



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Preparación del poli(ácido acrílico) y sus sales de sodio y de amonio. Reacción activada por microondas, aplicaciones agrícolas.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

CEDRIC SEGUIN MUÑOZ



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente Yolanda Caballero Arroyo

Vocal Joaquín Palacios Alquisira

Secretario Minerva Estela Téllez Ortiz

1er Suplente Rodolfo Álvarez Manzo

2do Suplente Ma. Guadalupe Lemus Barajas

Este trabajo se desarrolló en:

Laboratorio 108, edificio D,

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA

Dr. Joaquín Palacios Alquisira

SUSTENTANTE

Cedric Seguin Muñoz

A mis padres. Sin ustedes no soy nada.

A mi padrino por sus sabios consejos.

A mis abuelitos, a mis tíos y a mis tías que me apoyaron en lo que pudieron.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Facultad de Química.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el fondo otorgado como apoyo para la realización de mi tesis.

Al Dr. Joaquín Palacios, por guiarme al maravilloso campo de los polímeros.

A mis maestros, por aportarme motivación y conocimiento.

A la Q. Marisela Gutiérrez por su colaboración en las determinaciones de FTIR.

Al Ing. José Luis Vázquez Vite por contribuir a mi desarrollo profesional.

A ti, mi Adri, por tu valiosa aportación y tu apoyo incondicional. Sabes que sin ti nada de esto hubiera sido posible. Gracias mi vida, por ser mi inspiración y mi fuerza. Te amo y te dedico esta tesis con todo mi corazón.

A mi hermano Philippe, nos vemos pronto en Corea.

A mis primos Arturo, Rodrigo, Valentina, Itzel y Sebastián.

A mis mejores amigos Héctor, Israel, Roberto y Mónica, Edith, Lucía, Raúl, Lucero, Adriana, Memo, Ricardo, Mercedes, Bob, Jonás y Adriana, Karen, Steffy, Yenitzel, Néstor, Sam, Araceli y Marysol. Esta es una dedicación especial. De verdad muchas gracias por su apoyo y su confianza. Gracias por estar en las buenas y en las malas.

A mis amigos de toda la vida que muy lejos están, Alfonso, Mauro, Estefanía, Yere, Santi, Jimmy, Nectami, Samu, Rodrigo, Jean-Marc, Pachi, Carolina, Gonzalo, Jorge, Jabo, Toto, Raúl, Paulo, Tae-Hoon, Carlos, María, Miguel Angel y Alexis, a los que no olvido y nunca olvidaré.

A Carlos, Jair, Chío, Pam, Denisse, Flor, Vila, Pooh, Fernando, Karina, Jorge, Sandra, Aline, Brenda, Mara, Mayari, Kikin, Jonan, Martita, Checo, Midori, Christian, Jaime, Adriana, Susy, Tomás, Kowsky, Alex y Martha con los que compartí tantas alegrías y penas, y momentos inolvidables durante la carrera.

A todos los que se me olvidó citar, pero que saben quiénes son, cuánto los aprecio y lo mucho que contribuyeron a que pudiera culminar esta etapa de mi vida.

INDICE

Introducción: página 1

- Objetivo
- Objetivos específicos

I-Antecedentes: página 2

- 1- Trabajos previos.
- 2- Propiedades físicas y químicas del monómero ácido acrílico y ácido metacrílico reportadas.
- 3- Propiedades físicas y químicas del poli(ácido acrílico) reportadas.
- 4- Precauciones de manejo del ácido acrílico y ácido metacrílico.
- 5- Obtención del poli(ácido acrílico), del poliacrilato de sodio y del poliacrilato de amonio.
- 6- ¿Cómo funciona un poliacrilato como absorbente?
- 7- Formulaciones reportadas en la literatura.
- 8- Información económica.
- 9- Aplicaciones.
- 10- Pruebas de caracterización.

II-Desarrollo experimental página 25

- 1- Extracción del inhibidor.
- 2- Preparación de la mezcla reaccionante.
- 3- Polimerización en horno de microondas.
- 4- Pruebas de absorción de agua.
- 5- Cinética de absorción.
- 6- Caracterización.
- 7- Pruebas de solubilidad y determinación del peso molecular.
- 8- Neutralización del poli(ácido acrílico) comercial a poliacrilato de amonio.

III-Resultados y discusión: página 39

A) Poliacrilato de sodio: página 40

- 1- Efecto del tiempo de polimerización en el rendimiento de la polimerización del poliacrilato de sodio.
- 2- Capacidad de absorción de agua del poliacrilato de sodio y efecto de la salinidad en ésta.
- 3- Variación en la temperatura de polimerización del poliacrilato de sodio con el tiempo.

B) Poliacrilato de amonio: página 48

- 1- Efecto del tiempo de reacción en el rendimiento de la polimerización del poliacrilato de amonio.
- 2- Capacidad de absorción de agua del poliacrilato de amonio y efecto de la salinidad en ésta.
- 3- Efecto de la potencia del horno de microondas en el rendimiento de la polimerización del poliacrilato de amonio.
- 4- Cinética de absorción de agua del poliacrilato de amonio.
- 5- Neutralización del poli(ácido acrílico) comercial a poliacrilato de amonio.

C) Caracterización del poliacrilato de sodio y de amonio: página 58

- 1- Análisis por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).
- 2- Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TGA).
- 3- Pruebas de solubilidad y determinación del peso molecular.

IV-Conclusiones: página 63

Bibliografía: página 68

Introducción:

Objetivo.

-Hacer la síntesis y caracterización del poli(ácido acrílico), del poliacrilato de sodio y del poliacrilato amonio por medio de una reacción activada por microondas. Estudiar el efecto de la potencia y del tiempo de exposición a las microondas.

Objetivos específicos.

-Llevar a cabo en solución acuosa la síntesis del poli(ácido acrílico), del poliacrilato de sodio y del poliacrilato de amonio.

-Estudiar el comportamiento de rendimiento de la reacción en función del tiempo de polimerización para el poliacrilato de sodio y el de amonio.

-Estudiar el comportamiento del rendimiento de la reacción en función de la potencia de las microondas para el poliacrilato de amonio.

-Estudiar el comportamiento de la cantidad absorbida de agua en función del tiempo de polimerización y de la salinidad del agua.

-Estudiar la cinética de absorción de agua del poliacrilato de amonio.

-Obtener además el poliacrilato de sodio y de amonio a partir de una muestra industrial de poli(ácido acrílico) por medio de una neutralización con disoluciones de amoníaco y de hidróxido de sodio.

-Caracterizar los polímeros obtenidos por medio de FTIR, TGA y DTA.

-Discutir las aplicaciones agrícolas de estos polímeros.

Lista de abreviaturas.

PAcA	Poli(ácido acrílico)
PAA	Poliacrilato de amonio
PS	Poliacrilato de sodio

CAPÍTULO I

I-Antecedentes

Existe amplia información en la literatura sobre la obtención, propiedades y aplicaciones del poli(ácido acrílico) pero poca información sobre las propiedades de las sales de sodio y de amonio del poli(ácido acrílico).

1. Trabajos previos

Se han publicado [1] las diferentes técnicas empleadas en la síntesis de poli(ácidos acrílicos) y poliacrilamidas. Al mismo tiempo se relaciona la estructura de los polímeros con las condiciones de polimerización utilizadas y con la correspondiente cinética de polimerización. Finalmente, se indican los diferentes usos y aplicaciones de este tipo de polímeros.

En otro trabajo [2] se presenta el procedimiento de preparación de disoluciones acuosas concentradas de poli(ácidos acrílicos) de pesos moleculares bajos y de sus sales consistente en polimerizar el ácido acrílico en disolución acuosa el cual contiene un iniciador de polimerización, proceder a una neutralización, caracterizado por el hecho de que la polimerización se produce en presencia de ácido acético y de ácido propiónico. Entre los iniciadores de la polimerización se encuentran el agua oxigenada, un peróxido orgánico o un hidropéroxido. Las sales de poli(ácido acrílico) se obtienen por neutralización del ácido hasta el punto de equivalencia (pH=8,5) con ayuda de una disolución de un agente básico, tal como el hidróxido de sodio, potasio o de amonio.

En la patente nº CN101215354 de año 2008, [3] se describe el proceso de preparación de una resina absorbente de agua a partir de una polimerización por suspensión antifase del ácido poliacrílico/acrilamida la cuál se caracteriza por usar ciclohexano como disolvente, el monómero es la acrilamida neutralizada con el agente alcalino, el persulfato de amonio es el iniciador, el N, N'-metileno metileno

es el agente entrecruzante y los fosfatos de alcohol octadecílico son el agente dispersante. La resina es preparada adoptando un método de polimerización por suspensión antifase y la proporción agua-resina reportada es de 298ml/g-346ml/g.

En otra referencia [4], se sintetizó el superabsorbente poliacrilato de sodio entrecruzado por medio de una polimerización en suspensión en fase inversa bajo radiación de rayos gamma y el mecanismo de absorción de agua del hidrogel auto-entrecruzado fue estudiado. Varios parámetros físicos fueron estimados e investigados. La polimerización por suspensión estable de acrilato de sodio se llevó a cabo en presencia de un surfactante complejo consistente en un surfactante aniónico, el dodecibenceno sulfonato de sodio DSS, y un surfactante no iónico, el Span60 o Span20 en una cierta proporción. La estructura electrónica dual resultante de tal surfactante complejo convierte las gotitas de disolución de monómero disperso en una suspensión estable en disolvente orgánico. La absorción del agua se relacionó con condiciones como la cantidad y velocidad de dosificación, y el grado de neutralización del monómero.

También un recubrimiento $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitado en partículas de Si_3N_4 [5] fue preparado en otro trabajo para mejorar la adsorción del dispersante poliacrilato de amonio NH_4PA en Si_3N_4 . El recubrimiento $\text{Al}(\text{OH})_3$ en partículas de Si_3N_4 resultó en una superficie tipo bayerita con una cantidad pequeña de estructura tipo gibbsita que mejoró la adsorción de un dispersante NH_4PA . La máxima adsorción se dio a un pH de 9.5 y se incrementó de 0.01 a 0.075 mg/m² en los polvos de Si_3N_4 recubiertos.

Recientemente, en 2005, An Li y Aiqin Wang [20] reportaron un nuevo compuesto superabsorbente basado en ácido acrílico, acrilamida y arcilla mediante una polimerización en solución para mejorar la absorción de agua y de disoluciones salinas. Lo caracterizaron por FTIR (Espectroscopía Infrarroja mediante Transformada de Fourier), TGA (Análisis Termogravimétrico), y SEM (Microscopía Electrónica de Barrido). Reportaron los efectos de absorción de agua en las disoluciones salinas relacionándolos con la cantidad de iniciador, de agente

reticulante y de arcilla de los compuestos superabsorbentes que fueron investigados. Llevaron a cabo también la prueba de retención de agua para estos compuestos. El nuevo superabsorbente mostró una mejora en la absorción de agua y de las disoluciones salinas comparado con el copolímero de ácido acrílico-acrilamida.

En otra referencia actual, en 2008, Jinzhang Gao y Aixiang Wang [23] desarrollaron una técnica oportuna y efectiva de polimerización para producir el compuesto superabsorbente poli(ácido acrílico-co-acrilamida)/montmorillonita en disolución acuosa mediante descarga por electrólisis (GDE) de plasma, en lugar de iniciadores químicos. El superabsorbente resultante incrementó también su absorción de agua. Las variables que modificaron para optimizar las condiciones de síntesis fueron el voltaje de descarga, el tiempo de descarga, la proporción de ácido acrílico respecto a la acrilamida, el porcentaje de neutralización del ácido acrílico, la cantidad de agente reticulante y de montmorillonita. El compuesto superabsorbente lo caracterizaron por FTIR y TGA. Comprobaron que la absorción de agua, la retención de agua y la estabilidad térmica del compuesto superabsorbente preparado por GDE fueron mayores que las del compuesto preparado por el método químico convencional bajo las mismas condiciones de polimerización.

En otro trabajo, en 2005, Zhenbin Chen y Mingzhu Liu [24] sintetizaron, por polimerización en solución, el superabsorbente resistente a la sal poli(ácido acrílico-co-acrilamida). Para mejorar las propiedades reportadas del hidrogel tales como la resistencia, la elasticidad y la dispersión, el copolímero fue entrecruzado en la superficie con etilenglicol diglicidil éter, y después lo mezclaron con sulfato de aluminio y con carbonato de sodio para obtener la muestra principal. Los factores que influenciaron en las propiedades de la muestra principal investigada obtuvieron las siguientes condiciones óptimas: La proporción molar del hidróxido de sodio respecto al ácido acrílico fue de 65-70%, la de acrilamida respecto al ácido acrílico fue del 30%, la del iniciador (H_2O_2) respecto al ácido acrílico fue de $(7-11) \times 10^{-5}$, y la del etilenglicol diglicidil éter respecto al ácido acrílico de $(2.5-$

3.5×10^{-4} . La proporción de sulfato de aluminio respecto al copolímero entrecruzado fue de 4.25% y el tiempo de reacción fue de 0.5-2 horas. Se observaron excelentes propiedades de resistencia, elasticidad y dispersión en esta muestra.

Finalmente, en otro artículo reciente del año 2007, Yiang Zheng y Ping Li[21] sintetizaron, por reacción de copolimerización, una serie de compuestos superabsorbentes de ácido acrílico parcialmente neutralizado con polvo de vermiculita sin expandir (UVMT) usando N,N'-metilenbisacrilamida (MBA) como agente entrecruzante y persulfato de amonio (APS) como iniciador en disolución acuosa. Posteriormente caracterizaron las muestras por FTIR, SEM, TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión) y XRD (Difracción por Rayos X). Estudiaron los efectos del contenido de vermiculita en la absorción de agua e investigaron también los comportamientos del hinchamiento de los compuestos superabsorbentes en varias disoluciones salinas catiónicas (NaCl, CaCl₂ y FeCl₃) y en disoluciones salinas aniónicas (NaCl, Na₂SO₄ y Na₃PO₄). Los resultados obtenidos mostraron que la absorción de agua se incrementó aumentando la cantidad de UVMT y con una concentración de 20% en peso de arcilla. Los datos resultantes sugirieron también que la absorción de agua en varias disoluciones salinas disminuyó con un incremento en la concentración de iones de estas disoluciones. Sin embargo, a una misma concentración iónica ($>1 \times 10^{-3}$ M), el efecto de las tres disoluciones salinas aniónicas en la capacidad de hinchamiento del polímero se vio reflejado de acuerdo al orden siguiente: NaCl < Na₂SO₄ < Na₃PO₄.

2. Propiedades físicas y químicas del monómero ácido acrílico y ácido metacrílico reportadas

El ácido acrílico y el ácido metacrílico se han caracterizado y sus propiedades fisicoquímicas pueden encontrarse en varias referencias [6] [7] [8]. Éstas se presentan a continuación en la tabla 1.2.

Propiedad	Ácido acrílico	Ácido metacrílico
Masa molar	72.06	86.10
Punto de fusión °C	13.5	14
Punto de ebullición °C a 1 atm	141	159-163
Presión de vapor a 25°C en kPa	0.57	0.13
Densidad a 25°C en g/mL	1.045	1.015
Calor de vaporización J/g	435	418
Calor de polimerización kJ/mol	76.99	56.32
Cp a 25°C J/g°C	2.1	2.1
Índice de refracción	1.4185	1.4288
Viscosidad a 25°C mPa.s	1.25	1.3
Punto flash "tag closed up" °C	50	67
Punto flash "Cleveland open cup" °C	68	77
Tensión superficial 25°C mN/m	No reportada	26.5
Solubilidad en agua	miscible	miscible
Temperatura de auto ignición °C	412	400

Tabla 1.2 Propiedades fisicoquímicas del ácido acrílico y del ácido metacrílico.

3. Propiedades físicas y químicas del poli(ácido acrílico) reportadas

El PAcA se ha caracterizado y sus propiedades fisicoquímicas pueden encontrarse en varias referencias [6] [7] [8]. Éstas se presentan a continuación en la tabla 1.3.

Propiedad	Ácido poliacrílico	Ácido polimetacrílico	Poliacrilato de sodio
Temperatura de transición vítrea Tg K	376	403	523
Densidad en g/mL a 25°C	1.22	1.285	
Soluble en	Agua, dioxano, etanol, dimetilformamida, metanol	Etanol, metanol, agua, dioxano, dimetilformamida, alcoholes, cloruro de hidrógeno acuoso(0.002M, arriba de 30°C), hidróxido de sodio acuoso diluido	
Insoluble en	Acetona, dietil éter, benceno, hidrocarburos alifáticos	Acetona, dietiléter, benceno, hidrocarburos alifáticos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	

Tabla 1.3 Propiedades fisicoquímicas del poli(ácido acrílico), del poli(ácido metacrílico) y del poliacrilato de sodio.

Relaciones de Mark-Houwink-Sakurada [8] para obtener el peso molecular viscosidad promedio:

Poli(ácido acrílico):

$\eta = 0.085 M_w^{0.5}$ mL/g con dioxano, a 30°C.

$\eta = 0.1062 M_x^{0.5}$ mL/g con 0.2 mol/L HCl, a 14°C.

Poliacrilato de sodio:

$\eta = 1.24 \times 10^{-3} M_w^{0.5}$ mL/g con 1.5 mol/L NaBr a 15°C.

$\eta = 0.146 \times 10^{-3} M_v^{0.80}$ mL/g con 0.1 mol/L NaCl a 25°C.

4. Precauciones de manejo del ácido acrílico y ácido metacrílico [6]:

El ácido acrílico y ácido metacrílico están disponibles comercialmente con un 98% y 99% de pureza respectivamente y suelen contener 10-200 ppm de hidroquinona o monometil éter de hidroquinona para prevenir que el monómero polimerice durante el manejo y el almacenaje. Estos monómeros deben permanecer en contacto con aire seco ya que los inhibidores requieren de oxígeno para su buen funcionamiento. No se deben almacenar durante más de un año y deben permanecer a una temperatura ambiente ya que se pueden formar dímeros a altas temperaturas. Se recomienda un material de almacenamiento como el acero, el aluminio, el vidrio o un equipo forrado adecuadamente. Los más recomendados son el acero tipo 316 y 304 o tanques de acero “moderado” cubiertos con capas fenólicas resistentes.

Estos ácidos tienen una temperatura de congelación de 13-14°C, y pueden solidificarse con agua fría, con lo cual hay que tener cuidado que nunca alcancen esa temperatura ya que una vez congelados estos ácidos, si se descongelan puede ser peligroso debido a que los inhibidores pueden o no estar distribuidos uniformemente en las fases líquidas y sólidas. Si la congelación llegara a ocurrir, el material no debe ser retirado hasta que todo el contenido es descongelado y mezclado para asegurar una distribución uniforme del inhibidor. Por lo tanto la temperatura más baja debe ser de 15°C y las más altas de 29°C y 24°C para el ácido metacrílico y acrílico respectivamente, para evitar la formación de dímero que no es peligroso pero reduce la calidad del producto.

Por otra parte, no se deben polimerizar en solución a concentraciones mayores al 20-30% de concentración debido al alto calor de polimerización que dificulta su control. Nunca se debe polimerizar ácido acrílico puro ya que la temperatura puede aumentar rápidamente a valores en los cuales el polímero se descompone para generar productos gaseosos a gran velocidad y existe riesgo de explosión si el material está encerrado o en un recipiente poco ventilado.

Estos ácidos son moderadamente tóxicos cuando son ingeridos o en contacto con la piel. Si se tragan, pueden causar severas quemaduras intestinales y severo daño al tubo digestivo. Los líquidos son corrosivos a la piel y a los ojos y pueden destruir tejido con muy poco contacto. Los vapores de ácido acrílico irritan los ojos, la piel y la membrana mucosa, y son medianamente irritantes para los ojos y la piel pero pueden causar enrojecimiento alrededor de los ojos.

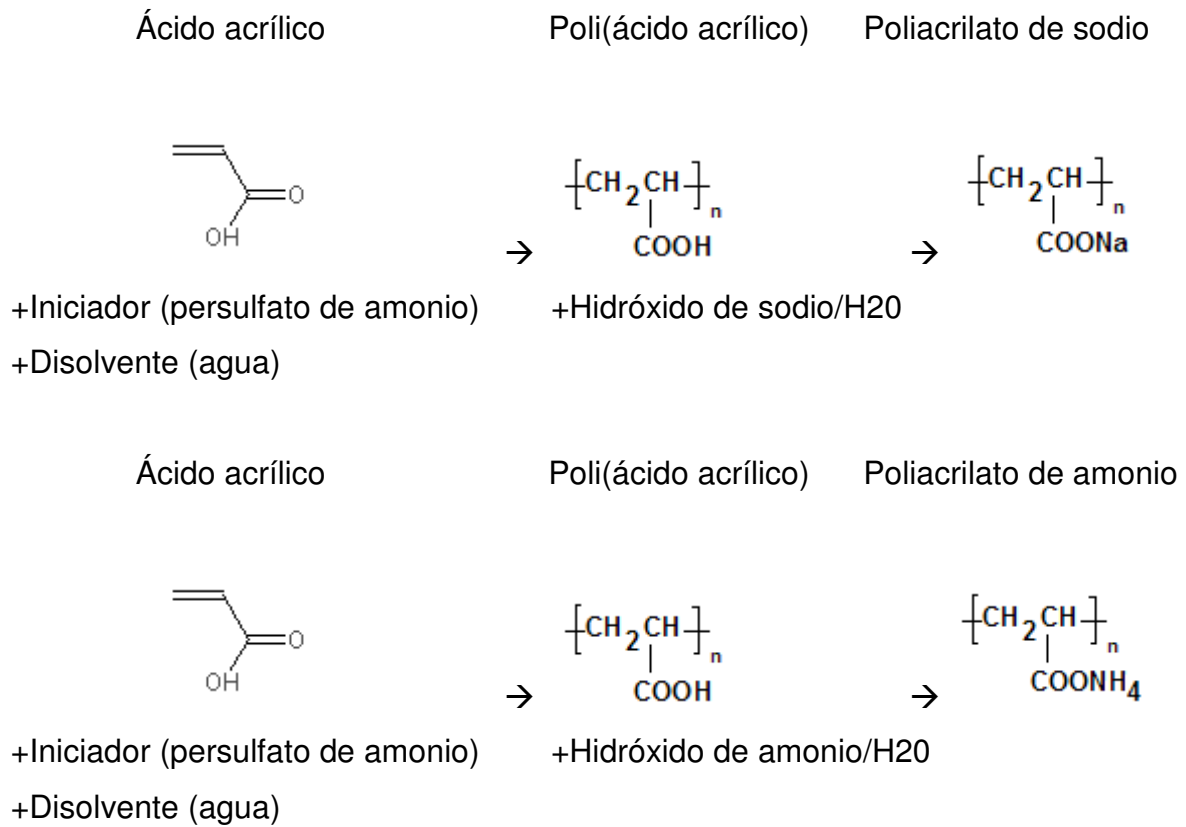
Por lo tanto se requieren lentes de protección, bata, y buena ventilación para su manejo. Si hay contacto del monómero con la piel, se debe enjuagar rápidamente con mucha agua, seguido de un lavado con jabón y agua.

A continuación se muestran las propiedades físicas, químicas y toxicidad del persulfato de amonio:

El persulfato de amonio es un iniciador de la reacción de polimerización. Es un sólido cristalino blanco a temperatura ambiente. Es irritante a la piel y su uso requiere de equipo de protección adecuado para materiales oxidantes. Los vapores producen irritación en las mucosas a exposiciones prolongadas. Si se ingiere, no hay que inducir el vómito, puede provocar severas quemaduras en el esófago. La iniciación de la polimerización se produce en medio acuoso mediante descomposición térmica a temperaturas que oscilan entre 50 y 70°C.

5. Obtención del poli(ácido acrílico), del poliacrilato de sodio y del poliacrilato de amonio:

Reacciones de polimerización:



i) Técnicas de polimerización del ácido acrílico y metacrílico [6]:

En masa: Se lleva a cabo a pequeña escala y a 50°C usando el iniciador 2,2-azobisisobutironitrilo en concentración 7×10^{-4} molar. Esta polimerización dura más de 48 horas y se observa como va precipitando gradualmente el polímero, formando masas opacas. Se forma un sólido turbio y vítreo.

Solución acuosa: Puede usarse como iniciador el peroxidisulfato de amonio 0.1-0.2% m/m a 90°C para una solución acuosa 10% de ácido acrílico o metacrílico. El sistema permanece homogéneo mientras ocurre la polimerización del ácido acrílico.

Solución no acuosa: Es posible polimerizar al ácido acrílico en disolventes no acuosos como el benceno ya que no disuelven al polímero pero sí al monómero. Para este proceso pueden usarse como iniciadores el peróxido de benzoílo o el azobisisobutironitrilo.

Se forma un polvo libre de impurezas al eliminar el disolvente.

ii) Procedimiento de obtención del poliácido acrílico [6]:

La polimerización del ácido acrílico se llevará a cabo en disolución acuosa, para ello primero se extrae el inhibidor (ya sea hidroquinona o MEHQ) con una resina intercambiadora de iones, en este caso la amberlita A27, mediante un proceso de adsorción. La adsorción es el método más eficiente y conveniente para purificar monómeros de este tipo.

Antes de usar esta amberlita, se pretrata en una columna con una disolución de cloruro de sodio para eliminar posibles aminas presentes.

El monómero se pasa enseguida a través de la cama de resina hasta que se retiene todo el inhibidor.

El inhibidor puede ser recuperado en el efluente de lavado del sistema.

La cama de resina intercambiadora se regenera pasando metanol a través de la columna para quitar el inhibidor adsorbido. Este flujo de metanol será de abajo hacia arriba.

Después se diluyen 24 mL de ácido acrílico en 16.7mL de agua para hacer una disolución al 60% de monómero.

Una vez hecho esto, se agregarán poco a poco 58 mL de agua o sea 232 partes de agua por 167 de disolución de ácido acrílico que contienen como iniciador 0.125g de persulfato de potasio y 0.0625g de bisulfito de potasio o de sodio que corresponde a 0.5 partes de persulfato y 0.25 partes de bisulfito.

El iniciador se agrega previamente al agua a 60°C gradualmente ya que es preferible usar iniciadores redox como el par persulfato de potasio-bisulfito de potasio, o persulfato-sulfoxilato formaldehído, o bien sistemas persulfato-ión metálico a temperaturas entre 50 y 70°C.

Puede usarse también como iniciador el peroxidisulfato de amonio 0.1-0.2% m/m a 90°C para una disolución acuosa 10% de ácido acrílico o metacrílico.

El sistema permanece homogéneo mientras ocurre la polimerización del ácido acrílico.

Las sales de ácido acrílico y metacrílico también se pueden preparar en disolución acuosa. Un método que se ha comprobado, consiste en rociar o aspersar en aire caliente (150°C) la sal de acrilato, el agua y el iniciador.

iii) Proceso de obtención de los poliacrilatos de sodio y amonio por medio de una neutralización [9]:

1-Se prepara la disolución de monómero: 250 g de ácido acrílico, 600 g de agua destilada.

2-Se agita y desoxigena burbujeando nitrógeno a la disolución a un flujo de 400 cm³/min por 60 minutos.

3-Se añade el iniciador: 5 cm³ de una disolución acuosa al 10% de persulfato de sodio, 1.5 cm³ de una disolución acuosa al 2% de ter-butil-hidroperóxido y 6 cm³ de una disolución acuosa al 10% de tiosulfato pentahidratado de sodio.

4-La reacción se lleva a cabo hasta llegar a los 70°C, cuando se produce una disminución en la temperatura, la reacción habrá terminado (exotérmica)

5-Se retira el gel con una espátula mojada, se corta en pedazos con la mano y se tritura.

6-Se neutraliza la masa de gel con una disolución de 120 g de carbonato de sodio disolviéndolo en 450 g de agua desionizada.

6. ¿Cómo funciona un poliacrilato como absorbente?

En contacto con el agua, de los grupos de carboxilato de sodio se desprende el ión sodio dejando libres los grupos negativos COO^- . Esto provoca que los iones COO^- se repelan entre sí y se desenrolle el polímero absorbiendo agua. Debido a su alta masa molar, el polímero no se disuelve sino que gelifica.

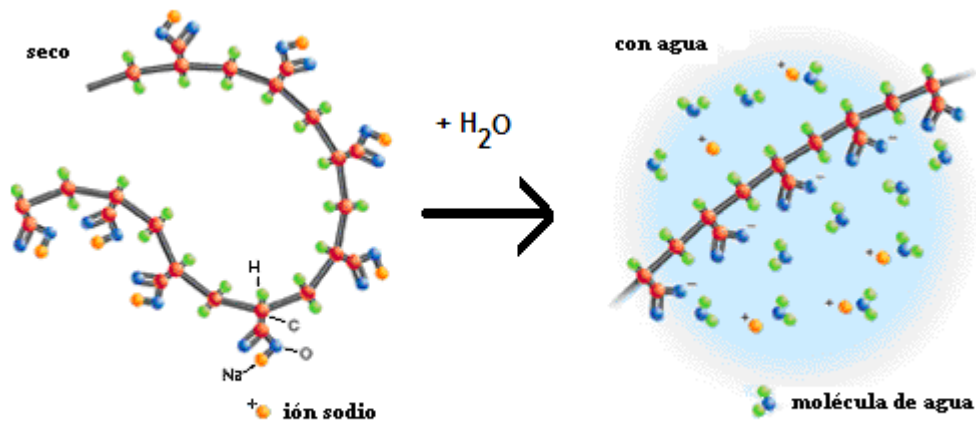


Imagen tomada de la revista Investigación y Ciencia

7. Formulaciones reportadas en la literatura

En lo que respecta a la polimerización en solución por calentamiento convencional, se encontraron las siguientes referencias las cuales se muestran en la siguiente tabla 1.7.

Ácido acrílico (mL)	Agua (mL)	% Vol del monómero	Iniciador	Temperatura °C	Tiempo	Referencia
25	75	25	Bisulfito de sodio: 0.0625g y persulfato de potasio: 0.125g	60	2 horas	[6]
10	90	10	Persulfato de amonio:0.2g	90	No reportado	[6]
239	611.1	28.11	Persulfato de sodio: 0.5 g ter-butyl hidroperoxido: 0.3 g tiosulfato pentahidrato de sodio: 0.6g	70	2-3 horas	[9]
5.5	15	26.82	Persulfato de potasio: 0.15g	80	1 hora y cuarto	[28]
17	83	17	Activación por plasma	85	1 hora y veinte	[23]
6	15	28.57	Persulfato de amonio: 0.0713g	70	3 horas y media	[20]

Tabla 1.7 Comparación de formulaciones para obtener poli(ácido acrílico) y su sal de sodio en la literatura.

Al observar la tabla 1.7, vemos que los tiempos de polimerización reportados por métodos convencionales son de mínimo una hora y cuarto.

La proporción %vol de monómero respecto al agua varía de 10 a 28.5%.

En nuestro experimento nos basaremos en el último artículo de la tabla, e intentaremos reducir el tiempo de 3 horas y media mediante la activación por microondas.

8. Información económica:

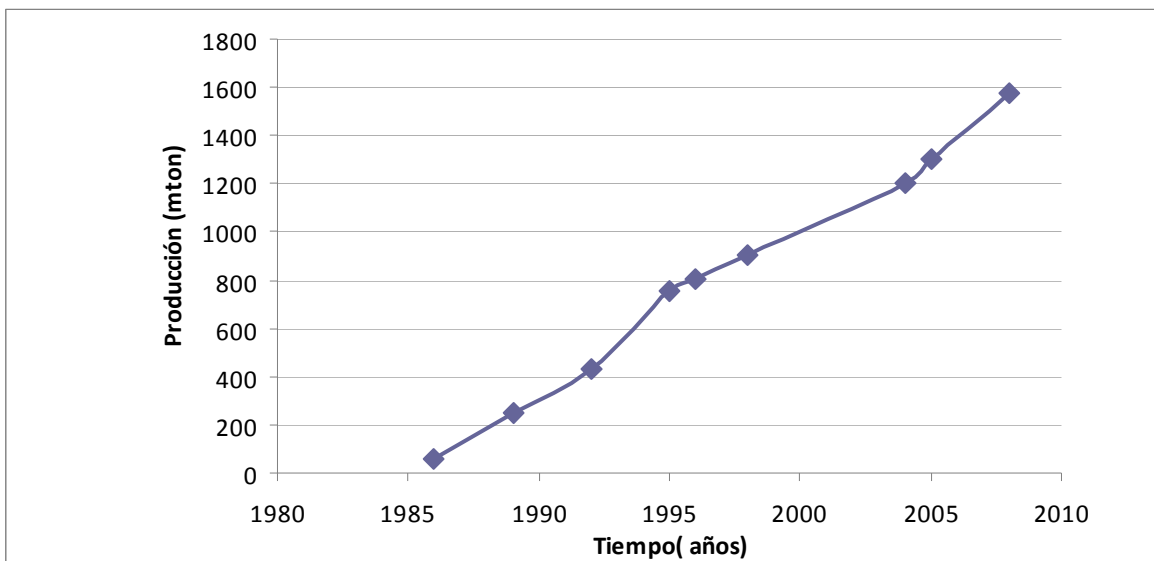
A continuación se presenta la producción de polímeros superabsorbentes a nivel mundial [9] [31] en las tablas 1.8a y 1.8b y en la gráfica 1.8:

Productor	1986	1989	1992	1995	1996	1998	2004	2005	2008
Allied Colloids	2	2	11.4	15.5	15.5	30.9			
AMCOL		20	20	110	120	120			
Arakawa	4	4	6	6	6	6			
Alochem		5	8	9	12	12			
Dow Chemical	22.7	46.4	60	90	90	120			
US	22.7	36.4	50	50	50	80			
Europe		10	20	40	40	40			
Formosa Plastics		0	6	12	12	12			
Hoechs		29	55	97	97	97			
US (Hoechst Celanese)		24	40	69	69	69			
Europe (Caselia)		5	15	28	28	28			
Keo Soap		5	10	10	10	10			
Kolon				12	12	24			
Mitsubishi		0	10	10	10	10			
Naico		20	30	45.5	45.5	45.5			
Nippon Shokubai	15	37.9	84	131	141	141			
US		6	12	30	36	36			
Europe		0.4	12	20	24	24			
Japan	15	31.5	60	81	81	81			
Nippon Synthetic		3	4.5	6.8	10	10			
Sxnyn	8	17	20	50	55	55			
Sckisur		0	3	6	6	6			
SNF		0	0	2	7	22			
Stockhausen		50	79.5	110.9	110.9	110.9			
US		20	29.5	55.5	55.5	55.5			
Europe		30	50	55.5	55.5	55.5			
Sumitonxo	3.1	5.6	8	22	32	59			
Toa Goxei		0	10	10	10	10			
Total	54.8	244.9	435.4	755.8	802	901.4	1200	1300	1580

Tabla 1.8a Capacidad de producción mundial entre 1986 y 2008 de los principales productores de polímeros superabsorbentes en miles de toneladas por año.

Productor	2008
Evonik Industries	440
US	250
Europe	190
Nippon Shokubai	410
Japan	260
US	60
Europe	60
China	30
BASF	340
US	180
Europe	140
Thailand	20
San-Dia Polymers	180
Japan	125
China	55
Sumitomo Seika	140
Japan	85
Singapore	55
Kolon (Korea)	70
Total (mton/año)	1580

Tabla 1.8b Capacidad de producción mundial en el año 2008 de los principales productores de polímeros superabsorbentes en miles de toneladas por año.



Gráfica 1.8 Capacidad de producción mundial de polímeros superabsorbentes de 1986 a 1998.

Como podemos observar en la tabla 1.8 y la gráfica 1.8, con el paso de los años ha ido aumentando la producción de superabsorbentes debido a que esta tecnología es mucho más efectiva que las precedentes: En efecto, los polímeros superabsorbentes pueden absorber cientos de veces su peso en agua desionizada.

Además, podemos ver que los líderes en la producción de este polímero en 1998 eran AMCOL (120 mil ton/año), Dow Chemical (120 mil ton/año), Nippon Shokubai (141 mil ton/año) y Stockhausen (110.9 mil ton/año) mientras que en el año 2008 fueron Evonik Industries (440 mil ton/año), Nippon Shokubai (410 mil/ton año), BASF (340 mil ton/año), San Dia Polymers (180 mil ton/año) y Sumitomo Seika (140 mil ton/año).

Observamos que Nippon Shokubai se mantiene como líder mundial en la producción de polímeros superabsorbentes desde 1992 a 2008, y que en esos 16 años la producción de SAP a nivel mundial se ha multiplicado por tres punto cinco, pasando de 435 a 1580 mil ton/año.

9. Aplicaciones:

Aplicaciones y usos de los poliacrilatos superabsorbentes [9]:

-Pañales para bebés:

En este caso debido a los iones y sales de la orina, la capacidad de absorción varía entre 60 y 80 veces el peso del poliacrilato.

-Productos de higiene femenina.

-Productos de incontinencia para la gente mayor.

-Absorbentes en cables de transmisión y centrales eléctricas.

-Limpieza de residuos médicos en hospitales.

-En la agricultura y la horticultura acondicionando la tierra para que retenga el agua.

En la agricultura, la aplicación del polímero superabsorbente (SAP) se puede dividir en los dos métodos siguientes [10]:

a) Mezclar el SAP seco en la tierra, como por ejemplo:

- En la “cama de cultivo” arroz, vegetales y pimientos.
- En arena y “caída inteligente de agua” en las zonas secas para cultivar vegetales en el llamado “cultivo ahorrador de agua”
- En la “cama de cultivo” para el crecimiento aislado de vegetales, champiñones y otras “camas artificiales”

b) Usar el SAP con agua absorbida:

- El método de sembrado fluido en el cual las semillas se plantan directamente en el hidrogel.
- Plantando la raíz de árboles y vegetales en hidrogels.
- Rociando la mezcla de materiales orgánicos, SAP y semillas de pasto en pendientes.

Se han hecho experimentos [11] en el desierto de Guerrero Negro, Baja California, México para cultivar vegetales usando polímeros superabsorbentes. Este desierto es conocido por ser el campo de sal más grande del mundo; la precipitación anual promedio es de 78 mm. Se observó un crecimiento significativo en la producción de la col de Shanghai y que a mayor irrigación, mayor producción del vegetal.

-En los viveros y el cultivo de flores para reducir el volumen y la frecuencia de riego.

-En el pasto de los campos de golf, de fútbol y de atletismo dónde es vital que la cancha esté en perfecto estado lo cual implica un mantenimiento muy caro.

10. Pruebas de caracterización

Existen métodos avanzados para caracterizar polímeros como son los siguientes:

-FTIR (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier) [12]

-Análisis térmico [13]

Con el análisis térmico se evalúa un parámetro físico determinado en función de la temperatura; las principales técnicas analíticas son

- a) Termogravimetría (TGA)
- b) Análisis térmico diferencial (DTA)
- c) Análisis termomecánico (TMA)
- d) Análisis dinámico mecánico (DMA)

CAPÍTULO II

II-Desarrollo experimental

En este capítulo se describen el equipo y materiales utilizados para sintetizar los homopolímeros poli(ácido acrílico), poliacrilato de sodio y poliacrilato de amonio, sus condiciones de reacción y métodos de caracterización.

Se llevó a cabo en primer lugar la extracción del inhibidor, después se prepararon las mezclas reaccionantes con la misma formulación pero unas con hidróxido de sodio y las otras con hidróxido de amonio, y se polimerizaron en el horno de microondas variando potencia del horno de microondas y tiempo de reacción. Posteriormente, se calcularon los rendimientos de reacción de ambos polímeros, se midió la temperatura de la disolución polimérica, se hicieron pruebas de absorción de agua, se midió la cinética de absorción de agua, y se caracterizaron las muestras con mayores rendimientos.

Las variables independientes fueron el tiempo de reacción y la potencia del horno de microondas. Las variables dependientes fueron el rendimiento de reacción, la temperatura de la disolución polimérica y la capacidad de absorción de agua de los polímeros obtenidos.

1. Extracción del inhibidor

Material y equipo

Vidrio de reloj, balanza digital de 5 cifras significativas modelo GA200 marca OHAUS, espátula, envase ámbar de 100 mL, pipeta de 10 mL, vaso de precipitados de 150 mL.

Reactivos

Monómero: Ácido acrílico marca Aldrich con 200 ppm de inhibidor MEHQ

Substancias químicas: Resina intercambiadora de iones A-21 marca SIGMA-ALDRICH.

Procedimiento

Se pesaron 0.5 gramos de resina intercambiadora iónica A-21 con la ayuda de una balanza digital, y se introdujo en un envase ámbar de 100 mL.

Se retiró del frasco inicial del monómero una cantidad aproximada de 150 mL en un vaso de precipitados, después mediante una probeta se introdujeron los 150 mL de monómero en el envase ámbar con la resina intercambiadora. Se cerró el envase perfectamente y se dejó reposar durante 24 horas para permitir un intercambio iónico total.

Cálculo de la cantidad de resina intercambiadora para retirar el inhibidor:

Capacidad de intercambio iónico = 4.8 meq A21/gA21

PM = 110.13 g/mol

Sólo hay un equivalente, por lo tanto hay 110.13 gMEHQ/eq MEHQ

$$\frac{4.8 \text{ meq A21/gA21} \cdot 110.13 \text{ gMEHQ/eqMEHQ}}{1000} = 0.5286 \text{ gMEHQ/gA21}$$

Gravedad específica del MEHQ = 1.55

$$\frac{0.5286 \text{ gMEHQ/gA21}}{1.55} = 0.3410 \text{ mL MEHQ/gA21}$$

Por otra parte, si hay 200 µL de MEHQ en 1L de monómero,

hay 0.6 µL de MEHQ en 3mL de ácido acrílico.

Por lo tanto, si hay 341 µL de MEHQ en 1g de resina intercambiadora A21 ,

hay 0.6 µL de MEHQ en 0.001759g de A21.

Para 3 mL de ácido acrílico se necesitan 0.00175 g de resina intercambiadora, por lo tanto para 150 mL(50 reacciones) se necesitan 0.2639 g. Se puso un exceso (0.5g) de resina intercambiadora para garantizar la extracción del inhibidor.

2. Preparación de la mezcla reaccionante

Material y equipo

Espátula, vidrio de reloj, balanza digital de 5 cifras significativas modelo GA200 marca OHAUS, matraz erlenmeyer de 50 mL, matraz aforado de 100 mL, pipeta de 10 mL, pipeta de 1 mL, piseta con agua desionizada, matraz bola de dos bocas de 50 mL, tapón de corcho con termómetro de alcohol, globo de látex.

Reactivos

Ácido acrílico sin inhibidor, perlas de Hidróxido de sodio al 98.8% marca J.T.Baker, hidróxido de amonio 15 M marca Aldrich, N,N metilenbisacrilamida como agente entrecruzante, persulfato de amonio al 98% como iniciador marca Sigma-Aldrich, agua desionizada como disolvente. Se usó nitrógeno gas como medio inerte para eliminar el oxígeno del reactor.

En la tabla 2.2a vemos un resumen de los componentes de la mezcla reaccionante y de sus funciones.

Reactivo	Fórmula	Función
Ácido acrílico	$C_3H_4O_2$	Monómero
Hidróxido de amonio 5M	NH_4OH	Agente neutralizador
Hidróxido de sodio 5M	$NaOH$	Agente neutralizador
N,N metilenbisacrilamida	$C_7H_{10}N_2O_2$	Agente entrecruzante
Persulfato de amonio	$(NH_4)_2S_2O_8$	Iniciador
Agua desionizada	H_2O	Disolvente

Tabla 2.2a Componentes de la mezcla reaccionante.

Formulaciones

A continuación se presentan en las tablas 2.2.b y 2.2c las formulaciones empleadas para la síntesis del poliacrilato de sodio y de amonio.

Reactivo	Vol(mL)	Densidad (g/mL)	Masa (g)	%peso	Masa molar (g/mol)	Cantidad de materia (mol)	%mol
Ácido acrílico	3	1.051	3.153	23.51	72	0.0437	8.28
Hidróxido de sodio 5M	2.3	1.18	2.714	20.23	40	0.0678	12.83
N,N metilen-bisacrilamida			0.00715	0.0533	154.17	4.63E-05	0.0087
Persulfato de amonio			0.0356	0.2654	228.2	0.00015	0.0295
Agua desionizada	7.5	1	7.5	55.92	18	0.4166	78.83
TOTAL			13.40	100		0.52	100

Tabla 2.2b Formulación del poliacrilato de sodio.

Reactivo	Vol(mL)	Densidad (g/mL)	Masa (g)	%peso	Masa molar (g/mol)	Cantidad de materia (mol)	%mol
Ácido acrílico	3	1.051	3.153	24.65	72	0.0437	8.41
Hidróxido de amonio 5M	2.3	0.91	2.093	16.36	35	0.0598	11.48
N,N metilen-bisacrilamida			0.00715	0.0559	154.17	4.63E-05	0.0089
Persulfato de amonio			0.0356	0.2783	228.2	0.00015	0.0299
Agua desionizada	7.5	1	7.5	58.64	18	0.4166	80.0572
TOTAL			12.78	100		0.52	100

Tabla 2.2c Formulación del poliacrilato de amonio.

Se sintetizaron de las sales de poliacrilato de sodio y de amonio con un porcentaje de neutralización del 26.6%. No se neutralizó completamente debido a que se sabe por la literatura que tiene una gran influencia sobre la capacidad de absorción de los poliacrilatos y a grandes porcentajes de neutralización se ve disminuida.

Preparación de soluciones:

Se preparó una solución 5 M de hidróxido de sodio y una solución 5M de hidróxido de amonio:

Solución de hidróxido de sodio:

Se agregaron 20.24 gramos de hidróxido de sodio al 99% en un matraz aforado de 100 mL y se llevó al aforo con agua desionizada.

Solución de hidróxido de amonio:

Se diluyeron 33.3 mL de hidróxido de amonio 15 M en agua desionizada hasta tener un volumen final de 100 mL de disolución. También se llenó un globo con nitrógeno para tener un medio libre de oxígeno que pudiera impedir la polimerización. Se pesaron 0.00715 gramos de N,N metilenbisacrilamida y 0.0356 gramos del iniciador en la balanza analítica digital. Se extrajeron del frasco ámbar 3 mL de ácido acrílico con una pipeta de 10 mL. Se midieron 7.5 mL de agua desionizada con la pipeta de 10 mL. Se introdujeron primero el agua desionizada y después el ácido en un matraz erlenmeyer de 50 mL al cuál se le agregaron 2.3 mL de la solución de hidróxido de sodio o de amonio de concentración 5 M. Se tapó el matraz con un tapón de corcho, se agitó la mezcla y se vertió en el matraz globo de dos bocas. Posteriormente se agregaron el agente entrecruzante y el iniciador. Se tapó una boca con el tapón de corcho con termómetro, y se burbujeó la mezcla por la otra boca con nitrógeno durante 30 segundos y se le puso de inmediato el globo con el nitrógeno previamente preparado.

3. Polimerización en horno de microondas

Material y equipo

Matraz bola de dos bocas de 50 mL, globo con nitrógeno, tapón de corcho con termómetro de alcohol, horno de microondas con tiempo y diferentes potencias Modelo MS-0747C marca LG, soporte de caucho, horno, balanza digital de 5 cifras significativas modelo GA200 marca OHAUS, espátula, vidrio de reloj.

Reactivos

-Mezcla del punto anterior. Ver tablas 2.2.b y 2.2.c.



Procedimiento:

Se introdujo el matraz bola en el centro del horno de microondas, atado a un soporte de corcho para que la mezcla reactiva se encontrara a una altura más elevada dentro del horno de microondas y por lo tanto recibir con mayor intensidad las radiaciones. El globo con nitrógeno tenía la función de crear un ambiente adecuado para la reacción de polimerización ya que el oxígeno presente en el aire podía inhibir la reacción.

El tapón del termómetro debía estar perfectamente sellado para impedir que el nitrógeno se saliera del matraz.

Para la síntesis del poliacrilato de sodio:

Se usó la formulación de la tabla 2.2b. Se efectuó una reacción sin iniciador a potencia máxima de 900 W variando el tiempo. Se efectuaron 7 reacciones variando el tiempo de 19 a 35 segundos a una potencia constante de 100 W.

Para la síntesis del poliacrilato de amonio:

Se usó la formulación de la tabla 2.2c. Se efectuaron 6 reacciones variando el tiempo de 20 a 33 segundos a una potencia en el horno de microondas constante de 100W. Se efectuaron 5 reacciones variando la potencia de 300 a 700 Watts a un mismo tiempo de 6 segundos.

Secado:

Se vertió la solución polimérica en una caja Petri de cristal previamente pesada y etiquetada y rápidamente se metió en el horno a 40° C. Se dejó unas 2-3 horas hasta que se evaporó el agua y el ácido acrílico sin reaccionar. Se obtuvo un polvo y en algunos casos una película.

Cálculo del rendimiento de la reacción:

Se pesó la muestra totalmente seca y se comparó con el peso inicial del monómero.

Se calculó el rendimiento de la siguiente manera:

% de Rendimiento del polímero=

Peso final del polímero/Peso inicial del monómero *100

Claves de experimento

A continuación se muestran las tablas 2.3a y 2.3b con las claves de cada experimento para el poliacrilato de sodio y de amonio.

Muestra	Polímero	Características
PS1	Poliacrilato de sodio	Sin iniciador, 35 segundos, 900 Watts
PS2	Poliacrilato de sodio	19 segundos, 100 Watts
PS3	Poliacrilato de sodio	21 segundos, 100 Watts
PS4	Poliacrilato de sodio	23 segundos, 100 Watts
PS5	Poliacrilato de sodio	26 segundos, 100 Watts
PS6	Poliacrilato de sodio	28 segundos, 100 Watts
PS7	Poliacrilato de sodio	30 segundos, 100 Watts
PS8	Poliacrilato de sodio	35 segundos, 100 Watts
PS9 y PS10	Poliacrilato de sodio	Muestras comerciales, masa molar desconocida
PAcA1	Poliácido acrílico	Muestra comercial, masa molar 1,800

Tabla 2.3a Claves de los experimentos con poliacrilato de sodio y PAcA.

PA2	Poliacrilato de amonio	20 segundos, 100 Watts
PA3	Poliacrilato de amonio	23 segundos, 100 Watts
PA4	Poliacrilato de amonio	26 segundos, 100 Watts
PA5	Poliacrilato de amonio	28 segundos, 100 Watts
PA6	Poliacrilato de amonio	30 segundos, 100 Watts
PA7	Poliacrilato de amonio	33 segundos, 100 Watts
PAAP3	Poliacrilato de amonio	6 segundos, 300 Watts
PAAP4	Poliacrilato de amonio	6 segundos, 400 Watts
PAAP5	Poliacrilato de amonio	6 segundos, 500 Watts
PAAP6	Poliacrilato de amonio	6 segundos, 600 Watts
PAAP7	Poliacrilato de amonio	6 segundos, 700 Watts

Tabla 2.3b Claves de los experimentos con poliacrilato de amonio.

4. Pruebas de absorción de agua

Material y equipo

Tubos de ensaye de 10 mL, papel filtro malla 41, vaso de precipitados de 50 mL, espátula.

Reactivos

Agua desionizada, agua destilada, agua de la llave, poliacrilato de sodio obtenido en los experimentos PS2, PS3, PS4, PS5, PS6, PS7, PS8, y poliacrilato de amonio obtenido en los experimentos PA2, PA3, PA4, PA5, PA6, PA7.

Procedimiento

Se pesaron 10 mg de cada polvo con la balanza y se depositaron en un tubo de ensaye de 10 mL de capacidad previamente etiquetado. Después se agregaron 6 mL de agua desionizada, destilada o de la llave en el mismo tubo. Se dejó reposar 2 horas y se procedió a decantar el agua de los tubos de ensaye dejando nada más el gel formado. El agua retirada se filtró mediante un papel filtro malla 41 para recuperar el gel arrastrado de forma inevitable. Éste se recuperó con la espátula y se juntó con el gel del tubo de ensaye para realizar el pesado. Entonces, se hizo la operación siguiente:

$(W1-W0)/W0 =$ Absorción de agua expresada en g agua/g de polímero sólido.

Dónde W1 es la masa del gel obtenido y W0 la masa inicial del polvo pesado.

La absorción de agua es una medida de cuantas veces puede el polímero llegar a absorber su propio peso en agua.

5. Cinética de absorción

Material y equipo

10 Tubos de ensaye de 10 mL, papel filtro malla 41, vaso de precipitados de 50 mL, espátula, balanza digital de 5 cifras significativas modelo GA200 marca OHAUS.

Reactivos

Agua desionizada, poliacrilato de amonio.

Procedimiento

Se pesaron 100 mg del polvo del poliacrilato de amonio y se depositaron en diez tubos de ensaye de 10 mL de capacidad previamente etiquetados. Después se agregaron 6 mL de agua desionizada en cada tubo. Luego, se tomaron muestras (una muestra por tubo) a los 10, 20, 30, 40 y 60 minutos y se procedió como en el punto 5 para medir la absorción de agua.

6. Caracterización

Se realizaron las siguientes pruebas de caracterización para el poliacrilato de sodio y de amonio, con las muestras de mayor rendimiento:

- a) FTIR (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier)
- b) Termogravimetría (TGA)
- c) Análisis térmico diferencial (DTA)

Equipo

-El FTIR fue realizado con un espectrómetro FTIR modelo 1605 marca Perkin-Elmer, las muestras se manejaron en forma de pastillas de bromuro de potasio.

-Los estudios TGA y DTA fueron determinados con un termoanalizador marca Mettler-Toledo con un módulo de gravimetría modelo TGA/SDTA851^e, a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto en atmósfera de N₂ en un intervalo de temperatura de 0-450°C.

7. Pruebas de solubilidad y determinación del peso molecular

Material y equipo:

Pipeta de 1 mL, piseta con agua destilada, vaso de precipitados de 10 mL, espátula, matraz aforado de 10 mL, balanza digital de 5 cifras significativas modelo GA200 marca OHAUS, vidrio de reloj, 6 tubos de ensaye de 10 mL.

Reactivos:

Muestras de poliacrilato de sodio y poliacrilato de amonio sintetizados por microondas, dioxano anhidro con una pureza del 99.8% marca Aldrich, ácido clorhídrico con una pureza del 99.5% marca Aldrich diluido hasta una concentración de 0.2 mol/L, y cloruro de sodio con una pureza del 98% marca Aldrich, diluido hasta una concentración de 0.1 mol/L.

Procedimiento:

En base en las relaciones de Mark-Houwink-Sakurada que se vieron en el capítulo I.3 para obtener el peso molecular viscosidad promedio, se hicieron pruebas de solubilidad del poliacrilato de sodio y del poliacrilato de amonio para determinar si pese al agente reticulante que contenían se podían determinar los pesos moleculares de los polímeros obtenidos.

Muestra	Disolvente	Condiciones
PA5	Dioxano	30 °C
PS5	Dioxano	30 °C
PA5	HCl	14 °C
PS5	HCl	14 °C
PA5	NaCl	25 °C
PS5	NaCl	25 °C

Tabla 2.8 Pruebas de solubilidad del poliacrilato de amonio y del poliacrilato de sodio con los disolventes de las relaciones de Mark-Houwink-Sakurada.

8. Neutralización del poli(ácido acrílico) comercial a poliacrilato de amonio

Material y equipo:

Bureta, pipeta, vaso de precipitados, espátula, balanza digital de 5 cifras significativas, matraz erlenmeyer, pH-metro

Reactivos:

-Solución de hidróxido de amonio 15 M marca Aldrich. Se diluyeron 33.3 mL de hidróxido de amonio en agua desionizada hasta tener un volumen final de 100 mL de disolución. Se obtuvo una disolución de hidróxido de amonio 5 M.

-Solución de poli(ácido acrílico) de concentración 5% preparada con polvo de poli(ácido acrílico) de masa molar 1,800 marca Aldrich.

Procedimiento:

-Por medio de una bureta agregamos la solución de hidróxido de amonio 5 M a 20 mL de la disolución de poli(ácido acrílico). El objetivo era añadir hidróxido hasta obtener un precipitado y seguir añadiendo hasta que acabara la precipitación. Como se discute en el capítulo III, no se obtuvo el precipitado pero se pudo intuir el inicio de la reacción. Al mismo tiempo, se midió el pH de la solución de poli(ácido acrílico) durante todo el experimento de forma que se observó el pH al que tuvo que haber empezado la precipitación y el pH al que tuvo que haber finalizado. Se hizo una gráfica de pH contra cantidad de hidróxido de amonio. Los datos de pH y volumen adicionado de solución básica de hidróxido de amonio se reportan en el capítulo III, en la gráfica y en la tabla 3.B.5.

-La neutralización por este método sólo se hizo para el poliacrilato de amonio. La sal de sodio se obtuvo únicamente como se vio anteriormente, durante la polimerización por microondas.

CAPITULO III

III-Resultados y discusión

Siguiendo el método descrito en el capítulo II, se obtuvieron polvos blancos para el poliacrilato de sodio, ligeramente amarillentos para el de amonio, y en algunos casos películas no flexibles cuando el rendimiento era bajo.

Cabe mencionar que no se logró polimerizar a las sales del poli(ácido acrílico) activando la reacción con microondas y sin iniciador.

A) Poliacrilato de sodio

1. Efecto del tiempo de polimerización en el rendimiento de la polimerización del poliacrilato de sodio

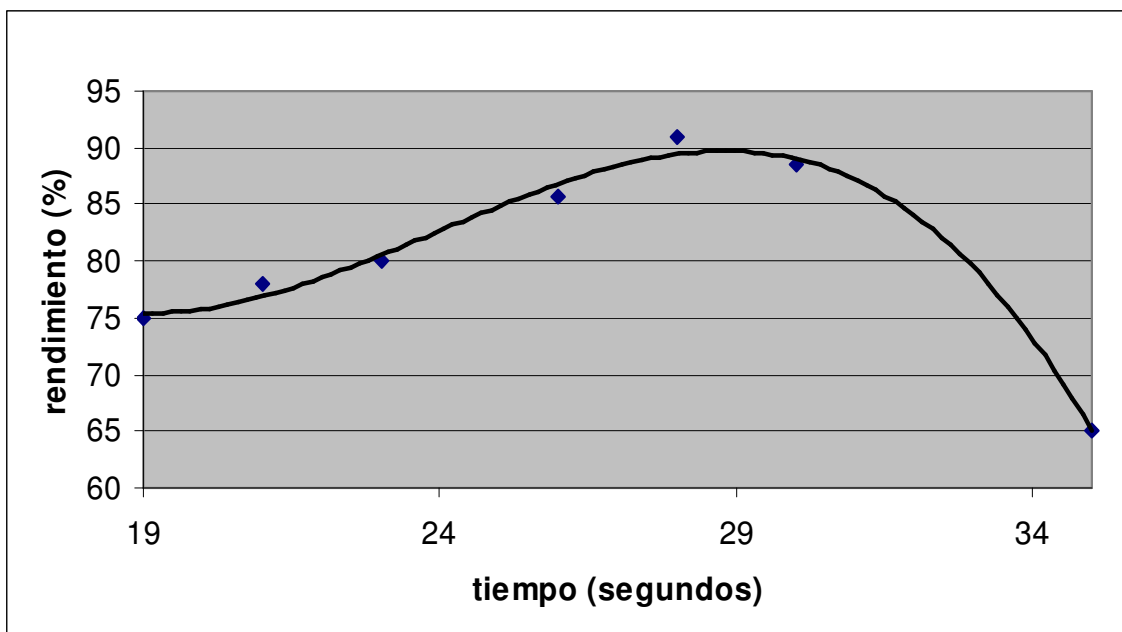
Cabe mencionar que al inicio se hicieron varias pruebas con tiempos más altos porque no se pensaba que al activar con microondas fuera tan rápida la polimerización. También se probaron diferentes potencias, pero se decidió que fuera de 100 Watts porque es la que ofrecía más puntos debido a que tardaba más en polimerizar. El problema principal es que se formaba un gel dentro del reactor si se dejaba demasiado tiempo expuesto a las microondas y éste era difícil de retirar del matraz globo y posteriormente de secar en el horno. Esto fue debido a que al ser nuestro polímero de carácter superabsorbente, tenía la desventaja de absorber agua al momento de formarse. Quizás otro disolvente como el tolueno hubiera sido más adecuado para este fin, pero no tendría la ventaja de ser tan económico, además que para formar la sal era indispensable una disolución acuosa de hidróxido de sodio o de amoníaco.

Por lo tanto, había que tener cuidado y elegir tiempos en los cuales ya se observara mayor viscosidad pero que todavía permaneciera líquido. Así mismo, al

retirar el reactor del horno de microondas, esto debía hacerse con rapidez y verter el líquido resultante en la caja Petri, la cual de inmediato se metía al horno para evaporar el agua empleada como medio de reacción.

En la gráfica y en la tabla 3.A.1 observamos que la reacción es muy rápida, y que a mayor tiempo en el horno de microondas se obtiene un mayor rendimiento: Vemos que a los 23 segundos de exposición a las microondas se alcanza un alto rendimiento del 80% el cual aumenta hasta los 28 segundos alcanzando el 91%. Se trata de un 11% más en tan sólo 5 segundos. Sin embargo, después de este valor máximo disminuye el rendimiento de forma considerable hasta un 65%. Es probable que después de este tiempo baje el rendimiento del polímero debido al fenómeno de depolimerización por el exceso de energía. Si traspasábamos el límite de tiempo de exposición a las microondas a 40 segundos y a 100 Watts, la mezcla bullía y se formaba el gel.

A continuación presentamos en la gráfica y en la tabla 3.A.1 el efecto del tiempo de polimerización en el rendimiento del poliacrilato de sodio.



Gráfica 3.A.1: Rendimiento del poliacrilato de sodio vs tiempo de polimerización a 100 Watts y una temperatura inicial de 25°C.

Muestra	Tiempo(segundos)	Rendimiento (%)
PS2	19	75
PS3	21	78
PS4	23	80
PS5	26	85.6
PS6	28	91
PS7	30	88.5
PS8	35	65

Tabla 3.A.1: Rendimiento del poliacrilato de sodio en función del tiempo de polimerización a 100 Watts de potencia y una temperatura inicial de 25°C.

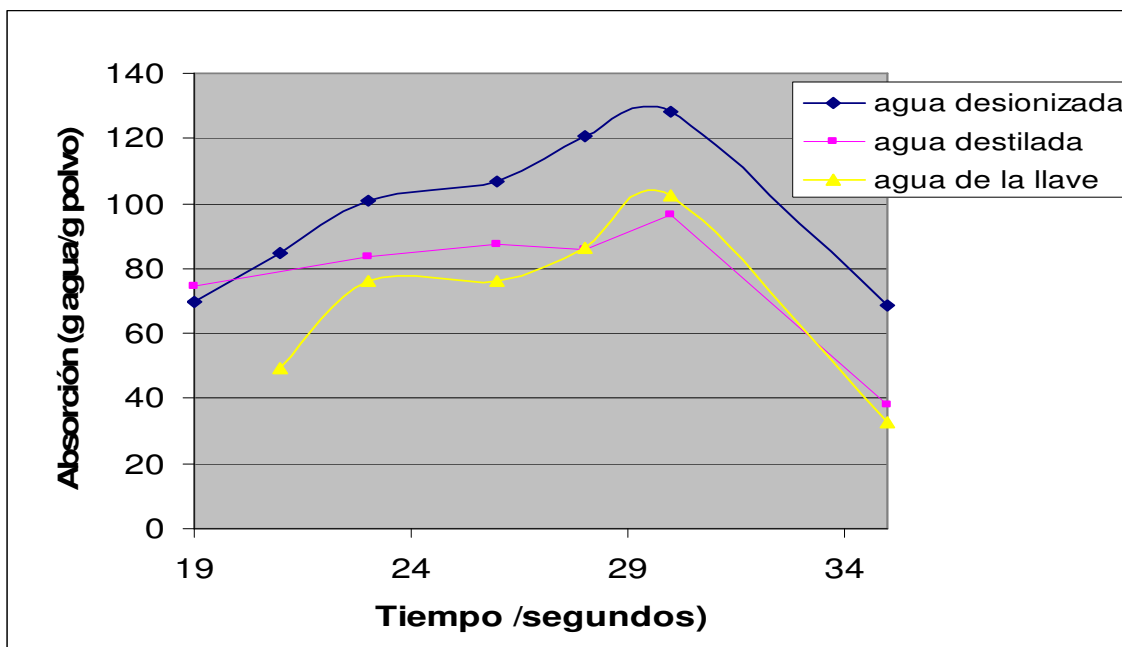
2. Capacidad de absorción de agua del poliacrilato de sodio y efecto de la salinidad en ésta

El método que se usó para determinar este experimento fue diseñado en el laboratorio ya que los artículos reportados solo mencionan cómo realizar el cálculo pero no cómo determinar la masa del gel. Se optó por tubos de ensaye por comodidad y porque eran muchas muestras, y de filtrar el agua después de decantar puesto que ésta arrastraba gel que sólo era visible al momento de filtrarla. Este gel se añadía al resto contenido en el tubo del experimento y se procedía al pesado.

Mediante la Gráfica 3.A.2 y las Tablas 3.A.2a, 3.A.2b y 3.A.2c se deduce que el tipo de agua influye bastante en la capacidad de absorción de nuestro polímero superabsorbente: El agua que está desprovista de iones es la que fue absorbida mejor por el poliacrilato de sodio. El agua destilada pese a no tener sales como el agua de la llave, fue absorbida en menor cantidad que el agua desionizada, y siempre presentó una mayor absorción por parte del polímero que el agua de la llave menos en el valor máximo, aunque permanecen muy cercanos. En efecto, se observa que el agua destilada alcanzó en su máximo el 75% de capacidad a ser absorbida respecto al agua desionizada mientras que el agua de la llave alcanzó el 80% con respecto al valor alcanzado de la absorción de agua desionizada.

Por otra parte, se observa un comportamiento similar al del rendimiento: a mayor tiempo de reacción en el horno de microondas se obtiene una mayor absorción de agua. Además, existe un valor máximo después del cuál disminuye la absorción de agua el cual se sitúa aproximadamente a los 30 segundos en todos los casos. Esto probablemente se deba a que a mayor rendimiento, se obtiene una mejor estructura y por lo tanto una mejor incorporación del agente reticulante, lo que favorece una mayor absorción de agua.

A continuación presentamos en las gráfica 3.A.2 y en las tablas 3.A.2a, 3.A.2b, 3.A.2c el efecto del tiempo de polimerización y del tipo de agua empleada en la prueba de capacidad de absorción de agua del poliacrilato de sodio.



Gráfica 3.A.2: Capacidad de absorción de agua del poliacrilato de sodio vs tiempo de polimerización a 25°C para un tiempo de equilibrio en contacto con el agua de 24 horas.

Muestra	Tiempo de reacción(segundos)	g agua/g PS
PS2	19	69.97
PS3	21	84.77
PS4	23	100.8
PS5	26	107
PS6	28	120.58
PS7	30	128.08
PS8	35	68.65

Tabla 3.A.2a: Capacidad de absorción de agua desionizada del poliacrilato de sodio en función del tiempo de polimerización a 25°C para un tiempo de equilibrio en contacto con el agua de 24 horas.

Muestra	Tiempo(segundos)	g agua/g polvo
PS2	19	74.41
PS3	21	27.51
PS4	23	83.88
PS5	26	87.27
PS6	28	85.91
PS7	30	96.43
PS8	35	38.10

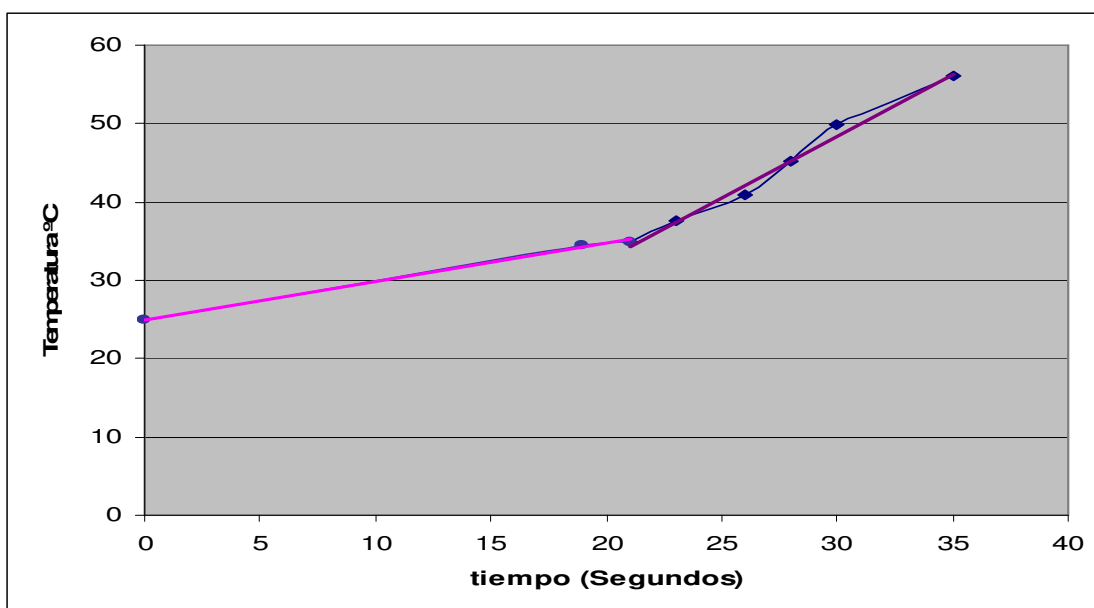
Tabla 3.A.2b: Capacidad de absorción de agua destilada del poliacrilato de sodio en función del tiempo de polimerización a 25°C para un tiempo de equilibrio en contacto con el agua de 24 horas.

Muestra	Tiempo(segundos)	g agua/g polvo
PS3	21	49.42
PS4	23	75.91
PS5	26	76.19
PS6	28	86.50
PS7	30	102.39
PS8	35	32.46

Tabla 3.A.2c: Capacidad de absorción de agua de la llave del poliacrilato de sodio (PS) en función del tiempo de polimerización a 25°C para un tiempo de equilibrio en contacto con el agua de 24 horas.

3. Variación en la temperatura de polimerización del poliacrilato de sodio con el tiempo

A continuación se muestra en la gráfica y en la tabla 3.3 la variación en la temperatura de polimerización del poliacrilato de sodio con el tiempo.



Gráfica 3.3: Temperatura del sistema reaccionante, poliacrilato de sodio vs tiempo de polimerización a una potencia de 100 Watts.

Tiempo (segundos)	Temperatura (°C)
0	25
19	34.5
21	34.9
23	37.5
26	40.9
28	45.1
30	49.9
35	56.1

Tabla 3.3: Temperatura del sistema reaccionante, poliacrilato de sodio en función del tiempo de polimerización a una potencia de 100 Watts.

La temperatura fue difícil de medir y los valores encontrados fueron aproximados. Hay que destacar que el simple hecho de retirar el reactor del horno de microondas implicaba un error de medición puesto que se perdía calor. En el caso del poliacrilato de amonio el error era tan grande que sólo se reportaron los valores para el poliacrilato de sodio.

Además, debido a que no se usó agitador porque no se podía meter en el horno de microondas y porque los tiempos de reacción eran muy pequeños, no se garantizaba que la temperatura fuera homogénea en todo momento dentro del reactor; por lo tanto los valores que mostraba el termómetro de alcohol al momento de detener la radiación no fueron del todo confiables.

La temperatura inicial fue la del ambiente, es decir 25°C . Se observa en la gráfica y en la tabla 3.3 que se trata de una tendencia lineal con un escalón. En la primera parte, de 0 segundos a 25°C hasta el valor de 21 segundos a una temperatura de 34.9°C , se tiene una pendiente de 0.47°C/s . El escalón empieza en el tiempo de 21 segundos y a una temperatura de 34.9°C . En ese punto se localiza un cambio claro en la pendiente de la curva que es cuando la reacción de polimerización libera calor, hasta alcanzar a los 35 segundos una temperatura de 56.1°C . En efecto, la nueva pendiente tiene un valor de 1.51°C/s , comparado a 0.47°C/s de la primera pendiente. Se trata por lo tanto de una reacción exotérmica.

No se dejó el sistema reaccionante más tiempo en el horno de microondas porque si dejábamos la mezcla hasta los 40 segundos de reacción, ésta hervía alcanzando temperaturas de 90°C , lo cual podía ocasionar una explosión y quisimos evitar esta situación por seguridad del equipo y de los integrantes. Además a esa temperatura se formaba de inmediato un gel dentro del reactor que era muy complicado de manejar por la dificultad que conllevaba tener que sacarlo y por el hecho de volver a obtener un polvo a partir de éste.

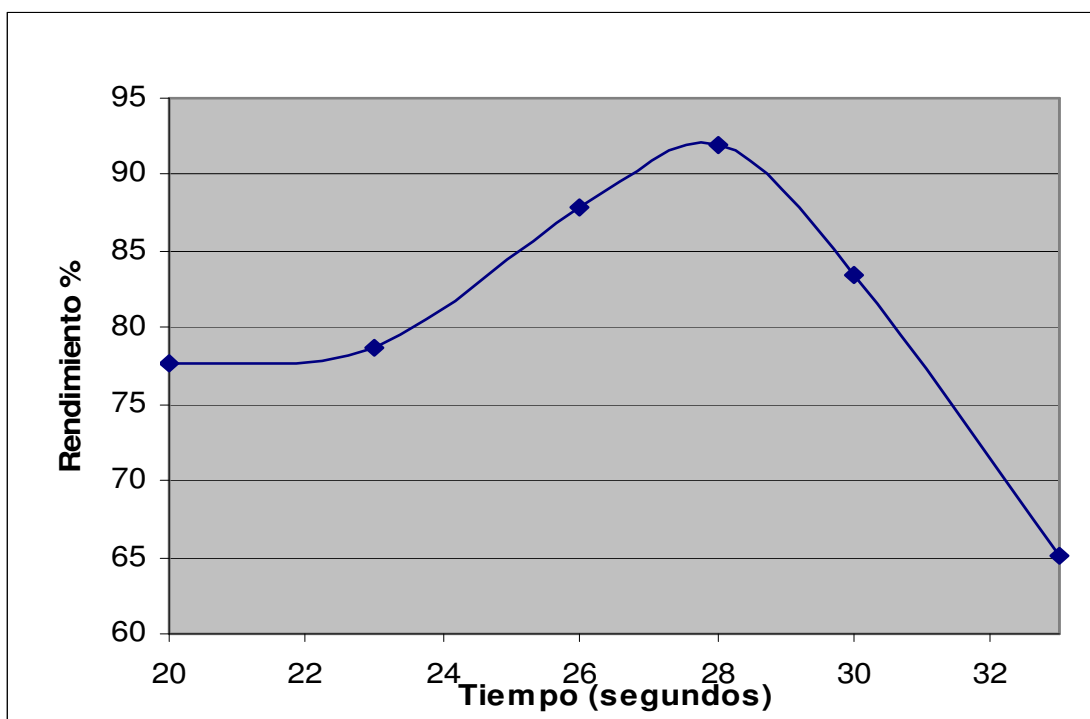
B) Poliacrilato de amonio

1. Efecto del tiempo de reacción en el rendimiento de la polimerización del poliacrilato de amonio

La reacción se llevó a cabo a 100 Watts como en el caso del poliacrilato de sodio para obtener mayor cantidad de puntos ya que la reacción es muy rápida cuando se activa por microondas.

Observamos en la gráfica y en la tabla 3.B.1 que a mayor tiempo en el horno de microondas, se obtiene un mayor rendimiento como en el caso del poliacrilato de sodio, alcanzando un valor máximo después del cual disminuye. Este rendimiento máximo se sitúa nuevamente a los 28 segundos como en el caso del poliacrilato de sodio. Sin embargo, se tiene un rendimiento final de 92% mientras que en el otro caso análogo fue del 91%, lo cual no supone una gran diferencia pero sí muestra que a un mismo tiempo y potencia se obtienen mejores resultados para el poliacrilato de amonio que para el de sodio.

En esta página se presenta el efecto del tiempo de reacción en el rendimiento de la polimerización del poliacrilato de amonio mediante la gráfica y la tabla 3.B.1.



Gráfica 3.B.1 Rendimiento del poliacrilato de amonio vs tiempo de polimerización a una temperatura inicial de 25°C a 100 Watts.

Muestra	Tiempo de reacción	Rendimiento %
PA2	20	77.59
PA3	23	78.75
PA4	26	87.82
PA5	28	91.98
PA6	30	83.44
PA7	33	65.02

Tabla 3.B.1 Rendimiento del poliacrilato de amonio en función del tiempo de polimerización a una temperatura inicial de 25°C a 100 Watts.

2. Capacidad de absorción de agua del poliacrilato de amonio y efecto de la salinidad en ésta

Se observa en la gráfica y en la tabla 3.B.2 un comportamiento similar al del poliacrilato de sodio: a mayor tiempo en el horno de microondas, lo cual supone un mayor rendimiento, se obtiene una mayor absorción de agua.

Sin embargo, existe un valor máximo después del cuál disminuye la absorción de agua el cual se sitúa aproximadamente a los 28 segundos que es cuando disminuye el rendimiento también.

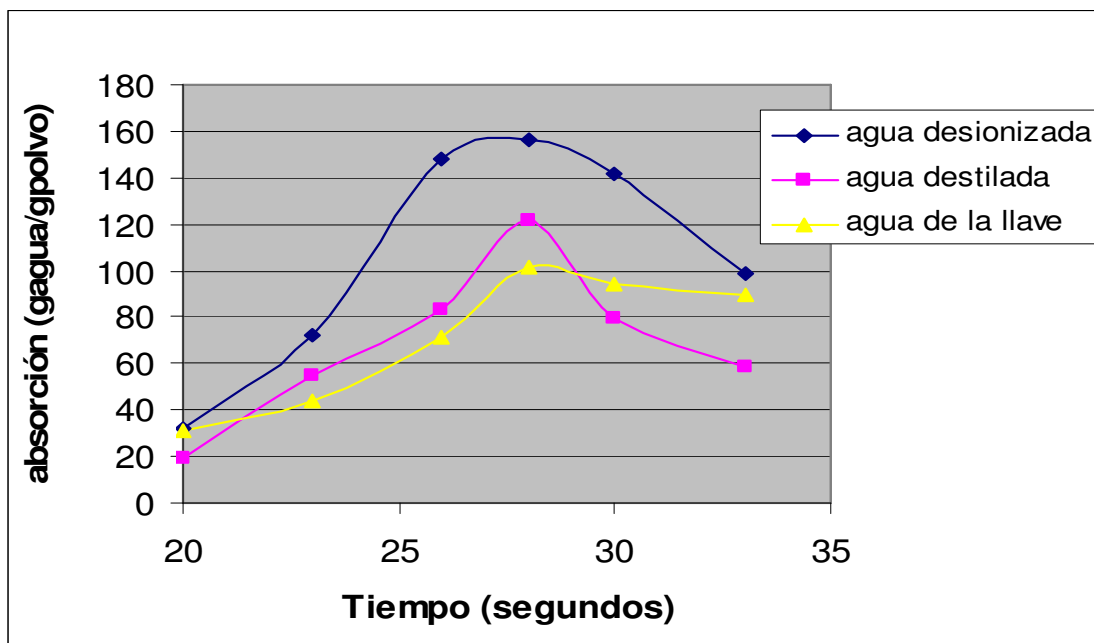
Además, se observa igual que se vio en el experimento análogo con poliacrilato de sodio que el tipo de agua es importante, puesto que con agua destilada y de la llave se obtuvo menor absorción que con agua completamente desionizada o sea que la cantidad de sales presentes en el agua modifican la cantidad de agua absorbida por el material polimérico. Sin embargo, a diferencia del poliacrilato de sodio, el poliacrilato de amonio absorbió:

-más agua desionizada alcanzando un valor máximo de 140 g agua/g de resina reportado en la tabla 3.B.2 en lugar de 128.08 g agua/g de polímero reportado en la misma tabla, lo cual supone un aumento del 9.3%.

-más agua destilada pues alcanzó un valor máximo de 121 g agua/g de polímero reportado en la tabla 3.B.2 en lugar de 96.43 g agua/g de polímero reportado en la misma tabla, lo cual supone un aumento del 25%.

- más agua destilada que agua de la llave, pues su valor máximo alcanzó 121 g agua/g de polímero reportado en la tabla 3.B.2 con respecto al valor observado de 101.47 g agua/g de polímero reportado en la misma tabla, lo cual es lógico ya que las sales disminuyen mucho la capacidad de absorción de los polímeros superabsorbentes.

A continuación se presentan en la gráfica y en las tablas 3.B.2 la capacidad de absorción de agua del poliacrilato de amonio en función del tiempo de polimerización y del tipo de agua.



Gráfica 3.B.2: Capacidad de absorción de agua del poliacrilato de amonio vs tiempo de polimerización a 25°C.

Muestra	tiempo	g agua desionizada/g polvo	g agua destilada/g polvo	g agua de la llave/g polvo
A2	20	63.95	19.58	30.72
A3	23	72.01	54.94	43.87
A4	26	148.26	83.60	71.25
A5	28	156.57	121.19	101.47
A6	30	140.00	79.04	93.82
A7	33	98.74	58.51	89.57

Tabla 3.B.2: Capacidad de absorción de agua desionizada, destilada y de la llave del poliacrilato de amonio en función del tiempo de polimerización a 25°C.

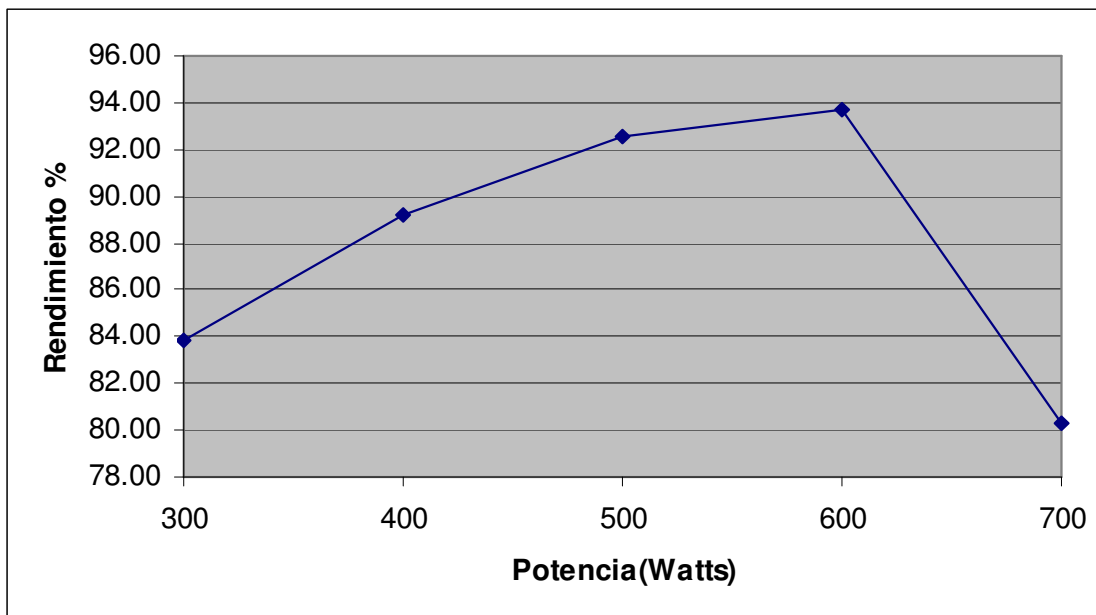
3. Efecto de la potencia del horno de microondas en el rendimiento de la polimerización del poliacrilato de amonio

Cabe mencionar que al inicio se hicieron varias pruebas con tiempos más altos a varias potencias, sin embargo debido a que hervía y provocaba una reacción violenta, además de que se formaba el gel, se llegó a un tiempo óptimo de 6 segundos, en el cual se pudieron manejar potencias de 300 a 700 Watts. Esto implicó un total de 5 puntos debido a la limitación del horno de microondas de trabajar de 100 en 100 Watts. Nuevamente, había que tener cuidado y elegir potencias en las cuales ya se observara mayor viscosidad pero que todavía permaneciera líquido. Se descartaron 100 y 200 Watts porque no se observó efecto en la viscosidad del monómero y por lo tanto nula o muy baja polimerización. Se descartó también 800 y 900 Watts debido a los problemas ya mencionados de pequeñas explosiones y formación de gel. Finalmente, al retirar el reactor del horno de microondas, esto debía hacerse con rapidez y verter el líquido resultante en la caja Petri, la cual de inmediato se metía al horno de secado a 40°C para secar el polímero obtenido.

Observamos en la gráfica y en la tabla 3.B.3 que a mayor potencia en el horno de microondas se obtiene un mayor rendimiento. Mientras que a 300 Watts ya se observa un rendimiento importante del 83.84%, al duplicar la potencia a 600 Watts se obtiene un rendimiento máximo del 93.74%. La cifra de 600 Watts podría significar mucha energía gastada, sin embargo el tiempo de polimerización sigue siendo muy bajo, puesto que se manejaron tiempos constantes de 6 segundos.

Sin embargo, al aumentar 100 Watts más, es decir a los 700 Watts, este rendimiento disminuye a 80.26% debido probablemente al fenómeno de depolimerización.

En la gráfica y en la tabla 3.B.3 se muestra el efecto de la potencia del horno de microondas en el rendimiento de la reacción de polimerización del poliacrilato de amonio.



Gráfica 3.B.3 Rendimiento del poliacrilato de amonio vs Potencia del horno de microondas a una temperatura inicial de 25°C y un tiempo de polimerización de 6 segundos.

Muestra	potencia	Rendimiento %
PAAP3	300	83.84
PAAP4	400	89.19
PAAP5	500	92.58
PAAP6	600	93.74
PAAP7	700	80.26

Tabla 3.B.3 Rendimiento del poliacrilato de amonio en función de la potencia del horno de microondas a una temperatura inicial de 25°C y un tiempo de polimerización de 6 segundos.

4. Cinética de absorción de agua del poliacrilato de amonio

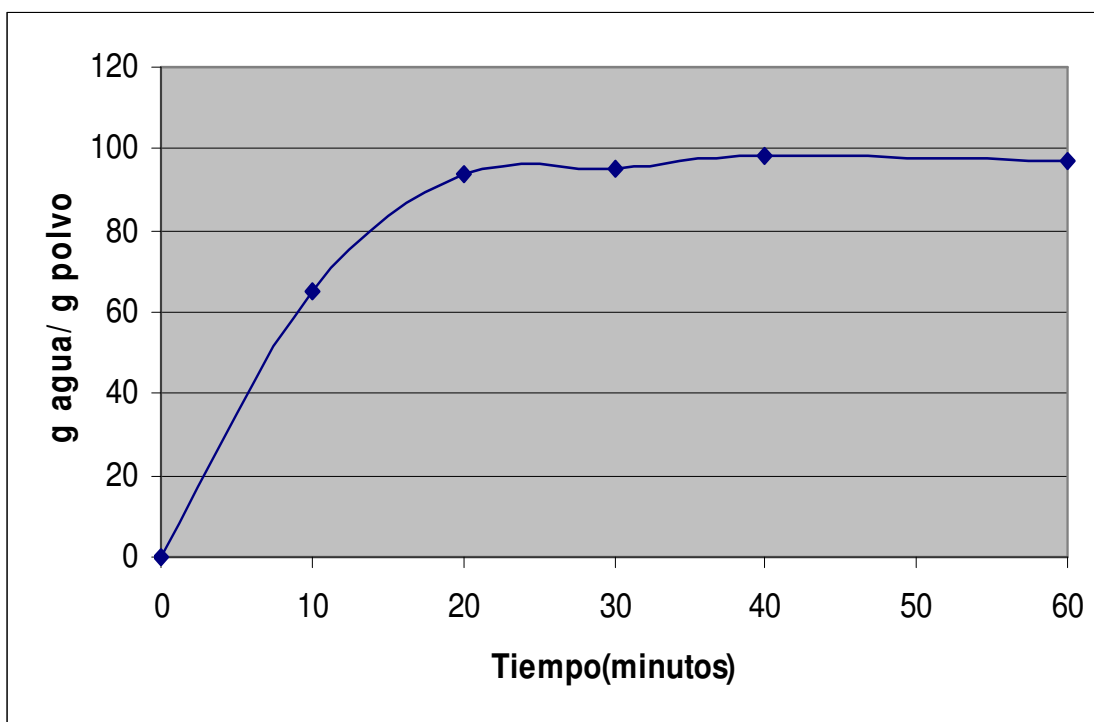
Este experimento también se diseñó totalmente ya que no se mencionaba en los artículos encontrados, la manera como se midió la cinética de absorción de agua por el polímero en cuestión.

Para fines prácticos, se prefirió usar varias muestras del mismo polímero sintetizado en el horno de microondas, en este caso fueron de la muestra PA7, a una sola muestra que se introdujera de nuevo en agua.

No se utilizó el polímero que absorbió mas agua ya que éste se usó para pruebas de caracterización, pero cualquier poliacrilato de amonio que sintetizamos era válido puesto que lo que se trataba era de medir la rapidez con la cual el polímero absorbía el agua.

Observamos en la tabla y en la gráfica 3.B.4 que a medida que aumenta el tiempo también aumenta la absorción de agua, además que el hinchamiento del poliacrilato de amonio es muy rápido ya que a los 10 segundos absorbe el 66% de su capacidad máxima ya que al cabo de cuarenta minutos ya no varía. Esto significa que al cabo de cuarenta minutos el poliacrilato de amonio alcanza su nivel de hinchamiento máximo que en este caso fue de 98.31 g agua/g de polímero.

Se muestra en esta página la cinética de absorción de agua de la muestra de poliacrilato de amonio PA7; los datos aparecen en la gráfica y en la tabla 3.B.4.



Gráfica 3.B.4 Absorción de agua desionizada del PAA, muestra PA7 a lo largo del tiempo a una temperatura de 25°.

TIEMPO	g agua/g polvo
0	0.00
10	65.34
20	94.11
30	95.24
40	98.31
60	96.90

Tabla 3.B.4 Absorción de agua del PAA, muestra PA7 a lo largo del tiempo a una temperatura de 25°C.

5. Neutralización del poli(ácido acrílico) comercial a poliacrilato de amonio

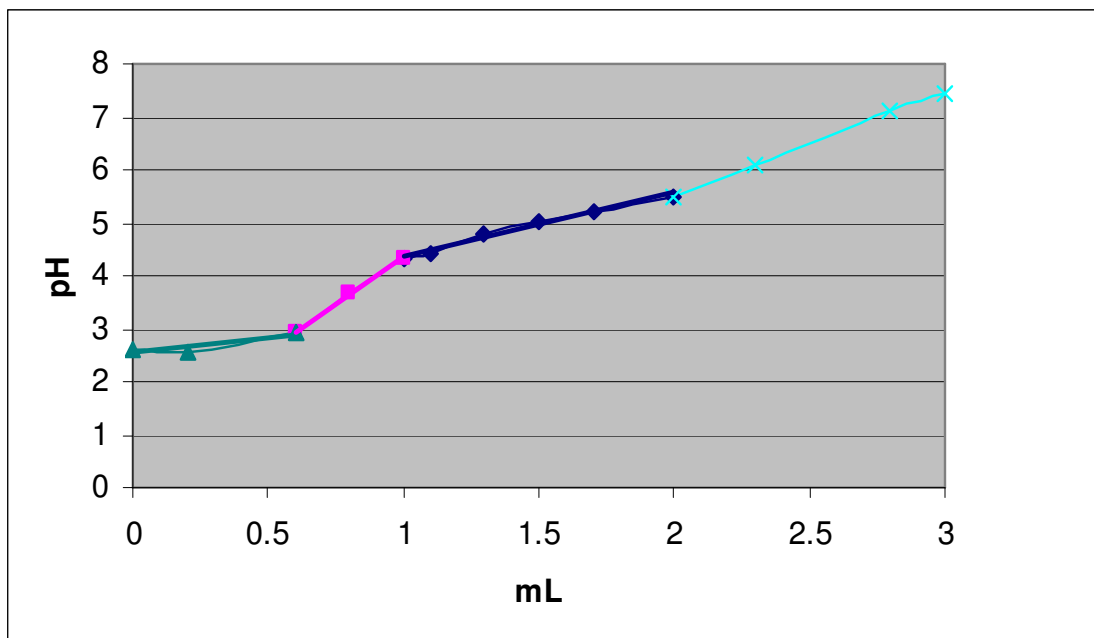
A una muestra de PAcA comercial de peso molecular 1,800, PAcA1, se fue agregando una solución concentrada de hidróxido de amonio 5M para obtener una curva de pH en función de la cantidad de agente neutralizador. En la gráfica 3.B.5, se observa una curva típica en forma de S:

Primero en los tres primeros puntos no hay mucho cambio de pH hasta el valor de 0.6 mL, y se tiene una pendiente con valor de $m=0.5$. En el valor correspondiente a un volumen de 0.6 mL se inicia un aumento de la pendiente hasta 1mL, obteniendo una pendiente con valor de $m=3.55$, pues el pH comienza a aumentar de forma importante de 2.91 hasta 3.69 en el valor de 0.8 mL, lo que indica que ya se estaba formando la sal de amonio del polímero. Se esperaba que en ese momento la sal de amonio empezara a precipitar, sin embargo pensamos que debido al bajo peso molecular de la muestra y a la ausencia de agente reticulante en la solución de amonio, no precipitó porque la sal se disolvió dando una nueva disolución. A partir de 1 mL se observa una disminución de la pendiente con un nuevo valor de $m=1.18$, pues el pH cambia súbitamente de 4.33 a un pH de 4.42 en el valor de 1.1 mL. La curva en forma de S termina en el valor de 2 mL con un pH de 5.51.

En efecto, después de agregar 2.3 mL de una solución 5M de hidróxido de amonio, se vuelve a observar un cambio de pendiente pues hay un aumento súbito del pH de 5.51 a 6.1, con un valor de pendiente de $m=1.96$ entre esos dos puntos, lo que indica que probablemente acabó la neutralización y se tiene un exceso en la concentración.

Sin embargo, se comprobó la formación de la sal de amonio ya que al evaporar posteriormente toda el agua en el horno, se obtuvo una fina película amarillenta. Se realizaron pruebas de absorción de agua con esta película, pero resultaron negativas debido seguramente a su bajo peso molecular de 1,800, a la falta de agente entrecruzante, y a que se llevó a cabo una neutralización completa de la sal.

Se muestra a continuación la variación del pH de una disolución de poli(ácido acrílico) comercial de peso molecular 1,800, muestra PAcA1, al neutralizarla con una disolución de amoníaco 5M en la gráfica y en la tabla 3.B.5.



Gráfica 3.B.5 pH vs volumen agregado de NH_4OH 5M a la solución polimérica a una temperatura inicial de 25°C .

mL de NH_4OH agregados	pH
0	2.61
0.2	2.58
0.6	2.91
0.8	3.69
1	4.33
1.1	4.42
1.3	4.78
1.5	5.04
1.7	5.23
2	5.51
2.3	6.1
2.8	7.11
3	7.44

Tabla 3.B.5 pH de la solución en función de volumen de NH_4OH 5M agregado a una temperatura inicial de 25°C .

C) Caracterización del poliacrilato de sodio y de amonio:

Se caracterizaron las muestras con grandes rendimientos de poliacrilato de sodio, PS5, y de amonio, PA5, por FTIR, TGA y DTA.

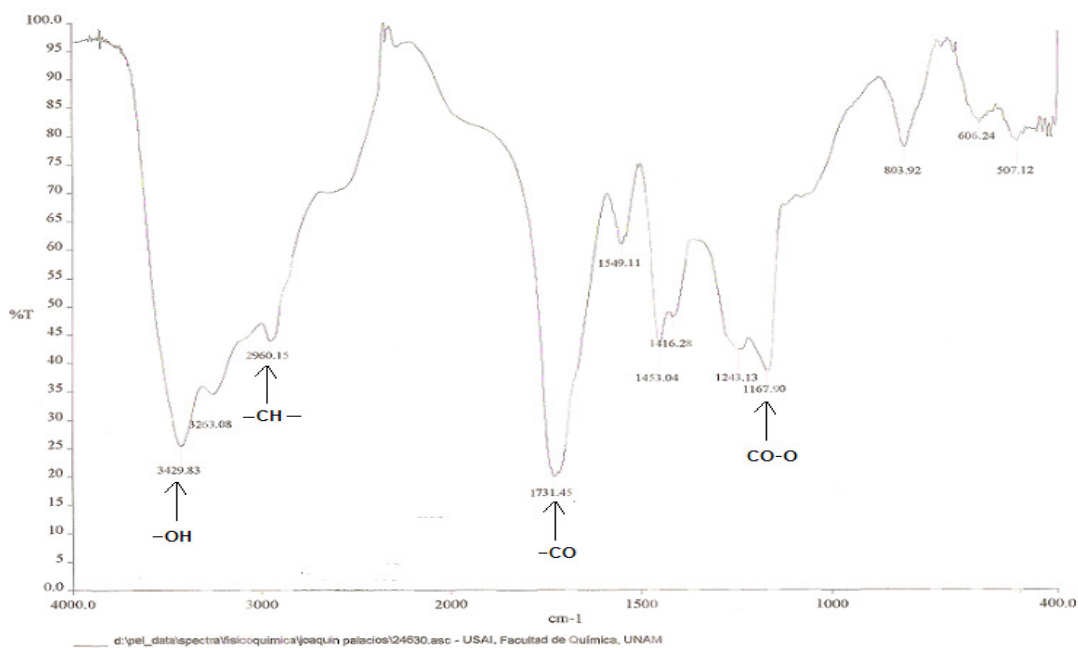
1. Análisis por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Vemos que las curvas de los espectros de las figuras 3.C.1a y 3.C.1b son similares en ambos casos y los picos más importantes son el 3429(3.C.1a)-3474(3.C.1b) correspondiente al OH de la parte no neutralizada del ácido, el 2960(3.C.1a)-2957(3.C.1b) del enlace C-H de la unidad de acrilato, el 1731(3.C.1a)-1727(3.C.1b) correspondiente al enlace doble en el grupo CO de la unidad de acrilato, y el 1167(3.C.1a)-1169(3.C.1b) correspondiente al enlace CO-O de la unidad de acrilato. También se ven diferencias como el pico de 3263 que aparece en el 3.C.1a y que por lo tanto es característico del ión amonio. El ión sodio es difícil de observar ya que nos se observa una gran diferencia entre los dos espectros en el pico en el que se localiza, que es 1727(3.C.1b), comparado a 1731(3.C.1a).

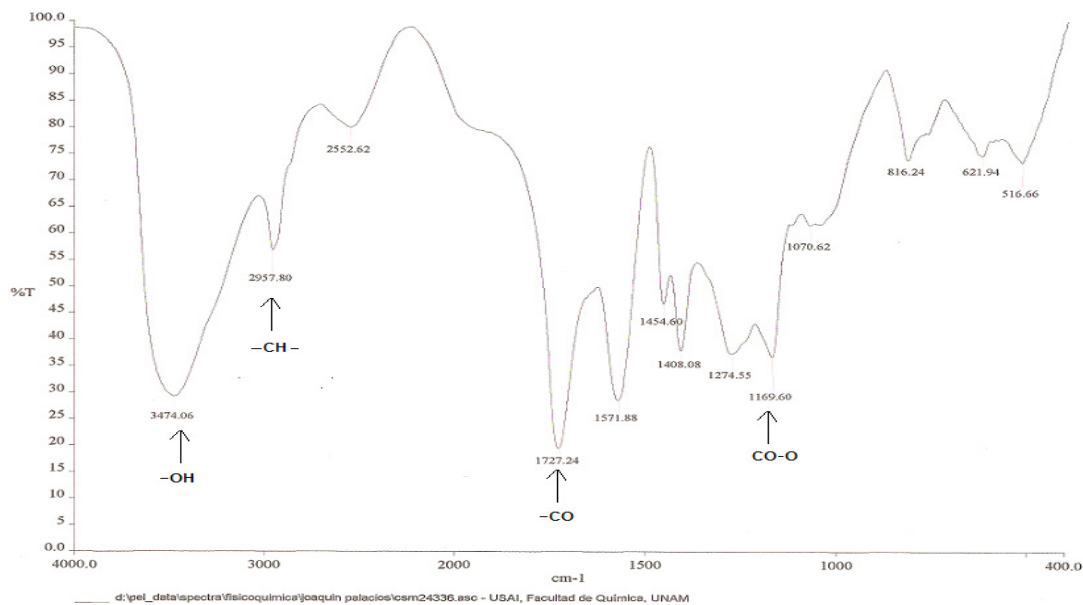
Se compararon estas curvas con las de muestras comerciales de poliacrilato de sodio que podemos ver en las gráficas 3.C.1c y 3.C.1d, las cuales resultaron ser muy parecidas a las de nuestro polímero pues se identifican los mismos picos.

En varios artículos también se reportan estas gráficas de FTIR para el poliacrilato de sodio [20] [23].

A continuación se muestran en las gráficas 3.C.1a y 3.C.1b los espectros FTIR de las muestras de poliacrilato de amonio PA5 y de sodio PS5.

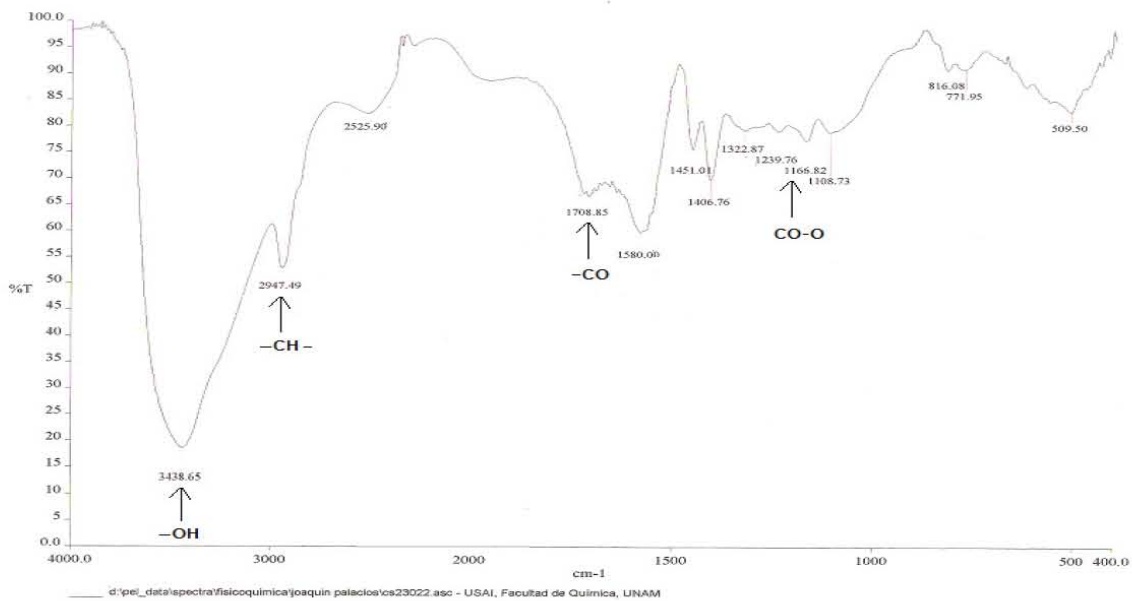
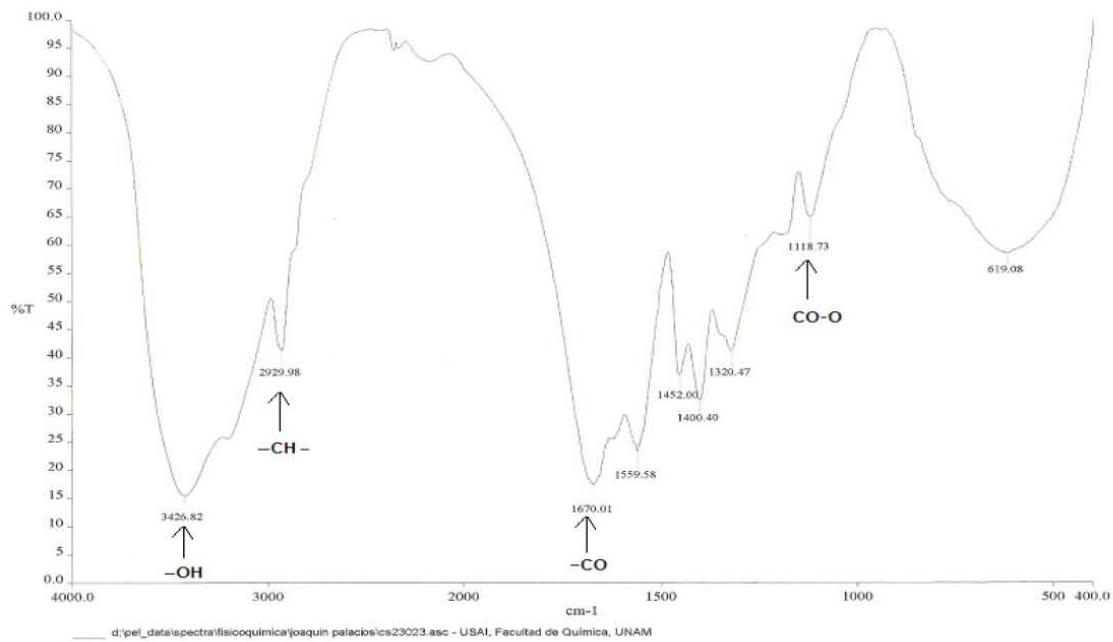


Gráfica 3.C.1a Infrarrojo (FTIR) de la muestra de poliacrilato de amonio PA5.



Gráfica 3.C.1b Infrarrojo (FTIR) de la muestra de poliacrilato de sodio PS5.

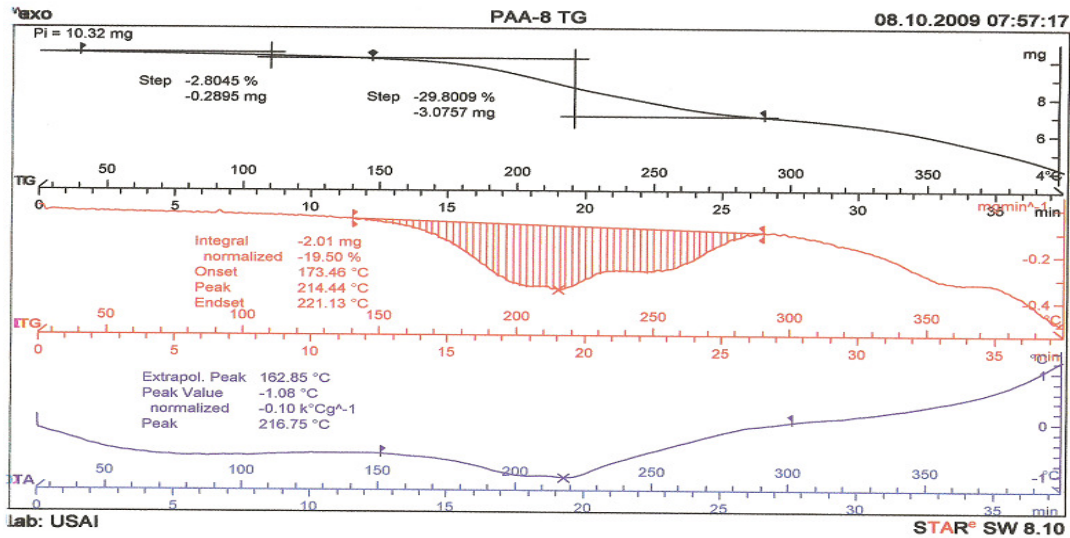
A continuación se muestran en las gráficas 3.C.1c y 3.C.2d los espectros FTIR de dos diferentes muestras de poliacrilato de sodio comercial, PS9 y PS10, de masa molar desconocida.



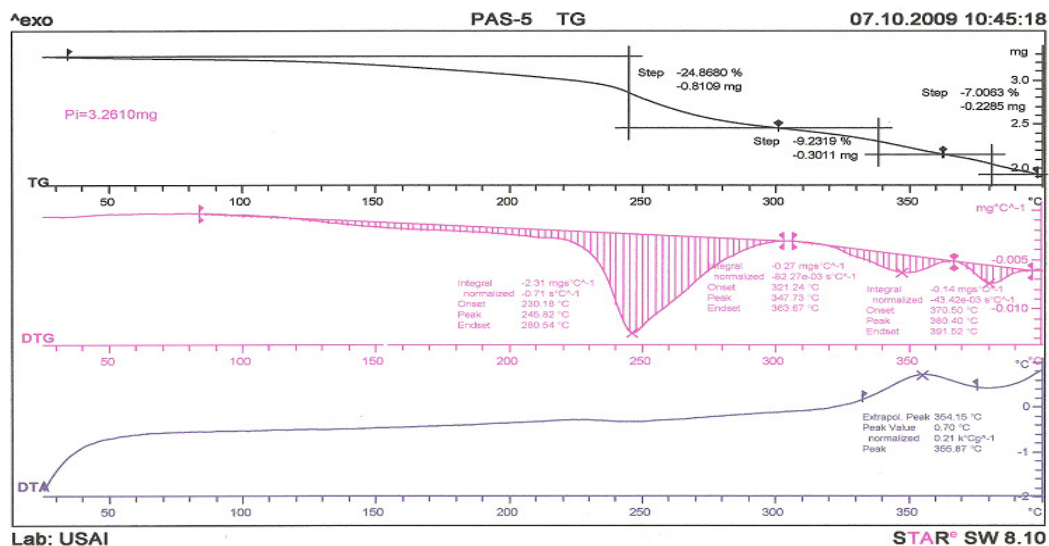
Gráficas 3.C.1c y 3.C.1d Infrarrojo (FTIR) de dos muestras de poliacrilato de sodio comercial, PS9 y PS10.

2. Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TGA)

En esta página se presentan el análisis térmico diferencial y por termogravimetría del poliacrilato de amonio y de sodio en las Gráficas 3.C.2a y 3.C.2b.



Gráfica 3.C.2a Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TGA) de la muestra de poliacrilato de amonio PA5.



Gráfica 3.C.2b Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimetría (TGA) de la muestra de poliacrilato de sodio PS5.

Existen varias diferencias entre los dos termogramas. Cabe destacar que el poliacrilato de amonio tiene mayor pérdida de peso desde una temperatura menor ya que a los 220°C pierde el 29.8% de su peso, y el poliacrilato de sodio pierde el 25% en 246°C.

La Tg del poliacrilato de amonio se localiza en el DTA y es de 220°C mientras que la de sodio se localiza también en el DTA y es de 246°C. Si comparamos la Tg del poliacrilato de sodio obtenida con la reportada en la literatura, vemos que es ligeramente inferior: 246°C en lugar de 250°C.

3. Pruebas de solubilidad y determinación del peso molecular

A continuación se presenta una tabla con los resultados obtenidos.

Muestra	Disolvente	Se disolvió
PA5	Dioxano	No, formación de gel
PS5	Dioxano	No, formación de gel
PA5	HCl	No, formación de gel
PS5	HCl	No, formación de gel
PA5	NaCl	No, formación de gel
PS5	NaCl	No, formación de gel

Tabla 3.C.3 Pruebas de solubilidad del poliacrilato de amonio y del poliacrilato de sodio con diferentes disolventes.

No se disolvieron ni el poliacrilato de amonio ni el poliacrilato de sodio en ninguno de los 3 disolventes utilizados sino que se formó un gel en todos los casos. Este gel no se puede manejar en un viscosímetro debido a que se puede quedar obstruido dentro de éste y pondría en riesgo el instrumento. El hecho de que no se pudo disolver ninguno de nuestros polímeros en los disolventes reportados demuestra que las relaciones de Mark-Houwink-Sakurada son probablemente válidas sólo si el polímero no contiene agente reticulante, y por lo tanto no son aplicables para nuestro caso en específico, con lo cual no se pudo obtener el peso molecular de los polímeros obtenidos.

CAPÍTULO IV

IV- Conclusiones

Se cumplió el objetivo principal que fue hacer la síntesis del poliacrílico y de sus sales de sodio y de amonio en unas reacciones activadas por medio de microondas además de su posterior caracterización.

Respecto a las actividades realizadas:

-La parte de antecedentes recopila lo más importante acerca de la investigación bibliográfica realizada. La mayor parte se encontró en artículos en el portal sciencedirect, scopus y libros en la biblioteca del instituto de materiales.

-Se hizo la síntesis del poliacrilato de sodio y de amonio. También se efectuó una prueba de la síntesis del poli(ácido acrílico) sin neutralizar, sin embargo lo que nos interesaba más era la obtención de las sales y principalmente la de amonio que no se vende a nivel comercial y ha sido poco estudiado. No se neutralizó completamente debido a que se sabe por la literatura que a grandes porcentajes de neutralización se ve muy disminuida la capacidad de absorción de agua.

-Se obtuvieron polvos blancos para el poliacrilato de sodio, ligeramente amarillentos para el de amonio, y en algunos casos películas no flexibles a rendimientos bajos.

-Los resultados a los que se llegó fueron muy interesantes, puesto que se demostró que a mayor tiempo de reacción en el horno de microondas se obtuvieron mayores rendimientos, aunque existe un límite que en nuestro caso fue de 28 segundos a 100 Watts para el poliacrilato de sodio y para el poliacrilato de amonio; después de ese tiempo el rendimiento disminuye.

-Se midió también la temperatura con un termómetro de alcohol para la reacción de obtención del poliacrilato de sodio de las muestras PS2 a PS8, y se vio que la temperatura se va incrementando de manera lineal en función del tiempo de

reacción en el horno de microondas, observándose 1 escalón y 3 diferentes pendientes. Estos cambios de pendiente se produjeron en un tiempo de 19 segundos a una temperatura de 34.5°C y en un tiempo de 26 segundos a una temperatura de 40.9°C. Este incremento súbito en la temperatura indican una reacción de tipo exotérmica, pues significa que la reacción se está llevando a cabo.

-Finalmente, se hicieron los mismos experimentos para el poliacrilato de amonio variando la potencia del horno de microondas a un mismo tiempo de 6 segundos y se obtuvo un comportamiento similar al de la variación del tiempo de reacción; a mayor potencia, mejor rendimiento, llegando a un valor máximo de 600 Watts; después de esta potencia el rendimiento disminuye.

-En este trabajo se demostró que las microondas tienen un efecto positivo en la obtención de las sales del poli(ácido acrílico) ya que el rendimiento llegó a ser mayor al 90%, y sobre todo se observó que aceleran de una manera muy importante la reacción de polimerización: de varias horas en el método de calentamiento convencional reportado en la literatura a menos de un minuto.

-Al neutralizar la muestra comercial de poli(ácido acrílico) de peso molecular 1,800 con la solución de amoníaco de concentración 5M, se obtuvo el poliacrilato de amonio en forma de película porque la muestra comercial de PAcA no contenía agente entrecruzante y era de bajo peso molecular. También se obtuvo una curva típica de pH en función del volumen de agente neutralizador agregado que se ilustra en la gráfica 3.B.5.

-Se realizó un experimento para obtener películas a partir de polvos con las muestras de poliacrilato de amonio PA5 y poliacrilato de sodio PS5, pero las muestras solo se reblandecieron un poco al calentarlas y no lo suficiente para formar películas flexibles y no quebradizas: A pesar de que en el DTA se encontró la Tg del poliacrilato de amonio y del poliacrilato de sodio, las muestras resultaron ser de gran carácter higroscópico y gelatinoso y por lo tanto no se pudieron obtener propiedades mecánicas de los polímeros en cuestión.

-Sin embargo, se hicieron pruebas de absorción de agua con las muestras de las cuales se sacó el rendimiento y se obtuvo una relación estrecha entre el rendimiento y la absorción; cuanto mas rendimiento se obtuvo, mayor fue la absorción de agua. Este experimento se realizó para diferentes tipos de agua y para el poliacrilato de sodio y de amonio; agua desionizada, agua destilada y agua de la llave. El agua desionizada fue la que fue absorbida en mayor cantidad, debido a que los iones y las sales disueltas disminuyen la capacidad de absorción de nuestro polímero. Por lo tanto, el agua destilada fue la segunda más absorbida, y en tercer lugar el agua de la llave, aunque no hubo mucha diferencia entre estas últimas.

-También se midió la cinética de absorción y se demostró que el poliacrilato de amonio absorbe mucha agua los 20 primeros minutos y luego se va estabilizando hasta que a los 40-50 minutos deja de absorber y está a su máxima capacidad con un valor de 96.90 gH₂O/g polímero para la muestra PA7.

-En lo que respecta a las aplicaciones agrícolas, se encontró que este polímero ya se usa para aplicaciones agrícolas en zonas desérticas como en Baja California, México. Además, puede introducirse en la tierra en forma seca o en forma de gel, en el cual se puede plantar directamente la raíz.

-También es de gran utilidad en viveros y cultivos de flores y en campos de futbol o de golf.

-Finalmente, se procedió a la caracterización del poliacrilato de sodio y de amonio y se obtuvieron resultados muy interesantes como se puede ver en los espectros.

En el análisis infrarrojo:

-Se encontraron los principales picos característicos de los poliacrilatos de sodio y de amonio con sus diferencias en el pico del catión amonio y del catión sodio y se obtuvieron espectros similares a las de muestras comerciales y reportadas en la literatura.

En el análisis térmico gravimétrico y diferencial (TGA y DTA):

-Se midió la pérdida de masa al elevar la temperatura desde 20°C y se encontró que en 220°C el poliacrilato de amonio ya pierde el 28% de su masa, mientras que el de sodio pierde el 25% de su peso inicial en 245°C lo que demuestra que este último es más estable.

-Se obtuvo una Tg para el poliacrilato de amonio en 220°C y de 246°C para el poliacrilato de sodio.

-Si comparamos la Tg del poliacrilato de sodio obtenida con la reportada en la literatura, vemos que es ligeramente inferior a la reportada: 246°C en lugar de 250°C. La Tg del poliacrilato de amonio no está reportada en la literatura.

En la determinación del peso molecular:

-No se pudo determinar el peso molecular viscosidad promedio del poliacrilato de amonio ni del poliacrilato de sodio debido a que los polímeros sintetizados contenían agente entrecruzante y no se disolvieron en los disolventes indicados en las relaciones reportadas de Mark-Houwink-Sakurada, y por lo tanto no se pudieron realizar la pruebas de peso molecular por viscosidad.

Bibliografía

[1] -“Preparación y aplicaciones de poliácidos acrílicos y poliacrilamidas”

Martínez, G. / Sánchez - Chaves, M. / Madruga, E.L., Revista de Plásticos Modernos, 77, 513: 281- 290, 1999.

[2] -“Un procedimiento de preparación de disoluciones acuosas de poli (ácidos acrílicos) de pesos moleculares bajos.”

<http://patentados.com>, 1981.

[3]-“Method for preparing anti-phase suspension polymeric polyacrylic acid/acrylamide high water absorption resin”

Fuchen Bai [cn]; Shimiao Wen [cn]; Li Yu [cn]; Zhicheng Zhang [cn]; Zhenyuan Pan [cn]; Chunxiao Zhang [cn], <http://ep.espacenet.com> European Patent Office, 2008.

[4]-“Synthesis of self-crosslinking sodium polyacrylate hydrogel and water-absorbing mechanism”

Fengjun Hua, Mengping Qian, Journal of Materials Science 36: 731– 738, 2001.

[5]-“Improvement of ammonium polyacrylate adsorption on Si₃N₄ powders by an aluminium hydroxide coating”

María P. Albano, and Liliana B. Garrido, Materials Letters, vol.38, issue 6: 431-436, 1999.

[6] -“Encyclopedia of polymer science and engineering”

Mark, Bikales, 2a ed Wiley-Interscience Vol.1 p.213, 219-221, 221-222, 1985.

[7] -“Polymer data handbook”

Mark, ed. James Mark, p.252-253, 638-639, 1999.

[8] -“Encyclopedia of industrial chemistry”

Ullmann's ed. Wiley-VCH. Vol.1, A1, p.149, 2003.

[9]-“Modern Superabsorbent Polymer Technology”

Frederic L. Buchholz, Andrew T. Graham, Ed. Wiley-VCH p. 20-25, 70, 258-260, 1998.

[10] “Applications of superabsorbent polymer in Japanese agriculture and greening”

Seigo Ouchi, Gels Handbook, ed AP, tomo 4: 276-285, 2001.

[11] “Applications of superabsorbent polymers to dry land”

Ryoichi Tkiumi, ed AP, tomo 4: 286-292, 2001.

[12] “Infrared absorption spectroscopy”

Koji Nakanishi, Nankodo Company Limited, 1969.

[13] “Caracterización fisicoquímica de polímeros”

Sánchez Angulo, Limusa, 90-95, 1991.

[14] “Characteristics of superabsorbent polymer (SAP) mixed soil”

Seigo Ouchi, Gels Handbook, ed AP, tomo 4: 261-275, 2001.

[15]-“High Polymers- Vinyl and diene monomers”

Leonard, E.C, vol. XXIV, part I, Wiley Interscience, 181-184, 1977.

[16]-“Principles of polymerization”

Odian, George, Ed. Wiley-Interscience, 4th edition, 2004.

[17]-“Thermal degradation of polyacrylic acid in dilute aqueous solution”

Louis Lépine, Roland Gilbert, *Polymer Degradation and Stability* 75: 337-345, 2002

[18]-“Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite”

An Li, Junping Zhang, Aiqin Wang, *Bioresource Technology*: 327-332, 2007.

[19]-“Synthesis and characterization of glass-containing superabsorbent polymers”

A.Ruttscheid, W.Borchard, *European Polymer Journal* 41: 1927-1933, 2005.

[20]-“Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite”

An Li, Aiqin Wang, *European Polymer Journal* 41: 1630-1637, 2005.

[21]-“Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of Poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites”

Yian Zheng, Ping Li, Junping Zhang, Aiqin Wang, *European Polymer Journal* 43: 1691-1698, 2007.

[22]-“Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency”

Ge Huacai, Pang Wan, Luo Dengke, *Carbohydrate Polymers* 66: 372-378, 2006.

[23]-“Synthesis and characterization of superabsorbent composite by using glow discharge electrolysis plasma”

Jinzhang Gao, Aixiang Wang, Yan Li, Yan Fu, Jianlin Wu, Youdi Wang, Yujing Wang, *Reactive & Functional Polymers* 68: 1377-1383, 2008.

[24]-“Synthesis and modification of SALT-resistant superabsorbent polymers”

Zhenbin Chen, Mingzhu Liu, Songmei Ma, *Reactive & Functional Polymers* 62: 85-92, 2005.

[25]-“Superabsorbent polymers”

Fredric L. Buchholz, Nicholas A. Peppas, Ed. *ACS Symposium Series* 573, 1994.

[26]-“A new amphoteric superabsorbent hidrogel based on sodium starch sulfate”

Gui Peng, Shimei Xu, Yang Peng, Jide Wang, Liuchun Zheng, *Bioresource Technology*, 99, 444-447, 2008.

[27]-“Rapid synthesis of a superabsorbent from a saponified starch and acrylonitrile/AMPS graft copolymers”

Tong Qunyi, Zhang Ganwei, *Carbohydrate Polymers* 62, 74-79, 2005.

[28]-“Polymer synthesis: theory and practice: fundamentals, methods, experiments”

Dietrich Braun, Harald Cherdrón, Matthias Rehahn, H. Ritter, Brigitte Voit, Springer, 4th Edition, p. 170, 2005.

[29]-“The Infra-red Spectra of Complex Molecules”

L.J. Bellamy, ed. Chapman and Hall, p. 198 y 389, 1975.

[30]-“Principios de sistemas poliméricos”

Rodríguez, Ferdinand, Ed. México: Manual Moderno, 2ª edición, 1984.

[31]-“Superabsorbent polymer market sees worldwide growth: a look at recent production figures from global SAP makers”

Kin Ohmura, *Nonwovens Industry*, may 2008.