



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“ALCOHOLES TRIDECÍCLICOS EN LA POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE  
ACRILATOS”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Mario Alberto Ramírez Pérez**



**MÉXICO, D.F.**

**2010**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Dr. Jesús Gracia Fadrique

**VOCAL:** Profesor: Marco Antonio Uresti Maldonado

**SECRETARIO:** Profesor: María Guadalupe Lemus Barajas

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Irma Susana Rojas Tome

**2° SUPLENTE:** Profesor: Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** LABORATORIO DE SUPERFICIES

**DEPARTAMENTO DE FISICOQUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA**

---

**ASESOR DEL TEMA: DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE**

---

**SUPERVISOR TÉCNICO: IQ CECILIA XIMENA VILLEGAS PAÑEDA**

---

**SUSTENTANTE: MARIO ALBERTO RAMÍREZ PÉREZ**

---

## **Título del tema**

Alcoholes trideclicos en la polimerización en emulsión de acrilatos.

## **Objetivos Generales**

Sustituir los compuestos de nonil fenol etoxilados por alcoholes trideclicos etoxilados, en la polimerización en emulsión, para minimizar el impacto ambiental de los reactivos de polimerización en emulsión.

## **Hipótesis**

Los alcoholes trideclicos etoxilados tienen propiedades termodinámicas en solución similares a los nonil fenol etoxilados y como consecuencia su comportamiento en las reacciones de polimerización en emulsión debe ser similar.

# Agradecimientos

---

A mis papás: **Mario Ramírez Téllez y Martha Patricia Pérez Cervantes**, quienes siempre creyeron en mí y me apoyaron incondicionalmente en todo momento. Ahora pueden ver que todo su esfuerzo comienza a dar frutos.

A mi hermano: **Carlos Eduardo Ramírez Pérez**, siempre creí que era un buen ejemplo para ti, pero descubrí que tú eres el mejor ejemplo que pude tener.

A mi abuelita: **Carmen Cervantes Cervantes**. En este logro también estas presente. Esto me enorgullece mucho más a mí que a ti.

A mi novia: **Blanca Estela Nieves Soto**. ¡Lo lorgé! Muchas gracias por todo tu apoyo.

A toda mi familia.

Al mejor maestro que tuve: **Roland Otto Zirpins**. "Though those who study are as many as the hairs on an ox, those who succeed are as rare as unicorns' horns." Proverbio chino.

A todos mis amigos de la facultad: **Alejandra Pardo, Carlos Olvera Bermúdez, Cedric Seguin, César León Ramírez, Cristóbal García, Daniel Santaella Medina, Diego Calva, Fabiola Valdés, Fernando Jimenez, Fernando Lira, Fernando Torres Gutiérrez, Gerardo Bautista Méndez, Gerardo Duarte Murillo, Héctor Javier Martínez Grimaldo, Ingrid Torres Rodríguez, Jacobo Minutti, Jesús T Espinoza Sandoval, Karen Garrido, Karina P. Rosete Viveros, Laura Elena Rosado, Mitchel Dehesa Castillejos, Nara Gonzalez, Oskar Venegas Martínez, Pedro Zaragoza Gasca, Raúl Hinojosa, René Ramírez, Roberto Miranda Gomez, Rocío Castañeda, Rogelio Gonzalez, Samantha Mayorga Castillo, Samuel Guizar Rios, Sandy Martinez, Sergio Ancheyta, Sergio Olvera Garrido, Sofia Palacios, Tania Gómez, Victor Lazaro Segura, Ximena Villegas, Yessica Sánchez, Yamanqui García de Leon**. Siempre se requieren de amigos como ustedes, para amenizar la vida, ser feliz, convivir, divertirse e incluso soportar una clase aburrida.

A todas las personas de Palacio Nacional: **Edgar Espejel, Luisa Bonilla, Martha López, Enrique Zavala, Ezequiel Miranda, Oralia Martínez, Edith Corona, Rafael Ríos, Patricia Méndez, Rosa Irene Pérez y Xóchitl Lara**. Gracias por apoyarme y ver el potencial que tengo. Espero nunca defraudarlos.

Al doctor **Jesús Gracia Fadrique**. Muchas gracias por darme la oportunidad de estudiar y realizar todo el proyecto para alcanzar esta meta. Debo de agradecer toda su paciencia.

A la **UNAM**: por medio de la DGAPA, por la beca PAPIIT que me proporcionó a lo largo del presente trabajo dentro del proyecto Diseño y Caracterización de Películas Delgadas Basadas en Complejos de Inclusión con la clave de proyecto IN100808-3.

W.T.D.A.

# Índice

---

Introducción	9
1. Polímeros	12
1.1. Definición	12
1.2. Clasificación	12
1.2.1. Por su comportamiento térmico	12
1.2.2. Por su uso	13
1.2.3. Por su estructura polimérica	14
1.2.4. Por su tacticidad	14
1.2.5. Por su tamaño	15
1.2.6. Por el número de monómeros utilizado	16
1.3. Tipos de polimerización	16
1.3.1. Polimerización por condensación	17
1.3.1.1. Polimerización por etapas (Step-reaction polymerization)	17
1.3.2. Polimerización por adición	18
1.3.2.1. Polimerización en cadena (Chain-reaction polymerization)	18
1.3.2.2. Polimerización por radicales libres	19
1.4. Procesos de polimerización	20
1.4.1. Polimerización en masa (Bulk-Polymerization)	20
1.4.2. Polimerización en solución	21
1.4.3. Polimerización en suspensión	21
1.4.4. Polimerización en emulsión	22
1.4.4.1. Componentes de la polimerización en emulsión	23
1.4.4.2. Etapas de la polimerización en emulsión	24
1.4.4.3. Análisis profundo de la polimerización en emulsión	24

1.5. Caracterización de polímeros	26
1.5.1. Peso molecular promedio	27
1.5.2. Peso molecular promedio en peso	27
1.5.3. Índice de polidispersidad	28
1.5.4. Cromatografía de permeación en gel de alta resolución	28
1.5.5. Ultracentrifugación	29
2. Tensoactivos	30
2.1. Generalidades	30
2.2. Clasificación de tensoactivos	32
2.2.1. Tensoactivos iónicos	32
2.2.1.1. Tensoactivos aniónicos	33
2.2.1.2. Tensoactivos catiónicos	33
2.2.1.3. Tensoactivos anfóteros	33
2.2.2. Tensoactivos no iónicos	34
2.2.2.1. Punto de enturbiamiento	35
2.2.2.2. Alcohol tridecílico etoxilado	35
3. Diagrama de fases	37
3.1. Definición	37
3.2. Regla de las fases de Gibbs	37
3.3. Diagrama de fases	38
3.3.1. Diagrama de fases binario	38
3.4. Hidrotropía	39
4. Termodinámica de superficies	40
4.1. Interfase	40
4.2. Tensión superficial e interfacial	40
4.2.1. Método de caída de gota	41

4.3. Presión superficial	43
4.4. Parámetros termodinámicos superficiales	44
4.4.1. Ecuación de Gibbs-Duhem	44
4.4.2. Ecuación de adsorción de Gibbs	45
4.4.3. Región de saturación y concentración micelar crítica	47
5. Desarrollo experimental	50
5.1. Técnicas experimentales	51
5.1.1. Elaboración de los diagramas de equilibrio de fases Agua-ATE9-LSS y Agua-ATE-LSS-PDA	51
5.1.2. Reacciones de polimerización en emulsión	52
5.1.3 Caracterización del látex	54
5.1.3.1 Determinación de tamaño de partícula	54
5.1.3.2. Determinación de la tensión superficial	54
6. Resultados	56
6.1. Diagrama de fases	56
6.2. Determinación de sólidos totales y conversión	59
6.3. Determinación de la tensión interfacial	62
7. Conclusiones	63
Apéndices	64
9.1 Reactivos	64
9.1.1. Acrilato de butilo (AB)	65
9.1.2. Alcohol tridecílico etoxilado de 9 moles (ATE9)	66
9.1.3. Lauril sulfato de sodio (LSS)	67
9.1.4. Persulfato de amonio (PDA)	68
9.1.5. Hidroquinona(HID)	69
9.2. Resultados	70



9.2.1. Diagramas de fases	70
9.2.2. Efecto de hidrotropía	70
9.2.3. Reacciones	71
9.2.3.1. Reacción # 1	71
9.2.3.2. Reacción # 2	73
9.2.3.3. Reacción # 3	75
9.2.3.4. Reacción # 4	77
9.2.3.5. Reacción # 5	79
9.2.3.6. Reacción # 6	81
9.2.3.7. Reacción # 7	83
9.2.3.8. Reacción # 8	85
9.2.3.9. Reacción # 9	87
9.2.3.10. Reacción # 10	89
9.2.3.11. Reacción # 11	91
9.2.3.12. Reacción # 12	93
9.2.3.13. Reacción # 13	95
9.2.3.14. Reacción # 14	97
9.2.3.15. Reacción # 15	99
9.2.4. Caracterización del látex	101
9.2.4.1. Determinación de sólidos totales y conversión	101
9.2.4.2. Tamaño de partícula	102
9.2.4.3. Densidad	103
9.2.4.4. Tensión interfacial	103
9.2.5. Equipos utilizados	104
Referencias	106

# Introducción

---

En los últimos 50 años se han utilizado nonilfenoles etoxilados como agentes de detergencia y para formar emulsiones. Sin embargo, estudios recientes demuestran que los productos derivados de estos compuestos durante el tratamiento de agua son dañinos para las especies acuáticas. A concentraciones superiores a la concentración micelar crítica, estos tensoactivos disuelven más compuestos orgánicos que el agua y por eso constituyen un vehículo para los contaminantes hidrofóbicos.

Los alcoholes etoxilados son los candidatos principales para reemplazar a los compuestos de nonilfenol, debido a que son menos tóxicos, fácilmente biodegradables y no tienen efectos sobre el sistema endócrino. A pesar de sus ventajas, los alcoholes tridecílicos tienden a tener una eficiencia menor y requieren de otros tensoactivos para alcanzar una funcionalidad técnica similar.

La polimerización en emulsión comprende una fase continua formada por el disolvente que es generalmente agua, un emulsificante e iniciador y una fase dispersa formada por un monómero o monómeros. El monómero se emulsifica en agua u otro líquido dispersante, gracias a la participación de un aditivo emulsificante. El emulsificante se disuelve en agua, disminuye la tensión superficial y forma agregados micelares. Una vez formados los agregados, el iniciador se descompone a una temperatura característica y genera radicales libres. En ese momento se inicia la polimerización. Cuando las micelas han sido nucleadas por el monómero, se les llama partículas y constituyen una nueva fase dentro del sistema. Cada micela puede considerarse como un microreactor donde ocurre la polimerización. El producto obtenido es una emulsión acuosa del polímero llamada látex.

La polimerización en emulsión tiene la ventaja de emplear agua en lugar de otros disolventes, lo que permite un fácil control de la temperatura, al conectar el reactor a un baño de calentamiento y a un sistema de condensación. Otra ventaja

de la polimerización en emulsión es el alto peso molecular del producto y la aplicación directa del látex para diversas aplicaciones: pinturas base agua y recubrimientos, industria del papel, adhesivos, industria textil, etcétera.

Debido a que los emulsificantes etoxilados presentan diferentes regiones en los diagramas de equilibrio de fases, es conveniente colocar al reactor en la zona de una fase, debido a que en este punto el tensoactivo forma micelas en la fase acuosa. Asimismo, en las vecindades del punto crítico de solubilidad inferior se garantiza una mayor actividad superficial. Este punto debe de tener otra característica importante, debe estar situado a una temperatura que permita la activación del iniciador.

Como antecedente de este trabajo, Oscar Torreblanca <sup>1</sup> empleó el sistema agua-acetato de vinilo-tensoactivos no iónicos etoxilados, para demostrar que en el proceso de polimerización, la estabilidad de la emulsión, depende de la temperatura y de la composición del emulsificante o emulsificantes y que para el sistema agua-nonil fenol de 12 moles, el punto crítico de solubilidad inferior se desplaza hacia menores temperaturas, generando inestabilidad en la emulsión. Continuando con el trabajo iniciado por Oscar Torreblanca, Liliana Salgado y Verónica Solís<sup>2</sup> cambiaron el monómero por otro menos soluble en agua, que favorece la reacción dentro de las micelas y evita el agotamiento del monómero en la fase acuosa.

Otra de sus metas fue emplear una mezcla de emulsificantes para alcanzar una mayor temperatura de operación en el reactor y así obtener emulsiones estables. Por último, se tiene el trabajo de Cecilia Ximena Villegas Pañeda<sup>3</sup>, que buscaba estudiar el efecto del iniciador sobre la solubilidad del emulsificante en reacciones de polimerización en emulsión.

---

<sup>1</sup> Cfr. TORREBLANCA CRUZ, Oscar. *Polimerización en emulsión y termodinámica en tensoactivos en solución: agua-acetato de vinilo-emulsificantes.*

<sup>2</sup> Cfr. SALGADO VIGNA, Liliana; SOLÍS ORTEGA, Verónica. *Polimerización en emulsión sobre diagramas de fases: sistema agua-acrilato de butilo-tensoactivos.*

<sup>3</sup> Cfr. VILLEGAS PAÑEDA, Cecilia Ximena. *Influencia del iniciador en el emulsificante durante la polimerización en emulsión sistema agua-NF10-NFS-persulfato de amonio-acrilato de butilo.*

El propósito de este trabajo es estudiar a los alcoholes trideclicos en la polimerización en emulsión. Para esto se elaboraron diagramas de equilibrio de fases para el sistema agua-alcohol trideclico etoxilado-lauril sulfato de sodio, a partir de la determinación del punto de enturbiamiento. Con el diagrama se establecieron las condiciones óptimas de temperatura y composición para llevar a cabo la reacción. Se efectuaron reacciones de polimerización con las condiciones definidas, una vez obtenida la emulsión (látex), se caracterizó mediante la determinación del porcentaje de sólidos y porcentaje de conversión. Se determinó el tamaño de partícula mediante dispersión de la luz y por último se midió la tensión interfacial entre el monómero y la solución de tensoactivos.

# Capítulo 1. Polímeros

---

## **1.1. Definición**

La palabra polímero proviene de las palabras griegas *poly* (muchos) y *meros* (partes). A partir de estas palabras de origen, un polímero es una molécula con una cadena larga que está compuesta por una gran cantidad de unidades repetidas de estructura idéntica.<sup>1</sup> Algunos científicos prefieren llamarlos macromoléculas.<sup>2</sup>

Los polímeros son sintetizados a partir de moléculas más simples llamadas *monómeros* en un proceso que se le conoce como *polimerización*. Un monómero es una molécula que puede convertirse en eslabones de una cadena polimérica o que genera motivos estructurales o unidades constitutivas.

## **1.2. Clasificación**

Debido a que existen una gran cantidad de polímeros y muy probablemente se sintetizará una gran cantidad más, es conveniente clasificarlos en varios grupos. Esta clasificación se basa en las características y propiedades de los mismos.

### **1.2.1. Por su comportamiento térmico**

Los polímeros pueden ser clasificados en dos grandes grupos dependiendo de su comportamiento térmico. Aquellos polímeros que funden, son moldeables o blandos con ayuda del calor o pueden ser disueltos en algunos disolventes para su procesamiento son conocidos como *termoplásticos*. Estos polímeros tienen la

---

<sup>1</sup> Cfr. FRIED, Joel *Polymer Science and Technology, Third Edition*

<sup>2</sup> Cfr. SEYMOUR, Raymond; CARRAHER, Charles *Polymer Chemistry, Third Edition*

ventaja de que pueden ser reutilizados aprovechando esta propiedad. Generalmente los polímeros lineales tiene esta capacidad.

Por el contrario, los polímeros *termofijos* son aquellos que no pueden ser deformados mediante el calor. Las cadenas individuales de los polímeros termofijos se encuentran unidas químicamente entre sí mediante enlaces covalentes. Gracias a esto se forman redes que pueden resistir al calor o ataque de disolventes. En general, los polímeros ramificados o entrecruzados pertenecen a este grupo.

### 1.2.2. Por su uso

Hay cinco grandes grupos para clasificar a los polímeros dependiendo de su uso. El primero de ellos se le denomina *plásticos*. Un plástico se caracteriza por ser un material que se deforma con el esfuerzo. Dentro de esta categoría existen dos subgrupos: *commodity* e *ingenieril*. Los plásticos *commodity* se caracterizan por ser producidos en grandes cantidades a bajo costo. Los cuatro termoplásticos más importantes de esta categoría son: polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno.<sup>3</sup> En cambio, un plástico ingenieril tiene un alto costo y es producido a menor cantidad. A diferencia de los *commodity*, los plásticos ingenieriles tienen mejores propiedades mecánicas y una gran durabilidad. Las resinas de ingeniería son los mejores ejemplos de plásticos ingenieriles.

La siguiente categoría de polímeros es la de las *fibras*. Las fibras se caracterizan por tener la capacidad de ser convertido en filamentos. Las fibras naturales más importantes son el algodón y la lana. Las fibras sintéticas más importantes incluyen al rayón, poliéster y nylon. En la tercer categoría se encuentran los hules o *elastómeros*. Los elastómeros tienen la capacidad de

---

<sup>3</sup> Cfr. FRIED, Joel *Polymer Science and Technology, Third Edition*

estirarse y encogerse rápidamente.<sup>4</sup> El hule o cis-1,4-poliisopreno es el polímero más representativo de este grupo.

Por último, se tienen a los *recubrimientos* y a los *adhesivos*. Los primeros son aquellos que se colocan para formar una película sobre una superficie o un revestimiento. En cambio los segundos se caracterizan por ser una sustancia que, interpuesta entre dos cuerpos o fragmentos, sirve para pegarlos.

### 1.2.3. Por su estructura polimérica

Los polímeros que tienen la estructura más sencilla son los llamados *lineales*. Estos polímeros están conformados por cadenas lineales y sin ramificaciones de unidades repetidas.<sup>5</sup> En algunos casos las cadenas pueden tener varios puntos donde se forman ramificaciones. Esta característica hace que reciban el nombre de polímeros *ramificados*. Las ramificaciones pueden ser largas o cortas. Si las ramificaciones incluyeran varias cadenas poliméricas es posible formar una red, que en la mayoría de los casos tiene una estructura tridimensional.<sup>6</sup> La unión de estas cadenas y ramificaciones puede deberse a el calor, agentes químicos u otros medios.

### 1.2.4. Por su tacticidad

El proceso de polimerización puede producir diferentes isómeros. Esto provoca que los materiales tengan propiedades distintas, como punto de fusión o punto de transición vítrea. Si todas los sustituyentes se encuentran del mismo lado de la cadena el polímero es llamado *isotáctico*. Los polímeros isotácticos son generalmente cristalinos y tienen temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea. Si los sustituyentes se encuentran de forma alternante el polímero

---

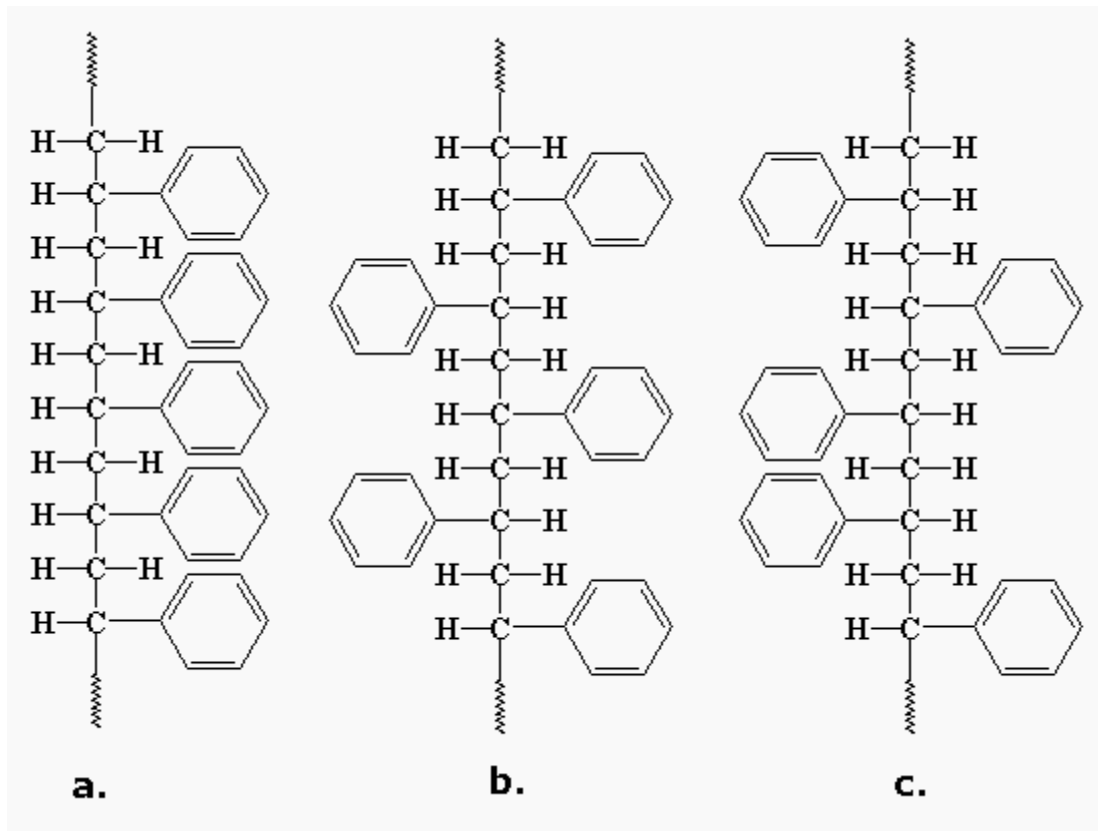
<sup>4</sup> Cfr. *Ibidem*

<sup>5</sup> Cfr. RODRIGUEZ, F., *Principles of Polymer Systems*

<sup>6</sup> Cfr. VILLEGAS PAÑEDA, *Influencia del iniciador en el emulsificante durante la polimerización en emulsión sistema agua-NF10-NFS-persulfato de amonio-acrilato de butilo*.

es llamado sindotático. Al igual que los polímeros isotáticos éstos son generalmente cristalinos con temperatura de fusión y de transición vítrea.

En el caso de que los sustituyentes de la cadena polimérica se encuentren sin un orden el polímero es llamado *atático*. Los polímeros atáticos son amorfos y sólo presentan temperatura de fusión. La figura 1.1. ilustra esta clasificación:



**Figura 1.1.** Ejemplo de un polímero isotático (a), sindotático (b) y atático (c).

### 1.2.5. Por su tamaño

Si la cadena polimérica es muy pequeña, es decir, menor a 1000 unidades monoméricas se le conoce como *oligómero*.<sup>7</sup> La palabra proviene del griego: *oligos*, pocos y *mero*, partes. Si la cadena es mayor a las 1000 unidades se le considera *polímero*.

<sup>7</sup> Cfr. SEYMOUR, Raymond; CARRAHER Charles *Polymer Chemistry, Third Edition*



### 1.2.6. Por el número de monómeros utilizado

Si el polímero está formado a partir de un sólo monómero, éste es considerado un *homopolímero*. En cambio, si su formación incluye dos o más monómeros es llamado *copolímero*. Dentro de los copolímeros existe una clasificación adicional. Si los monómeros se encuentran distribuidos al azar es llamado *copolímero al azar* o *random copolymer*. Si se encuentran distribuidos en una distribución alternada y ordenada es conocido como *copolímero alternado*. Por último si los monómeros se encuentran distribuidos en bloques es llamado *copolímero en bloque*. Un *copolímero injertado* o *graft copolymer* es aquel que tiene una cadena formada por un monómero y una rama formada por otro monómero.

**Tabla 1.1.** Clasificación y ejemplos de polímeros formados a partir de dos monómeros hipotéticos A y B.

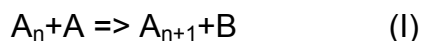
Tipo	Estructura
Homopolímero	-A-A-A-A-A-A-A-
Copolímero al azar	-A-B-B-A-B-A-A-A-
Copolímero alternado	-A-B-A-B-A-B-A-B-
Copolímero en bloque	-A-A-A-A-B-B-B-B-
Copolímero injertado	-A-A-A-A-A-A-   B-B-B-B-

### 1.3. Tipos de polimerización

La polimerización es el proceso en el cual los monómeros se unen entre sí para formar largas cadenas poliméricas. Existen diferentes tipos de polimerización, siendo los más importantes la polimerización por adición y polimerización por condensación.

### 1.3.1. Polimerización por condensación

La polimerización es por condensación si la molécula de monómero pierde átomos cuando pasa a formar parte del polímero. Por lo general se pierde una molécula pequeña, como agua o ácido clorhídrico gaseoso. La reacción I muestra un claro ejemplo:



#### 1.3.1.1. Polimerización por etapas (*Step-reaction polymerization*)

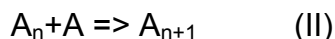
Dentro de este tipo de polimerización existe una matriz o una gran cantidad de monómeros, oligómeros y polímeros. Como consecuencia, existe la formación simultánea de varias cadenas poliméricas y el monómero se consume rápidamente. Para poder apreciar mejor este tipo de polimerización, véase la figura 1.2. Sin embargo, el peso molecular del polímero aumenta lentamente. En este proceso no hay un paso de iniciación o de terminación. La rapidez de polimerización decrece al consumirse los grupos. Para lograr altos pesos moleculares se requiere altas conversiones, pureza y selectividad.



**Figura 1.2.** Esquema de reacción de polimerización por etapas.

### 1.3.2. Polimerización por adición

Una polimerización es por adición si la molécula de monómero pasa a formar parte del polímero sin pérdida de átomos, es decir, la composición química de la cadena resultante es igual a la suma de las composiciones químicas de los monómeros que la conforman. Una polimerización por adición no tiene subproductos. A continuación se tiene un ejemplo de este tipo de polimerización:



#### 1.3.2.1. Polimerización en cadena (*Chain-reaction polymerization*)

En la polimerización en cadena el crecimiento se da por la adición sucesiva de monómero a la cadena polimérica. A diferencia de la polimerización por etapas, el monómero se consume lentamente, el peso molecular del polímero aumenta rápidamente. La figura 1.3., ilustra este tipo de reacción. En este tipo de polimerización existe un paso de iniciación y de terminación. La rapidez de polimerización se incrementa y se mantiene constante.

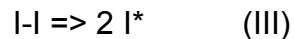


**Figura 1.3.** Esquema de reacción de polimerización en cadena.

### 1.3.2.2. Polimerización por radicales libres

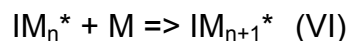
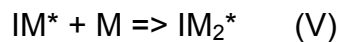
La polimerización por radicales libres es un caso particular de la polimerización en cadena y por lo tanto tiene un paso de iniciación, otro de propagación y uno de terminación. El paso de iniciación de una reacción consiste en la disociación del iniciador para formar dos especies radicales. Este proceso puede ocurrir de varias formas como por ejemplo: descomposición térmica, fotoquímica, descarga eléctrica, etc.<sup>8</sup>

Después de ocurrir esto, la especie radical se adiciona a una molécula de monómero para formar un radical iniciador. Estos dos pasos se pueden representar de la siguiente manera:



Donde I es el iniciador y M una molécula de monómero.

El siguiente paso de reacción es la propagación. Las moléculas de monómero se van añadiendo a la especie formada por el iniciador y el monómero para aumentar el tamaño de la cadena polimérica. Estos pasos se representan a continuación:



El paso de propagación va a continuar hasta que ocurre un proceso de terminación. Uno de los probables pasos de terminación ocurre cuando dos cadenas radicales de tamaños variables se unen por sus terminaciones radicales. Esto se le conoce como *combinación* (Reacción VII). Otro probable medio de terminación ocurre cuando a partir de dos cadenas radicales se forma una cadena

---

<sup>8</sup> Cfr. ROSEN, S., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*

con un grupo de carbono insaturado, mientras que la otra cadena se encuentra saturado.<sup>9</sup> Lo anterior es conocido como *desproporcionamiento* (Reacción VIII).

Existe una tercera forma de terminación, la *transferencia de cadena* o *chain transfer*. Un átomo de hidrógeno proveniente del iniciador, monómero, polímero o disolvente se une a la cadena radical. (Reacción IX)



#### **1.4. Procesos de polimerización**

Una reacción de polimerización puede realizarse de cuatro formas diferentes: en masa, en solución, en suspensión y en emulsión. Cada una de estas técnicas tiene sus ventajas y desventajas, dependiendo de las propiedades y aplicaciones que se buscan obtener en el polímero final.

##### **1.4.1. Polimerización en masa (*Bulk-Polymerization*)**

El proceso de *polimerización en masa* o *bulk polymerization* es uno de los más simples desde el punto de vista de formulación y equipo. El polímero que resulta de este proceso es fácil de recuperar, tiene una alta pureza y generalmente se tiene una alta producción por volumen de reactor. Sin embargo, es uno de los procesos más difíciles de controlar, especialmente cuando la reacción es exotérmica. Aunado a los problemas de transferencia de energía, la solución

---

<sup>9</sup> Cfr. STEVENS, Malcolm *Polymer Chemistry: An Introduction, Third Edition*

monómero-polímero aumenta rápidamente su viscosidad. En algunos casos el polímero es insoluble en el monómero y provoca precipitado. Este proceso solamente requiere de monómero, iniciador soluble en el monómero y en algunos casos un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular.

#### **1.4.2. Polimerización en solución**

La polimerización en solución requiere de un disolvente, monómero e iniciador. Tanto el monómero como el iniciador deben ser solubles en el disolvente. El disolvente no debe ser un agente de transferencia de cadena y debe tener un punto de ebullición razonable para separarlo fácilmente. Gracias a la presencia del disolvente es fácil de disipar el calor producido en la reacción. Como consecuencia, la solución tiene una baja viscosidad. Desafortunadamente, la producción por volumen de reactor es baja y se requiere de un equipo para separar el disolvente. El polímero puede llegar a estar contaminado con trazas de disolvente.

#### **1.4.3. Polimerización en suspensión**

Este proceso produce perlas o cuentas. En un reactor por lotes se agrega monómero e iniciador, ambos insolubles en un disolvente que por lo general es agua. Se puede añadir un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular. Para evitar que las gotas se unan se agrega un coloide protector. Al final de la producción el polímero se debe lavar, para purificarlo. Al igual que en la polimerización en solución, es fácil de disipar el calor de la polimerización, porque el disolvente puede ser agua. También presenta una baja viscosidad. Hay varias desventajas en este proceso: se requiere un equipo para separar el agua, generalmente se obtiene una baja pureza, pues está contaminado con estabilizantes y existe el riesgo de que ocurran aglomeraciones.

#### **1.4.4. Polimerización en emulsión**

Dentro de la polimerización en emulsión se requiere de agua o un líquido dispersante, monómero insoluble en agua, iniciador soluble en agua, uno o varios tensoactivos y en algunos casos un agente de transferencia de cadena. El producto que se obtiene es una emulsión acuosa del polímero que comúnmente se le llama látex. A diferencia de otros procesos, que incluyen disolventes orgánicos, la polimerización en emulsión utiliza agua. El agua es mucho más barata que los disolventes orgánicos y puede controlar mejor la temperatura. El látex tiene aplicaciones directas y tiene un gran peso molecular.

En este proceso de polimerización, se corre el riesgo de tener una emulsión poco estable. Por otro lado, el polímero se encuentra contaminado con agentes emulsificantes y, en caso de que se requiera el polímero en seco, hay que agregar un equipo adicional para purificarlo.

La siguiente tabla engloba algunas características, ventajas y desventajas de los procesos de polimerización antes mencionados.

**Tabla 1.2.** Ventajas, desventajas y especies que participan en diferentes procesos de polimerización.

<b>Método</b>	<b>Especies que participan</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<i>En masa</i>	*Monómero *Iniciador	*Simple *Polímeros puros *Reactor por lotes / continuo	*Difícil de controlar la temperatura *Alta viscosidad *Alto monómero residual
<i>Suspensión</i>	*Monómero *Iniciador soluble en monómero *Disolvente (Agua) *Agente de suspensión	*Fácil de controlar la temperatura *Baja viscosidad *Se obtienen perlas *Reactores por lotes	*Se requiere de lavado y secado *Puede aglomerarse *Contaminado por estabilizadores
<i>Solución</i>	*Monómero *Iniciador *Disolvente	*Fácil de controlar la temperatura *Baja viscosidad *Se puede utilizar como solución *Reactores por lotes / continuo	*Necesita un disolvente que puede ser difícil de remover *Puede haber transferencia de cadena con el disolvente
<i>Emulsión</i>	*Monómero *Iniciador soluble en el disolvente *Disolvente (Agua) *Emulsificante	*Fácil de controlar la temperatura *Alto peso molecular *Se puede utilizar como emulsión (Látex) *Reactores por lotes / continuo	*Contaminación con emulsificante *Inestabilidad de la emulsión *Se requiere de lavado y secado

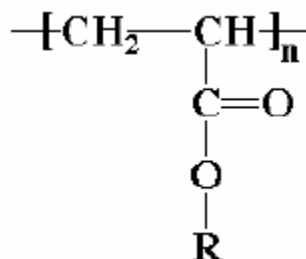
#### 1.4.4.1. Componentes de la polimerización en emulsión

Anteriormente se mencionó que una polimerización en emulsión requiere de cuatro elementos principales: monómero, iniciador soluble en agua, agua y emulsificante. Las propiedades finales del látex que se obtiene dependen de las



características de cada uno de estos compuestos. Para satisfacer las necesidades finales del látex, se debe elegir correctamente el monómero. Al mismo tiempo, se tienen que cuidar de algunos detalles como la compatibilidad con los aditivos para asegurarnos de que el látex sea procesable y pueda formar películas. La polimerización en emulsión es el proceso más empleado en la industria para la producción de acrilatos.

Los ésteres de acrilato tienen la siguiente fórmula general:



Donde R es un grupo alquílico.

Estos polímeros se utilizan para recubrimientos, pinturas, adhesivos, ligantes para piel, papel y textiles. Como pinturas debido a su buena pigmentabilidad y propiedades de película. Dentro de esta industria se utilizan como adhesivo para pinturas debido a que presentan propiedades reológicas favorables para material de recubrimiento. Los acrilatos se pueden utilizar como adhesivos de laminación, adhesivos sensibles a la presión, adhesivos para construcción y compuestos de sellados. En la industria textil se utilizan como polímeros de emulsión, por ejemplo como adhesivos para teñido o impresión. Incluso en la industria de la piel o el cuero la superficie de la piel se trata para hacerla hidrofóbica y para evitar que se cuartee o rompa.

Los iniciadores son sustancias que al ser descompuestos térmicamente o por algún otro medio producen radicales libres. Generalmente se emplean en cantidades que no sobrepasan el 1% en peso. Los emulsificantes tienen la función de solubilizar al monómero, servir como micro-reactores y en algunos casos actúan como agentes de transferencia de cadena.

#### 1.4.4.2. Etapas de la polimerización en emulsión

La iniciación ocurre cuando un radical del iniciador reacciona con una molécula de monómero. En este caso, el radical debe migrar hacia una micela nucleada para reaccionar con una molécula de monómero. El iniciador debe ser soluble en agua, característica que cumplen generalmente los peróxidos y persulfatos. Si la concentración del iniciador es baja, las partículas poliméricas pueden crecer hasta alcanzar pesos moleculares extremadamente altos. Dentro de la propagación el monómero migra desde las gotas que existen en la emulsión hacia los agregados micelares. Dentro de las partículas poliméricas no hay competencia por el monómero y éstas aumentan a pesos moleculares altos, hasta consumir prácticamente todo el monómero existente. En algún momento, la reacción en cadena debe detenerse y ocurre de varias maneras. Una posibilidad es que dos cadenas en crecimiento se encuentren para formar una nueva de mayor peso molecular. Los dos electrones desapareados se unirán para formar un par y se establecerá un nuevo enlace químico que unirá las respectivas cadenas. Esto se llama combinación. La combinación una de las tres clases principales de reacciones de terminación. Una tercera forma incluye a un agente de transferencia para delimitar el peso molecular del polímero.

#### 1.4.4.3. Análisis profundo de la polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión comienza cuando un tensoactivo es disuelto en agua. El tensoactivo disminuye la tensión superficial del agua y cuando alcanza una cierta concentración forma micelas. La temperatura de la disolución activa el iniciador y forma radicales libres necesarios para la iniciación. Una vez que se forman los radicales libres y se asegura que solo existe una fase se agrega el monómero. Los radicales libres reaccionan con el monómero para formar oligómeros. Estos oligómeros migran por difusión hacia las micelas. Las micelas nucleadas pasan a formar una nueva fase en el sistema como partículas. Cada

una de estas micelas nucleadas o partículas puede considerarse un *micro-reactor* de polimerización.

Al ser una polimerización en cadena el peso molecular aumenta rápidamente. La viscosidad dentro de cada uno de los micro-reactores aumenta de forma que el transporte de monómero va decreciendo. El emulsificante primero se absorbe en las partículas y después actúa como coloide protector que evita la coagulación. Conforme las partículas van aumentando de tamaño, la concentración de emulsificante en la fase acuosa y las micelas sin nuclear va disminuyendo para mantener el equilibrio y estabilizar las partículas nucleadas. Mientras las gotas de monómero que están en la fase acuosa se consumen, pues actúan como un suministro para las partículas. Cuando se llega a una conversión entre los 10% y 20% las micelas desaparecen debido a que la concentración del tensoactivo es menor a la *concentración micelar crítica*, o CMC. Esto provoca que la tensión superficial del agua aumente. Al llegar a una conversión del 60% todas las gotas desaparecen y el monómero libre se difunde en las partículas del látex. Para hacer que el resto del monómero reaccione se puede aumentar la temperatura o dar un mayor tiempo de polimerización. Como se consume prácticamente todo el monómero, el látex puede ser utilizado sin purificación.

### **1.5. Caracterización de polímeros**

Una muestra típica de un polímero sintético contiene cadenas de una amplia distribución de longitud y peso molecular. Esta distribución rara vez es simétrica y puede tener moléculas de alto peso molecular. Como consecuencia es necesario definir un peso molecular promedio para caracterizar cada polímero. En general a medida que el peso molecular es mayor, el polímero es más duro y más difícil de procesar.

Cabe destacar que no hay un número exacto que defina cuando un polímero es de “alto” o “bajo” peso molecular, pues un polímero de “bajo” peso molecular como el polietileno, puede ser de “alto” peso para una poliamida.

Para una distribución discreta de pesos moleculares un peso molecular promedio  $M$  puede definirse como:

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i M_i^{\alpha}} \quad (1.1)$$

Donde  $N_i$  indica el número de moléculas con un peso molecular  $M_i$  y el parámetro  $\alpha$  es un factor de peso que define un promedio particular de una distribución de pesos moleculares.

### 1.5.1. Peso molecular promedio

El peso molecular promedio se define a partir de la ecuación anterior (1.1), para  $\alpha=0$ , quedando de la siguiente manera:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (1.2)$$

Es el promedio más simple de obtener.

### 1.5.2. Peso molecular promedio en peso

Si  $\alpha$  toma un valor igual a dos, la ecuación 1.1 queda de la siguiente manera:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1.3)$$

Si se define el peso  $W_i$  de una molécula a partir de un peso molecular  $M_i$  resulta lo siguiente:

$$W_i = N_i M_i \quad (1.4)$$

Se Sustituye la ecuación 1.4 en 1.3 se obtiene el peso molecular promedio en peso:

$$M_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} \quad (1.5)$$

### 1.5.3. Índice de polidispersidad

El *índice de polidispersidad* o *PDI* por sus iniciales en inglés (*PolyDispersity Index*) Es el cociente entre el peso molecular promedio en peso y el promedio en número: Es siempre mayor que 1 y caracteriza la anchura de la distribución de pesos moleculares.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (1.6)$$

### 1.5.4. Cromatografía de permeación en gel de alta resolución

La *cromatografía de permeación en gel* (*GPC Gel Permeation Chromatography*) es también conocida como *cromatografía de exclusión de tamaño* (*SEC o Size Exclusion Chromatography*) es uno de los métodos más usados en la determinación de la distribución de pesos moleculares. La separación se logra mediante una columna empacada con un material altamente poroso que separa las moléculas del polímero de acuerdo a su tamaño. Este fenómeno se conoce como cribado molecular. Las moléculas pequeñas pueden difundirse en los poros de la columna de manera eficiente y viajan a través de la columna de manera más rápida. En cambio las moléculas grandes lo hacen de una manera más rápida. Los problemas que enfrenta este método incluyen su calibración, ya que hay pocas muestras comerciales estandarizadas de un polímero en particular que tenga una distribución de pesos estrecha.

### **1.5.5. Ultracentrifugación**

La *ultra-centrifugación* se basa en el principio de que las moléculas bajo la influencia de un campo centrífugo, se distribuyen de acuerdo a su tamaño perpendicularmente del eje de rotación en lo que se conoce como sedimentación. Dentro de este equipo existen métodos ópticos, como medición del índice de refracción, para observar los gradientes de concentración dentro de la solución polimérica.

# Capítulo 2. Tensoactivos

---

## 2.1. Generalidades

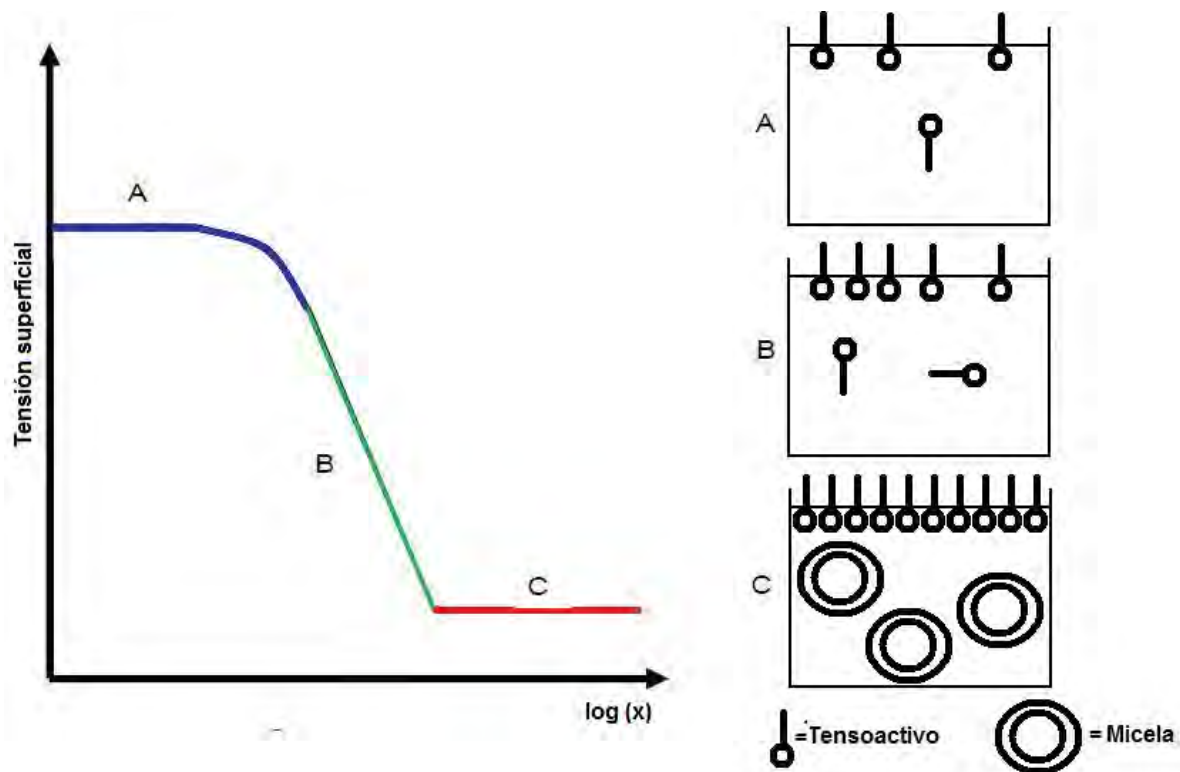
Los *tensoactivos* son agentes que disminuyen la tensión superficial de un líquido y la tensión interfacial entre dos líquidos. Los tensoactivos también son conocidos como *surfactantes*, debido a que este término proviene de las iniciales en inglés para **surface activity agent** o *surfactant*.

Generalmente estos agentes son compuestos orgánicos anfífilicos que tienen un parte hidrofóbica, repelente al agua, y otra parte hidrofílica, atractiva al agua. Gracias a esta característica son compuestos solubles en agua y disolventes orgánicos y son solubles en alguna de las fases de un sistema líquido-líquido.<sup>1</sup>

Cuando se agrega un tensoactivo a una fase acuosa, la gran mayoría del tensoactivo se adsorbe en la interfase líquido-gas y muy poco se disuelve en la parte líquida. (Figura 2.1.a) En la interfase la parte hidofílica del tesoactivo se encuentra orientada hacia el agua, mientras que la parte hidrofóbica se orienta hacia el aire. La cantidad de moléculas de tensoactivo que puede soportar la interfase está determinada por la temperatura y presión del sistema, así como de la estructura del tensoactivo.

---

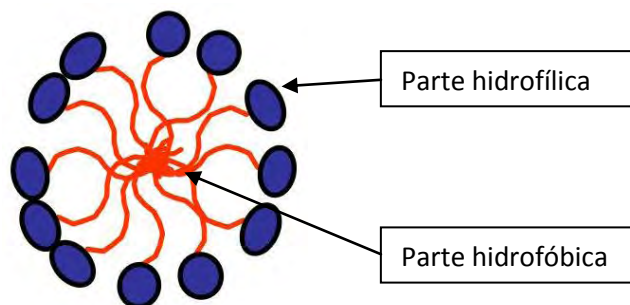
<sup>1</sup> Cfr. TADROS T.F. *Surfactants*



**Figura 2.1.** Abatimiento de la tensión superficial y formación de agregados.

A medida que la concentración de tensoactivo aumenta en la superficie, la tensión superficial disminuye (Figura 2.1.b) Una vez que se alcanza el límite de moléculas de tensoactivo, el exceso migra hacia el seno de la solución para formar agregados moleculares y mantener un estado de energía mínima. Estos agregados reciben el nombre de *micelas*. Una micela típica en una solución acuosa forma un agregado con la parte hidrofílica en contacto con el agua y la parte hidrofóbica al centro del agregado de acuerdo a la figura siguiente.





**Figura 2.2.** Estructura general de una micela en una solución acuosa.

La concentración de tensoactivo a partir de la cual empieza la formación de micelas es conocida como *concentración micelar crítica* o CMC. Después de ese punto la tensión superficial no cambia con la concentración del tensoactivo y se mantienen los agregados micelares en el seno del líquido. (Figura 2.1.c)

Dentro de una polimerización en emulsión, el monómero es un compuesto hidrofóbico, así que tiende a migrar hacia el interior de las micelas y es dentro de éstas donde ocurre la polimerización.

## **2.2. Clasificación de tensoactivos**

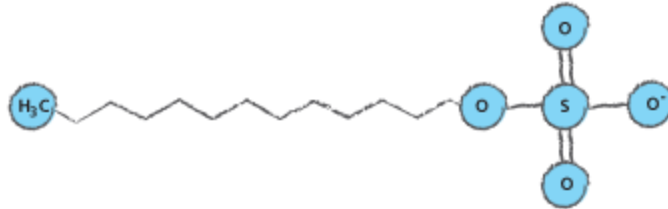
Los tensoactivos se clasifican en dos grandes grupos dependiendo de la carga de la parte. Si este compuesto presenta carga, se trata de un *tensoactivo iónico*. Si no presentan una carga pertenecen a los *tensoactivos no iónicos*. Dentro de los tensoactivos iónicos existe una segunda clasificación dependiendo de su actividad: si forman aniones son llamados *tensoactivos aniónicos*. Si llegan a formar cationes reciben el nombre de *tensoactivos catiónicos* y si presentan ambos comportamientos son conocidos como *tensoactivos anfóteros*.

### **2.2.1. Tensoactivos iónicos**

Un tensoactivo iónico es aquel que se disocia en agua formando un ion. Como consecuencia los tensoactivos iónicos tienen una gran afinidad hacia el agua, debido a la atracción electrostática de los dipolos del agua.

### 2.2.1.1. Tensoactivos aniónicos

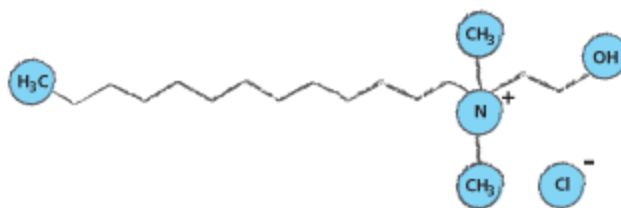
Como el nombre indica, los tensoactivos aniónicos presentan una carga negativa en la parte hidrofílica. Los tensoactivos anionicos más usados son aquellos que son derivados del ion sulfato, como dodecil sulfato de sodio o dodecil bencen sulfonato de sodio, o de los ácidos grasos.



**Figura 2.3.** Tensoactivo aniónico, alquil linear sulfatado

### 2.2.1.2. Tensoactivos catiónicos

El comportamiento es similar a los tensoactivos aniónicos, con la importante diferencia de que este tipo de tensoactivos forman cationes. Los tensoactivos catiónicos más comunes son compuestos cuaternarios de amonio o aminas grasas en medio ácido.

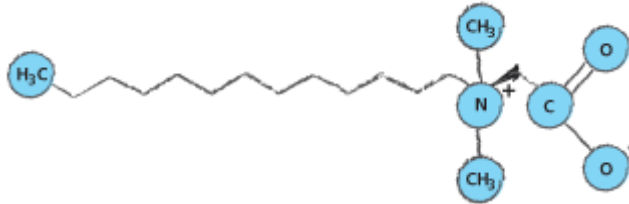


**Figura 2.4.** Tensoactivo catiónico, alquil cuaternario de amonio

### 2.2.1.3. Tensoactivos anfóteros

Este tipo de tensoactivos tiene la capacidad para formar aniones o cationes, dependiendo del pH del agua. Si el medio es básico su comportamiento será

aniónico. En cambio, dentro de un medio ácido estos tensoactivos tenderán a ser catiónicos. En inglés son también conocidos como *zwitterionic surfactant* (del alemán *zwitter* o hermafrodita). El ejemplo clásico de este tipo de tensoactivo es la aquil-dimetil betaína.



**Figura 2.5.** Tensoactivo anfótero, alquil-dimetil betaína.

### **2.2.2. Tensoactivos no iónicos**

Estos tensoactivos no tienen una carga eléctrica, lo que los hace resistentes a la desactivación por la dureza del agua. Los tensoactivos no iónicos más usados son los éteres de alcoholes grasos.



**Figura 2.6.** Tensoactivo no iónico.

Cuando una molécula de tensoactivo reacciona o policondensa con óxido de etileno, la parte hidrofílica adquiere una cierta afinidad hacia el agua. Esta afinidad promueve la formación de puentes de hidrógeno y la solvatación. La solubilidad en agua de estos compuestos depende del número de óxidos de etileno dentro de la molécula. A mayor número de óxidos de etileno, mayor solubilidad en agua, pero menor solubilidad en disolventes orgánicos.

### 2.2.2.1. Punto de enturbiamiento

En general el *punto de enturbiamiento* o *cloud point* se define como la temperatura a la cual las fases de una solución dejan de ser solubles y precipitan. A medida que la temperatura aumenta, los tensoactivos no iónicos son menos solubles y pasan a formar micelas hasta finalmente formar dos fases. El punto de enturbiamiento depende de manera proporcional al número de moles de óxido de etileno. A medida que existen más moles de óxido de etileno, se pueden formar más puentes de hidrógeno entre la parte etoxilada del tensoactivo y el agua. Esta solvatación ayuda a que se pueda solubilizar mejor. Por debajo de esa temperatura el tensoactivo se solubiliza formando micelas. A medida que la temperatura aumenta los puentes de hidrógeno que solvatan la parte etoxilada del tensoactivo se rompen. Esto promueve que el número de agregación y el tamaño de las estructuras micelares aumente. El fenómeno continúa hasta que las micelas precipitan, formando dos fases. Por encima de esa temperatura la solución tensoactivo-agua forma dos fases.

### 2.2.2.2. Alcohol tridecílico etoxilado

Los alcoholes etoxilados grasos son tensoactivos no iónicos que contienen una parte hidrofóbica, el alcohol graso, y una parte hidrofílica polar, la cadena de óxidos de etileno. Como consecuencia pueden ser solubles en agua o aceite y reducir la tensión superficial de ambos. La formulación de los tensoactivos etoxilados parte de la reacción entre un óxido de etileno y un alcohol o amina.<sup>2</sup>

Los alcoholes etoxilados grasos pueden ser líquidos o ceras de colores que pueden ser amarillos o transparentes. El estado físico de estas sustancias está determinado por la longitud de la cadena alquílica y el número de grupos etoxilados. Para tensoactivos cuyo número de óxidos de etileno es menor a 30, la

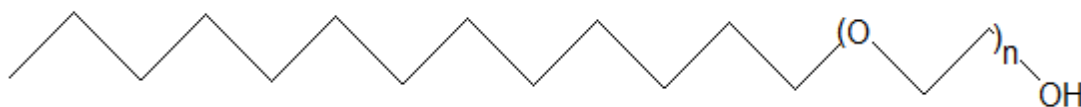
---

<sup>2</sup> Cfr.

[http://www.chemistryquestion.com/English/Questions/ChemistryInDailyLife/27c\\_nonionic\\_surfactant.html](http://www.chemistryquestion.com/English/Questions/ChemistryInDailyLife/27c_nonionic_surfactant.html)  
(sep 12 2009)

aparición es de líquidos amarillos viscosos o incoloros, con pocos sedimentos y algo de turbidez.

La cadena de óxido de etileno es la responsable del comportamiento del alcohol tridecílico en solución. A mayor número de moléculas de óxido de etileno, corresponde un mayor punto de enturbiamiento, un incremento de la actividad superficial o capacidad de adsorción, un aumento de la solubilidad en agua, entre otros. Este comportamiento se debe a la hidratación de las uniones éter dentro de la cadena de óxidos de etileno. La hidratación se debe a la formación de puentes de hidrógeno con el agua, aumentando con esto la solubilidad en agua. La solubilidad en agua disminuye al aumentar la temperatura, pues los puentes de hidrógeno se debilitan hasta que se presenta una separación de fases. Entre los usos de los alcoholes etoxilados se encuentran: detergentes, dispersantes, estabilizantes, sanitizantes, agentes anti-espuma, emulsificantes, adhesivos o aplicaciones cosméticas y farmacéuticas.



**Figura 2.7.** Estructura de un alcohol tridecílico de n moles de óxido de etileno.

# Capítulo 3. Diagrama de fases

---

## **3.1. Definición**

Se le denomina *fase* a una porción de un sistema que sea uniforme en su totalidad, ya sea el estado físico o la composición química. En otras palabras, una fase debe ser homogénea. Las fases se encuentran definidas entre sí por una interfase. Una subdivisión de fases no produce nuevas fases. Ejemplo: Cuando un bloque de hielo se raspa para formar hielo raspado sigue siendo una sola fase.<sup>1</sup>

Un *componente* es el tipo de material que se distingue de otro por su naturaleza química. Una fase puede tener varios componentes. El número de componentes es el número más pequeño de constituyentes químicos que se necesitan para fijar la composición de cada fase del sistema. Aunque no hay un conjunto único de componentes formados por los constituyentes posibles, el número de componentes es único. Tomemos por ejemplo una solución de sal con agua. A pesar de que dentro de la solución hay iones de sodio ( $\text{Na}^+$ ), cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) o hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) un balance de materia y la condición de electroneutralidad reduce el número de constituyentes a dos ( $\text{NaCl}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Un *grado de libertad* es la cantidad de variables intensivas, ya sea presión, temperatura o concentración, que pueden variar de manera independiente sin que cambie el número de fases. Los sistemas heterogéneos tienen varias fases que pueden estar en equilibrio. El comportamiento de los sistemas en equilibrio se estudia por medio de diagramas de fase.

## **3.2. Regla de las fases de Gibbs**

La *regla de las fases de Gibbs* fue deducida teóricamente por J. Williard Gibbs entre 1875 y 1876. En el desarrollo se establece que el equilibrio entre las

---

<sup>1</sup> Cfr. LAIDLER, Keith *Fisicoquímica*

fases depende solamente de la presión, temperatura y composición del sistema. A partir de esta hipótesis se obtiene la siguiente ecuación:

$$f = c - p + 2 \quad (3.1)$$

Donde  $f$  los grados de libertad,  $c$  el número de componentes y  $p$  el número de fases.

### **3.3. Diagrama de fases**

Cuando se quiere representar de manera gráfica las fronteras entre los diferentes estados de la materia se recurre a un *diagrama de fases*. Con estos diagramas se puede conocer las fases presentes a diferentes composiciones, presiones o temperaturas. En otros casos ayuda a conocer la solubilidad de un compuesto.

#### **3.3.1. Diagrama de fases binario**

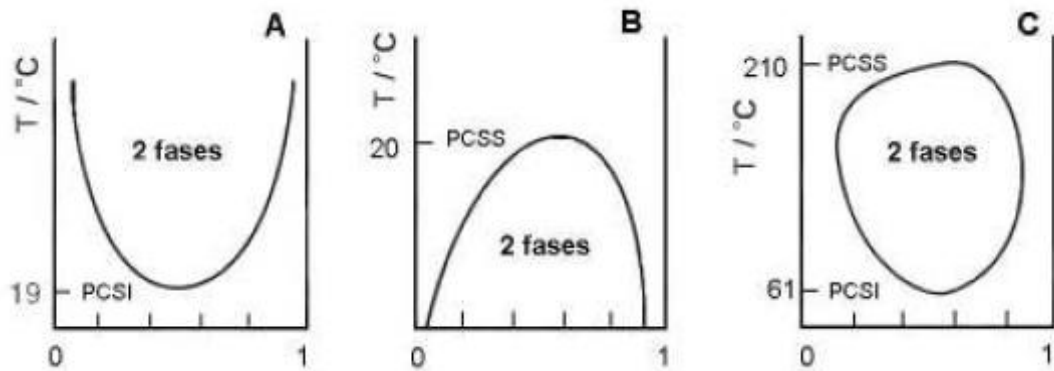
Consideremos un sistema con dos componentes ( $c=2$ ) o binario. Sustituyendo esto en la regla de las fases de Gibbs se obtiene lo siguiente:

$$f = 2 - p + 2 \quad (3.2)$$

$$f = 4 - p \quad (3.3)$$

Para un sistema de dos componentes el número de fases está definido por el número de grados de libertad. Si el sistema estuviera formado por una sola fase ( $p=1$ ) se tienen tres grados de libertad. Tanto la presión y la temperatura se suelen fijar por conveniencia y se deja la composición del sistema como una variable para estudiar el equilibrio.

Existen tres diferentes escenarios para los diagramas de fases líquido-líquido. Cuando se tiene un mínimo es conocido como sistema con punto crítico de solubilidad superior. Si el sistema tiene un máximo, entonces tendrá un punto crítico de solubilidad inferior. Cuando existen ambos, máximo y mínimo, es llamado sistema con dos puntos críticos de solubilidad



**Figura 3.1.** Diagramas de fases líquido-líquido con PCSI (A), PCSS (B), o ambos puntos (C)

### 3.4. Hidrotropía

La palabra hidrotropía viene del griego *hidro*, agua y *trepein*, girar. Se define como la propiedad presentada por ciertas sustancias, denominadas hidrotropas, de hacer solubles en el agua los cuerpos insolubles, sin formar con ellos una combinación química definida y sin hacerlos pasar al estado coloidal.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Cfr. LASA, Alberto Martín *Hidrotropía*.  
[http://www.portalesmedicos.com/diccionario\\_medico/index.php/Hidrotropia](http://www.portalesmedicos.com/diccionario_medico/index.php/Hidrotropia) (sep 02 2009)



# Capítulo 4. Termodinámica de Superficies

---

## **4.1. Interfase**

La *interfase* es la región límite entre dos fases homogéneas inmiscibles, siempre está presente cuando existan dos o más fases homogéneas en un sistema. Cuando una de las fases es gaseosa, la interfase recibe el nombre de superficie.

## **4.2. Tensión superficial e interfacial**

La *tensión superficial* se define como la energía necesaria para aumentar la superficie por unidad de área. Otra forma de describir la tensión superficial puede ser el trabajo requerido para aumentar el área de la superficie a temperatura constante. En el término de trabajo la tensión superficial se expresa como:

$$dw = \sigma dA \quad (4.1)$$

En esta ecuación  $w$  es el trabajo para crear el área de superficie  $A$  y  $\sigma$  la tensión superficial

La *tensión interfacial* es la energía libre existente en la zona de contacto de dos líquidos inmiscibles. Esta energía es consecuencia de las tensiones superficiales de los ambos líquidos, y evita que se emulsionen espontáneamente.

Al ser la tensión interfacial consecuencia directa de la tensión superficial, la tensión interfacial se ve afectada por los mismos factores que la tensión superficial.

Tanto la tensión superficial como la tensión interfacial pueden reducirse con el uso de aditivos emulsificantes. Estas sustancias se acumulan en la zona de contacto de las dos fases de la emulsión, reduciendo la tensión interfacial.

La tensión interfacial está en relación con otras propiedades del aceite, tales como la viscosidad, el pH y la viscosidad.

Los métodos para medir la tensión superficial-interfacial se pueden clasificar en tres de acuerdo a Anton<sup>1</sup>:

- Métodos Basados en la Medición de una Fuerza.
  - Método del anillo.
  - Método del plato (Wilhelmy).
- Métodos Basados en la Medición de la Presión.
  - Método de la elevación capilar.
  - Método de presión de burbuja.
- Métodos basados en las Medidas Geométricas o de Deformación de una Interfase en un Campo Gravitacional.
  - Método de la gota pendiente.
  - Método de la gota colocada.
  - Método de la gota giratoria.
  - Método de la caída de gota.

Las unidades de medida de la tensión interfacial son las mismas que las de la tensión superficial: ergios o dyn/cm o mN/m.

#### **4.2.1. Método de la caída de gota**

El método de caída de gota es un método conveniente para poder medir la tensión superficial y la interfacial. Fue desarrollado en 1864 por Tate y corregido

---

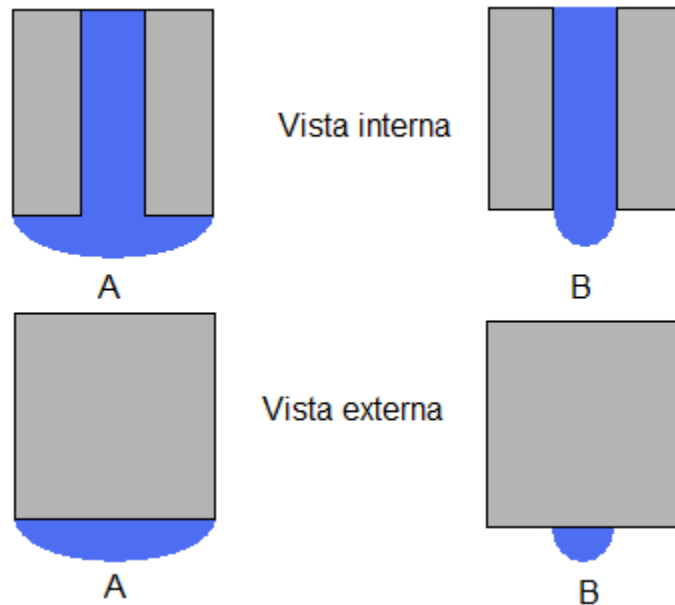
<sup>1</sup> [http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S203\\_Tension.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S203_Tension.pdf) (sep 12 2009)

tiempo después por Herkins y Brown. Desde entonces el método ha sido corregido en numerosas ocasiones. El principio de esta técnica consiste en medir el peso o el volumen de una gota de líquido que se desprende de la punta de un tubo estrecho o de preferencia un capilar de radio conocido. De acuerdo a lo postulado por Tate, en la conocida *Ley de Tate*, el peso y volumen de la gota son función de la tensión superficial. Se parte de la ecuación del peso y la llamada Ley de Tate:

$$W = m * g \quad (4.2)$$

$$W = 2 * \pi * r * \sigma \quad (4.3)$$

Donde  $W$  es el peso,  $m$  la masa promedio de la gota,  $g$  la aceleración de la gravedad ( $977.94 \text{ cm/s}^2$ ),  $r$  el radio interno o externo del capilar y  $\sigma$  la tensión interfacial. Para el caso del radio del capilar, se debe observar la forma de la gota: si la gota se forma como en la figura 4.2.A, se utiliza el radio externo. En caso de que la gota se forme como en la figura 4.2.B., se debe utilizar el radio interno del capilar.



**Figura 4.1.** Vistas internas y externas de la punta del capilar.

Dentro de un balance de fuerzas se establece que cuando se desprende la gota, el peso de la misma supera a la fuerza producida por la tensión superficial.

$$m_{gota} * g = 2 * \pi * r * \sigma \quad (4.4)$$

Por último, se despeja la tensión superficial y se añade un factor de corrección  $f'$  debido a que no toda la gota cae, y se pierde cuando menos un 40% del peso de la gota.

$$\sigma = \frac{m_{gota} * g}{2 * \pi * r * f'} \quad (4.5)$$

Para el caso de la tensión interfacial  $\gamma$ , se utiliza la diferencia de densidades y el volumen de la gota.

$$\gamma = \frac{(\rho_a - \rho_b) * V_{gota} * g}{2 * \pi * r * f'} \quad (4.6)$$

Siendo  $\rho_a$  la densidad del compuesto a,  $\rho_b$  la densidad del compuesto b,  $V_{gota}$  el volumen de una gota,  $g$  la aceleración de la gravedad,  $r$  el radio del capilar y  $f'$  un factor de corrección. Se recuerda que la densidad está definida como:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.7)$$

Donde  $m$  es la masa y  $V$  el volumen de la muestra. Esto ayuda a calcular la tensión interfacial o superficial utilizando dos métodos: uno utilizando la masa de la gota y otro utilizando el volumen de la gota.

### **4.3. Presión superficial**

La presión interfacial se define como la diferencia entre la tensión superficial del disolvente puro y la tensión superficial de una solución a cualquier composición.

$$\pi = \sigma_1^0 - \sigma \quad (4.8)$$

Donde  $\pi$  es la presión superficial,  $\sigma_1^0$  la tensión superficial del disolvente puro y  $\sigma_2$  la tensión superficial a cualquier concentración. Como la presión superficial es una diferencia con respecto a un valor de referencia, es una energía relativa y característica para cada sistema. El caso extremo de esta ecuación consiste en tener la tensión superficial del soluto puro, por lo que la expresión de presión superficial quedaría de la siguiente manera:

$$\pi^0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0 \quad (4.9)$$

Donde  $\pi^0$  es la presión superficial máxima,  $\sigma_1^0$  la tensión superficial del disolvente puro y  $\sigma_2^0$  la tensión superficial del soluto puro.

#### **4.4. Parámetros termodinámicos superficiales**

##### **4.4.1. Ecuación de Gibbs-Duhem**

La energía interna para sistemas abiertos homogéneos, se define como:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (4.10)$$

Donde, U es la energía interna, S la entropía, V es el volumen, T es la temperatura, P la presión,  $\mu_i$  es el potencial químico del componente i. El término  $\sum \mu_i dn_i$  hace referencia a los diferentes componentes del sistema.

La misma ecuación puede aplicarse para la región superficial. Dentro de la ecuación se utilizan los asteriscos para indicar la región superficial

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sum \mu_i dn_i^* + \sigma da \quad (4.11)$$

Donde U\* es la energía interna, S\* la entropía, V\* es el volumen, T es la temperatura, P la presión,  $\mu_i$  es el potencial químico del componente i, el término  $\sum \mu_i dn_i^*$  hace referencia a los diferentes componentes del sistema. El último término se refiere al trabajo aplicado sobre la superficie.

Como esta ecuación tiene variables extensivas, puede integrarse para obtener la siguiente expresión:

$$U^* = TS^* - PV^* + \sum \mu_i n_i^* + \sigma a \quad (4.12)$$

Esta ecuación se puede diferenciar para obtener:

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sum \mu_i dn_i^* + \sum n_i^* d\mu_i + \sigma da + ad\sigma \quad (4.13)$$

Sustrayendo la ecuación 4.11 de 4.13 se obtiene *la ecuación de Gibbs-Duhem* para superficies:

$$0 = S^*dT - V^*dP + \sum n_i^* d\mu_i + ad\sigma \quad (4.14)$$

En la ecuación de Gibbs-Duhem la temperatura, presión, tensión superficial y el potencial químico no varían de manera independiente.

#### 4.4.2. Ecuación de adsorción de Gibbs

La ecuación de Gibbs-Duhem puede trabajarse de manera isotérmica, es decir,  $dT=0$ . Además si se considera la superficie como un plano geométrico con volumen igual a cero. Estas dos simplificaciones son conocidas como la primera convención de Gibbs y la ecuación 4.14 queda reducida a la siguiente expresión:

$$0 = \sum n_i^* d\mu_i + ad\sigma \quad (4.15)$$

Se divide la ecuación 4.15 entre el área  $a$  para obtener:

$$0 = \sum \frac{n_i^*}{a} d\mu_i + d\sigma \quad (4.16)$$

Donde el término  $\frac{n_i^*}{a}$  es la *concentración superficial* o *de superficie* que es el número de moles del componente  $i$  en la superficie por unidad de área.

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{a} \quad (4.17)$$

La concentración superficial se sustituye en 4.16 para obtener la siguiente ecuación:

$$0 = \sum \Gamma_i d\mu_i + d\sigma \quad (4.18)$$

El caso más general para estudiar a la interfase ocupa solamente dos compuestos: el soluto y el disolvente. Como consecuencia el número de componentes  $i$  es igual a dos y la ecuación se modifica para dar lo siguiente:

$$0 = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + d\sigma \quad (4.19)$$

Se despeja el término  $d\sigma$  de la ecuación 4.19:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (4.20)$$

La segunda convención de Gibbs indica que  $\Gamma_1$  es igual a cero. Así que la ecuación anterior se modifica y se obtiene:

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (4.21)$$

El sistema es isotérmico, pero la temperatura afecta a la tensión superficial de solutos y disolventes. Para evitar este efecto y cancelarlo, la ecuación anterior se escribe en términos de la presión superficial  $\pi$ . Esta presión correspondería a una presión superficial bidimensional. Los decrementos en tensión corresponden idénticamente a los incrementos en la presión superficial:

$$d\pi = -d\sigma \quad (4.22)$$

Si se sustituye lo anterior a la ecuación 4.21, ésta queda de la siguiente manera:

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (4.23)$$

Para sistemas no ideales, el potencial químico de una mezcla binaria se expresa de la siguiente manera:

$$\mu^b = \mu^{b0} + RT \ln a_c \quad (4.24)$$

Donde  $\mu^{b0}$  es el potencial estándar, el superíndice b indica que se refiere al seno de la disolución y  $a_c$  es la actividad, que a su vez es función de la composición. La actividad que se utiliza para facilitar el álgebra es ideal.

$$\mu^b = \mu^{b0} + RT \ln x \quad (4.25)$$

Diferenciando la ecuación se obtiene:

$$d\mu^b = RT d \ln x \quad (4.26)$$

Sustituyendo 4.26 en 4.23:

$$d\pi = \Gamma RT d \ln x \quad (4.27)$$

Despejando la concentración superficial  $\Gamma$  para obtener la *ecuación de adsorción de Gibbs*:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\pi}{d \ln x} \right) \quad (4.28)$$

Esta ecuación puede escribirse de la siguiente manera:

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left( \frac{d\pi}{dx} \right) \quad (4.29)$$

Donde R es la constante de los gases en ergios/mol K, T es la temperatura absoluta, x la concentración,  $\pi$  la presión superficial y  $\Gamma$  es la concentración en la superficie en mol/cm<sup>2</sup>.

#### 4.4.3. Región de saturación y concentración micelar crítica

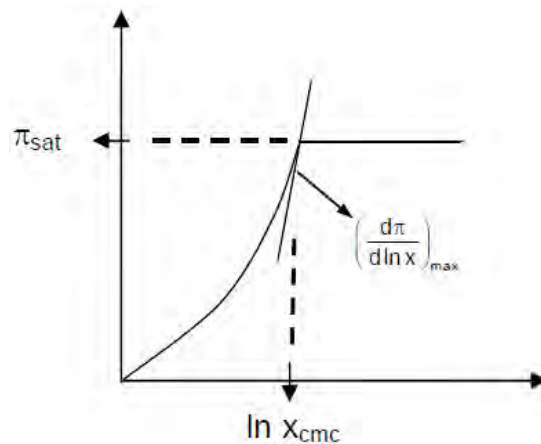
El límite de la ecuación de adsorción de Gibbs cuando la concentración tiende a la concentración micelar crítica ( $x \Rightarrow x_{CMC}$ ) y la presión superficial tiende a la presión superficial de saturación ( $\pi \Rightarrow \pi_s$ ) permite la evaluación del la concentración superficial de saturación máxima.

$$\Gamma_s = \frac{1}{RT} \left( \frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{m\acute{a}xima} \quad (4.30)$$



Los tensoactivos o líquidos que forman micelas presentan el siguiente comportamiento: función creciente con una derivada máxima a una concentración específica. Después de este punto se observa un cambio de régimen en el sistema. A partir de este punto la pendiente se hace cero y la presión permanece constante. Esta condición corresponde a la presión límite o de saturación y a la concentración máxima de superficie, donde se empiezan a formar micelas y es conocida como la concentración micelar crítica (CMC). Después de la CMC la población de tensoactivo se divide en la que forma micelas y la que no las forma.

Generalmente la concentración micelar crítica se encuentra en valores de concentración que varían entre  $10^{-5}$  y  $10^{-7}$ . Termodinámicamente la concentración micelar crítica se obtiene considerando que en sus vecindades, la derivada es una constante. En la siguiente figura se observa la pendiente máxima equivalente a la derivada máxima; en la región de saturación, se observa un cambio de régimen que representa la formación de agregados micelares.



**Figura 4.2.** Representación de la derivada máxima.

La superficie en condiciones de saturación presenta las siguientes condiciones de acuerdo con Novelo<sup>2</sup>:

$$x \rightarrow x_{CMC} \quad (4.31)$$

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_s \quad (4.32)$$

$$\pi \rightarrow \pi_s \quad (4.33)$$

$$\theta \rightarrow 1 \quad (4.34)$$

$$\frac{d\pi}{d \ln x} \rightarrow \text{Máximo} \quad (4.35)$$

$\theta$  corresponde a la fracción mol de espacios ocupados en la superficie. De la ecuación 4.27 se puede despejar  $d\pi$  para obtener:

$$d\pi = \Gamma_s RT d \ln x \quad (4.36)$$

Esta última ecuación se integra en las vecindades de la concentración micelar crítica:

$$\int_{\pi}^{\pi_{max}} d\pi = \Gamma_{max} RT \int_x^{x_{CMC}} d \ln x \quad (4.37)$$

$$\pi_s - \pi = \Gamma_{max} RT (\ln x_{CMC} - \ln x) \quad (4.38)$$

Despejando  $\pi$  y acomodando los términos para obtener la ecuación de una recta:

$$\pi = \pi_s - \Gamma_{max} RT \ln x_{CMC} + \Gamma_{max} RT \ln x \quad (4.39)$$

La pendiente de esta recta es igual a  $\Gamma_{max}RT$  y la ordenada al origen es  $\pi_s - \Gamma_{max}RT \ln x_{CMC}$ . Gracias a esta ecuación se puede determinar la concentración superficial  $\Gamma_{max}$  y la concentración micelar crítica  $x_{CMC}$ .

---

<sup>2</sup> Cfr. NOVELO Concentración Micelar Crítica mediante la Ecuación de Adsorción de Gibbs

# Capítulo 5. Desarrollo experimental

---

Este capítulo tiene la finalidad de describir las técnicas experimentales que fueron empleadas. Dentro del mismo se pretende describir los materiales utilizados y las condiciones de reacción para obtener poliacrilato de butilo por polimerización en emulsión tomando en cuenta las propiedades termodinámicas. En la parte final, se describirán los métodos que se utilizaron para su caracterización. La lista de materiales y equipos se encuentra en el anexo del presente trabajo.

La experimentación estuvo dividida en tres partes importantes. en la primer parte se elaboró el diagrama de equilibrio de fases para tensoactivos no iónicos. Esto permitió obtener las condiciones óptimas de operación tomando en cuenta la composición y temperatura. Dentro de estas condiciones se deben cumplir tres aspectos. El primero de ellos es que la temperatura debe ser lo suficientemente alta como para activar el iniciador. Otra de las condiciones es que la disolución de tensoactivos se encontrara en la región de una sola fase para asegurar la estabilidad de la emulsión a lo largo de la reacción de polimerización. Por último debe encontrarse en las vecindades del punto crítico de solubilidad para que la actividad interfacial sea máxima. Con las condiciones de operación se procedió a realizar las reacciones de polimerización en emulsión. La lista de reactivos y sus propiedades se encuentran en el apéndice de este trabajo. La caracterización del látex incluye la determinación del porcentaje de sólidos, de la conversión del reactor, del tamaño de partícula y la tensión interfacial entre el monómero y la solución de tensoactivos dentro de la reacción.

## **5.1. Técnicas experimentales**

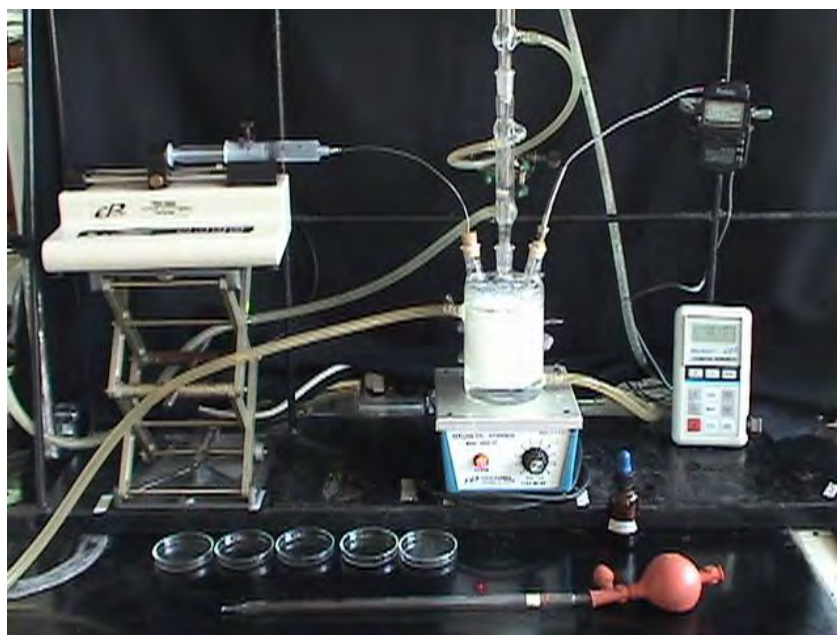
### **5.1.1. Elaboración de los diagramas de equilibrio de fases Agua-ATE9-LSS y Agua-ATE-LSS-PDA**

Se construyeron dos diagramas de temperatura de punto de enturbiamiento contra composición con y sin la presencia del iniciador. Los diagramas de equilibrio de fases sirven para ubicar la zona de transición de la solución de una sola fase a la región de dos fases. El punto crítico de solubilidad que se encuentra en el diagrama sirve para establecer las condiciones de operación del reactor donde la actividad superficial es mayor. Sin embargo, el diagrama de fases debe tomar en cuenta una temperatura que permita la descomposición del iniciador sin formar una segunda fase.

Se prepararon soluciones de alcohol tridecílico etoxilado de 9 moles (ATE9) en concentraciones que abarcan desde 1 hasta 10% m/V. Posteriormente se colocaron en un tubo de ensayo bajo agitación constante dentro de un baño maría. El termómetro se adaptó con un tapón monohoradado en el tubo de ensayo. Con el baño se incrementó su temperatura hasta observar la segregación de la solución, es decir, alcanzar el punto de enturbiamiento. Para los fines de este trabajo la temperatura de enturbiamiento es aquella a la cual la solución tiene una coloración azulada y comienzan a apreciarse vórtices de turbidez. Por otro lado la temperatura de turbidez, es la temperatura a la cual la disolución se torna completamente turbia o lechosa. Como la transición entre las fases es difícil de observar se repitió el experimento tres veces. En cada una de las ocasiones la temperatura de punto de enturbiamiento fue registrada y se obtuvo un promedio.

### 5.1.2. Reacciones de polimerización en emulsión

Se efectuaron 15 reacciones de polimerización en emulsión utilizando la información proporcionada por los diagramas de equilibrio de fases. Esta información incluye la temperatura a la cual el iniciador se descompone para formar radicales pero el sistema se mantiene como una sola fase homogénea. De acuerdo a los diagramas, las condiciones de temperatura y composición útiles para la reacción son a 80°C, con una solución al 5% en peso de alcohol tridecílico de 9 moles y una solución al 1% m/V de lauril sulfato de sodio, utilizando un flujo constante de monómero. El reactor enchaquetado se mantuvo en agitación constante. En cada una de las boquillas se instalaron: los condensadores, el termómetro y el tapón con la aguja (sistema de adición del monómero). Los condensadores evitaban que el monómero residual se volatilice. Una vez ensamblado, se cargó el reactor con 200 mL de una solución de alcohol tridecílico de 9 moles con 7 mL de una solución de lauril sulfato de sodio al 1% m/V. Cuando se alcanzó la temperatura deseada, se inició la adición del monómero utilizando el dosificador, para mantener un flujo constante de entre 20 y 35 mL/h de monómero dependiendo del experimento. Cuando comenzó la adición de monómero se añadió el iniciador (persulfato de amonio). La adición del acrilato de butilo duró dos horas. Se tomaron alícuotas de 2 mL cada 15 minutos, para determinar el porcentaje de sólidos y el porcentaje de conversión de la reacción. Después de haber transcurrido la adición del monómero se mantuvo el reactor en un proceso de agotamiento que duró de una a dos horas, dependiendo del experimento. Esto tiene la finalidad de asegurar que la mayoría del monómero reaccionara. Posteriormente se llevó a temperatura ambiente manteniendo en todo momento del proceso la agitación constante.



**Figura 5.1.** Armado del reactor.

Éstas fueron las condiciones de operación que se utilizaron en las diferentes reacciones.

**Tabla 5.1.** Condiciones de operación utilizadas.

Reacción	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>V<sub>total</sub> Monomero</b>	30,00	30,00	30,00	35,00	35,00	35,00	30,00	30,00
<b>t agotamiento</b>	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	2,00	2,00
<b>T promedio</b>	77,40	77,40	77,80	77,84	78,41	78,51	78,91	78,99

Reacción	9	10	11	12	13	14	15
<b>V<sub>total</sub> Monomero</b>	30,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
<b>t agotamiento</b>	2,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<b>T promedio</b>	78,59	78,30	77,65	77,41	77,25	77,59	77,44

### 5.1.3. Caracterización del látex

La caracterización del látex estuvo dividida en tres procedimientos: determinación de sólidos totales, grado de la conversión y medición de la tensión interfacial. El contenido de sólidos totales se determinó en cada reacción de polimerización, mediante la toma de alícuotas menores a 2 mL cada 15 minutos durante la adición del monómero y al final del tiempo de agotamiento. A cada muestra se le añadieron tres gotas de hidroquinona 0.2 M con el fin de inhibir la producción de radicales libres y frenar la reacción.

Posteriormente se pesaron las cajas con la muestra y luego se introdujeron a la estufa para secado a una temperatura de 60°C durante 12 horas. Por último, las cajas con la muestra se pesaron y por gravimetría se calculo el porciento de sólidos de cada muestra.

#### 5.1.3.1 Determinación de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula se determinó mediante un dispersor óptico (Nanosizer ZS). Este equipo utiliza un programa de computadora para indicar el diámetro promedio de la partícula de polímero. Se especificaron el índice de refracción y densidad del compuesto en solución y con estos datos, se introdujo la celda al equipo con una muestra de la solución y se inició la medición. La medición se efectuó a partir de gráficas de correlación, ya sea por conteo (frecuencias constantes) o por el paso de la luz (movimiento browniano). El tamaño de partícula promedio se obtuvo directamente de tablas y gráficas que el programa presenta como resultado.

#### 5.1.3.2. Determinación de la tensión superficial

A pesar de que en el laboratorio se cuentan con otros instrumentos para determinar la tensión superficial de la solución, se tuvo que diseñar, construir y calibrar un equipo que siguiera el método de caída de gota. Los motivos para esto

son que el monómero es un compuesto muy volátil y tóxico a pesar de trabajar en la campana del laboratorio. Por otro lado los equipos de precisión del laboratorio tienen empaques y mangueras que pueden sufrir un ataque por parte del monómero, El armado del equipo se observa en la siguiente figura:



**Figura 5.2.** Armado del equipo para medir tensión interfacial.

Primero se llenó la jeringa de vidrio y la aguja de metal con la solución y se sacaron las burbujas de aire formadas. Después se colocó y sujetó la jeringa en la parte superior de la bomba dosificadora. En la balanza se colocó un vaso de precipitados con la solución. Se registró la masa del vaso de precipitados con la solución y tara la balanza. Una parte del capilar debe estar cubierta con la solución. Con la bomba se ajustó el flujo de la disolución de tensoactivos y se procedió a gotear un mínimo de 20 gotas para obtener mejores resultados. Al finalizar el goteo, se registró la nueva masa del vaso. El experimento se repitió por lo menos dos veces más para que los datos fuera estadísticamente significativos.

Para el caso de la tensión interfacial, se requieren de la diferencia entre las densidades de ambos compuestos. Para esto se utilizó un picnómetro. La densidad de la solución agua-ATE9 5%- LSS 1% se midió por lo menos tres veces para obtener un valor promedio.



# Capítulo 6. Resultados

---

## **6.1. Diagrama de fases**

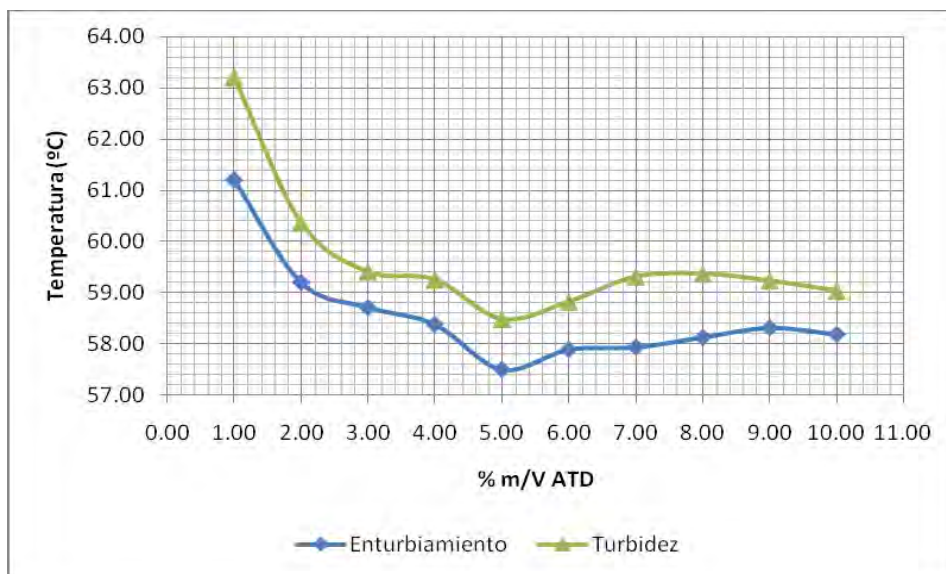
La temperatura de enturbiamiento en este trabajo es aquella a la cual la solución tiene una coloración azulada, comienzan a apreciarse vórtices de turbidez pero todavía se puede ver a través del tubo de ensaye. En cambio la temperatura de turbidez, es la temperatura a la cual la disolución se torna completamente lechosa y no es posible ver del otro lado del tubo de ensaye. Dentro de la gráfica 6.1. muestra que el punto crítico de solubilidad inferior para el sistema agua-ATE9 se localiza a una concentración de 5% en peso y 57.5°C. Esta temperatura se encuentra por debajo de la temperatura que se requiere para activar el iniciador y comenzar la reacción. Como consecuencia fue necesario utilizar una combinación de tensoactivos y realizar una curva de hidrotropía.

La curva de hidrotropía se hizo utilizando 10 mL de una solución de alcohol tridecílico al 5% m/V. En la gráfica 6.2. se observa el efecto de hidrotropía, pues a medida que se agregaba solución de lauril sulfato de sodio, la temperatura de punto de enturbiamiento aumentaba, hasta alcanzar los 80.1°C.

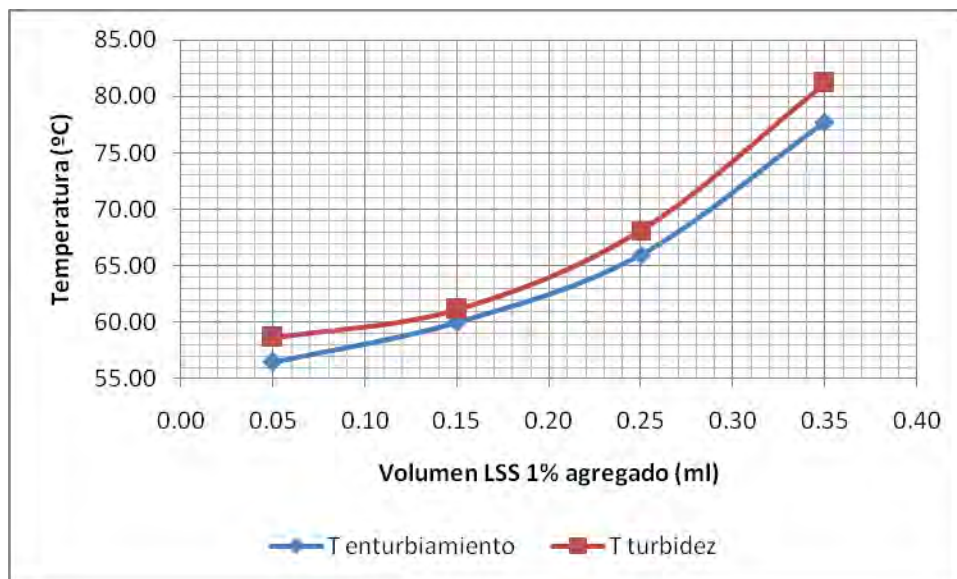
Más adelante se obtuvo el diagrama de fases utilizando la relación de 0.035:1 de solución de lauril sulfato de sodio y solución. En este experimento solo existe un punto, que corresponde al punto crítico de solubilidad inferior. Esto se debe a que el punto de turbidez se encuentra por encima de los 85.0°C a cualquier concentración diferente a 5% m/V de ATE9. Los 85.0°C corresponden a la temperatura máxima del baño María, cuando el tubo de ensayo con la mezcla de soluciones de tensoactivos y el baño comienzan a hervir.

Cabe destacar que para esta combinación de tensoactivos de familias diferentes, se observó un efecto de gelación o la formación de cristales líquidos. Las burbujas que se producían dentro del tubo de ensaye no ascendían y solamente giraban en el vórtice de la agitación. La figura 6.3. fue tomada para

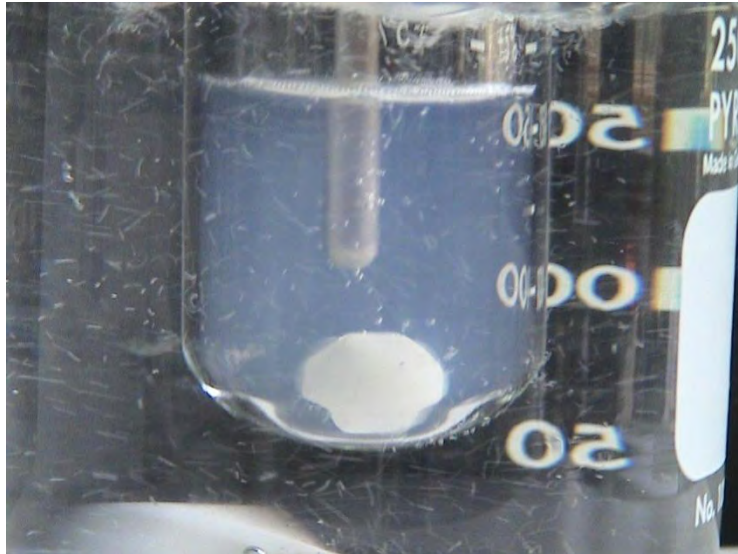
mostrar el efecto y la figura 6.4. es una prueba que se realizó para confirmar la formación de cristales líquidos.



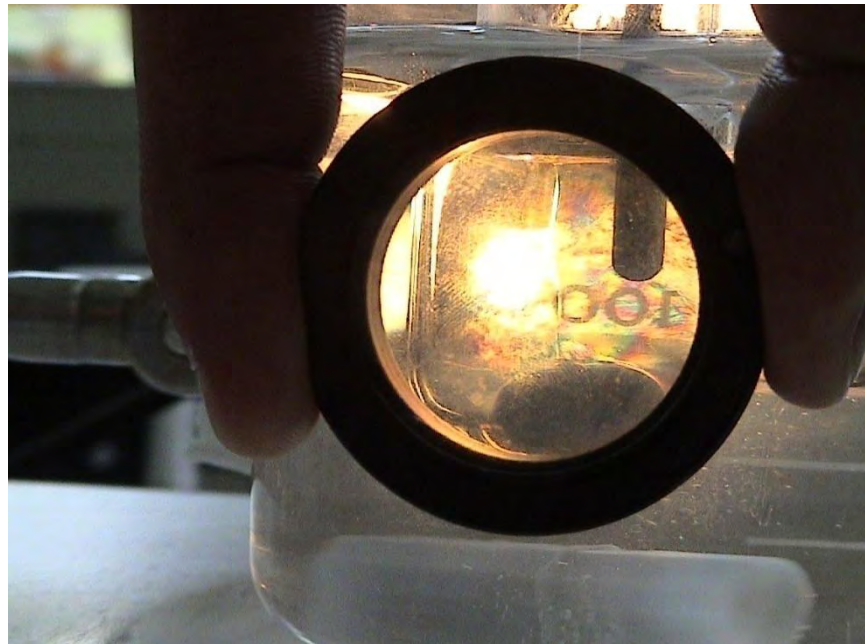
**Figura 6.1.** Diagrama de fases para el sistema agua-ATE9.



**Figura 6.2.** Hidrotropía en el sistema agua-ATE9-LSS utilizando 10 mL de una solución de ATE9 al 5%.



**Figura 6.3.** Gelación a 5% m/V de ATE9 y 1% m/V de LSS.



**Figura 6.4.** Cristales líquidos en la muestra gelada a 5% m/V de ATE9 y 1% m/V de LSS.

## **6.2. Determinación de sólidos totales y conversión**

Se efectuaron 15 reacciones de polimerización en emulsión utilizando las condiciones de temperatura y composición que señalaba el diagrama de equilibrio de fases, es decir, 80.2°C, 5% m/V de alcohol tridecílico etoxilado de 9 moles (ATE9) y una relación de 0.035:1 de una solución 1% de lauril sulfato de sodio.

Las reacciones se efectuaron en grupos de tres para comprobar los resultados. En las primeras tres reacciones se añadió monómero para obtener emulsiones que presentan 23.2 % de sólidos. Sin embargo, la conversión era de poco más del 77%. En cada una de las reacciones se tuvieron algunos problemas para operar, pues el agitador se detuvo entre una y dos veces a lo largo de la reacción, probablemente debido a la viscosidad de la solución de reacción.

Las reacciones 4, 5, y 6 utilizaron una mayor cantidad de monómero, pues se esperaba que la conversión y el porcentaje de sólidos fuera mayor. Se logró la segunda meta, al aumentar a casi 26% de sólidos. Sin embargo, la conversión fue menor (77.2%). Utilizando estas condiciones se tuvieron más problemas de operación que en las primeras tres reacciones, debido a que el agitador se detenía de 2 a 4 veces en cada reacción.

El siguiente grupo de reacciones utilizó un mayor tiempo de agotamiento para promover una mayor conversión. En este caso se obtuvieron prácticamente el mismo porcentaje de sólidos que aquellas reacciones con mayor cantidad de monómero y también se obtuvo una mayor conversión (83.75%). Pero los problemas con el agitador también estuvieron presentes en dos de las tres reacciones.

La conversión seguía sin estar al nivel de otras reacciones de acrilato realizadas con otros tensoactivos, que sirvieron de referencia para este trabajo. La referencia principal es la 3 (Villegas Ximena, 2007). Por lo que se optó por disminuir y utilizar el mismo flujo de monómero. Estas últimas seis reacciones utilizaron un flujo de 20mL/h y una hora de agotamiento. Como era de esperarse el

porcentaje de sólidos disminuyó, pero a cambio la conversión fue mayor al 95%. En estas seis reacciones no se obtuvieron problemas de operación.

La tabla 6.1. muestra un comparativo de condiciones de operación entre esta referencia y el presente trabajo. Dentro de este comparativo se utilizaron las condiciones de operación del reactor similares, como por ejemplo, masa del iniciador, tiempo de agotamiento y rapidez de adición. La principal diferencia es la mezcla de tensoactivos utilizados. Entre la referencia y este trabajo existen diferencias muy pequeñas entre la temperatura de reacción y la conversión final. Dentro de la diferencia, la conversión de la referencia es mayor.

En cuanto a la conversión y el porcentaje de sólidos, existen diferencias importantes. El sistema que utilizó la referencia 3 (Agua-NF10-NFS) tiene un comportamiento más lineal y alcanza su máxima conversión en un tiempo menor. Después de 150 minutos la conversión supera el 98%.

Comparativamente el sistema Agua-ATE9-LSS tiene un comportamiento que asemeja más una curva potencial. A pesar de tener un mayor tiempo de agotamiento, la conversión de este trabajo se encuentra por un pequeño margen por debajo de la conversión de la otra autora.

En cuanto al tamaño de partículas, se aprecia una diferencia muy importante. En este trabajo se obtuvieron tamaños de partícula de casi el doble de tamaño. A pesar de que en ambos casos se obtuvieron soluciones estables, aquellas obtenidas por la referencia son comparativamente más estables, debido a su menor tamaño de partícula. La estabilidad de las emulsiones es inversamente proporcional al tamaño de las partículas.

Hay que señalar que los problemas que presentaba la agitación se ven reflejados en la variación del tamaño de las partículas (tabla 6.1.). Con las reacciones 2, 5 y 7 se obtuvieron tamaños de partícula que variaron demasiado con respecto a los demás de cada grupo. Para las últimas seis reacciones el tamaño de partícula promedio es de 163.1nm.

Tabla 6.1. Comparativo de resultados con la referencia 3.<sup>1</sup>

Autor		Referencia 3	Este trabajo
Tensoactivo principal		Nonil fenol etoxilado de 10 moles	Alcohol tridecílico etoxilado de 9 moles
Tensoactivo secundario		Nonil fenol sulfatado de 10 moles	Lauril sulfato de sodio
Iniciador		Persulfato de amonio	Persulfato de amonio
$m_{\text{iniciador}}$	g	0.5	0.5
Volumen del reactor	mL	250.00	250.00
Temperatura	°C	80.00	77,61
Tiempo de agotamiento	h	1	1
Rapidez de adición	mL/h	20	20
Porcentaje de sólidos finales	%	19.64	19,05
Conversión final	%	98.22	95,25
Tamaño de partícula promedio	nm	98.1	163.1

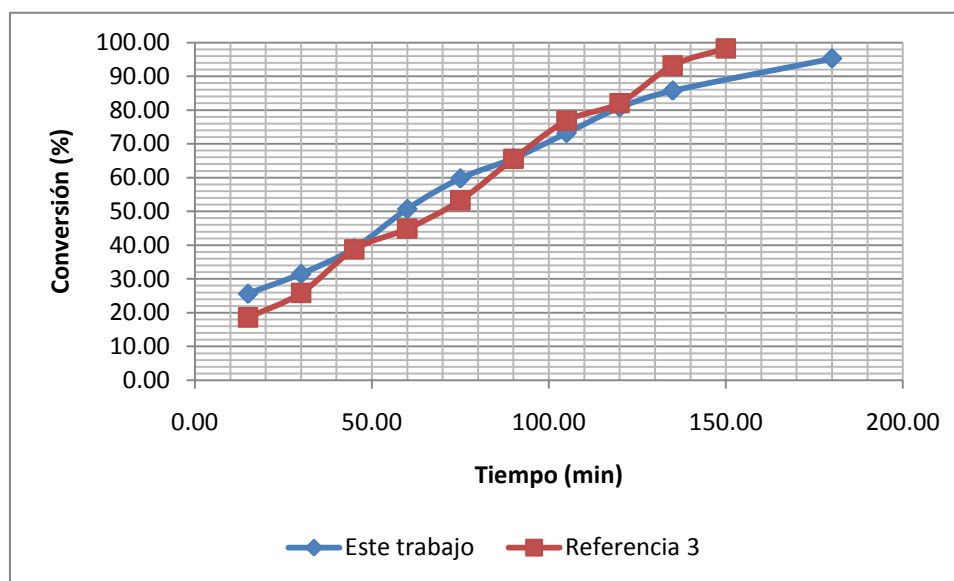


Figura 6.5. Comparativo de conversión

<sup>1</sup> Cft. VILLEGAS PAÑEDA *Influencia del iniciador en el emulsificante durante la polimerización en emulsión sistema agua-NF10-NFS-persulfato de amonio-acrilato de butilo*

### **6.3. Determinación de la tensión interfacial**

La tensión superficial del agua tiene un valor de 72,9 din/cm a 20°C. La tensión interfacial entre la disolución de tensoactivos y el monómero es de 3,67 din/cm. Esta reducción indica la presencia de una alta actividad superficial.

**Tabla 6.2.a.** Resultados experimentales de la tensión interfacial utilizando la masa.

<b>Masa Matraz c/medio</b>	<b>Medición 1</b>	<b>Medición 2</b>	<b>Medición 3</b>	<b>Tensión interfacial</b>
<b>G</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>din/cm</b>
0.00	0.22	0.43	0.65	3.80
0.00	0.21	0.42	0.63	3.69
0.63	0.83	1.04	1.25	3.52
			Promedio	3.67
			Desv. Est.	0.14

# Capítulo 7. Conclusiones

---

El diagrama de equilibrio de fases para el sistema agua-alcohol tridecílico de 9 moles-lauril sulfato de sodio permite seleccionar las condiciones de composición y temperatura para operar el reactor. Este sistema tiene un punto crítico de solubilidad inferior que asegura condiciones de operación en una sola fase y la activación del iniciador.

El sistema agua-alcohol tridecílico de 9 moles presenta un punto crítico de solubilidad inferior a 57.5°C. Para esta temperatura corresponde una concentración de alcohol tridecílico de 9 moles del 5% m/V. Al introducir la mezcla de emulsificantes, en relación 0.035:1 de solución al 1% m/V de lauril sulfato de sodio y solución de alcohol tridecílico de 9 moles al 5% m/V, se logra un efecto de hidrotropía, aumentando la solubilidad y produciendo un aumento de la temperatura de enturbiamiento de 57.8°C a 80,5°C para la misma concentración de alcohol tridecílico. Al mismo tiempo se observó que la mezcla de tensoactivos, de familias diferentes, formó cristales líquidos en la solución. Este efecto tiene sus repercusiones al momento de llevar a cabo las reacciones.

En las quince reacciones de polimerización en emulsión que se efectuaron utilizando las condiciones de operación de los diagramas de fases se obtuvieron emulsiones estables. Las películas que se formaron con un porcentaje de sólidos superior al 30% resultaron más continuas, elásticas y resistentes en comparación a aquellas formadas con un porcentaje de sólidos de 20%.

Para condiciones similares de operación, utilizando la referencia 3, las conversiones finales son menores por un margen pequeño. Esto indica que la combinación de estos tensoactivos o incluso el mismo alcohol tridecílico tiene propiedades inferiores a la de los compuestos de nonil fenol, por lo que es necesario cambiar la forma de operar el reactor. Para poder obtener la misma conversión se requiere de un mayor tiempo de agotamiento.


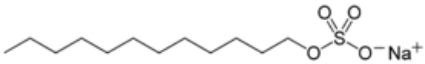
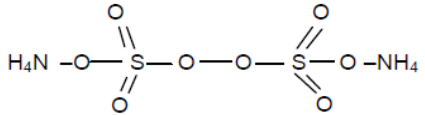



# Apéndice

## 9.1 Reactivos

En la siguiente tabla se encuentran los reactivos utilizados, así como su función dentro del proceso de polimerización en emulsión:

**Tabla 9.1.** Estructuras y función de los reactivos.

Reactivo	Estructura	Función en la polimerización
Acrilato de butilo	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Monómero (Fase dispersa)
Agua	$\text{H}_2\text{O}$	Disolvente (Fase continua)
Alcohol tridecílico etoxilado de 9 moles		Tensoactivo no iónico etoxilado
Lauril sulfato de sodio		Tensoactivo iónico
Persulfato de amonio		Iniciador
Hidroquinona		Inhibidor

### 9.1.1. Acrilato de butilo (AB)<sup>1</sup>

Características:	Líquido claro, incoloro, con un olor característico (fuerte olor afrutado)
Peso molecular:	128.2
Fórmula molecular:	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Punto de ebullición:	148°C
Punto de fusión:	-64°C
Densidad (20°C):	0.899 g/cm <sup>3</sup>
Usos:	El acrilato de n-butilo se emplea principalmente en la fabricación de fibras sintéticas y en dispersiones de polímeros que se emplean para la fabricación de telas, cuero y adhesivos. Se utiliza también en la preparación de polímeros y copolímeros junto con el ácido acrílico y sus derivados, metil acrilatos, cloruros de vinilo, butadieno, estireno, poliésteres no saturados y aceites secos.

---

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2009) DLEP08.pdf (DOCUMENTACIÓN TOXICOLÓGICA PARA EL ESTABLECIMIENTO DEL LÍMITE DE EXPOSICIÓN PROFESIONAL DEL ACRILATO DE N-BUTILO) Obtenido el 21 de septiembre de 2009 en [http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/Valores\\_Limite/Doc\\_Toxico\\_logica/Ficheros/DLEP08.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/Valores_Limite/Doc_Toxico_logica/Ficheros/DLEP08.pdf)

### 9.1.2. Alcohol tridecílico etoxilado de 9 moles (ATE9)<sup>2</sup>

Características:	Líquido claro
Peso molecular:	200.4
Fórmula molecular:	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Punto de ebullición:	257°C
Punto de fusión:	-60°C, a -25°C deja de fluir
Densidad (20°C):	0.844 g/cm <sup>3</sup>
Usos:	Detergentes industriales, estabilizador, agente antiespuma, procesamiento textil, control de polvo, adhesivo, en la industria plástica, etc.

---

<sup>2</sup> European Chemicals Bureau (2000) 27458920.pdf (IUCLID Dataset) Obtenido el 21 de septiembre de 2009 en <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/IUCLID-DataSheets/27458920.pdf>

### 9.1.3. Lauril sulfato de sodio (LSS)<sup>3</sup>

Características:	Sólido blanco en varias formas, con olor característico.
Peso molecular:	288.4
Fórmula molecular:	$C_{12}H_{25}NaO_4S$
Punto de ebullición:	--
Punto de fusión:	204-207°C
Densidad (20°C):	--
Usos:	Es un detergente y agente humectante, efectivo en soluciones ácidas y alcalinas y en aguas duras. Es usado en <i>shampoos</i> medicados, como limpiador de la piel y en dentífricos.

---

<sup>3</sup> Sharlau (2000) SO0450\_ES.pdf (FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD - MSDS) Obtenido el 21 de septiembre de 2009 en [http://www.scharlau.com/MSDS/es/SO0450\\_ES.pdf](http://www.scharlau.com/MSDS/es/SO0450_ES.pdf)

#### 9.1.4. Persulfato de amonio (PDA)<sup>4</sup>

Características:	Cristales incoloros o polvo blanco.
Peso molecular:	228.2
Fórmula molecular:	$H_8N_2O_8S_2$
Punto de ebullición:	--
Punto de fusión:	Se descompone por debajo del punto de fusión a 120°C
Densidad (20°C):	1.9 g/cm <sup>3</sup>
Usos:	Se utiliza en la industria textil en blanqueo y remoción del apresto; en aceites decolorantes y desodorizantes, manufactura de tintes, en tratamiento de superficie para cobre, se utiliza también como iniciador de polimerización, agente de grabado para vidrio, zinc, etc.

---

<sup>4</sup> Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2003) nspn0632.pdf (Fichas Internacionales de Seguridad Química: Persulfato de Amonio) Obtenido el 21 de septiembre de 2009 en <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/601a700/nspn0632.pdf>

### 9.1.5. Hidroquinona(HID)<sup>5</sup>

Características:	Sólido blanco e inodoro
Peso molecular:	110.1
Fórmula molecular:	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Solubilidad:	Soluble en agua
Punto de ebullición:	287°C
Punto de fusión:	170°C
Densidad (20°C):	1.3 g/cm <sup>3</sup>
Usos:	La hidroquinona es un revelador fotográfico esencial. Se usa como materia prima en la fabricación de multitud de colorantes. La hidroquinona es un agente blanqueador de la piel. Se usa para aclarar áreas localizadas de piel oscurecida, ya que es un agente despigmentador débil, seguro cuando se emplea en concentraciones menores a 2%, que se usa típicamente en el tratamiento de la "hipermelanosis". También presenta otras aplicaciones, como agente artificial de bronceado.

---

<sup>5</sup> Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2003) nspn0632.pdf (Fichas Internacionales de Seguridad Química: Hidroquinona) Obtenido el 21 de septiembre de 2009 en <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/101a200/nspn0166.pdf>

## **9.2. Resultados**

### **9.2.1. Diagramas de fases**

**Tabla 9.2.1.** Diagrama de fases para el sistema agua-ATE9.

<b>m/V</b>	<b>Temperatura de enturbiamiento</b>	<b>Temperatura de turbidez</b>
<b>%</b>	<b>°C</b>	<b>°C</b>
1.00	61.21	63.20
2.00	59.20	60.37
3.00	58.71	59.42
4.00	58.38	59.26
5.00	57.50	58.49
6.00	57.89	58.83
7.00	57.93	59.32
8.00	58.13	59.38
9.00	58.31	59.24
10.00	58.19	59.05

### **9.2.2. Efecto de hidrotropía**

**Tabla 9.2.2.** Hidrotropía en el sistema agua-ATE9-LSS.

<b>Volumen de solución de LSS al 1% m/V agregado</b>	<b>Temperatura de enturbiamiento</b>	<b>Temperatura de turbidez</b>
<b>mL</b>	<b>°C</b>	<b>°C</b>
0.05	56.49	58.63
0.15	60.01	61.12
0.25	65.98	68.10
0.35	77.72	80.10

### 9.2.3. Reacciones

- Nomenclatura:  $M_{\text{vacío}}$  : Masa de la caja Petri vacía.
- $M_{\text{húmedo}}$  : Masa de la caja Petri con alícuota de la reacción.
- $M_{\text{seco}}$  : Masa de la caja Petri después de dejar la muestra en la estufa por 24 horas.
- $M_{\text{hum real}}$  : Diferencia entre  $M_{\text{húmedo}}$  y  $M_{\text{vacío}}$
- $M_{\text{seca real}}$  : Diferencia entre  $M_{\text{seca}}$  y  $M_{\text{vacío}}$

#### 9.2.3.1. Reacción # 1

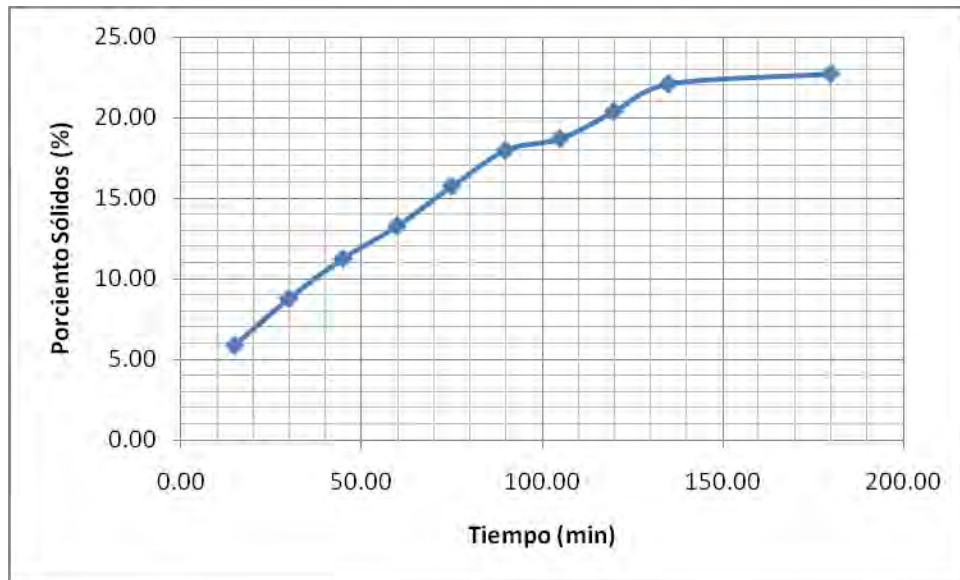
**Tabla 9.2.3.1.a.** Condiciones de operación.

Datos y Constantes		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	30.00	mL/h
Temperatura promedio	77.4	°C
Tiempo de adición	2	H
Tiempo de agotamiento	1	H

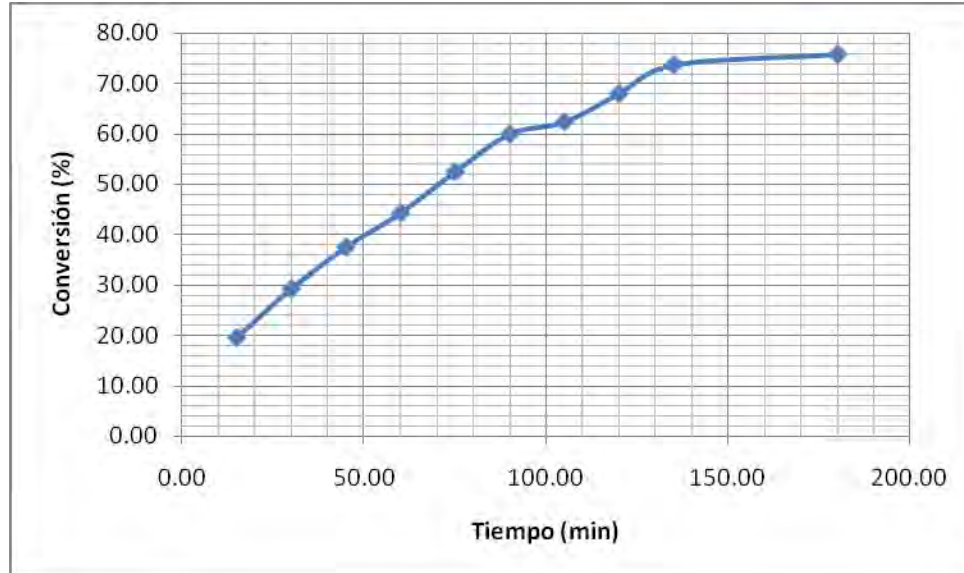
**Tabla 9.2.3.1.b.** Resultados experimentales.

Medición	Tiempo	$M_{\text{vacío}}$	$M_{\text{húmedo}}$	$M_{\text{seco}}$	$M_{\text{hum real}}$	$M_{\text{seca real}}$	Porcentaje de sólidos	Conversión
	min	g	g	g	g	g	%	%
1.00	15.00	15.01	17.00	15.12	2.00	0.12	5.89	19.65
2.00	30.00	11.23	13.28	11.41	2.05	0.18	8.80	29.34
3.00	45.00	14.26	16.30	14.49	2.04	0.23	11.28	37.60
4.00	60.00	23.52	25.56	23.79	2.03	0.27	13.30	44.35
5.00	75.00	11.18	13.17	11.49	1.99	0.31	15.76	52.54
6.00	90.00	14.03	15.98	14.38	1.95	0.35	18.00	60.02
7.00	105.00	14.39	16.56	14.80	2.17	0.41	18.72	62.40
8.00	120.00	14.36	16.32	14.76	1.96	0.40	20.41	68.03
9.00	135.00	13.97	15.99	14.42	2.01	0.44	22.11	73.72
10.00	180.00	14.15	16.28	14.63	2.13	0.48	22.74	75.81





**Figura 9.2.3.1.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.1.b.** Conversión vs tiempo.

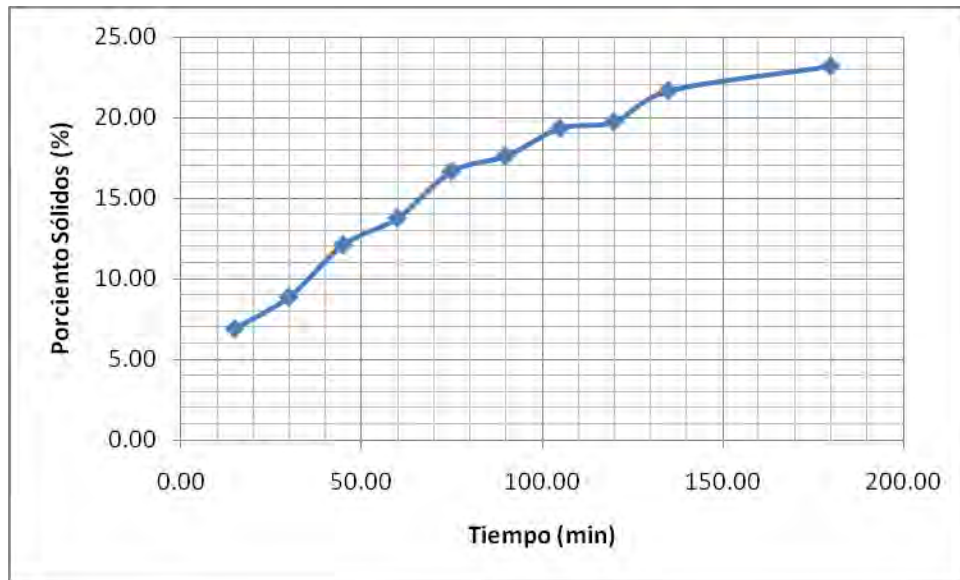
### 9.2.3.2. Reacción # 2

**Tabla 9.2.3.2.a.** Condiciones de operación.

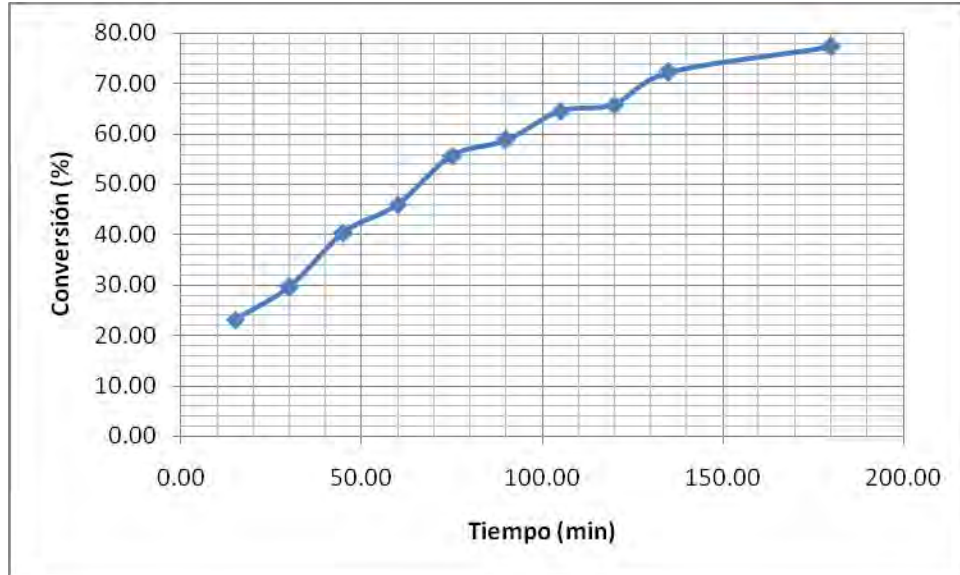
<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	30.00	mL/h
Temperatura promedio	77.4	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	1	h

**Tabla 9.2.3.2.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	23.52	25.29	23.65	1.77	0.12	6.92	23.08
2.00	30.00	14.26	16.21	14.43	1.95	0.17	8.89	29.63
3.00	45.00	14.26	16.12	14.48	1.86	0.23	12.12	40.40
4.00	60.00	14.19	16.31	14.48	2.12	0.29	13.78	45.93
5.00	75.00	11.18	13.09	11.50	1.91	0.32	16.68	55.59
6.00	90.00	15.01	17.00	15.36	1.99	0.35	17.63	58.77
7.00	105.00	14.39	16.36	14.77	1.96	0.38	19.34	64.47
8.00	120.00	11.23	13.26	11.63	2.03	0.40	19.74	65.80
9.00	135.00	14.03	16.09	14.48	2.06	0.45	21.67	72.24
10.00	180.00	13.36	16.26	14.04	2.90	0.67	23.20	77.32



**Figura Tabla 9.2.3.2.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.2.b.** Conversión vs tiempo.

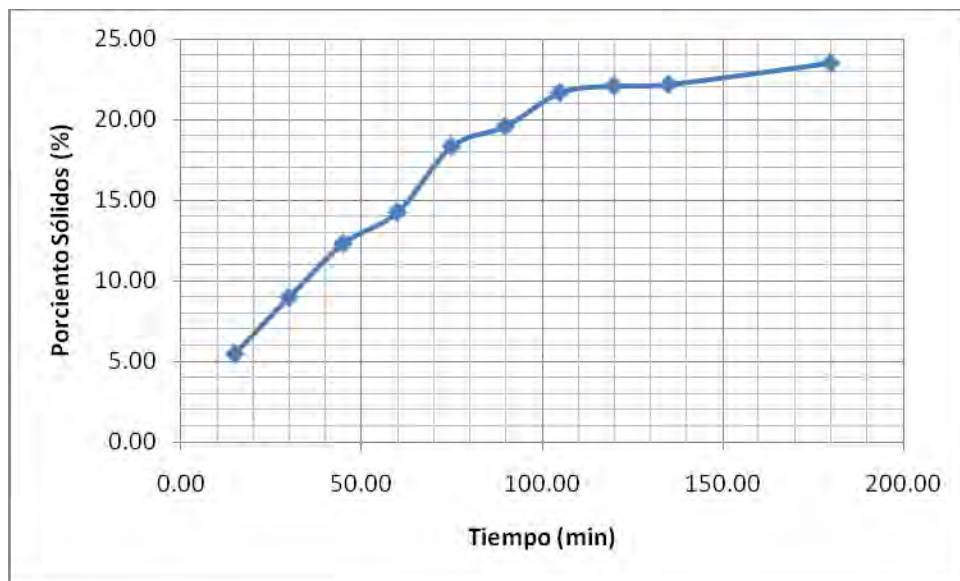
### 9.2.3.3. Reacción # 3

**Tabla 9.2.3.3.a.** Condiciones de operación.

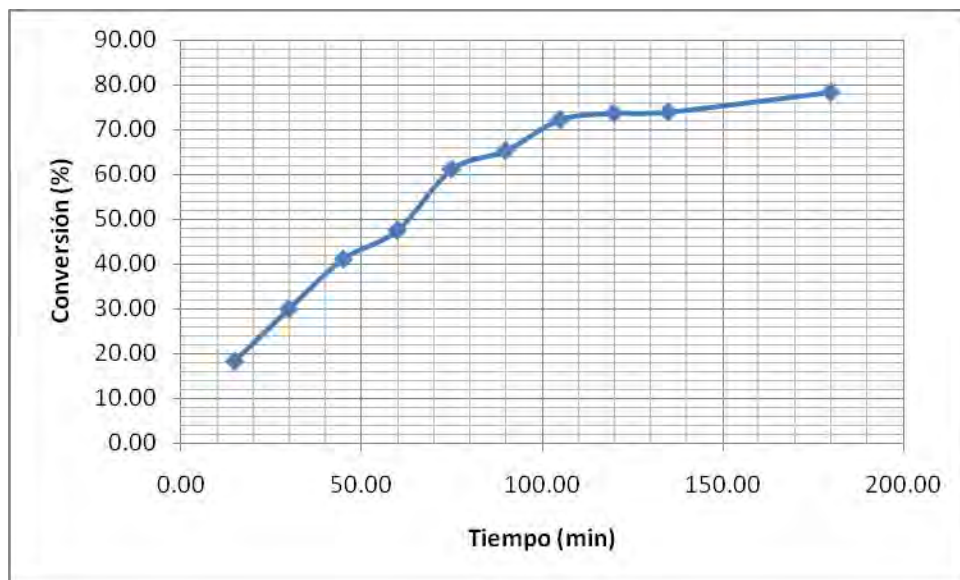
<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	30.00	mL/h
Temperatura promedio	77.80	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	1	h

**Tabla 9.2.3.3.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	23.53	25.60	23.64	2.08	0.11	5.50	18.34
2.00	30.00	14.03	16.07	14.21	2.04	0.18	9.01	30.02
3.00	45.00	14.26	16.30	14.51	2.04	0.25	12.34	41.12
4.00	60.00	14.26	16.27	14.55	2.02	0.29	14.28	47.61
5.00	75.00	14.19	16.17	14.55	1.98	0.36	18.36	61.22
6.00	90.00	15.01	17.00	15.40	2.00	0.39	19.62	65.38
7.00	105.00	14.39	16.31	14.81	1.92	0.42	21.70	72.32
8.00	120.00	11.23	13.21	11.67	1.98	0.44	22.11	73.71
9.00	135.00	11.18	13.25	11.64	2.07	0.46	22.21	74.03
10.00	180.00	14.36	16.29	14.82	1.93	0.45	23.54	78.45



**Figura 9.2.3.3.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.2.b.** Conversión vs tiempo.

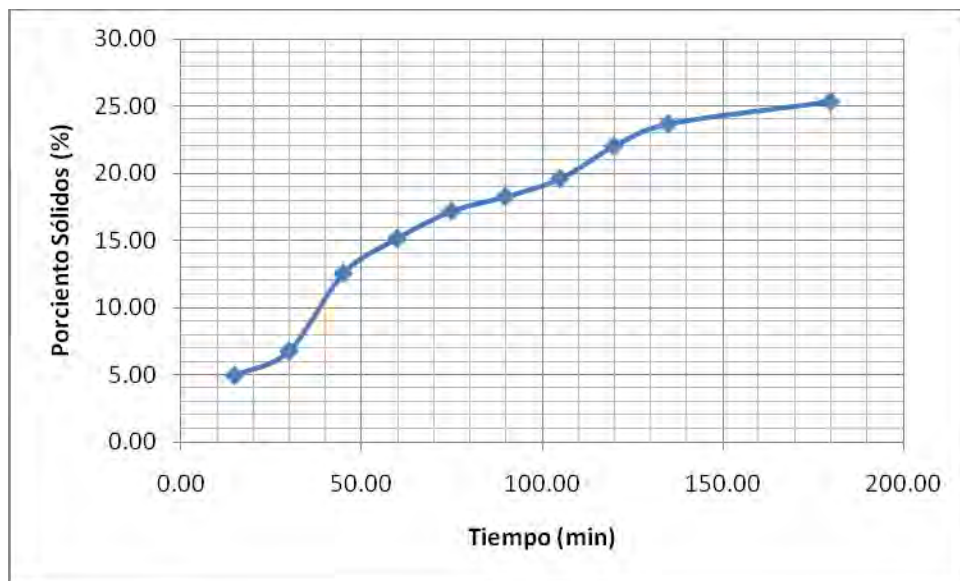
#### 9.2.3.4. Reacción # 4

**Tabla 9.2.3.4.a.** Condiciones de operación.

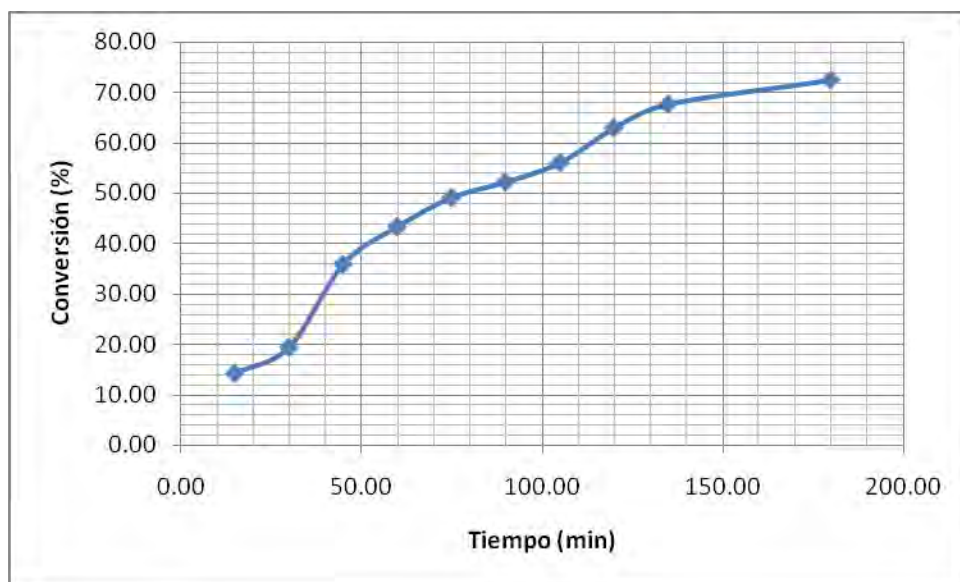
<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	35.00	mL/h
Temperatura promedio	77.84	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	1	h

**Tabla 9.2.3.4.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	23.52	25.44	23.62	1.92	0.09	4.95	14.14
2.00	30.00	14.26	16.30	14.40	2.04	0.14	6.76	19.32
3.00	45.00	14.03	16.04	14.28	2.01	0.25	12.53	35.80
4.00	60.00	14.26	16.22	14.56	1.96	0.30	15.14	43.27
5.00	75.00	14.19	16.13	14.52	1.95	0.33	17.17	49.04
6.00	90.00	11.23	13.83	11.71	2.60	0.47	18.24	52.12
7.00	105.00	14.39	16.58	14.82	2.19	0.43	19.58	55.93
8.00	120.00	15.01	16.99	15.44	1.98	0.44	22.00	62.86
9.00	135.00	11.18	13.11	11.64	1.93	0.46	23.65	67.57
10.00	180.00	14.36	16.31	14.86	1.95	0.49	25.32	72.34



**Figura 9.2.3.4.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.4.b.** Conversión vs tiempo.

### 9.2.3.5. Reacción # 5

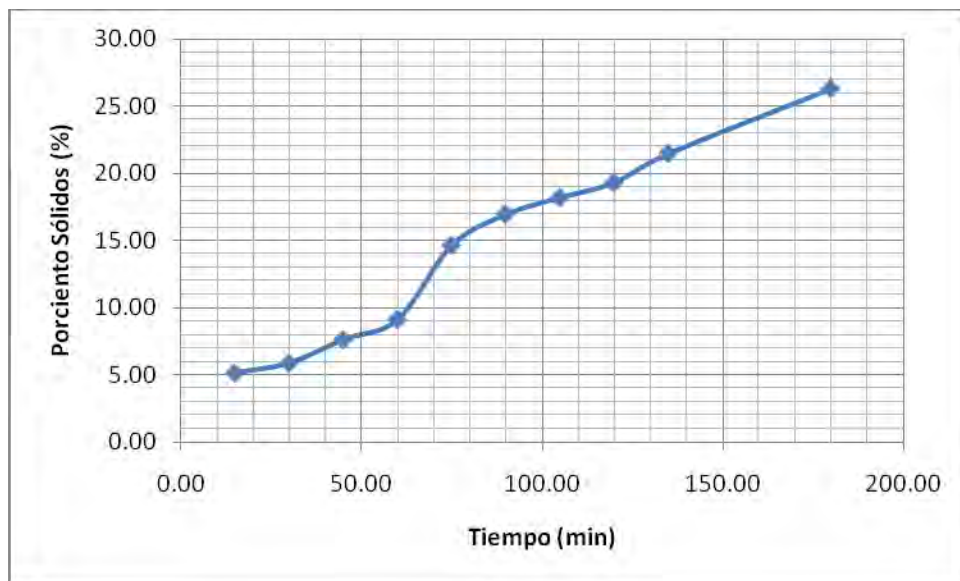
**Tabla 9.2.3.5.a.** Condiciones de operación.

<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	35.00	mL/h
Temperatura promedio	78.41	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	1	h

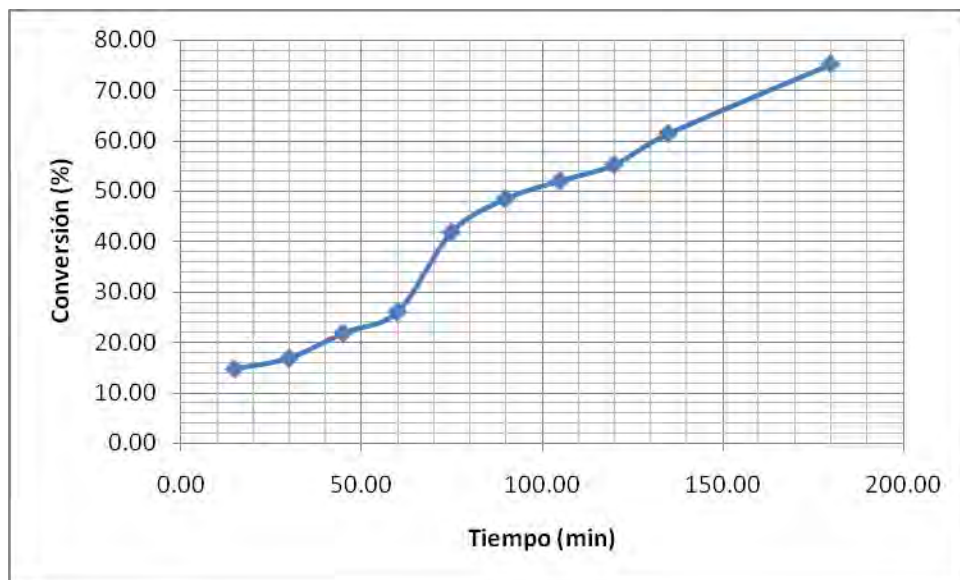
**Tabla 9.2.3.5.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	15.01	17.03	15.11	2.03	0.10	5.18	14.80
2.00	30.00	23.52	25.69	23.65	2.17	0.13	5.91	16.90
3.00	45.00	22.76	24.84	22.92	2.08	0.16	7.67	21.91
4.00	60.00	14.36	16.37	14.55	2.01	0.18	9.15	26.13
5.00	75.00	14.03	16.10	14.33	2.06	0.30	14.68	41.94
6.00	90.00	11.18	13.11	11.51	1.93	0.33	16.98	48.51
7.00	105.00	11.23	13.22	11.60	1.98	0.36	18.22	52.06
8.00	120.00	14.26	16.24	14.64	1.98	0.38	19.34	55.25
9.00	135.00	14.19	16.15	14.61	1.96	0.42	21.50	61.43
10.00	180.00	11.22	13.00	11.69	1.78	0.47	26.33	75.22





**Figura 9.2.3.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.5.b.** Conversión vs tiempo.

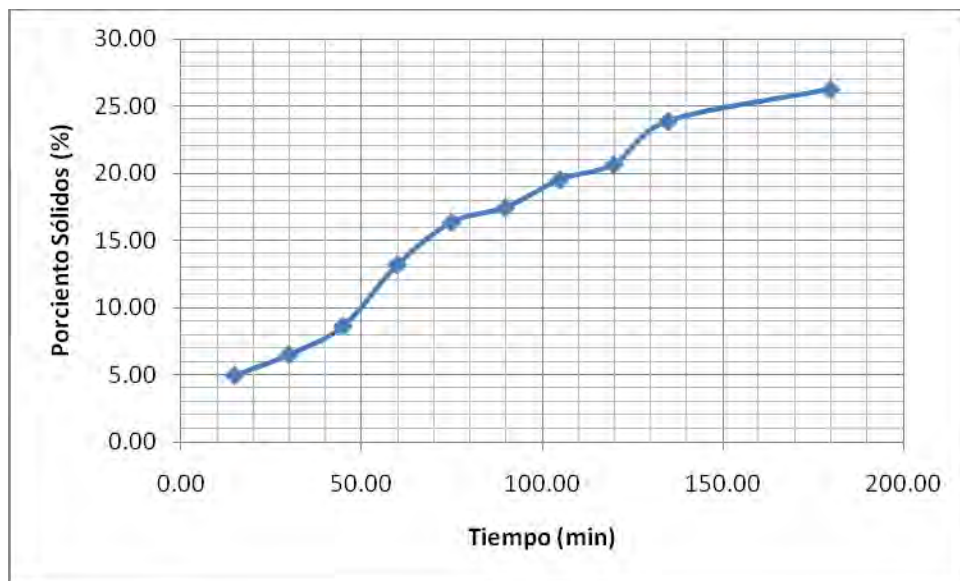
### 9.2.3.6. Reacción # 6

**Tabla 9.2.3.6.a.** Condiciones de operación.

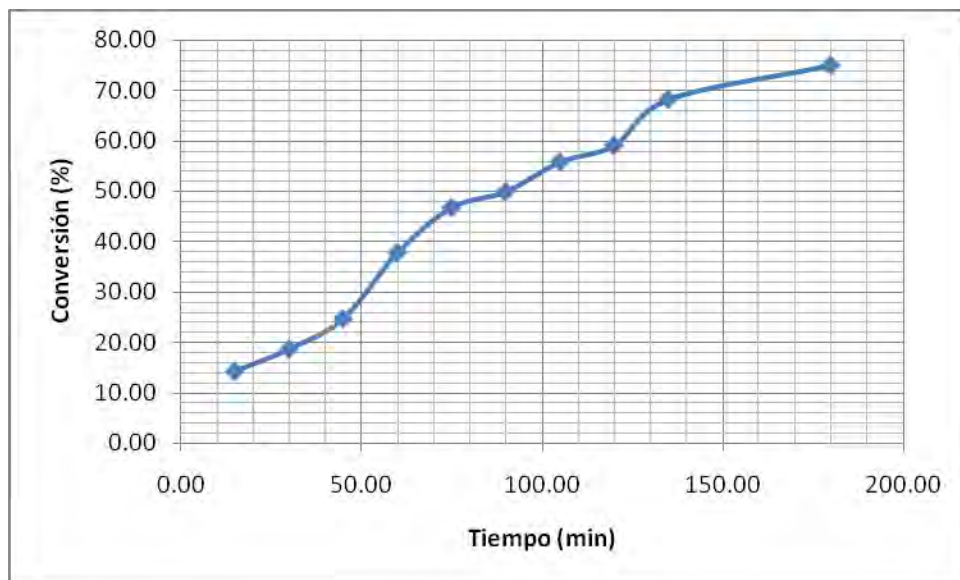
<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	35.00	mL/h
Temperatura promedio	78.51	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	1	h

**Tabla 9.2.3.6.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	15.01	17.42	15.13	2.42	0.12	4.97	14.20
2.00	30.00	23.52	25.61	23.66	2.09	0.14	6.52	18.62
3.00	45.00	22.76	24.80	22.93	2.04	0.18	8.65	24.72
4.00	60.00	14.36	16.31	14.62	1.95	0.26	13.23	37.80
5.00	75.00	14.03	16.06	14.36	2.03	0.33	16.36	46.76
6.00	90.00	11.18	13.30	11.55	2.12	0.37	17.47	49.92
7.00	105.00	11.23	13.22	11.62	1.99	0.39	19.54	55.84
8.00	120.00	14.26	16.29	14.68	2.03	0.42	20.69	59.11
9.00	135.00	14.19	16.06	14.63	1.87	0.45	23.89	68.27
10.00	180.00	11.22	12.94	11.67	1.73	0.45	26.26	75.04



**Figura 9.2.3.6.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.6.b.** Conversión vs tiempo.

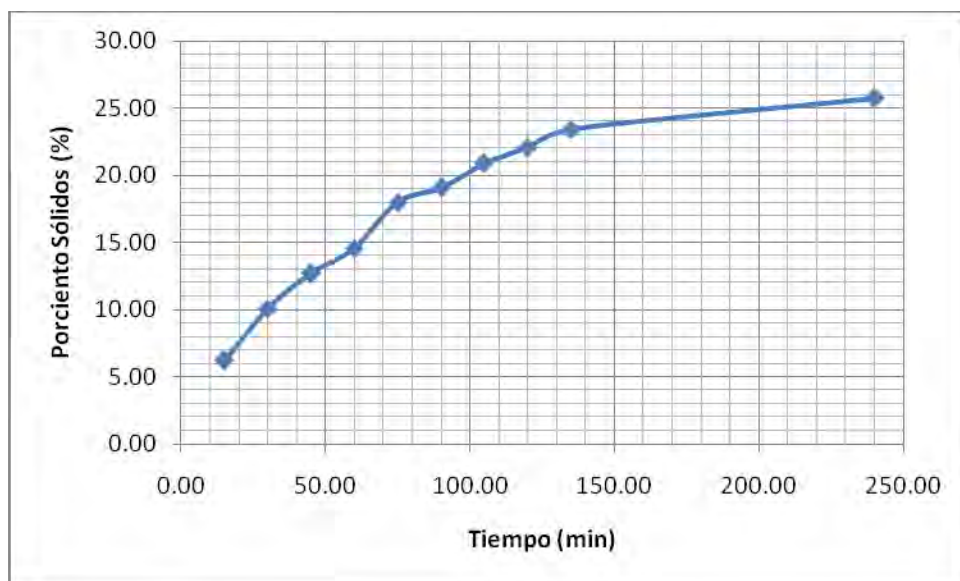
### 9.2.3.7. Reacción # 7

**Tabla 9.2.3.7.a.** Condiciones de operación.

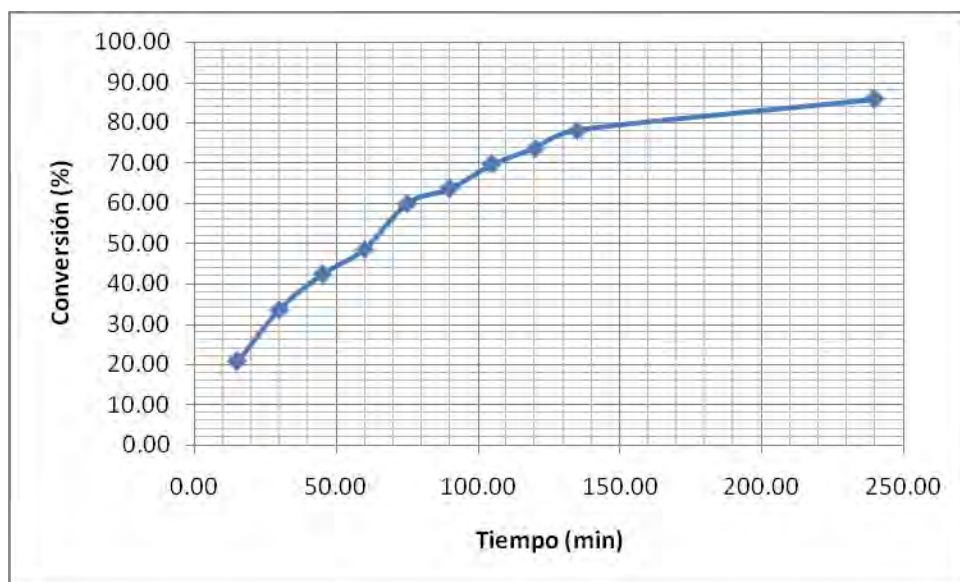
<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	30.00	mL/h
Temperatura promedio	78.91	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	2	h

**Tabla 9.2.3.7.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	15.01	17.10	15.14	2.09	0.13	6.24	20.81
2.00	30.00	23.52	25.59	23.73	2.07	0.21	10.09	33.63
3.00	45.00	22.76	25.20	23.07	2.44	0.31	12.72	42.41
4.00	60.00	14.36	16.39	14.66	2.02	0.29	14.55	48.52
5.00	75.00	14.03	15.98	14.38	1.95	0.35	18.00	60.02
6.00	90.00	11.18	13.14	11.55	1.96	0.37	19.10	63.67
7.00	105.00	11.23	13.29	11.66	2.06	0.43	20.87	69.57
8.00	120.00	14.26	16.35	14.72	2.09	0.46	22.08	73.61
9.00	135.00	14.19	16.17	14.66	1.98	0.46	23.42	78.05
10.00	240.00	11.23	13.12	11.72	1.89	0.49	25.76	85.88



**Figura 9.2.3.7.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.7.b.** Conversión vs tiempo.

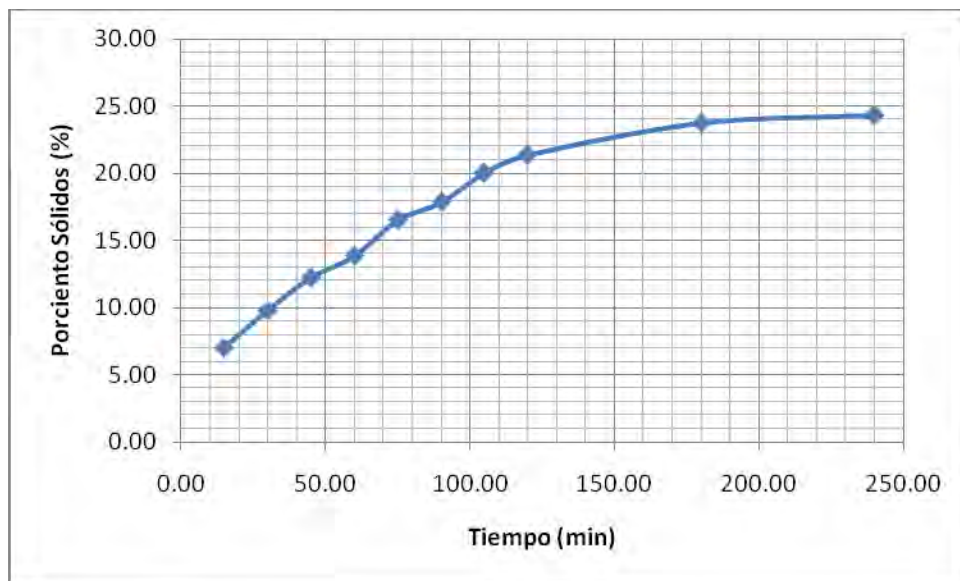
### 9.2.3.8. Reacción # 8

**Tabla 9.2.3.8.a.** Condiciones de operación.

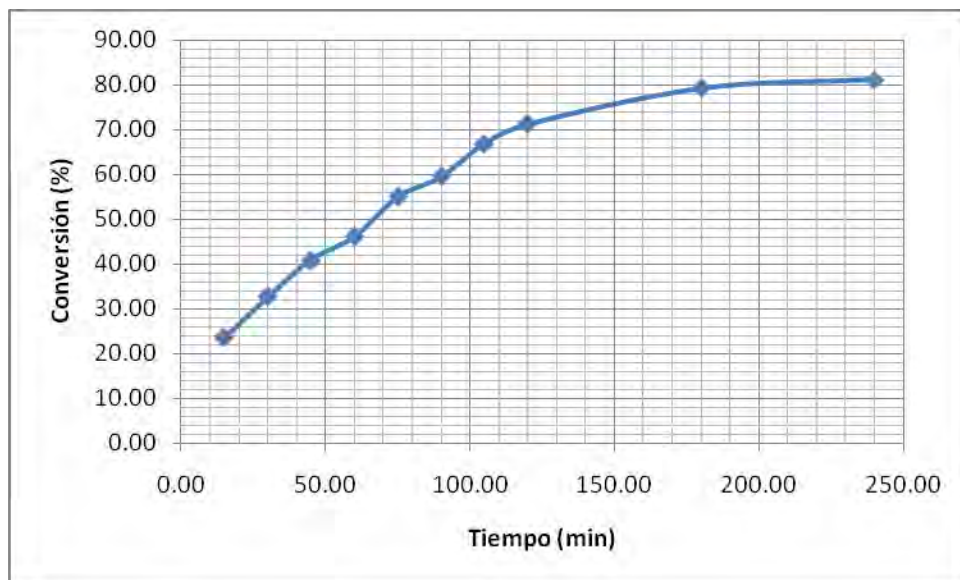
<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	30.00	mL/h
Temperatura promedio	78.99	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	2	h

**Tabla 9.2.3.8.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>G</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	22.76	24.88	22.91	2.12	0.15	7.05	23.51
2.00	30.00	23.52	25.49	23.72	1.97	0.19	9.81	32.69
3.00	45.00	14.36	16.88	14.67	2.52	0.31	12.23	40.76
4.00	60.00	15.01	16.97	15.28	1.97	0.27	13.82	46.08
5.00	75.00	14.19	16.15	14.51	1.96	0.32	16.50	55.01
6.00	90.00	14.03	16.15	14.41	2.11	0.38	17.84	59.48
7.00	105.00	11.23	13.19	11.63	1.95	0.39	20.03	66.78
8.00	120.00	11.18	13.09	11.59	1.91	0.41	21.36	71.19
9.00	180.00	14.26	16.34	14.75	2.08	0.49	23.77	79.24
10.00	240.00	11.22	13.24	11.71	2.03	0.49	24.33	81.10



**Figura 9.2.3.8.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.8.b.** Conversión vs tiempo.

### 9.2.3.9. Reacción # 9

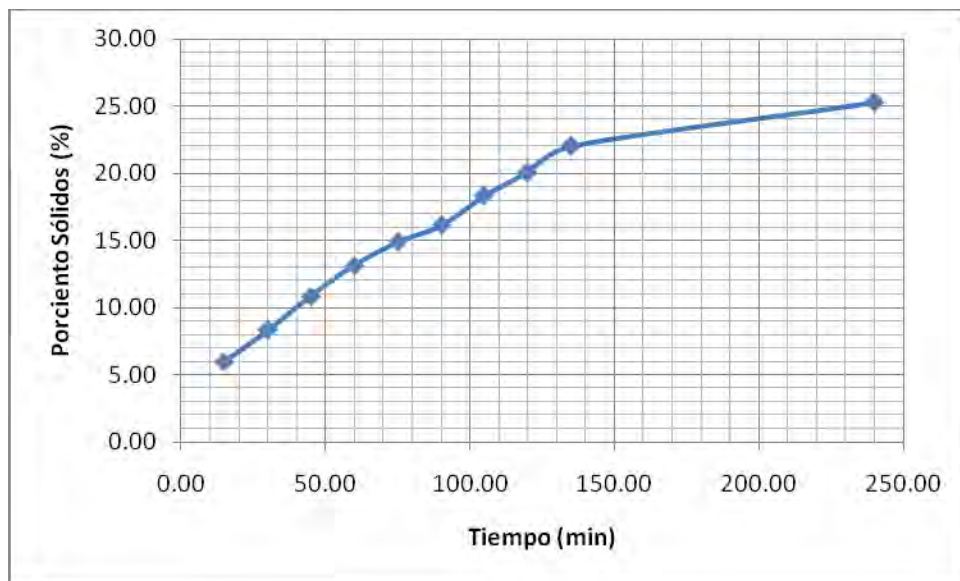
**Tabla 9.2.3.9.a.** Condiciones de operación.

<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	30.00	mL/h
Temperatura promedio	78.59	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	2	h

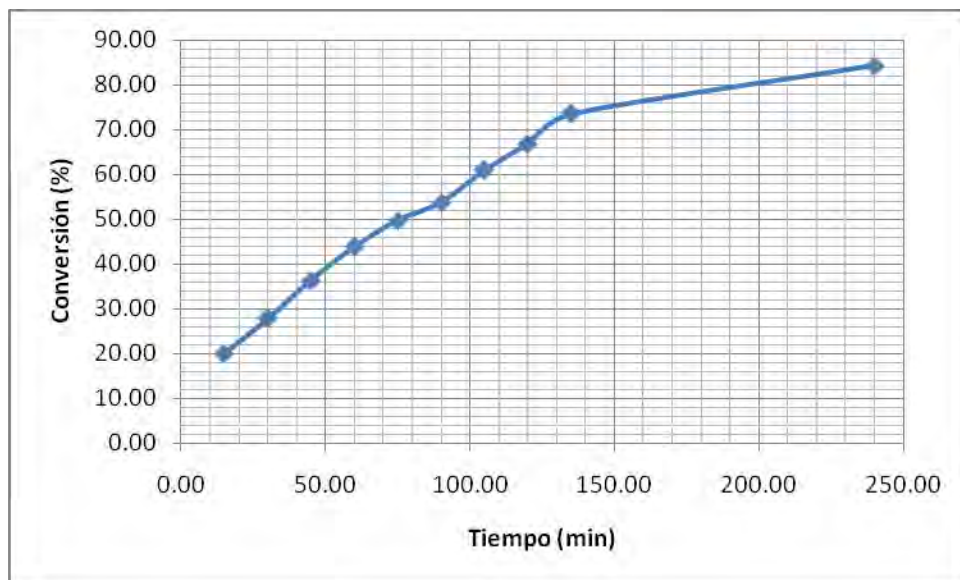
**Tabla 9.2.3.9.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	22.76	24.66	22.87	1.91	0.11	5.98	19.93
2.00	30.00	23.52	25.48	23.69	1.96	0.16	8.34	27.81
3.00	45.00	14.36	16.36	14.58	1.99	0.22	10.87	36.23
4.00	60.00	15.01	16.96	15.26	1.96	0.26	13.13	43.78
5.00	75.00	14.19	16.61	14.55	2.42	0.36	14.90	49.66
6.00	90.00	14.03	16.12	14.37	2.09	0.34	16.12	53.74
7.00	105.00	11.23	13.24	11.60	2.01	0.37	18.31	61.02
8.00	120.00	11.18	13.09	11.56	1.91	0.38	20.07	66.89
9.00	135.00	14.26	16.17	14.68	1.91	0.42	22.05	73.52
10.00	240.00	11.22	13.08	11.69	1.86	0.47	25.28	84.28





**Figura 9.2.3.9.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.9.b.** Conversión vs tiempo.

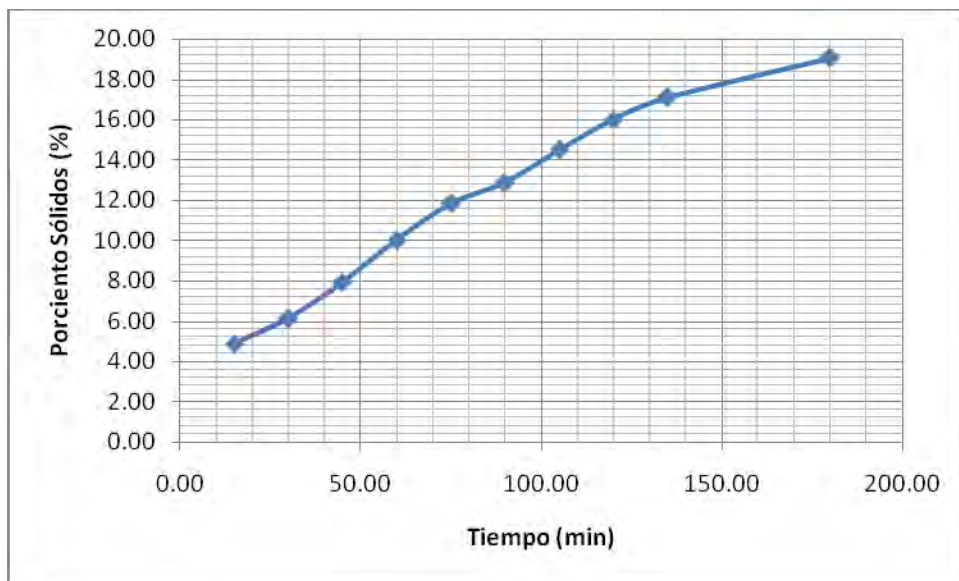
9.2.3.10. Reacción # 10

**Tabla 9.2.3.10.a.** Condiciones de operación.

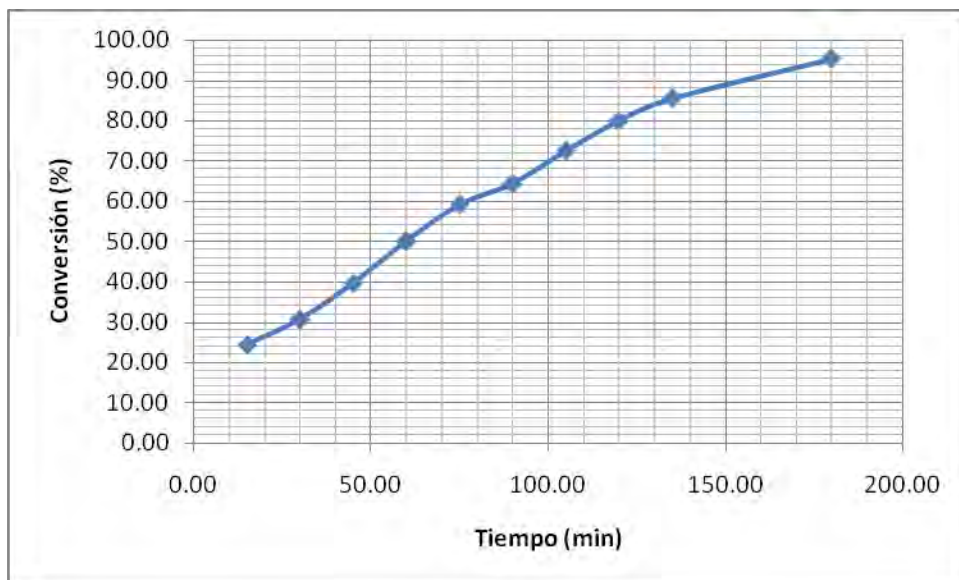
<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	20.00	mL/h
Temperatura promedio	78.10	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	1	h

**Tabla 9.2.3.10.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	23.52	25.56	23.62	2.04	0.10	4.89	24.43
2.00	30.00	22.76	24.80	22.88	2.04	0.13	6.14	30.71
3.00	45.00	15.01	16.92	15.16	1.91	0.15	7.94	39.69
4.00	60.00	14.18	16.20	14.39	2.02	0.20	10.01	50.05
5.00	75.00	13.97	15.91	14.20	1.94	0.23	11.84	59.20
6.00	90.00	14.26	16.30	14.52	2.05	0.26	12.87	64.34
7.00	105.00	14.36	16.36	14.65	1.99	0.29	14.51	72.55
8.00	120.00	11.22	13.15	11.53	1.94	0.31	16.00	79.99
9.00	135.00	11.18	13.16	11.52	1.98	0.34	17.10	85.48
10.00	180.00	14.03	16.06	14.42	2.03	0.39	19.09	95.44



**Figura 9.2.3.10.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.10.b.** Conversión vs tiempo.

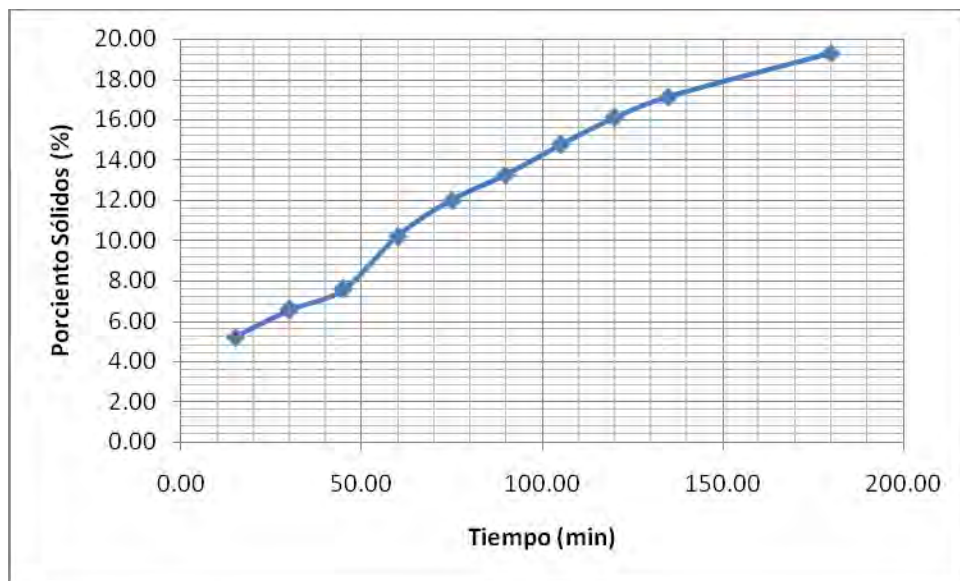
9.2.3.11. Reacción # 11

**Tabla 9.2.3.11.a.** Condiciones de operación.

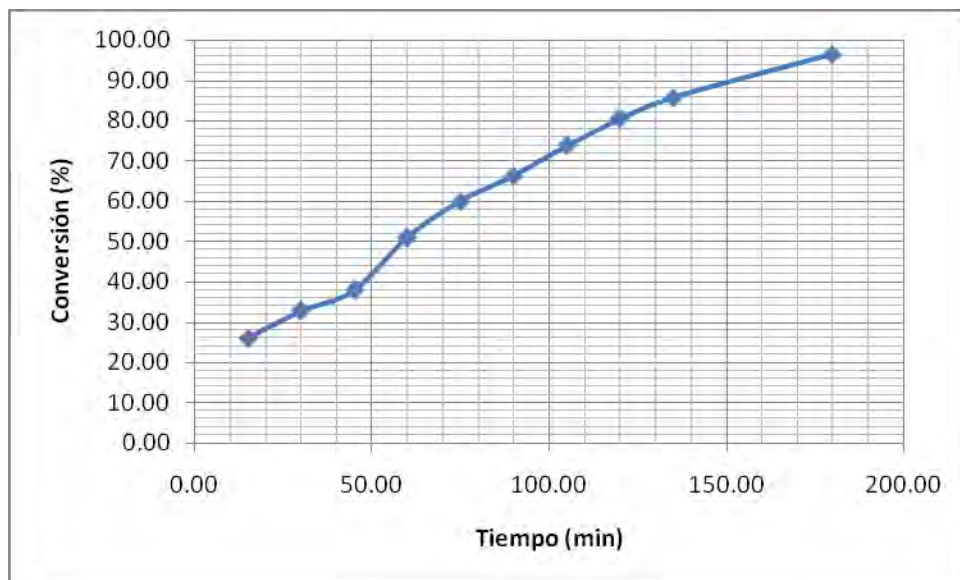
<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	20.00	mL/h
Temperatura promedio	77.65	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	1	h

**Tabla 9.2.3.11.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	23.52	25.50	23.63	1.98	0.10	5.20	26.01
2.00	30.00	22.76	24.77	22.89	2.02	0.13	6.56	32.81
3.00	45.00	15.01	16.96	15.16	1.95	0.15	7.59	37.97
4.00	60.00	14.19	16.25	14.40	2.07	0.21	10.20	51.01
5.00	75.00	13.97	15.95	14.21	1.98	0.24	12.00	59.98
6.00	90.00	14.26	16.31	14.53	2.05	0.27	13.28	66.38
7.00	105.00	14.36	16.39	14.66	2.02	0.30	14.76	73.81
8.00	120.00	11.22	13.23	11.54	2.01	0.32	16.09	80.45
9.00	135.00	11.18	13.17	11.52	1.99	0.34	17.13	85.64
10.00	180.00	14.03	15.90	14.39	1.87	0.36	19.28	96.42



**Figura 9.2.3.11.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.11.b.** Conversión vs tiempo.

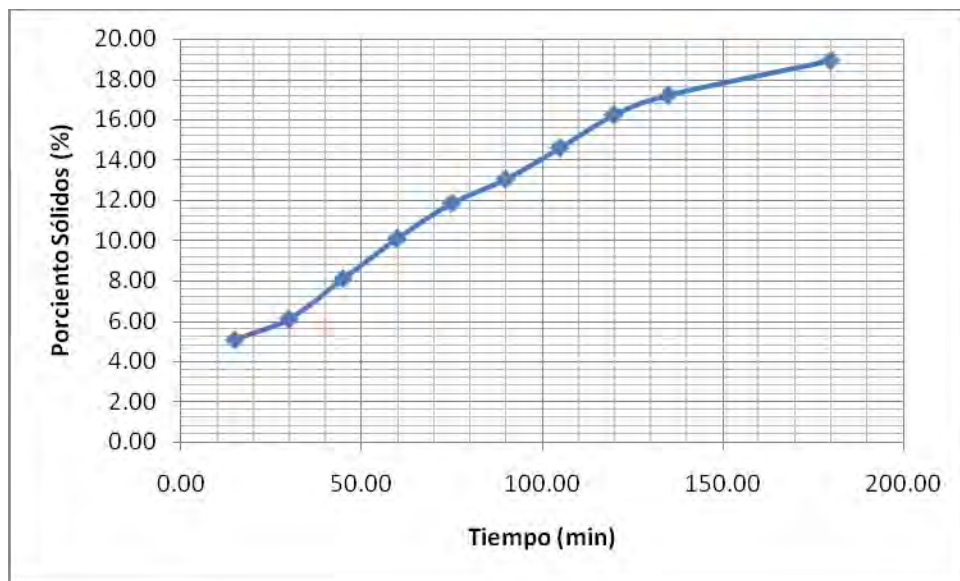
9.2.3.12. Reacción # 12

**Tabla 9.2.3.12.a.** Condiciones de operación.

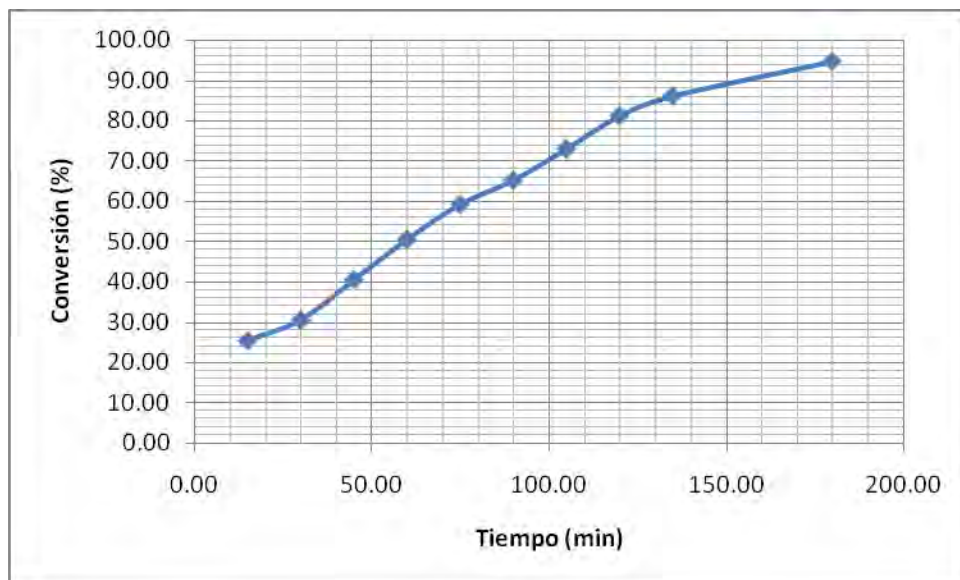
<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	20.00	mL/h
Temperatura promedio	77.41	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	1	h

**Tabla 9.2.3.12.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	23.52	25.50	23.62	1.98	0.10	5.08	25.41
2.00	30.00	22.76	24.80	22.88	2.05	0.13	6.11	30.54
3.00	45.00	15.01	16.96	22.92	2.05	0.17	8.11	40.54
4.00	60.00	14.19	16.18	15.21	1.95	0.20	10.11	50.53
5.00	75.00	13.97	15.95	14.42	2.00	0.24	11.85	59.24
6.00	90.00	14.26	16.27	14.23	1.97	0.26	13.04	65.22
7.00	105.00	14.36	16.44	14.55	2.01	0.29	14.60	73.01
8.00	120.00	11.22	13.28	14.70	2.08	0.34	16.24	81.22
9.00	135.00	11.18	13.77	11.57	2.06	0.36	17.22	86.11
10.00	180.00	14.03	15.95	11.67	2.59	0.49	18.93	94.67



**Figura 9.2.3.12.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.12.b.** Conversión vs tiempo.

9.2.3.13. Reacción # 13

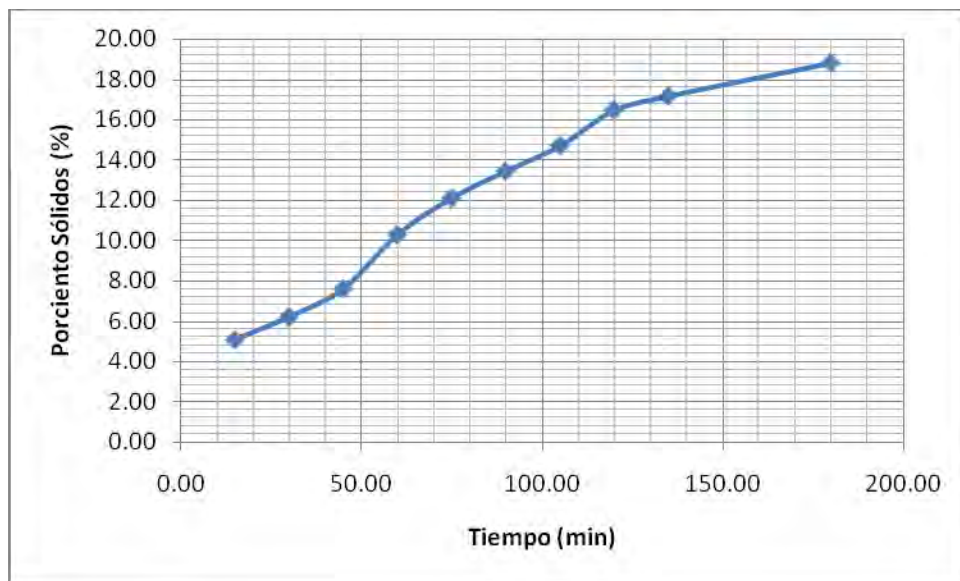
**Tabla 9.2.3.13.a.** Condiciones de operación.

<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	20.00	mL/h
Temperatura promedio	77.25	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	1	h

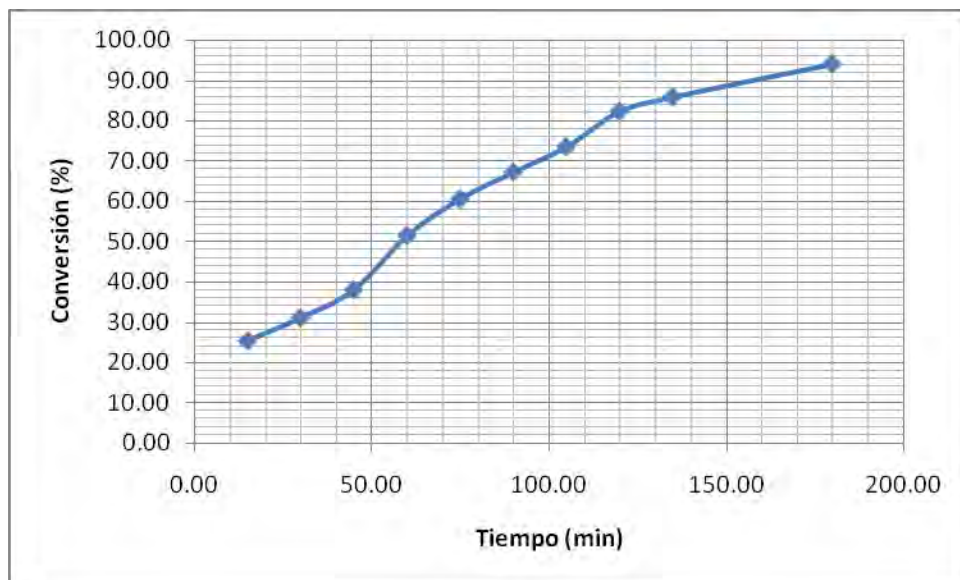
**Tabla 9.2.3.13.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	23.52	25.54	23.62	2.02	0.10	5.06	25.31
2.00	30.00	22.76	24.79	22.88	2.04	0.13	6.20	31.00
3.00	45.00	14.03	16.06	14.18	2.03	0.15	7.60	38.00
4.00	60.00	15.01	17.01	15.21	2.00	0.21	10.30	51.48
5.00	75.00	14.18	16.15	14.42	1.96	0.24	12.11	60.56
6.00	90.00	13.97	15.96	14.24	1.99	0.27	13.45	67.24
7.00	105.00	14.26	16.23	14.55	1.97	0.29	14.71	73.57
8.00	120.00	14.36	16.36	14.69	1.99	0.33	16.49	82.43
9.00	135.00	11.22	13.26	11.57	2.05	0.35	17.19	85.94
10.00	180.00	11.18	13.19	11.56	2.01	0.38	18.83	94.15





**Figura 9.2.3.13.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.13.b.** Conversión vs tiempo.

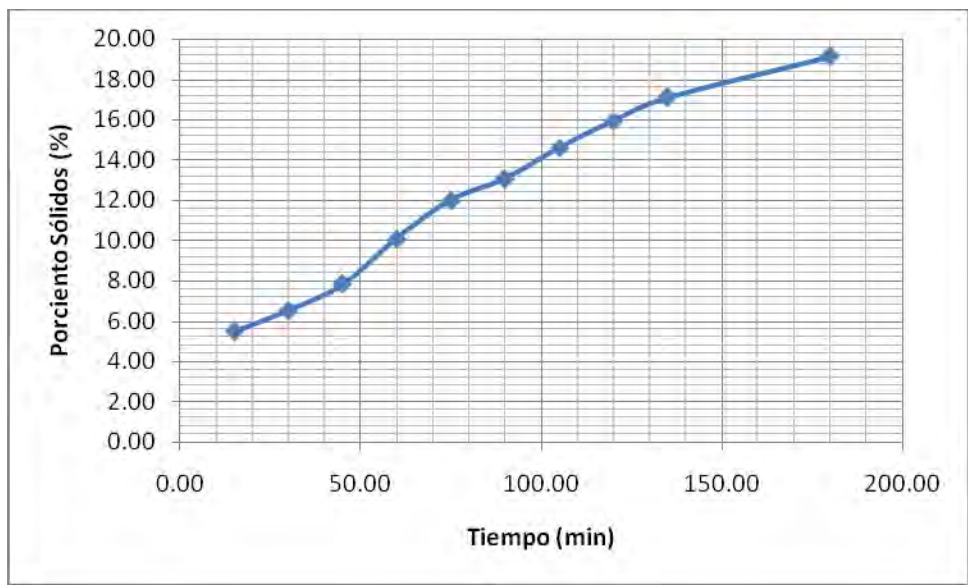
9.2.3.14. Reacción # 14

**Tabla 9.2.3.14.a.** Condiciones de operación.

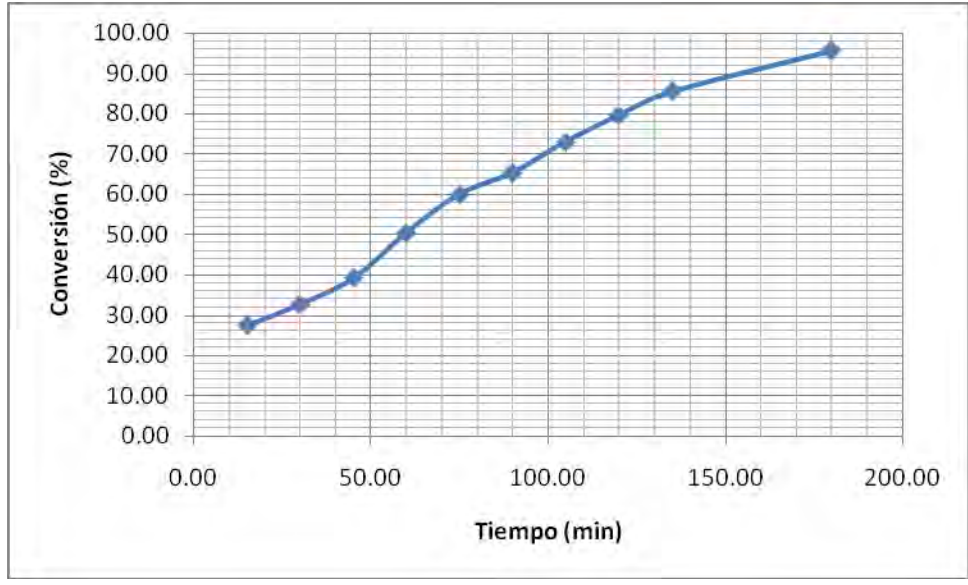
<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	20.00	mL/h
Temperatura promedio	77.59	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	1	h

**Tabla 9.2.3.14.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	23.52	25.53	23.63	2.01	0.11	5.48	27.38
2.00	30.00	22.76	24.75	22.89	1.99	0.13	6.55	32.73
3.00	45.00	15.01	16.97	15.16	1.97	0.15	7.83	39.17
4.00	60.00	14.18	16.14	14.38	1.95	0.20	10.10	50.51
5.00	75.00	13.98	15.86	14.20	1.88	0.23	11.98	59.92
6.00	90.00	14.26	16.21	14.51	1.96	0.26	13.06	65.29
7.00	105.00	14.36	16.28	14.64	1.92	0.28	14.60	72.99
8.00	120.00	11.22	13.17	11.53	1.95	0.31	15.93	79.63
9.00	135.00	11.18	13.15	11.52	1.97	0.34	17.10	85.51
10.00	180.00	14.03	16.15	14.44	2.12	0.41	19.13	95.67



**Figura 9.2.3.14.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.14.b.** Conversión vs tiempo.

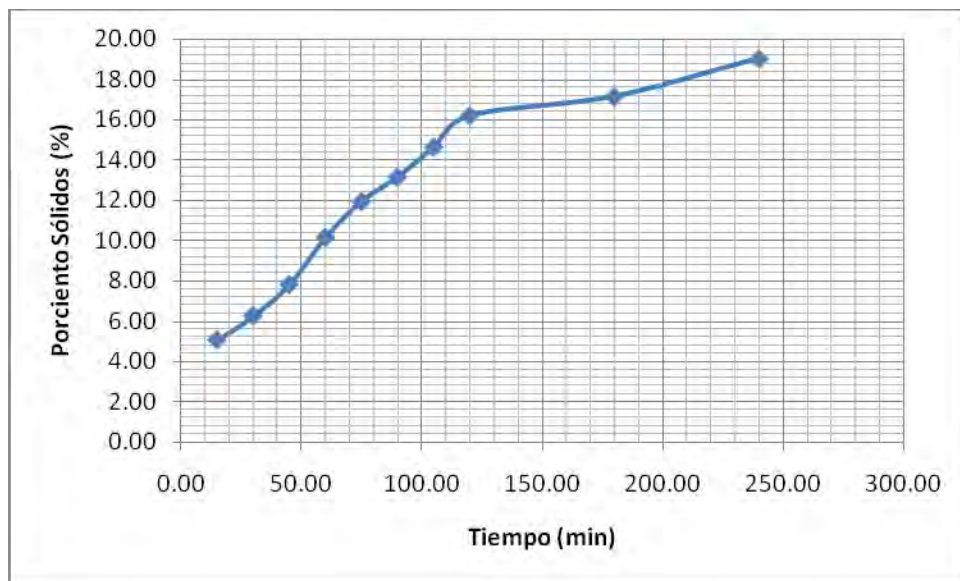
9.2.3.15. Reacción # 15

**Tabla 9.2.3.15.a.** Condiciones de operación.

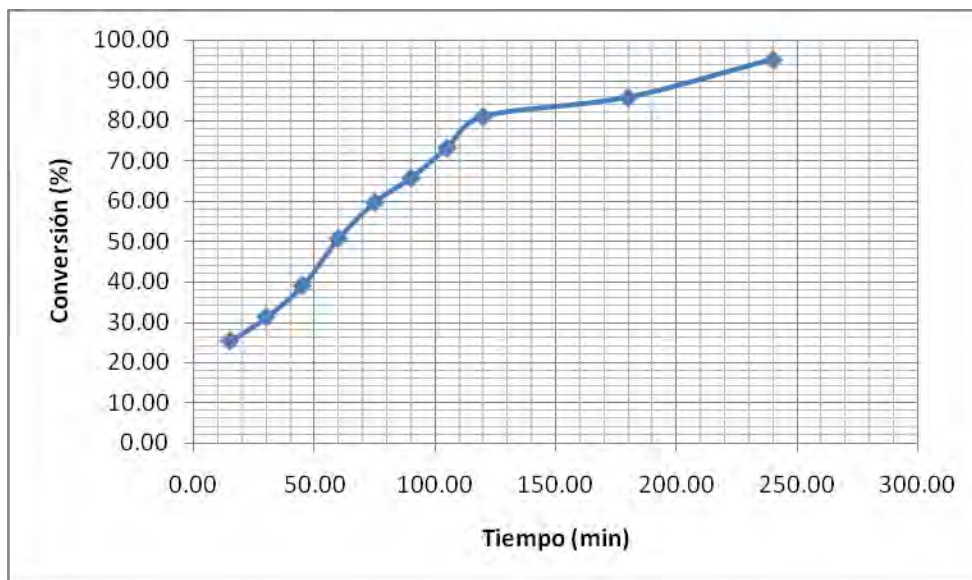
<b>Datos y Constantes</b>		
Volumen del reactor	250.00	mL
Volumen de solución ATE9 5% m/V	200.00	mL
Volumen de solución LSS 1% m/V	7.00	mL
Masa del iniciador	0.05	g
Flujo de monómero	20.00	mL/h
Temperatura promedio	77.44	°C
Tiempo de adición	2	h
Tiempo de agotamiento	1	h

**Tabla 9.2.3.15.b.** Resultados experimentales.

<b>Medición</b>	<b>Tiempo</b>	<b>M<sub>vacio</sub></b>	<b>M<sub>húmedo</sub></b>	<b>M<sub>seco</sub></b>	<b>M<sub>húm real</sub></b>	<b>M<sub>seca real</sub></b>	<b>Porcentaje de sólidos</b>	<b>Conversión</b>
	<b>min</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
1.00	15.00	23.52	25.57	23.63	2.05	0.10	5.06	25.28
2.00	30.00	22.76	24.78	22.88	2.02	0.13	6.25	31.26
3.00	45.00	15.01	17.07	15.17	2.07	0.16	7.81	39.04
4.00	60.00	14.18	16.20	14.39	2.02	0.20	10.15	50.75
5.00	75.00	13.97	16.03	14.22	2.06	0.25	11.95	59.74
6.00	90.00	14.26	16.26	14.52	2.00	0.26	13.16	65.78
7.00	105.00	14.36	16.36	14.66	2.00	0.29	14.64	73.22
8.00	120.00	11.22	13.24	11.54	2.02	0.33	16.20	81.02
9.00	180.00	11.18	13.21	11.53	2.03	0.35	17.15	85.77
10.00	240.00	14.03	15.86	14.38	1.83	0.35	19.03	95.16



**Figura 9.2.3.15.a.** Porcentaje de sólidos vs tiempo.



**Figura 9.2.3.15.b.** Conversión vs tiempo.

### 9.2.4. Caracterización del látex

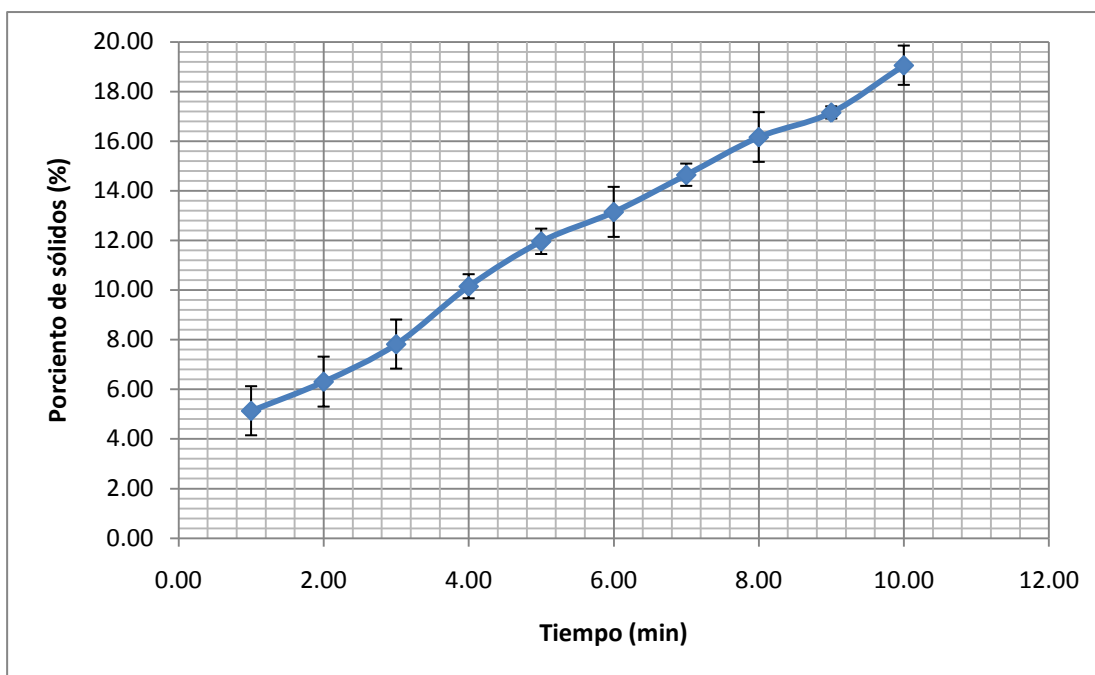


Figura 9.2.4.1.a. Porcentaje de sólidos promedio vs tiempo para las reacciones 10 a 15.

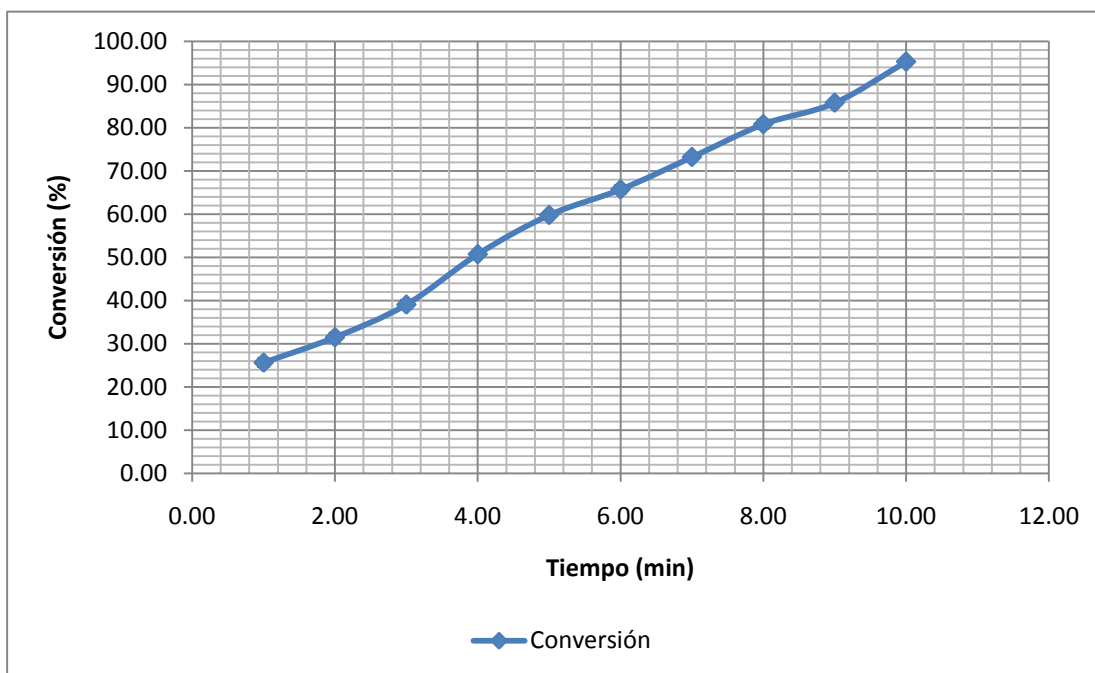


Figura 9.2.4.1.b. Conversión promedio vs tiempo para las reacciones 10 a la 15.

### 9.2.4.2. Tamaño de partícula

Tabla 9.2.4.2. Tamaños promedio de partícula.

Número de reacción	Medición	Tamaño promedio de partícula
		nm
1	1	107.00
	2	107.00
	3	106.60
2	1	364.20
	2	364.60
	3	376.80
3	1	97.41
	2	95.98
	3	96.68
4	1	220.80
	2	215.30
	3	222.60
5	1	311.20
	2	313.90
	3	316.10
6	1	182.10
	2	182.70
	3	181.10
7	1	99.30
	2	97.96
	3	96.61
8	1	137.50
	2	137.60
	3	137.20

Número de reacción	Medición	Tamaño promedio de partícula
		nm
9	1	142.40
	2	139.00
	3	132.60
10	1	176.30
	2	172.00
	3	176.00
11	1	164.80
	2	162.10
	3	160.20
12	1	161.80
	2	165.10
	3	166.50
13	1	162.00
	2	159.60
	3	159.78
14	1	160.00
	2	162.70
	3	161.20
15	1	155.90
	2	155.60
	3	153.70

### 9.2.4.3. Densidad

Se recuerda que el volumen del picnómetro y que la densidad se calcula como la división de la masa sobre el volumen.

**Tabla 9.2.4.3.** Resultados experimentales de la densidad de la solución agua-ATE9 5%-LSS 1%.

Medición	m picnómetro vacío	m picnómetro lleno	m real	Densidad
	g	g	g	g/cm <sup>3</sup>
1	22.52	47.55	25.03	1.00
2	22.51	47.55	25.05	1.00
3	22.51	47.55	25.04	1.00
Promedio	22.51	47.55	25.04	1.00
Desv Est	0.01	0.00	0.01	0.00

### 9.2.4.4. Tensión interfacial

Utilizando los volúmenes, la masa y la densidad se calculó la tensión interfacial utilizando la ecuación 4.56.

**Tabla 9.2.4.4.** Resultados experimentales de la tensión interfacial utilizando el volumen.

Volumen inicial	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Tensión interfacial
mL	mL	mL	mL	din/cm
0.00	0.21	0.43	0.65	3.80
0.00	0.22	0.43	0.65	3.86
0.65	0.85	1.07	1.29	3.75
			Promedio	3.80
			Desv. Est.	0.06



### **9.2.5. Equipos utilizados**

#### **9.2.5.1. Material y equipo para la elaboración de los diagramas de equilibrio de fases Agua-ATE9-LSS y Agua-ATE-LSS-PDA**

- Parrilla de calentamiento con agitación
- Vaso de precipitados de 250 ml
- Tubo de ensayo de 25 ml con tapón monohorado
- Agitadores magnéticos
- Termopar de acero inoxidable
- Soporte universal con pinzas

#### **9.2.5.2. Material y equipo para la determinación de los sólidos totales y de la conversión**

- 10 Cajas petri
- 1 pipeta graduada de 10 ml
- 1 propipeta
- Estufa marca Fischer Vacuum Oven
- 1 Balanza analítica marca Shimadzu AW220
- Solución de hidroquinona 0.2M

#### **9.2.5.3. Material y equipo para la determinación de tamaño de partícula**

- Equipo Nanosizer ZS. Malvern Instruments
- 2 Celdas de acrílico
- 2 Tapones de plástico
- 1 Piseta con agua destilada
- 1 Franela

#### **9.2.5.4. Material y equipo para las reacciones de polimerización en emulsión**

- 1 reactor enchaquetado con dos boquillas superiores 14/23 y una boquilla 7/16.
- 1 parrilla de agitación
- 2 condensadores de vidrio de 25 cm con juntas 14/23
- 1 Termistor. Modelo No. 8525-00. Marca Cole-Parmer. Con una punta de acero inoxidable
- 1 Cronómetro Robic. Modelo SC-505
- 1 Dosificador 1-800-323-4340 Serie 74900. Marca Cole-Parmer
- 2 jeringas de 35 ml
- 1 tapón con aguja de 20 cm de longitud
- 1 agitador magnético de 4 cm
- 1 soporte universal
- 3 pinzas
- 4 mangueras de 40 cm de longitud
- 4 abrazaderas
- 1 Baño de calentamiento. Marca Cole-Parmer, capacidad para 6 litros
- 10 cajas petri de 14g a 23g aproximadamente
- 1 pipeta. Marca Pirex de 10 ml
- 1 propipeta
- Estufa marca Fisher Vacuum Oven

# Referencias

---

- 1) TORREBLANCA CRUZ, Oscar. *Polimerización en emulsión y termodinámica de tensoactivos en solución: Agua-Acetato de vinilo-Emulsificante(s)*. Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM, 2003.
- 2) SALGADO VIGNA, Liliana; SOLÍS ORTEGA, Verónica. *Polimerización en emulsión sobre diagramas de fases, sistema agua-acrilato de butilo-tensoactivos*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2005.
- 3) VILLEGAS PAÑEDA, Cecilia Ximena. *Influencia del iniciador en el emulsificante durante la polimerización en emulsión sistema agua-NF10-NFS-persulfato de amonio-acrilato de butilo*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, 2007.
- 4) FRIED, Joel (2003) *Polymer Science and Technology, Third Edition*, Prentice Hall, USA
- 5) SEYMOUR, Raymond; Carraher, Charles (1992) *Polymer Chemistry, Third Edition*, Marcel Dekker Inc., USA
- 6) STEVENS, Malcolm (1999) *Polymer Chemistry: An Introduction, Third Edition* Oxford University Press, USA
- 7) ROSEN, Stephen (1993) *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, Wiley Interscience Publication, USA
- 8) RODRIGUEZ, Ferdinand (1983) *Principles of Polymer Systems, Second Edition*. McGraw-Hill, USA
- 9) ELIAS, H. G. (1977) *Macromolecules 1, Structure and Properties*, Plenum Press, USA
- 10) CLINT, John (1992) *Surfactant Aggregation*, Blackie & Son Ltd, Gran Bretaña
- 11) TADROS T.F. (1984) *Surfactants* Academic Press, Gran Bretaña
- 12) ROSEN, Milton(1989) *Surfactants and interfacial phenomena, Second edition* Wiley & Sons, USA
- 13) Chemistry Question (2007) *The difference between anionic and nonionic surfactant, and its application to detergent*.  
[http://www.chemistryquestion.com/English/Questions/ChemistryInDailyLife/27c\\_nonionic\\_surfactant.html](http://www.chemistryquestion.com/English/Questions/ChemistryInDailyLife/27c_nonionic_surfactant.html) (12 de septiembre de 2009)
- 14) Chemistry Question (2007). *The difference between anionic and nonionic surfactant, and its application to detergent*.

- [http://www.chemistryquestion.com/English/Questions/ChemistryInDailyLife/27c\\_nonionic\\_surfactant.html](http://www.chemistryquestion.com/English/Questions/ChemistryInDailyLife/27c_nonionic_surfactant.html) (12 de septiembre de 2009)
- 15) Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad de Buenos Aires (2009) *Estabilidad de las dispersiones coloidales*.  
[http://www.ffyb.uba.ar/farmacotecnia%20I/ESTABILIDAD\\_DE\\_LAS\\_DISPERSIONES\\_COLOIDALES.htm](http://www.ffyb.uba.ar/farmacotecnia%20I/ESTABILIDAD_DE_LAS_DISPERSIONES_COLOIDALES.htm) (11 de septiembre de 2009)
- 16) Cell Chemical Co. (2000) *The Cloud Points*.  
<http://www.surfactant.co.kr/surfactants/cp.html> (11 de septiembre de 2009)
- 17) ChemicalLAND21 (2008) *TRIDECYL ALCOHOL ETHOXYLATES*.  
<http://chemicalland21.com/specialtychem/perchem/TRIDECYL%20ALCOHOL%20ETHOXYLATE.htm> (11 de septiembre de 2009)
- 18) LAIDLER, Keith (2005): *Fisicoquímica*. CECSA, México
- 19) LEVINE, Ira (1996): *Fisicoquímica, cuarta edición*. Mc Graw Hill, México
- 20) CASTELLAN, Gilbert:(1987) *Fisicoquímica, segunda edición*. Adison Wesley Longman, México
- 21) LASA, Alberto Martín (2009) *Hidrotropía*. Obtenida el 2 de septiembre de 2009 en  
[http://www.portalesmedicos.com/diccionario\\_medico/index.php/Hidrotropia](http://www.portalesmedicos.com/diccionario_medico/index.php/Hidrotropia)
- 22) NOVELO, Alma Miriam; GRACIA-FADRIQUE, Jesús. (2005). *Concentración Micelar Crítica mediante la Ecuación de Adsorción de Gibbs*. Educación Química. UNAM
- 23) Antón de Salager, Raquel (2009) *Tensión Interfacial*  
[http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S203\\_Tension.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S203_Tension.pdf) (12 de septiembre de 2009)
- 24) Quiminet (2009) *Acrilatos* | *QuimiNet.com*  
[Acrilatoshttp://www.quiminet.com/pr3/Acrilatos.htm](http://www.quiminet.com/pr3/Acrilatos.htm) (12 de septiembre de 2009)
- 25) Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2009) *DLEP08.pdf (DOCUMENTACIÓN TOXICOLÓGICA PARA EL ESTABLECIMIENTO DEL LÍMITE DE EXPOSICIÓN PROFESIONAL DEL ACRILATO DE N-BUTILO)*  
[http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/Valores\\_Limite/Doc\\_Toxicologica/Ficheros/DLEP08.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/Valores_Limite/Doc_Toxicologica/Ficheros/DLEP08.pdf) (21 de septiembre de 2009)
- 26) European Chemicals Bureau (2000) *27458920.pdf (IUCLID Dataset)*  
<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/IUCLID-DataSheets/27458920.pdf> (21 de septiembre de 2009)
- 27) Sharlau (2000) *SO0450\_ES.pdf (FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD - MSDS)*  
[http://www.scharlau.com/MSDS/es/SO0450\\_ES.pdf](http://www.scharlau.com/MSDS/es/SO0450_ES.pdf) (21 de septiembre de 2009)

- 28) Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2003) *nspn0632.pdf (Fichas Internacionales de Seguridad Química: Persulfato de Amonio)*  
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/601a700/nspn0632.pdf> (21 de septiembre de 2009)
- 29) Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (2003) *nspn0632.pdf (Fichas Internacionales de Seguridad Química: Hidroquinona)*  
<http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/101a200/nspn0166.pdf> (21 de septiembre de 2009)
- 30) Panreac (2006) *Hidroquinona \*(USP), PRS-CODEX\*\* Ficha de datos de seguridad Panreac Química, S.A.* <http://www.panreac.com/new/esp/fds/ESP/X141351.htm> (22 de septiembre de 2009)
- 31) Grupo Prevenir (2002) *Archivo 0632.* <http://www.grupoprevenir.es/fichas-seguridad-sustancias-quimicas/0632.htm> (22 de septiembre de 2009)
- 32) Cosmos (2009) *Especialidades PDV.*  
[http://www.espdv.com.mx/productos.php?tipo=1&id\\_producto=23](http://www.espdv.com.mx/productos.php?tipo=1&id_producto=23) (22 de septiembre de 2009)
- 33) ChemIndustri.com (2008) *Chemical Search engine.*  
<http://www.chemindustry.com/apps/chemicals> (22 de septiembre de 2009)
- 34) PubChem (2008) *Isotridecanol - Pubchem Public Chemical Database.*  
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=33865> (22 de septiembre de 2009)
- 35) European Commission Joint Research Centre Institute for Health and Consumer Protection. (2009) *ESIS (European Chemical Substances Information System)*  
<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?GENRE=CASNO&ENTREE=27458-92-0> (22 de septiembre de 2009)
- 36) Centro de Información de Medicamentos (CIME) (2001) *Pagina nueva 1*  
<http://www.fcq.unc.edu.ar/cime/laurilsulfato.htm> (22 de septiembre de 2009)
- 37) Cosmos (2009) *Cosmos Online (R) PERSULFATO DE AMONIO.*  
<http://www.cosmos.com.mx/a/tec/cq01.htm> (22 de septiembre de 2009)