5 mL de agua desmineralizada.
6. La solución obtenida es titulada para determinar su concentración (el método para determinar la concentración se describe más adelante).

El sistema utilizado en esta metodología esta ilustrado en la figura 3.12. Ya obtenida una solución de peróxido de hidrógeno, se debe conocer su concentración y calcular la cantidad de peróxido obtenido, por lo que ahora se presenta la técnica utilizada para el cálculo de esa concentración y con ella calcular el número de título, que es la concentración obtenida de peróxido de hidrógeno por volumen se solución de trabajo procesada. Esa metodología se basó en la técnica de la determinación de la concentración por el método del permanganato de potasio y se describe en la metodología denominada como CONPEROX.

- Metodología CONPEROX

1. En un vaso de precipitado de 10 mL se pesan aproximadamente 0.2 g de solución de peróxido de hidrógeno.
2. Se coloca la muestra, incluyendo el vaso de precipitado, dentro de otro vaso de precipitado de 450 mL.
3. Se diluye la muestra con 100 mL de agua desionizada.
4. Adicionar de 2 a 3 gotas de solución de sulfato de manganeso.
5. A la solución se le adicionan 10 mL de una solución de ácido sulfúrico 5 N.
6. Titular con una solución 0.05 M de permanganato de potasio hasta que se observa un color rosa pálido.
7. Se calcula la concentración con:

$$\%H_2O_2 = \frac{(a)(N)(8.5025)}{(w)}$$

donde: a = consumo de permanganato de potasio, mL
 N = concentración del permanganato de potasio
 w = peso de la muestra, g

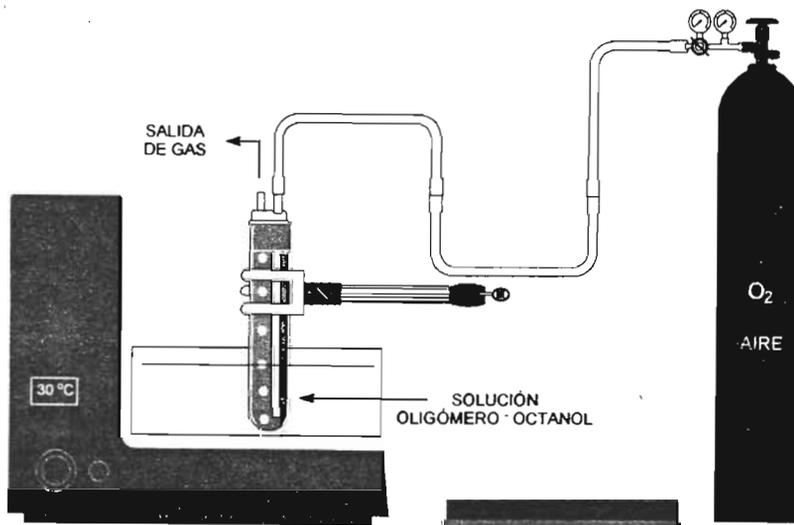


Figura 3.12. Sistema de reacción para la producción de peróxido de hidrógeno con el oligómero de estireno–vinilhidroquinona.

3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es en esta parte del trabajo, donde se presentarán los resultados obtenidos de la parte experimental y los análisis que de esos datos se realizaron para llegar a establecer la metodología de obtención de peróxido de hidrógeno por esta vía. Es aquí en donde se presentan todas las pruebas que se realizaron en la parte experimental y que permitieron establecer las condiciones para llegar al producto final, inclusive se presentarán resultados experimentales que no se indican en las metodologías anteriores, pero fueron realizados para poder llegar a establecerlas.

Por otro lado, es importante hacer mención que las técnicas para la purificación de reactivos y para preparar las soluciones se presentan en los apéndices C y D respectivamente.

Los resultados se irán presentando conforme se presentaron las metodologías y se analizarán una vez que sean presentados para cada una de las etapas de la investigación y así, generar una discusión de ellos. Es por lo que se comenzará con los resultados de las reacciones de la síntesis para obtener el monómero, que en este caso es la vinilhidroquinona, posteriormente los resultados de la oligomerización y se terminará con los resultados de la obtención del peróxido de hidrógeno.

3.4.1 OBTENCIÓN DE ÁCIDO CUMÁRICO

Esta es la primera reacción de la síntesis para producir la vinilhidroquinona, por lo que, el primer producto que se debe de obtener es el ácido cumárico. En un inicio se pensó que para esta reacción solo se tendría que seguir una técnica ya establecida, pero conforme se iba avanzado en la experimentación se observó que en realidad se tendría que buscar una técnica que nos llevara a obtener el producto.

Lo primero que se estableció fue la manera de identificarlo, si es que se llevaba a cabo la reacción o no, es así que a continuación se describirá la técnica utilizada para caracterizar el producto y posteriormente empezaremos con los resultados de las reacciones con las técnicas establecidas.

3.4.1.1 Caracterización e identificación del producto

Para identificar e ir cuantificando la conversión de la reacción se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP 6890 Series conectado a un detector de masas HP 5973.

El método cromatográfico utilizado se inicia en 50 °C y se mantiene durante 3 minutos, luego se calienta el horno con una velocidad de 20 °C/min hasta 100 °C y se mantiene por 3 minutos, posteriormente con la misma velocidad de calentamiento 20 °C/min se llega hasta 300 °C y se mantiene durante 3.5 minutos. El flujo de helio (gas de arrastre) es de 2.0 mL/min y la presión de 15.5 psi.

Los cromatogramas obtenidos con este método son como el que se muestra en la figura 3.13. Este es solo un cromatograma de la materia prima, es decir, de la cumarina y aparece en un tiempo de 11.3 minutos. Los demás productos se irán observando conforme se vayan presentando los resultados de cada metodología.

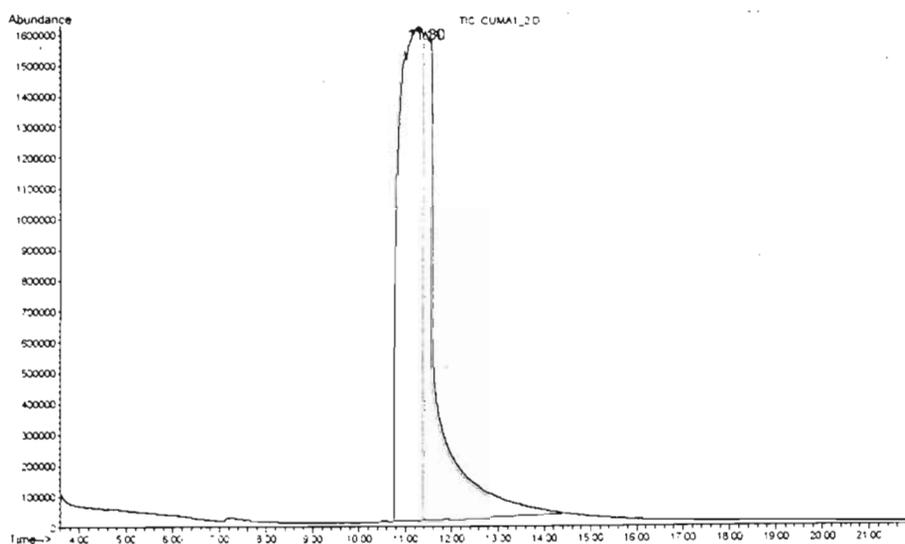


Figura 3.13. Cromatograma obtenido para la cumarina por el método cromatográfico utilizado para identificar los productos.

Por otro lado, en la figura 3.14 se puede observar el espectro de masas que el equipo da y la identificación o comparación que hace con su librería, para este caso es el de la cumarina, el primer espectro es el que el equipo determina para el compuesto analizado, el espectro de abajo es el que se encuentra en la librería y al final escribe la estructura del compuesto que identificó.

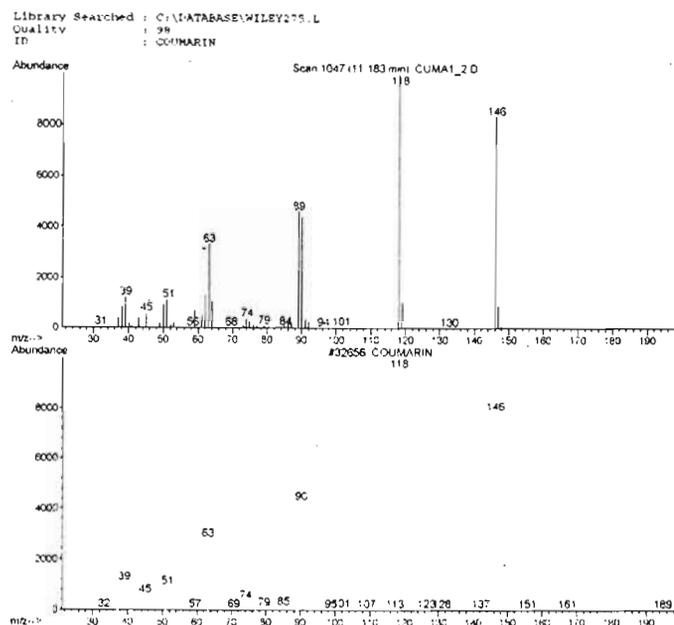


Figura 3.14. Espectro de masas de la cumarina, el primero es la que el equipo determina, el siguiente con el que lo compara y finalmente su estructura química.

Por otro lado, también se identificó al producto de reacción obteniendo su punto de fusión, ya que es muy característico para la cumarina y para cada uno de los productos obtenidos.

Además, cuando se comenzó a obtener el producto se le realizaron análisis de Infrarrojo y RMN.

Los resultados para esta metodología no fueron satisfactorios, por lo que se hizo una búsqueda en literatura y se encontró que el catalizador utilizado en esta metodología podría ser cambiado para obtener mejores resultados, es por lo que se optó por utilizar el hidróxido de sodio y llevar a cabo la hidrólisis.

3.4.1.3 Resultados de la metodología B1

Determinando los cambios que se le harían a la primer metodología, es como se llegó a establecer la metodología B1, para este caso se utilizó hidróxido de sodio y no se concentró la mezcla de reacción, sino que directamente se realizó la etapa de acidificación. Las condiciones de las reacciones realizadas y los resultados se observan en la tabla 3.2.

En un inicio, se pensó poner la cantidad de sosa en baja concentración, pero la materia prima no sufrió cambio alguno, por lo que se decidió aumentar la cantidad de sosa hasta una relación molar máxima de 1:6 (relación másica de 1:1.5). Una vez realizada la reacción con el incremento de sosa, se observa en la tabla que no existió ningún cambio en los resultados y no tenía sentido seguir adicionando una mayor cantidad de sosa.

Tabla 3.2
Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología B1.

Reacción	Cumarina [g]	Agua [g]	Hidróxido de sodio [g]	Tiempo de reacción [h]	P. Fusión Producto [°C]	Rendimiento [%]
B1-1	10.0	60.0	2.0	4.0	70	0.0
B1-2	2.0	15.0	0.6	4.0	70	0.0
B1-3	5.03	40.0	15.0	4.0	70	0.0
B1-4	10.0	40.0	15.0	5.0	70	0.0
B1-5	10.0	40.0	15.0	6.0	70	0.0
B1-6	20.0	65.0	20.0	4.0	70	0.0
B1-7	20.0	70.0	20.0	4.0	70	0.0
B1-8	20.0	70.0	30.0	4.0	70	0.0
B1-9	20.0	70.0	30.0	6.0	70	0.0
B1-10	20.0	100.0	30.0	6.0	70	0.0

Analizando lo anterior, se pensó que el siguiente cambio debía ser variar la cantidad de solvente, llegando a una relación molar máxima de 1:45 (relación molar 1:5), pero el resultado obtenido fue el mismo, sin cambios en la materia prima.

La literatura establece que un prolongado contacto con un medio básico era recomendable para que se lleve a cabo la reacción³⁹, por lo que, el siguiente cambio que se realizó fue el de aumentar el tiempo de reacción, haciendo reacciones hasta por 9 horas, es decir, 2.25 veces más que el tiempo establecido en la técnica original, pero tampoco hubo algún cambio.

Al no encontrarse ningún resultado positivo bajo estas condiciones, se realizaron otros cambios en la metodología, obviamente tomando como base técnicas ya establecidas, las condiciones y resultados para estas reacciones se pueden ver en la tabla 3.3.

Tabla 3.3

Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología B1, con cambios en las condiciones.

Reacción	Cumarina [g]	Solvente y cantidad [mL]	Base [g]	Tiempo de reacción [h]	P. Fusión Producto [°C]	Rendimiento [%]
B1-11	2.0	Etanol/20	NaOH/1.0	4.0	67	0.0
B1-12	10.0	Etanol/50	NaOH/10.0	4.0	65	0.0
B1-13	10.0	Etanol/100	NaOH/15.0	4.0	67	0.0
B1-14	10.0	Metanol/50	NaOH/10.0	4.0	80	0.0
B1-15	10.0	Agua/50	KOH/20.0	4.0	70	0.0
B1-16	10.0	Agua/50	KOH/20.0	6.0	70	0.0

El primero cambio realizado fue el tipo de solvente en el que se lleva a cabo la reacción, ya que está reportado que el uso de etanol permite tener una apertura de anillo y formarse el ácido cumárico al adicionarse ácido clorhídrico, pero el resultado no fue el esperado, el producto obtenido después de la etapa de acidificación era un sólido de color beige y su punto de fusión era menor al del ácido cumárico, lo que nos indicó que si había un cambio, pero el producto no era el deseado, ya que el punto de fusión para el ácido cumárico es de 209 °C (482 K) con descomposición.

Se hizo una prueba más con metanol, pero el resultado fue parecido al del etanol. Lo más probable es que se obtenían otros productos, principalmente ésteres.

Pensando en que el medio alcalino utilizado no era el adecuado, se pensó en hacer uso de otro, por lo que se decidió hacer uso de potasa (KOH), en relación molar máxima de 1:5.8 (relación másica máxima de 1:2), y además, como también se ha establecido que el tiempo de estar en un contacto prolongado con la base es lo que permite que se lleve a cabo la reacción, se determinó tanto cambiar la base y elevar el tiempo de reacción. Pero los resultados fueron que después de la etapa de reacción el producto obtenido era nuevamente cumarina.

Entonces analizando nuevamente la información, se encontró que una vez formado el ácido cumárico, para regenerar la cumarina nuevamente es necesario emplear un agente que catalice la isomerización de la doble ligadura, por ejemplo, un ácido fuerte o sales de mercurio³⁹; entonces, si se estaba utilizando un ácido fuerte para neutralizar la mezcla de reacción, muy probablemente este ácido regresaba la reacción a los reactivos, por lo que se tomó la decisión de utilizar otro ácido, siguiendo las condiciones ya utilizadas en los procedimientos anteriores, ahora se optó por usar ácido fosfórico. Los resultados pueden ser observados en la tabla 3.4.

En la tabla 3.4 aparecen cuatro reacciones, en las dos primeras se varió la concentración de la base, pero la etapa de acidificación fue con ácido fosfórico (H₃PO₄), el resultado fue que cuando se obtuvo el precipitado y se analizó solamente se identificó la cumarina, lo que indica que no se logró obtener el ácido cumárico.

Tabla 3.4

Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología B1, utilizando ácido fosfórico para neutralizar.

Reacción	Cumarina [g]	Agua [mL]	Hidróxido de sodio [g]	Tiempo de reacción [h]	P. Fusión Producto [°C]	Rendimiento [%]
B1-17	5.0	50	5.0	4.0	70	0.0
B1-18	5.0	40	5.0	4.0	70	0.0
B1-19	5.0	40	5.0	4.0	70	0.0
B1-20	5.0	40	5.0	4.0	70	0.0

Las otras dos reacciones que aparecen en la tabla 3.4 y que se encuentran sombreadas con gris fueron llevadas a cabo bajo las condiciones establecidas en la metodología B1, pero la etapa de acidificación con H_3PO_4 , se hizo en un baño de hielo, ya que al adicionar el ácido a la solución alcalina la temperatura se eleva y esto puede hacer que los productos obtenidos en la reacción regresen a los reactivos ya que estaban presentes condiciones adecuadas para que ello sucediera. Pero al igual que en los casos anteriores, al analizar el producto solo se obtuvo cumarina.

De nueva cuenta los resultados para esta metodología no fueron satisfactorios, por lo que se buscó en la literatura una nueva ruta y se encontró que se puede utilizar la acción del sulfito de sodio sobre las cumarinas⁴³ para poder obtener el producto deseado, así que se implementó esta nueva metodología.

3.4.1.4 Resultados de la metodología C1

Ahora bien, al analizar los resultados anteriores, se llegó a la conclusión de que la reacción no se estaba llevando a cabo, es decir, que era muy probable que la técnica utilizada no fuera la más conveniente, por lo que se decidió utilizar la técnica que hace uso del sulfito de sodio. La metodología que se basa en este sistema se denominó C1. Como la síntesis con esta técnica se lleva a cabo con dos reacciones, los resultados se pueden observar en las tablas 3.5 y 3.6 para cada una de ellas.

Tabla 3.5
Resultados de la primera reacción de la metodología C1.

Reacción	Cumarina [g]	Agua [mL]	Bisulfito de sodio [g]	Producto β - sulfonado [g]	P. Fusión Producto [°C]	Rendimiento [%]
C1-1	10.003	30	10.003	12.262	205	66.79
C1-2	10.000	30	10.002	7.526	205	41.00
C1-3	10.007	30	10.006	6.749	205	36.74
C1-4	10.002	30	10.005	14.497	205	78.96
C1-5	10.030	30	10.030	13.322	205	69.43

Tabla 3.6
Resultados de la segunda reacción de la metodología C1.

Reacción	β -sulfonado [g]	Solución 20% KOH [g]	Ácido clorhídrico [mL]	Producto [g]	P. Fusión Producto [°C]	Rendimiento [%]
C1-1	10.006	20.056	4.0	3.507	209-217	57.27
C1-2	6.001	12.166	5.0	1.647	208-214	44.83
C1-3	6.004	12.151	6.0	1.044	207-215	28.41
C1-4	10.010	20.116	7.0	4.032	215-223	65.82
C1-5	10.010	20.143	7.0	5.640	210-220	92.07

Es evidente que para este sistema de reacción si había un cambio entre la materia prima y el producto, por lo que se pensó que se había obtenido el producto deseado, más aún, al ver que los puntos de fusión del producto final estaban cerca del punto de fusión del ácido cumárico (207-208 °C con descomposición).

Pero haciendo un análisis más detallado de los puntos de fusión, estos se encuentran por arriba de los reportados para el producto, más aún, los puntos de fusión presentados en la tabla fueron determinados ya cuando el producto estaba purificado, así que los efectos por contaminantes fueron descartados, además, aunque el producto presenta descomposición no es muy grande ya que solo se torna amarillo y no descompone totalmente.

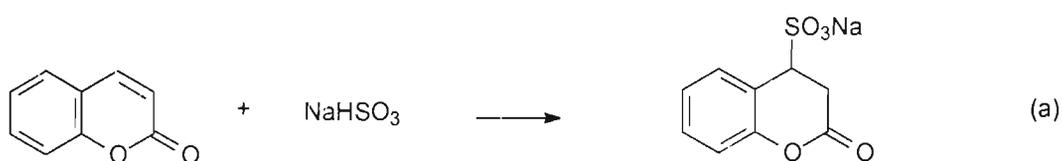
Por otro lado, cuando se trató de hacer la cromatografía, al preparar las muestras, el producto obtenido no era disuelto completamente por el solvente, en este caso etanol, siendo que el producto debe de ser completamente soluble. El solvente en el que se disolvió se analizó en el cromatógrafo de gases y se obtuvo un cromatograma que presenta dos compuestos, uno era la cumarina y el otro la dihidrocumarina.

Al analizar los resultados obtenidos y con ayuda de la literatura se puede establecer que el producto, a pesar de estar purificado, era una mezcla de varios compuestos.

¿Porqué establecer lo anterior?

- En primer lugar, el cromatograma nos muestra que hay una parte que esta identificada como cumarina y que evidentemente no reaccionó.

- En seguida, y a partir también del análisis cromatográfico se puede establecer que otra parte del producto era dihidrocumarina, que fue el resultado de la saturación de la doble ligadura de la cumarina. La literatura establece que algunos nucleofilos atacan al C-4 para dar un producto de adición y el bisulfito de sodio tiene este comportamiento como lo podemos en el esquema 3.1a.



4-SULFONATO SÓDICO DE HIDROCUMARINA

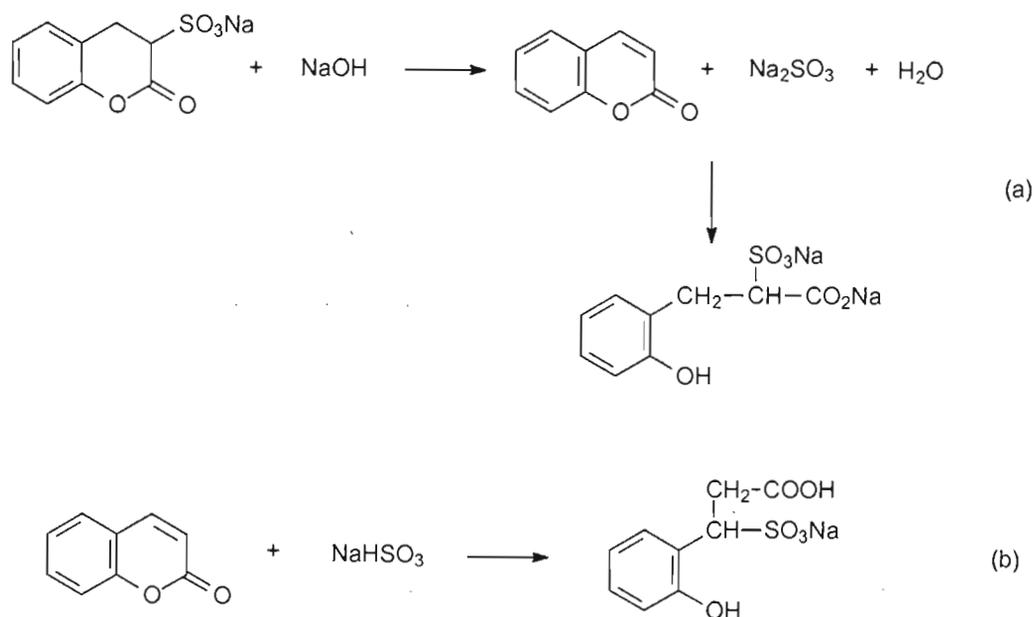


3-SULFONATO SÓDICO DE HIDROCUMARINA

Esquema 3.1. Reacción de la cumarina con bisulfito de sodio, (a) establecida por Burton³⁹ y (b) establecida por Dodge⁴⁵.

Por otro lado, también se ha establecido que el ataque sea al C-3 como se ve en el esquema 3.1b. En los dos casos, al realizar la siguiente etapa de reacción se establecen las condiciones adecuadas para eliminar el sulfonato sódico y dejar solo la dihidrocumarina como un producto de reacción.

- Por último, los productos que permanecían sin disolverse en el alcohol y sin fundirse o descomponerse, aún a temperaturas arriba de 240 °C, pueden ser productos a los que no se les eliminó el radical sulfonato y/o que se formaron durante la reacción, como se puede observar en el esquema 3.2.



Esquema 3.2. Reacciones de cumarina con bisulfito de sodio para la formación de (a) ácido α -sulfonato sódico hidrocumárico⁴⁵ y (b) ácido β -sulfonato sódico hidrocumárico⁴³.

Estos ácidos formados deberían ser intermediarios para poder llegar al ácido cumárico, pero al parecer bajo las condiciones establecidas esto no es posible. Por otro lado, el amarillamiento de la muestra al determinarle el punto de fusión puede ser debida a la descomposición de la dihidrocumarina que se encuentra en el producto y la técnica de purificación utilizada para esta metodología no fue la más adecuada.

Aunque el producto deseado de nueva cuenta no fue obtenido, es importante hacer resaltar algunos puntos sobresalientes que se observaron al llevar a cabo esta metodología y que se mencionan a continuación.

- En la tabla 3.5 se muestra que en las reacciones C1-2 y C1-3 tienen los más bajos rendimientos, se observó que cuando se hacía la reacción y primero se ponían todos los reactivos (cumarina, bisulfito de sodio y agua) y luego se iniciaba el calentamiento el rendimiento era más bajo que si se colocaba primero el bisulfito de sodio con el agua, se calentaba y ya hirviendo se le adicionaba la cumarina.

- Cuando se llevaba a cabo la etapa de concentración de la mezcla de reacción se tenía que llevar a cabo hasta que aparecieran los cristales y/o sólidos en la mezcla y entonces acidificar, ya que si no se hacía de esta manera, los sólidos no precipitaban, permaneciendo en solución.
- También, una vez que se adicionaba el ácido clorhídrico, la mezcla final tenía que ponerse en un baño de hielo, para que la formación del precipitado fuera más eficiente.
- En la segunda reacción, cuando se ha terminado el tiempo de reacción, la mezcla final debe de enfriarse en un baño de hielo y ya fría adicionarle al ácido clorhídrico, de lo contrario, si se adiciona sin estar frío, los sólidos obtenidos eran muy pocos o no se llevaba a cabo la cristalización.

Al aplicar estas observaciones en la metodología, los rendimientos de las reacciones fueron mucho mejor que cuando no se llevaban a cabo, como se muestra en la tabla 3.7.

Tabla 3.7

Resultados de la primera reacción con la metodología C1, aplicando las observaciones mencionadas.

Reacción	Cumarina [g]	Agua [mL]	Bisulfito de sodio [g]	Producto β -sulfonado [g]	P. Fusión Producto [°C]	Rendimiento [%]
C1-6	50.004	150	50.011	76.620	225	83.50
C1-7	20.012	60	20.005	31.369	218	85.42
C1-8	20.005	60	20.021	31.047	220	84.52

Para este grupo de reacciones se tuvo un rendimiento promedio de 84.48% con una desviación estándar de 0.961, prácticamente la metodología tuvo reproducibilidad.

Pero a pesar de que el ácido cumárico parecía ser un producto muy fácil de obtener, después de tres metodologías probadas no se había llegado a producir. Es por lo que se tuvo que hacer un análisis y tratar de buscar la forma de que la reacción se lleve a cabo.

3.4.1.5 Resultados de la metodología D1

Después de haberse puesto en práctica las metodologías anteriores y no haber obtenido el ácido cumárico, se tuvo que hacer un análisis sobre lo que estaba pasando, entonces el primer paso fue establecer lo que sí estaba pasando y a partir de ello determinar las modificaciones a las técnicas o a las condiciones del proceso.

En primer lugar era evidente que la cumarina al ponerse en contacto con la sosa experimenta una ruptura en el éster cíclico y eso se puede evidenciar con el cambio de color, pues la solución de sosa se torna amarilla cuando la cumarina es adicionada y si se calienta un poco, el proceso es más rápido. Entonces viene obviamente la pregunta, ¿por qué no se obtiene el ácido cumárico si hay una abertura en la lactona?

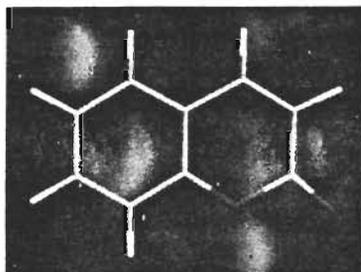
Una manera de poder explicar que pasaba con ésta reacción fue analizando la estructura química de las moléculas, en específico, determinando la energía estérica entre la cumarina, el ácido cumárico y el ácido cumarínico a partir de la mecánica molecular, la información al respecto se encuentra en el apéndice E y los resultados se pueden ver en la figura 3.15.

Como se puede observar en la figura 3.15, la estructura que tiene menos energía estérica es la cumarina y la que más energía tiene es el ácido cumarínico, que implica esto, que la estructura más estable es la cumarina y le es más fácil regresar a la forma de la cumarina que irse a la del ácido cumárico.

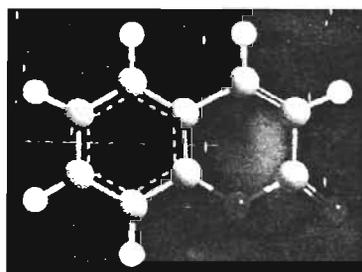
Pero entre el ácido cumárico y el ácido cumarínico también es el primero el de menor energía estérica lo que también implica que tiene una estructura más estable, pero para llegar a ella debemos de aplicar energía. Si vemos la definición de energía estérica esta establecida por la ecuación:

$$E_{TOTAL} = E_{ESTIRAMIENTO_ENLACE} + E_{TENSION_ANGULAR} + E_{TENSION_TORSION} + E_{VAN_DER_WAALS}$$

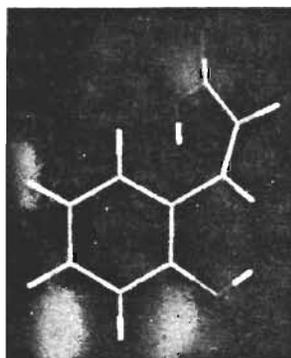
Cumarina



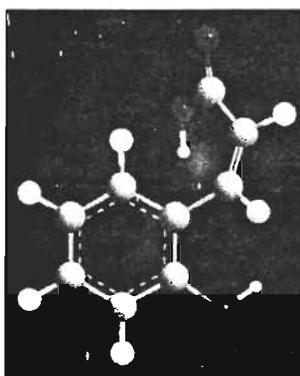
3.51495 Kcal/mol



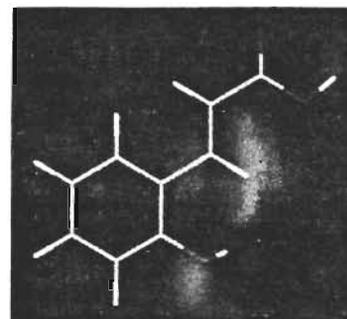
Ácido cumarínico



40.8775 Kcal/mol



Ácido cumárico



22.6722 Kcal/mol

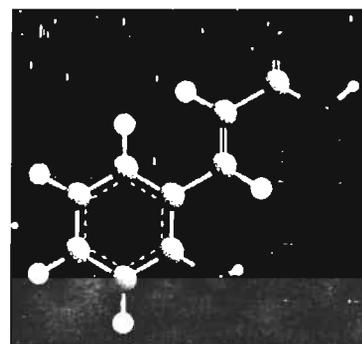
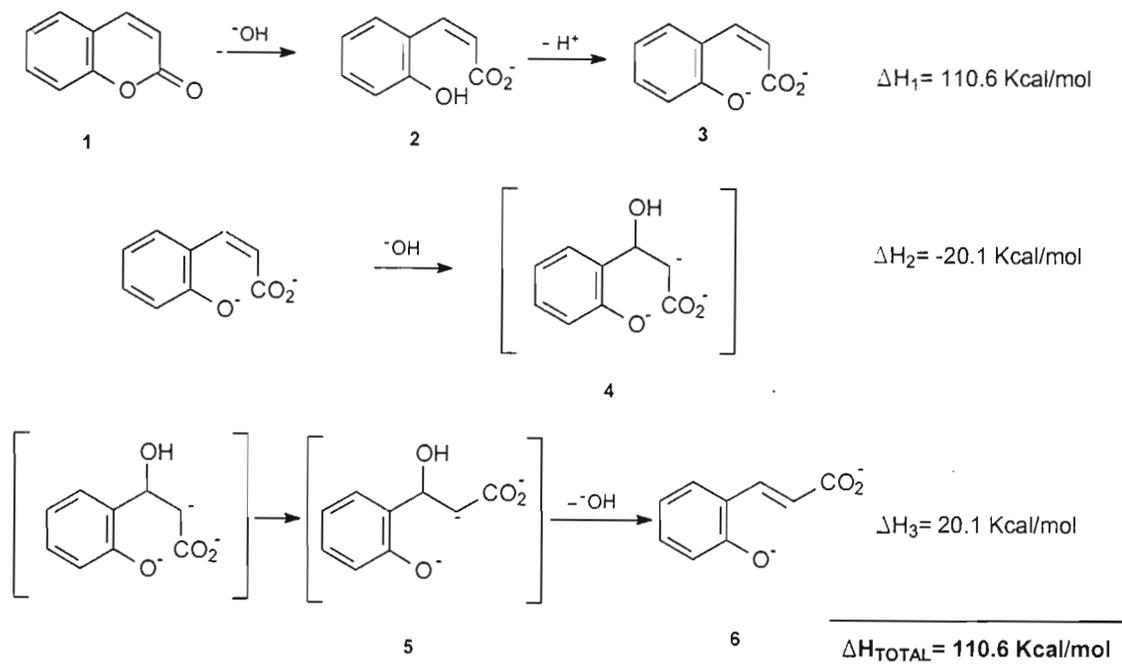


Figura 3.15. Energías estéricas calculadas por medio de métodos de mecánica molecular.

Si analizamos la ecuación, E_{TOTAL} es la energía estérica, que depende de energías que se atribuyen a la forma de la estructura molecular, por lo que, la diferencia de la energía estérica entre el ácido cumárico y el ácido cumarínico debe de ser la energía que se debe aplicar para poder obtener el producto deseado. En otras palabras, es necesario aplicar energía para isomerizar el doble enlace de posición *cis* a *trans*.

Otra manera de ver el requerimiento de la energía que se necesita para obtener el producto es mediante la evaluación de la entalpía de reacción, a partir del esquema 3.3. El cálculo es a partir de la ecuación:

$$\Delta H = \text{Enlaces_rotos_reactivo} - \text{Enlaces_formados_producto}$$

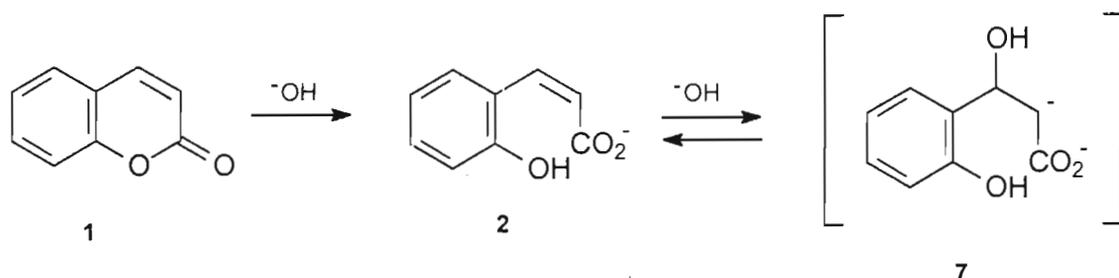


Esquema 3.3. Entalpia de reacción para la obtención del ácido cumárico a partir de la cumarina.

Si se analiza el esquema 3.3, se puede observar que para que se lleve a cabo el sistema de reacción se necesita suministrarle energía ya que la ΔH es positiva. Cuando se lleva a cabo la reacción de hidrólisis, pasar de la cumarina (1) a la sal de cumarinato (2) no implica gran dificultad, el problema es cuando se pasa de (2) al dianión del cumarinato (3), que es el paso que consume energía. Ya formado (3) y continuando en contacto con la base, se forma el intermediario (4) que tiene dos cargas negativas muy cerca que se repelen y hace que el carboxilato se aleje formando el intermediario (5) y entonces ahora sí formar el dianión del cumarato (6), y que después de una acidificación se obtiene el ácido cumárico.

Es muy probable que las primeras metodologías no dan la energía necesaria para formar (3) y entonces es probable que siga un comportamiento como el que se muestra en el esquema 3.4. En ese caso, si no se forma el dianión solo se llegaría a la formación del intermediario (7) y por lo tanto no hay otra carga negativa que haga que el

carboxilato se aleje o se mueva y se mantenga en la posición que tiene, por lo que una acidificación en esta etapa, lo que generaría es la formación nuevamente de la cumarina (1).



Esquema 3.4. Reacción de hidrólisis de la cumarina sin la formación de un dianión.

Por lo anterior, era evidente que llevar a cabo la reacción bajo condiciones de reflujo no era suficiente para obtener el ácido cumárico, por lo que se decidió que se elevara la temperatura de reacción para dar la energía suficiente y buscar las condiciones a las que se obtengan los mejores rendimientos.

Es por ello que se tomaron una serie de variables que se tenían que analizar para este sistema de reacción y evaluar sus efectos en la producción del ácido cumárico. Las variables a analizar son: temperatura de reacción, tiempo de reacción, concentración de sosa, solvente, medio de reacción y tipo de compuesto básico. Para cada variable se presentarán los resultados y se discutirá como es que se establecieron las mejores condiciones.

- Caracterización e identificación del ácido cumárico

Como ya se ha mencionado, una técnica que se utilizó para identificar e ir cuantificando la conversión de la reacción, es el método de cromatografía de gases y el equipo utilizado está acoplado a un detector de masas.

Los cromatogramas, que se obtienen del producto de reacción una vez que se lleva a cabo la etapa de acidificación, son como los que se observan en la figura 3.16. Donde se puede observar ahora sí la presencia del ácido cumárico (primer pico) y de la cumarina (segundo pico).

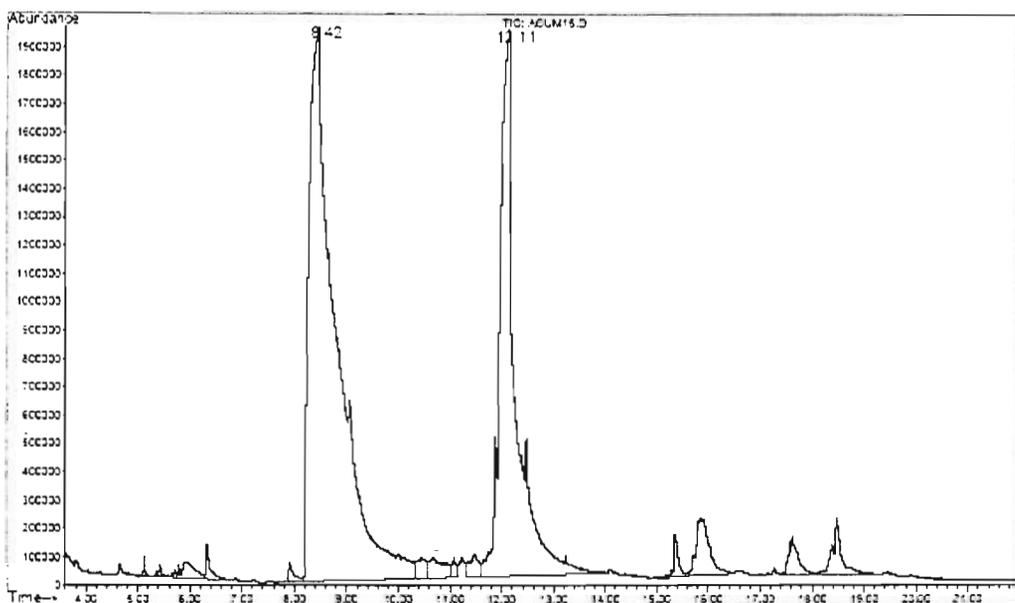


Figura 3.16. Cromatograma de la mezcla de los productos de reacción después de la etapa de acidificación.

El primer pico (8.42) es el que corresponde al ácido cumárico cuyo espectro de masas, su identificación con la librería del equipo y su estructura se observan en la figura 3.17.

El segundo pico (12.11) es el de la cumarina cuyo espectro de masas, su identificación con la librería del equipo y su estructura ya fueron mostradas en la figura 3.14.

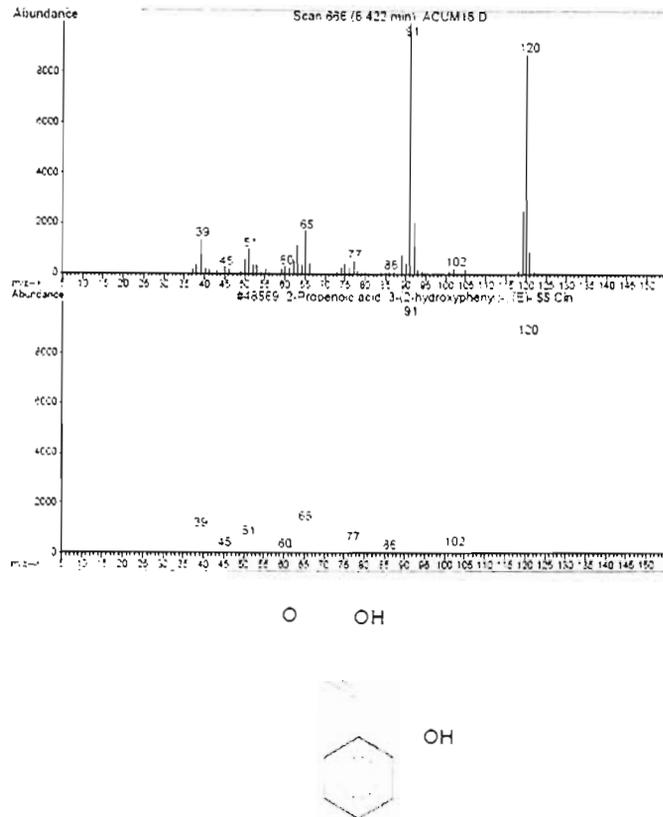


Figura 3.17. Espectro de masas para el pico 8.42 obtenido por el equipo, espectro con el que fue comparado de librería y su estructura química.

Con este método cromatográfico se realizaron las curvas de calibración, con las cuales se cuantificaron las cantidades de producto que se iban obteniendo durante el desarrollo de las reacciones, ellas se pueden ver en la figura 3.18 y 3.19.

Otras técnicas que se utilizaron para identificar el ácido cumárico fueron las de espectroscopia. Cuando el producto fue purificado se le realizó la determinación de su espectro de infrarrojo (IR) y los de resonancia magnética nuclear (RMN) de hidrógeno y carbono 13.

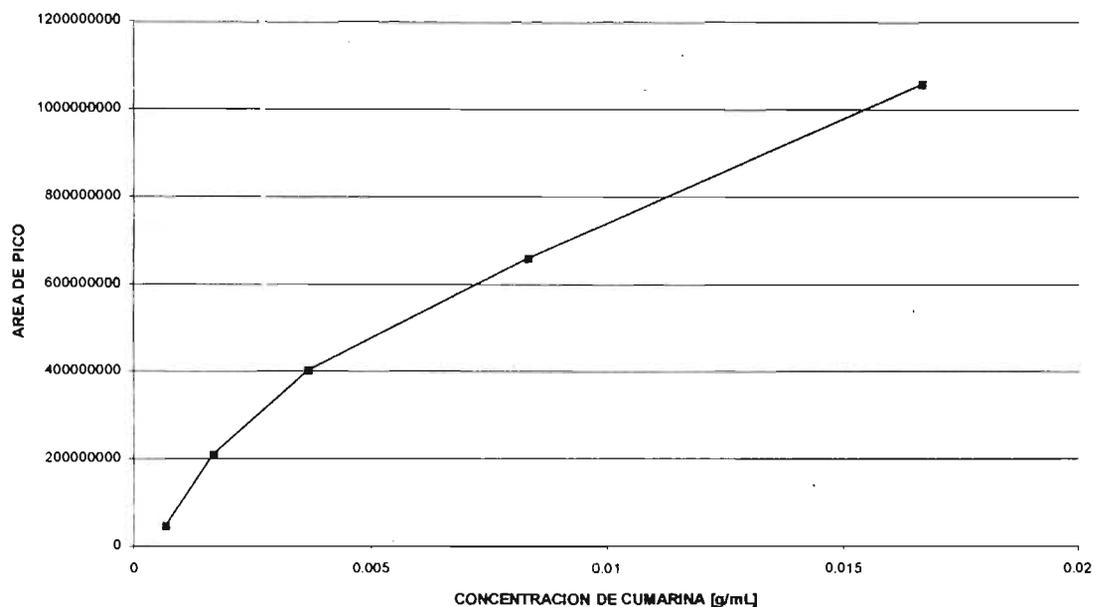


Figura 3.18. Curva de calibración para la cumarina.

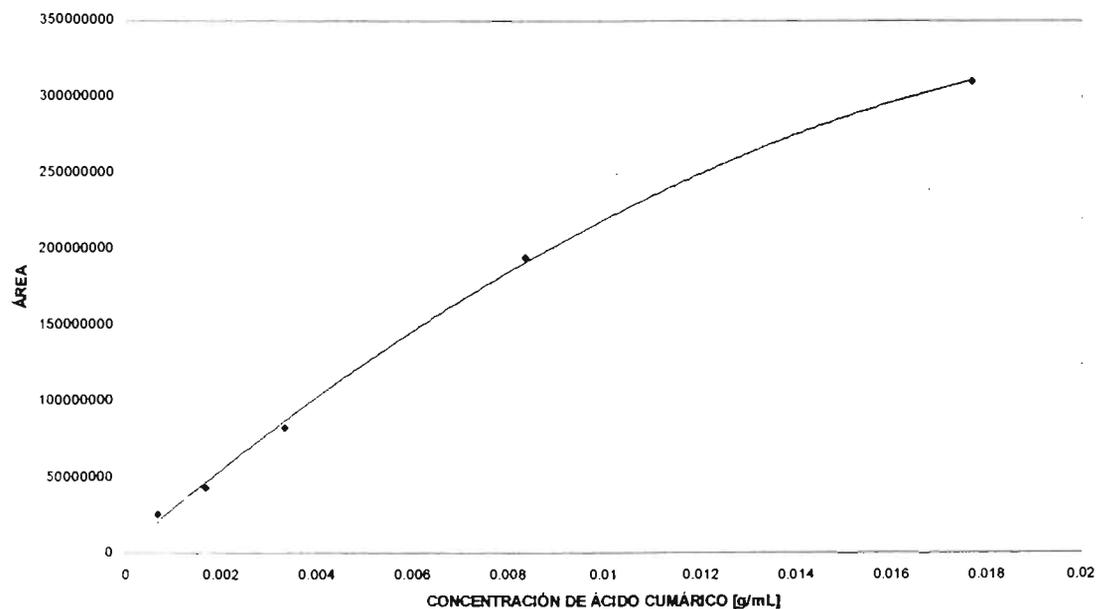
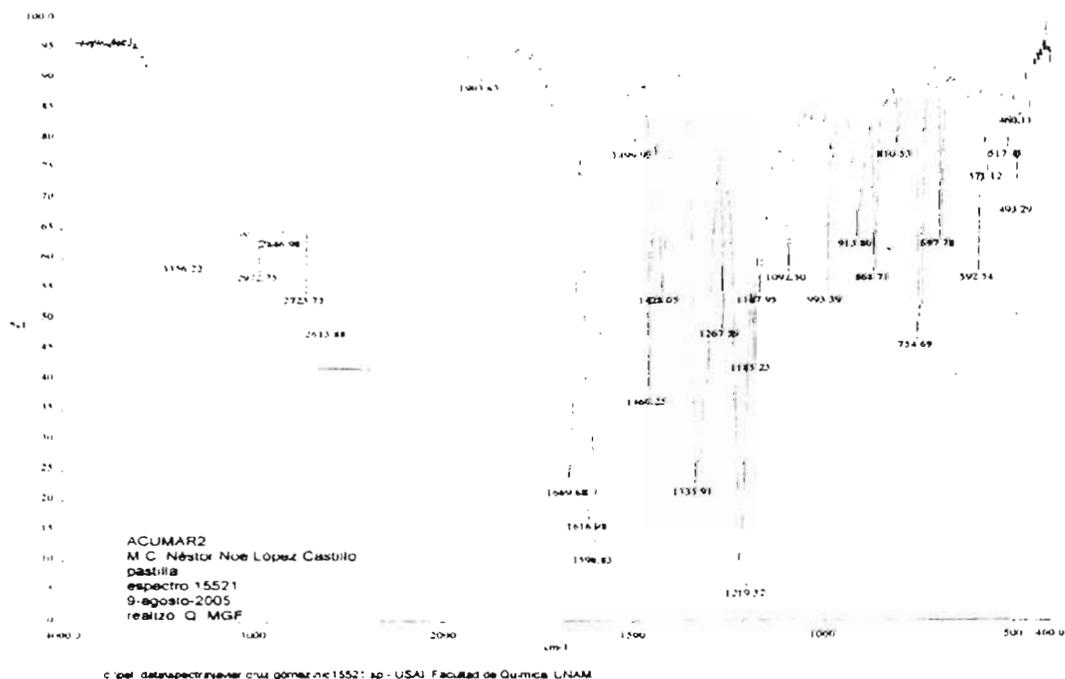


Figura 3.19. Curva de calibración del ácido cumárico.

La primera técnica fue la de infrarrojo, para lo cual, se obtuvieron los espectros del ácido cumárico que se produjo por esta metodología y el de una muestra de ácido cumárico de Aldrich (predominante *trans* 97%, lote: 01601KO). Los espectros se

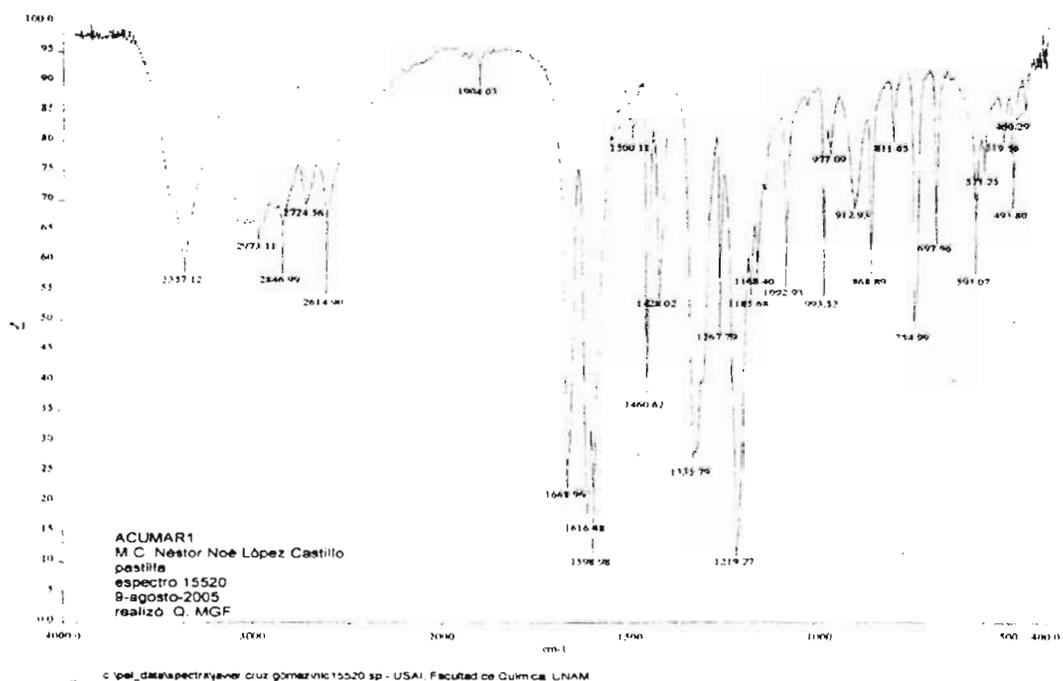
pueden observar en la figura 3.20, el primero (a) es el obtenido en el laboratorio por la metodología D1 y el segundo (b) es el de Aldrich.

Si se observan los espectros y se comparan, se puede ver que los dos presentan prácticamente las mismas señales, lo que nos indica que son lo mismo, es decir, ácido cumárico. Además, analizando el espectro de la muestra obtenida en el laboratorio (ACUMAR2, 3.20a) se observa la aparición de dos señales en la región de 3300 cm^{-1} una debido a las vibraciones -O-H del alcohol aromático y la otra debido a la vibración -O-H del ácido α,β -insaturado formado durante el proceso, esto se refleja en el ensanchamiento en la región de $3400\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. Así mismo, la señal debida al carbonilo que se debe de encontrar en 1740 cm^{-1} en la cumarina, se mueve a 1670 cm^{-1} para el carbonilo del ácido carboxílico.



(a)

Figura 3.20 (a). Espectros de IR para la muestra de ácido cumárico obtenido en el laboratorio por la técnica D1.



(b)

Figura 3.20 (b). Espectros de IR para la muestra de ácido cumárico de Aldrich.

El siguiente análisis espectroscópico fue el de RMN, los espectros solo fueron obtenidos y analizados para la muestra de ácido cumárico obtenida en el laboratorio con D1. El espectro de RMN de hidrógeno se puede observar en la figura 3.21.

Las señales en ppm que deben ser observadas en el espectro de ^1H RMN son las que se muestran en la estructura que se encuentra dentro de la figura 3.22. Estas señales pueden identificarse en el acercamiento hecho al espectro de la figura 3.23.

Además, el cambio más significativo que se observa en el espectro es el de los protones insaturados vecinos al carbonilo con acoplamiento *cis* a protones con acoplamiento *trans*, el cual se refleja con un acoplamiento de 16 Hz entre las señales de 7.9 y 6.5 ppm que se puede ver también en la figura 3.23.

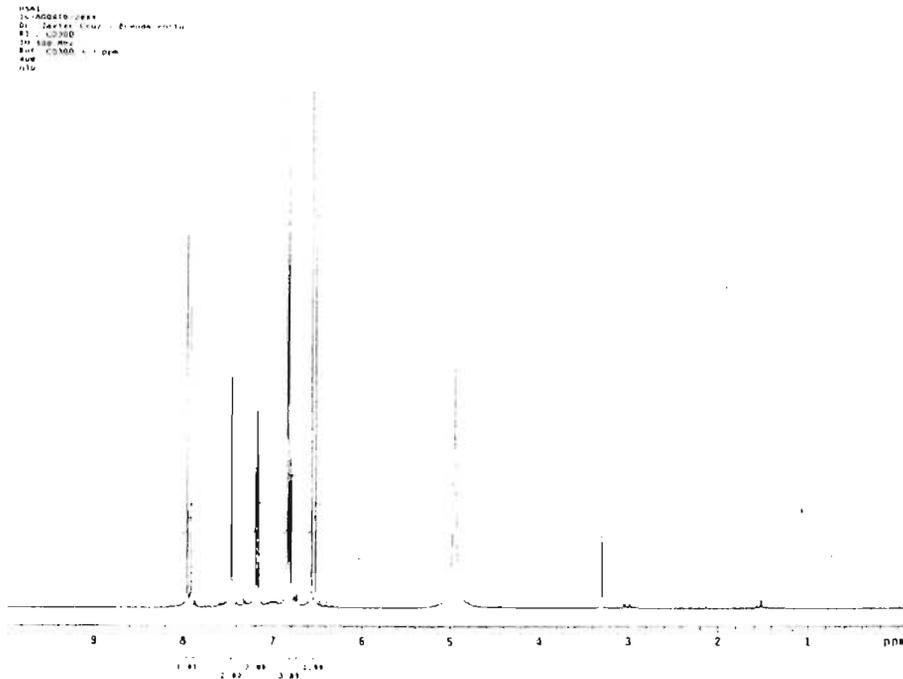


Figura 3.21. Espectro de RMN de hidrógeno (^1H RMN) del ácido cumárico obtenido en el laboratorio con D1.

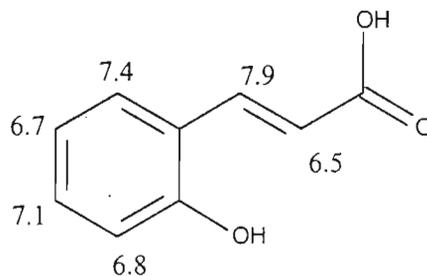


Figura 3.22. Señales que deben ser observadas en el espectro de ^1H RMN.

El otro espectro obtenido fue el de RMN de carbono 13 que se puede observar en la figura 3.24. Las señales en ppm que deben ser observadas en el espectro de ^{13}C RMN son las que se muestran en la estructura que se encuentra en la figura 3.25. Estas señales pueden identificarse en el acercamiento hecho al espectro de la figura 3.26.

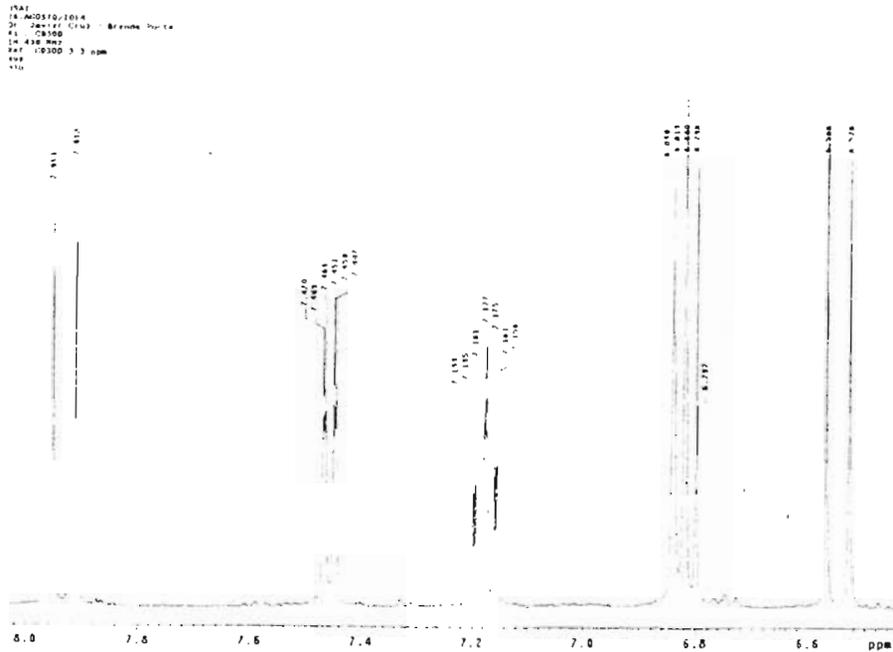


Figura 3.23. Acercamiento del espectro de ^1H RMN para la muestra de ácido cumárico obtenido.

En el espectro de ^{13}C RMN, el cambio más importante es el debido al carbono del carbonilo, que en su forma lactónica se encuentra en 165 ppm, mientras que en la forma abierta se desplaza a campo bajo hasta 172 ppm.

Una vez hecho el análisis por estas técnicas se logra establecer que el compuesto que se ha obtenido es el ácido cumárico, que es un sólido de color beige, como se observa en la figura 3.27 y que su punto de fusión fue de 207 °C con descomposición.

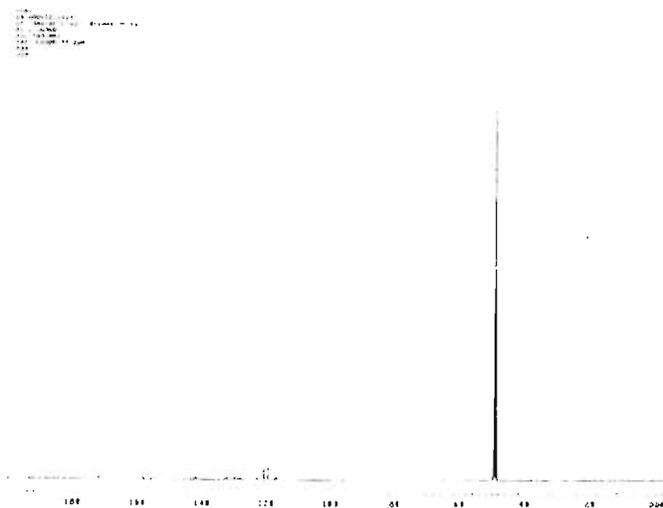


Figura 3.24. Espectro de ^{13}C RMN para el ácido cumárico obtenido en el laboratorio por la metodología D1.

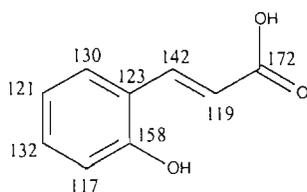


Figura 3.25. Señales que deben ser observadas en el espectro de ^{13}C RMN.

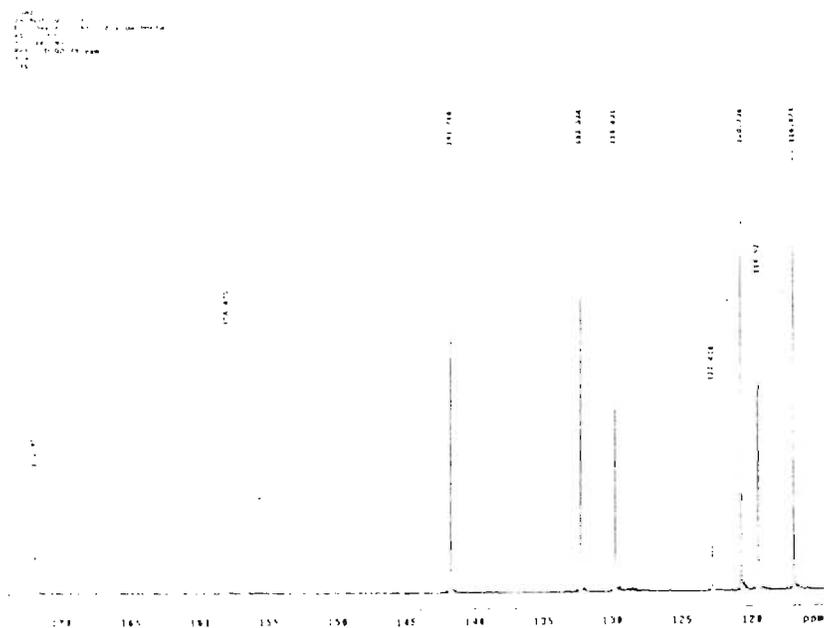


Figura 3.26. Acercamiento del espectro de ^{13}C RMN para la muestra de ácido cumárico obtenido.



Figura 3.27. Ácido cumárico obtenido en el laboratorio.

- Influencia de la temperatura de reacción

¿Porqué se estableció primero determinar el efecto de la temperatura en la reacción? Principalmente, como se había deducido anteriormente, la reacción necesitaba más energía para poderse llevar a cabo, esa energía se iba a suministrar elevando la temperatura del sistema de reacción, así que, esta fue la primer variable analizada.

Los efectos de la temperatura de reacción son presentados en la tabla 3.8. Como se puede observar, a temperaturas alrededor de 100 °C (373 K) no hay conversión de cumarina y es hasta que se llega a una temperatura de 140 °C (413 K) cuando ya hay aparición de ácido cumárico, pero a partir de 180 °C (453 K) aparecen productos secundarios que se pueden observar en el cromatograma de la figura 3.28, donde aparecen en el análisis dos nuevos picos el 5.77 que corresponde al fenol y el 6.21 que corresponde al 2-hidroxibenzaldehído. Los espectros de masas con su identificación para estos compuestos son presentados en las figuras 3.29.

Tabla 3.8

Influencia de la temperatura de reacción. Tiempo de reacción, 1 h; solvente, agua; concentración de sosa, 20%; medio inerte, helio.

Temperatura de reacción		Productos [%]			Rendimiento
[K]	[°C]	Ácido Cumárico	2-hidroxibenzaldehído	Fenol	[%]
353	80	0.0	0.0	0.0	0.0
373	100	0.0	0.0	0.0	0.0
393	120	0.0	0.0	0.0	0.0
413	140	22.00	0.0	0.0	21.31
433	160	80.95	0.0	0.0	71.74
453	180	35.06	10.05	4.95	53.11
473	200	55.00	3.25	10.75	55.03

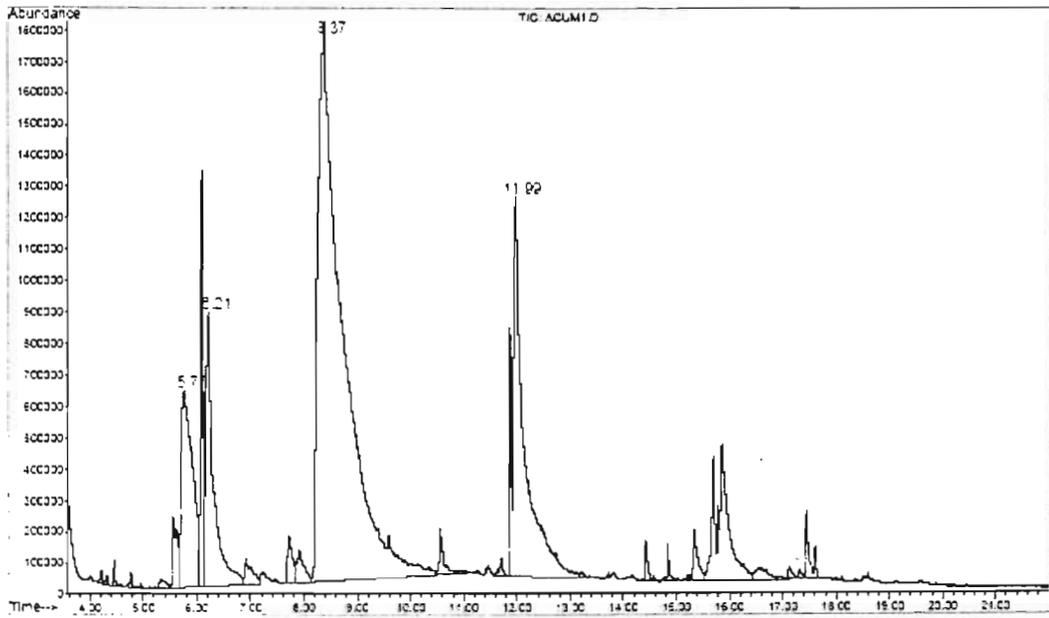


Figura 3.28. Cromatograma con señales de subproductos formados en la reacción.

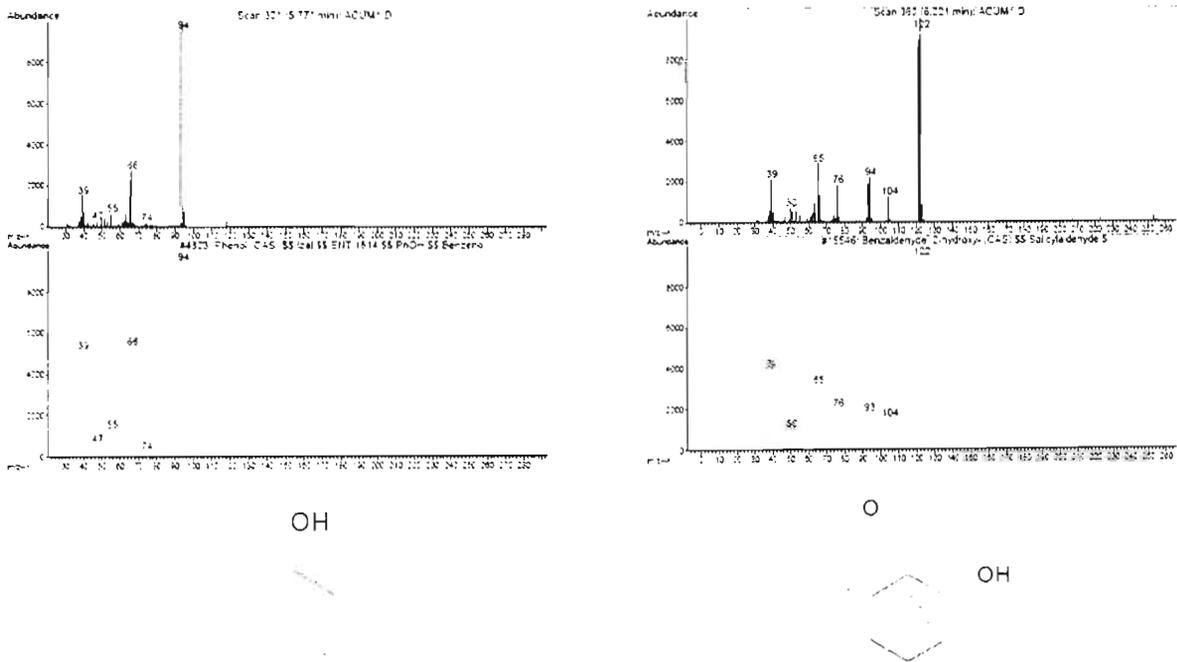


Figura 3.29. Espectros de masas obtenidos por el equipo, su identificación con la librería y su estructura de los subproductos obtenidos en la reacción al elevar la temperatura de reacción.

Estos compuestos aparecen debido a la oxidación del producto y la presencia de estos compuestos es observada cuando la solución final de reacción tiene un color naranja y no amarillo.

Cuando existe la presencia de estos compuestos el producto obtenido después de la etapa de acidificación es un material chicoso y por lo tanto, complica tanto el manejo del material como al proceso de purificación.

De este modo, queda establecido que la temperatura más adecuada y con la que se obtuvo un mejor rendimiento fue a 160 °C (433 K).

- Influencia de la concentración de sosa

Los efectos de la concentración de sosa pueden ser observados en la tabla 3.9. Como se puede ver, el mejor rendimiento se obtiene a una concentración del 20%.

Tabla 3.9

Influencia de la concentración de sosa. Tiempo de reacción, 1 h; solvente, agua; temperatura de reacción, 160 °C; medio inerte, helio.

Concentración de sosa [%]	Productos [%]			Rendimiento [%]
	Ácido Cumárico	2-hidroxibenzaldehido	Fenol	
10	0.0	0.0	0.0	0.0
15	0.0	0.0	0.0	0.0
20	80.95	0.0	0.0	71.74
25	60.90	0.0	1.23	60.92

Si la concentración esta por debajo del 20% no hay producción de ácido cumárico y si la concentración se aumenta a 25% el rendimiento baja ya que tenemos la aparición de subproductos como el fenol, que como ya se mencionó anteriormente, complica el manejo y la purificación y por otro lado, el gasto sería mayor tanto de sosa como de ácido para neutralizarla.

- Influencia del tiempo de reacción

El tener un tiempo apropiado de reacción nos asegura tener una buena reacción. En la tabla 3.10 se pueden observar los resultados que se obtuvieron de las reacciones que se llevaron a cabo.

Tabla 3.10

Influencia del tiempo de reacción. Temperatura de reacción, 160 °C; solvente, agua; concentración de sosa, 20%; medio inerte, helio.

Tiempo de reacción [h]	Productos [%]			Rendimiento
	Ácido Cumárico	Benzoato de bencilo	Cumarato de bencilo	[%]
0.5	63.71	0.0	0.0	61.25
1.0	80.95	0.0	0.0	71.74
2.0	45.39	8.65	4.85	42.98

En la tabla 3.10 se puede ver que el tiempo adecuado para que la reacción se lleve a cabo es de 1 hora, ya que menos de ese tiempo no tenemos un buen rendimiento y más de ese tiempo empezamos a favorecer las reacciones de oxidación así como, las reacciones de esterificación, con las que se obtienen subproductos como el benzoato de bencilo y el cumarato de bencilo. Lo anterior puede ser observado en el cromatograma de la figura 3.30 (picos 13.33 y 14.97) y los espectros de masas con la identificación de ellos en la figura 3.31.

- Influencia del medio de reacción

¿Cómo se comporta la reacción al cambiar el medio en el cual se lleva a cabo? Esto se puede observar en la tabla 3.11. La necesidad de utilizar un medio inerte surge cuando al realizar la reacción sin eliminar el aire del medio, el oxígeno contenido en la mezcla favorece a las reacciones de oxidación y comienza la aparición de subproductos que ya han sido mencionados anteriormente y complica el manejo del material, de esta manera, se optó por hacer pasar una corriente de gas inerte (para nuestro caso

nitrógeno y helio), durante 15 minutos para eliminar el aire de la mezcla y evitar esas reacciones.

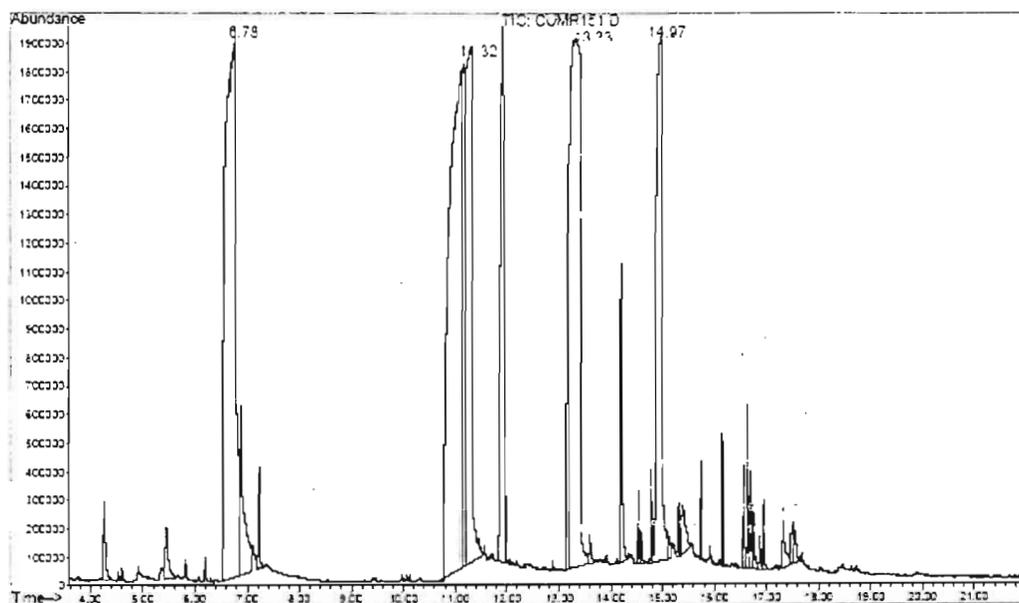


Figura 3.30. Cromatograma del producto obtenido al aumentar el tiempo de reacción con la aparición de subproductos.

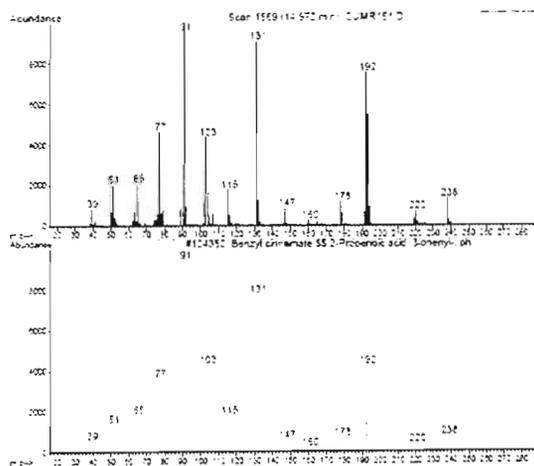
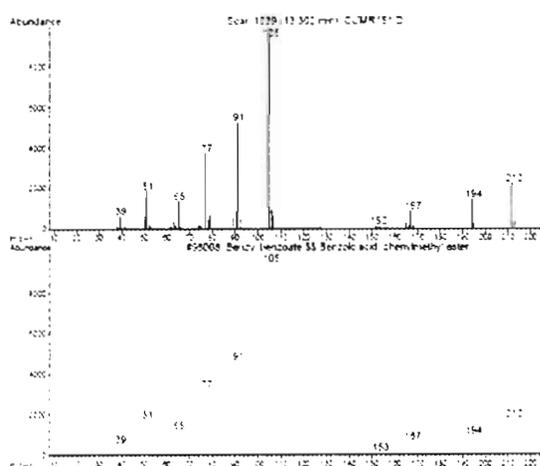


Figura 3.31. Espectros de masas obtenidos por el equipo, su identificación con la librería y su estructura de los subproductos obtenidos en la reacción cuando aumenta el tiempo de reacción.

Tabla 3.11

Influencia del medio de reacción. Tiempo de reacción, 1 h; solvente, agua; concentración de sosa, 20%; temperatura, 160 °C.

Medio de reacción	Productos [%]			Rendimiento [%]
	Ácido Cumárico	2-hidroxibenzaldehído	Fenol	
Helio	80.95	0.0	0.0	71.74
Nitrógeno	60.45	0.0	0.0	59.06
Aire	18.69	26.70	43.30	22.84

Como se puede observar en la tabla, el medio de reacción con el que se obtuvo un mejor rendimiento fue cuando se hizo pasar un flujo de helio para desplazar del reactor el aire que estaba contenido. De hecho cuando se lleva a cabo esta actividad la mezcla final de reacción es de un color amarillo un poco fluorescente y cuando no se usa, la mezcla de reacción va de un color amarillo oscuro hasta un color naranja.

- Influencia del solvente

Como podemos observar en la tabla 3.12, se muestran los resultados obtenidos al utilizar algunos solventes para esta reacción, cuando se usaron alcoholes se puede ver que la producción de ácido cumárico es muy baja o prácticamente nula, lo que nos muestra que la mejor opción es usar como solvente agua.

Tabla 3.12

Influencia del solvente. Tiempo de reacción, 1 h; temperatura, 160 °C; concentración de sosa, 20%; medio inerte, helio.

Solvente	Productos [%]			Rendimiento [%]
	Ácido Cumárico	2-hidroxibenzaldehído	Fenol	
Agua	80.95	0.0	0.0	71.74
Metanol	16.27	0.0	0.0	14.86
Etanol	0.09	0.0	0.0	0.12

Es muy probable que al utilizar un solvente que tenga grupos funcionales alcohol, pueda provocar algunas reacciones de esterificación y por ello se tengan bajos rendimiento o prácticamente no haya producción de ácido cumárico.

- Influencia del medio alcalino

Cuando se utiliza un medio básico se lleva a cabo la reacción, pero se puede ver en la tabla 3.13 que con hidróxido de sodio es con el que mejor rendimiento se obtiene en comparación con el hidróxido de potasio.

Tabla 3.13

Influencia de la base. Tiempo de reacción, 1 h; temperatura, 160 °C; concentración de base, 20%; medio inerte, helio, solvente, agua.

Base	Productos [%]			Rendimiento
	Ácido Cumárico	2-hidroxibenzaldehído	Fenol	[%]
Sosa (NaOH)	80.95	0.0	0.0	71.74
Potasa (KOH)	52.00	0.0	0.0	58.09

Bajo las condiciones ya establecidas para la reacción, resulta mejor la utilización del hidróxido de sodio, pero como se puede observar, la reacción también sucede con hidróxido de potasio, pero se obtiene bajo rendimiento; es probable que si se usara potasa, el resto de las variables tendrán que ser ajustadas para poder obtener mejores rendimientos.

- Etapa de neutralización

La etapa de neutralización resultó ser de verdadera importancia para la obtención del producto, ya que al adicionar el ácido a la mezcla de reacción se elevaba la temperatura y se observó que la cantidad de ácido cumárico era menos que cuando

se mantenía a una temperatura debajo de 20 °C (293 K), por lo que es recomendable colocar la mezcla de reacción en un baño de hielo al llevar a cabo la neutralización.

Para lograr lo anterior, se debe de hacer la acidificación lentamente, y evitar que la temperatura se eleve demasiado. Además, se observó que el precipitado aparece cuando se llega a un valor de pH de 5, si se excede este valor, también se tiene una disminución en la cantidad de ácido cumárico obtenido, por lo que el primer precipitado debe de lograrse a ese valor de pH.

En algunas ocasiones, cuando se separa el precipitado de las aguas madres, ellas son nuevamente tratadas con más ácido clorhídrico para formar un segundo precipitado, este presenta un contenido menor de ácido cumárico que el primer precipitado. Las aguas madres de este segundo precipitado puede nuevamente ser tratado con más ácido clorhídrico y obtener un nuevo precipitado, pero esta vez, la cantidad de ácido cumárico ya es mucho menor y en algunas ocasiones prácticamente nulo y la mayor cantidad de precipitado obtenido en esta neutralización es cumarina.

Por lo antes mencionado, se establece que la etapa de acidificación es importante, pues en ella se puede mejorar el rendimiento de la reacción, no permitiendo un calentamiento en el proceso y sin disminuir el pH a un valor menor de 5, para así obtener una buena cantidad de ácido cumárico por cada carga de reacción.

3.4.1.6 Resultados de la técnica de purificación del ácido cumárico

Ya que se había obtenido el ácido cumárico y apareció en la mezcla obtenida de productos de reacción, el siguiente problema fue eliminar la cumarina que permanecía o que precipitaba junto con el ácido cumárico.

Algunas técnicas establecen que recristalizando el producto en agua era suficiente para purificarlo. Pero al llevar a cabo la purificación por esta técnica y al

analizar nuevamente el producto se observaba que la cumarina no desaparecía. ¿Cuál era la causa de esto? En un inicio se colocó el producto en agua, ni la cumarina ni el ácido cumárico son solubles en ella, así que se inicia una agitación y calentamiento, y antes de que se disuelva el ácido en el agua caliente, se funde primero la cumarina (a 70 °C) y entonces se puede observar la formación de una fase orgánica que se mantiene en suspensión por la agitación que tiene el sistema.

Llegada a la temperatura de ebullición del agua, el ácido cumárico se disuelve, y entonces se filtra la mezcla en caliente para eliminar algunas impurezas y es probable que sí se elimine un poco de cumarina que regresa al estado sólido al ponerse en contacto con el filtro frío, pero otra cantidad de cumarina se mantiene en suspensión en la fase acuosa pues la temperatura se mantiene arriba de 70 °C. Una vez filtrada la solución se pone a enfriar para que el ácido cumárico cristalice, de hecho, se pone en un baño de hielo, pero al cristalizar el ácido también precipita cumarina y se vuelve a obtener una mezcla de los dos con una disminución mínima de cumarina.

Por lo anterior, se tuvo que buscar una mejor manera de purificar el producto, pero el primer problema que se observó fue que la cumarina es soluble prácticamente en todos los solventes, a excepción del agua. Entonces, cuando un solvente podía ser utilizado para recrystalizar el ácido cumárico, era seguro que la cumarina se disolvería, por lo que esta técnica se limitó y más bien se buscó cuales eran los solventes en los que el ácido cumárico no era soluble, así que se encontró que en cloroformo este no es soluble.

A partir de lo anterior, se utilizó un sistema de extracción sólido-líquido (Soxhlet) para lixiviar la mezcla ácido cumárico-cumarina y extraer la cumarina; quedándose en el dedal el sólido que es prácticamente el ácido cumárico que se saca y se pone a secar en un desecador conectado a vacío. Es importante hacer mención que el producto debe ser rápidamente sacado del dedal y secado, porque de lo contrario la poca cumarina que pueda quedar disuelta en el cloroformo, al evaporarse nuevamente cristalizará en el producto y la eficiencia de la purificación disminuiría.

Ya seco el ácido cumárico, se le determinó su pureza por medio de cromatografía de gases y usando la curva de calibración. También se comparó con al ácido cumárico de Aldrich. Los cromatogramas obtenidos tanto del producto obtenido en el laboratorio como el de Aldrich se pueden ver en la figura 3.32.

Prácticamente los cromatogramas son iguales y al utilizar la curva de calibración la pureza que se obtiene al realizar esta técnica resultó ser del 97%.

Una vez realizadas las reacciones y analizadas las condiciones, así como la identificación del producto, queda establecida la técnica para obtener el ácido cumárico.

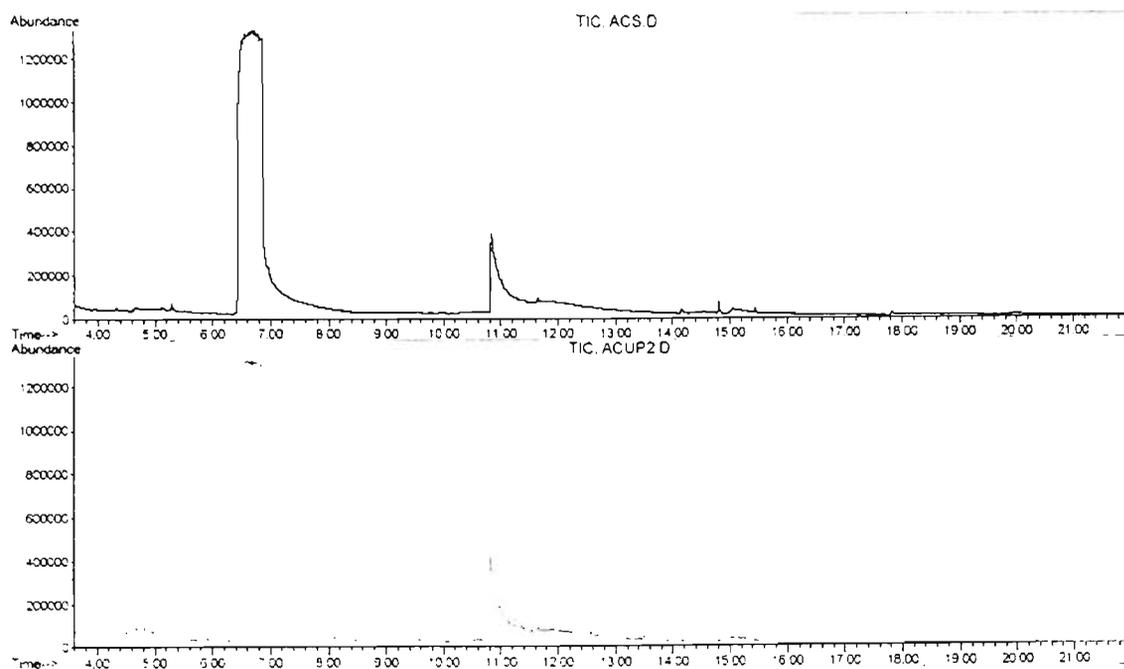


Figura 3.32. Cromatogramas de ácido cumárico, el superior del estándar y el inferior del obtenido en el laboratorio después de la purificación.

3.4.2 OBTENCIÓN DEL ÁCIDO DIHIDROXICINÁMICO

Para esta parte del proceso, ya se tiene la materia prima para realizar la segunda reacción dentro de la síntesis de la vinilhidroquinona. En este caso al igual que la

reacción anterior se tomó como base la metodología establecida por Updegraff y Cassidy³⁷ pero conforme se fueron obteniendo los resultados se fue modificando la técnica hasta establecer la mejor metodología para obtener el ácido 2,5-dihidroxicinámico.

Para esta reacción se determinó utilizar la misma técnica de identificación que la utilizada para la primera reacción, así que se inició a trabajar con la primera metodología establecida para esta reacción.

3.4.2.1 Resultados de la metodología A2

Esta metodología al igual que la A1 solo indicaba lo que se utilizó, como los reactivos y de como se hizo la reacción, pero no indicaba todas las cantidades utilizadas ni las condiciones; así que nuevamente, el problema era determinar las cantidades y las condiciones a las que se debía de llevar a cabo la reacción, es por esto que siguiendo la metodología A2 se realizaron las reacciones bajo las características que se indican en la tabla 3.14. En esta misma tabla se pueden observar los resultados que fueron obtenidos.

Tabla 3.14

Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología A2.

Reacción	Ácido cumárico [g]	Sosa/Agua [g]/[mL]	K ₂ S ₂ O ₈ /Agua [g]/[mL]	Tiempo de reacción [h]	P. Fusión Producto [°C]	Rendimiento [%]
A2-1	3.000	5.217/96.5	5.488/32.0	24.0	70	0.0
A2-2	9.260	15.93/300	16.926/100	24.0	70	0.0
A2-3	12.505	21.51/403	22.85/134	24.0	70	0.0
A2-4	16.404	20.07/200	29.70/600	24.0	209	1.70
A2-5	5.008	6.02/60	8.91/180	24.0	208	0.85
A2-6	5.004	6.14/61	9.07/183	24.0	207	1.21
A2-7	5.010	8.64/64	9.20/182	24.0	207	1.52
A2-8	9.007	11.09/110	16.33/330	24.0	207	1.71

En la tabla 3.14, se puede observar que en las primeras tres reacciones no se obtuvo ningún rendimiento, esto fue debido a que para esas reacciones se utilizó el

ácido cumárico obtenido por las metodologías A1, B1 y C1, es decir, cuando todavía no se obtenía el producto.

Para las siguientes reacciones ya se obtuvo el ácido 2,5-dihidroxicinámico, como nos lo indica su punto de fusión, de hecho, el producto descompone a esa temperatura, aunque el color no fue verde pálido como dice la literatura, sino más bien fue color café.

Aunque se obtuvo el producto, existían muchos inconvenientes para usar esta técnica, ya que por un lado el rendimiento que se alcanzaba era demasiado pequeño (en promedio de 1.4%) y por otro lado, el tiempo que se requería para el proceso era demasiado, ya que el tiempo requerido para la reacción era de 24 horas y el tiempo requerido para la extracción tanto de la materia prima como del producto era muy grande, para la primera era de un día y para el segundo de una semana y la cantidad obtenida era poca.

También se observó que al desarrollar esta metodología A2, una vez que la mezcla de reacción permanecía 24 horas reaccionando y se filtraba, se observaba la producción de algunos subproductos de color negro y consistencia chiclosa. Es muy probable que fuera demasiada la oxidación o que eran productos de descomposición del grupo hidroquinona.

Por todo lo anterior, se determinó que esta técnica no era viable y se tenía que encontrar una mejor metodología. Para esto se tenían dos opciones, o encontrar una nueva técnica o hacerle modificaciones a esta y elevar el rendimiento de la reacción.

3.4.2.2 Resultados de la metodología B2

Como ya se mencionó anteriormente, la opción que se encontró fue la de hidroxilar al ácido cumárico por medio de una reacción con peróxido de hidrógeno y un

catalizador reportado por Lin, Zhen, Wang y Dai⁴⁸ ya que los rendimientos de hidroxilación en posición *para* eran favorecidos por este sistema.

El primer paso para probar esta técnica fue la de producir el catalizador y posteriormente llevar a cabo la reacción con él y peróxido de hidrógeno, por lo que, primero se reportarán los resultados de la producción del catalizador y posteriormente se presentarán los resultados de las reacciones.

- Producción de catalizador

Las cantidades y condiciones que se utilizaron para llevar a cabo las reacciones y obtener el catalizador se pueden observar en la tabla 3.15. En esta tabla también se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.15

Resultados de las reacciones realizadas para la obtención del catalizador Mn(IV)Mo.

Reacción	KMnO ₄ /Agua [g]/[mL]	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4H ₂ O / Agua [g]/[mL]	Temperatura [°C]	Rendimiento [%]
CAT-1	0.395/70	3.955/100	55	58.3
CAT-2	0.395/70	3.957/100	55	----
CAT-3	0.396/70	3.959/100	55	----
CAT-4	0.395/70	3.955/100	55	9.2
CAT-5	0.397/70	3.958/100	55	41.1
CAT-6	0.395/50	3.955/100	55	45.2
CAT-7	0.395/50	3.955/100	55	----
CAT-8	0.397/50	3.952/50	55	55.7
CAT-9	0.395/100	3.971/100	55	38.6
CAT-10	0.394/50	3.971/50	55	43.4

En la tabla se muestra que el rendimiento de la reacción es en promedio de 47.05%, sin contar las reacciones 2, 3, 4 y 7. ¿Qué pasó en estas reacciones? Cuando se realizó por primera vez la reacción se mezclaron las soluciones, se calentó a 55 °C y se dejó enfriar durante toda la noche y al día siguiente ya había precipitado el producto; las reacciones donde no se obtuvo nada, se realizaron bajo las mismas condiciones, pero el enfriamiento se hizo introduciendo la mezcla de reacción a un baño de hielo

(reacciones 2 y 3) lo que indica que el enfriamiento debe de ser lento y en la reacción 7 la noche que se dejó enfriando, la temperatura no descendió mucho, era época de calor y el enfriamiento no fue suficiente.

El producto obtenido $K_{0.5}(NH_4)_{5.5}[MnMo_9O_{32}] \cdot 6H_2O$ [Mn(IV)Mo] es un sólido cristalino color naranja, que se puede observar en la figura 3.33 y fue identificado por espectroscopia de infrarrojo y el espectro de IR obtenido fue comparado con el reportado por Lin, Zhen, Wang y Dai⁴⁸ y se pueden observar en las figura 3.34 y 3.35 respectivamente.

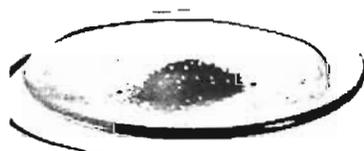


Figura 3.33. Catalizador metálico $K_{0.5}(NH_4)_{5.5}[MnMo_9O_{32}] \cdot 6H_2O$ para la reacción de hidroxilación.

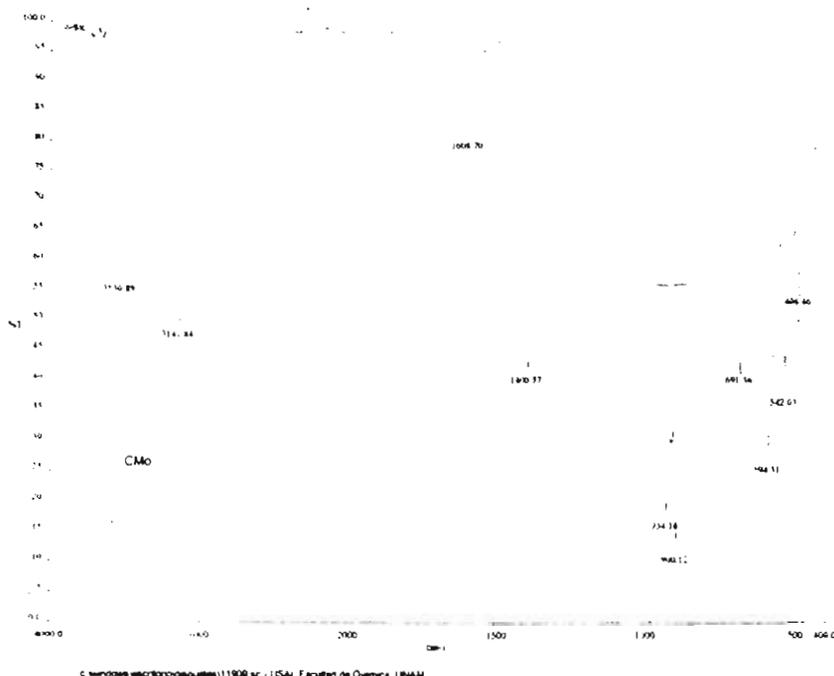


Figura 3.34. Espectro de IR para el catalizador Mn(IV)Mo obtenido en el laboratorio.

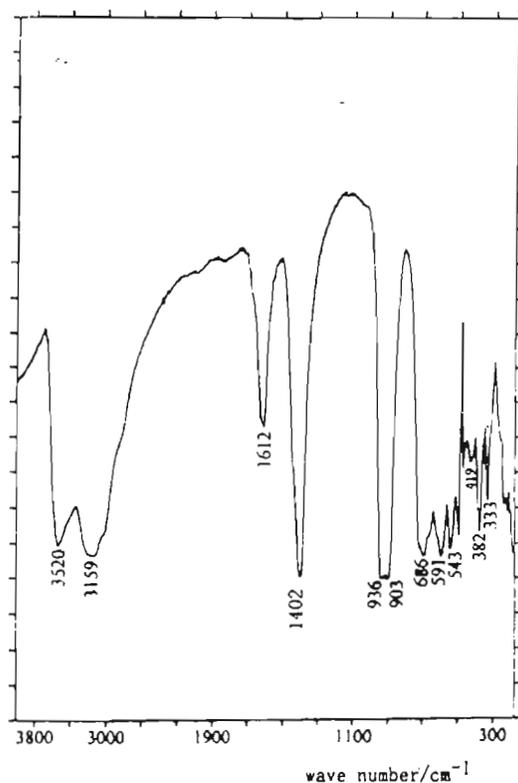


Figura 3.35. Espectro de IR para el catalizador Mn(IV)Mo reportado por Lin, Zhen, Wang y Dai⁴⁸.

En el espectro se pueden ver las señales 3141.84 y 1400.57 cm^{-1} que corresponden a (N-H) y (H-N-H) respectivamente del grupo NH_4^+ . Las señales de 3530.89 y 1608.70 cm^{-1} corresponden a (O-H) y (H-O-H) respectivamente del grupo H_3O^+ . Las bandas de 934.16 y 900.12 cm^{-1} son asignadas a (Mo-O). Las bandas de 691.36, 594.31 y 542.03 cm^{-1} son atribuidas a (O-Mo-O), es probable que las señales de (Mn-O) y (O-Mn-O) sean cubiertas por las señales de molibdeno.

Si comparamos los dos espectros, prácticamente tienen las mismas señales y por consiguiente estamos observando espectros de un mismo compuesto.

- Reacción de hidroxilación

Cuando ya se obtuvo el catalizador Mn(IV)Mo se determinó que el siguiente paso era llevar a cabo la hidroxilación con peróxido de hidrógeno en posición *para* respecto al otro grupo hidroxilo dentro de la molécula y que mediante este sistema se podría obtener.

Es así como se llevaron a cabo algunas reacciones con la metodología B2 que esta basada prácticamente en el uso de este catalizador y fue reportado por Lin, Zhen, Wang y Dai⁴⁸, las condiciones utilizadas y los rendimientos para estas reacciones se pueden ver en la tabla 3.16.

Tabla 3.16

Resultados de las reacciones de hidroxilación del ácido cumárico utilizando la metodología B2.

Reacción	Ácido Cumárico [g]	Mn(IV)Mo [g]	V ₂ O ₅ [g]	H ₂ O ₂ [mL]	Metanol [mL]	Tiempo [h]	Producto obtenido [g]	Rend. [%]
B2-1	4.509	0.258	0.052	1.0	78.0	5	4.100	--
B2-2	3.505	0.201	0.040	0.8	60.5	5	2.749	--
B2-3	5.000	0.287	0.031	1.1	86.0	5	3.730	--
B2-4	2.535	0.095	0.010	0.25	20.0	5	1.812	--
B2-5	2.138	0.132	0.026	1.0	70.0	5	1.733	--
B2-6	10.000	0.573	0.115	1.6	120.0	5	7.662	--

Si se observa en la tabla 3.16, en ningún caso se obtuvo un rendimiento, a pesar de haber llegado a tener un producto; esto es debido a dos situaciones:

a) La primera fue que para las tres primeras reacciones (B2-1, B2-2 y B2-3) las cargas de ácido cumárico se hicieron del producto obtenido de las reacciones hechas por la metodología C1, es decir, cuando se hizo reaccionar cumarina con bisulfito de sodio y, como ya se mencionó, este producto no era ácido cumárico. De hecho, cuando se adicionaba el metanol, no todo el producto era disuelto y entonces parte quedaba en suspensión en fase sólida. Al final de la reacción, el producto obtenido prácticamente era el mismo, no sufría cambio alguno, esto fue observado al sacar su punto de fusión que era de arriba de 240 °C y no descomponía.

b) La segunda fue que para este caso las últimas tres reacciones reportadas ya se hicieron con el ácido cumárico obtenido con la metodología D1, esta vez ya el producto era completamente disuelto por el metanol, pero al final de la reacción y eliminándose el solvente, el producto obtenido era de color beige y al obtener su punto de fusión, este era de 175 °C, lo que indicaba que no era el ácido 2,5-dihidroxicinámico. Muy probablemente, estos compuestos al tener un grupo ácido, experimenten reacciones de esterificación con el alcohol antes de una reacción de hidroxilación en el anillo aromático se lleve a cabo.

Por estas razones se descartó esta metodología B2, que aunque en un principio parecía ser que con ello se obtendrían buenos resultados, debido a que no representaba tanto tiempo de proceso y al parecer una buena selectividad hacia el producto que se deseaba, podríamos haber sustituido la primera metodología A2, pero resultó no ser adecuada y por consiguiente desechada.

También se trato de usar otros catalizadores preparados por otras técnicas, como la de sol-gel, pero los resultados con esos catalizadores no resultaron ser positivos.

3.4.2.3 Resultados de la metodología C2

Pues al ver que las otras alternativas no funcionaron como se pensaba, entonces era el momento de retomar la primera metodología y hacer una disminución de los tiempos de proceso y tratar de aumentar los rendimientos, aunque los reportados por la literatura no eran arriba de 25%.

Una modificación que se hizo al proceso fue en la etapa de mezclado de los reactivos ya que en un inicio se adicionaba la lechada de persulfato de potasio solo vaciándola con agitación sin tener ningún control. Pero en la literatura esta establecido

que la adición de lechada de persulfato de potasio se debe adicionar lentamente durante un periodo de 4 horas sin permitir que la temperatura se eleve a más de 20 °C, ya que al mezclar la lechada con la solución de ácido cumárico con hidróxido de sodio se desprendía mucho calor y esto debía ser evitado.

Las pruebas hechas en el laboratorio variando estos parámetros nos indican que al elevar la temperatura, los rendimientos disminuían, muy probablemente a causa de las oxidaciones descontroladas que muy probablemente se llevaban a cabo.

Por otro lado, también en la literatura se encontró un método de extracción que ocupaba menos tiempo que el establecido en la primera metodología, pues en este caso la extracción se hace en un embudo de separación y se lleva a cabo en tres ocasiones por cada etapa de extracción, lo que disminuye el tiempo de extracción de forma considerable.

Además, en esta metodología se adiciona un tratamiento adicional en la segunda acidificación, ya que se hace un calentamiento después de haber adicionado el ácido clorhídrico y obtener el producto *para*-hidroxilado.

Es importante hacer notar que en la primera extracción la solución orgánica obtenida es de color amarillo y para la segunda extracción el color de la solución es rojo, esto es debido al color de cada producto.

Ya establecidas las modificaciones arriba mencionadas y al implementarlas, los resultados obtenidos se pueden observar en la tabla 3.17

Tabla 3.17
Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología C2.

Reacción	Ácido cumárico [g]	Sosa/Agua [g]/[mL]	K ₂ S ₂ O ₈ /Agua [g]/[mL]	Tiempo de reacción [h]	Producto [g]	Rendimiento [%]
C2-1	3.078	5.28/90	5.448/32	24.0	0.252	7.5
C2-2	6.978	8.52/85	11.52/67	24.0	1.684	18.0
C2-3	16.457	20.07/200	29.80/175	24.0	2.576	14.3
C2-4	9.262	11.30/113	16.77/89	24.0	1.487	14.6
C2-5	20.935	25.53/255	37.91/223	24.0	5.654	24.6
C2-6	8.904	10.85/98	16.12/95	24.0	1.314	13.5
C2-7	11.479	14.00/126	20.79/122	24.0	1.949	15.5
C2-8	11.479	14.00/126	20.79/122	24.0	1.949	15.5
C2-9	19.576	23.87/214	35.45/208	24.0	3.192	14.8

Si se observa la tabla 3.17, los rendimientos aumentaron en comparación con la metodología A2, y además se utilizó menos tiempo en la obtención del ácido 2,5-dihidroxicinámico. El rendimiento promedio alcanzado para esta metodología, eliminando los valores más alto y más bajo, es de 15.17% con una desviación estándar de 1.428. Estos rendimientos son calculados sin considerar el ácido cumárico recuperado en la primera extracción, lo que generaría una elevación en el rendimiento de casi el doble.

3.4.2.4 Caracterización e identificación del ácido 2,5-dihidroxicinámico

Una vez que se obtiene el ácido 2,5-dihidroxicinámico, este debe de ser identificado, por lo que, para él también se utilizó la técnica de cromatografía de gases y se complementó con la espectroscopia de IR y de RNM de ¹H y ¹³C, así como con la determinación del punto de fusión.

En primer lugar el producto obtenido es un sólido de color café, como se observa en la figura 3.36 y el punto de fusión fue en promedio de 207 °C presentando descomposición.

Los cromatogramas, que se obtienen del producto de reacción son como los que se observan en la figura 3.37. Donde se puede observar ahora la presencia del ácido 2,5-dihidroxicinámico.



Figura 3.36. Ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenido en el laboratorio.

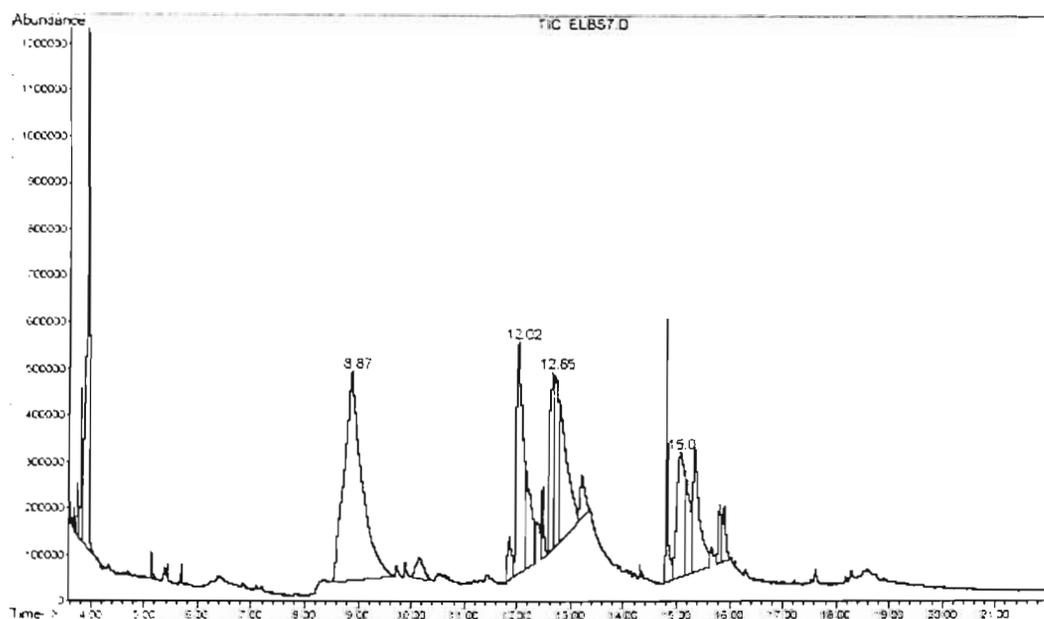


Figura 3.37. Cromatograma de la mezcla de la reacción de oxidación de Elbs hecha para el ácido cumárico y obtener el ácido 2,5-dihidroxicinámico.

El primer pico (8.87) es el que corresponde al ácido cumárico que es parte de la materia prima que no reaccionó y que no fue extractada es la primera extracción y cuyo espectro de masas, su identificación con la librería del equipo y su estructura ya se ha mostrado en la figura 3.17.

El segundo pico (12.02) es el que corresponde a la cumarina, en este caso es muy probable que vuelva a aparecer ya que las condiciones que en un momento dado existen en el sistema permitan que el ácido cumárico regrese a la forma cíclica y se forme nuevamente; el espectro de masas, su identificación con la librería del equipo y su estructura ya fueron mostradas en la figura 3.14.

El tercer pico (12.65) es el correspondiente al ácido 2,5-dihidroxicinámico, en este caso el equipo no contiene en su librería a este compuesto, por lo que solo se presentará el espectro de masa que se obtiene de este compuesto y que se puede observar en la figura 3.38.

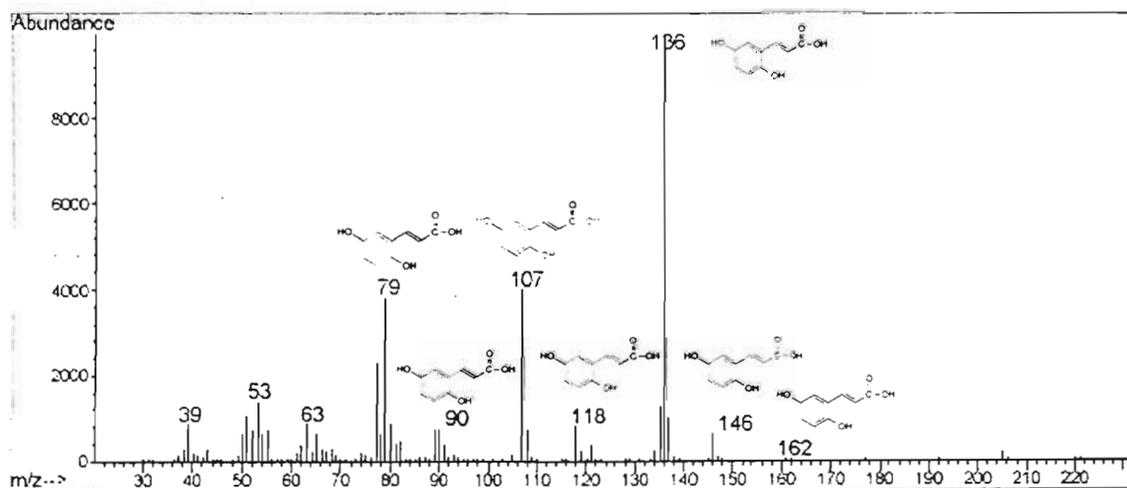


Figura 3.38. Espectro de masas obtenido por el equipo para el ácido 2,5-dihidroxicinámico y sus respectivos fragmentos.

El cuarto pico (15.0) es el correspondiente a subproductos, resultado de la hidroxilación de otros compuestos, en este caso de la cumarina, para dar la 7-hidroxicumarina y cuyo espectro de masas, su identificación con la librería del equipo y su estructura se muestran en la figura 3.39.

Es evidente que este primer cromatograma es del producto obtenido en la segunda extracción después de evaporar el solvente, por lo que se tuvo que hacer una purificación al producto para aislar el ácido 2,5-dihidroxicinámico. Éste se logró

nuevamente haciéndolo tratar con cloroformo y una cristalización en agua, obteniéndose un producto con una pureza del 97.5% ya que hay trazas de ácido cumárico y cumarina y lo podemos ver en el cromatograma de la figura 3.40. Para este producto no se contó con un estándar pues no es comercial y no lo producen ni las empresas de productos químicos para análisis.

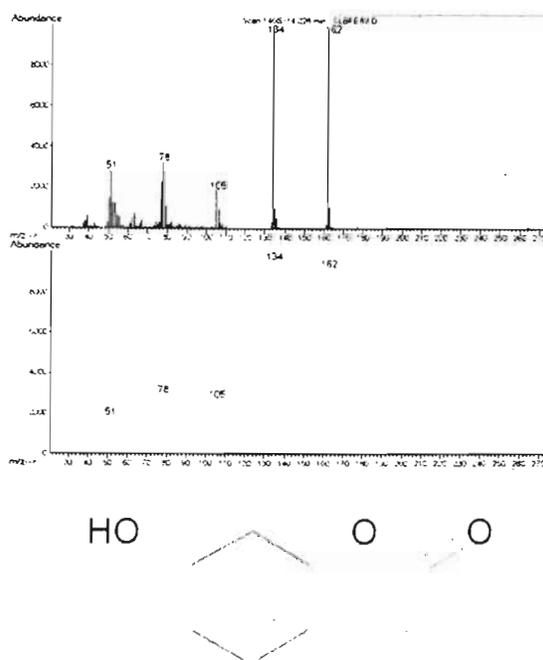


Figura 3.39. Espectro de masas del subproducto (7-hidroxycumarina) obtenido en la reacción de oxidación de Elbs del ácido cumárico.

Al igual que el ácido cumárico, se llevaron a cabo otras técnicas para identificar al ácido 2,5-dihidroxicinámico, que como ya se mencionó, fueron las de espectroscopia. Cuando el producto ya fue purificado se le realizó la determinación de sus espectro de infrarrojo (IR) y los de resonancia magnética nuclear (RMN) de hidrógeno y carbono 13.

La primera técnica de análisis fue la de infrarrojo, para lo cual, se obtuvo el espectro del ácido 2,5-dihidroxicinámico que se produjo con la metodología C2 después de ser purificado. El espectro se puede observar en la figura 3.41.

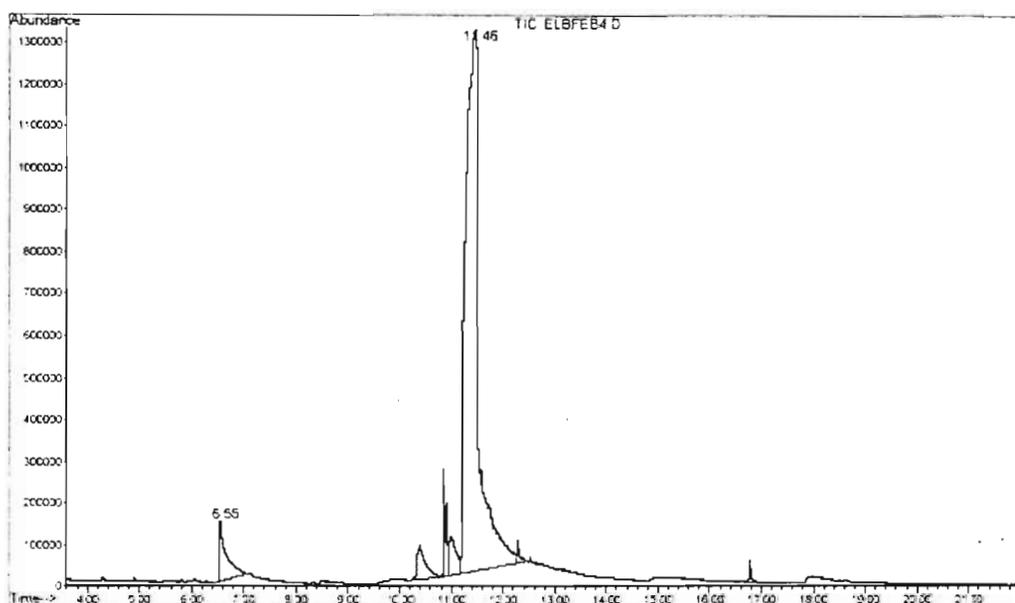


Figura 3.40. Cromatograma de ácido 2,5-dihidroxicinámico purificado.

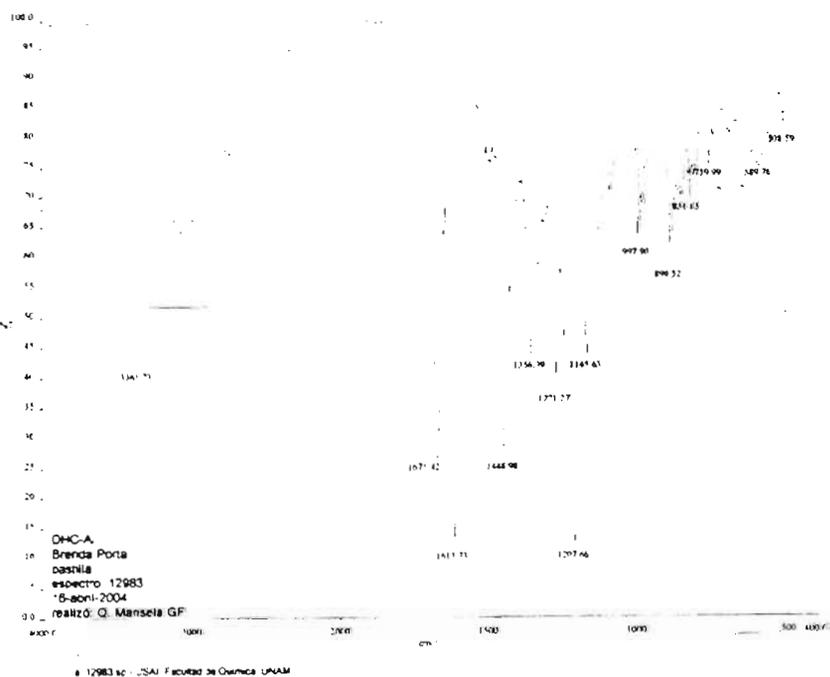


Figura 3.41. Espectro de infrarrojo para la muestra de ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenido en el laboratorio.

Analizando el espectro de IR del ácido 2,5-dihidroxicinámico (DHC-A) al introducir un grupo funcional que ya existía en la molécula de ácido cumárico como lo es el -O-H, no se observan cambios drásticos. Sin embargo, es posible distinguir que la señal de -OH en 3361.73 cm^{-1} aumenta en relación de la señal ya presente en el espectro de IR del ácido cumárico.

El siguiente análisis espectroscópico fue el de RMN, los espectros fueron obtenidos y analizados para la muestra de ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenida en el laboratorio con la metodología C2 y purificado. El espectro de RMN de hidrógeno se puede observar en la figura 3.42.

Las señales en ppm que deben ser observadas en el espectro de ^1H RMN son las que se muestran en la estructura que se encuentra dentro de la figura 3.43. Estas señales pueden identificarse en el acercamiento hecho al espectro de la figura 3.44.

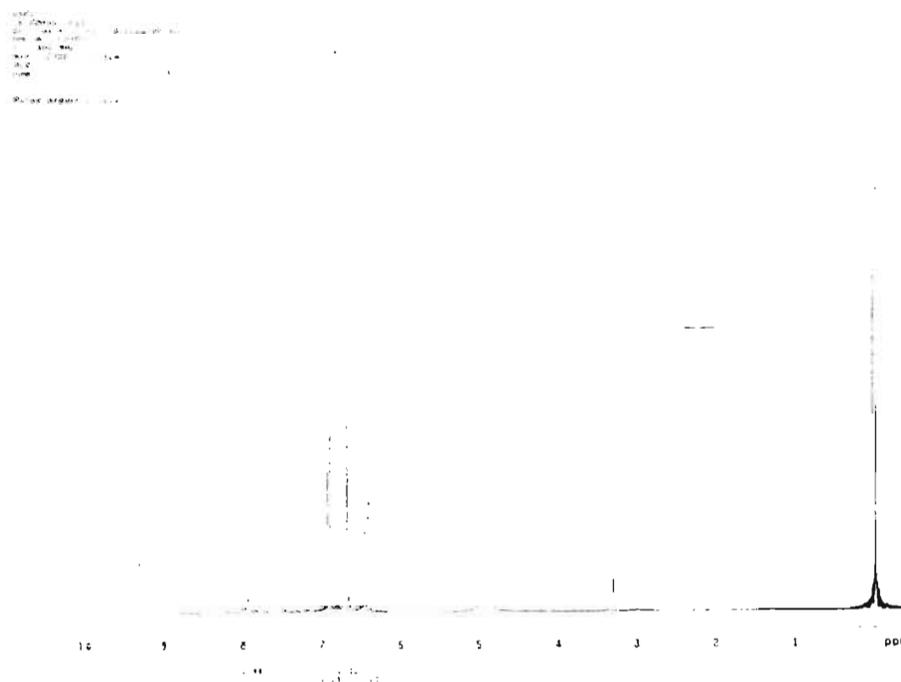


Figura 3.42. Espectro de RMN de hidrógeno (^1H RMN) del ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenido en el laboratorio con la metodología C2.

En ^1H RMN del espectro DHC-A presenta una señal menos por la sustitución sobre el anillo aromático. Se sigue observando el acoplamiento *trans* de la doble ligadura libre con 13Hz. El efecto del nuevo grupo -OH sobre el protón que queda sin interacciones a tres enlaces en 6.68 ppm es de protección corriendo la señal a campo alto.

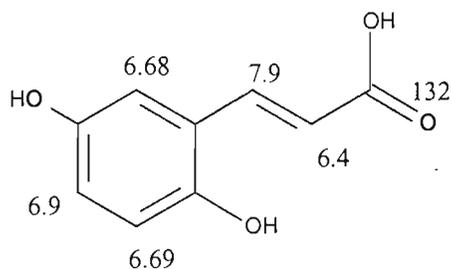


Figura 3.43. Señales que deben ser observadas en el espectro de ^1H RMN.

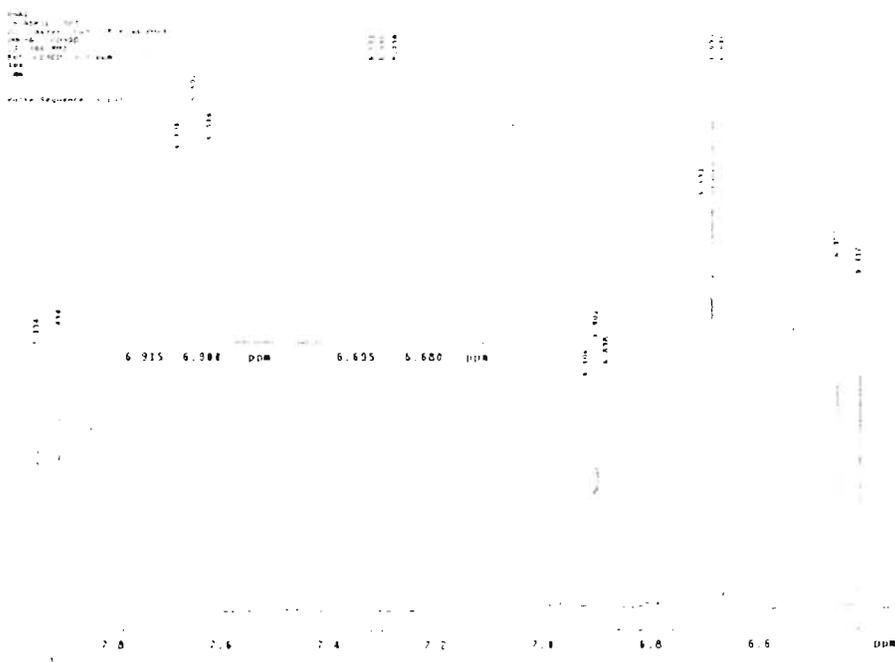


Figura 3.44. Acercamiento del espectro de ^1H RMN para la muestra de ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenido en el laboratorio.

El otro espectro obtenido fue el de RMN de carbono 13 que se puede observar en la figura 3.45. Las señales en ppm que deben ser observadas en el espectro de ^{13}C RMN son las que se muestran en la estructura que se encuentra en la figura 3.46. Estas señales pueden identificarse en el acercamiento hecho al espectro de la figura 3.47.

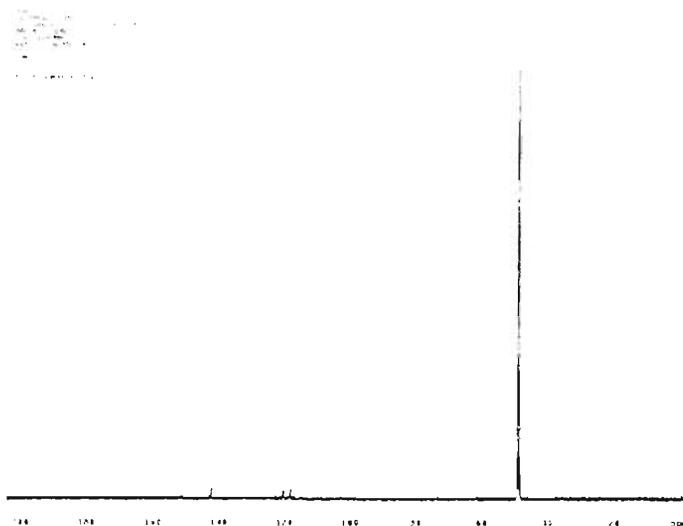


Figura 3.45. Espectro de ^{13}C RMN para el ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenido en el laboratorio por la metodología C2.

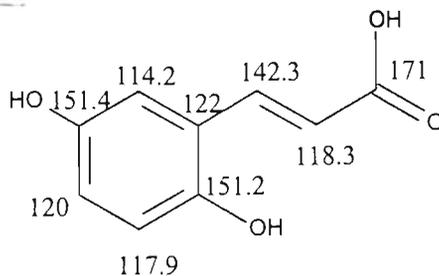


Figura 3.46. Señales que deben ser observadas en el espectro de ^{13}C RMN.

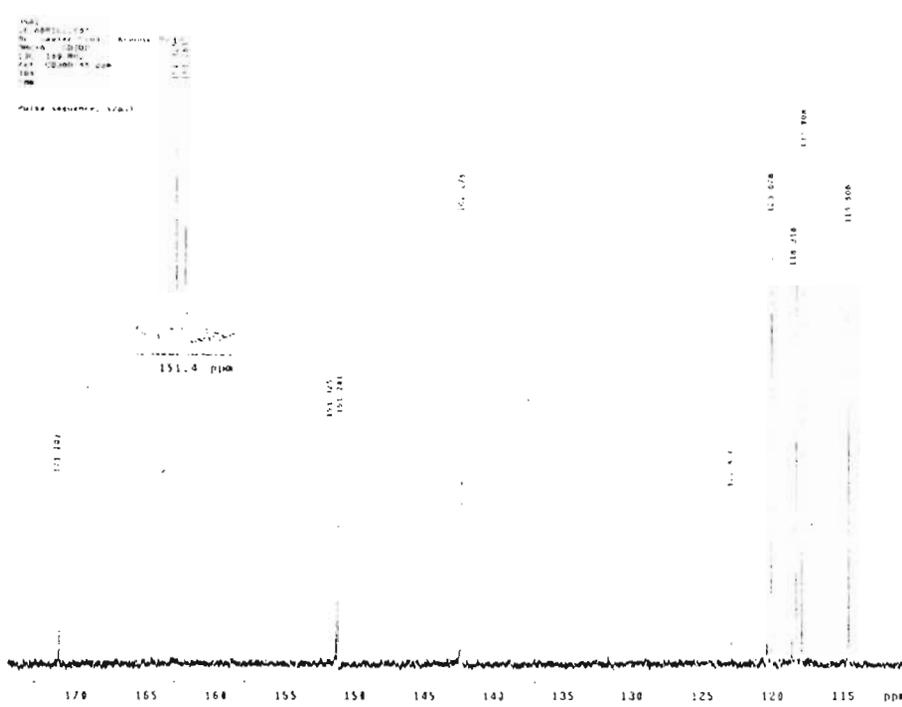


Figura 3.47. Acercamiento del espectro de ^{13}C RMN para la muestra de ácido 2,5-dihidroxicinámico obtenido.

Por su parte el espectro de ^{13}C RMN presenta las nueve señales esperadas. Vale la pena hacer notar que para el anillo aromático los carbonos vecinos al carbono que está unido al grupo $-\text{OH}$ se recorren ligeramente a campo alto por efecto de resonancia entre el $-\text{OH}$ y el anillo aromático.

Una vez hecho el análisis por estas técnicas se logra establecer que el compuesto que se ha obtenido es el ácido 2,5-dihidroxicinámico, que como ya se ha mencionado es un sólido de color café con punto de fusión fue de $207\text{ }^{\circ}\text{C}$ presentando a esa temperatura descomposición.

3.4.3 OBTENCIÓN DE VINILHIDROQUINONA

Esta es la última reacción de la síntesis para la obtención de la vinilhidroquinona, la reacción se realizó como se establece en la literatura.

Las reacciones que se encuentran sombreadas en la tabla 3.18 se llevaron a cabo en un matraz bola como se muestra en la figura 3.7, para este sistema los rendimientos fueron en promedio 13.06%, se observó que cuando se utiliza este sistema, como tiene el fondo esférico, el calentamiento del ácido 2,5-dihidroxicinámico no es realizado homogéneamente y entonces mientras una parte se encuentra sublimando, la otra ya se está quemando; además, la zona de enfriamiento y en donde solidifica el producto es solo el dedo frío que cubre muy poco espacio del total donde se encuentra la fase gaseosa del producto y es muy probable que no pueda llegar a la zona fría y el vacío la arrastre a la trampa.

Al observarse lo anterior, se determinó utilizar un sistema de sublimación como el mostrado en la figura 3.8, en este caso el fondo es plano y el dedo frío es más grande, ocupando un mayor espacio y con ello lograr que la fase gaseosa pueda solidificar antes de que sea arrastrada por el vacío. El rendimiento promedio alcanzado utilizando estas modificaciones fue de 21.62%, en realidad aumentó, pero se puede decir que no es todavía un buen rendimiento, se probó también calentar más lentamente el sistema y no llegar a 200 °C, pero el rendimiento fue similar.

Se observó siempre que al terminar la reacción, que era aproximadamente después de 1.5 horas, que se quedaba en el fondo materia prima quemada y pues con eso el rendimiento bajaba. Sin embargo, se obtuvo el producto deseado y sirvió para seguir adelante en el proyecto.

3.4.3.2 Caracterización e identificación de la vinilhidroquinona

Obtenido el producto, en este caso, la vinilhidroquinona, este debe ser identificado, ya que no hay mucha información reportada en la literatura sobre este compuesto. Así que, para este compuesto también se utilizó la técnica de cromatografía de gases y se complementó con la espectroscopia de masas, IR y de RNM de ^1H y ^{13}C , así como con la determinación del punto de fusión.

En este punto del proceso, ya se cuenta ahora con la materia prima para realizar la tercera y última reacción dentro de la síntesis de la vinilhidroquinona, en este caso se llevó a cabo la descarboxilación del ácido 2,5-dihidroxicinámico. La metodología A3, que es con la que se realizó esta reacción, igual que las reacciones anteriores se tomó como base de la técnica establecida por Updegraff y Cassidy³⁷ pero conforme se fueron obteniendo los resultados se modificó hasta establecer la mejor metodología para obtener la vinilhidroquinona.

Para esta reacción, se determinó utilizar la misma técnica de identificación que la utilizada para las reacciones anteriores, es así que los resultados obtenidos se presentan a continuación.

3.4.3.1 Resultados de la metodología A3

La reacción de descarboxilación del ácido 2,5-dihidroxicinámico no implica más que calentar a vacío una carga de éste, logrando eliminar CO₂ y obtener la vinilhidroquinona. Los resultados que se obtuvieron para esta reacción son presentados en la tabla 3.18.

Tabla 3.18
Resultados de las reacciones realizadas bajo la metodología A3.

Reacción	Ácido 2,5- dihidroxicinámico [g]	Temperatura [°C]	Producto [g]	Rendimiento [%]
A3-1	0.145	200 - 220	0.015	13.69
A3-2	0.502	200	0.051	13.45
A3-3	1.108	200	0.121	12.06
A3-4	2.857	200	0.452	20.93
A3-5	3.076	200	0.567	24.39
A3-6	4.805	180	0.727	20.02
A3-7	5.460	200	0.872	21.14

Las reacciones que se encuentran sombreadas en la tabla 3.18 se llevaron a cabo en un matraz bola como se muestra en la figura 3.7, para este sistema los rendimientos fueron en promedio 13.06%, se observó que cuando se utiliza este sistema, como tiene el fondo esférico, el calentamiento del ácido 2,5-dihidroxicinámico no es realizado homogéneamente y entonces mientras una parte se encuentra sublimando, la otra ya se está quemando; además, la zona de enfriamiento y en donde solidifica el producto es solo el dedo frío que cubre muy poco espacio del total donde se encuentra la fase gaseosa del producto y es muy probable que no pueda llegar a la zona fría y el vacío la arrastre a la trampa.

Al observarse lo anterior, se determinó utilizar un sistema de sublimación como el mostrado en la figura 3.8, en este caso el fondo es plano y el dedo frío es más grande, ocupando un mayor espacio y con ello lograr que la fase gaseosa pueda solidificar antes de que sea arrastrada por el vacío. El rendimiento promedio alcanzado utilizando estas modificaciones fue de 21.62%, en realidad aumentó, pero se puede decir que no es todavía un buen rendimiento, se probó también calentar más lentamente el sistema y no llegar a 200 °C, pero el rendimiento fue similar.

Se observó siempre que al terminar la reacción, que era aproximadamente después de 1.5 horas, que se quedaba en el fondo materia prima quemada y pues con eso el rendimiento bajaba. Sin embargo, se obtuvo el producto deseado y sirvió para seguir adelante en el proyecto.

3.4.3.2 Caracterización e identificación de la vinilhidroquinona

Obtenido el producto, en este caso, la vinilhidroquinona, este debe ser identificado, ya que no hay mucha información reportada en la literatura sobre este compuesto. Así que, para este compuesto también se utilizó la técnica de cromatografía de gases y se complementó con la espectroscopia de masas, IR y de RNM de ^1H y ^{13}C , así como con la determinación del punto de fusión.

En primer lugar el producto obtenido es un sólido de color beige a café, como se observa en la figura 3.48 y el punto de fusión fue en promedio de 107 °C.



Figura 3.48. Vinilhidroquinona obtenida en el laboratorio.

Los cromatogramas, que se obtienen del producto sublimado de esta reacción son como los que se observan en la figura 3.49. Donde se puede observar ahora la presencia de la vinilhidroquinona y subproductos.

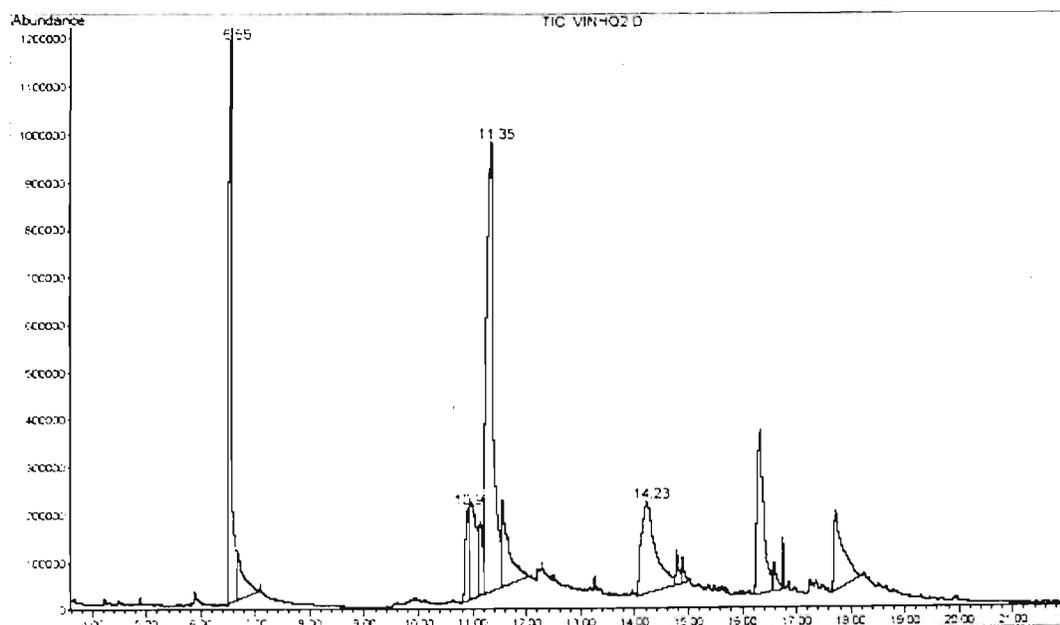


Figura 3.49. Cromatograma del producto sublimado del ácido 2,5-dihidroxicinámico para obtener la vinilhidroquinona.

El primer pico (6.55) es identificado como ácido cumárico que probablemente venía como impureza en el ácido 2,5-dihidroxicinámico pues no fue del todo eliminado, su identificación con la librería del equipo y su estructura ya se ha mostrado en la figura 3.17.

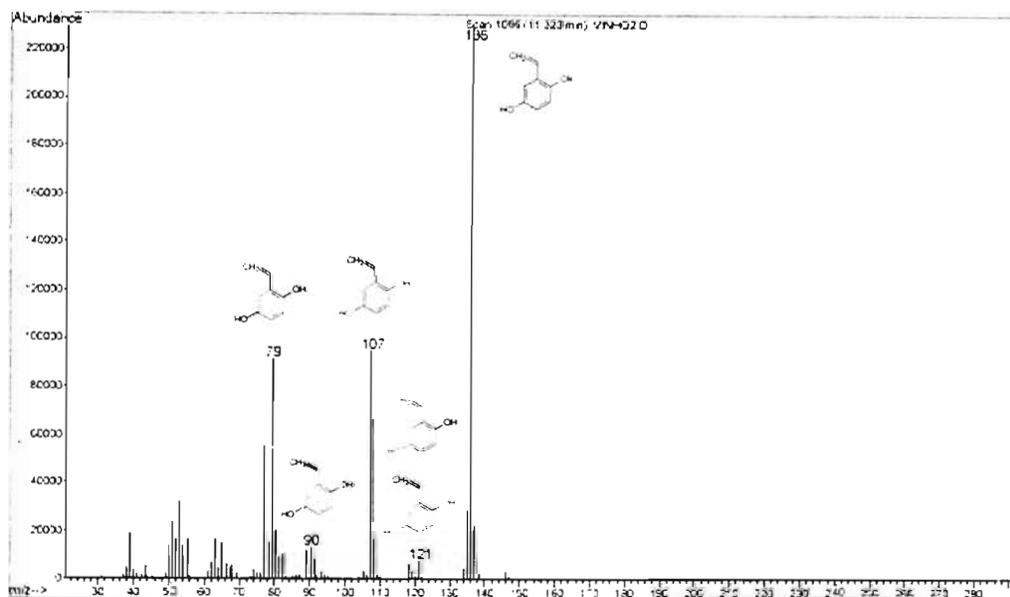


Figura 3.50. Espectro de masas obtenido por el equipo para la vinilhidroquinona y sus respectivos fragmentos.

El segundo pico (10.9) está identificado como cumarina, en este caso es poca su presencia pero si es probable que vuelva a aparecer ya que hay condiciones en el sistema que en un momento dado puedan permitir que el ácido cumárico que está presente regrese a la forma cíclica; el espectro de masas, su identificación con la librería del equipo y su estructura ya fueron mostradas en la figura 3.14.

El tercer pico (11.35) es el de un compuesto que la librería del equipo no tenía registrado y entonces se analizó su espectro de masas que el equipo había establecido para este compuesto y que se puede observar en la figura 3.50. Al llevar a cabo el análisis se determinó que era la vinilhidroquinona, pero se tenía que en primer lugar purificar y posteriormente realizar la espectroscopia de IR, RMN y masas para corroborar el resultado.

El cuarto pico (14.23) es el identificado como 7-hidroxycumarina, que como ya se había analizado anteriormente se encontraba como subproducto de la reacción de oxidación de Elbs.

Entonces ahora se tenía que purificar el producto y este se logró disolviéndolo en benceno y dejándolo cristalizar a temperatura ambiente. El producto purificado se observó libre de subproductos realizándole una cromatografía y observando que ya no aparecían. Entonces se realizaron los análisis de espectroscopia.

En primer lugar se presenta el análisis de espectroscopia de masas que se realizó en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM, lugar donde se realizaron todos los análisis de espectroscopia. El espectro determinado es el que se observa en la figura 3.51.

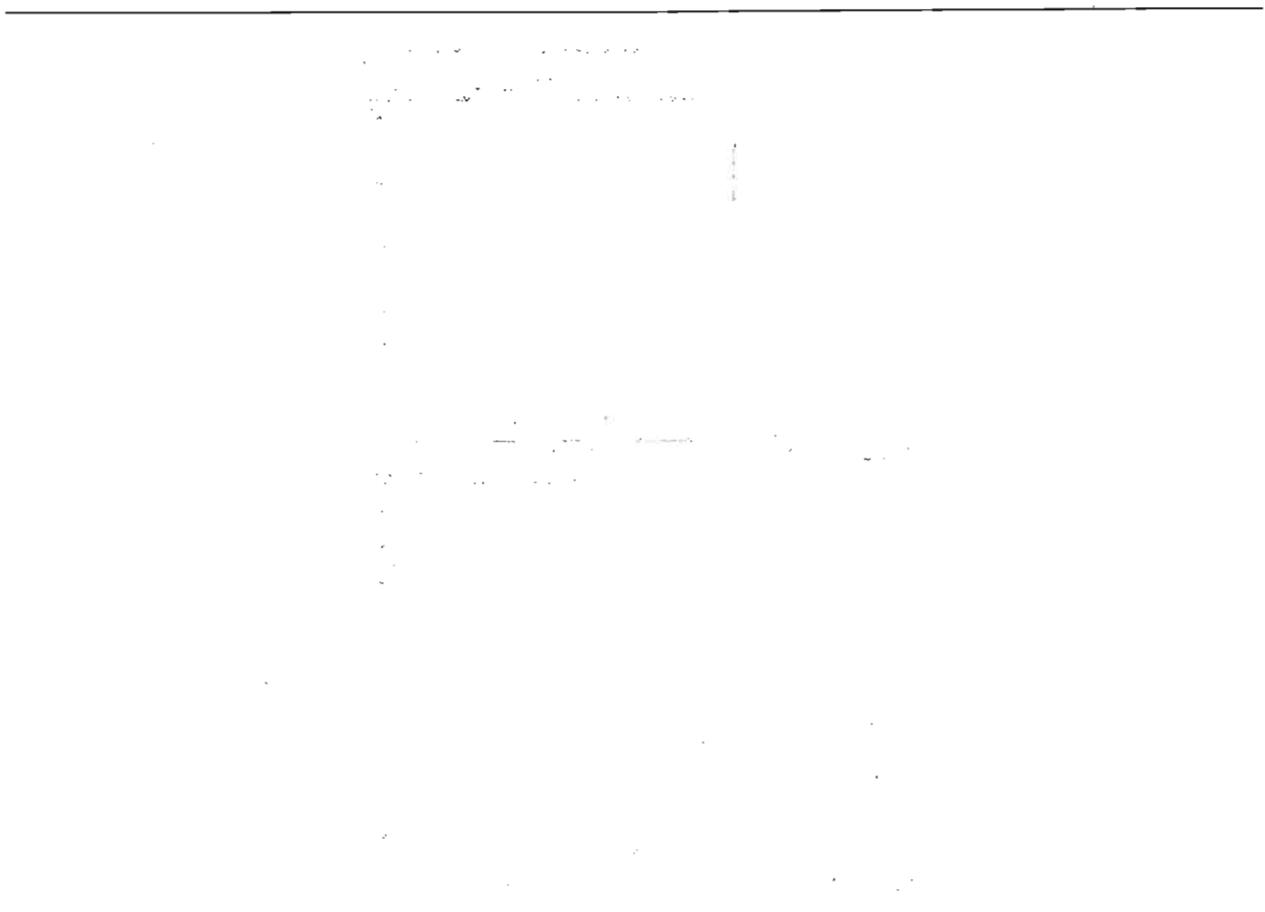


Figura 3.51. Espectro de masas obtenido en la USAI para la vinilhidroquinona.

Si se compara el espectro obtenido en el equipo del laboratorio con el obtenido en la USAI se puede ver que aparecen las mismas señales que corresponden a los fragmentos de la molécula de vinilhidroquinona, así que por esta técnica puede corroborarse el producto, ahora se tienes que analizar los siguientes espectros.

La siguiente técnica de análisis fue la de infrarrojo, para lo cual, se obtuvo el espectro de la vinilhidroquinona que se produjo con la metodología A3 y después de ser purificado. El espectro se puede observar en la figura 3.52.

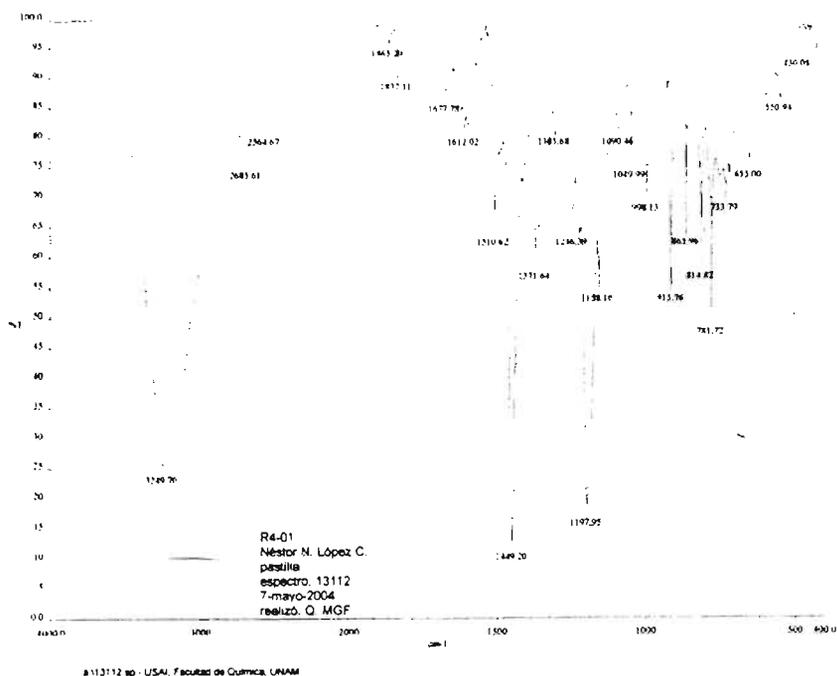


Figura 3.52. Espectro de infrarrojo para la muestra de vinilhidroquinona obtenida en el laboratorio.

En el espectro de IR de la vinilhidroquinona (R4-01) es importante la ausencia de la señal de vibración C=O del carbonilo, ya que nos indica que efectivamente se llevó a cabo la reacción de descarboxilación, así mismo se observa la señal de alqueno terminal (-CH=CH₂) en 1677 cm⁻¹ y aparece el sobre tono =CH₂ en 1865 cm⁻¹.

El siguiente análisis espectroscópico fue el de RMN, los espectros fueron obtenidos y analizados para la muestra de vinilhidroquinona obtenida en el laboratorio con la metodología A3 y purificada. El espectro de RMN de hidrógeno se puede observar en la figura 3.53.

Las señales en ppm que deben ser observadas en el espectro de ^1H RMN son las que se muestran en la estructura que se encuentra dentro de la figura 3.54. Estas señales pueden identificarse en el acercamiento hecho al espectro de la figura 3.55.

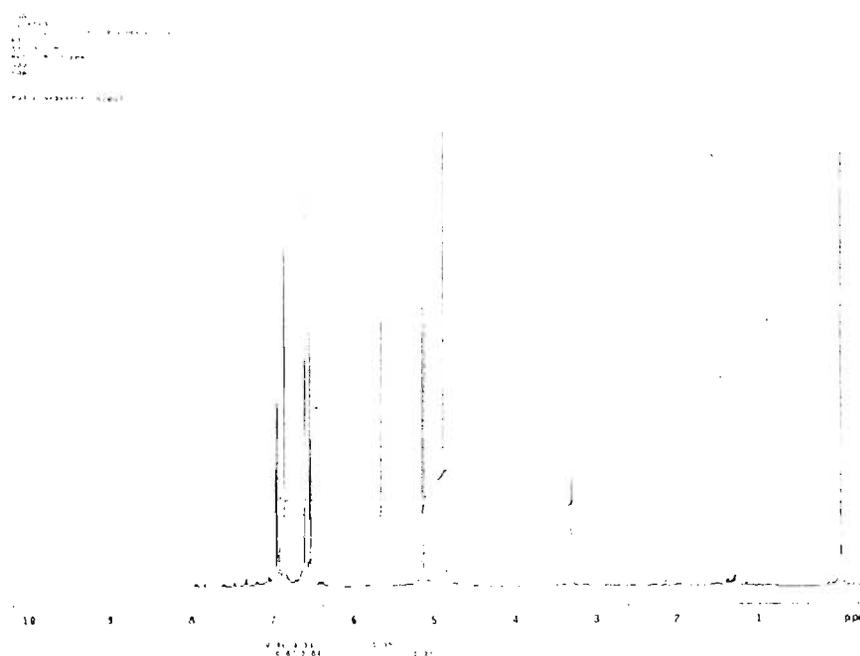


Figura 3.53. Espectro de RMN de hidrógeno (^1H RMN) de la vinilhidroquinona obtenida en el laboratorio con la metodología A3.

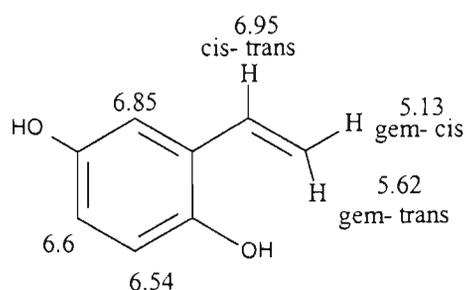


Figura 3.54. Señales que deben ser observadas en el espectro de ^1H RMN para la vinilhidroquinona.

En el espectro de ^1H RMN es importante observar las señales a campo alto en 5.6 y 5.1 ppm debidas a los protones de alqueno terminal diferenciables entre sí por sus constantes de acoplamiento. El protón vecino que se encuentra desplazado a campo bajo hasta 6.95 ppm, también se acopla con cada uno de estos protones de manera diferente. A continuación se presentan sus constantes de acoplamiento:

- Protón con señal en 5.62 ppm, constantes de acoplamiento $J_{\text{trans}}=18$ Hz y $J_{\text{gem}}=1.6$ Hz
- Protón con señal en 5.13 ppm, constantes de acoplamiento $J_{\text{cis}}=11.2$ Hz y $J_{\text{gem}}=1.6$ Hz
- Protón con señal en 6.95 ppm, constantes de acoplamiento $J_{\text{trans}}=18$ Hz y $J_{\text{cis}}=11.2$ Hz

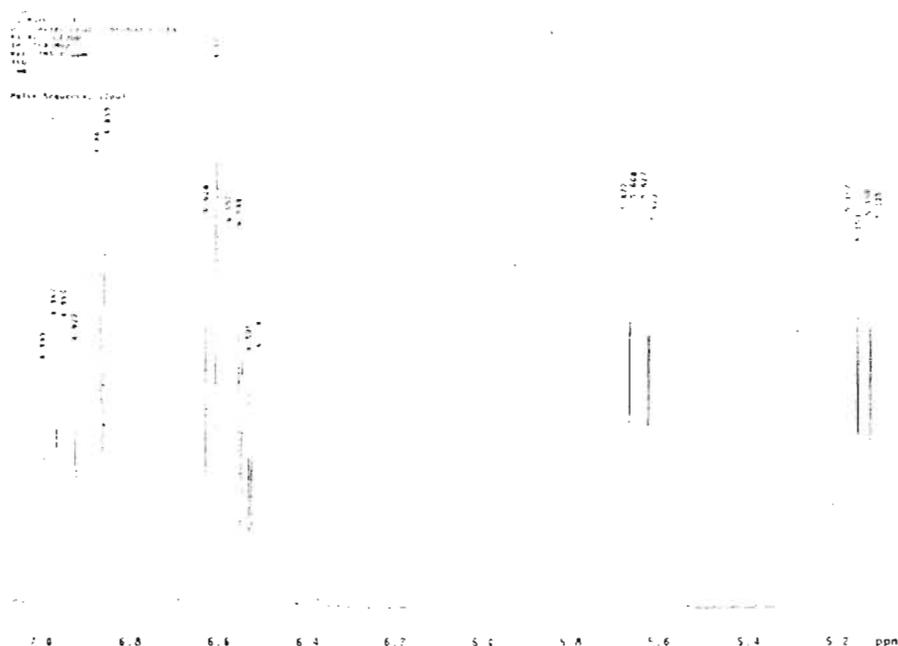


Figura 3.55. Acercamiento del espectro de ^1H RMN para la muestra de vinilhidroquinona obtenida.

El otro espectro obtenido fue el de RMN de carbono ^{13}C que se puede observar en la figura 3.56. Las señales en ppm que deben ser observadas en el espectro de ^{13}C RMN son las que se muestran en la estructura que se encuentra en la figura 3.57. Estas señales pueden identificarse en el acercamiento hecho al espectro de la figura 3.58.

En el espectro de ^{13}C RMN se distinguen las 8 señales esperadas para esta molécula, resaltando que la señal de carbono del ácido 2,5-dihydroxicinámico ya no aparece y los carbonos restantes se corren ligeramente a campo más alto por la ausencia de este grupo.

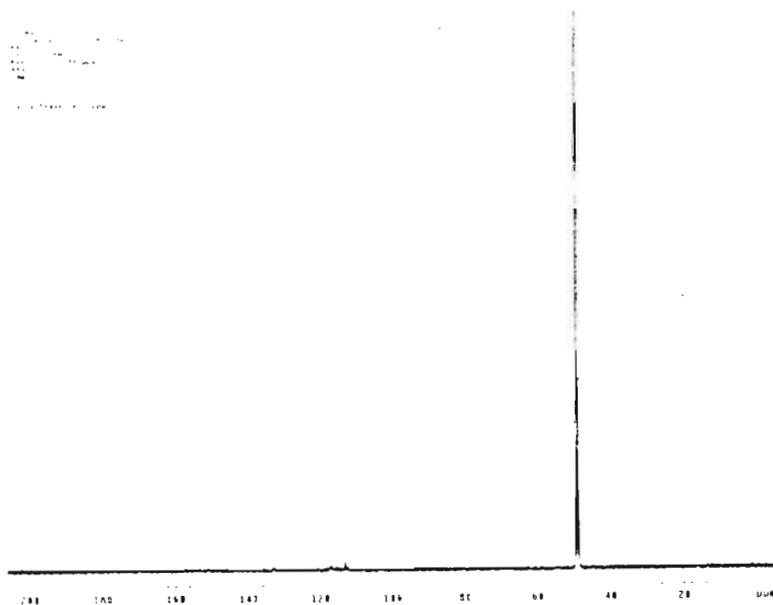


Figura 3.56. Espectro de ^{13}C RMN para la vinilhidroquinona obtenida en el laboratorio por la metodología A3.

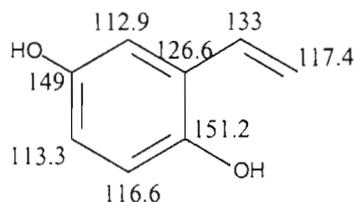


Figura 3.57. Señales que deben ser observadas en el espectro de ^{13}C RMN para la vinilhidroquinona.

Complementándose las técnicas espectroscópicas se logrará establecer que el compuesto que se ha obtenido es la vinilhidroquinona, que como ya se ha mencionado anteriormente es un sólido de color beige a café con punto de fusión de $107\text{ }^{\circ}\text{C}$.

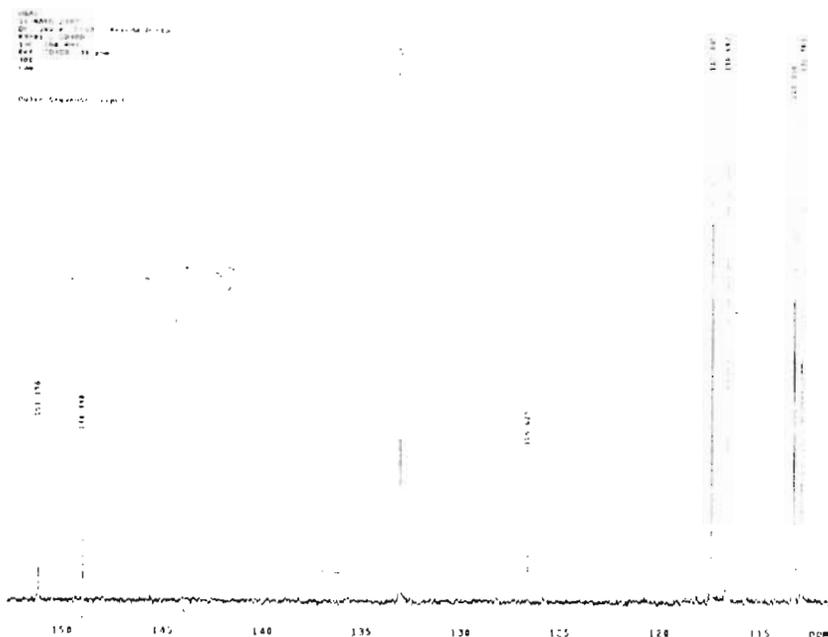


Figura 3.58. Acercamiento del espectro de ^{13}C RMN para la muestra de vinilhidroquinona obtenida.

3.4.4 OBTENCIÓN DEL COPOLÍMERO (RUTA ALTERNATIVA)

En un inicio de la investigación y como ya se mencionó, los resultados no eran satisfactorios y ante la dificultad de obtener el monómero para la polimerización, se sugirió por parte de un integrante del jurado del examen predoctoral, de producir un oligómero y/o polímero con una estructura base, que después de funcionalizarlo se pudiera obtener el oligómero y/o polímero para la producción del peróxido de hidrógeno.

Entonces una primera propuesta fue la de polimerizar solo estireno y posteriormente funcionalizarlo, pero se encontró una técnica de copolimerización de estireno con cumarina, y se pensó que este copolímero sería una mejor opción para llegar al oligómero deseado ya que parte de la estructura que se deseaba podía ser obtenida.

3.4.4.1 Obtención e identificación del copolímero de cumarina - estireno

Establecida la metodología A5, se realizó una copolimerización en solución con las condiciones y componentes del sistema de polimerización que se pueden observar en la tabla 3.19.

Tabla 3.19

Características y condiciones de la copolimerización en solución del estireno con cumarina.

Monómero 1	Estireno	5.42 g
Monómero 2	Cumarina	22.87 g
Iniciador	AIBN	0.85 g
Solvente	Benceno	65 mL
Inerte	Nitrógeno	
Tiempo de reacción	8 horas	

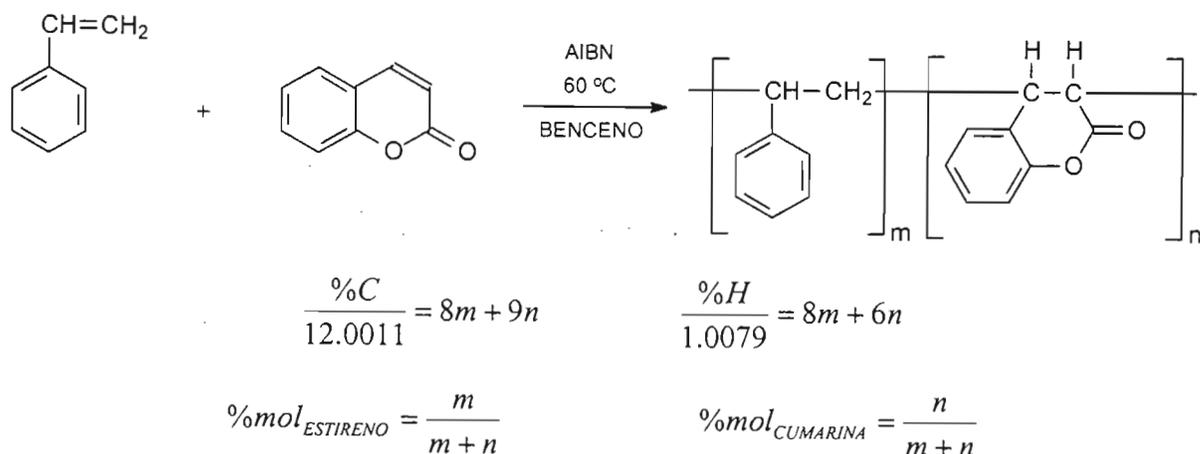
Una vez terminada la reacción, el copolímero es precipitado adicionándole metanol a la solución de reacción y entonces, es separado de la mezcla de solventes y dejándose secar para enjuagarse con metanol fresco.

Teóricamente, bajo estas condiciones se debe de obtener un 9.28% mol de cumarina en el polímero, pero se pensó que si se aumentaba la temperatura de reacción, ese porcentaje se incrementaría, por lo que se llevó a cabo la reacción, pero ahora a 100 °C. La fracción de cumarina en el copolímero se calculó teóricamente con la ecuación de copolimerización, que es:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \left(r_1[M_1] + [M_2] \right)}{[M_2] \left([M_1] + r_2[M_2] \right)}$$

y se evaluó experimentalmente esa fracción por medio de un análisis elemental a partir del sistema de reacción establecido en el esquema 3.5.

Los resultados obtenidos tanto teóricos como experimentales se pueden observar en la tabla 3.20.



Esquema 3.5. Determinación experimental de la fracción de monómeros en el copolímero⁵⁹.

Tabla 3.20

Resultados de la fracción de estireno y cumarina en el copolímero.

Concentración inicial de monómeros		Temperatura [°C]	Fracción de monómeros en copolímero Teórica		Fracción de monómero en copolímero Experimental	
Estireno M ₁	Cumarina M ₂		F ₁	F ₂	F ₁	F ₂
0.807	2.146	60	0.84	0.16	0.846	0.154
0.803	2.155	100	0.838	0.162	0.751	0.249

Los valores de las relaciones de reactividad son para el estireno $r_1=50$ y para la cumarina $r_2=1.04$ ⁵⁰, los cálculos se pueden ver en el apéndice D. Si se observa la tabla 3.20, la concentración inicial es la misma para los dos sistemas y las fracciones obtenidas con la ecuación de copolimerización son prácticamente las mismas, esto es lógico, y para el sistema 1 experimentalmente se pudo corroborar, pero los resultados para el segundo sistema no, ya que hay un aumento en la fracción de la cumarina dentro de la estructura del copolímero, esta diferencia radica en que los cálculos teóricos se hacen con relaciones de reactividad a una temperatura menor, por lo que al aumentar la temperatura se logra el aumento en la fracción de cumarina dentro del copolímero, que es corroborado con los datos experimentales.

El copolímero que se utilizó para las siguientes etapas fue el obtenido a 100 °C. Para corroborar que el producto obtenido era el copolímero de estireno-cumarina se

comparó su espectro de IR con el presentado por la literatura y que se pueden ver en las figuras 3.59 y 3.60.

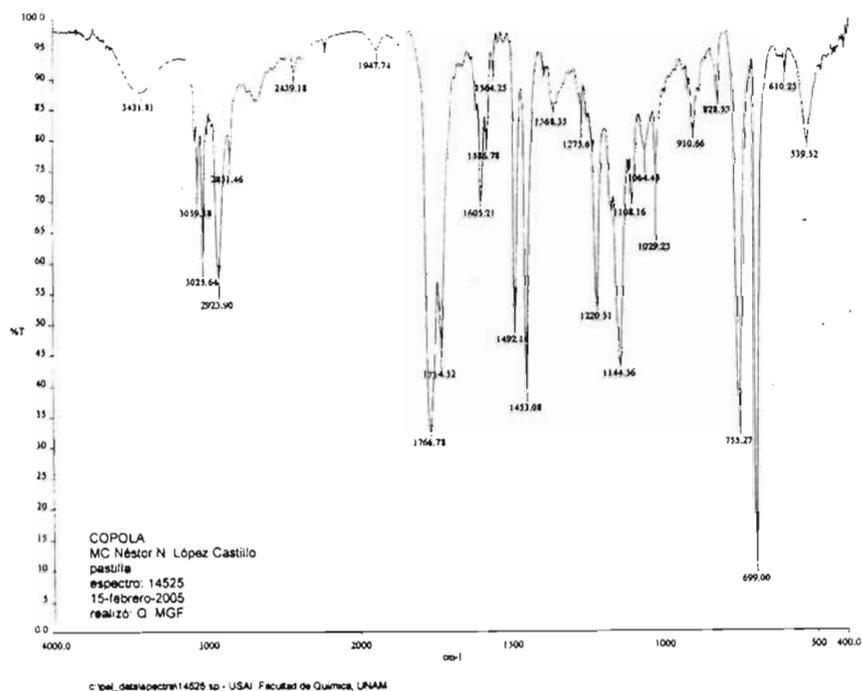


Figura 3.59. Espectro de IR del copolímero de estireno-cumarina obtenido en el laboratorio.

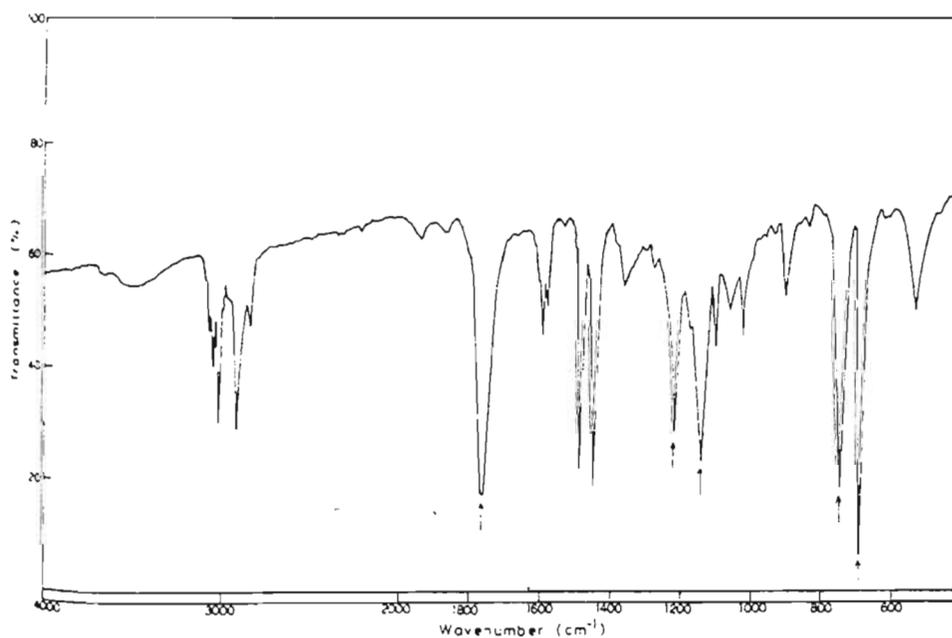


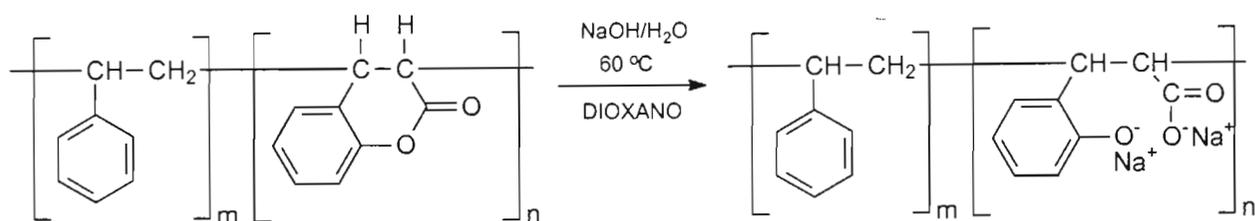
Figura 3.60. Espectro IR del copolímero de estireno-cumarina que presenta la literatura⁵⁹.

En el espectro de IR de la figura 3.58 se observan las señales debidas al carbonilo en 1766 cm^{-1} y a la vibración C-O-C en 1220 y 1144 cm^{-1} de la lactona. Las señales intensas en 755 y 699 cm^{-1} se atribuyen al anillo aromático mono ó di sustituido. Por comparación visual, si se observan los espectros de las figuras 3.58 y 3.59, presentan las mismas señales, lo que se establece que estamos hablando del mismo compuesto.

Por medio de ^1H RMN no es posible distinguir señales entre reactivos y productos ya que los desplazamientos químicos del estireno y de la cumarina se traslapan formando picos muy amplios entre 0.8 y 1.66 ppm y entre 6 y 7 ppm .

3.4.4.2 Obtención e identificación del ionómero

Obtenido el copolímero del estireno-cumarina, se procedió a funcionalizarlo, por lo que, lo primero que se tiene que hacer es abrir la lactona dentro de la estructura. Esto es logrado con el tratamiento con sosa del copolímero de estireno-cumarina para hacer una hidrólisis básica del éster cíclico y la reacción que se lleva a cabo se puede ver en el esquema 3.6.



Esquema 3.6. Reacción de formación del ionómero al abrir el éster cíclico dentro de la estructura del copolímero.

Lo anterior se logra realizando la metodología B5, las condiciones y componentes del sistema de polimerización que se utilizaron se pueden observar en la tabla 3.21.

Tabla 3.21

Características y condiciones de la funcionalización del copolímero estireno-cumarina.

Copolímero	Estireno-Cumarina	2.577 g
Solvente	Dioxano	26 mL
Solución acuosa	Sosa 5N	17.5 mL
Temperatura	60	°C
Tiempo de reacción	12	horas

La teoría establece que el ionómero obtenido es de color rosa y precipita durante el tiempo que dura la reacción, pero esto no sucede de esa manera; en realidad se obtienen dos fases, en la acuosa esta contenida la sosa y en la orgánica esta contenido el ionómero, por lo que primero se separan las fases y la fase orgánica (que es de color verde) se concentra en un rotavapor para eliminar el solvente y se obtiene un sólido color verde pálido, que al ser lavado con agua destilada toma el color rosa que establece la literatura.

En este caso, también se debe establecer la identificación del producto obtenido y corroborar que es el ionómero producido al abrir el anillo de la lactona y dejar los iones de sodio dentro de la estructura del nuevo producto, por lo que nuevamente se comparó su espectro de IR con el presentado por la literatura y que se pueden ver en las figuras 3.61 y 3.62 respectivamente.

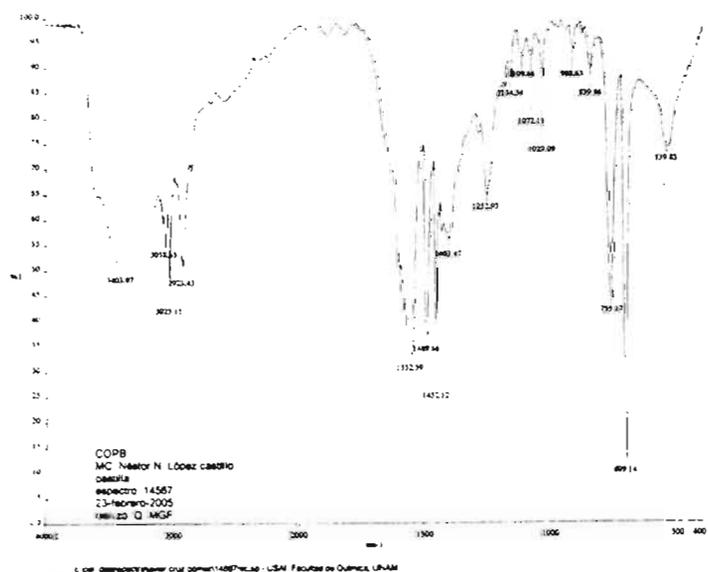


Figura 3.61. Espectro de IR del ionómero a partir del copolímero de estireno-cumarina obtenido en el laboratorio.

En esta reacción se forman dos iones que son posibles de observar en IR de la figura 3.60, en el ión carboxilato en 1552 y 1403 cm^{-1} y el ión del alcóxido en 1252 cm^{-1} . Además, se puede observar la ausencia de las señales del anillo lactónico confirmando que la reacción para formar el ionómero se llevó a cabo.

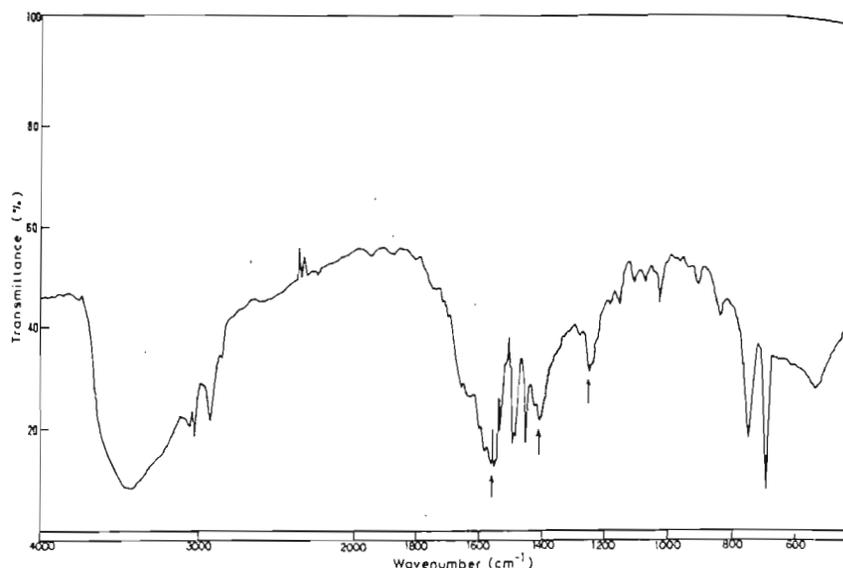


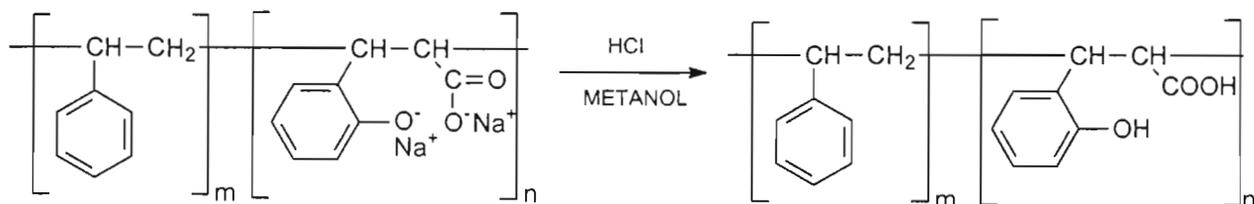
Figura 3.62. Espectro de IR del ionómero derivado del copolímero de estireno-cumarina que presenta la literatura⁵⁹.

Por otro lado, al igual que en el caso anterior, por comparación visual entre el espectro de la figura 3.60 con el de la figura 3.61 se pueden observar que presentan las mismas señales, por lo que también se puede confirmar la presencia del ionómero esperado.

3.4.4.3 Obtención e identificación del copolímero obtenido de la acidificación del ionómero

Ahora ya obtenido el ionómero, se le tiene que eliminar la parte iónica que se encuentra dentro de su estructura y dejarlo la forma ácida, por lo que se siguió la

metodología C5 y entonces se obtiene un copolímero como el que se observa en el esquema 3.7.



Esquema 3.7. Acidificación del ionómero obtenido del copolímero estireno-cumarina.

Las condiciones y componentes para este sistema de funcionalización se pueden observar en la tabla 3.22.

Tabla 3.22

Características y condiciones de la funcionalización del ionómero estireno-cumarina.

Copolímero	Ionómero estireno-cumarina	2.0 g
Solvente	Metanol	10 mL
Ácido	Clorhídrico concentrado	1.5 mL aproximadamente
Temperatura	Ambiente	
Tiempo de reacción	Instantánea	

Esta técnica no implicó ningún problema, ya que es sencilla y los productos obtenidos son separados y purificados fácilmente. Para identificar el producto obtenido y corroborar la formación del grupo ácido dentro de la estructura se obtuvo su espectro de IR, el cual, se puede observar en la figura 3.62.

En el espectro de IR de la figura 3.62, se observa una señal amplia debida a la vibración O-H del ácido carboxílico y del fenol contenidos en la molécula a 3430 cm^{-1} , así mismo el carbonilo del ácido se observa en 1708 cm^{-1} diferenciándose del ionómero y de la lactona. En 1220 cm^{-1} se observa la señal debida a la vibración entre el anillo aromático y el oxígeno del fenol.

El espectro de IR para este compuesto es establecido por la literatura y puede ser observado en la figura 3.63. Si se compara visualmente el espectro de las figuras

3.63 y 3.64 prácticamente se obtienen las mismas señales, lo que nos indica que efectivamente se tiene el mismo compuesto.

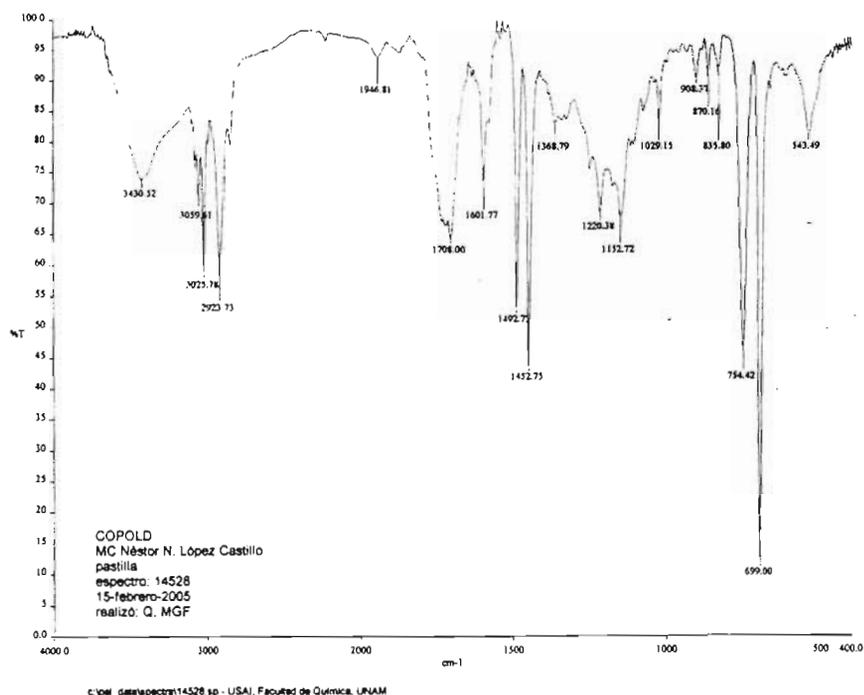


Figura 3.63. Espectro de IR del producto obtenido de la acidificación del ionómero estireno-cumarina obtenido en el laboratorio.

3.4.4.4 Obtención e identificación de la descarboxilación del copolímero obtenido de la metodología C5

La siguiente etapa para funcionalizar el polímero es eliminar el grupo ácido que se encuentra dentro de la estructura y dejar solo los anillos aromáticos con el grupo hidroxilo, esta etapa ya no se encuentra establecida en la literatura y se estableció que era probable lograr esta descarboxilación mediante una elevación de la temperatura y dentro de un sistema de vacío.

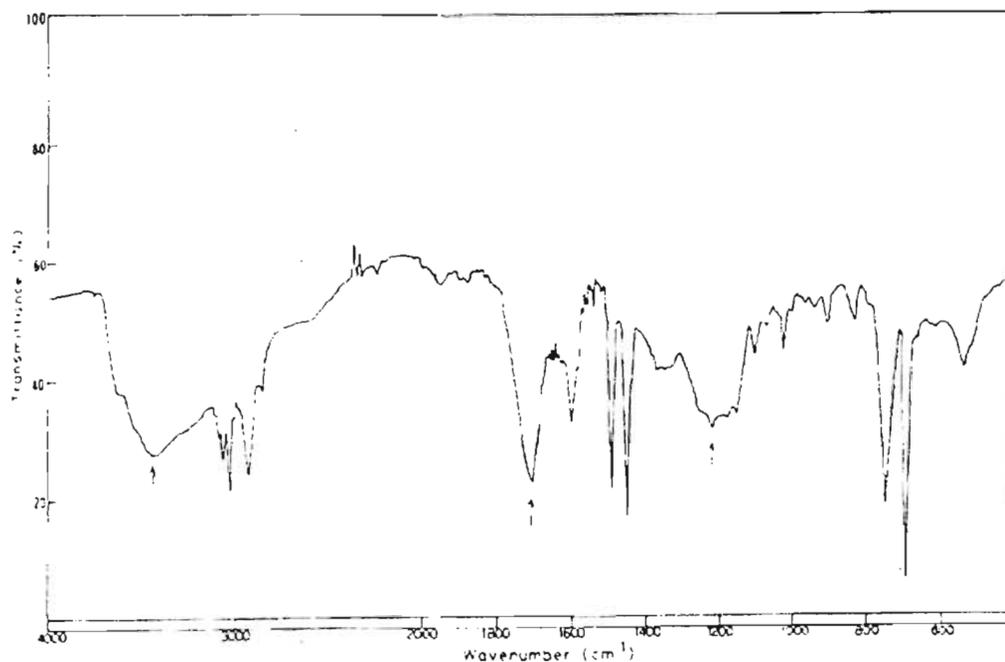
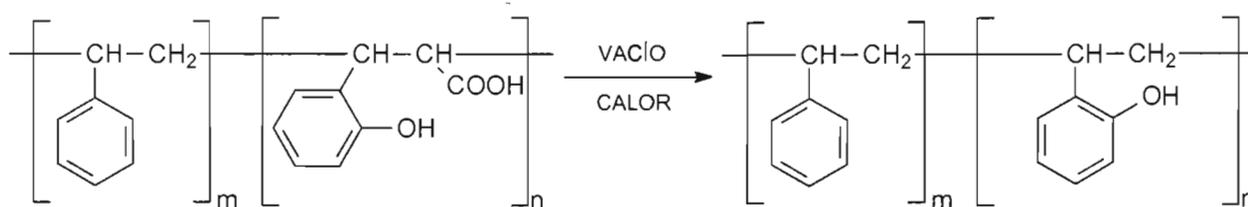


Figura 3.64. Espectro de IR del copolímero obtenido de la acidificación del ionómero de estireno-cumarina que se encuentra en la literatura⁵⁹.

Es así como una muestra obtenida de la metodología C5 se colocó en un matraz y se conectó al vacío y se calentó en un baño de aceite por 2 horas, la reacción que se espera se lleve a cabo se observa en el esquema 3.8.



Esquema 3.8. Reacción de descarboxilación del copolímero obtenido de la metodología C5.

Ya realizada la reacción el producto obtenido tuvo un cambio físico en cuanto al color, ya que la materia prima es un sólido blanco y el producto es un sólido color ámbar, como se puede observar en la figura 3.65.

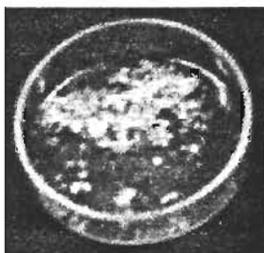


Figura 3.65. Producto obtenido de la descarboxilación del copolímero obtenido de la metodología C5.

Para este caso, para poder identificar el producto solo se obtuvo el espectro de IR y se interpretó, dicho espectro se puede ver en la figura 3.66.

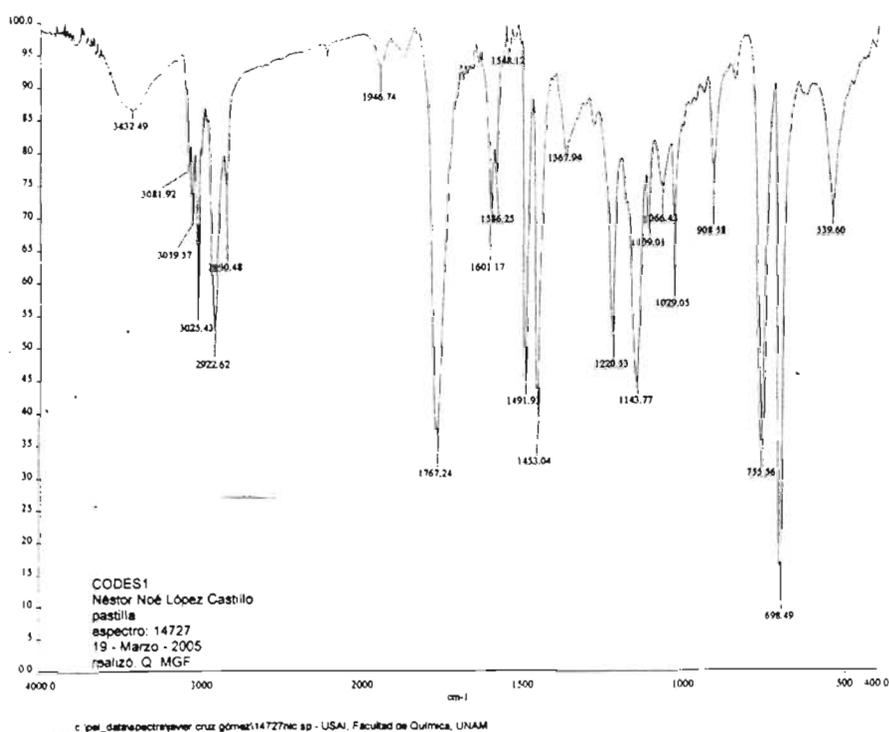


Figura 3.66. Espectro de IR del producto obtenido de la descarboxilación del copolímero obtenido de la metodología C5.

En el espectro de la figura 3.66, se puede observar una disminución en la señal de 3432 cm^{-1} que es debido a la disminución de los hidroxilos del grupo ácido carboxílico, manteniéndose la señal del oxígeno enlazado con el anillo bencénico en

1220 cm^{-1} . Aunque aún aparece la señal de 1767 cm^{-1} correspondiente al carbonilo, esta disminuye de intensidad, por lo que es muy probable que solo algunos grupos ácidos todavía se mantengan dentro de la estructura del copolímero.

Esta parte del trabajo solo llegó hasta este punto, ya que se comenzaron a obtener mejores resultados en la producción de la vinilhidroquinona y se comenzaron a hacer pruebas de polimerización con ella.

3.4.5 OBTENCIÓN DEL OLIGÓMERO DE VINILHIDROQUINONA

Para esta etapa del proyecto ya se contaba con el monómero requerido para formar el oligómero de vinilhidroquinona, es por consiguiente que se tiene que llegar a establecer la técnica más adecuada para llevar a cabo el proceso de polimerización; en este caso, se tenían dos opciones, la primera era realizar la polimerización mediante la técnica establecida en el documento de Updegraff y Cassidy³⁷, o la segunda establecer otra técnica.

Para llevar a cabo este proceso se tenía una disyuntiva, que al llevarse a cabo una reacción de polimerización por radicales libres, el monómero contiene dos grupo funcionales, uno que tiene las características para polimerizarse por esta vía (el grupo vinilo), pero por otro lado, en grupo hidroquinona que es un inhibidor de la polimerización por esta misma vía.

Sin embargo, esta reportado también por Updegraff y Cassidy³⁷, que la vinilhidroquinona por si misma polimeriza muy rápidamente, quizá esto es debido a que la rapidez de propagación de la cadena es mayor que la rapidez a la cual los radicales son destruidos por la oxidación de la vinilhidroquinona a vinilquinona. Una explicación alternativa puede ser que la interacción de un radical libre con un grupo hidroxilo de la vinilhidroquinona no lleva a un producto inerte ya que el electrón impar puede migrar al grupo vinilo donde pueden ser iniciadas cadenas en crecimiento.

Con las anteriores experiencias de tomar como base las técnicas establecidas en la literatura, para esta reacción de polimerización las condiciones no eran nada esperanzadoras, ya que la polimerización se llevaba a cabo en un sistema a vacío, durante 100 horas, lo que hacía a esta metodología no muy adecuada, además, la polimerización se llevaba a cabo en masa y sin la adición de un iniciador, la iniciación es térmica.

Ante lo anterior, se realizó una polimerización en solución solo de vinilhidroquinona, por lo que las condiciones y los componentes del sistema de polimerización se pueden observar en la tabla 3.23.

Cuando se terminó el tiempo del experimento y se concentró la solución para eliminar el solvente, el producto obtenido fue nuevamente vinilhidroquinona, es decir, la reacción no se llevó a cabo. Muy probablemente, estas condiciones no fueron favorables para el fin buscado.

Tabla 3.23

Características y condiciones de la polimerización en solución de la vinilhidroquinona.

Monómero	Vinilhidroquinona	2.0 g
Iniciador	Peróxido de benzoilo	0.05 g
Solvente	Tetrahidrofurano	30 mL
Inerte	Nitrógeno	
Tiempo de reacción	8 horas	

Como para este entonces ya se había realizado la copolimerización del estireno con la cumarina, se determinó que tomando como base las condiciones de ese proceso, se llevara a cabo una copolimerización entre la vinilhidroquinona con el estireno; dichas características y condiciones son establecidas en la tabla 3.24.

Tabla 3.24

Características y condiciones de la copolimerización en solución de la vinilhidroquinona con estireno.

Monómero 1	Estireno	4.545 g
Monómero 2	Vinilhidroquinona	1.025 g
Iniciador	AIBN	0.05 g
Solvente	Benceno	50 mL
Inerte	Nitrógeno	
Tiempo de reacción	8 horas	

Se estableció esta copolimerización ya que lo que se pretende es que los grupos hidroquinona estén presentes dentro de la estructura de oligómero y por otro lado el estireno, que de alguna manera es más reactivo, pueda hacer que algunas moléculas de vinilhidroquinona puedan quedar copolimerizadas con él y obtener un material adecuado para ser procesado en la siguiente etapa.

En un inicio, se probó peróxido de benzoilo como iniciador y THF como solvente, pero el producto obtenido era de color café oscuro y con una consistencia pastosa o de cera. Cuando se cambió a AIBN como iniciador y benceno como solvente el producto obtenido fue de color ámbar y con una mejor consistencia, como se puede observar en la figura 3.67.

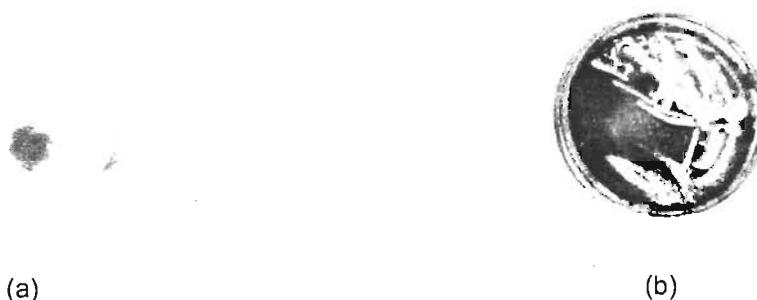
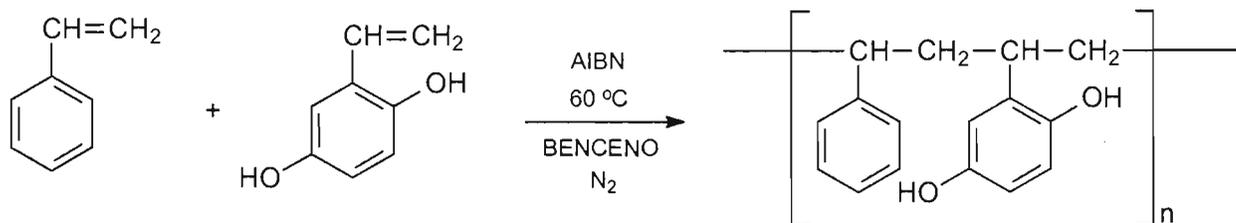


Figura 3.67. Copolímero de estireno y vinilhidroquinona; (a) utilizando benceno y AIBN; (b) utilizando THF y peróxido de benzoilo.

3.4.5.1 Caracterización e identificación del oligómero estireno–vinilhidroquinona (olig1)

Obtenido el producto, en este caso el oligómero de estireno - vinilhidroquinona (olig1) cuya estructura esperada se puede ver en el esquema 3.9, se tenía que caracterizar, por lo que en primer lugar se utilizó la técnica de infrarrojo, para lo cual, se obtuvo el espectro del olig1 así como el espectro de IR del poliestireno, ambos obtenidos por la metodología A4. Los espectros se pueden observar en las figuras 3.68 y 3.69 respectivamente.

En el espectro de IR de la figura 3.66 que es del producto aislado olig1, se observa la señal debida a los -OH en 3364 cm^{-1} , un aumento de metilenos y metinos en la molécula a 2925 y 2869 cm^{-1} . Las señales entre 1600 y 900 cm^{-1} se deben a la sustitución en los anillos aromáticos, se distinguen señales del anillo 1, 2, 4 trisustituído, pero su interpretación resulta compleja dada la sobreposición de bandas en esta zona.



Esquema 3.9. Sistema de copolimerización del estireno y vinilhidroquinona para obtener olig1.

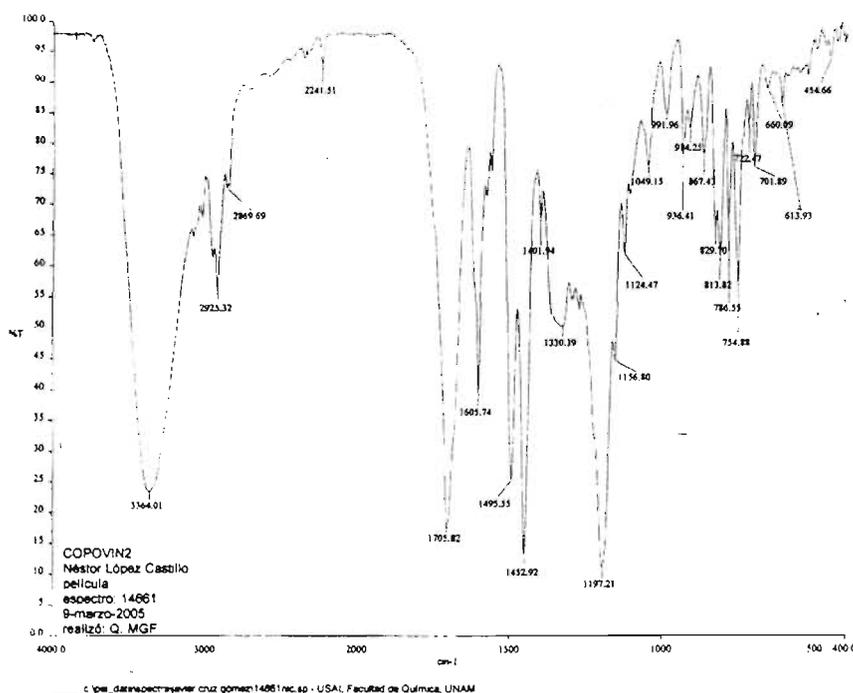


Figura 3.68. Espectro de IR del copolímero estireno-vinilhidroquinona (olig1) obtenido en el laboratorio.

También en el espectro se puede observar la presencia de una señal en 1705 cm^{-1} , que corresponde a la presencia de un grupo carbonilo en el compuesto, es debido

a que probablemente hay reacciones de oxidación del grupo hidroquinona a quinona durante la copolimerización, causa por la cual aparecen estas señales.

Por otro lado, si se compara el espectro del poliestireno obtenido bajo el mismo sistema de polimerización, es evidente la aparición de los grupos $-OH$ del grupo hidroquinona que en el espectro de poliestireno no aparecen, además de la aparición de señales debidas a las sustituciones del anillo aromático. Con lo anterior se puede establecer que en efecto se llevó a cabo la copolimerización entre el estireno y la vinilhidroquinona.

Es ahora con este copolímero que se deben hacer las pruebas para la obtención del peróxido de hidrógeno, pues es un sistema que contiene los grupos para que al ser oxidado se pueda obtener el producto deseado.

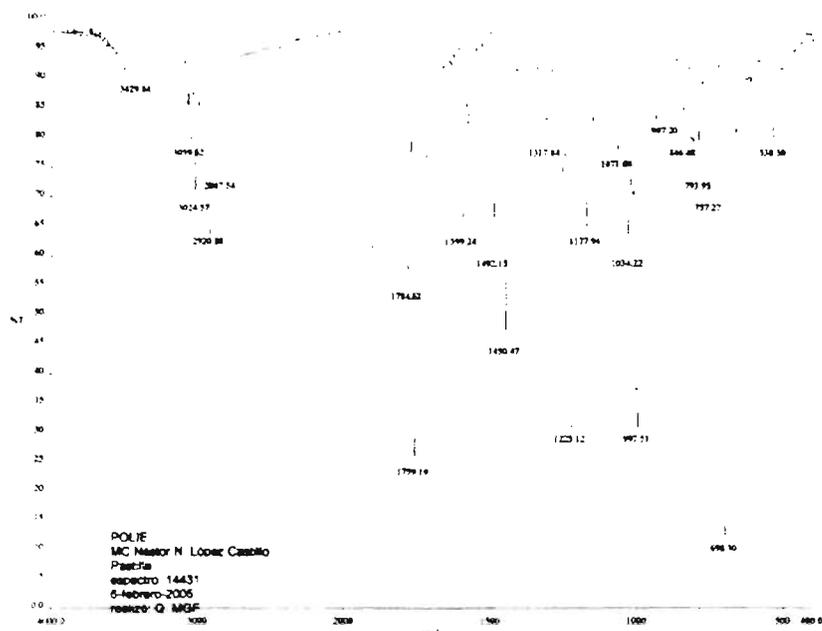


Figura 3.69. Espectro de IR del poliestireno producido en el laboratorio con las mismas condiciones de la copolimerización del estireno-vinilhidroquinona.

También se le determinó el peso molecular mediante la técnica de GPC (cromatografía de permeación en gel), y el cromatograma correspondiente a olig1 se puede observar en la figura 3.70.

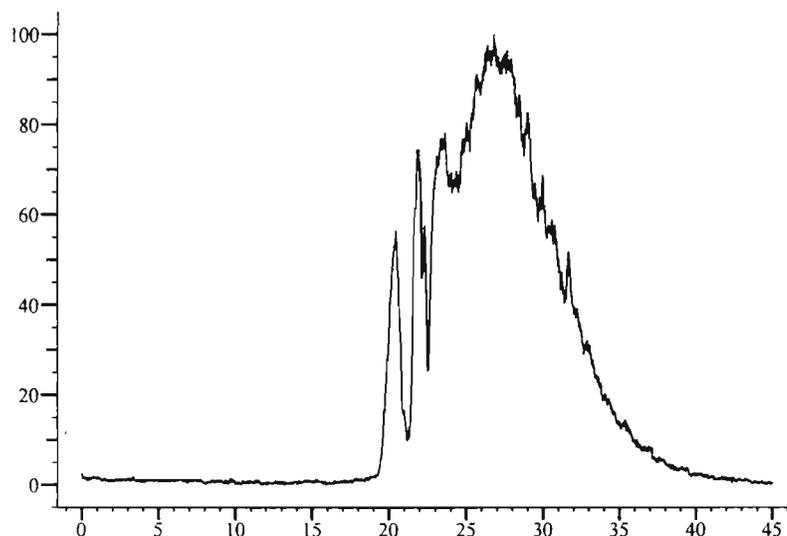


Figura 3.70. Cromatograma de GPC para la determinación del peso molecular de olig1.

El peso molecular obtenido es de 3560 y la polidispersidad de 38.

3.4.6 OBTENCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Ya obtenido el oligómero, que contiene en su estructura grupos hidroquinona, se debía someter a un sistema de oxidación para obtener peróxido de hidrógeno. Para lo que el primer obstáculo que se tuvo fue el del solvente que se tenía que utilizar, en un principio se había propuesto utilizar xileno, pero al hacer pruebas de solubilidad el oligómero es insoluble en este solvente, por lo que se tuvo que buscar otro, haciendo pruebas de solubilidad.

Como ya se había mencionado, es importante tomar en cuenta las características que el solvente debe de tener para este sistema, entre las que se encuentran, ser inmisible con el agua, tener alto punto de ebullición, baja viscosidad y que tenga buen coeficiente de reparto para el peróxido de hidrógeno.

Después de haber hecho varias pruebas de solubilidad, el solvente encontrado es el octanol, el cual es insoluble en agua y químicamente inerte con el peróxido de hidrógeno, así como con el permanganato de potasio, que se utiliza para determinar la concentración del peróxido de hidrógeno, esto se puede observar en la figura 3.71.



Figura 3.71. Interacción del octanol con: (a) peróxido de hidrógeno y (b) con solución acuosa de permanganato de potasio.

Una vez establecido el solvente más adecuado para el proceso, se llevó a cabo la oxidación del oligómero en solución de octanol, colocando la solución en un tubo de reacción como el que se observa en la figura 3.12. Se llevó a cabo la reacción bajo las características que se establecen en la tabla 3.25.

Tabla 3.25

Características de la reacción de oxidación del oligómero de estireno-vinilhidroquinona.

Material polimérico	Oligómero estireno- vinilhidroquinona	0.5 g
Solvente	Octanol	5 mL
Gas	Aire	burbujeado
Temperatura	30	°C
Tiempo de reacción	30	minutos

Una vez terminada la reacción se enfría la mezcla y se lleva a cabo la etapa de extracción con agua desmineralizada, para lo cual se hizo en una sola etapa de extracción con una cantidad de agua que equivale al volumen de la mezcla, aproximadamente 5 mL.

Obtenida la solución, primero se le hizo una prueba cualitativa simplemente comparando la coloración que se produce en el permanganato de potasio respecto a una curva hecha con soluciones de peróxido de hidrógeno de concentración conocida, las concentraciones preparadas se muestran en la tabla 3.26. La concentración de permanganato de potasio es de 0.05 M y un volumen de 5 mL.

Tabla 3.26

Concentraciones utilizadas para la cuantificación cualitativa de la concentración de la solución de peróxido de hidrógeno.

Solución	Concentración
1	0.018 g/mL
2	0.091 g/mL
3	0.182 g/mL
4	0.273 g/mL
5	0.364 g/mL
6	0.545 g/mL

Una vez que estuvieron listos los tubos con las soluciones de permanganato, se vacían las soluciones de peróxido de hidrógeno y se observó que cambia el color según la concentración de peróxido de hidrógeno, el comportamiento se puede observar en la figura 3.72. Posteriormente se tomó una muestra de la solución obtenida de la etapa de extracción y se le adicionó a un tubo que contenía permanganato de potasio y se observó el cambio de coloración y el color quedó entre el tubo de la concentración 1 y 2.

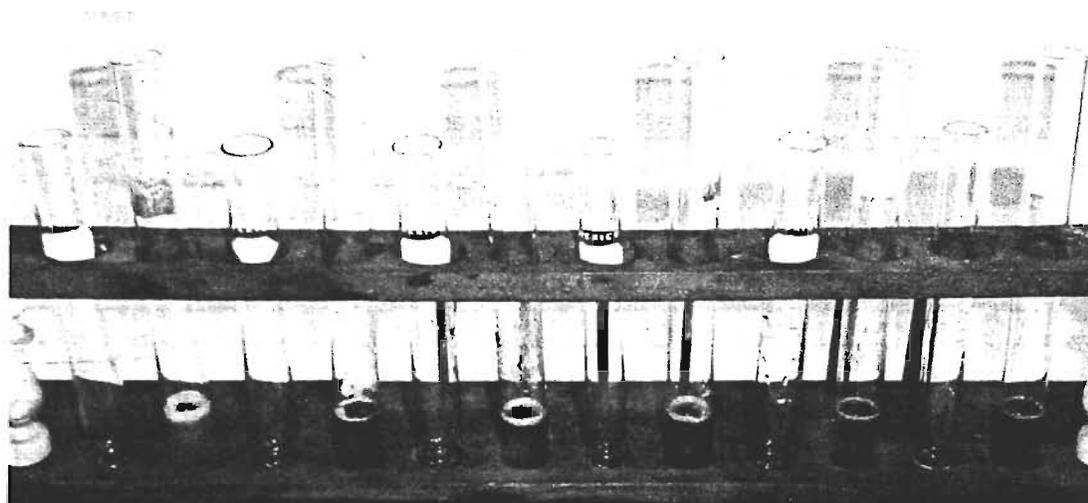


Figura 3.72. Acción de las soluciones de peróxido de hidrógeno sobre la solución de permanganato de potasio.

Cuando se llevó a cabo la determinación cuantitativa del peróxido de hidrógeno, mediante la metodología COPEROX y se obtuvo que la concentración es de 0.98% en peso. Con lo que podemos observar que fue poca la cantidad obtenida de peróxido de hidrógeno pero se prueba que mediante esta metodología podemos obtener peróxido de hidrógeno. Este resultado permite establecer una relación de 0.098 g de peróxido de hidrógeno por g de oligómero.

La relación obtenida es muy baja, pero se deben mejorar todavía las técnicas de obtención del oligómero y las del peróxido de hidrógeno, para llegar a mejores resultados.

4. CONCLUSIONES

En el capítulo anterior se mostraron los resultados y el análisis de los mismos, por lo que en éste capítulo se darán las conclusiones a las que se llegaron una vez terminada la investigación, además de algunas sugerencias para trabajos posteriores con este sistema para la producción de peróxido de hidrógeno. Las conclusiones a la presente investigación son las siguientes:

1. Se concluye que con los resultados mostrados se demostró la hipótesis de la que se partió el presente trabajo.

2. Ante el incremento en el consumo del peróxido de hidrógeno, tanto para las aplicaciones tradicionales como para otras nuevas que van surgiendo, es necesario buscar nuevas rutas de producción para obtener costos aceptables de este producto, y entonces, procesos que en la actualidad hacen cara su operación debido a la utilización del peróxido de hidrógeno puedan ser factibles y ante todo benéficos. Esto se logrará reduciendo los costos de producción del peróxido de hidrógeno.

3. Desde la aparición del proceso de auto-oxidación orgánica de las antrahidroquinonas alquiladas (AO) para la producción de peróxido de hidrógeno, los cambios que se han hecho al proceso han sido enfocados a buscar: a) mejores solventes, b) mejorar el flujo de distribución dentro de la etapa de hidrogenación, así como c) mejorar el catalizador para esta etapa, d) modificar la estructura química de la antrahidroquinona, esto se logra alquilándola en otras posiciones, e) en la utilización de estabilizadores y f) en los materiales de los equipos constituyentes del proceso. Es por ello que se sugiere buscar nuevos compuestos que permitan soportar etapas de hidrogenación y oxidación con poca degradación y mayor producción de peróxido de hidrógeno por ciclo de proceso.

4. El oligómero obtenido con vinilhidroquinona y estireno es capaz de producir peróxido de hidrogeno, mediante una reacción de oxidación y cuyas condiciones de operación se establecen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1

Condiciones de reacción para la etapa de oxigenación en la producción de peróxido de hidrógeno con el oligómero de vinilhidroquinona–estireno

Parámetro	Condición
Temperatura	30 °C
Tiempo de reacción	30 minuto
Solvente	Octanol
Extracción	Agua
Temperatura de extracción	Ambiente

El solvente más adecuado para este sistema, como se observa en la tabla 4.1, es el octanol, ya que con él se logró solubilizar adecuadamente el oligómero, además de presentar las características adecuadas para este proceso, ya que no es soluble en agua y no reacciona con los componentes que toman parte en el proceso.

Cuando se llevó a cabo la reacción, se pudo identificar la aparición del peróxido de hidrógeno por identificación cualitativa adicionándola a una solución de permanganato de potasio 0.05 M y se determinó su concentración que fue de 0.98%, lo que representó una relación de 0.098 g de peróxido de hidrógeno por gramo de oligómero, una relación muy baja, pero que puede ser mejorada, lográndose esto, con la optimización de esta etapa que podrían hacerse en trabajos subsecuentes.

Aunque la obtención de peróxido es muy baja, se puede establecer este como un mecanismo alternativo para su producción, pero que depende directamente de la eficiencia de las etapas previas, es decir, de la producción del oligómero, y más atrás, con la producción de la vinilhidroquinona.

5. Se logró obtener un oligómero que puede ser utilizado para la producción de peróxido de hidrógeno, formado a partir de dos monómeros, en este caso vinilhidroquinona y estireno, a partir de las condiciones que quedaron establecidas como se indica en la tabla 4.2

Tabla 4.2

Condiciones de reacción para la polimerización del estireno y la vinilhidroquinona para obtener el oligómero de vinilhidroquinona–estireno

Parámetro	Condición
Temperatura	80 °C
Tiempo de reacción	8 h
Solvente	Benceno
Iniciador	AIBN
Atmósfera inerte	Nitrógeno
Relación molar estireno/vinilhidroquinona	5.8

Al realizarse la reacción, se obtuvo un oligómero con peso molecular promedio de 3560 y polidispersidad de 38, esto corresponde a tener un oligómero con aproximadamente 15 unidades de estireno y vinilhidroquinona. El material obtenido presenta un color ámbar y consistencia de caramelo.

6. Una ruta alternativa para obtener el oligómero y/o polímero es a partir de la copolimerización del estireno con cumarina y con reacciones posteriores de funcionalización poder lograrlo.

Se encontró que la copolimerización se debe de realizar a las condiciones de reacción que se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3

Condiciones de reacción para la polimerización del estireno y cumarina.

Parámetro	Condición
Temperatura	80 °C
Tiempo de reacción	8 h
Solvente	Benceno
Iniciador	AIBN
Atmósfera inerte	Nitrógeno
Relación molar estireno/cumarina	0.4

Una vez obtenido el copolímero bajo esas condiciones se determinó que el estireno estaba presente en un 84.6% y la cumarina en un 15.4%. Con la intención de aumentar el contenido de cumarina dentro del polímero, se determinó aumentar la

temperatura de reacción a 100 °C, con lo que se obtuvo un contenido de estireno de 75.1% y de cumarina de 24.9%, logrando con esto lo establecido.

7. El polímero obtenido en el punto anterior, puede transformarse en un ionómero abriendo la lactona bajo las condiciones de reacción que se muestran en la tabla 4.4. El producto obtenido en este caso es un sólido de color rosa.

Tabla 4.4

Condiciones de reacción para formación del ionómero a partir del polímero de estireno y cumarina.

Parámetro	Condición
Temperatura	60 °C
Tiempo de reacción	12 h
Solvente	Dioxano (26 mL)
Solución de sosa, 5 N	17.5 mL
Copolímero	2.57 g

El ionómero no precipita durante la reacción, se mantiene en la fase orgánica, teniendo que eliminar el solvente y posteriormente con un lavado con agua obtener el producto.

8. El ionómero puede ser regresado a su forma ácida, eliminando los iones Na⁺ de su estructura mediante la adición de ácido clorhídrico. Las condiciones para este proceso se pueden ver en la tabla 4.5. El producto obtenido en esta etapa es un sólido color blanco.

Tabla 4.5

Condiciones de la reacción de funcionalización del ionómero estireno-cumarina para obtener su forma ácida.

Parámetro	Condición
Temperatura	Ambiente
Solvente	Metanol (10 mL)
Ácido clorhídrico concentrado	1.5 mL
Ionómero	2.0 g

La reacción y el sistema resultan ser muy simples y sin complicaciones.

9. El polímero obtenido de la acidificación del ionómero de estireno-cumarina puede nuevamente ser funcionalizado eliminando el grupo ácido carboxílico, mediante una reacción de descarboxilación aplicándole un aumento de temperatura en un sistema de vacío. Las condiciones para esta etapa se pueden ver en la tabla 4.6. El producto de esta reacción es un sólido color ámbar.

Tabla 4.6

Condiciones de la reacción de descarboxilación del copolímero en su forma ácida.

Parámetro	Condición
Temperatura	220 °C
Tiempo de reacción	1 h
Presión	2 mmHg

El análisis espectroscópico de IR nos muestra que el grupo carbonilo sigue apareciendo en el espectro, pero la señal disminuye, lo que indica que no todos los grupos ácido carboxílico han sido eliminados del copolímero, esto debido a que el tiempo de reacción o la temperatura fueron insuficientes.

Faltó una última funcionalización, que es la de adicionar el grupo hidroxilo al anillo bencénico que se encuentra en la estructura del copolímero.

10. La síntesis del monómero resultó ser la etapa más crítica para el desarrollo de este proyecto, en primer lugar debido a los bajos rendimientos que se pueden obtener en cada reacción y segundo por los fundamentos establecidos en las metodologías encontradas en la literatura.

Para lograr obtener la vinilhidroquinona, se parte de cumarina y se llevan a cabo tres reacciones, de las cuales se establece:

10.1. Primera reacción

Con las metodologías establecidas en la literatura no es posible obtener ácido cumárico, con unas no se logra ningún cambio, es decir, siempre permanece la cumarina, y con otras se obtienen otros productos pero no el ácido cumárico.

La cumarina sí se convierte en ácido cumárico a partir de la metodología establecida en este trabajo, desarrollada con base en los análisis de los resultados obtenidos en el laboratorio y de los análisis estructurales de las moléculas involucradas en la reacción, se determinó que para que se lleve a cabo la reacción se debe de aplicar energía suficiente para lograrlo, esto mediante el aumento de la temperatura.

El proceso de la primera reacción quedó formado de tres etapas, una de reacción, una de neutralización y la última de purificación. Las condiciones de reacción más adecuadas establecidas se pueden ver en la tabla 4.7.

Tabla 4.7

Condiciones de la reacción para la obtención de ácido cumárico a partir de cumarina.

Parámetro	Condición
Cumarina	10 g
Solución de sosa	100 mL
Concentración de sosa	20 % ^{P/P}
Temperatura	160 °C
Tiempo de reacción	1 h
Medio inerte	Helio
Solvente	Agua

Con el establecimiento de esta metodología se obtiene un rendimiento promedio de 71%.

Es importante establecer que si la temperatura es menor a 160 °C, la reacción presenta bajo rendimiento o no se lleva a cabo; pero si la temperatura es mayor se favorecen las reacciones de oxidación y se producen subproductos como el fenol y el 2-hidroxibenzaldehído, lo que hace disminuir el rendimiento.

Por otro lado, si el tiempo de reacción es menor de 1 hora, el rendimiento es menor, y si aumenta se favorecen las reacciones de oxidación y esterificación, provocando la aparición de los subproductos mencionados en el párrafo anterior, además de benzoato de bencilo y cumarato de bencilo; estos productos también aparecen si se utiliza una mayor concentración de sosa.

Si no se elimina el oxígeno del sistema de reacción, favorece reacciones de oxidación, aún a la temperatura de 140 °C.

Si se usan alcoholes como solvente, estos favorecen las reacciones de esterificación entre ellos y el grupo ácido al abrirse la lactona.

La neutralización de la solución de reacción se debe de hacer en un baño de hielo, adicionando lentamente el ácido clorhídrico para evitar la elevación de la temperatura y parar la adición cuando la solución llegue a un pH de 5.

La purificación se lleva a cabo con la utilización de un sistema de extracción sólido-líquido con cloroformo, que extrae la cumarina, dejando en el dedal al ácido cumárico. El producto es un sólido color beige, con una pureza de 97% y con un punto de ebullición de 207 °C presentando descomposición.

10.2. Segunda reacción

En esta reacción se obtiene el ácido 2,5-dihidroxicinámico a partir del ácido cumárico, se utilizaron dos metodologías una con base a la reacción de oxidación con persulfato de Elbs y la otra con base en la hidroxilación con peróxido de hidrógeno con un complejo metálico denominado Mn(IV)Mo. La metodología más adecuada fue la primera y cuyas condiciones finales obtenidas se presentan en la tabla 4.8.

Tabla 4.8

Condiciones de la reacción para la obtención de ácido 2,5-dihidroxicinámico a partir de ácido cumárico.

Parámetro	Condición
Ácido cumárico	10 g
Solución de sosa	110 mL
Concentración de sosa	0.11 (g/mL)
Solución de persulfato de potasio	106.5 mL
Concentración de persulfato de potasio	0.17 (g/mL)
Temperatura de adición	4 - 20 °C
Temperatura de reacción	Ambiente
Tiempo de reacción	24 h
Observación	Mantener en lugar oscuro

Con esta metodología se obtuvo un rendimiento promedio de 15% sin considerar la recuperación de la materia prima.

Es importante resaltar que el mezclado de las soluciones iniciales, cuando se adiciona el persulfato a la solución de sosa con ácido cumárico, no debe de exceder los 20 °C pues puede generar reacciones de oxidación más severas, generando subproductos no deseados.

La etapa de extracción se llevó a cabo mediante el uso de un embudo de extracción lo que disminuye el tiempo de este proceso.

La segunda acidificación debe de ser realizada con un calentamiento posterior durante 30 minutos a 60 °C.

El producto purificado alcanzó una pureza de 97.5%, es un sólido color café con punto de fusión de 207 °C presentando descomposición.

10.3. Tercera reacción

Con la reacción de descarboxilación por elevación de temperatura en un sistema a vacío se logra obtener la vinilhidroquinona a partir del ácido 2,5-dihidroxicinámico, las condiciones para esta reacción quedan establecidas en la tabla 4.9.

Tabla 4.9

Condiciones de reacción para la obtención de la vinilhidroquinona a partir del ácido 2,5-dihidroxicinámico.

Parámetro	Condición
Ácido 2,5-dihidroxicinámico	5 g
Temperatura de reacción	180 - 200 °C
Tiempo de reacción	1 h
Presión	2 mmHg

El producto obtenido es un sólido de color beige a café, con punto de fusión de 107 °C con un rendimiento promedio de 21%.

Esta reacción solo es limitada por el sistema de calentamiento y por el sistema de enfriamiento para que solidifique el producto, ya que puede ser arrastrado por el vacío.

11. Con todo lo anterior se puede establecer que con este procedimiento se puede producir peróxido de hidrógeno, pero con los resultados obtenidos, todavía hay mucho por hacer para que este procedimiento pueda ser utilizado a gran escala. Pero ya se obtuvieron resultados positivos a nivel de laboratorio, y se tienen la expectativa de hacer el desarrollo para generar una ruta más para la producción industrial del agua oxigenada.

4.1 SUGERENCIAS

Ya establecidas las conclusiones es bueno hacer mención de las áreas de oportunidad que se pueden realizar a este trabajo para que en futuras intervenciones se tomen en cuenta y puedan mejorar el proceso. Para lo cual, se establecen las siguientes sugerencias:

1. Para la obtención del monómero, en este caso la vinilhidroquinona, se debe hacer lo siguiente:

1a. Para la primera reacción es bueno realizar un análisis más detallado a la etapa de neutralización ya que resultó un punto crítico para el rendimiento del producto; por otro lado, sería bueno que se obtuviera la cinética de la reacción para completar el análisis de la reacción y en caso de querer producirlo a gran escala se tengan las bases de diseño. Otra limitante de esta etapa es la purificación ya que se usa como solvente cloroformo, es bueno buscar otros medios de purificación, ya sea encontrando otro solvente u otro proceso.

1b. Para la segunda reacción se puede hacer un análisis del comportamiento de la reacción al cambiar la temperatura o el tiempo de reacción, así como de optimizar las etapas de extracción, ya que podría ser continua siempre y cuando la parte donde se encuentra la solución de productos tuviera una agitación y/o tener un mecanismo de distribución del solvente más adecuada. Además, el uso de éter hace que el solvente no sea muy adecuado ya que es muy volátil, lo que hace que se tenga que buscar otro solvente más adecuado.

1c. Para la última reacción, sería muy adecuado encontrar otro sistema de sublimación que sea más eficiente en el calentamiento de la materia prima y un mecanismo de enfriamiento más adecuado, para evitar que el producto sea arrastrado por el vacío.

2. Se recomienda continuar con el análisis de la funcionalización de polímero obtenido a partir de estireno y cumarina pues es muy probable que si se pueda descarboxilar completamente con un poco de más temperatura y/o con más tiempo de reacción, además, la última funcionalización puede ser llevada a cabo mediante una hidroxilación con el catalizador Mn(VI)Mo y peróxido de hidrógeno, ya que en este caso se puede usar el metanol como solvente y no intervenir con la estructura química del polímero mediante reacciones secundarias. Por otro lado, es recomendable que algunos solventes utilizados en esta parte del proyecto sean cambiados, como el benceno, puede ser cambiado por THF u otros.

3. Para la reacción de copolimerización entre el estireno y la vinilhidroquinona también es importante utilizar otro solvente, ya que en benceno tiene muchas restricciones por los problemas que causa a la salud, por lo que sería bueno encontrar condiciones con otro solvente como el THF u otro y encontrar las condiciones para que se lleve a cabo la reacción. Además, hacer pruebas de reacción a temperaturas más altas y relaciones de alimentación de monómeros diferentes para ver los efectos que se tienen en el copolímero final. Por último, sería recomendable usar otra técnica de polimerización vinílica, como la aniónica.

4. Para la obtención del peróxido de hidrógeno, se tiene que hacer un estudio de los efectos del tiempo de reacción, los efectos de transferencia al distribuir el aire dentro de la solución de trabajo obtenido en este proyecto.

Además, faltaría efectuar la etapa de hidrogenación, para lo cual, la solución de trabajo ya oxidada se tendría que hacer reaccionar con un catalizador de hidrogenación que podría ser paladio soportado en carbón o podría probarse con níquel Raney. Llevada a cabo la reacción, hacer análisis de IR para ver los cambios en la estructura del copolímero y ver si en efecto se lleva a cabo la hidrogenación.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Kirk, Raymond E and Othmer, Donald F., *"Encyclopedia of chemical technology"*, cuarta edición, vol. 7, John Wiley and Sons, USA, 1993, pp 647 – 658.
2. Cook, F.L., et al.; *"Development of Hydrogen Peroxide-Based Scour/Bleach Processes for Hosiery with Direct Bath Reuse"*, AATCC Book of Papers, Int. Conf. & Exh., Montreal, Canadá, Septiembre, 1993.
3. Akse, J.R., Atwater, J.E., Schussel, L.J., y Thompson, J.O.; *"Electrochemically Generated, Hydrogen Peroxide Boosted Aqueous Phase Catalytic Oxidation"*, Final Report NASA Contract NAS9-19282, Julio de 1995.
4. Gerhartz, Wolfgang, *"Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry"*, 5a. ed. VCH, Weinheim, Alemania, 1985, 443-466.
5. Considine, Douglas M.; *"Chemical and Process Technology Encyclopedia"*, Editorial Mc Graw-Hill, Los Angeles California, E.U., 1974, pp. 600-602.
6. Austin, George T.; *"Manual de Procesos Químicos en la Industria"*, 5ª edición, Editorial McGraw-Hill, E.U., 1984.
7. Brink, Joseph A.; *"Chemical Process Industries"*, 4ª edición, Editorial McGraw-Hill, E.U., 1977, pp. 331-332.
8. Riedl, Hans-Joachim and Pfleiderer, Gerorg; *"Production of Hydrogen Peroxide"*, United States Patent, Patente No. 2,158,525, Mayo 16 de 1939.
9. Sittig, Marshall; *"Organic Chemical Process Encyclopedia"*, 2ª edición, Noyes Development Corporation, Nueva Jersey, E.U., 1969, pp. 373.

10. Jenkins, Colie Lawrence; Kirby, Fred Bronson and Hoch, Theodore Augur. "*Anthraquinone process*", United States Patent, Patente No. 5,772,977, Junio 30 de 1998.
11. Kirchner, Jack R.; Vaughan, Lawrence G. "*Production of hydrogen peroxide using the anthraquinone process*", United States Patent, Patente No. 3,923,967, Diciembre 2 de 1975.
12. Edogawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha. "*Procédé pour déshydrogenation des tétrahydroalcoylantraquinones*", Française Patent, Patente No. 1,234,036, Octubre 14 de 1960.
13. Williams, John Arnold and LeFeuvre, Charles William. "Improvements in or relating to hydrogenation", British Patent, Patente No. 718,307, Noviembre 10 de 1954.
14. Kabish, Gerhard; Baden, Rheinfelden and Herzog, Hans. "*Process for carrying out catalytic hydrogenation reactions in the presence of suspension catalyst*", United States Patent, Patente No. 3,423,176, Enero 21 de 1969.
15. Reilly, Victor Joseph. "*Chemical process for the production of hydrogen peroxide*", United States Patent, Patente No. 3,307,909, Marzo 7 de 1967.
16. Berglin, Carl T. and Herrmann Wolfgang. "*Method in the production of hydrogen peroxide*", United States Patent, Patente No. 4,552,748, Noviembre 12 de 1985.
17. Jenkins, Colie L. "*Fixed-bed hydrogen peroxide catalyst*", United States Patent, Patente No. 4,800,075, Enero 24 de 1989.
18. Herzog, Hans; Auerbach, Bensheim and Kabish Gerhard. "*Method of separating suspended unsupported noble metal catalysts from hydrogenated liquids*", United States Patent, Patente No. 3,433,358, Marzo 18 de 1969.

19. Santacesaria, E.; Ferro, R.; Ricci, S y Carrá S. "*Kinetic aspects in the oxidation of hydrogenated 2-ethyltetrahydroanthraquinone*". Ind. Eng. Chem. Res., 25, 155-159, (1987).
20. Joerg, Kemnade and Bernhard, Maurer. "*Process an apparatus for carrying out oxidation in the anthraquinone process for the preparation of hydrogen peroxide*", Canadian Patent, Patente No. 1,283,273, Abril 23 de 1991.
21. Turunen, Ilkka and Mustonen, Eva-Liisa. "*Process for the production of hydrogen peroxide*", United State Patent, Patente No. 5,196,179, Marzo 23 de 1993.
22. Shin, Hiroshi; Sugano Junichiro; Yoshii, Tadashi; Iwamoto, Kichiro; Kuriyama, Yasuhisa and Kakuda, Minoru. "*Method of regenerating a degraded working solution for the production of hydrogen peroxide*", United State Patent, Patente No. 3,965,251, Junio 22 de 1976.
23. Rushmere, John D. "*Process for manufacturing hydrogen peroxide*". United State Patent, Patente No. 4,668,499, Mayo 26 de 1987.
24. Bengtsson, Erik; "*Process for the Production of Hydrogen Peroxide*", United State Patent, Patente No. 4,800,074, Enero 24 de 1989.
25. Bengtsson, Erik, "*Process for the Production of Hydrogen Peroxide*", United State Patent, Patente No. 4,800,073, Enero 24 de 1989.
26. Pralus, Christian, "*Process for the Cyclic Production of Hydrogen Peroxide*", United State Patent, Patente No. 4,803,063, Febrero 7 de 1989.
27. Bengtsson, Erik, "*Process in the Production of Hydrogen Peroxide*", United State Patent, Patente No. 5,063,043, Noviembre 5 de 1991.

-
28. Thirion, Pierre, "*Cyclic Process for Hydrogen Peroxide Production*", United State Patent, Patente No. 4,606,905, Agosto 19 de 1986.
29. Vaughan, Lawrence G. "*1-Alkyl-substituted-1,2,3,4-tetrahydroanthraquinones*", United State Patent, Patente No. 3,962,288, Junio 8 de 1976.
30. Vaughan, Lawrence G. "*1-Alkyl-substituted-1,2,3,4-tetrahydroanthraquinones*", United State Patent, Patente No. 3,998,937, Diciembre 21 de 1976.
31. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. "*XV Censo Industria. Industrias Manufactureras. Subsector 35. Producción de Sustancias Químicas y Artículos de Plástico o Hule, Productos y Materias Primas*", Censos Económicos 1999, México.
32. Odian, George. "*Principles of polymerization*". 3a. edición. John Wiley & sons, Inc. Staten Island, Nueva York. 1991.
33. Stevens, P. Malcom. "*Polymer Chemistry*". Oxford University Press. (1990).
34. Fessenden, Ralph J. y Fessenden, Joan S. "*Química orgánica*", Universidad de Montana, 2a. edición, Grupo Editorial Iberoamérica, 1982.
35. McMurry, John. "*Química orgánica*", Universidad Cornell, 5a. edición, Internacional Thomson Editores, 2001.
36. Angulo, José Luis. "*Caracterización fisicoquímica de polímeros*". Editorial Limusa S.A. de C.V., México, 1994.
37. Updegraff, Ivor H. and Cassidy, Harold G.; "*Electron Exchange-Polymer II. Vinylhydroquinone Monomer and Polymer*", Journal of American Chemical Society, Vol. 71, 1949. pp. 407-410.

38. Patai, Saul, *"The chemistry of the quinoid compounds. Part 2"*, The Hebrew University of Jerusalem, John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 1974. pp. 817.
39. Burton and Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry (The synthesis and reactions of organics compounds, V.4, p. 646-648.*
40. Jesús Méndez y Robert Murray, *Natural Coumarins*, Chichester UK, 1982, p. 56 – 60.
41. Enrico Cingolani, *"Idrolisi del ciclo cumarinico e trasformazione cis → trans degli acidi o-ossicinnamici"*, Gazzetta, 89, (1959), 985
42. Enrico Cingolani, *"Trasformazione degli acidi cumarici (trans o-ossicinnamici) nelle cumarine corrispondenti"*, Gazzetta, 89, (1959), 999
43. Bihari Dey, Biman y Krishna Row, Karnad. *"Action of sodium sulphite on coumarins"*, J. Am. Chem. Soc. 46, 554, (1924).
44. Adams, Roger and Bockstahler Theodore E. *"Preparation and reactions of o-hydroxycinnamic acids and esters"*, J. Am. Chem. Soc. 74, 5346 (1952).
45. Dodge, Francis D., *"Some derivatives of coumarin"*, J. Am. Chem. Soc. 38, (1916), 446
46. Capdevielle, Patrice et Maumy, Michel. *"Oxidation selective en para des phenols par un complexe cuivrique oxydant"*, Tetrahedron Letters, vol. 24, No. 50, (1983), 5611
47. Capdevielle, Patrice et Maumy, Michel. *"Ortho-hydroxylation selective des phenols : II – un nouveau systeme catalytique a caractere preparatif"*, Tetrahedron Letters, vol. 23, No. 15, (1982), 1577

-
48. Lin, Shen, et al. "Catalytic activity of $K_{0.5}(NH_4)_{5.5}[MnMo_9O_{32}] \cdot 6H_2O$ in phenol hydroxylation with hydrogen peroxide", *Journal of Molecular Catalysis*, 156, (2000) 113
49. Yu, Ranbo, et al, "Catalytic performance in phenol hydroxylation by hydrogen peroxide over a catalyst of V-Zr-O complex", *Catalysis Today*, 51, (1999), 39
50. Baker, Wilson and Brown, N.C. "The Elbs persulphate oxidation of phenols, and its adaptation to the preparation of monoalkyl ethers of quinols", *J. Am. Chem. Soc.* 2303, (1948)
51. Behrman E. J. and Walker, Pamela P. "The Elbs peroxydisulfate oxidation: Kinetics", *J. Am. Chem. Soc.* 84, (1962), 3454
52. Sethna, Suresh M. "The Elbs persulfate oxidation", *Chem. Revs.* 49, (1951), 91
53. Forrest, J. and Petrow, V. "New observations on the Elbs persulphate oxidation", *J. Chem. Soc.* (1950) 2340
54. Behrman E. J. "Studies on the mechanism of the Elbs peroxydisulfate oxidation", *J. Am. Chem. Soc.* 85, (1963), 3478
55. Baker, Wilson; Brown, N.C. and Scott, J. A. "The synthesis of 5-hydroxy-8-methoxyflavone (Primetin monomethyl ether)", *J. Am. Chem. Soc.* 1922, (1939)
56. Patai, Saul, "The chemistry of the hydroxyl group. Part 1", The Hebrew University of Jerusalem, Interscience Publishers, Gran Bretaña, 1971. pp. 553
57. Reynolds, D. D.; Cathcart, J. A. and Williams, J. L. R. "The preparation vinylhydroquinone diacetate", *J. Org. Chem.* 18, (1953), 1709

58. Hunt, S. E. and Lindsey, A. S. "*Polymeric quinines. Part I. The synthesis of some ethylene-linked di-, tri- and poly-benzoquinones*", J. Chem. Soc. (1962) 4550
59. Chen, Yun and Chen, Yung-Hisu. "*Preparation and solution properties of ionomer originated from styrene-coumarin copolymer*", Journal of Applied Polymer Science, 57, (1995), 255.
60. Chen, Yun and Chen, Yung-Hisu. Journal Polymer Research, 1 (3), (1994), 295.
61. Morrison, Robert T. and Boyd, Robert N. "*Química orgánica*", Fondo Educativo Interamericano, Massachusetts, E.U.A., 1976.
62. March, Jerry, "*Advanced organic chemistry*", 4a. ed. John Wiley & Sons, E.U.A., 1992.
63. Pretsch, Ernoe; Bühlmann, Philippe y Affolter, Christian. "*Structure determination of organic compounds*", 3a. ed. Springer, Berlin, Alemania, 2000.
64. Lapedes, Daniel N. "*Dictionary of scientific and technical terms*" 2a. ed. McGraw Hill, E. U. A. 1978.
65. Foresman, J., et. al, "*Exploring chemistry with electronic structure methods*"; 2a. ed., Gaussian, E. U. A., 1996, 253-275.
66. Carey, F. "*Organic Chemistry*", Mc Graw Hill, E. U. A., 1996, 91-92.
67. Leach A.R. "*Molecular modelling: Principles and applications*"; Longman, England, 1996, 131-149.
68. Perrin, D. and Armarego, W. "*Purification of laboratory chemicals*", 3a. ed. Pergamon Press, New York, E. U. A. 1988.

-
69. Trost, Barry M. *"Comprehensive organic synthesis"*, Pergamon Press, California, E. U. A., 1991.
70. Buckingham, J. *"Dictionary of natural products"*, Chapman & Hall, Cambridge, E. U. A., 1994.
71. Pouchert, Charles J. *"The Aldrich library of FT-IR spectra"*, Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, Wisconsin, E. U. A. 1989.
72. O'Neil, Maryandele J. *"The Index Merck"*, 13a. ed., Merck & Co. Inc. Whitehouse Station, N. J., E. U. A., 2001.
73. Timofei, Shkurkin, *"Process for the Production of Hydrogen Peroxide"*, Canadian Patent, Patente No. 1,003,189, Enero 11 de 1977.
74. Sun, Hsiang-ning; Leonard, John and Shalit, Harold. *"Hydrngen Peroxide Production"*, United State Patent, Patente No. 4,393,038, Julio 12 de 1983.
75. Pinault, Frances S. *"Process for Preparing Hydrogen Peroxide"*, United State Patent, Patente No. 4,547,354, Octubre 15 de 1985.
76. Cohran, Robert N. and Candela, Lawrence M. *"Procedimiento para Recuperar Peróxido de Hidrógeno a partir de Alcohol Metilbencílico Oxidado"*, Patente Mexicana, Patente No. 166,483 A, Diciembre 1 de 1989.
77. Cohran, Robert N. and Candela, Lawrence M. *"Recovery of Hydrogen Peroxide"*, United State Patent, Patente No. 4,897,085, Enero 30 de 1990.
78. Bonetti, Giovanni A. *"Process for Preparing Hydrogen Peroxide"*, United State Patent, Patente No. 3,737,518, Junio 5 de 1973.

79. Lohringer, Werner and Sixt, Johann. *"Process for Manufacturing Hydrogen Peroxide"*, United State Patent, Patente No. 3,124,421, Marzo 10 de 1964.
80. Kanada, Toshiaki and Nagai, Kazunori. *"Process for Making Hydrogen Peroxide"*, United State Patent, Patente No. 5,104,635, Abril 14 de 1992.
81. Maraschino, Mario J. *"Process for Producing Hydrogen Peroxide"*, United State Patent, Patente No. 5,169,618, Diciembre 8 de 1992.
82. Gosser, Lawrence W. *"Catalytic Process for Making H₂O₂ from Hydrogen and Oxygen"*, United State Patent, Patente No. 4,681,751, Julio 21 de 1987.
83. Alfrey, T. and Young, L. J. *"Copolymerization"*, capítulo 2, Wiley – Interscience, New York, 1964,.

APÉNDICE A

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

A1. PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Propiedades físicas

El peróxido de hidrógeno en estado puro es un líquido siruposo, de color azulado y cuyas propiedades físicas se asemejan a las del agua, estas propiedades se pueden observar en la tabla A1.

Tabla A1
Propiedades físicas del peróxido de hidrógeno

Propiedad	Unidades	Valor
Punto de fusión	°C	-0.41
Punto de ebullición	°C	150.2
Densidad a 25 °C	g/mL	1.4425
Viscosidad a 20 °C	centipoises	1.245
Tensión superficial a 20 °C	dina/cm	80.4
Conductancia específica a 25 °C	(Wcm) ⁻¹	4 x 10 ⁷
Calor de fusión	J/g	367.52
Calor específico a 25 °C	J/gK	2.628
Calor de vaporización a 25 °C	kJ/g	1.517
Constante de disociación a 20 °C		1.78 x 10 ⁻¹²
Solubilidad		∞
Calor de disociación	kJ/mol	34.3

Generalmente, el peróxido de hidrógeno al ser miscible con el agua, se puede encontrar en disolución. En las soluciones acuosas los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y de H₂O₂ son apreciablemente más estables que los que existen en las sustancias puras. Este incremento en las fuerzas de atracción es evidenciado en muchas propiedades, tales como, el calor de mezclado, la presión de vapor, la viscosidad, la constante dieléctrica, etc. Las propiedades físicas para soluciones acuosas de H₂O₂ han sido determinadas y/o calculadas y se pueden observar en la tabla A2.

Otros numerosos datos de propiedades físicas son reportados en la literatura, como lo son: coeficientes para calcular la energía libre, coeficientes de difusión, coeficientes de partición, estudios espectroscópicos, propiedades termodinámicas, etc.

Tabla A2

Propiedades físicas de soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno

Solución H ₂ O ₂ % p/p	Punto de congelación °C	Punto de ebullición °C	Vapor H ₂ O ₂ % p/p	Densidad a 25 °C g/mL	DA _{VAP} a 25 °C kJ/g	Viscosidad a 20°C centipoises
10	-6.4	101.7	0.9	1.0324	2.357	1.01
20	-14.6	103.6	2.1	1.0394	2.274	1.05
30	-25.7	106.2	4.2	1.1081	2.192	1.09
40	-41.4	109.6	7.6	1.1487	2.105	1.15
50	-52.2	113.8	13.0	1.1914	2.017	1.17
60	-55.5	119.0	20.8	1.2364	1.926	1.21
70	-40.3	125.5	33.4	1.2839	1.832	1.24
80	-24.8	132.9	51.5	1.3339	1.733	1.30
90	-11.5	141.3	75.0	1.3867	1.627	1.32

Propiedades químicas

El peróxido de hidrógeno es un ácido débil, teniendo un pKa = 11.75, la reacción de disociación se puede observar en el esquema 1A.

**Esquema 1A.** Reacción de disociación del peróxido de hidrógeno

La disociación del segundo protón es insignificante. El pH de su solución acuosa puede ser medido con un electrodo de vidrio, pero una corrección que depende de la concentración debe ser hecha para obtener un valor verdadero de pH. Los valores de corrección para las soluciones comercialmente más comunes se pueden ver en la tabla A3. El pH aparente de las soluciones comerciales puede ser afectado por el tipo y cantidad de estabilizadores adicionados y muchas veces el pH es ajustado al rango de especificación.

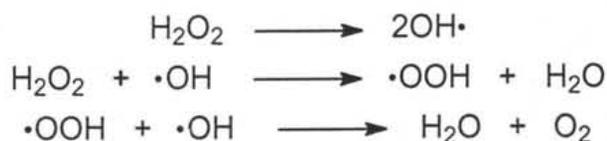
Tabla A3

pH real y aparente de soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno

Solución H ₂ O ₂ % p/p	Punto de equivalencia	pH real	Factor de corrección
35	3.9	4.6	+0.7
50	2.8	4.3	+1.5
70	1.6	4.4	+2.8
90	0.2	5.1	+4.9

Las reacciones del peróxido de hidrógeno pueden ser observadas en el esquema 2A. El peróxido de hidrógeno puede reaccionar directamente o después de su primera ionización o disociación de radicales libres. A menudo, el mecanismo de reacción es extremadamente complejo y puede involucrar catálisis o ser dependiente del medio. Un enriquecimiento de la relativa acción oxidante suave del peróxido de hidrógeno es logrado con la presencia de ciertos catalizadores metálicos. El sistema redox Fe(II) – Fe(III) el catalizador mas ampliamente utilizado, el cual en combinación con peróxido de hidrógeno es conocido con el nombre de reactivo de Fenton.

Descomposición



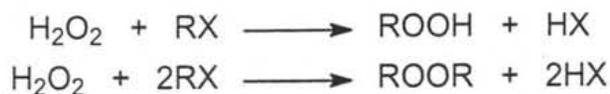
o



Adición molecular



Sustitución



Oxidación



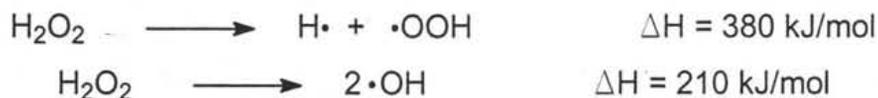
Reducción



Esquema 2A. Reacciones del peróxido de hidrógeno.

 Reacción de formación de radicales libres

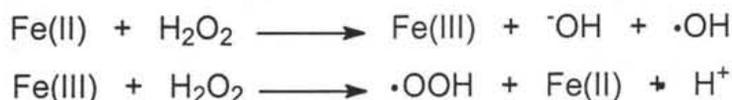
El peróxido de hidrógeno puede formar radicales libres por la división homolítica de tanto el enlace O–H o del O–O. En el esquema 3A podemos observar las reacciones de formación de radicales libres.



Esquema 3A. Reacciones de formación de radicales libres.

La primera reacción del esquema 3A se lleva a cabo una descomposición en fase vapor no catalizada o por reacciones iniciadas fotoquímicamente. En reacciones catalíticas, en especial en solución, la naturaleza de los reactantes determina cual reacción es predominante.

La química de Fenton es dependiente de la formación de los radicales libres, como se puede ver en el esquema 4A.



Esquema 4A. Reacciones de formación de radicales libres del reactivo de Fenton

Los radicales están entonces involucrados en oxidaciones tales como la formación de cetonas a partir de alcoholes. Reacciones similares son encontradas en el tratamiento de aguas negras para reducir todo el carbón oxidable y con ello su demanda química de oxígeno.

Reacción de descomposición

La descomposición del peróxido de hidrógeno puede ser homogénea o heterogénea y puede ocurrir en fase vapor o condensada. Sin embargo, hay

considerable evidencia de que la descomposición ocurre como una reacción en cadena que involucra radicales libres, los productos de la descomposición son agua y oxígeno. La descomposición del peróxido de hidrógeno debe ser controlada todo el tiempo, en parte, a causa del impacto económico, pero más importantemente de la generación simultánea de calor y oxígeno pueden causar serios problemas de seguridad.

A2. CUMARINA

La cumarina, también denominada 2H-1-benzopirán-2-ona o 1,2-benzopirona, es uno de los productos químicos más importantes del aroma, que tiene características únicas no solamente debido a su olor agrisado, sino también debido a su calidad como fijador del perfume, su estructura se puede ver en la figura 1A.

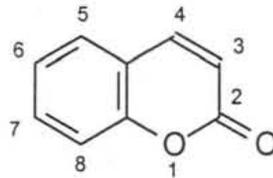


Figura 1A. Estructura química de la cumarina.

La cumarina es ampliamente encontrada en las plantas, pero en su mayoría ha sido producida sintéticamente por muchos años para uso comercial. Además de su uso en perfumería, cosméticos e industria relacionada, la cumarina tiene algunas otras aplicaciones.

La cumarina es la sustancia base de un gran grupo de derivados, muchos de los cuales ocurren naturalmente y algunos de los cuales son de importancia económica¹.

La cumarina fue aislada por primera vez por Vogel en 1820 por la extracción de la haba tonka (*Dipteryx odorata*), que se puede ver en la figura 2A. La cumarina fue identificada en un gran número de plantas pertenecientes a diferentes familias. Sus

mejores existencias conocidas están en el trébol dulce, aspérula, casia, melilot (trébol dulce amarillo), lavanda y bálsamo de Perú.



Figura 2A. Haba tonga, de donde se extrajo por primera vez la cumarina.

Propiedades físicas

La cumarina es generalmente un sólido cristalino blanco, vendida en forma de brillantes incoloros o cristales rómbicos. Sus propiedades físicas se pueden ver en la tabla A4, sus datos de solubilidad en mezclas de etanol-agua en la tabla A5 y en otros solventes en la tabla A6.

Tabla A4

Propiedades físicas de la cumarina

Propiedad	Unidades	Valor
Punto de fusión	°C	70
Punto de ebullición	°C	297 - 299
Densidad a 25 °C	g/mL	0.935
Punto de flama	°C	150
Peso molecular	g/mol	146

Tabla A5

Solubilidad de la cumarina en mezclas etanol-agua

Etanol % vol	Solubilidad [g/100 mL solución]			
	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
0	0.13	0.17	0.29	0.39
25	0.28	0.50	0.97	1.93
50	2.00	3.71	7.56	19.02
70	5.62	10.04	19.3	47.00

Tabla A6

Solubilidad de la cumarina en varios solventes

Solvente	Solubilidad [g/100 g solvente]	Temperatura [°C]
Agua	0.25	25
Agua	2.0	100
Cloroformo	49.4	25
Piridina	87.7	20 - 25

Además, la cumarina también es soluble en éter, aceites y soluciones alcalinas.

Propiedades químicas

Las propiedades de la cumarina son aquellas que presenta el grupo lactona. Las reacciones que puede experimentar el grupo lactona se mencionan a continuación.

- Hidrólisis. La lactona es fácilmente hidrolizada por la acción alcalina para formar las correspondientes sales del ácido cumarínico, las cuales regresan a la cumarina por la acción de un ácido inorgánico.

- Hidrogenación. La hidrogenación de la cumarina da algunos productos diferentes, dependiendo de las condiciones de reacción. La hidrogenación con níquel Raney dentro de condiciones moderadas produce el 3,4-hidrocumarina; pero hidrogenación continuada a más alta temperatura conduce a la formación de octahidrocumarina.

- Reducción. La cumarina es reducida al alcohol o-hidroxicinámico por la acción con hidruro de litio aluminio.

Reacción de bisulfito. La cumarina se combina rápidamente con solución de bisulfito de sodio para formar 3- o 4-hidrosulfonatos de sodio solubles. La cumarina puede ser regenerada por acidificación.

-Halogenación. La cumarina reacciona con bromo dentro de condiciones moderadas para dar 3,4-dibromocumarina. La 3-bromocumarina y 3,6-dihidrocumarina son formados a condiciones más drásticas. La 3-clorocumarina es formada por la reacción con cloro en dicloroetano.

- Oxidación. La cumarina no es oxidada rápidamente por el ácido crómico; por la acción del reactivo de Fenton es concertida a 7-hidroxicumarina.

- Sulfonación. La cumarina reacciona con ácido sulfúrico para dar el ácido cumarin-6-sulfónico a temperatura moderada y el ácido cumarin-3,6-disulfónico a temperaturas más altas.

- Nitración. Con ácido nítrico forma 6-nitrocumarina.

- Metilación. Agentes metilantes, tales como, sulfato de metilo y yoduro de metilo con cumarina en presencia de hidruro de sodio dan el 2-metoxicinamato de metilo.

- Dimerización. El dimero de la cumarina es formado por la exposición prolongada de la cumarina con luz solar o radiación UV. La fotodimerización también es catalizada por trifluoruro de boro.

A3. HIDRÓXIDO DE SODIO, (NaOH)

Sólido incoloro e inodoro, higroscópico; corrosivo y provoca quemaduras severas. Sus propiedades se pueden ver en la tabla A7.

Tabla A7

Propiedades físicas del hidróxido de sodio

Propiedad	Unidades	Valor
Punto de fusión	°C	318
Punto de ebullición	°C	1390
Densidad a 25 °C	g/mL	2.13
Peso molecular	g/mol	40
Presión de vapor	mmHg	0

A4. CLOROFORMO, (CCl₃)

Líquido transparente de olor dulce detectable a 133 - 276 ppm; sensible a la luz; dañino si se inhala e irritante de la piel. Posible riesgo de daños irreversibles. Causa daños severos a la salud por exposición prolongada. Sus propiedades se pueden ver en la tabla A8.

Tabla A8

Propiedades físicas del hidróxido de sodio

Propiedad	Unidades	Valor
Punto de fusión	°C	-63
Punto de ebullición	°C	61.5
Densidad a 25 °C	g/mL	1.492
Peso molecular	g/mol	119.5
Presión de vapor	mmHg	160

A5. 2,2'-AZO-BIS(ISOBUTIRONITRILO), (AIBN, C₈H₁₂N₄)

Cristal blanco a grisáceo o polvo cristalino. Explosivo; dañino e irritante. Riesgo de explosión por impacto, fricción, fuego u otras fuentes de ignición y altamente flamable. Dañino por inhalación o ingestión. Dañino a organismos acuáticos, puede ocasionar reacciones adversas a largo plazo en el medio ambiente acuático. Sus propiedades se pueden ver en la tabla A9.

Tabla A9

Propiedades físicas del 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo).

Propiedad	Unidades	Valor
Punto de fusión	°C	104 desc.
Punto de ebullición	°C	-
Densidad a 25 °C	g/mL	1.1
Peso molecular	g/mol	164
Presión de vapor	mmHg	-

Insoluble en agua, pero soluble en alcohol. Es considerado térmicamente inestable.

A6. n-OCTANOL, (C₈H₁₈O)

Líquido incoloro, ligeramente viscoso usado como agente antiespumante o de adherencia de soldadura. Insoluble en agua. También se utiliza como solvente para proteger superficies, ceras y aceites, además, como materia prima para los plastificantes. Dañino e irritante de ojos y piel. Sus propiedades se pueden ver en la tabla A10.

Tabla A10

Propiedades físicas del n-octanol.

Propiedad	Unidades	Valor
Punto de fusión	°C	-15
Punto de ebullición	°C	196
Densidad a 25 °C	g/mL	0.827
Peso molecular	g/mol	130
Presión de vapor	mmHg	0.827

A7. PERMANGANATO DE POTASIO, (KMnO₄)

Cristales púrpura con brillo azul-metálico. Oxidante; irritante; dañino al medio ambiente. El contacto con material combustible puede ocasionar fuego. Dañino si se inhala; dañino a organismos acuáticos, puede ocasionar reacciones adversas a largo plazo en medioambiente acuático. Sus propiedades se pueden ver en la tabla A11.

Tabla A11

Propiedades físicas del permanganato de potasio.

Propiedad	Unidades	Valor
Punto de fusión	°C	240
Punto de ebullición	°C	-
Densidad a 25 °C	g/mL	2.7
Peso molecular	g/mol	158
Presión de vapor	mmHg	-

A8. PERÓXIDO DE BENZOILO, (C₁₄H₁₀O₄)

Granulos blancos, polvo o cristales incoloros e inodoros. Explosivo; dañino e irritante. Riesgo de explosión por impacto fricción, fuego u otras fuentes de ignición. Puede ocasionar sensibilización de la piel por contacto. Irritante a los ojos. Sus propiedades se pueden ver en la tabla A12.

Tabla A12

Propiedades físicas del peróxido de benzoilo.

Propiedad	Unidades	Valor
Punto de fusión	°C	104 - 106
Punto de ebullición	°C	explota
Densidad a 25 °C	g/mL	1.334
Peso molecular	g/mol	242
Presión de vapor	mmHg	> 1

APÉNDICE B

PURIFICACIÓN DE REACTIVOS

Para algunos reactivos se requirió de una purificación previa antes de ser utilizados en los sistemas de reacción, por lo que aquí se presentan los procedimientos que se siguieron para llevarlo a cabo.

B1. Cumarina

Se disolvieron 25 g de cumarina en 50ml de etanol a 60 °C. Se dejó cristalizar, se filtró al vacío y se dejó secar. Obteniendo cristales blancos con p.f. 72 °C.

B2. 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN)

Se recristalizó en metanol (5 g en 50 mL), obteniendo cristales blancos que descomponen a 103 °C.

B3. Peróxido de benzoilo

Se disolvió en cloroformo a temperatura ambiente y se precipitó mediante la adición lenta de un volumen equivalente de metanol. Se dejó secar al vacío durante 24 horas.

B4. Estireno

Se lavó 50 mL de estireno en 10 mL de NaOH al 3% en peso. La fase orgánica se separó en un embudo de separación y se hicieron tres lavados con 10mL de agua desionizada. La fracción orgánica se destiló al vacío. El líquido incoloro, de olor penetrante, destilado se conserva bien cerrado entre 0° y 15 °C.

APÉNDICE C

QUÍMICA COMPUTACIONAL

La química computacional nos permite examinar y modelar la estructura de las moléculas en estudio desde el punto de vista cuantitativo (energía, geometría, y propiedades de una molécula). Principalmente se basa en las leyes fundamentales de la física, permitiendo calcular el comportamiento de un compuesto o una reacción sin necesidad de recurrir a varios experimentos. Una de las ventajas que presenta es su capacidad de calcular no solo moléculas estables sino también intermediarios reactivos y estados de transición. De otra forma este tipo de información no se obtiene de manera directa.

La química computacional se subdivide en mecánica molecular y métodos basados en la mecánica cuántica. Y ambos se usan ampliamente en la actualidad para el estudio de la estructura y reactividad de las moléculas. A continuación se describen sus características.

C1. MECÁNICA MOLECULAR

La mecánica molecular usa como principio básico las leyes de la mecánica clásica (Ley de Hooke, Ley de Coulomb), considerando a los átomos como partículas puntuales (dotadas de masa y carga) e interaccionando unas con otras mediante enlaces que semejan resortes. Ignora los movimientos electrónicos y permite calcular la energía de un sistema como función de las posiciones nucleares.⁶⁵

Este tipo de métodos computacionales se encuentran disponibles en programas como Hyperchem y Alchemy.

Cada método es diferente y se caracteriza por su "campo de fuerza" que es el resultado de la definición del sistema. Para definir el sistema se toman en cuenta los siguientes componentes.

- El conjunto de ecuaciones que determinan como varía la energía potencial de una molécula con respecto a la posición de los átomos que la componen.
- El tipo de átomos en un contexto determinado, ya que el tipo átomo define características y comportamientos diferentes para un elemento dependiendo del ambiente que lo rodee. Por ejemplo un átomo de nitrógeno en el grupo funcional amina y en el grupo funcional nitro se comporta diferente.
- El conjunto de parámetros que relacionan las ecuaciones y los tipos de átomo con los datos experimentales. Estos parámetros se denominan constantes de fuerza, las cuales son valores de ángulos y longitudes de enlace necesarias para relacionar las características atómicas y los componentes de la energía en una ecuación.

Variaciones en los valores de ángulo y longitud de enlace "ideales" desestabilizan la estructura y aumenta su energía potencial. Este aumento de energía potencial se traduce en energía de tensión de la estructura.⁶⁶

La expresión matemática para la energía total de tensión, V es:

$$V = \sum \frac{k_i}{2} (\lambda_i - \lambda_{i_0})^2 + \sum \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i_0})^2 + \sum \frac{V_n}{2} (1 + \cos(nw - \gamma)) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (LJ + Q) \quad (1)$$

ENLACES
ÁNGULOS
TORSIONES
CONTRIBUCIONES DE NO ENLACE

donde LJ representa el potencial Lennard- Jones.

$$LJ = \left[4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

y Q las interacciones de tipo Coulómbico.

$$Q = \frac{q_i - q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3)$$

De la expresión de energía total de tensión, los términos que describen el estiramiento de los **enlaces** y la deformación de los **ángulos** de enlace, requieren de energía considerable para modificar los valores de referencia, por eso se denominan grados de libertad "duros". Es así, como las variaciones de la estructura y la energía se deben principalmente a modificaciones en los términos de torsión y no enlace.⁶⁷

Para dar mayor exactitud al término de torsión es posible expresarlo como una expansión en serie.

$$v(\omega) = \frac{v_1}{2}(1 + \cos \omega) + \frac{v_2}{2}(1 + \cos 2\omega) + \frac{v_3}{2}(1 + \cos 3\omega) + \dots \quad (4)$$

Por ejemplo, en el campo de fuerza de MM2 el término de torsión tiene tres términos. Basándose en cálculos *ab initio*, estos términos se atribuyen: a la interacción entre dipolos de enlace debido al gradiente de electronegatividad; a efectos de hiperconjugación (en alcanos) y conjugación (en alquenos) que dan carácter de doble enlace y a las interacciones estéricas entre átomos de posiciones relativas 1,4, respectivamente.

El término de contribuciones de no enlace se encarga de considerar las interacciones a través del espacio; interacciones tanto electrostáticas como de Van der Waals.

La finalidad de un programa de cálculo es buscar la combinación de ángulos de enlace, distancias, ángulos de torsión e interacciones de no enlace que den como resultado una molécula con energía de tensión baja. A este procedimiento se le llama minimización de la energía de tensión, dado que la estructura más estable es la menos tensa.

C2. MECÁNICA CUÁNTICA

Los métodos de estructura electrónica, emplean la mecánica cuántica para estudiar el comportamiento de núcleos y electrones que se consideran partículas puntuales con carga y masa fijas e invariables y se pueden dividir en los siguientes grupos principales:

C3. SEMI EMPÍRICOS Y AB INITIO: HARTREE FOCK Y POST- HARTREE FOCK

La mecánica cuántica define la energía de una molécula usando la ecuación de Schrödinger como $H\Psi=E\Psi$. Cada método de evaluación de la energía es definido, dependiendo en como H, el Hamiltoniano, se expresa y como se representan los orbitales.

Por medio de la mecánica cuántica se pueden obtener la energía y otras propiedades relacionadas de un sistema si se resuelve la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la ecuación de Schrödinger, debido a la complejidad que adquiere, no se puede resolver exactamente para casi ninguna de las moléculas más triviales. Por esto se hacen simplificaciones y suposiciones para obtener un resultado aproximado en un amplio número de moléculas.

Los métodos **semi empíricos** utilizan parámetros derivados de datos experimentales para simplificar los cálculos computacionales y poder resolver la

ecuación de Schrödinger. Éstos tratan explícitamente solo los electrones de valencia y consideran los electrones de la capa interna como una constante. Lo que reduce ampliamente el sistema de estudio y se utilizan para moléculas entre 50 y 100 átomos. Los métodos más conocidos son CNDO y MNDO, entre otros, incluidos en el paquete MOPAC.

Los métodos **Ab initio** representan los orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos y cada electrón en la molécula es tratado explícitamente. Proporcionan predicciones cuantitativas altamente exactas, pero esta limitado a un tamaño de molécula, según los recursos computacionales de los que se disponga, alrededor de 20 y 30 átomos. Los paquetes mas empleados son Gaussian y HONDO.

Los cálculos MP2, expansión truncada en $E^{(2)}$, por su eficiencia computacional y buenos resultados en cálculos de propiedades moleculares es uno de los métodos más populares para incorporar correlación electrónica en cálculos de mecánica cuántica.

En general los métodos DFT han ganado popularidad debido a que se alcanza una exactitud superior en los cálculos en comparación con el método Hartree- Fock, con solo un ligero incremento en el costo computacional (mucho menor que en MP2 para sistemas grandes y medios).

APÉNDICE D

MEMORIA DE CÁLCULO COPOLIMERIZACIÓN

A1. CONCENTRACIÓN DE LOS MONÓMEROS EN EL COPOLÍMERO 60 °C

1. CUMARINA	2. ESTIRENO	TEMPERATURA = 60 °C	
PESO MOLECULAR:	$PM1 := 164 \cdot \frac{gm}{mol}$	$PM2 := 104 \cdot \frac{gm}{mol}$	
MASA INICIAL:	$MA1 := 22.878 \cdot gm$	$MA2 := 5.456 \cdot gm$	
MOLES	$N1 := \frac{MA1}{PM1}$	$N1 = 0.139 mol$	$N2 := \frac{MA2}{PM2}$ $N2 = 0.052 mol$
VOLUMEN DE MEZCLA	$V := 65 \cdot mL$	$V = 0.065 L$	
CONCENTRACIÓN INICIAL	$M1 := \frac{N1}{V}$	$M2 := \frac{N2}{V}$	
	$M1 = 2.146 \frac{mol}{L}$	$M2 = 0.807 \frac{mol}{L}$	
$f1 := \frac{M1}{M1 + M2}$	$f1 = 0.727$	$f2 := \frac{M2}{M1 + M2}$	$f2 = 0.273$
VALORES DE r	$r1 := 1.04$	$r2 := 50$	
$FC1 := \frac{r1 \cdot f1^2 + f1 \cdot f2}{r1 \cdot f1^2 + 2 \cdot f1 \cdot f2 + r2 \cdot f2^2}$		$FC1 = 0.16$	
$FC2 := 1 - FC1$		$FC2 = 0.84$	
$R = \frac{\Delta[M1]}{\Delta[M2]}$	$REL := \frac{M1}{M2} \cdot \left(\frac{r1 \cdot M1 + M2}{M1 + r2 \cdot M2} \right)$	$REL = 0.19$	
SI SABEMOS QUE	$\Delta M1 + \Delta M2 = 1$		
$\Delta M2 := \frac{1}{1 + REL}$	$\Delta M2 = 0.84$	$\Delta M1 := 1 - \Delta M2$	$\Delta M1 = 0.16$
$FC1 := \frac{\Delta M1}{\Delta M1 - \Delta M2}$	$FC1 = 0.16$		

A2. CONCENTRACIÓN DE LOS MONÓMEROS EN EL COPOLÍMERO 100 °C

1. CUMARINA	2. ESTIRENO	TEMPERATURA = 100 °C	
PESO MOLECULAR:	$PM1 := 164 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{mol}}$	$PM2 := 104 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{mol}}$	
MASA INICIAL:	$MA1 := 22.971 \cdot \text{gm}$	$MA2 := 5.428 \cdot \text{gm}$	
MOLES	$N1 := \frac{MA1}{PM1}$	$N1 = 0.14 \text{ mol}$	$N2 := \frac{MA2}{PM2}$ $N2 = 0.052 \text{ mol}$
VOLUMEN DE MEZCLA	$V := 65 \cdot \text{mL}$	$V = 0.065 \text{ L}$	
CONCENTRACIÓN INICIAL	$M1 := \frac{N1}{V}$	$M2 := \frac{N2}{V}$	
	$M1 = 2.155 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$M2 = 0.803 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	
$f1 := \frac{M1}{M1 + M2}$	$f1 = 0.729$	$f2 := \frac{M2}{M1 + M2}$	$f2 = 0.271$
VALORES DE r	$r1 := 1.04$	$r2 := 50$	
$FC1 := \frac{r1 \cdot f1^2 + f1 \cdot f2}{r1 \cdot f1^2 + 2 \cdot f1 \cdot f2 + r2 \cdot f2^2}$		$FC1 = 0.162$	
$FC2 := 1 - FC1$		$FC2 = 0.838$	
$R = \Delta[M1]/\Delta[M2]$	$REL := \frac{M1}{M2} \cdot \left(\frac{r1 \cdot M1 + M2}{M1 + r2 \cdot M2} \right)$	$REL = 0.193$	
SI SABEMOS QUE	$\Delta M1 + \Delta M2 = 1$		
$\Delta M2 := \frac{1}{1 + REL}$	$\Delta M2 = 0.838$	$\Delta M1 := 1 - \Delta M2$	$\Delta M1 = 0.162$
$FC1 := \frac{\Delta M1}{\Delta M1 + \Delta M2}$	$FC1 = 0.162$		