



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE COMPOSICIONES DE COPOLÍMEROS ÁCIDO ACRÍLICO-
ESTIRENO-BISACRILAMIDA SINTETIZADOS EN DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ALFREDO CARRASCO IBARRA



CD. MX

Febrero 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor Francisco López Serrano Ramos**

VOCAL: **Profesora Aida Gutiérrez Alejandre**

SECRETARIO: **Profesor Eduardo Vivaldo Lima**

1er. SUPLENTE: **Profesor Humberto Hinojosa Gómez**

2° SUPLENTE: **Profesor Alberto Rosas Aburto**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 324 B REACTORES DE POLIMERIZACIÓN, EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Eduardo Vivaldo Lima

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Alberto ROSAS ABURTO

SUSTENTANTE (S):

Alfredo Carrasco Ibarra

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES A PROGRAMAS, FONDOS Y FINANCIAMIENTOS

Investigación realizada gracias al financiamiento de los siguientes programas:

- a) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM, Proyecto PAPIIT IG100718. Titular: Dr. Eduardo Vivaldo Lima.
- b) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM, Proyecto PAPIIT TA100818. Titular: Dr. Alberto Rosas Aburto.
- c) Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM, Proyecto PAPIIT IV100119. Titular: Dr. Eduardo Vivaldo Lima.
- d) Facultad de Química-UNAM, Dr. Eduardo Vivaldo Lima, Presupuesto PAIP 5000–9078.
- e) Facultad de Química-UNAM, Dr. Alberto Rosas Aburto, Presupuesto PAIP 5000–9167.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES A PROGRAMAS, FONDOS Y FINANCIAMIENTOS	2
ÍNDICE GENERAL	3
ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABLAS.....	7
RESUMEN.....	8
OBJETIVOS	9
HIPÓTESIS	10
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES.....	11
1.1 Polímeros.....	11
1.1.1. Polimerización por adición mediante radicales libres.....	11
1.1.2. Copolimerización.....	13
1.1.3. Polimerización vía RAFT.....	15
1.2 Reacciones en condiciones supercríticas.....	22
1.3 Quimiometría.....	23
1.3.1 Regresión múltiple.....	25
1.3.2 Regresión Multivariante.....	26
1.3.3 Regresión sobre mínimos cuadrados parciales (PLS).....	27
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.....	28
2.1. Reactivos.....	28
2.2. Reacciones en viales.....	28
2.2.1. Composiciones.....	28
2.2.2. Procedimiento.....	30
2.3. Espectrofotometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier-Reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	32
2.4. Generación de Curva Patrón.....	33
2.5. Comparación de Datos, Métodos y Rangos.....	34
2.6. Síntesis de redes poliméricas en fluidos supercríticos.....	37
2.6.1. Cálculos para Estimar Condiciones Supercríticas de las Mezclas de Reacción Propuestas Usando Aspen Plus® V.8.8.....	37
2.6.2. Preparación de reactor supercrítico.....	39

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	43
3.1 Cinética y síntesis de redes poliméricas a conversión máxima alcanzada en viales.	43
3.2 Curvas Presión versus Temperatura.	46
3.3 Resultados de pruebas de Espectrofotometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR-ATR).	46
3.3.1. Otras opciones de rangos en las regiones de búsqueda.	49
3.4. Rendimiento de las reacciones de síntesis de redes poliméricas llevadas a cabo en condiciones supercríticas.	51
CONCLUSIONES.....	54
ANEXOS.....	55
Anexo 1. Memoria de cálculos.	55
Anexo 2. Curvas de Presión versus Temperatura, para identificación de zonas supercríticas.	59
Anexo 3. Espectros	61
Anexo 4. Gráficas de resultados de optimización en TQ Analyst V8 ®.	63
REFERENCIAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo de la molécula de un copolímero aleatorio.....	14
Figura 2. Esquema representativo de la molécula de un copolímero alternado.....	14
Figura 3. Esquema representativo de la molécula de un copolímero bloque.....	14
Figura 4. Esquema representativo de la molécula de un copolímero de inserto.....	15
Figura 5. Fórmula química de la N,N'-metilenbisacrilamida (CAS 110-26-9).....	15
Figura 6. Mecanismo de reacción descrito para el proceso de polimerización vía RAFT (Graeme Moad, 2008).	17
Figura 7. Estructura química de un compuesto tiocarbonilto.....	18
Figura 8. Tabla de compatibilidades de monómeros genéricos con diferentes agentes RAFT.....	20
Figura 9. Esquema para la selección del controlar RAFT indicado para diferentes monómeros.	21
Figura 10. Bloque de calentamiento empleado en las cinéticas en viales.	30
Figura 11. Estufa de vacío para la preparación de muestras.	31
Figura 12. Espectrofotómetro infrarrojo (FTIR) marca MIDAC modelo M1000, con sistema ATR marca PIKE.	32
Figura 13. Esquema representativo de la función de matemáticas espectrales, donde y_i representa la fracción masa de cada componente (espectro homopolímero) en la mezcla teórica sugerida.	33
Figura 14. Esquema de construcción de una curva de calibración en el software de análisis TQ Analyst® v.8.0. Cada espectro adquirido y/o procesado mediante matemáticas espectrales a), se asocia en una tabla de componentes donde se alimentan el nombre de cada archivo asociado a un espectro adquirido o generado, la forma de uso de ese dato (validación, calibración, se ignora el dato) y el contenido de monómeros, estireno (STY), ácido acrílico (AA) y del entrecruzante N,N'-metilenbisacrilamida (BIS) agregado o simulado en cada muestra, b). Por último, se sugieren regiones del espectro en donde se ubican los cambios en la señal del espectro asociados a cada monómero c) y si estos cambios requerirán edición adicional.....	36
Figura 15. Sistema de reacción para la síntesis de redes poliméricas en fluidos supercríticos. a) Bomba de pistones de alta presión marca ISCO modelo 260D para la alimentación a alta presión del CO ₂ hacia el reactor. b) Sistema de reacción empleado de la marca Supercritical Fluid Technologies, Inc. Modelo HPR-Series 1. c) Detalle lateral donde se observa el enchaquetado que calienta al reactor. d) Detalle frontal donde se observan las válvulas de entrada/salida conectadas directamente al vaso del reactor.....	40
Figura 16. Espectros FTIR-ATR obtenidos experimentalmente de las pruebas cinéticas con viales a máxima conversión.	47
Figura 17. Rangos de espectros y regiones de conteo para el método asignado automáticamente por el software.	49
Figura 18. Regiones de búsqueda para la opción de optimización 2.	50

Figura 19. Regiones de búsqueda para la opción de optimización 3.	50
Figura 20. Espectro de dímero de estireno (Mayo, 1968).....	53
Figura 21. Grafica de Presión vs Temperatura que identifica la región de estado supercrítico, basado en las composiciones de los viales en el diseño de experimentos identificados como Reactor I. El número en la leyenda es el correspondiente al número de vial de la Tabla 8.	59
Figura 22. Grafica de Presión vs Temperatura que identifica la región de estado supercrítico, basado en las composiciones de los viales en el diseño de experimentos identificados como Reactor II. El número en la leyenda es el correspondiente al número de vial de la Tabla 9.	60
Figura 23. N,N-Bisacrilamida, 99%.....	61
Figura 24. Homopolímero de ácido acrílico	61
Figura 25. Homopolímero de estireno	62
Figura 26. Grafica de optimización 0. A) Estireno, B) Ácido acrílico, C) Bisacrilamida.....	63
Figura 27. Grafica de optimización 2. A) Estireno, B) Ácido acrílico, C) Bisacrilamida.....	64
Figura 28. Grafica de optimización 3. A) Estireno, B) Ácido acrílico, C) Bisacrilamida.....	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Métodos cuantitativos de predicción en Quimiometría.	24
Tabla 2. Formulación empleada en el grupo de viales del Reactor I.	29
Tabla 3. Formulación empleada en el grupo de viales del Reactor II.	29
Tabla 4. Composiciones empleadas en el Reactor I trasladadas al reactor en condiciones supercríticas.....	38
Tabla 5. Composiciones empleadas en el Reactor II trasladadas al reactor en condiciones supercríticas.....	38
Tabla 6. Tabla de datos durante el proceso de presurización del reactor.....	41
Tabla 7. Tabla de datos durante el proceso de reacción.	42
Tabla 8. Resultados de polimerización en viales del Reactor I.	44
Tabla 9. Resultados de polimerización en viales del Reactor II.	45
Tabla 10. Fracciones peso del experimento del reactor II, prueba 2.	48
Tabla 11. Porcentajes de error obtenidos por cada método, en referencia a los valores asignados en las regiones espectrales de la Figura 14.	48
Tabla 12. Valores de error promedio porcentual, desviación estándar e intervalo de confianza del 99% en las optimizaciones.	51
Tabla 13. Rendimiento de las reacciones en condiciones supercríticas.....	52
Tabla 14. Composición inicial para las reacciones en scCO ₂ de la serie reactor I..	55
Tabla 15. Composición inicial para las reacciones en scCO ₂ de la serie reactor II.	55
Tabla 16. Reactor I empleando RAFT.....	56
Tabla 17. Reactor II empleando RAFT.....	56
Tabla 18. Composición masa de reactivos añadidos en la serie de viales del Reactor I.....	57
Tabla 19. Composición en masa de reactivos añadidos en la serie de viales del Reactor II.....	57
Tabla 20. Composición masa de reactivos del experimento 2 del reactor II, con agente RAFT.....	58
Tabla 21. Composición masa de reactivos requeridos para las reacciones en scCO ₂ . Base de cálculo libre de CO ₂	58

RESUMEN

Han surgido en los últimos años muchas técnicas de polimerización para mejorar la microestructura de los polímeros y de esta manera modificar sus propiedades, así como el desarrollo de técnicas de caracterización basadas métodos diversos.

Dado que el objetivo final de este trabajo es la creación de un método de caracterización de un copolímero sintetizado en un reactor a condiciones supercríticas de dióxido de carbono, es necesaria la realización de una curva de calibración previa. Se usó el software ASPEN como una herramienta de apoyo en la selección de condiciones de operación. Se realizaron experimentos cinéticos en viales y se caracterizó el polímero obtenido usando un espectrofotómetro infrarrojo por Transformada de Fourier equipado con un dispositivo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Se desarrolló un método de cuantificación rápida basado en FTIR-ATR para determinar el rendimiento de los copolímeros obtenidos.

El copolímero estudiado estaba constituido por tres monómeros de diferente naturaleza. Uno de ellos era tetradentado (bisacrilamida), los otros dos eran ácido acrílico y estireno. Las propiedades y características del polímero cambian significativamente de acuerdo con las condiciones de reacción, incluida la cinética de copolimerización. Cuando se llevó a cabo la copolimerización en presencia de un controlador que promueve la transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), el sistema era aún más complicado ya que parte del polímero inactivo puede reactivarse.

De los experimentos en masa realizados, se determinó la conversión y a partir de ello se seleccionó el de mayor rendimiento para realizarlo por triplicado en condiciones supercríticas. No obstante, el rendimiento obtenido fue muy bajo.

OBJETIVOS

General

Generar una metodología de caracterización rápida para redes poliméricas sintetizadas en sistemas de reacción que emplean dióxido de carbono en estado supercrítico como medio de dispersión.

Específicos

- Explorar la reacción de formación de redes poliméricas usando ácido acrílico o estireno entrecruzados con bisacrilamida en viales.
- Desarrollar un método de cuantificación rápida mediante espectroscopia de infrarrojo para determinar el rendimiento de los productos de reacciones de copolimerización.
- Explorar la reacción de formación de redes poliméricas usando ácido acrílico o estireno entrecruzados con bisacrilamida, empleando dióxido de carbono en condiciones supercríticas como medio de dispersión.
- Determinar el rendimiento de reacciones de copolimerización de ácido acrílico o estireno entrecruzadas con bisacrilamida en dióxido de carbono en condiciones supercríticas como medio de dispersión, así como la composición de los productos obtenidos.

HIPÓTESIS

- Es posible generar un método analítico empleando espectroscopia de infrarrojo y análisis quimiométrico a partir de muestras con distintas composiciones de estireno, ácido acrílico y bisacrilamida, sintetizadas en viales, a condiciones ambientales, para determinar la composición de monómeros incorporados a las redes poliméricas sintetizadas en dióxido de carbono supercrítico.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES.

1.1 Polímeros.

Un polímero es una sustancia creada por macromoléculas, las cuales son en sí el resultado de la unión química de una pluralidad de unidades repetitivas, llamadas monómeros (Carey, 2006) (Wade, 2004).

Para poder unir estas unidades hay diferentes caminos o rutas de síntesis. Principalmente se refieren a dos tipos de métodos de polimerización: por adición y por condensación.

1.1.1. Polimerización por adición mediante radicales libres.

Esta forma de polimerización se basa en unir unidades monoméricas constituidas por dobles enlaces vinílicos capaces de reaccionar entre sí. Para que esta reacción se lleve a cabo es necesaria la presencia de un compuesto que inicie la formación de radicales para con ellos abrir las dobles ligaduras vinílicas y comenzar la reacción. Este componente iniciador generalmente es un peróxido, el cual al descomponerse térmicamente empieza la formación de radicales. Adicionalmente algunos monómeros son capaces de iniciar este proceso de descomposición-generación de radicales al ser calentados (iniciación térmica).

El proceso de polimerización por adición radicalaria consta de tres pasos fundamentales:

- a) **Iniciación:** Es el mecanismo por el cual se empiezan a generar los radicales libres, ya sea provenientes de un iniciador que ataca una molécula de monómero o de la descomposición térmica del monómero. El número de radicales disponibles determinará la cantidad de cadenas a formarse y con ello su longitud, al haber una

cierta disponibilidad del monómero. El iniciador puede derivarse de compuestos azo- ($R-N=N-R'$) o peróxidos ($R-O-O-R'$).

- b) Propagación: Es el mecanismo por el cual una vez formados los radicales, estos atacan a otros monómeros incorporándolos en la cadena de polímero en formación. Durante este proceso las cadenas de polímero crecen hasta consumir el monómero disponible. Para cada monómero existe una constante cinética de propagación que nos permite conocer la reactividad bajo ciertas condiciones (temperatura principalmente) de ese monómero durante este proceso de la polimerización.
- c) Terminación: Cuando las cadenas poliméricas alcanzan un cierto tamaño, consumiendo así la mayor parte del monómero disponible, estas aún siguen portando un grupo radical en uno de sus extremos, el cual tiene mayor probabilidad de pegarse a otro grupo radical en el extremo de otra cadena que a una molécula de monómero, por lo que al encontrarse ambos radicales estos forman un enlace, terminando así el proceso de polimerización. El peso molecular de la cadena (asociado al número de unidades monoméricas finales en la molécula del polímero) será el resultado de la suma de los pesos moleculares de las cadenas que le dan origen durante la terminación.

Al polimerizar el monómero, el tamaño de las cadenas formadas dependerá de factores como la concentración del iniciador respecto de la cantidad de monómero disponible en el medio de reacción, de la cantidad de moléculas de monómero que se hayan adicionado durante la etapa de propagación. Se termina la reacción cuando se desactiven los radicales libres; esto puede ser por combinación de cadenas, dismutación o reacción con alguna impureza.

Debido a que este mecanismo es probabilístico, la distribución de los tamaños de las cadenas formadas será amplia, teniendo así cadenas de tamaños muy diversos. Esto constituye un problema en las propiedades físicas y mecánicas del polímero, ya que al no ser homogéneo el tamaño de las cadenas de las macromoléculas lo que se tiene es un “promedio” de esas propiedades de las cadenas individuales.

1.1.2. Copolimerización.

Los copolímeros son el resultado de la polimerización de dos o más monómeros de naturaleza diferente. El proceso de iniciación, al tener diferentes monómeros en las reacciones de copolimerización, en esencia es muy similar a solo tener un monómero. Sin embargo, la rapidez de reacción de un copolímero durante la propagación es muy distinta, ya que la actividad estará dada por el radical monomérico que se encuentre en el extremo de la cadena (Saldivar-Guerra, 2013).

Por otro lado, los copolímeros se clasifican de acuerdo con la distribución de monómeros en la cadena (Yurkanis Bruice, 2008):

- a) Aleatorios,
- b) Alternados,
- c) Bloque,
- d) Inserto.

Los copolímeros aleatorios son aquellos en que los monómeros están colocados de forma desordenada en la cadena Figura 1.

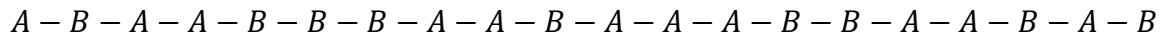


Figura 1. Esquema representativo de la molécula de un copolímero aleatorio.

Los copolímeros alternados tienen una composición equimolar, donde un eslabón de la cadena es el monómero A y el segundo es el B, y así sucesivamente, como se aprecia en la Figura 2.

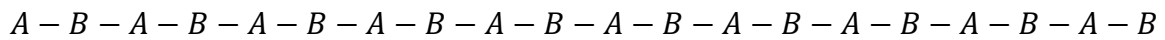


Figura 2. Esquema representativo de la molécula de un copolímero alternado.

En copolímeros por bloque, se crean cadenas largas de cada monómero que después se unen alternándose, un ejemplo es el polímero comercial es el estireno-butadieno (SB), Figura 3.

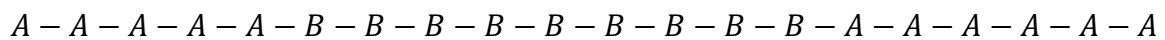


Figura 3. Esquema representativo de la molécula de un copolímero bloque.

Se crea un copolímero por inserto cuando en un monómero se insertan no solo dos cadenas, sino tres o cuatro, para esto debe de haber algún monómero que sirva como entrecruzante, como se aprecia en la Figura 4.

del radical vivo a un fragmento del controlador mismo (de menor peso molecular que la cadena). Figura 6.

Este mecanismo no solo controla el peso molecular de las cadenas. Al consumirse los monómeros, las cadenas dejarían de crecer, pero a diferencia de la polimerización convencional por radicales libres, al quedar un fragmento del controlador en el extremo de la cadena, esta permanece (potencialmente) viva. Por ello, al adicionar más monómero y calentar nuevamente, es posible continuar con el proceso de crecimiento de las cadenas. Más aún, es posible emplear otro monómero distinto para formar un copolímero en bloques, alternado o aleatorio, controlando también la arquitectura y disposición de los monómeros en las cadenas de polímero. Esto abre un sinfín de posibilidades para la generación de nuevos materiales.

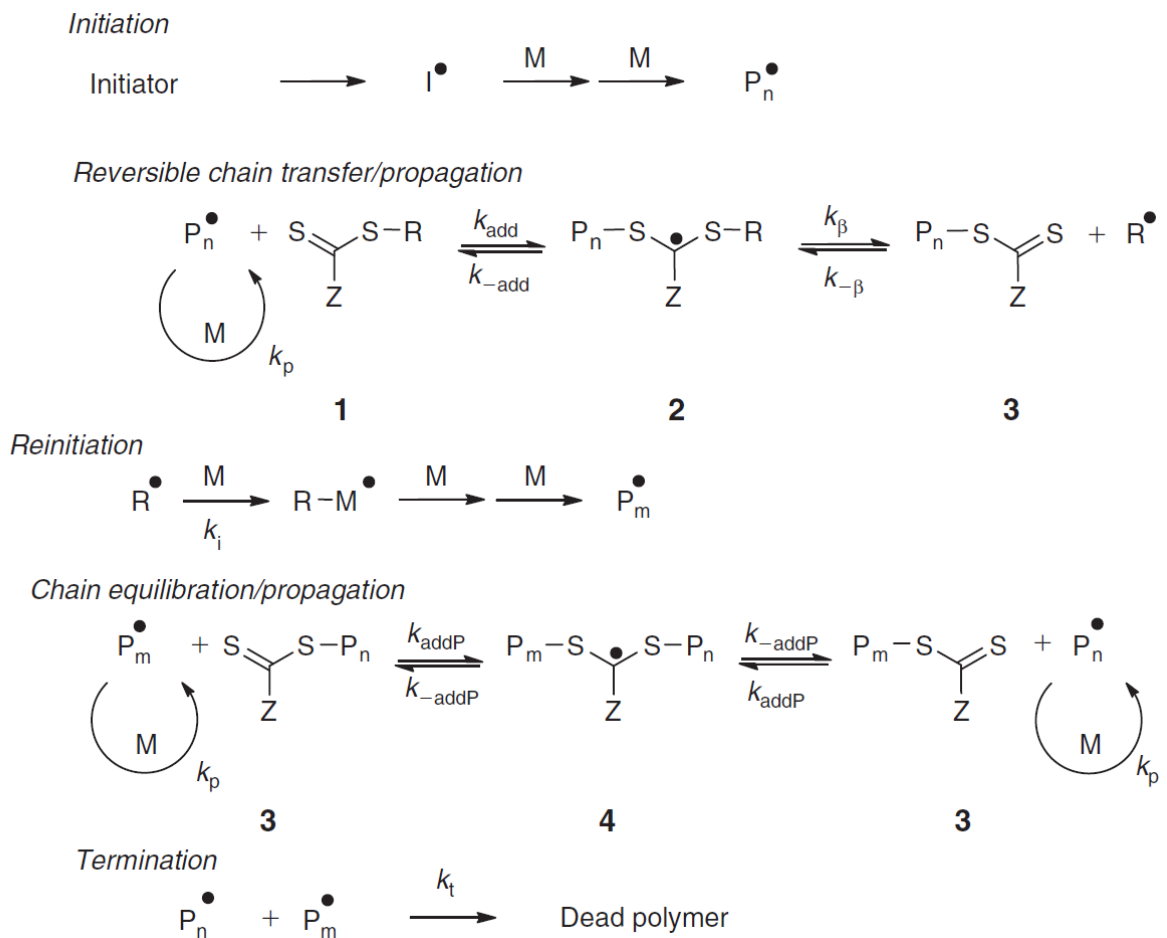


Figura 6. Mecanismo de reacción descrito para el proceso de polimerización vía RAFT (Graeme Moad, 2008).

Adaptado con permiso de Graeme Moad, Ezio Rizzardo, and San H. Thang. (2012). Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Third Update. Aust. J. Chem., 985-1076.

Al inicio del proceso de crecimiento de las cadenas se forman radicales de cadenas cortas (oligómeros). Los radicales se adicionan con el agente de transferencia de cadena, generando una especie intermedia con una constante cinética k_{ad} , la cual es diferente en magnitud a la constante que tendría el radical oligómero. Estos oligómeros intermediarios se pueden fragmentar generando cadenas más pequeñas con una constante cinética k_{-ad} , o dando una nueva especie durmiente y un radical ($R\cdot$) con la constante cinética k_{β} . Las especies radicalarias pueden reaccionar con la nueva especie durmiente con una constante cinética $k_{-\beta}$ o reiniciar la polimerización al incorporar monómeros a su estructura. La secuencia continúa hasta que todas las moléculas del agente RAFT hayan sido activadas. (Zuluaga, 2010).

Algunos de los controladores RAFT para llevar a cabo esta vía de polimerización son derivados de compuestos tiocarbonilto, algunos otros son derivados de ditioésteres, tiocarbamatos y xantatos. Todos ellos comparten la estructura química similar, esquematizada en la Figura 7 (Yeole, 2019).

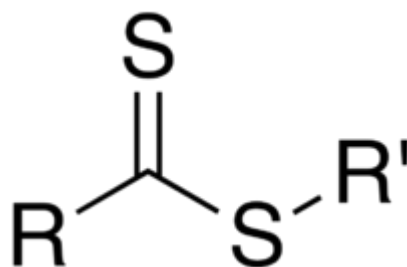


Figura 7. Estructura química de un compuesto tiocarbonilto.

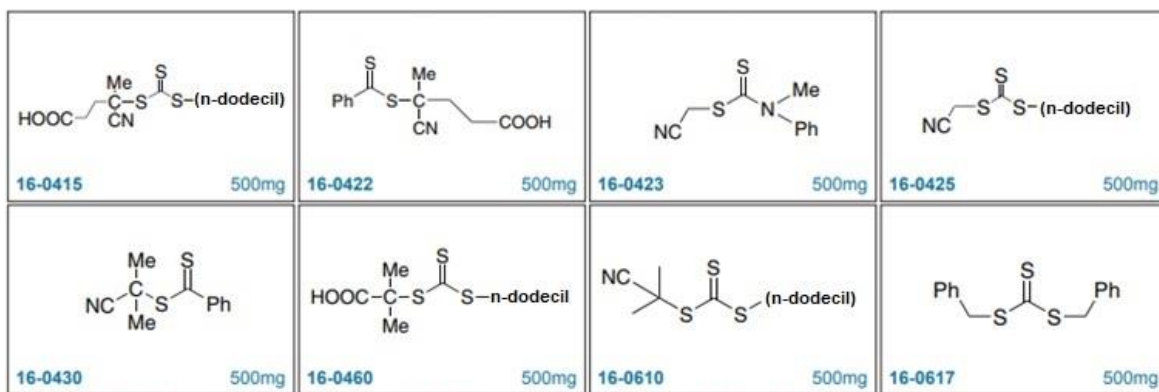
La probabilidad de transferencia de cadena está dada por la siguiente ecuación (Moad G., 2008):

$$\phi = \frac{k_{\beta}}{k_{\beta} + k_{-ad}}$$

El tiempo que dura el pre-equilibrio está dado por los valores de las constantes cinéticas.

La rápida formación de los radicales ($R\cdot$) hace que las cadenas inicien de forma casi simultánea, haciendo que la distribución de pesos moleculares sea cerrada.

La elección del controlador RAFT indicado para este tipo de experimentación se basó en los parámetros proporcionados en la página de STREM®. (CSIRO, 2018), resumidos en la Figura 8.



96-4700 Kit de agente RAFT para controlar las polimerizaciones a nivel molecular

Contiene el tamaño de unidad más pequeño de cada uno de los ocho compuestos a continuación. Los componentes están disponibles para venta individual. Los agentes RAFT se pueden combinar con los monómeros de la tabla.

Agente RAFT- Coincidencia de monómero							
Catálogo de flujo #	 estirenos	 acrilatos	 acrilamidas	 metacrilatos	 metacrilamidas	 éster de vinilo	 vinil amida
16-0423	--	--	--	--	--	+++	+++
16-0425	+++	+++	+++	--	--	--	--
16-0430	++	+	--	+++	+++	--	--
16-0422	++	+	+	+++	+++	--	--
16-0610	+++	++	++	+++	+++	--	--
16-0415	+++	++	++	+++	+++	--	--
16-0460	+++	++	++	+	+	--	--
16-0617	++	++	++	--	--	--	--

Figura 8. Tabla de compatibilidades de monómeros genéricos con diferentes agentes RAFT.

Tomado de STREM® (CSIRO, 2018),

https://www.strem.com/catalog/index.php?x=0&y=0&keyword=RAFT+agents&page_function=keyword_search

La selección del controlador RAFT se corroboró en otra fuente que se dedica a la venta de reactivos RAFT (Boron Molecular, 2018), como se plasma en la Figura 9.








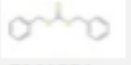
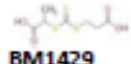
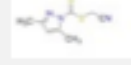

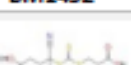
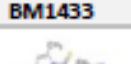
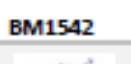
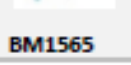
	Estirenos 	Acrilatos 	Acrilamidas 	Metacrilatos 	Metacrilamidas 	Ester de vinilo 	Vinil amidas 
 BM1351	●	●	●	●	●	●	●
 BM1429	●	●	●	●	●	●	●
 BM1481*	●	●	●	●	●	●	●
 BM1432	●	●	●	●	●	●	●
 BM1433	●	●	●	●	●	●	●
 BM1542	●	●	●	●	●	●	●
 BM1565	●	●	●	●	●	●	●
 BM1434	●	●	●	●	●	●	●
● Excelente control de polidispersidades estrechas de peso molecular (<1.1)				● Excelente control de polidispersidades moderadas de peso molecular			
● Buen control de peso molecular amplias polidispersidades (>1.3)				● No adecuado			

Figura 9. Esquema para la selección del controlador RAFT indicado para diferentes monómeros.

Tomado de (Boron Molecular, 2018), <http://www.boronmolecular.com/raftmonotable>.

1.2 Reacciones en condiciones supercríticas.

Un fluido supercrítico es aquel que se encuentre por encima de su punto crítico. Su comportamiento es un híbrido entre líquido y gas, se puede difundir como un gas y disolver como un líquido. Los fluidos clorofluorocarbonos (CFC) se comportan de manera excelente en este aspecto, pero por cuestiones ambientales no son los más ideales; por lo que resulta conveniente usar dióxido de carbono (CO₂) (Miguel Herrero, 2010).

La polarizabilidad es el factor más importante, no tanto la temperatura; a mayor polarizabilidad del disolvente supercrítico disminuye la presión para disolver el soluto o el polímero no polar. A temperaturas altas se comportan como un compuesto no polar, por lo que se deben de usar presiones muy altas; además la formación de complejos y enlaces de hidrógeno aumentan la resistencia del disolvente del fluido supercrítico. Los polímeros que tienen una alta solubilidad en CO₂ tienen un esqueleto flexible, por lo tanto, un T_g baja (Maartje, 2005).

El dióxido de carbono es similar al perfluoroetano y también al metano, con algunas ventajas. El CO₂ supercrítico ayuda a ajustar propiedades del polímero final, manipulando la densidad del fluido supercrítico, además de que facilita la eliminación del solvente.

1.3 Quimiometría.

Según (D. L. Massart, 1997) la quimiometría se puede definir de la siguiente manera: “La Quimiometría es una disciplina química que utiliza matemáticas, estadística y la lógica formal para seleccionar e incluso diseñar procedimientos experimentales óptimos; proporcionar la máxima información química relevante mediante el análisis de los datos; y obtener conocimientos sobre sistemas químicos.”

De acuerdo con Booksh y Kowalski (Kowalski, 1994) los métodos de calibración se pueden clasificar en función de la dimensión de los datos disponibles generados por los instrumentos.

a) univariable

- Datos de orden cero: medidas con un solo valor numérico generando un escalar, como la medida de pH. Usa estadística univariable y regresión lineal univariable. Toma en cuenta la presencia de un solo componente químico.

b) multivariable

- Datos de primer orden: medidas que generan un vector de datos, como los espectrómetros; usando estadística multivariable.
- Datos de segundo orden: genera una matriz, dando una estructura tridimensional de datos por muestra. Se puede resolver como si fuera de primer orden al desdoblar los datos.
- Datos de orden superior: Produce una estructura tridimensional por muestra, como los instrumentos de espectroscopia de fluorescencia a diferentes longitudes de onda.

De acuerdo con Ramis y García (Alvarez-Coque, 2001) los métodos cuantitativos de predicción se pueden representar de la siguiente manera:

Tabla 1. Métodos cuantitativos de predicción en Quimiometría.

Problema		Algunos métodos
Lineal	Simple	Regresión lineal Simple (RLS)
	Múltiple	Regresión lineal múltiple (RLM) Regresión de componentes principales (RCP o' PCR)
	Multivariante	Regresión de mínimos cuadrados parciales multivariante (RMCP2)
No lineal	Simple	Regresión cuadrática simple (RCS) Regresión polinómica simple
	Múltiple o Multivariante	Redes neuronales (RN)

Tomando en cuenta que los datos obtenidos por el FTIR-ATR son vectores, es decir, datos de primer orden por lo que se resuelve por regresión múltiple donde se utilizó una PCR (Regresión sobre Componentes Principales) y por regresión multivariante que se utilizó una Regresión de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) (en inglés Partial Least Squares). La razón por la que se eligieron estos dos métodos es porque el sistema es lineal pero no simple, por lo que las técnicas favorables son la PCR y la PLS. Parte del objetivo de este trabajo es encontrar cuál es la mejor ruta entre estas dos opciones.

1.3.1 Regresión múltiple.

Consiste en crear un modelo matemático descrito por una ecuación lineal donde esté relacionada una variable dependiente y con una serie de variables independientes (Devore, 2008).

Se suele disponer de más estándares que de coeficientes a determinar ($n > m + 1$); el modelo habitual es el siguiente:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_mx_m$$

Cuando se tienen la misma cantidad de estándares que, de coeficientes, estos se hallan resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$y_i = b_0 + b_1x_{1i} + b_2x_{2i} + \dots + b_jx_{ji} + b_mx_{mi}$$

Donde i representa cualquiera de los $n = m + 1$ estándares. En notación matricial, la forma sería:

$$\mathbf{y} = \mathbf{Xb}$$

El valor de r^2 nos puede ayudar para comparar el funcionamiento de cada modelo.

1.3.1.1 Regresión sobre componentes principales (PCR).

Hay un problema en las regresiones lineales. Las correlaciones entre variables predictoras suelen conducir a complicaciones matemáticas, que resultan en falsas predicciones de y . Es por ello que se realiza primero un Análisis en Componentes Principales (PCA) y después se realiza una PCR sobre la matriz de los parámetros a estimar.

Un PCA es un cambio en la dirección y dimensionalidad de los ejes. Cuando hay muchas variables, se transforman en una cantidad inferior de variables ortogonales que contienen la información principal.

Un problema con esta técnica es que a veces los componentes principales escogidos no son los óptimos y se puede llegar a perder valiosa información. (Jolliffe, 1982). Esto se debe a que el modelo de variaciones no tiene mucha correlación con las respuestas, por lo que se han desarrollado otros métodos para concentrar la máxima predicción en los componentes principales.

1.3.2 Regresión Multivariante.

Como su nombre lo dice se aplica cuando hay una situación con respuesta multivariante. La principal diferencia entre este tipo de regresión y la múltiple es que estos métodos generan un sistema de ecuaciones como respuestas; como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned}
 y_1 &= b_{01} + b_{11}x_1 + b_{21}x_2 + \dots + b_{j1}x_j + \dots + b_{m1}x_m \\
 &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\
 y_k &= b_{0k} + b_{1k}x_1 + b_{2k}x_2 + \dots + b_{jk}x_j + \dots + b_{mk}x_m
 \end{aligned}$$

Tanto en los métodos múltiples como multivariantes, existe la necesidad de agregar variables predictoras para que surja una respuesta a través de distintas varianzas. Por lo tanto, el método de Análisis en Componentes Principales (PCA) es un tanto aceptado; al igual que el modelo de avance, transforma los problemas multivariantes en predicciones múltiples, más fáciles de resolver.

1.3.3 Regresión sobre mínimos cuadrados parciales (PLS).

Tanto la PCR como la PLS se resuelven a través de una calibración inversa, remplazan las variables originales con combinaciones lineales de los factores. La diferencia entre estos métodos es cómo calculan los factores (Kenneth R. Beebe, 1998). Una gran ventaja que tiene PLS sobre PCR es que la cantidad óptima de vectores incluidos en el modelo de regresión generalmente es menor que en la PCR, por lo que es más fácil de resolver y es más exacto.

En el método PLS, a las variables que tienen alta correlación con las variables de respuesta se les da un peso extra; de esta manera serán más efectivas en la predicción (James N. Miller, 2002).

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.

2.1. Reactivos.

AA: Ácido acrílico de Sigma Aldrich, pureza 99%.

BIS: N-N-Bisacrilamida de Sigma Aldrich, pureza del 99%.

STY: Estireno de Sigma Aldrich, pureza del 98%.

AIBN: Azobisisobutironitrilo de BASF, pureza del 99% como iniciador.

RAFT: Ácido (4-ciano-4-docecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil pentanoico, de Sigma Aldrich pureza del 97% como controlador RAFT.

CO₂: Dióxido de carbono de Infra, pureza 99.999%.

N₂: Nitrógeno de Infra, pureza 99.999%.

2.2. Reacciones en viales.

2.2.1. Composiciones.

En este experimento se usan tres monómeros diferentes el AA, la BIS y el STY; de los cuales la N-N-Bisacrilamida funciona como entrecruzante, por lo que el estireno y el ácido acrílico son otros componentes.

En la primera fase se varían las concentraciones de estireno y bisacrilamida, manteniéndose constante el ácido acrílico; a esta parte experimental se le llama “Reactor I”, la cual consta de 4 diferentes experimentos, de los cuales cada uno tiene 4 repeticiones, dando un total de 16 pruebas. Los diferentes niveles de concentración para cada monómero se definieron con base en la naturaleza polar y no polar de los reactivos.

En la Tabla 2 se muestran las cantidades a utilizar para el Reactor I.

Tabla 2. Formulación empleada en el grupo de viales del Reactor I.

Masa (g)	Experimento			
Compuesto	1	2	3	4
AA	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
STY	1.9965	1.9845	1.9695	1.8496
BIS	0.0030	0.0150	0.0300	0.1500
AIBN	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
RAFT	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
Suma	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000

En la segunda parte experimental, denominada “Reactor II”, se mantiene constante la concentración de bisacrilamida, variando las composiciones de ácido acrílico y estireno. Este diseño consistió de 6 diferentes experimentos por realizar por triplicado, dando un total de 18 pruebas.

Tabla 3. Formulación empleada en el grupo de viales del Reactor II.

Masa (g)	Experimento					
Compuesto	1	2	3	4	5	6
AA	0.2000	0.9999	1.9997	2.7694	2.9694	0.0000
STY	2.7694	1.9695	0.9697	0.2000	0.0000	2.9694
BIS	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300
AIBN	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
RAFT	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
Suma	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000

2.2.2. Procedimiento.

- En cada vial se introducen un aproximado de 3 gramos de la mezcla reaccionante.
- Una vez cargados se procede a tapar con una tapa de aluminio e inertizar usando nitrógeno (N_2) durante 3 minutos a una presión de 15 psi, con el propósito de desplazar el aire que permanece adentro.
- Después se introducen en el bloque de calentamiento que se encuentra a una temperatura de $70^{\circ}C$.
- El tiempo aproximado de reacción es de 72 horas.
- Al salir se enfría el vial, se rompe y se recupera el producto terminado.
- Después hay que pulverizar prácticamente el material, lo cual se lleva a cabo usando diferentes herramientas como son pinzas, lima y una pequeña sierra.



Figura 10. Bloque de calentamiento empleado en las cinéticas en viales.

- Se coloca el polvo en charolas de aluminio, las cuales se introducen a la estufa de vacío a una presión de 8 inHg, y una temperatura de 70°C, durante 48 horas. Lo anterior tiene el propósito de eliminar el monómero que no haya reaccionado.
- Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se sacan las charolas y se procede a pesar el polímero; de esta manera se obtienen los rendimientos de las reacciones.



Figura 11. Estufa de vacío para la preparación de muestras.

2.3. Espectrofotometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier-Reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).

Se usa un espectrofotómetro infrarrojo para obtener los espectros de cada polímero que se obtuvo durante la parte experimental. El equipo debe de estar en una resolución de 4.0 cm^{-1} , 128 escaneos y el plato de calentamiento a una temperatura de 30°C.

- Primero hay que correr un blanco, que corresponde al equipo sin sustancia en él; después colocar la muestra a analizar y así sucesivamente; este ejercicio se debe hacer por triplicado, donde en cada ocasión se analizan diferentes porciones del mismo lote.
- Una vez terminadas las tres pruebas, hay que limpiar la superficie con acetona para evitar la contaminación entre muestras. Esto ayuda a diseñar una curva de calibración junto con un software de computadora Essential FTIR ® V3.50.075.



Figura 12. Espectrofotómetro infrarrojo (FTIR) marca MIDAC modelo M1000, con sistema ATR marca PIKE.

2.4. Generación de Curva Patrón.

Se pueden desarrollar las curvas teóricas de los polímeros mediante el uso de matemáticas espectrales. Esto se puede llevar a cabo usando el software de computadora Ohmic Spectral Files ® V 7.3.

- Elegir los polímeros a usar y pasarlos a la misma resolución, en este caso es de 8cm^{-1} ; ya que a pesar que dos de ellos tenía una mejor resolución el tercero no contaba con estas condiciones.
- Multiplicar la curva espectral por la fracción de composición y sumarlas, para obtener el resultado final.
- Ya que se tiene los datos experimentales y teóricos, se procede a usar otro software llamado TQ Analysis ® para comparar los resultados, así como las técnicas para modelar.

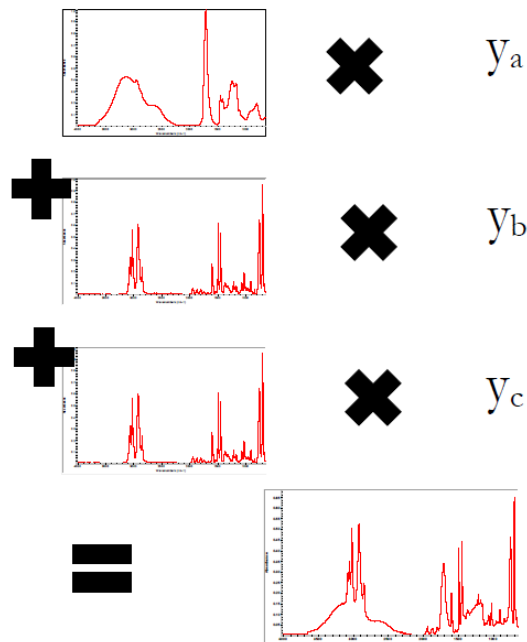
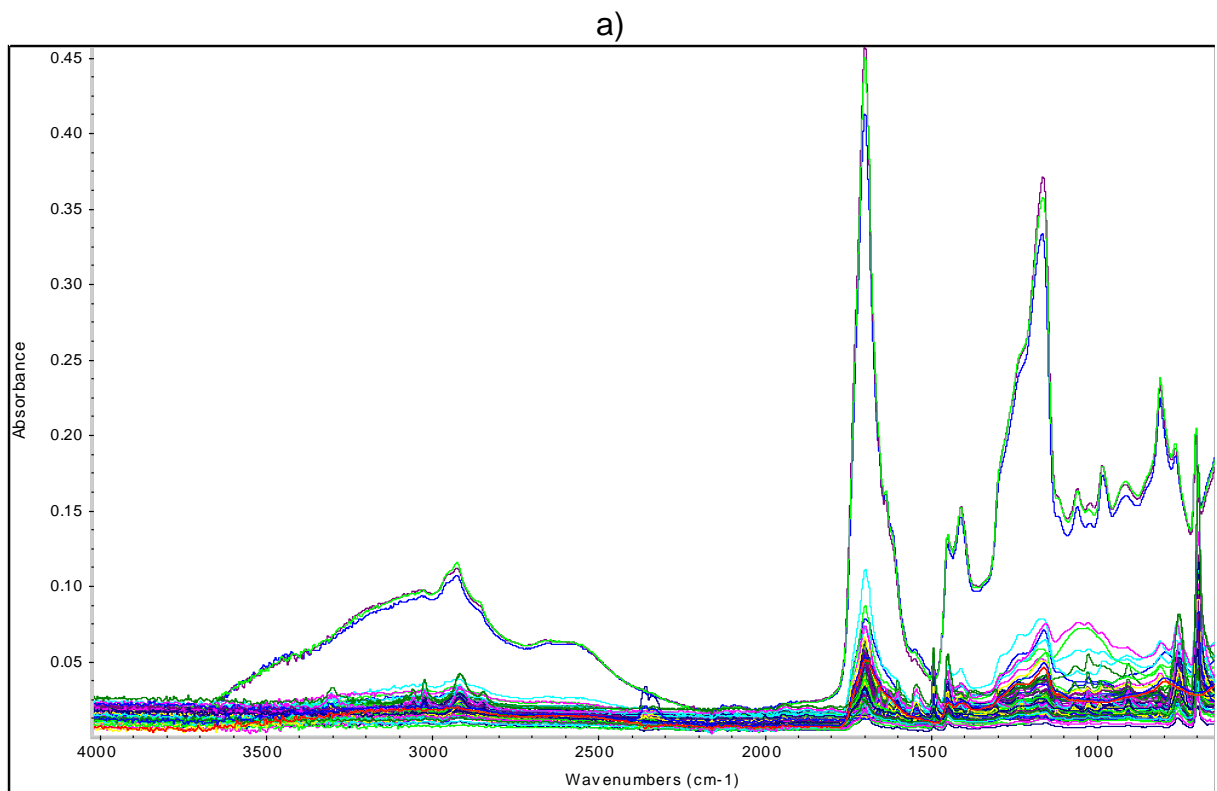


Figura 13. Esquema representativo de la función de matemáticas espectrales, donde y_i representa la fracción masa de cada componente (espectro homopolímero) en la mezcla teórica sugerida.

2.5. Comparación de Datos, Métodos y Rangos.

Se tienen dos tipos de datos, experimentales y teóricos; dos métodos, que son PLS y PCR; así como dos rangos de medición, uno que se basa en espectros encontrados en las bibliotecas y los sugeridos por el programa de la computadora. Lo anterior da un total de 8 diferentes posibilidades, por lo que se procede a realizar una tabla de comparación, midiendo el error promedio, su desviación estándar y el intervalo de confianza del 99%, para determinar cuál es la mejor para el diseño de la curva de calibración que más adelante se utilizará. Dentro de la misma opción se encontró que hay diferentes valores en las regiones que pueden funcionar, con un rango de error muy pequeño en cada elección.



b)

Calibrate Quantify Explain Close Performance Index: 94.8 Previous: -38.8 Calibrated

Description Pathlength Components Standards Spectra Regions Corrections Other Report

Suggest... Evaluate... Open Standard... View Standards Sort Standards Ignore Missing Data

Standards

Show spectrum titles
 Show spectrum file names
 Restrict Y-axis range in standard spectra
 Restrict Y-axis range in sample spectra
0.000 Start 1.500 End

Standards Spectra

X axis unit	Wavenumbers (cm-1)
Y axis unit	Absorbance
Spectral range	647.965 - 4022.782
Data spacing	3.8569

Missing Data

Indicator value

Standards Table: 25 Calibration, 4 Validation, 61 Ignore

Index	Select	File Name	Usage	STY	AA	BIS
1		ac prueba 1.spc	Ignore	0.0000	0.9899	0.0101
2		ac prueba 2.spc	Ignore	0.0000	0.9899	0.0101
3		ac prueba 3.spc	Ignore	0.0000	0.9899	0.0101
4		i,1 prueba 1.spc	Ignore	0.6646	0.3344	0.0010
5		i,1 prueba 2.spc	Ignore	0.6646	0.3344	0.0010
6		i,1 prueba 3.spc	Ignore	0.6646	0.3344	0.0010
7		i,1,r prueba 1.spc	Ignore	0.9177	0.0723	0.0099
8		i,1,r prueba 2.spc	Ignore	0.9177	0.0723	0.0099
9		i,1,r prueba 3.spc	Ignore	0.9177	0.0723	0.0099
10		i,2 prueba 1.spc	Calibration	0.6620	0.3330	0.0050
11		i,2 prueba 2.spc	Ignore	0.6620	0.3330	0.0050
12		i,2 prueba 3.spc	Ignore	0.6620	0.3330	0.0050

c)

Calibrate Quantify Explain Close Performance Index: 94.8 Previous: -38.8 Calibrated

Description Pathlength Components Standards Spectra **Regions** Corrections Other Report

Suggest... Edit Regions... Sort Regions...

Regions Table

Index	Region Type	Location	% or Ht	Baseline Type	Point 1	Point 2	Offset
1	Spectrum Range	3,853.08		None			
		3,660.23					
2	Spectrum Range	3,656.37		None			
		2,171.45					
3	Spectrum Range	1,955.47		None			
		740.53					
4							

Components in Regions Table

Index	Measurement Location / Range	STY	AA	BIS
1	3853.08 - 3660.23	+		
2	3656.37 - 2171.45		+	+
3	1955.47 - 740.53		+	+

Figura 14. Esquema de construcción de una curva de calibración en el software de análisis TQ Analyst® v.8.0. Cada espectro adquirido y/o procesado mediante matemáticas espectrales a), se asocia en una tabla de componentes donde se alimentan el nombre de cada archivo asociado a un espectro adquirido o generado, la forma de uso de ese dato (validación, calibración, se ignora el dato) y el contenido de monómeros, estireno (STY), ácido acrílico (AA) y del entrecruzante N,N'-metileno-bisacrilamida (BIS) agregado o simulado en cada muestra, b). Por último, se sugieren regiones del espectro en donde se ubican los cambios en la señal del espectro asociados a cada monómero c) y si estos cambios requerirán edición adicional.

2.6. Síntesis de redes poliméricas en fluidos supercríticos.

Se propuso un experimento a realizar en condiciones supercríticas, pero variando el tiempo de reacción, siendo 3 pruebas diferentes.

2.6.1. Cálculos para Estimar Condiciones Supercríticas de las Mezclas de Reacción Propuestas Usando Aspen Plus® V.8.8.

Usando un software de simulación por computadora se pueden crear las curvas envolventes de presión contra temperatura, para determinar la curva de equilibrio líquido-vapor y de esta manera asegurar que el reactor estará en condiciones supercríticas.

- Se debe de alimentar el software con las cantidades de cada componente a usar, así como el modelo que se quiere utilizar, en este caso es Peng-Robinson.
- Dado que son dos “reactores” diferentes, uno con 4 y el otro con 6 experimentos, hay dos gráficas con sus correspondientes curvas de equilibrio.
- Se determina que la temperatura de operación del sistema es de 70°C y con ellos se sabe la presión mínima que debe haber dentro del reactor.

Tabla 4. Composiciones empleadas en el Reactor I trasladadas al reactor en condiciones supercríticas.

% Masa	Experimento			
Compuesto	1	2	3	4
CO ₂	85	85	85	85
AA	4.9993	4.9993	4.9993	4.9993
STY	9.9827	9.9227	9.8477	9.2478
BIS	0.0150	0.0750	0.1500	0.7499
AIBN	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
RAFT	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
Suma	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000

Tabla 5. Composiciones empleadas en el Reactor II trasladadas al reactor en condiciones supercríticas.

% Masa	Experimento					
Compuesto	1	2	3	4	5	6
CO ₂	85	85	85	85	85	85
AA	0.9999	4.9993	9.9987	13.8472	14.8470	0.0000
STY	13.8472	9.8477	4.8484	0.9999	0.0000	14.8470
BIS	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500
AIBN	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
RAFT	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
suma	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000

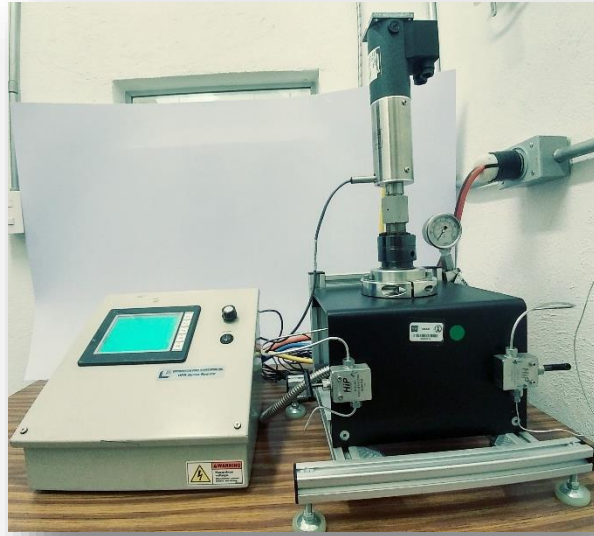
2.6.2. Preparación de reactor supercrítico.

- Abrir las válvulas correspondientes que van desde el tanque de dióxido de carbono (CO_2) hasta la bomba que va a inyectar el fluido al reactor. El equipo de bombas debe de estar enfriado a una temperatura de 6°C , por lo que es necesario un baño de agua fría que debe de recircular alrededor de los pistones.
- En lo que se enfría el sistema se procede a preparar la solución que se verterá dentro del reactor, tomando en cuenta que son 10 gramos y que representa sólo el 15% de la masa total.
- Hay que verter la solución preparada, tapar el reactor, conectar el cableado y presurizar a una presión aproximada de 2400 psi. Durante este tiempo se deben de registrar los datos que se muestran en la Tabla 6.

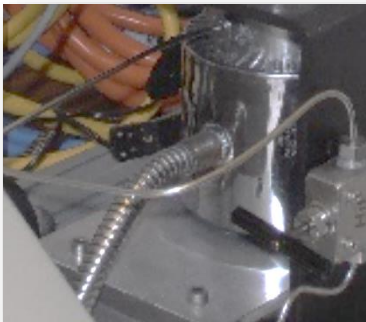
a)



b)



c)



d)



Figura 15. Sistema de reacción para la síntesis de redes poliméricas en fluidos supercríticos. a) Bomba de pistones de alta presión marca ISCO modelo 260D para la alimentación a alta presión del CO₂ hacia el reactor. b) Sistema de reacción empleado de la marca Supercritical Fluid Technologies, Inc. Modelo HPR-Series 1. c) Detalle lateral donde se observa el enchaquetado que calienta al reactor. d) Detalle frontal donde se observan las válvulas de entrada/salida conectadas directamente al vaso del reactor.

Tabla 6. Tabla de datos durante el proceso de presurización del reactor.

Condiciones	Prueba				
	Refill 0	Run 0	Refill 1	Run 1	Run 2
T ₀ reactor (°C)					
T _f reactor (°C)					
P ₀ reactor (psi)					
P _f reactor (psi)					
tiempo (s)					
T ₀ baño (°C)					
T _f baño (°C)					
P ₀ bomba (psi)					
P _f bomba (psi)					
Flujo (mL/min)					
T ₀ ambiente (°C)					
T _f ambiente (°C)					
V ₀ (mL)					
V _f (mL)					
CO ₂ ambiente (ppm)					

- Una vez presurizado el reactor, se enciende la agitación a 510 rpm y el calentamiento en la chaqueta a 70°C; hay que anotar ciertos datos las veces que sean necesarias en la Tabla 7.
- Una vez que pasó el tiempo de reacción correspondiente, se procede a detener la agitación y el calentamiento para que en unos minutos después se pueda abrir la válvula de desfogue. De esta forma se podrá desmontar la propela y sacar el polímero resultante.

Tabla 7. Tabla de datos durante el proceso de reacción.

Hora					
T reactor (°C)					
T chaqueta (°C)					
Set Point (°C)					
Rpm					
Presión (psi)					
T ambiente (°C)					
CO2 ambiente (ppm)					

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

3.1 Cinética y síntesis de redes poliméricas a conversión máxima alcanzada en viales.

El número de pruebas que se presentan en las siguientes tablas, son el número de repeticiones que se le realizó a cada vial. En el caso del reactor I, fueron 4, dando el resultado de 16; para el reactor II fueron 3, dando un resultado de 18.

De las 16 pruebas que se realizaron para el reactor I, dos de las muestras se perdieron en el momento que se extrajeron las charolas de la estufa de vacío, ya que al manipularlas se cayeron al piso y no se sabía cuál de las muestras correspondía a cada experimento; por lo que al final quedaron 14 materiales. En la Tabla 8 se muestran los resultados de esta parte experimental.

Tabla 8. Resultados de polimerización en viales del Reactor I.

Reactor I				
Prueba 1				
Vial	1	2	3	4
Carga 0 (g)	3.0085	3.0075	3.7500	2.8740
Rendimiento	95.99%	85.07%	91.69%	95.03%
Prueba 2				
Vial	1	2	3	4
Carga 0 (g)	3.0865	2.9987	3.2618	2.9685
Rendimiento	91.01%	91.34%	81.53%	89.99%
Prueba 3				
Vial	1	2	3	4
Carga 0 (g)	3.2574	2.9885	3.0291	3.0286
Rendimiento	84.09%	93.19%	92.47%	92.09%
Prueba 4				
Vial	1	2	3	4
Carga 0 (g)	2.9943	3.0005	3.0067	3.0036
Rendimiento	92.47%			85.25%
Rendimiento promedio	90.89%	89.87%	88.56%	90.59%
Desviación estándar	0.0432	0.0348	0.0498	0.0356

Del reactor II, dos experimentos no fueron exitosos (no hubo reacción; quedando en solución acuosa), por lo que sólo se tienen 16 viales. En la Tabla 9 se muestran los resultados.

Tabla 9. Resultados de polimerización en viales del Reactor II.

Reactor II						
Prueba 1						
Vial	1	2	3	4	5	6
Carga 0	3.0221	3.0227	3.0010	3.0088	3.0080	3.0010
Rendimiento	94.78%	93.18%	73.87%	-	51.53%	78.93%
Prueba 2						
Vial	1	2	3	4	5	6
Carga 0	3.0254	3.0454	3.0967	5.9903	3.0467	3.0056
Rendimiento	91.60%	89.06%	78.15%	76.08%	-	88.66%
Prueba 3						
Vial	1	2	3	4	5	6
carga 0	3.0105	3.0109	3.0057	2.9948	2.9936	2.9938
Rendimiento	84.64%	89.29%	58.28%	74.36%	72.89%	45.96%
Rendimiento promedio	90.34%	90.51%	70.10%	75.22%	62.21%	71.18%
Desviación estándar	0.0423	0.0189	0.0854	0.0086	0.1068	0.1827

En total, de los 14 viales del reactor I y 16 del reactor II, se tienen 30 para construir la curva de calibración.

La parte central del análisis de estas tablas, es la parte estadística para saber que experimento tiene mayor repetitividad y rendimiento de reacción ya que sería el elegido para realizarlo en condiciones supercríticas. A pesar de que los resultados del reactor I, son muy favorables en general; el vial 2 del reactor II, tiene la mejor desviación estándar con un valor de 0.0189 y con un buen rendimiento de reacción (90.51%), por lo que es el experimento elegido para realizarse en el reactor a condiciones supercríticas.

3.2 Curvas Presión versus Temperatura.

Para saber los valores de operación en que se realiza el experimento en condiciones supercríticas, se construyeron las curvas que se presentan en el Anexo 2. Curvas de Presión versus Temperatura, para identificación de zonas supercríticas.

Como se decidió realizar el experimento del reactor II, prueba 2, se usa la gráfica de la Figura 22. Dado que se va a trabajar a 70°C, la presión mínima de operación es de 150 bar o 2157.57 psi.

3.3 Resultados de pruebas de Espectrofotometría de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR-ATR).

En esta parte se realizó una tabla donde se comparan los diferentes métodos (PLS y PCR), con los valores tanto teóricos como experimentales; estas cuatro posibilidades a su vez se compararon con el criterio del software y los valores ingresados de forma manual; dando un total de 8 casos a analizar, como se muestra en la Tabla 11.

Se tienen 30 viales, pero para cada experimento se realizó su prueba de espectrofotometría por triplicado, dando un total de 90 espectros experimentales y 30 teóricos.

En el Anexo 3. Espectros se presentan los espectros de los homopolimeros de AA, BIS y STY. Donde las bandas del grupo C=O están entre 1800 y 1640 cm^{-1} , el grupo aromático entre 800 y 600 cm^{-1} , entre 1640 y 1400 cm^{-1} es el grupo N-H.

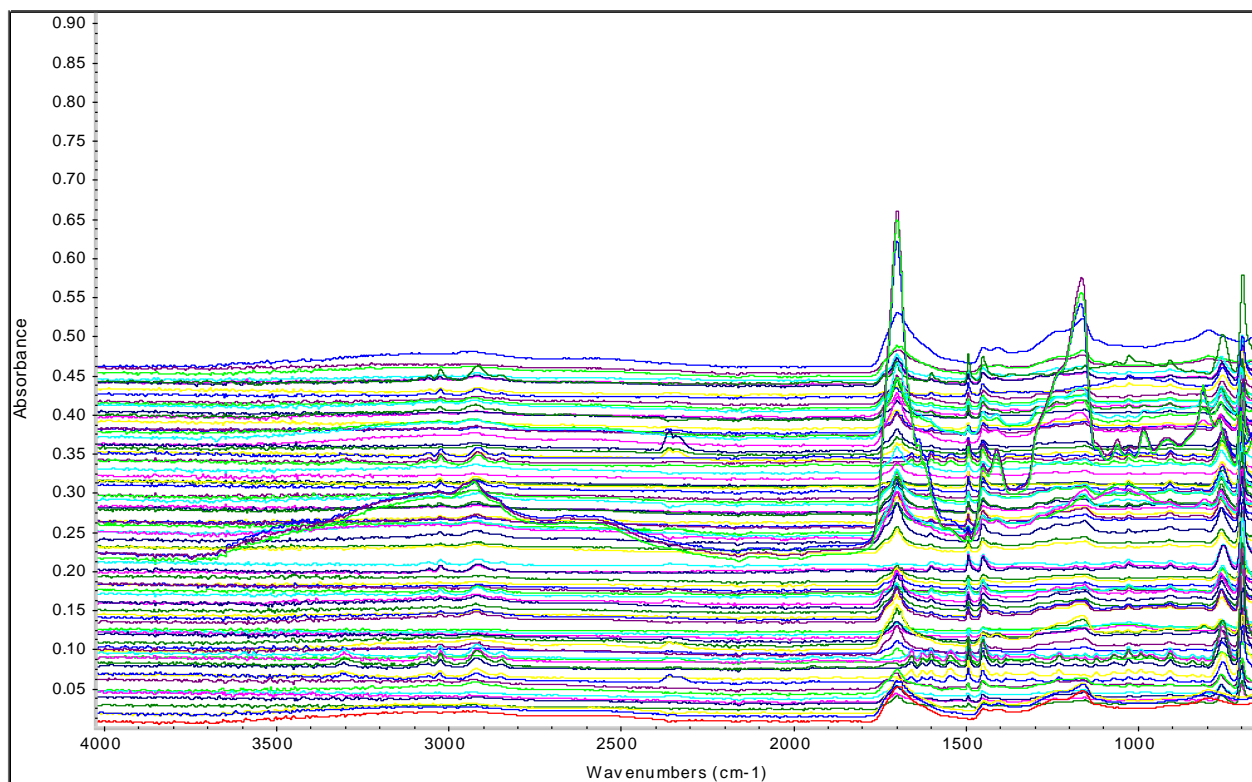


Figura 16. Espectros FTIR-ATR obtenidos experimentalmente de las pruebas cinéticas con viales a máxima conversión.

Para la forma automática, el software realiza una comparación entre bandas de los espectros y donde detecte variaciones de intensidad en alguna región de número de onda, lo guarda como un grupo funcional; para después mostrar el valor de la concentración final que hay en el polímero. Se compara la concentración inicial y la final para determinar el porcentaje de error que hay en el método, así como la desviación estándar y el límite de confianza del 99%.

Tabla 10. Fracciones peso del experimento del reactor II, prueba 2.

Compuesto	Fracción peso
STY	0.6594
AA	0.3306
BIS	0.0100

Tabla 11. Porcentajes de error obtenidos por cada método, en referencia a los valores asignados en las regiones espectrales de la Figura 14.

Método	Espectros	Error promedio (%)	Desviación estándar	Límite de confianza del 99%
PCR automático	Experimental	17.60%	0.1182	0.1944
PCR manual	Experimental	11.98%	0.1542	0.2537
PLS automático	Experimental	6.68%	0.0896	0.1473
PLS manual	Experimental	14.36%	0.1218	0.2004
PCR automático	Teórico	156.97%	1.6753	2.7563
PCR manual	Teórico	706.18%	10.2492	16.8625
PLS automático	Teórico	217.97%	1.2371	2.0353
PLS manual	Teórico	119.50%	0.6118	1.0065

Tomando en cuenta los resultados de la Tabla 11, se determinó que el mejor método es PLS automático experimental, ya que no solamente tiene el menor error promedio, sino también su desviación estándar y su intervalo de confianza del 99%, el cual presenta el valor más pequeño de entre todos los demás. Esto nos dice que el software trabaja de una manera óptima y que los métodos son los correctos. Ya que a pesar de que el problema es lineal al resolverse de manera multivariante da unos mejores resultados que de manera múltiple.

A pesar de tener estos buenos números, también se pueden tener otras opciones moviendo las regiones de búsqueda, por lo que se propusieron otros dos métodos, llamados optimización 2 y optimización 3.

3.3.1. Otras opciones de rangos en las regiones de búsqueda.

En la opción 0, es decir, el método PLS automático experimental original, donde se utilizan los valores que detectó el software, como se muestra a continuación:

Regions Table				
Index	Region Type	Location	% or Ht	Baseline Type
1	Spectrum Range	3,853.08		None
		3,660.23		
2	Spectrum Range	3,656.37		None
		2,171.45		
3	Spectrum Range	1,955.47		None
		740.53		
4				

Components in Regions Table				
Index	Measurement Location / Range	STY	AA	BIS
1	3853.08 - 3660.23	+		
2	3656.37 - 2171.45		+	+
3	1955.47 - 740.53		+	+

Figura 17. Rangos de espectros y regiones de conteo para el método asignado automáticamente por el software.

Para la opción 2, se movió la región de búsqueda, sin mover los valores, de la siguiente manera:

Components in Regions Table				
Index	Measurement Location / Range	STY	AA	BIS
1	3853.08 - 3660.23	+	+	+
2	3656.37 - 2171.45	+	+	+
3	1955.47 - 740.53	+	+	+

Figura 18. Regiones de búsqueda para la opción de optimización 2.

Para la opción 3, se volvieron a manipular las regiones de búsqueda de la siguiente manera:

Components in Regions Table				
Index	Measurement Location / Range	STY	AA	BIS
1	3853.08 - 3660.23		+	+
2	3656.37 - 2171.45		+	+
3	1955.47 - 740.53	+		

Figura 19. Regiones de búsqueda para la opción de optimización 3.

En el Anexo 4. Gráficas de resultados de optimización en TQ Analyst V8 ®.se muestran las gráficas de las posiciones de las tres diferentes optimizaciones.

Se obtuvieron los siguientes resultados de las variantes en las optimizaciones:

Tabla 12. Valores de error promedio porcentual, desviación estándar e intervalo de confianza del 99% en las optimizaciones.

	Error promedio porcentual (%)	Desviación estándar	Intervalo de confianza del 99%
Opción 0	6.68	0.0896	0.1473
Opción 2	7.44	0.0826	0.1359
Opción 3	7.77	0.0949	0.1561

Se puede observar fácilmente que la opción 3 es la peor, ya que sus valores en comparación de la opción 0 aumentan. En la opción 2, a pesar de que el error promedio es mayor, sus valores de desviación estándar e intervalo de confianza bajan, por lo que, de las tres opciones, la 0 y la 2 son las mejores.

3.4. Rendimiento de las reacciones de síntesis de redes poliméricas llevadas a cabo en condiciones supercríticas.

Una vez que se realizaron las reacciones en condiciones supercríticas se extrajo el producto. Los resultados no fueron los esperados, ya que no se pudo llevar a cabo la polimerización.

Tabla 13. Rendimiento de las reacciones en condiciones supercríticas.

Condición	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Carga 0 (g)	10.1773	9.9975	10.0102
Carga final (g)	3.0548	6.0343	5.3990
Rendimiento (%)	30.02%	60.36%	53.93%
Presión (psi)	800	5800	3400
T reactor (°C)	71.8	71.8	70.1
Tiempo (h)	24.85	90.45	93.75

Dado que no se obtuvo un polímero como tal, no se pudieron llevar a cabo las pruebas en el FTIR-ATR, como se había planeado inicialmente. Presuntamente el resultado final sería un dímero de estireno, cuya imagen espectral se muestra en la Figura 20. Físicamente estos materiales son aceitosos, de color café y con olor amargo.

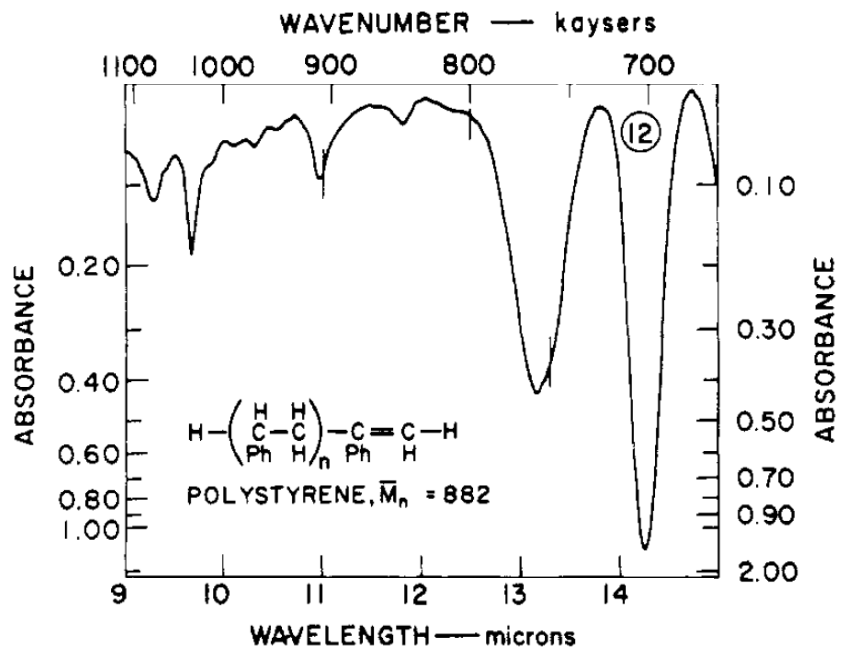


Figura 20. Espectro de dímero de estireno (Mayo, 1968).

CONCLUSIONES

Se desarrolló un método de cuantificación rápido basado en FTIR-ATR para determinar el rendimiento de los copolímeros obtenidos.

Aunque las copolimerizaciones en masa, en viales, fueron exitosas, las reacciones de polimerización en condiciones supercríticas no lo fueron (se obtuvieron conversiones sumamente bajas). Por lo tanto, no es posible saber si la curva de calibración en viales sirve para comprobar la hipótesis planteada.

Otra opción de aplicación de este método es conocer las composiciones de alguna otra mezcla de copolimerización en condiciones ambientales. También sería posible realizar este tipo de experimentación en otras condiciones de operación, diferentes a las supercríticas.

Debido a las características físicas del producto terminado, se puede decir que se generaron dímeros de estireno.

ANEXOS

Anexo 1. Memoria de cálculos.

Se partió de las siguientes tablas base:

Tabla 14. Composición inicial para las reacciones en scCO₂ de la serie reactor I.

% masa	Experimento			
	1	2	3	4
Compuesto				
CO ₂	85	85	85	85
AA	5	5	5	5
STY	9.984	9.924	9.849	9.249
BIS	0.015	0.075	0.15	0.75
AIBN	0.001	0.001	0.001	0.001
Suma	100	100	100	100

Tabla 15. Composición inicial para las reacciones en scCO₂ de la serie reactor II.

% masa	Experimento					
	1	2	3	4	5	6
Compuesto						
CO ₂	85	85	85	85	85	85
AA	1	5	10	13.849	14.849	0
STY	13.849	9.849	4.849	1	0	14.849
BIS	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
AIBN	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Suma	100	100	100	100	100	100

Se debe de tomar en cuenta que falta la composición porcentual del agente RAFT, la cual debe de ser el doble que la del AIBN, y que la mezcla reaccionante representa el 15% de la masa total.

masa reaccionante

$$= 1g \text{ de AA} + 13.849g \text{ de STY} + 0.15g \text{ de BIS} + 0.001g \text{ de AIBN} + 0.002g \text{ de RAFF}$$

$$= 15.002g$$

Quedando las tablas de la siguiente manera:

Tabla 16. Reactor I empleando RAFT.

Masa (g)	Experimento			
Compuesto	1	2	3	4
AA	5.0000	5.0000	5.0000	5.0000
STY	9.9840	9.9240	9.8490	9.2490
BIS	0.0150	0.0750	0.1500	0.7500
AIBN	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
RAFT	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
Suma	15.0020	15.0020	15.0020	15.0020

Tabla 17. Reactor II empleando RAFT.

Masa (g)	Experimento					
Compuesto	1	2	3	4	5	6
AA	1.0000	5.0000	10.0000	13.8490	14.8490	0.0000
STY	13.8490	9.8490	4.8490	1.0000	0.0000	14.8490
BIS	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500	0.1500
AIBN	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
RAFT	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
	15.0020	15.0020	15.0020	15.0020	15.0020	15.0020

De esos 15.002 gramos hay que pasarlos a los 3 gramos de masa que se vierten en cada vial.

$$masa\ de\ AA = 5g * \frac{3g}{15.002\ g} = 0.9999g$$

Tabla 18. Composición masa de reactivos añadidos en la serie de viales del Reactor I.

Masa (g)	Experimento			
Compuesto	1	2	3	4
AA	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
STY	1.9965	1.9845	1.9695	1.8496
BIS	0.0030	0.0150	0.0300	0.1500
AIBN	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
RAFT	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
Suma	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000

Tabla 19. Composición en masa de reactivos añadidos en la serie de viales del Reactor

II.

Masa (g)	Experimento					
Compuesto	1	2	3	4	5	6
AA	0.2000	0.9999	1.9997	2.7694	2.9694	0.0000
STY	2.7694	1.9695	0.9697	0.2000	0.0000	2.9694
BIS	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300	0.0300
AIBN	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
RAFT	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
suma	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000	3.0000

Para determinar las cantidades a usar en el reactor supercrítico hay que realizar otras operaciones. Debido a que se usó el experimento 2, del reactor II, se muestra a continuación el ejemplo de cálculo:

Tabla 20. Composición masa de reactivos del experimento 2 del reactor II, con agente

RAFT.

Masa (g)	Experimento
Compuesto	2
AA	5.0000
STY	9.8490
BIS	0.1500
AIBN	0.0010
RAFT	0.0020
	15.0020

$$\text{Masa de AA} = 5g * \frac{10g}{15.002g} = 3.3329g$$

Dando los siguientes valores de masa de cada reactivo:

Tabla 21. Composición masa de reactivos requeridos para las reacciones en scCO₂.

Base de cálculo libre de CO₂.

Compuesto	Masa (g)
AA	3.3329
STY	6.5651
BIS	0.1000
AIBN	0.0007
RAFT	0.0013
Total	10.0000

Anexo 2. Curvas de Presión versus Temperatura, para identificación de zonas supercríticas.

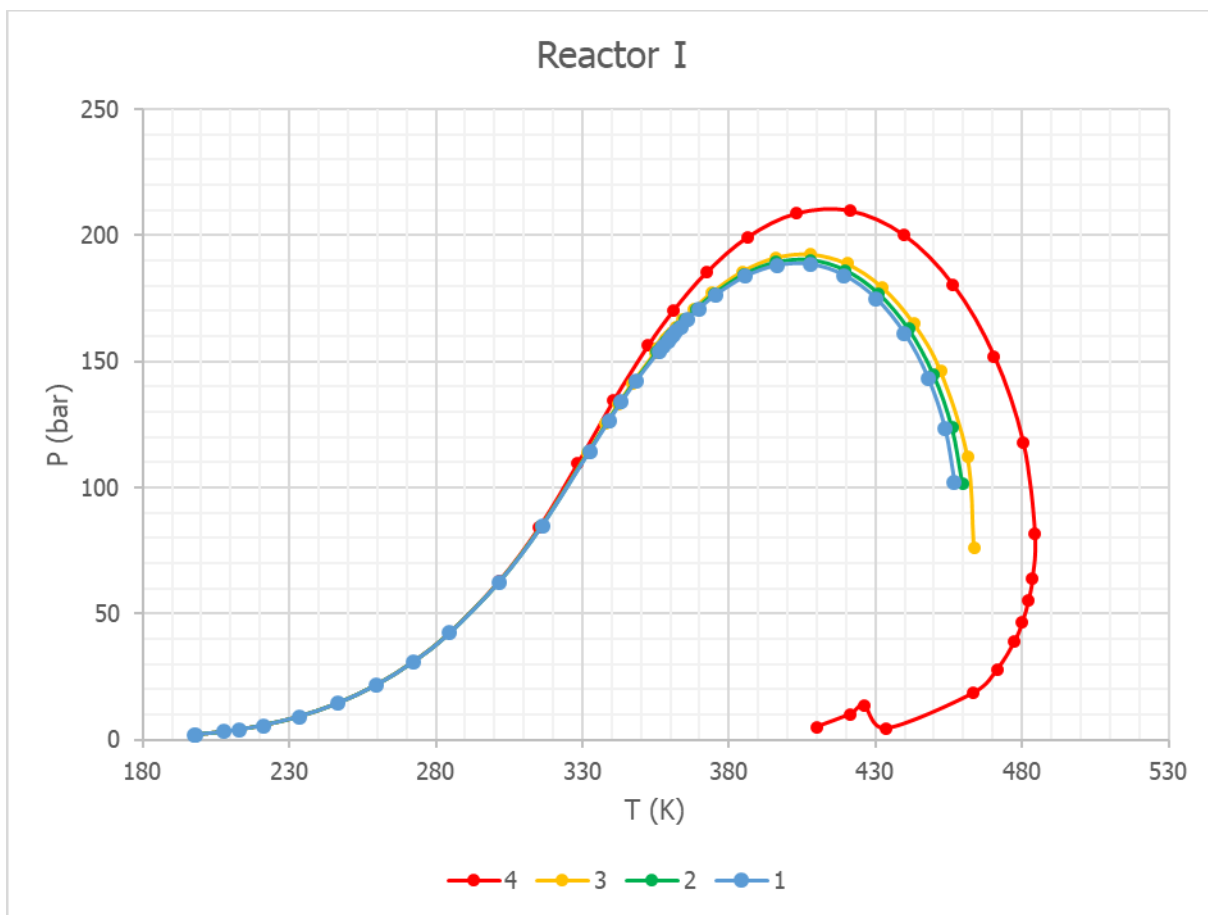


Figura 21. Grafica de Presión vs Temperatura que identifica la región de estado supercrítico, basado en las composiciones de los viales en el diseño de experimentos identificados como Reactor I. El número en la leyenda es el correspondiente al número de vial de la Tabla 8.

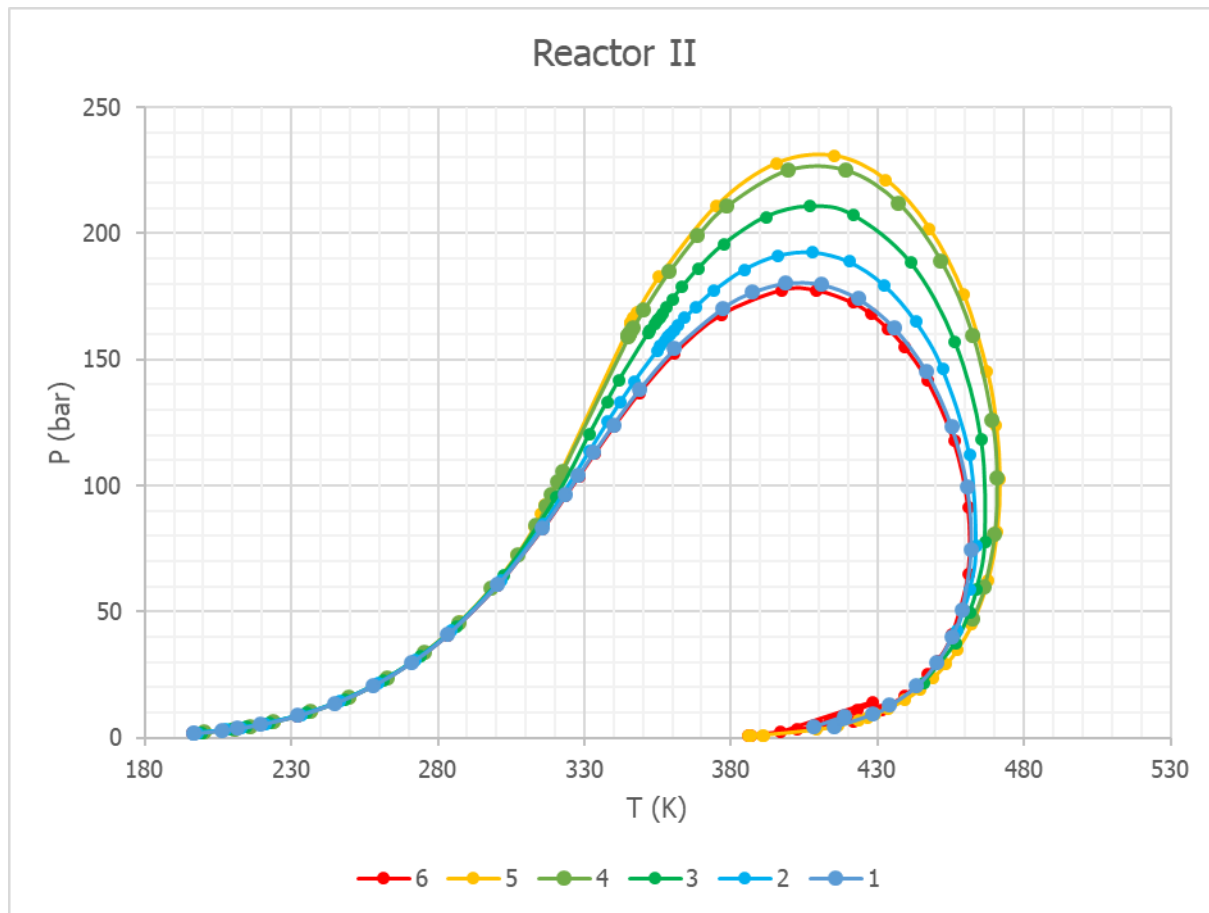


Figura 22. Grafica de Presión vs Temperatura que identifica la región de estado supercrítico, basado en las composiciones de los viales en el diseño de experimentos identificados como Reactor II. El número en la leyenda es el correspondiente al número de vial de la Tabla 9.

Anexo 3. Espectros

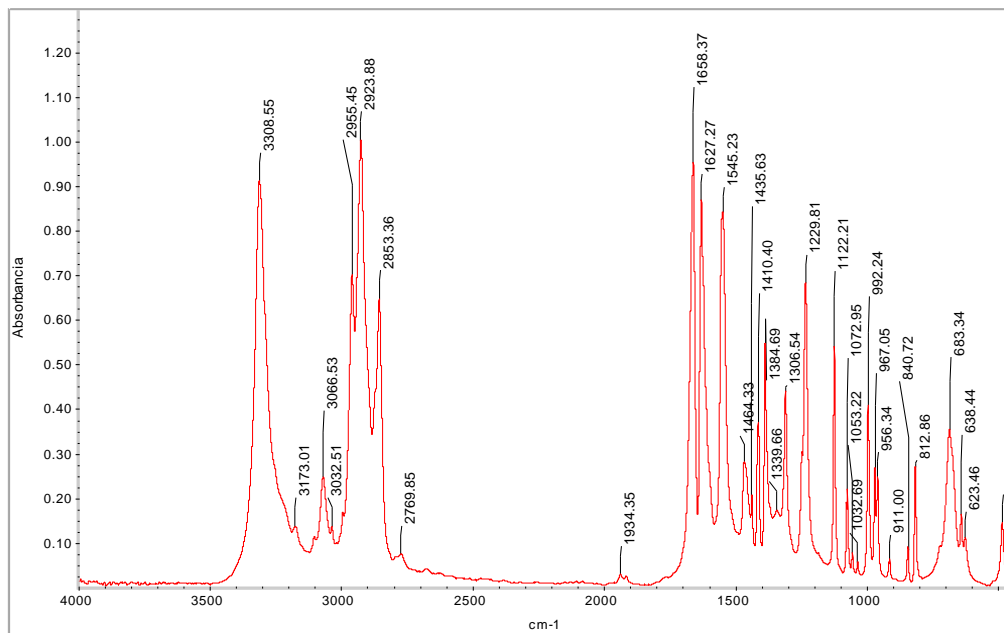


Figura 23. N,N-Bisacrilamida, 99%

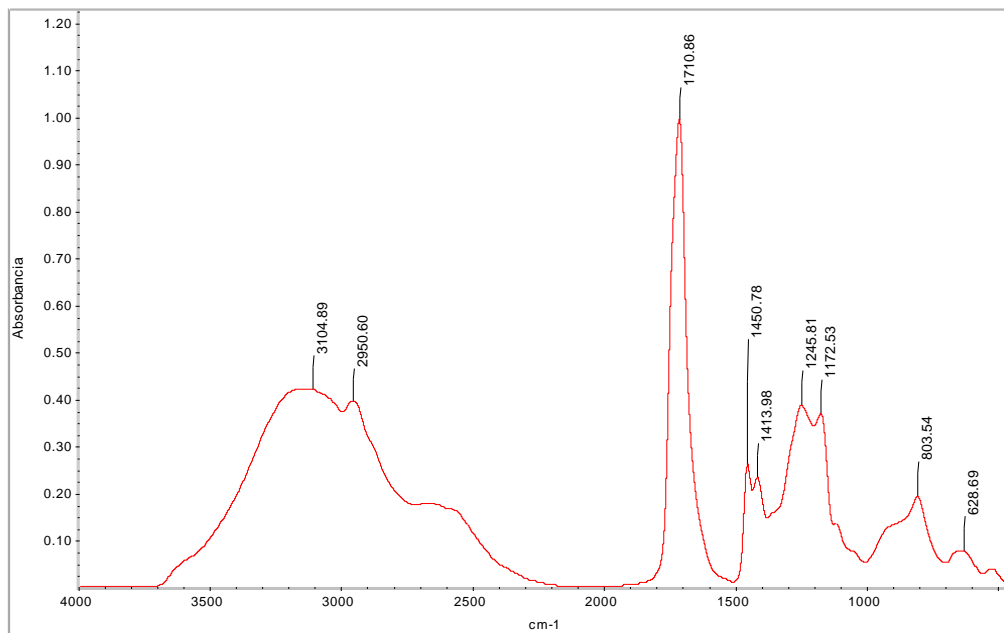


Figura 24. Homopolímero de ácido acrílico

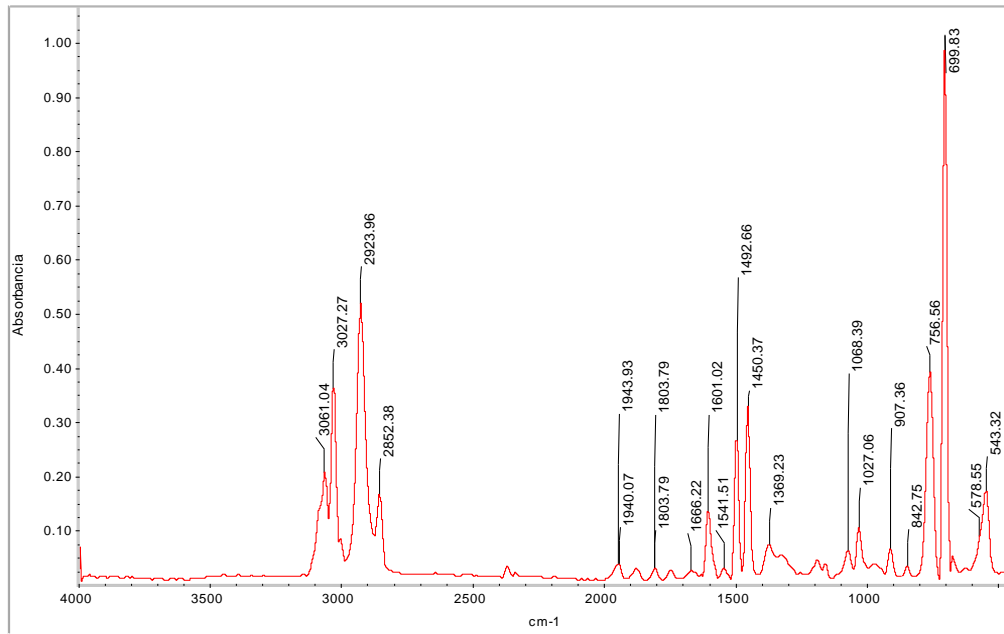
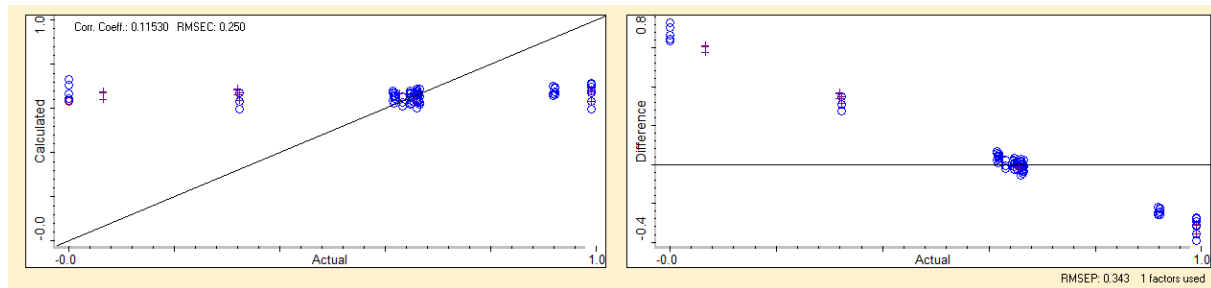


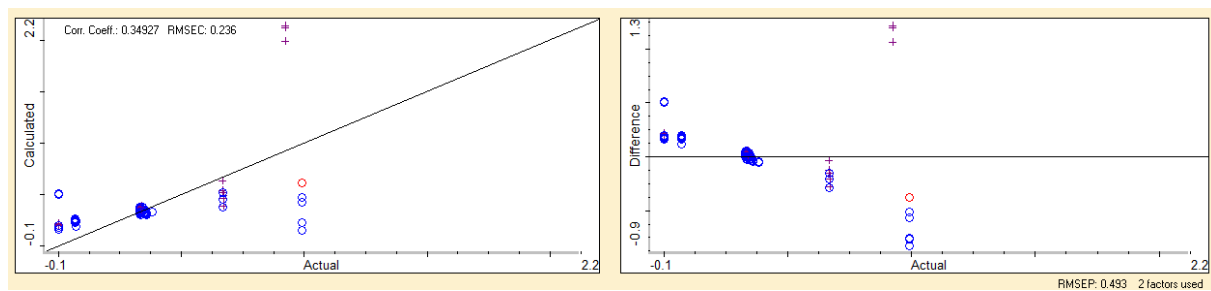
Figura 25. Homopolímero de estireno

Anexo 4. Gráficas de resultados de optimización en TQ Analyst V8 ®.

A)



B)



C)

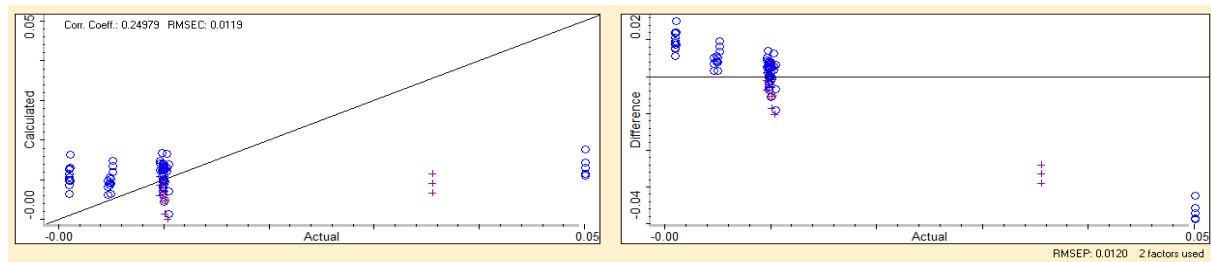
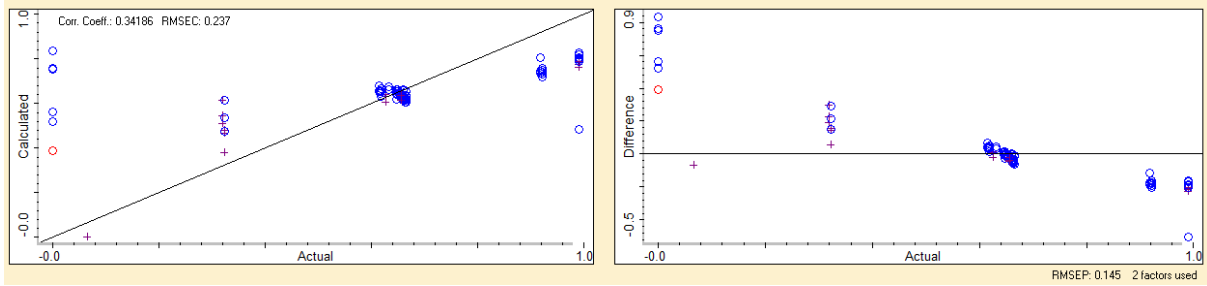
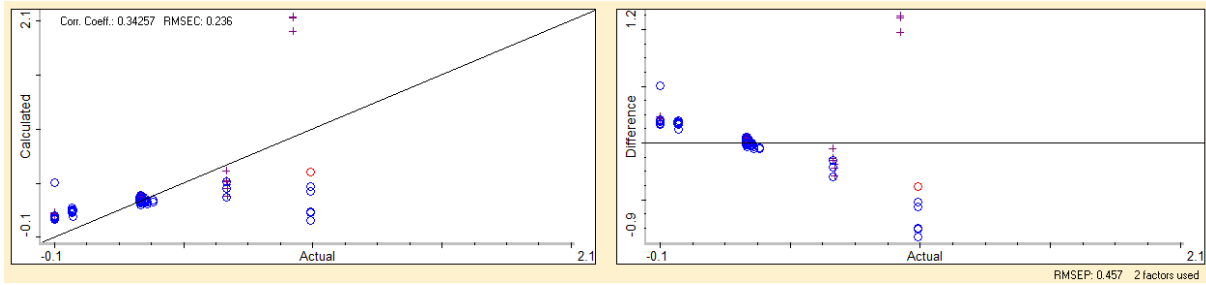


Figura 26. Grafica de optimización 0. A) Estireno, B) Ácido acrílico, C) Bisacrilamida.

A)



B)



C)

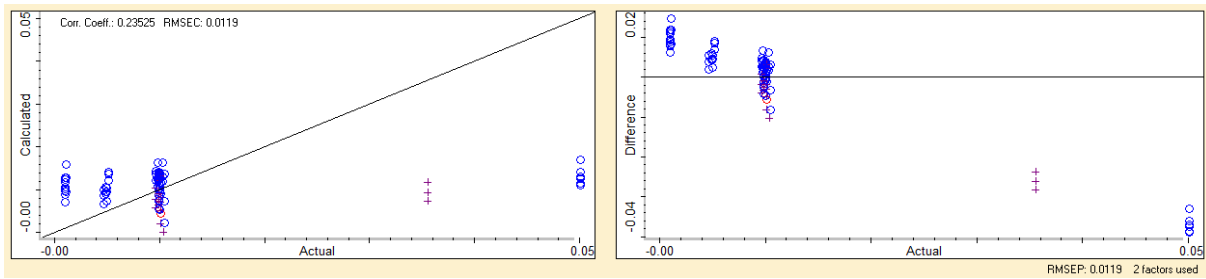
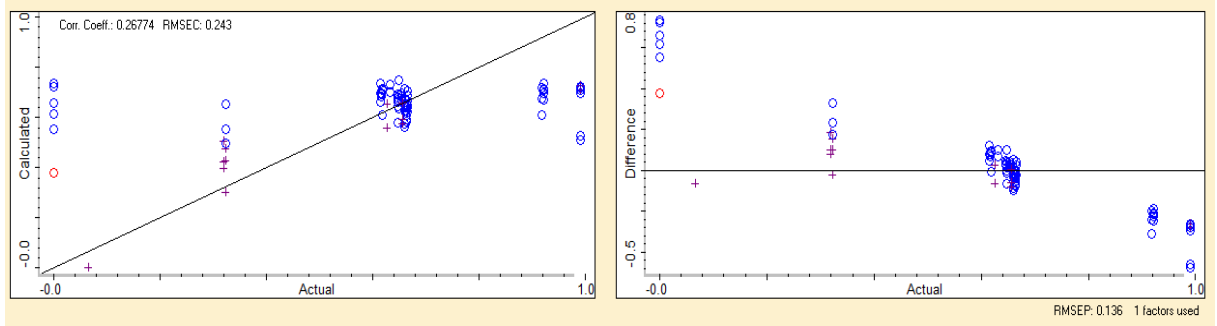
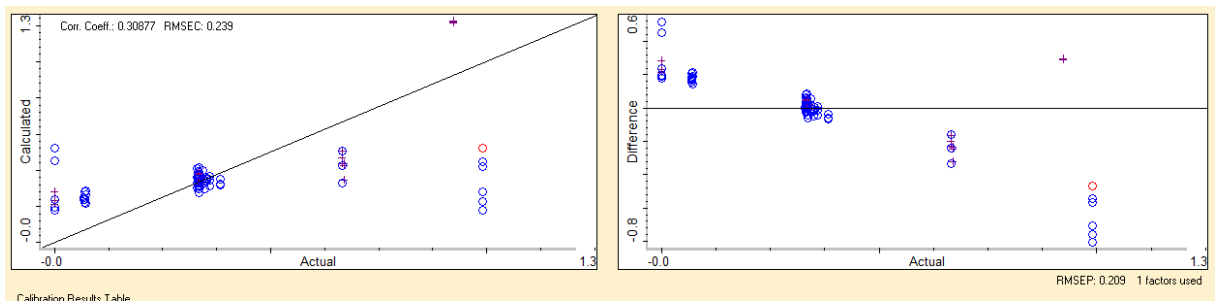


Figura 27. Grafica de optimización 2. A) Estireno, B) Ácido acrílico, C) Bisacrilamida.

A)



B)



C)

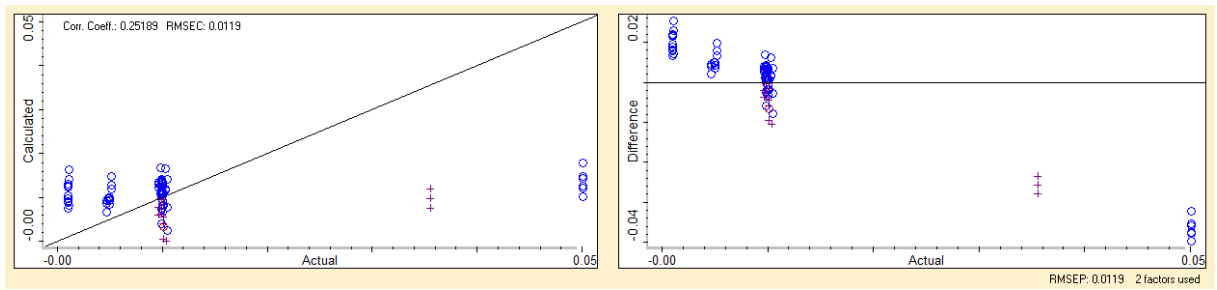


Figura 28. Grafica de optimización 3. A) Estireno, B) Ácido acrílico, C) Bisacrilamida.

REFERENCIAS

- Alvarez-Coque, G. R. (2001). *Quimiometría*. España: Síntesis.
- Boron Molecular. (20 de Diciembre de 2018). *RAFT Agent Availability and Monomer Compatibility Table*. Obtenido de Boron molecular: <http://www.boronmolecular.com/raftmonotable>
- Carey, F. A. (2006). *Química Orgánica*. México: McGraw-Hill.
- CSIRO. (20 de Diciembre de 2018). *RAFT Agent Kit (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer)*. Obtenido de Strem for controlling polymerizations at the molecular level: https://www.strem.com/uploads/resources/documents/raft_agent_kit_96-4700_.pdf
- D. L. Massart, B. G.-V. (1997). *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. Amsterdam: Elsevier.
- Devore, J. L. (2008). *Probabilidad y Estadística para ingeniería y ciencias*. México: Cengage Learning.
- Graeme Moad, E. R. (2008). Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. *ScienceDirect*, 1079-1131.
- James N. Miller, J. C. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. Madrid: Pearson.
- Jolliffe, I. T. (1982). A Note on the Use of Principal Components in Regression. *Applied Statistics*, 300-303.
- Kenneth R. Beebe, R. J. (1998). *Chemometrics: a practical guide*. Estados Unidos de América: Wiley.
- Kowalski, K. S. (1994). Theory of Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry*, 782-791.
- Maartje, K. (2005). Recent Developments in Polymer Processes. En K. J. Meyer Thierry, *Handbook of Polymer Reaction Engineering* (págs. 1047-1076). Federal Republic of Germany: Wiley-VCH.
- Mayo, F. R. (1968). The Dimerization of Styrene. *Journal of the American Chemical Society*, 1289-1295.
- Miguel Herrero, J. A. (2010). Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *Journal of Chromatography A*, 2495/2511.
- Moad G., E. R. (2008). Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. *ScienceDirect*, 1079-1131.

Saldivar-Guerra, V.-L. (2013). *Handbook of polymers synthesis, characterization and processing*. Canada: Wiley.

Wade, L. G. (2004). *Química Orgánica*. Madrid: Pearson.

Yeole, N. (29 de Enero de 2019). *Thiocarbonylthio Compounds*. Obtenido de Thieme Connect: <https://www.thieme-connect.de/products/ejournals/abstract/10.1055/s-0029-1219938>

Yurkanis Bruice, P. (2008). *Química Orgánica*. México: Pearson.

Zuluaga, C. D. (2010). Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible, RAFT: una revisión del mecanismo y el alcance de la técnica. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 339-359.