

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN EN  
EMULSIÓN DEL ESTIRENO ACTIVADA  
POR MICROONDAS**

**TESIS MANCOMUNADA**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTAN:**

**VERÓNICA ILLEANA AGUILAR GUERRERO  
YARA CECILIA ALMANZA ARJONA**



MÉXICO, D.F.

2002

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

FACULTAD DE QUÍMICA  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



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**

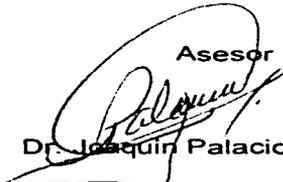
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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.

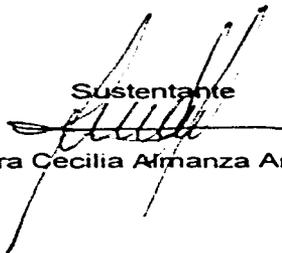
## JURADO

Presidente	Profesor Helio Flores Ramirez
Vocal	Profesor Manuel Fernando Rubio Arroyo
Secretario	Profesor Joaquín Palacios Alquisira
1er. Suplente	Profesor Fernando León Cedeño
2do. Suplente	Profesor Ángel Enrique Chávez Castellanos

El trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular del Departamento de Físicoquímica, Facultad de Química, UNAM.

Asesor  
  
Dr. Joaquín Palacios Alquisira

Sustentante  
  
Verónica Ileana Aguilar Guerrero

Sustentante  
  
Yara Cecilia Almanza Arjona

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarnos la oportunidad de formar parte de ella, y permitirnos vivir la gran experiencia de ver el mundo más allá de nuestras fronteras.

Al Dr. Joaquín Palacios por su apoyo para el desarrollo de esta tesis, por su ayuda y orientación para nuestro mejor desempeño en la rama de la investigación.

Al Dr. Martín Hernández Luna por fomentar en nosotros el interés en la ingeniería de reactores, y sobre todo por ayudarnos a comprenderla.

Al Prof. Celestino Montiel, por la ayuda incondicional que siempre nos brinda. Por sus consejos y sobre todo, su paciencia.

Al Programa de Becas para la Realización de Tesis Experimental en Licenciatura (PROBETEL), por la ayuda económica otorgada para la realización de la tesis.

A la Maestra Minerva Tellez y al Profesor Uresti, por su asesoría en la parte experimental de nuestra investigación.

A la Q. Marisela de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), por su gran colaboración con los análisis de espectroscopia.

Al Ing. Juan Manuel García del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), por su ayuda para la realización del análisis cromatográfico (GPC).

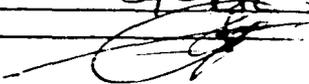
A la Lic. María Teresa Vázquez Mejía, coordinadora de Biblioteca por brindarnos todas las facilidades y servicios de la biblioteca del IIM.

A Alan, Ricardo, Samuel, Karina y Graciela por apoyarnos con la edición de las imágenes que aparecen en esta tesis.

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

NOMBRE: Aguilar S. Carrero  
Verónica Illeguera

FECHA: 04-08-2007

FIRMA: 

## **DEDICATORIAS**

Agradezco a Dios por los dones que me ha brindado, por hacerse presente a cada instante ayudándome a aceptar la vulnerabilidad del ser humano y a ser fuerte ante las dificultades cotidianas mostrándome el camino correcto.

A mi abuelita, Josefina Guerrero, por su amor, nobleza, sencillez y apoyo incondicional desde siempre.

A mi mamá, por su tiempo y entrega a lo largo de toda mi vida.

A mis hermanas (Gabriela, Fina y Nadia) por su compañía y apoyo.

A Luis, el gran amor de mi vida, por todo el tiempo que estuviste conmigo y por existir.

A mi padre, por la ayuda brindada a lo largo de mi vida, por sus consejos, enseñanzas y pláticas interminables con respuestas para todo.

A mis tíos Nacho y Maru, y a mis primos por su ejemplo, sus consejos y por su apoyo.

A mi tío Gilberto por su compañía, consejo y buen humor.

A mis compañeros y amigos de la carrera (Lorena, Víctor, Javier, Israel) por su tiempo, amistad y alegría a lo largo de cada día que compartimos juntos.

A mis amigos: Bernardo, Silvia, Alfonso, Alfredo, Toño por su amistad.

A mis profesores, por todo el tiempo dedicado, por todo el conocimiento compartido y por su infinita paciencia.

A los profesores Daniel Torres Pelayo, Sergio Márquez Ángeles, Ma. Elena Soriano, Mayte Chávez y a la profesora López Cabañas por su guía a través de su ejemplo.

A mi familia adoptiva: Yara y Alan. A Yara por todo el tiempo compartido, por la tolerancia, la amistad y la alegría demostradas; y a Alan, por todos los buenos momentos y por demostrarme cuan valiosa es la amistad.

A la persona más increíble que jamás haya conocido: Uday, por escucharme siempre.

A mi familia cosmopolita: Uday, Krishna, Mohit, Av, Anshuman, Ady y Rahul; A Vero, Alicia, Laura, Iván, Alfredo y Daniel. Por todas las experiencias que compartimos, por su amistad y perspectiva la vida.

**Verónica**

## DEDICATORIAS

A mis padres Elsa y Carlos, por todo su amor y apoyo incondicional. Porque gracias a todos sus esfuerzos, soy muy feliz.

A mis hermanos Gaby y Carlos, por ser mis amigos, por enseñarme tantas cosas, por aguantarme y apoyarme en todo momento.

A Edgar por ser el amor de mi vida, mi inspiración y mi ejemplo. Por que junto a ti he vivido los momentos más felices de mi vida. Gracias mi Otra Parte.

A Mami, por estar conmigo siempre, por quererme y cuidarme.

A mi Tía Ana. Gracias por que te has preocupado por mi, y por quererme tanto.

A todos mis sobrinos, en especial a Manuel, porque sin darte cuenta me has enseñado a ser perseverante, noble, sonreír siempre y no perder la capacidad de asombro.

A Vero, por todo lo que nos divertimos juntas en Santa Barbara, por compartir tantas cosas y por tenerme tanta paciencia durante la elaboración de la tesis.

A Alan, por ser mi mejor amigo, por enseñarme tantas cosas, por todo lo que nos divertimos juntos y la amistad tan bonita que hay entre nosotros. Por cuidarnos tanto (a Vero y a mi) en California, y consentirnos siempre.

A Karina, por ser mi amiga de toda la vida, por compartir toda los momentos felices y difíciles, por apoyarme en todo momento.

A Paola y Graciela, por que he recibido su apoyo incondicional hasta en los momentos más difíciles. Por que junto a ustedes aprendí el verdadero valor de la amistad.

A todos mis amigos de la prepa: Loana (Comadre!), Bob, Paco, Gustavo, Piolin, Norma, Tello y Renata por su amistad, por crecer juntos y divertirnos muchísimo.

A todos mis amigos de la Facultad, por compartir los últimos cinco años juntos, y por que de cada uno de ustedes aprendí cosas muy valiosas.

A Mohit, Uday, Av, Anshuman, Krishna, Rahul, Alicia, Laura, Vivi, Iván, Vero Tocayo, Angy, John, Alfredo, Teresa y todos mis amigos de UCSB, por enseñarme el mundo desde otra perspectiva, por compartir conmigo su amor por la vida y por darle un nuevo significado a la palabra amistad.

A la generación 72 de la Facultad de Química, por toda la ayuda que recibí durante mi formación como profesionista de la Química.

**Yara**

<b>Capítulo 1</b>	
Introducción	<b>8</b>
<b>Capítulo 2</b>	
Objetivos	<b>12</b>
<b>Capítulo</b>	
<b>Antecedentes teóricos</b>	<b>14</b>
3.1 Características y ventajas del estireno	<b>15</b>
3.2 Propiedades, usos e importancia económica del poliestireno	<b>15</b>
3.3 Polimerización del estireno	<b>17</b>
3.4 Cinética de reacción y distribución de pesos moleculares	<b>20</b>
3.4.1 Cinética	<b>20</b>
3.4.2 Distribución de pesos moleculares	<b>20</b>
3.5 Microondas y sus fundamentos	<b>25</b>
3.6 Aplicación de la microondas a la síntesis orgánica	<b>30</b>
3.7 Investigaciones previas	<b>31</b>
3.8 Costos y análisis de riesgos	<b>41</b>
3.9 Factores de seguridad y salud	<b>42</b>
<b>Capítulo 4</b>	
<b>Reactores para polimerización</b>	<b>44</b>
4.1 Tipos de reactores y sus características	<b>45</b>
4.1.1 Reactores intermitentes	<b>45</b>
4.1.2 Reactores tipo semi-intermitente	<b>47</b>
4.1.3 Reactores Continuos	<b>48</b>
4.1.4 Reactores comerciales y de investigación	<b>51</b>
4.1.5 Reactor tubular y por ciclos	<b>53</b>
4.1.6 Reactor intermitente con recirculación	<b>55</b>
4.2 Investigaciones realizadas en reactores intermitentes con recirculación	<b>57</b>
4.2.1 T.K. Perkins	<b>58</b>
4.2.2 A.E. Cassano	<b>61</b>
4.2.3 J. B. Butt	<b>66</b>
4.3 Descripción del sistema y predicción de su comportamiento	<b>63</b>
<b>Capítulo 5</b>	
<b>Experimentación</b>	<b>70</b>
5.1 Reactor tipo Intermitente con recirculación	<b>72</b>
5.1.1 Nomenclatura	<b>72</b>
5.1.2 Descripción de sistema	<b>72</b>
5.1.3 Calibración de la Bomba	<b>73</b>
5.1.4 Preparación de la emulsión	<b>74</b>
5.1.5 Montaje del sistema	<b>75</b>
5.1.6 Seguimiento de la reacción	<b>75</b>
5.2 Reactor continuo	<b>76</b>
5.2.1 Nomenclatura	<b>76</b>
5.2.2 Descripción del sistema	<b>76</b>
5.2.3 Preparación de la emulsión	<b>77</b>
5.2.4 Seguimiento de la reacción	<b>77</b>
5.3 Reactor Intermitente	<b>78</b>

5.3.1 Nomenclatura	79
5.3.2 Calibración del horno	79
5.3.3 Preparación de la emulsión	79
5.3.4 Seguimiento de la cinética de reacción	80
5.3.5 Tratamiento de las muestras	81
5.3.6 Análisis de la pureza	82
5.4 Reactor intermitente con calentamiento conductivo convencional	82
5.4.1 Preparación de la emulsión	83
5.4.2 Seguimiento de la cinética de la reacción	84
5.4.3 Tratamiento de las muestras	85
5.4.4 Análisis de la pureza	85
<b>Capítulo 6</b>	
Cálculos	86
6.1 Cinética	87
6.1.1 Conversión	87
6.1.2 Rapidez de reacción y constante de propagación $k_p$ .	88
6.1.3 Efecto de la temperatura	90
6.1.4 Efecto de la potencia	91
6.2 Espectroscopia IR	92
6.3 Distribución de pesos moleculares	93
6.3.1 Propiedades de la distribución	94
<b>Capítulo 7</b>	
Resultados y discusión	99
7.1 Sistema Intermitente con recirculación	100
7.2 Sistema Continuo	103
7.3 Sistema Intermitente	105
7.3.1 Efecto de la temperatura sobre la cinética de reacción	114
7.3.2 Efecto de la potencia sobre la cinética de reacción	116
7.3.3 Parámetros de la cinética de reacción	118
7.3.4 Resultados y análisis de GPC para la serie RI	122
7.3.5 Resultados y análisis comparativo de GPC para reactor intermitente y continuo	127
7.4 Reactor intermitente con calentamiento conductivo	128
7.5 Comparación del método conductivo con la activación por medio de microondas	130
<b>Capítulo 8</b>	
Conclusiones	138
8.1 Sistema intermitente con recirculación	139
8.2 Sistema continuo	139
8.3 Sistema intermitente	140
8.4 Comparación con el método conductivo convencional	141
<b>Bibliografía</b>	143
<b>Apéndice I</b>	147
<b>Apéndice II</b>	154

CAPÍTULO I  
INTRODUCCIÓN

## 1. Introducción

---

El uso industrial de la radiación de microondas como una alternativa al calentamiento conductivo (método convencional) ha generado interés, principalmente debido al drástico cambio en el tiempo de reacción. A pesar de esta amplia aplicación, el mecanismo químico de interacción con los materiales no ha sido bien comprendido.

Dentro de las ventajas de las microondas sobre el calentamiento convencional se encuentran: mejores rendimientos, tiempos de reacción más cortos, reducción en la formación de productos no deseados y menor descomposición térmica de los productos. Además, las condiciones de seguridad mejoran.

El debate actual sobre el uso alternativo de la radiación de microondas se debe no solo al mecanismo de calentamiento, sino que involucra un "efecto específico de las microondas" sobre la reacción.

Existen reportes de varias reacciones que muestran cinéticas similares con el uso de calentamiento por radiación de microondas, así como con el método de calentamiento conductivo, todas a un mismo intervalo de temperatura. Lo anterior sugiere un simple calentamiento dieléctrico de los materiales por medio de las microondas<sup>(20)</sup>.

Otros informes muestran un claro aumento en la rapidez de reacción bajo la radiación de microondas en comparación con el método térmico bajo condiciones similares de reacción y temperatura. Esto indica la existencia de un "efecto específico de las microondas" sobre la reacción más que un simple calentamiento dieléctrico de materiales<sup>(9)</sup>.

Por lo tanto, la interacción de la radiación de microondas con los materiales no puede ser tratada como un simple calentamiento alternativo.

El presente trabajo de investigación, describe las ventajas observadas al utilizar la radiación de microondas como una excelente alternativa de activación y calentamiento, para llevar a cabo la reacción de polimerización en emulsión del estireno.

En esta investigación se estudió la modificación de la cinética de reacción así como de la distribución de pesos moleculares debido a la activación por medio de la radiación de microondas en el sistema en emulsión de estireno.

Con los resultados obtenidos se logró conocer el efecto de la potencia y la temperatura sobre el rendimiento de la reacción de polimerización en emulsión del estireno. Se calculó el valor de la constante de rapidez de reacción a 65 °C y 467W de potencia, así como el valor de la energía mínima necesaria para que se lleve a cabo la reacción.

En el tercer capítulo se presentan los fundamentos teóricos, así como una recopilación de las investigaciones realizadas en este campo hasta la fecha.

El cuarto capítulo presenta las características básicas de los reactores utilizados para la polimerización en emulsión y se muestran algunos cálculos predictivos para nuestro sistema de estudio.

El capítulo cinco consiste en una descripción de la técnica experimental empleada en cada uno de los sistemas que se ensayaron.

Los cálculos tanto para la cinética de la reacción, así como para la distribución de pesos moleculares se presentan en el capítulo seis.

Los resultados y su respectivo análisis y discusión se tratan en el séptimo capítulo, y finalmente las conclusiones de esta investigación se enumeran en el capítulo ocho.

Dentro de los hallazgos más relevantes, se encontró que la conversión es directamente proporcional a la potencia de la energía de las microondas y a la temperatura. A partir de lo anterior, fue posible calcular los valores de energía mínima de activación de la reacción y de la temperatura mínima de iniciación, y ambos son comparables con los datos reportados en la literatura.

Con respecto al estudio realizado respecto a los pesos moleculares y su distribución, se encontró que el valor de  $M_n$  y  $M_w$  es mayor cuando se activa la reacción por medio de microondas en contraste con los obtenidos por el método de calentamiento convencional. Se encontró además una dependencia de la distribución respecto a los pesos moleculares con la potencia y la temperatura.

CAPÍTULO II

**OBJETIVOS**

## 2. Objetivos

---

**General:** El uso de las microondas como medio de activación de la reacción de polimerización en emulsión del estireno.

El desarrollo del presente trabajo de investigación tiene dos objetivos principales:

- 1) Estudio de la cinética de polimerización en emulsión del estireno, describiéndola y comparándola con la cinética observada durante el calentamiento conductivo convencional.

Los objetivos específicos dentro de este punto son:

Obtener curvas de porcentaje de conversión vs. tiempo para el sistema en estudio para la reacción de polimerización.

Calcular la constante de rapidez de reacción  $k_p$  para la reacción de polimerización activada por microondas.

- 2) Estudiar la modificación de la distribución de pesos moleculares, debido a la radiación de las microondas, comparándola con la distribución obtenida cuando se activa la reacción por el método de calentamiento conductivo convencional.

En este sentido los objetivos específicos son:

Obtener curvas de distribución de pesos moleculares por la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) en tetrahidrofurano, para ambos casos en estudio.

Interpretar los cromatogramas de manera comparativa.

Calcular los índices de dispersión ID.

**CAPÍTULO III**

**ANTECEDENTES  
TEÓRICOS**

### 3.1. Características y ventajas del estireno

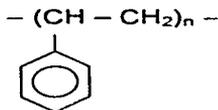
El estireno (vinilbenceno)  $C_6H_5CH = CH_2$ , es un monómero muy importante en la manufactura de productos plásticos.

El mayor uso de este reactivo es la fabricación de polímeros (como el poliestireno), porque en comparación con otros monómeros, es muy costeable su producción, es de fácil manejo y almacenamiento ya que tiene una baja presión de vapor a temperatura ambiente.

El estireno es un líquido aceitoso, incoloro de olor penetrante. Si se expone a la luz y al aire, lentamente se polimeriza y reacciona con oxígeno para formar peróxidos.

### 3.2. Propiedades, usos e importancia económica del poliestireno

El poliestireno fue conocido por primera vez en 1925. El primer poliestireno producido comercialmente fue el homopolímero, conocido como poliestireno cristal, que tiene una claridad excepcional, con resistencia térmica mayor que otros termoplásticos.



Bajo condiciones ambientales, el polímero es un cristal claro, termoplástico, rígido, incoloro e inodoro. Por encima de la temperatura de transición del cristal, se vuelve un líquido viscoso que puede ser fácilmente procesado, por extrusión o técnicas de inyección y moldeo.

El problema asociado con su manufactura, es la extracción del calor de polimerización además del bombeo de soluciones altamente viscosas.

La conversión del monómero al polímero, es energéticamente favorable, y ocurre espontáneamente al calentarse.

Es un producto poco tóxico, pero normalmente no biodegradable. Como casi todos los polímeros sintéticos, los plásticos del estireno son susceptibles a la degradación por temperatura, oxidación, radiación de UV, etc.

El uso de este tipo de plásticos es muy extenso: aplicaciones para empaques, cajas de televisión, cajas para almacenar comida, trastes, botes, empaque de cosméticos, piezas de cámaras fotográficas, cassettes, discos, artículos de oficina empaques corrugados y productos espumosos etc.

Las espumas rígidas se han utilizado en industrias de la construcción. Mientras que las diferentes formas del estireno han reemplazado partes de acero y aluminio en automóviles. Ambas aplicaciones resultan un ahorro de energía en el consumo de petróleo crudo.

El costo para alcanzar propiedades determinadas, como la resistencia, es menor para el estireno que para otros materiales semejantes y competitivos.

El poliestireno es térmicamente estable, con baja gravedad específica, y los costos para su moldeado así como para la extrusión y formación de películas es relativamente bajo. Tiene excelentes propiedades térmicas y eléctricas que hacen que sus derivados sean productos de bajo costo.

Comprende más del 8% del total de plásticos empleados, haciéndolo uno de los polímeros más importantes comercialmente.

Dentro de los exportadores más importantes del poliestireno están: Inglaterra, Japón, Corea del Sur, Alemania y Francia. Este polímero es un producto

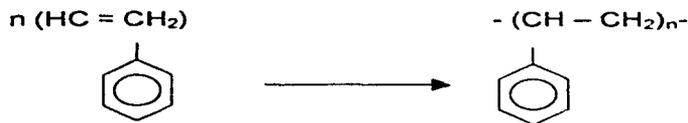
globalizado, y sus principales consumidores son Norte América, Europa occidental y el sureste de Asia.

Las ventas actuales del poliestireno son de aproximadamente 14 billones de dólares anuales y siguen en aumento, debido a esto consideramos de vital importancia el encontrar un método para su producción más rápido y menos costoso.

### 3.3 Polimerización del estireno

El estireno es homo-polimerizado por la adición de unidades de monómero. En la polimerización por adición, la estructura de la cadena formada tiene exactamente la misma cantidad de átomos que los monómeros que le dieron origen y su crecimiento es consecuencia de la adición continua de unidades monoméricas.

Esta es una reacción exotérmica que genera aproximadamente 300 btu/lb de estireno polimerizado y generalmente es iniciada por calentamiento o por adición de un agente iniciador.



El estireno y la mayoría de sus derivados son de los pocos monómeros que pueden ser polimerizados por cuatro diferentes mecanismos: aniónico, catiónico, radicales libres y Ziegler-Natta.

La polimerización por radicales libres es la ruta que se prefiere industrialmente porque la purificación del monómero no es necesaria, además de que los residuos del iniciador no necesitan ser removidos del polímero ya que tienen un mínimo efecto sobre las propiedades de este último.

**Fundamentalmente, este mecanismo se caracteriza por presentar tres etapas de reacción:**

- **Iniciación:** que es la creación de un centro activo, tal como un radical libre, que se puede lograr mediante calor, irradiación UV, pero el método más común consiste en agregar sustancias tales como los peróxidos que fácilmente se transforman en radicales libres.
- **Propagación:** adición de más de un monómero en el extremo de una cadena en crecimiento y generalmente es muy rápida.
- **Terminación:** es la desaparición de un centro activo.

**El mecanismo descrito justifica que a las polimerizaciones por adición se les denomine polimerización por reacción en cadena, ya que se realizan mediante reacciones consecutivas en las que participan radicales libres.**

**Este tipo de polimerización se puede llevar a cabo directamente sobre la sustancia pura, en disolución, en suspensión o en emulsión, y cada proceso tiene sus ventajas e inconvenientes. En la actualidad los más utilizados son el proceso en solución y en emulsión, ya que los agentes modificantes y el control del grado de polimerización son más sencillos.**

**Las características esenciales de la polimerización en emulsión son que las emulsiones están formadas por partículas muy pequeñas (0.05 a 5  $\mu\text{m}$ ), constan básicamente de una fase dispersa (monómero), que se encuentra suspendida en una fase continua (normalmente agua) y un emulsificante. Regularmente se utilizan los iniciadores solubles en el agua y el producto final obtenido es generalmente un látex estable (una emulsión de polímero en agua).**

Cuando ambos líquidos (agua - monómero) se encuentran en contacto, existen fuerzas de cohesión que mantienen unidas a las partículas de cada uno de ellos y fuerzas de atracción que ocasionan cierta adhesividad sobre las partículas del otro. La resultante de estas dos fuerzas es la tensión superficial y es necesario que ésta sea lo suficientemente baja (fuerzas de cohesión ligeramente mayores que las fuerzas de atracción) para evitar que las partículas suspendidas se unan cuando la agitación no es muy vigorosa.

Para evitar la coalescencia y conservar la fase dispersa aún con agitación moderada, es necesario disminuir la tensión superficial del medio por medio de la adición de un emulsificante.

Los agentes emulsificantes o tensoactivos son compuestos que tienen una parte polar (hidrofílica) y la otra no polar (hidrofóbica), que logran disminuir la tensión superficial del medio por el equilibrio que existe entre éste y la interfase del sistema.

Los tensoactivos aniónicos (como los sulfatos) contienen en su parte polar un anión tensoactivo que proporciona a la emulsión un carácter negativo y un pH básico en el medio de dispersión.

El emulsificante que fue previamente distribuido en la fase acuosa, se comienza a glomerar en grupos de moléculas que contienen de 20 a 30 de estas.

Por arriba de la concentración micelar crítica las moléculas del tensoactivo se acomodan con su parte hidrofóbica hacia el centro y la hidrofílica hacia fuera, formando así las llamadas micelas.

Cada elemento del sistema de polimerización en emulsión es sumamente importante, porque como ya se mencionó anteriormente, cada componente tiene

una función específica. Es por ello que al variar las concentraciones y condiciones de cada uno de ellos, el efecto se verá en modificaciones sobre el rendimiento y cinética de la polimerización.

Por ejemplo, en un artículo publicado de S. Sajjadi<sup>(4)</sup>, se estudió el efecto en la reacción de polimerización en emulsión del estireno al variar diferentes condiciones de reacción por el método de calentamiento conductivo convencional. El experimento se llevó a cabo en un reactor semi-intermitente.

Después de variar diferentes parámetros como la concentración de emulsificante, iniciador, etc., el autor llegó a las siguientes conclusiones:

1. Al aumentar el flujo de alimentación, la rapidez de polimerización aumenta.
2. Al aumentar la cantidad del emulsificante por encima de la concentración micelar crítica (CMC), se disminuye el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el estado estacionario y el número de partículas de polímero aumenta.
3. Al aumentar la cantidad de iniciador en la emulsión, la rapidez de polimerización aumenta.

Asimismo, se muestra que el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el estado estacionario está íntimamente relacionado con la temperatura, pues se observó que al aumentar ésta, dicho tiempo disminuye.

### **3.4 Cinética de Reacción y Distribución de Pesos Moleculares**

#### **3.4.1 Cinética**

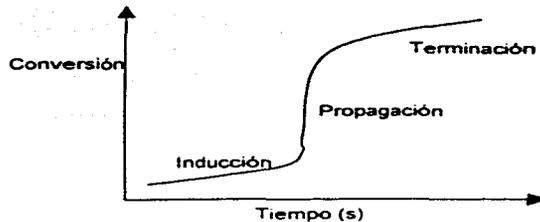
En el apartado anterior se mencionó que el mecanismo de reacción de polimerización en emulsión vía radicales libres, consta de los siguientes pasos básicos: iniciación, propagación, transferencia de cadena y terminación.

Para el estudio cinético adecuado, es necesario establecer las ecuaciones de rapidez de reacción para cada una de estas etapas. Ver Tabla 3.1.

Etapa	Ecuación Cinética
Iniciación: $I_2 \xrightarrow{k_i} 2I \cdot$ $I \cdot + M \xrightarrow{k_i} R_1 \cdot$	$-r_i = k_i M I$
Propagación: $R_1 \cdot + M \xrightarrow{k_p} R_{j+1} \cdot$ Consideraciones: Cada unidad de monómero se adhiere a la cadena con la misma rapidez. La constante de rapidez de reacción $k_i$ es muchas veces tomada como $k_p$ .	$-r_j = k_p M R_1 \cdot$
Transferecia de cadena al monómero: $R_j + M \xrightarrow{k_{tm}} P_j + R_1$	$-r_{m_j} = k_{tm} M R_j$
Terminación por adición: $R_j + R_k \xrightarrow{k_{ta}} P_{j+k}$	$-r_{a_j} = k_{ta} R_j R_k$

Tabla 3.1 Mecanismo y cinética de reacción de polimerización por radicales libres

Puesto que la rapidez de propagacion de la reaccion es la que presenta mayor efecto, esta etapa es la que se estudiara en el presente trabajo. Dicha etapa puede ser visualizada en una gráfica de conversión vs tiempo. La forma típica de ésta curva es de una 'S', la cual presenta tres secciones visualmente distinguibles. En general, la rapidez de reacción (proporcional a la pendiente de la recta) en la segunda sección, es mucho mayor que en las secciones restantes. Ver Figura 3.1.



**Figura 3.1** Forma típica descriptiva de la cinética de polimerización via radicales libres

La rapidez de reacción depende fuertemente de la temperatura a la cual ésta se lleva a cabo; es importante recordar que dicha dependencia se expresa mediante la constante de rapidez  $k$ . La ecuación de Arrhenius describe el efecto de la temperatura sobre el valor de dicha constante, como se muestra a continuación:

$$k = A e^{-\Delta G/RT}$$

El factor pre-exponencial  $A$  se puede modificar para incrementar la rapidez de reacción. Este factor es directamente proporcional a la frecuencia de las vibraciones moleculares en la interfase de reacción.

#### 3.4.2 Distribución de pesos moleculares

Una de las características más importantes de los polimeros es su peso molecular y la distribución de pesos moleculares, es decir, la proporción en que se encuentran los diferentes tamaños de cadena en el polimero. De dicha distribución dependen muchas de las propiedades y usos finales que se le den al poliestireno.

Se sabe que el tamaño de una macromolécula se expresa por medio de su peso molecular, y se sabe que todos los procesos de polimerización son desordenados, en el sentido de que unas macromoléculas crecen más que otras, lo que produce una distribución estadística de los tamaños de las macromoléculas. Por lo tanto, el producto polimérico resultante es una mezcla de macromoléculas de diferentes tamaños.

Es por ello que el sistema se debe describir con parámetros estadísticos que consideran las tendencias centrales como los valores de peso molecular promedio, y las medidas de dispersión como el índice de dispersión ID (desviación estándar en términos estadísticos).

Por lo tanto, la información que puede proporcionar un buen análisis estadístico de los sistemas poliméricos se resume en: determinación de los pesos moleculares promedio  $M$  y el índice de dispersión  $ID = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ .

Para la determinación de la distribución de los pesos moleculares, generalmente se utiliza la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) por considerarla la más apropiada para el caso.

La GPC es un método estándar de caracterización de polímeros. El principal campo de aplicación es la separación de sustancias polidispersas en fracciones monodispersas de diferentes pesos moleculares. Pequeñas cantidades de sustancias, tiempos de separación relativamente cortos y equipos altamente automatizados, son las principales ventajas de éste método sobre otras técnicas de separación. Es una forma específica de cromatografía líquida y está basada en la separación de macromoléculas disueltas usando un medio poroso.

En muchos de los campos de aplicación de los polímeros, como los son pinturas, adhesivos y la industria del papel, es necesario que se especifiquen las distribuciones de los pesos moleculares. Muchas de las propiedades de los polímeros se encuentran relacionadas con el promedio de pesos moleculares y la distribución de los mismos, como son fuerza de tensión, fuerza de impacto, resistencia, punto de fusión, así como propiedades de modelamiento.

Por ejemplo, la mezcla adecuada de los diferentes tamaños de las cadenas poliméricas ofrece una mejora simultánea de las propiedades de transporte y las propiedades mecánicas del polímero final <sup>(5)</sup>.

Echevarria<sup>(6)</sup> desarrolló un modelo matemático<sup>(6)</sup> que relaciona el efecto de los agentes de transferencia de cadena sobre la cinética de polimerización, así como la distribución de pesos moleculares.

Su trabajo, al mismo tiempo, propone un modelo que permite el control de la distribución de pesos moleculares por medio del manejo de las variables del proceso. Dentro de las relaciones establecidas encuentran:

- A mayor concentración del agente de transferencia, la rapidez de polimerización disminuye. Asimismo, se observa que el peso molecular número promedio ( $M_n$ ) es inversamente proporcional a la concentración del mismo.
- Si se desea maximizar la rapidez de polimerización es necesario trabajar a la máxima concentración de monómero en las partículas.
- La presencia de burbujas disminuye la rapidez de polimerización por lo cual se recomienda evitarlas.

En este trabajo se lograron obtener con éxito diferentes polímeros con características especificadas previamente, entre los cuales se encuentran las siguientes combinaciones:

- $M_w$  determinado con un mínimo de polidispersidad
- $M_w$  arbitrario e índice de polidispersidad específico
- Distribución de pesos moleculares bimodal

Hidetaka<sup>(4)</sup> propone un modelo para conocer la distribución de pesos moleculares que está en función del diámetro de partícula y del espacio entre éstas.

Para el caso del poliestireno, el peso molecular se ve directamente afectado por la rapidez de reacción. Este es un factor determinante en la resistencia y las propiedades del polímero, como se mencionó anteriormente.

A medida que la rapidez de reacción aumenta, el peso molecular disminuye. De igual manera, el peso molecular es afectado por agentes inhibidores, iniciadores e impurezas en el sistema de polimerización.

### **3.5 Microondas y sus fundamentos**

En el año 2001 se realizó una compilación extensa y detallada sobre los principios fundamentales de la radiación de microondas<sup>(5)</sup>, y la información que se presenta en la referencia citada se resume a continuación:

Dentro del espectro electromagnético, la región de radiación de microondas se encuentra localizada entre la radiación infrarroja y las ondas de radio.

Las microondas tienen longitud de onda desde 1 mm hasta 1m, correspondientes a frecuencias de entre 0.3 y 300 GHz.

En general para evitar la interferencia, la longitud de onda a la cual trabajan los aparatos tanto industriales como caseros utilizados para propósitos de calentamiento, es de 12.2 cm correspondiente a una frecuencia de 2.450 ( $\pm$  0.050) GHz.

Como toda radiación electromagnética, la radiación de microondas puede dividirse en un componente de campo eléctrico y un componente de campo magnético.

Este último es el responsable del calentamiento dieléctrico, que se puede explicar por medio de dos mecanismos: el mecanismo de polarización dipolar y el mecanismo por conducción.

Una de las interacciones del componente de campo eléctrico con la matriz es conocida como el mecanismo de polarización dipolar. Para que una sustancia genere calor cuando es irradiado con microondas, ésta debe poseer un momento dipolar, como lo tiene la molécula del agua.

Un dipolo es sensible a campos eléctricos externos y éste tenderá a alinearse con el campo magnético por rotación, ya que el campo aplicado provee de energía para esta rotación.

En el estado gaseoso, las moléculas se encuentran separadas unas de otras y su alineación con el campo aplicado es por lo tanto rápido, mientras que en los líquidos la alineación instantánea es impedida por la presencia de otras moléculas.

La habilidad de las moléculas de un líquido para alinearse con el campo aplicado, variará con diferentes frecuencias y con la viscosidad del líquido. Bajo la irradiación de baja frecuencia, la molécula rotará con el campo eléctrico oscilante.

La molécula gana energía por este comportamiento, pero el efecto global de calentamiento producido por la alineación completa es pequeño.

Alternativamente, bajo la influencia de un campo eléctrico de alta frecuencia, los dipolos no tienen tiempo suficiente para responder al campo oscilatorio y no rotan.

Como no se produce movimiento en las moléculas, no hay transferencia de energía y no hay calentamiento.

Sin embargo, si el campo aplicado es en la región de las microondas, un fenómeno ocurre entre estos dos extremos.

En la región de la radiación por microondas, la frecuencia de la radiación aplicada es suficientemente baja para que los dipolos tengan tiempo de responder al campo eléctrico alterno y que por lo tanto roten.

Pero la frecuencia no es suficientemente alta como para que la rotación siga precisamente al campo.

Por lo tanto, mientras el dipolo se re-orienta para alinearse con el campo eléctrico, el campo cambia y esto genera una diferencia de fase entre la orientación del campo y la del dipolo. Esta diferencia de fase provoca una pérdida de energía del dipolo debido a la fricción molecular y las colisiones, dando como resultado un aumento en la temperatura por calentamiento dieléctrico.

En una disolución que contiene iones, estos se moverán a través de la solución bajo la influencia de un campo eléctrico, resultando así un desprendimiento de energía debido al aumento en la rapidez de colisiones, convirtiendo la energía cinética en calor. Este mecanismo (por conducción) es mucho más importante que el mecanismo dipolar.

Entonces, el calor generado por ambos mecanismos dará como resultado una temperatura final mucho mayor que la inicial.

La polimerización dieléctrica depende primordialmente de la habilidad de los dipolos para reorientarse en un campo eléctrico aplicado.

Por otro lado, durante el mecanismo de conducción de calor convencional, la fuente de calor causa que las moléculas reaccionen de la superficie hacia el centro de la muestra y esto calienta las capas sucesivas de las moléculas. Las superficies del producto pueden ser sobrecalentadas mientras se calienta el resto del material. Por el contrario, el uso de la radiación de microondas produce un efecto de calentamiento homogéneo.

Como todas las moléculas están situadas en la acción al mismo tiempo, los gradientes de temperatura se igualan rápidamente. Esto ofrece importantes beneficios como por ejemplo, evitar la descomposición térmica del producto.

Se ha encontrado que la presencia de un campo de microondas favorece la transferencia de calor en un líquido polar. Este fenómeno ha sido atribuido a la autoamplificación de la heterogeneidad térmica en líquidos donde las propiedades dieléctricas aumentan con la temperatura.

En los procesos de polimerización iniciados por microondas, el mecanismo de transferencia de energía ocurre por acoplamiento dipolar eléctrico de la radiación a dipolos permanentes o inducidos en el polímero, más que por conductividad térmica como sucede en el método de calentamiento convencional.

Existen dos modelos que propuestos para explicar el mecanismo químico del calentamiento por microondas<sup>(6)</sup>:

- a) A pesar de que el tiempo de reacción es significativamente reducido en una reacción inducida por microondas, la cinética o mecanismo de reacción no es alterado.

Esta propuesta asume que la temperatura del sistema es aumentada gradualmente debido a la radiación de microondas, lo que produce un incremento drástico en la rapidez de reacción. Además, supone que el incremento de la velocidad de reacción se debe simplemente al calentamiento térmico dieléctrico.

- b) El segundo modelo propone la existencia de un efecto específico de activación causado por la radiación de microondas que actúa junto con el calentamiento dieléctrico mencionado antes.

Las interacciones que no están relacionadas con algún efecto térmico de la radiación de microondas se dividen en seis categorías:

- 1) Incremento de la velocidad de reacción debido a los llamadas "puntos de calentamiento" (efectos localizados de calor)
- 2) Incremento en la rapidez de reacción por agitación molecular
- 3) Incremento de la rapidez de reacción gracias al mejoramiento de las propiedades de transporte de las moléculas
- 4) Incremento en las propiedades mecánicas superiores
- 5) Selectividad del producto.
- 6) Otras razones desconocidas hasta el momento.

A continuación se muestra la Tabla 3.2, donde se comparan las ventajas del calentamiento por medio de radiación de microondas y el calentamiento convencional.

	<b>Calentamiento Térmico Conductivo</b>	<b>Calentamiento por microondas</b>
<b>Rapidez de calentamiento</b>	Lento, controlado por transferencia de calor	Rápido, la energía se acopla directamente con las moléculas
<b>Selectividad</b>	No presenta, el calor es debido al gradiente de temperatura	Si presenta, el calentamiento es proporcional al factor de pérdida del material y a la potencia de entrada
<b>Transporte de calor</b>	De afuera hacia adentro, la superficie controla el flujo de calor.	De adentro hacia afuera, calentamiento uniforme con pérdida de calor en las fronteras
<b>Controlabilidad</b>	Difícil a causa de la fuente de calor.	Mayor, ya que la energía de microondas es fácil de manipular

**Tabla 3.2 Comparación de ventajas entre calentamiento convencional y calentamiento via Microondas<sup>(1)</sup>**

En el caso específico del poliestireno, se encontró que dicho polímero obtenido por medio del uso de la radiación de microondas tiene un peso molecular ligeramente mayor que aquel que se obtiene al utilizar el método conductivo convencional<sup>(10)</sup>.

Actualmente, la radiación de microondas como un método alternativo de calentamiento, se aplica a unos cuantos polímeros tales como: policloropreno, hules de nitrilos, PVC, hules acrílicos y polioximetileno. Además, ya se han desarrollado catalizadores especiales para este tipo de reacción<sup>(17)</sup>.

### 3.6 Aplicación de las microondas a la síntesis orgánica

La introducción de las microondas en la síntesis orgánica apareció alrededor del año 1986. A partir de los 90's la publicación de artículos relacionados con el tema se ha incrementado considerablemente como se puede apreciar en la Figura 3.2<sup>(5)</sup>.

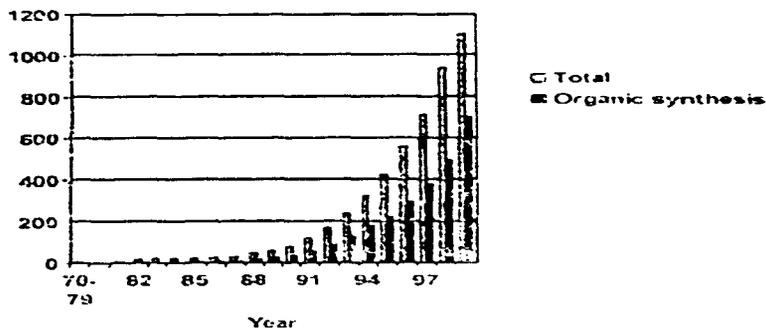


Figura 3.2. Gráfica de publicaciones sobre microondas en los últimos 25 años<sup>(5)</sup>

Aunque el número total de publicaciones en ésta área es limitado, el porcentaje de investigación es muy alto y muchos artículos han sido muy bien trabajados.

Anteriormente se mencionó, cómo las microondas aumentan las vibraciones moleculares, por lo que el factor preexponencial A de la ecuación de Arrhenius se modifica. Del mismo modo se han encontrado referencias donde se reporta la influencia de las microondas sobre  $\Delta G$ .

Por lo tanto, el empleo de las microondas puede provocar un calentamiento mucho más rápido, dando perfiles de temperatura no accesibles por medio de otras técnicas de calentamiento.

El uso de la radiación de microondas en la síntesis orgánica es muy conveniente, ya que el calentamiento es instantáneo, muy específico y no es necesario un contacto directo de la fuente de energía con el reactor<sup>(7)</sup>.

Se puede esperar entonces que experimentos realizados utilizando microondas en síntesis orgánicas, deben resultar diferentes comparados con el calentamiento convencional, aunque la temperatura final sea la misma<sup>(18)</sup>.

### **3.7 Investigaciones previas**

Debido a que la presente investigación se enfoca al estudio del efecto de la radiación por medio de microondas sobre la cinética de reacción de polimerización en emulsión del estireno y la distribución de pesos moleculares, a continuación se presentan las investigaciones relacionadas con el tema más importantes hasta la fecha.

En la Universidad Nacional de Singapur, los científicos H.L. Chia, J. Jacob y C. Boey<sup>(8)</sup> en su trabajo más reciente, estudiaron el efecto que tiene dicha radiación sobre el peso molecular del poliestireno.

Compararon los pesos moleculares obtenidos con activación vía microondas y los que se presentan en el método convencional.

Se observó una disminución significativa en el peso molecular del polímero formado en el proceso activado por microondas en comparación con el método convencional; los autores sugieren un incremento en la rapidez de propagación debido a la activación por medio de dicha radiación.

Entre sus resultados más importantes se puede mencionar que a 500W de potencia se obtuvo un peso molecular número promedio (Mn) de 2751 ( $\pm 11$ ) y un peso molecular peso promedio (Mw) de 6309 ( $\pm 27$ ), mientras que a 300W obtuvieron un Mn de 2756 ( $\pm 18$ ) y un Mw de 6110 ( $\pm 113$ ). Estos resultados contrastan con aquellos obtenidos por medio de calentamiento conductivo a 79°C, con Mn de 4582 ( $\pm 101$ ) y Mw igual a 8665 ( $\pm 6$ ).

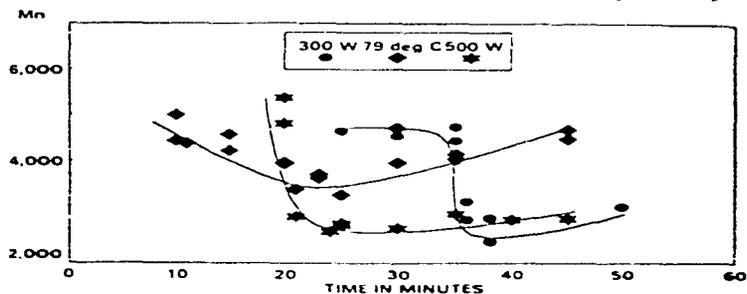


Figura 3.3 Efecto de la potencia sobre el peso molecular del poliestireno <sup>(8)</sup>

Aunque este estudio establece las diferencias que existen entre los pesos moleculares de los polímeros obtenidos por microondas y los obtenidos por el método convencional, no hace referencia a las distribuciones de los pesos moleculares, y no se ha encontrado hasta la fecha ninguna otra investigación que lo haga.

Estos mismos investigadores, realizaron un estudio sobre el efecto de la radiación de microondas sobre la polimerización del estireno <sup>(9)</sup>.

Su trabajo consistió en realizar la reacción de polimerización en emulsión del estireno en un reactor intermitente activada por microondas. Dentro de su experimentación eligieron una temperatura adecuada para poder hacer la comparación con el calentamiento conductivo convencional la cual fue de 80°C.

Encontraron que la conversión límite decrece al incrementar la potencia de la radiación de las microondas, y que la rapidez de reacción tiene un aumento importante conforme se eleva la potencia de dicha radiación. Ver Figura 3.4.

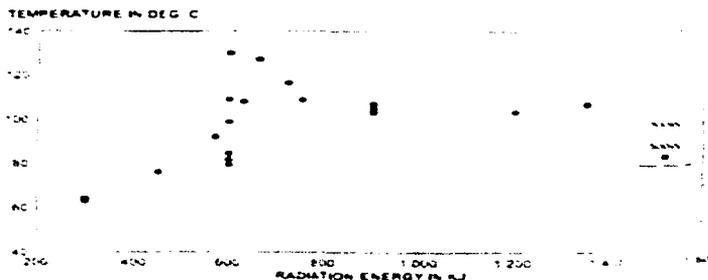


Figura 3.4. Conversión del estireno en función de la energía irradiada a 300 y 500W<sup>(9)</sup>

Finalmente, se controló la energía irradiada por medio de un generador de potencia de 1.26kW y se reporta que a 500 W, la rapidez de reacción aumentó en un 190% (ver Figura 3.5), mientras que a 300 W dicha rapidez aumentó 120% (ver Figura 3.6).

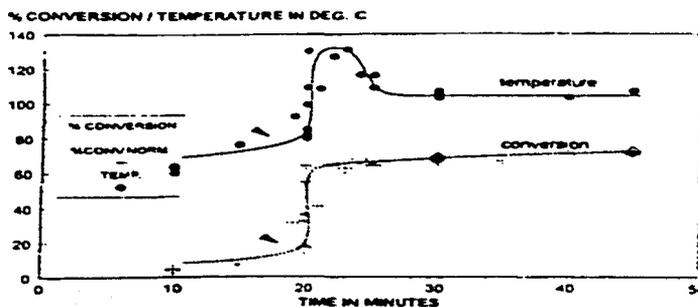


Figura 3.5 % de conversión vs. tiempo a 500W<sup>(9)</sup>

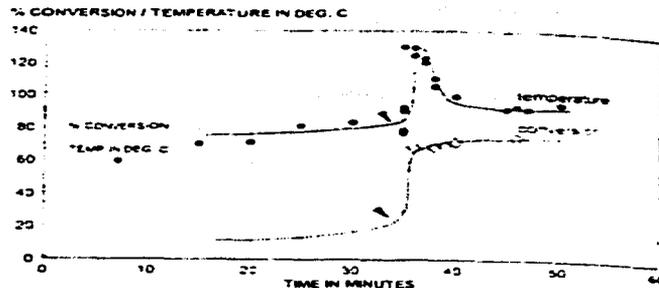


Figura 3.6 % de conversión vs. tiempo 300 W<sup>(9)</sup>

A las mismas condiciones experimentales, concluyen que la rapidez de reacción activada por microondas es muy diferente a aquella con calentamiento convencional (ver Figura 3.7).

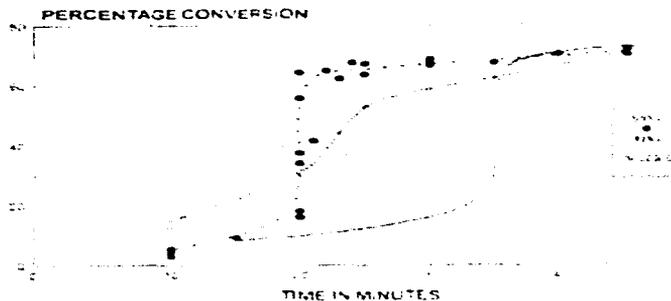


Figura 3.7 Comparación del % de conversión vs. tiempo a 300 W, 500 W y 79°C<sup>(9)</sup>

En contraste, en la Universidad Industrial de Santander, Colombia se realizó una investigación acerca de la polimerización en emulsión del estireno activada por microondas<sup>(10)</sup>.

El sistema que se utilizó se representa en Figura 3.8:

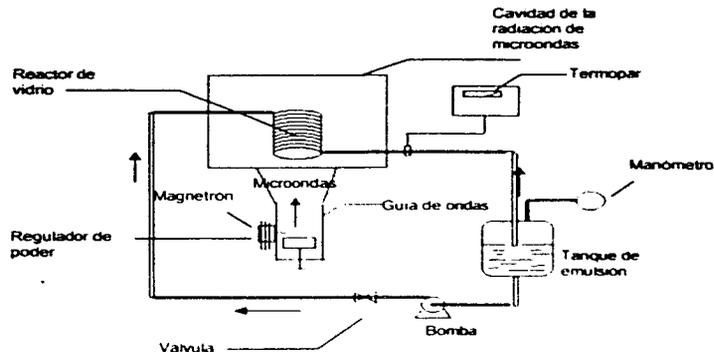


Figura 3.8. Sistema empleado en la Universidad de Colombia

Este sistema se puede utilizar operándolo en forma intermitente, semi-continua o continua.

En esta investigación, la variable de control fue el tiempo de exposición a determinada potencia de radiación. Estos investigadores llegaron a la conclusión de que es imposible calentar continuamente el recipiente de reacción porque esto provoca explosiones de los reactores.

La razón atribuida fue el sobrecalentamiento del sistema en un periodo muy corto de tiempo, por lo cual se decidió controlar el reactor por medio de intervalos de tiempo de exposición a las microondas.

Las condiciones utilizadas en este procedimiento fueron combinaciones de potencias de 175 y 800 W con ciclos de calentamiento de 20, 30 y 60 segundos por 600 segundos de reposo en todos los casos.

Las diferentes formulaciones empleadas en cada experimento se muestran en las Tablas 3.3a y 3.3b.

	A	B	C	D
Iniciador (%)	0.04	0.08	0.12	0.16
Emulsificante (%)	1.24	1.24	1.24	1.24
Monómero:Agua	1.3	1.3	1.3	1.3
Potencia (W)	800	800	800	800
Tiempo de aplicación del calentamiento (s)	20	20	20	20
Tiempo de receso (s)	600	600	600	600
Tiempo total (s)	620	620	620	620

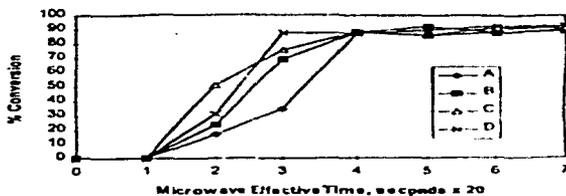
Tabla 3.3a Formulaciones empleadas por Correa<sup>(19)</sup>

	C	D
Iniciador (%)	0.12	0.16
Emulsificante (%)	1.24	1.24
Monómero:Agua	1.3	1.3
Potencia (W)	175	175
Tiempo de aplicación del calentamiento (s)	60	60
Tiempo de receso (s)	300	300
Tiempo total (s)	360	360

Tabla 3.3b Formulaciones empleadas por Correa<sup>(19)</sup>

Este experimento se comparó además con el método conductivo convencional, el cual se llevó a cabo a las mismas condiciones de formulación y flujo a una temperatura de  $70 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Los resultados obtenidos fueron que, la misma reacción de polimerización en emulsión del estireno llevada a cabo por el método conductivo convencional tardó 70 veces más que cuando se llevaba a cabo utilizando la radiación de microondas. Ver Figuras 3.9 y Figura 3.10.



**Figura 3.9 % de Conversión vs. tiempo de exposición a la radiación de microondas, para los experimentos A, B, C y D<sup>(10)</sup>**



**Figura 1.10 % de Conversión vs. tiempo de exposición a la radiación de microondas, para los experimentos C y D<sup>(10)</sup>**

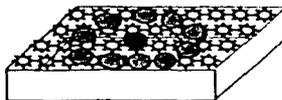
Por el contrario, se encontró que el peso molecular del poliestireno es 1.2 veces más grande cuando se prepara por medio de microondas, argumento que va en contra de lo encontrado por Jacob<sup>(8)</sup>. Esto es muy significativo pues va en dirección opuesta a lo esperado.

En la Universidad Nacional Autónoma de México, J. Palacios y C. Valverde<sup>(11)</sup>, realizaron un estudio acerca de las condiciones de reacción a las que se debe de llevar a cabo la reacción de polimerización en emulsión del estireno activada por microondas en un reactor tipo intermitente.

Las reacciones se llevaron a cabo en un horno de microondas marca Portland cuya frecuencia es de 2450MHz y una longitud de onda de 12.2 cm. El iniciador utilizado es Persulfato de Potasio (PSP) y el emulsificante es dodecil sulfato de Sodio (DSS), la temperatura a la que se llevaron a cabo todas las reacciones en

este trabajo fue de 50°C. La emulsión estaba compuesta en un 60% en peso por agua.

El sistema utilizado consistía en una charola con vermiculita en la cual se colocaron 10 tubos de ensaye con agua y en el centro se colocó uno con la emulsión para llevar a cabo la reacción, este sistema se representa a continuación en el siguiente diagrama:



Dentro de las variables de control, se obtuvo un error de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  para la temperatura y  $\pm 3$  seg. en el tiempo medido de reacción. La potencia utilizada fue de 389 W.

En este trabajo la misma reacción fue llevada a cabo utilizando el calentamiento conductivo convencional para posteriormente comparar los resultados obtenidos por ambos experimentos. Las condiciones para el calentamiento conductivo fueron las mismas.

El polímero obtenido se caracterizó por medio de las técnicas de GPC, IR y DSC (Calorimetría Diferencial).

Además, se llevó a cabo una reacción sin iniciador, con el propósito de demostrar que las microondas activan por sí mismas la reacción. En esta experiencia se obtuvo una conversión del 5%.

Una de las aportaciones más importantes de este estudio fue el efecto de la concentración de iniciador sobre el peso molecular y la rapidez de polimerización. A medida que se aumenta la concentración de iniciador, el peso molecular disminuye y la rapidez aumenta.

A una concentración de  $311.4 \times 10^{-4}$  mol/L de iniciador, registran un Mn de 131,829 y un Mw de 331,131 con un índice de polidispersidad de 3.23.

También se estudió el efecto de la concentración de iniciador sobre la rapidez de polimerización, y se observó que a medida que ésta aumenta la rapidez de reacción también incrementa su valor.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la investigación de Palacios y Valverde<sup>(11)</sup>:

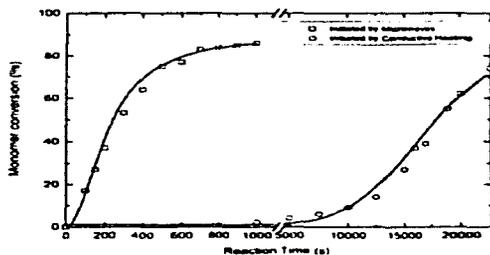


Figura 3.11. Comparación Microondas y calentamiento convencional<sup>(11)</sup>

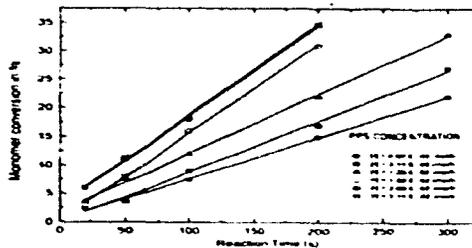


Figura 3.12. Conversión a diferentes concentraciones de iniciador<sup>(11)</sup>

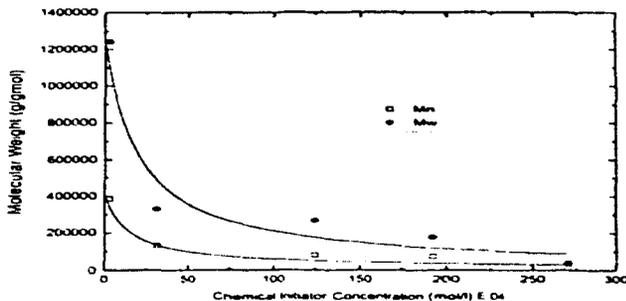


Figura 3.13. Peso molecular del poliestireno en función de la concentración del iniciador<sup>(11)</sup>

De una manera sencilla, en las Tablas 3.4 y 3.5 se muestran las condiciones y variables de control empleadas cada una de las investigaciones antes mencionadas, para su comparación con las que se manejan en el presente trabajo de investigación.

Condiciones	Valverde	Correa	Chia y Boey	Trabajo actual
Temperatura (°C)	50	70	79±1	70
Potencia (W)	389	800 y 175	300 y 500	389 y 700
Flujo de alimentación (mL/s)	No aplica	No especificado	No aplica	0.86
Iniciador (%)	0.03	0.04 – 0.16	No especificado	0.03
Variable independiente	Concentración de iniciador	Tiempo de exposición a la radiación	No especificado	Temperatura y potencia

Tabla 3.4. Comparación de las condiciones de reacción en artículos consultados y en el trabajo actual

Autor	Potencia (W)	Temperatura (°C)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	ID	Observaciones
Valverde Palacios	389	50	131,829	331,131	3.23	A mayor concentración de iniciador, menor Mn y Mw
Correa	175 800 Conductivo	-- -- 70	No reportado	No reportado	No reportado	El peso molecular es 1.2 veces mayor al utilizar microondas
Chia y Boey	300 500 Conductivo	-- -- 79	2,756(±18) 2,751(±11) 4,582 (±101)	6,110 (±113) 6,309 (±27) 8,665 (±6)	2.22 2.29 1.89	El peso molecular disminuye al utilizar microondas

Tabla 3.5 Comparación de resultados obtenidos por diversos autores para Mn y Mw

### **3.8 Costos y análisis de riesgos**

El costo de los sistemas de radiación de microondas es en general considerablemente mayor que aquel del sistema de calentamiento convencional. La aceptación de esta tecnología en la industria debe seguir una evaluación económica profunda. Los costos de instalación, potencia de operación, mantenimiento, (incluyendo la reparación de los tubos de potencia) y el financiamiento debe ser sopesado contra el ahorro que se obtiene en mano de obra, rendimiento, productividad y energía. Un beneficio adicional de valor creciente es la reducción de contaminación química el cual acompaña algunas aplicaciones de microondas <sup>(12)</sup>.

Un aspecto básico es la selección de la frecuencia de operación. En principio, la operación puede tomar lugar a cualquier frecuencia, sin embargo, existen límites de longitud de onda restringidos. Las bandas de operación más comunes son 915 y 2450 MHz.

El costo de los magnetrones ha disminuido considerablemente debido al gran mercado de las microondas.

La adopción de los sistemas de radiación de microondas ha encontrado gran resistencia debido a la falta de información sobre la aplicación industrial de estos sistemas. Otro de los motivos es el alto costo de estos equipos, sin embargo, este puede resultar no tan alto debido a que el tiempo de recuperación de un equipo (de uno o más millones de dólares) es de un año y algunas veces menor debido a las dramáticas ventajas que presenta.

Los costos operacionales incluirán costos de energía (generalmente estos sistemas tienen una eficiencia del 50%), además de la sustitución de partes, mantenimiento, agua de enfriamiento, espacio en piso y amortización<sup>(13)</sup>.

Para evaluar la posibilidad de un proceso potencial de microondas es necesario que el usuario comprenda algunos de los principios de las microondas y las propiedades de su propio producto para que así las pueda relacionar con éstas.

Es necesario un trabajo de laboratorio costoso y también el empleo de una planta piloto, en el cual se involucrará el diseño y construcción del equipo de microondas.

### **3.9 Factores de seguridad y salud**

En adición con los riesgos mecánicos, químicos, térmicos y eléctricos usuales, existen algunas consideraciones de seguridad únicas en los sistemas de microondas.

En estos sistemas existe la posibilidad de disminución en el voltaje, esto sucede debido a impurezas y partículas de suciedad que sobrecalientan y causan campos eléctricos altos. Además, la presencia de objetos metálicos, pequeños agujeros accidentales y otras situaciones pueden inducir la ignición la cual podría o no ocasionar una disminución en el voltaje.

Los materiales inflamables no deben de ser procesados en sistemas de radiación de microondas a menos que se tomen las debidas precauciones, entre más inflamable sea la sustancia, mayores deben de ser las precauciones se deben de tomar.

El sobrecalentamiento de pequeñas cantidades de agua puede ocurrir seguido de explosiones moderadas. El uso de la radiación de microondas debe de ser llevado a cabo con precaución cuando se calientan pequeñas cantidades de material a altas temperaturas.

El más serio de los riesgos es aquel que tiene que ver con la interferencia con otros sistemas, lo cual puede ser causado por la operación en longitudes no permitidas, aunque en la actualidad este riesgo parece estar bajo control.

El riesgo del personal a la exposición de la radiación de microondas es considerado en general como exagerado y ha sido investigado a profundidad en los últimos años. Los límites de exposición de seguridad se encuentran a los 10 mW/cm<sup>2</sup> para una duración de más de 6 minutos, sin embargo, estos límites son mucho más estrictos a frecuencias más altas<sup>(19)</sup>.

**CAPÍTULO IV**

**REACTORES  
PARA POLIMERIZACIÓN**

## 4. Reactores para polimerización

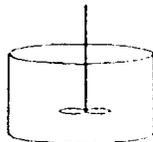
---

### 4.1 Tipos de reactores y sus características

Una gran variedad de reactores, tanto de laboratorio como comerciales, se han diseñado para la polimerización en emulsión. En general, se pueden clasificar en: batch o intermitentes, semibatch y continuos.

#### 4.1.1 Reactores batch o intermitentes

Este tipo de reactores es el más sencillo de operar. Los ingredientes son alimentados al inicio del proceso, la polimerización se realiza y el producto es removido. Una operación típica incluye un tanque preemulsificador en el que todos los ingredientes, excepto la solución de iniciador, son emulsificados antes de cargar el reactor.



Un ciclo estándar intermitente incluye los siguientes pasos: el reactor es cargado con una emulsión que contiene todos los ingredientes necesarios, excepto el iniciador; y posteriormente, éste último se adiciona. En general, la emulsión se enfría después de que el inhibidor se ha consumido y la reacción exotérmica inicia, la temperatura se controla y el curso de la reacción es monitoreada.

Después de que se ha alcanzado la conversión deseada, la reacción se detiene enfriando la emulsión, o adicionando un inhibidor (como la hidroquinona).

El reactor se descarga y si es necesario, se lava y se prepara para la siguiente operación intermitente.

La rapidez de producción es determinada por el tiempo total del ciclo, y como el tiempo de residencia depende de la conversión que se desea alcanzar (y por lo tanto es difícil de modificar), la única manera de incrementar la producción, es reducir el tiempo en que se realizan las otras operaciones del ciclo como la carga/descarga del reactor.

Los reactores intermitentes son utilizados frecuentemente en experimentación previa e investigación básica.

Las ventajas que presenta para un estudio cinético son varias, en primer lugar el que se pueden llevar a cabo un gran número de experimentos en un tiempo relativamente corto. La transferencia de calor es rápida porque existe una alta relación área/volumen, y la temperatura del sistema es fácilmente controlada.

Es frecuente que existan problemas con la transferencia de calor en los reactores de escala comercial, por lo que muchos de estos reactores intermitentes son modificados.

Para fines del presente estudio, es muy importante establecer el balance de masa para este tipo de reactor.

El balance en moles es:

$$N_A = N_{A_0} - N_{A_0}x = N_{A_0}(1 - x) \dots \dots \dots (1)$$

Donde:

$N_A$  = Moles actuales

$N_{A_0}$  = Moles iniciales

$N_{A_0}x$  = Moles que reaccionaron

El balance en el reactor intermitente con respecto al reactivo A, considerando volumen constante es:

$$-\frac{dN_A}{dt} = -r_A V$$

Donde:

$r_A$  = rapidez de desaparición del reactivo A

$v$  = volumen del reactor

$t$  = tiempo

Esta misma ecuación escrita en función de la conversión, queda de la siguiente manera:

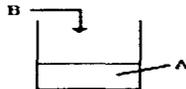
$$N_{A0} \frac{dx}{dt} = -r_A V$$

Y en términos de concentración:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

#### 4.1.2 Reactores tipo semi intermitente

En estos reactores, que son los más comunes, una parte del equipo es cargada con la emulsión al inicio de la reacción, y posteriormente el resto se alimenta de una manera controlada.



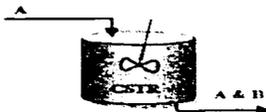
Esto permite un mejor control de la reacción y de las propiedades del producto. Estos procesos son muy versátiles, y permiten la producción de una gran variedad de productos plásticos en un solo reactor.

Los ciclos de reacción se pueden ajustar a cierto límite de extracción de calor, un control del número y tamaño de partículas, composición del polímero, morfología de la partícula, y otros parámetros.

Los procesos semi-intermitentes ofrecen más flexibilidad que los reactores intermitentes o continuos, pero muchas desventajas son asociadas a esta misma flexibilidad. Por ejemplo, la más obvia, es que la inversión de capital es mayor. En segundo lugar, el mezclado en los reactores con flujos tan variables es más difícil, y es necesario el diseño de agitadores más sofisticados. Además, el área efectiva de transferencia de calor es una función lineal del nivel del fluido dentro del reactor. Y por último, pero no menos importante, los ciclos son más largos y esto reduce la productividad.

#### 4.1.3 Reactores Continuos

Los reactores continuos son aquellos que tienen un funcionamiento ininterrumpido, es decir, son alimentados por una o más corrientes, y el producto es extraído directamente del reactor, sin detener en ningún momento el ciclo del proceso.



Este tipo de reactores ofrece ventajas cuando se tiene una escala de producción muy grande o cuando se producen diferentes productos de composición similar.

Dentro de las desventajas que presenta este tipo de sistema se encuentran:

- Son procesos no flexibles en términos de operación y control de las características del producto. Especificaciones tales como tamaño específico de partícula o morfología son difíciles de obtener en procesos continuos.

- Cuando los procesos continuos son arrancados, se produce mucho material fuera de especificación, el cual representa un problema para su disposición como residuo.
- El desarrollo de procesos continuos a partir de la información obtenida de la investigación en procesos intermitentes y semi-intermitentes, puede resultar difícil.

La configuración más común es varios reactores continuos del mismo tamaño en serie, teniendo la corriente de alimentación en el primero de ellos y el plástico parcialmente convertido sale por el último de la serie.

Algunas variaciones incluyen trenes de reactores continuos con pocos reactores pero de diferentes tamaños, donde generalmente se coloca primero el reactor más pequeño; pre-reactores tubulares para que se realice la nucleación de partículas; enfriamiento auxiliar en corrientes de alimentación o entre los reactores; y la continuación de la reacción en recipientes de almacenamiento después de que el látex es extraído del reactor. Esta técnica es utilizada algunas veces para reducir la cantidad de monómero residual en el producto de reactores intermitentes y semi-intermitentes.

Los reactores continuos que trabajan a régimen permanente presentan un comportamiento diferente; por lo tanto, el diseño de un proceso continuo basado en información y datos obtenidos en este tipo de reactores (intermitentes o semibatch) resulta de alto riesgo. Datos de reactores continuos de escala menor pueden ser útiles en el diseño de equipo comercial.

El éxito comercial de los sistemas continuos depende en gran medida en la habilidad de eliminar o controlar las variaciones cíclicas del reactor (como lo son la conversión y la concentración de partículas), además de otras variables. Esta área

de problemas potenciales es la causa principal del uso de plantas piloto para la implementación y desarrollo de procesos industriales y de gran escala.

A continuación se establecen las ecuaciones del balance de masa, en función tanto de los flujos, como de la conversión y volumen del reactor:

El balance de masa es:

$$F_p - F_l + r_r V = 0$$

Donde:

$F_p$  = Flujo de entrada en mol/s

$F_l$  = Flujo de salida en mol/s

$r_r$  = Rapidez de reacción

$V$  = volumen del reactor

y esto se cumple para los sistemas continuos, ya que no existe acumulación, y se encuentra en el estado estacionario (esto es que no varían la cantidad de moles con el tiempo), además de que el volumen del reactor es constante.

por lo que la ecuación de diseño para el reactor continuo es:

$$V = \frac{F_p - F_l}{-r_r}$$

Para este tipo de reactores se toma como principal consideración, que las condiciones de la corriente de salida, tales como la temperatura y la concentración, son iguales que las condiciones dentro del reactor.

Para poder relacionar el flujo de alimentación con la concentración inicial, se tiene que:

$$F_j = C_j \cdot v$$

Donde:

$F_j$  = Flujo de salida en mol/s

$C_j$  = Concentración a la salida en mol/L

$v$  = flujo volumétrico en L/s

Ahora, la ecuación de diseño en función de la conversión queda de la siguiente manera:

$$V = \frac{F_{40} X}{(-r_{41})_{salida}}$$

#### 4.1.4 Reactores comerciales y de investigación

El diseño de reactores comerciales y de investigación es muy diferente. El reactor de laboratorio es generalmente un reactor de vidrio, que se puede encontrar sumergido en un baño a temperatura constante, o como en nuestro caso, en un ambiente de temperatura controlada. Para ello, el reactor se encuentra dentro de la cavidad de un horno de microondas donde recibe la radiación de una forma homogénea sobre toda el área del reactor, lo que evita un gradiente de temperatura.

En ocasiones se cuenta con una corriente de gas inerte, normalmente  $N_2$ , que previene la inhibición del oxígeno.

Un reactor continuo de laboratorio (conocido también como reactor benchscale) se describe a continuación: un pre-reactor tubular es seguido por un reactor continuo agitado, y un recipiente que recibe y almacena el producto. El componente tubular se utiliza como un reactor de nucleación. Esta configuración es muy sencilla de operar y es muy útil para los estudios de cinética fundamental.

La conversión del monómero en el efluente del reactor tubular es suficientemente alta para considerar que se ha cumplido el primer intervalo de polimerización

(donde el tiempo de residencia es el que determina la conversión que se puede alcanzar).

Los reactores continuos de laboratorio incluyen arreglos de varios reactores en serie, líneas de recirculación, y líneas unidireccionales, que son utilizados para propósitos de investigación y desarrollo.

Por otro lado, los reactores comerciales utilizados para la polimerización en emulsión son, en general, muy similares a los reactores benchscale descritos anteriormente, excepto por el tamaño, equipo auxiliar y posiblemente la construcción interna.

La unidad comercial más sencilla incluye un tanque emulsificador, el reactor y el tanque receptor del producto. Esta unidad opera como un reactor por lotes o semi intermitente , con la adición posterior de preemulsión.

Los procesos continuos comerciales están en general constituidos por varios tanques agitados conectados en serie. Los reactores individuales son similares a los reactores intermitentes antes descritos. Es frecuente que el efluente se encuentre normalmente localizado muy cerca y posiblemente en el punto más alto del domo del reactor, lo que garantiza así un reactor a su máxima capacidad.

Las corrientes de alimentación necesitan entrar en un punto del reactor, de tal manera que se puedan mezclar rápidamente sin hacer corto circuito con la corriente de salida.

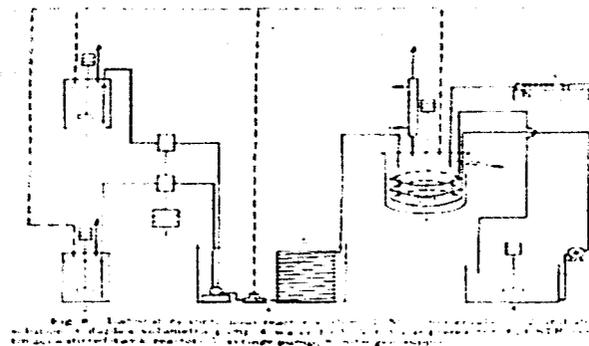


Figura 4.1. Reactor continuo para laboratorio

#### 4.1.5 Reactor tubular y por ciclos

Este reactor tan diferente y especial, es un sistema continuo. Ofrece una gran superficie para la transferencia de calor para tener, por tanto, reacciones rápidas.

Esta constituido por una bomba de circulación conectada a un tubo en espiral. Los ingredientes son alimentados continuamente, al igual que el producto se extrae en el extremo opuesto del espiral.

Las características esenciales del reactor tubular son:

- Se opera a régimen permanente
- El flujo es altamente turbulento y el campo de flujo puede ser modelado como flujo tapón. Esto significa que no existe variación radial en las concentraciones.
- Los reactivos se consumen continuamente a su paso a través de la longitud del reactor. Se asume que la concentración varía en forma continua en dirección axial a través de éste.

Cuando existe una recirculación interna, y la mezcla reaccionante pasa más de una vez por el espiral, éste reactor se convierte en un reactor por ciclo ya que cada ciclo es una vuelta por todo el espiral, y de aquí su nombre.

El índice de circulación interna es normalmente mucho mayor que el de la corriente de entrada o salida, por lo que, en el sentido de modelación de la reacción, este es un sistema similar a un reactor continuo.

El calor de polimerización es removido por agua que se rocía sobre el tubo en espiral. Los problemas más comunes en este tipo de sistemas son el ensuciamiento interno y taponamiento del espiral.

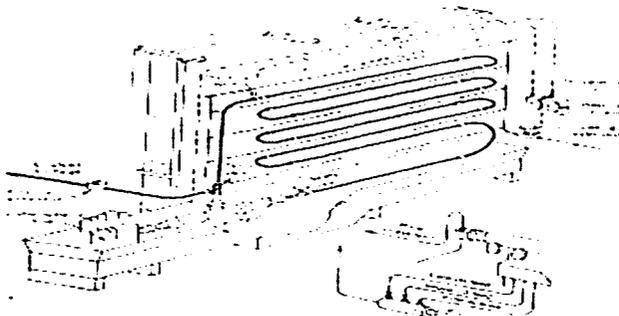


Figura 4.2. Reactor por ciclos<sup>(19)</sup>

Dentro de las ventajas que presenta el reactor tubular se puede destacar el que tiene una gran área de transferencia de calor y se puede emplear para producir polímeros con distribuciones de tamaño de partícula estrechas.

En contraste, este tipo de reactor es susceptible a taparse, el mezclado no es siempre uniforme, además de que las paredes tienden a contaminarse con facilidad.

La falta de flexibilidad en el control de la reacción y propiedades del producto, es una de las grandes desventajas en comparación con los procesos intermitentes y semi-intermitentes. Debido a esto, los reactores tubulares no son utilizados para la producción industrial.

#### 4.1.6 Reactor intermitente con recirculación

Este tipo de reactor se representa en la Figura 4.3.

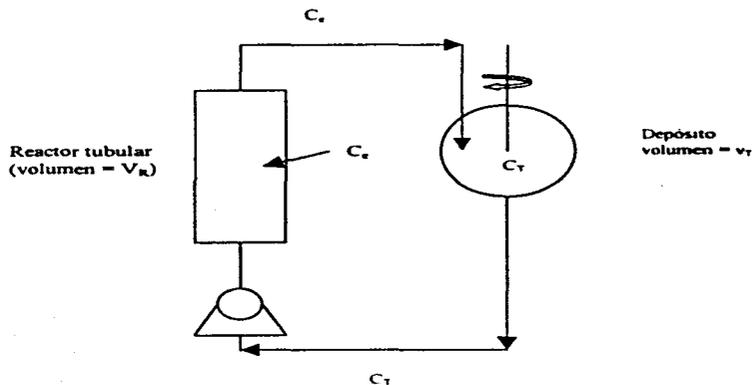


Figura 4.3. Esquema reactor intermitente con recirculación

Como se puede observar este tipo de reactor tiene un tanque de agitación (Depósito) y tiene una recirculación del 100%; el modelo que representa este tipo de reactor es descrito por Smith<sup>(22)</sup>, dentro de las consideraciones más importantes que se hacen para desarrollar este modelo son:

- La reacción se lleva a cabo solamente en el reactor.
- El volumen del tanque de depósito con agitación es mucho mayor que el volumen del reactor en sí.
- El volumen de las conexiones y bombas se desprecia.
- El volumen del tanque y del reactor es constante.

- Los contenidos del tanque y reactor están bien mezclados.

Primero se debe establecer el balance de materia para este reactor en donde la rapidez de producción de las especies  $i$  es:  $\int r_i dV_R$ . El término de acumulación tendrá una contribución del volumen del reactor y del volumen del tanque, de tal forma llegamos a:

$$\int_0^{V_T} r dV_R = V_R \frac{dC_R}{dt} + V_T \frac{dC_T}{dt}$$

Este reactor es de tipo tubular y por lo tanto la concentración varía a lo largo del mismo. Debido a que este reactor se opera de forma diferencial  $C_R \approx C_T$ , la variación de la concentración a lo largo del reactor se considerará también casi constante. Con las consideraciones anteriores, la ecuación de rapidez de reacción queda:

$$r = \left( \begin{array}{c} V_R + V_T \\ V_R \end{array} \right) \frac{dC_T}{dt}$$

Principalmente, este tipo de reactor es usado con fines experimentales, sin embargo, con el propósito de poder aplicar este modelo es necesario ser cauteloso al diseñar el experimento de tal forma que se asegure la forma de operación diferencial del reactor.

Si el flujo volumétrico se considera constante y la concentración del efluente es  $C_e$ , el balance de materia toma la forma:

$$QC_T - QC_e + \int_0^{V_T} r dV_R = V_R \frac{dC_R}{dt}$$

El término del cambio de la concentración respecto al tiempo se elimina debido a que la operación del reactor en forma diferencial lo permite, si despejamos la diferencia de concentraciones  $C_T - C_e$  nos queda:

$$C_e - C_T = -\frac{V_T}{Q} \left( \frac{dC_T}{dt} \right)$$

La concentración en el reactor  $C_R$  tomará valores desde su valor en el tanque hasta el valor que tome en el efluente, por lo tanto  $C_R \approx C_T$  cuando la diferencia  $(C_T - C_E)$  tienda a cero. Si se cumple con este requisito se garantiza la condición de operación diferencial y al sustituir se puede obtener el siguiente modelo, tanto términos de las condiciones a las que se debe de operar el sistema, como en función de la rapidez de reacción:

$$C_T - C_E = -\frac{V_R}{Q} \left( \frac{V_T}{V_R + V_T} \right) r \quad \text{para } (C_T - C_E) \rightarrow 0$$

De aquí podemos concluir que para cualquier rapidez de reacción se cumple que  $(C_T - C_E) \rightarrow 0$  y que por lo tanto se tiene una operación diferencial del reactor intermitente con recirculación. Si el tiempo de residencia  $\theta = \frac{V}{Q}$  es pequeño, se tiene una velocidad de flujo alta y por lo tanto el volumen del reactor es pequeño.

#### **4.2 Investigaciones realizadas en reactores intermitentes con recirculación**

Este tipo de reactores se ha utilizado en diferentes estudios cinéticos desde los años 50's, especialmente en reacciones en fase gaseosa.

A continuación se mencionan tres de ellas, que se consideran de gran importancia ya que aportaron mucho al presente trabajo de investigación:

4.2.1 T. K. Perkins, H. F. Rase, de la universidad de Austin, Texas publicaron el artículo llamado "Un reactor experimental implementado para estudios de cinética aplicada" (14).

En esta investigación, se diseñó y evaluó un reactor con recirculación para una reacción rápida, cuyas características provocan un difícil control de la temperatura, además de presentar una resistencia difusional importante. Se describen las condiciones de operación, las ventajas, desventajas y errores al utilizar la técnica de recirculación.

Se considera que el diseño de reactores químicos debe basarse en cuatro procesos fundamentales: la cinética de la reacción química, la transferencia de calor, masa y momentum. Para fines prácticos, los modelos ideales se deben seleccionar cuidadosamente y los efectos de aproximación de estos cuatro procesos deben realizarse en forma simultánea.

Los efectos de estos cuatro procesos fundamentales, sobre el índice máximo de producción, frecuentemente se determinan de manera experimental. Estos efectos se estudian de manera independiente, para minimizar o eliminar la dependencia que pudieran tener los datos con el tamaño y tipo del reactor de pequeña escala.

Es frecuente, que los datos cinéticos que presuntamente representan el comportamiento de una reacción, han sido obtenidos al utilizar un reactor experimental que presenta gradientes importantes tanto de temperatura como de difusión. Es preferible entonces, eliminar dichos gradientes experimentalmente con el diseño del reactor, para poder estudiar cada variable de manera independiente.

Un tipo de reactor con recirculación se diseñó para hacer frente a criterios de experimentación y se aplicó exitosamente en el estudio cinético de una reacción típicamente rápida.

Un reactor de tipo diferencial con recirculación, reduce algunas de las dificultades experimentales que normalmente se presentan al determinar datos precisos de rapidez de reacción.

La característica más importante de este sistema, es la recirculación de la mayor parte del efluente del reactor, la mínima adición de alimentación al mismo y la pequeña que se remueve de la corriente de salida de producto debe ser removida.

La razón de recirculación es, en general, de diez a quince veces mayor que la razón de alimentación, por lo que el aumento en la temperatura del sistema será de aproximadamente un décimo o un quinceavo del aumento que se presenta en un reactor diferencial (sin recirculación) que opera para obtener la misma conversión. Por lo tanto, al combinar la recirculación con una buena transferencia de calor, se obtendrá un mejor control de la temperatura.

En teoría, la transferencia de masa puede reducirse hasta cierto punto, aún para reacciones muy rápidas, en las que la rapidez de difusión no influenciará la rapidez global de la reacción. Es posible que la recirculación muestre experimentalmente la ausencia de los efectos de la transferencia de masa.

Aunque estos arreglos experimentales muestren ventajas importantes, también presenta algunas desventajas. No todas las reacciones pueden ser estudiadas por esta técnica, además de que se requiere de bastante tiempo para que la región de recirculación alcance el régimen permanente.

Debido al periodo de transición que existe después de que alguna variable ha sido modificada, es necesario que en este sistema se cuente con un método continuo de análisis.

En la investigación realizada por Perkins, se presentó un incremento máximo de temperatura de 6°F y los efectos de la transferencia de masa resultaron ser despreciables. La razón de recirculación no se varió pero se mantuvo en su máximo valor.

Las conversiones se calcularon con base en los cambios porcentuales de reactivo. El tiempo necesario para que la recirculación alcanzara el estado estacionario no se pudo registrar, puesto que fue menor que el tiempo requerido para que el termopar se estableciera.

El reactor se alimentó con la corriente correspondiente y cuando se alcanzaron las condiciones de equilibrio, la bomba de recirculación se encendió. La corriente de salida pasó por una válvula de control (ya que la reacción se lleva a cabo en fase gas) y fue dividida; una parte de ella se analizó con un conductímetro y la otra parte se liberó a la atmósfera.

Para finalizar la evaluación del reactor, se seleccionó la ecuación de rapidez de reacción y se colectaron los datos experimentales obtenidos a dos diferentes temperaturas y tres distintas presiones parciales.

A la conclusión que llegó Perkins, fue que el reactor diferencial con recirculación elimina varias dificultades experimentales que se presentan al determinar datos cinéticos para reacciones rápidas altamente exotérmicas y endotérmicas. Con un buen diseño del reactor, los gradientes de temperatura se mantienen dentro de límites aceptables, y con un alto índice de recirculación, se consigue que no existan interferencias por efectos de la transferencia de masa. Debido a las pequeñas conversiones que existen por cada vuelta en el reactor, la composición es más uniforme en todo el reactor.

Estas conclusiones son confiables, ya que se realizaron mediciones con una gran precisión y con gradientes tanto de temperatura como de difusión despreciables.

4.2.2 A.E. Cassano, T. Matsuura y J.M. Smith de la Universidad de California Davis, realizaron una investigación sobre este tipo de reactores, llamada "Reactor intermitente con recirculación aplicado a reacciones fotoquímicas"<sup>(15)</sup>.

En su artículo establecen el estudio de la reacción de fotólisis de acetona para producir etano.

Afirman que el control de velocidades a través del reactor gracias a la recirculación, permite la reducción en la resistencia de difusión y la variación de la temperatura.

Las desventajas que presenta el reactor, se deben principalmente al enorme intervalo de tiempo necesario para que la sección de recirculación alcance el estado estacionario, y a la dificultad de operar el sistema a condiciones de composición predeterminadas.

El reactor intermitente con recirculación resulta ser una buena opción para que el sistema se encuentre bien agitado sin la necesidad de accesorios mecánicos externos. Si el sistema no es mezclado correctamente, los resultados de los análisis resultarían poco confiables además de presentar gradientes de temperatura y concentración.

Lo versátil que resulta el reactor, no sólo se debe a las facilidades que proporciona a las investigaciones de laboratorio, sino que es posible adaptar los resultados obtenidos a un reactor comercial continuo que es uno de los principales motivos por los que se realiza la investigación.

Cassano et al, describen las condiciones de operación del reactor en estudio. Fue necesario utilizar un reactor pequeño para reducir los cambios en la conversión y temperatura.

La corriente de alimentación fue introducida al sistema de recirculación (durante aproximadamente 2 horas), para pasar primero por el reactor, posteriormente por la línea de recirculación y por un recipiente de mezclado de 5500 mL. Las muestras eran tomadas a la salida del reactor cada hora para analizarlas en un cromatógrafo de gases. El flujo volumétrico se pudo cambiar variando la velocidad de la bomba. El tiempo total de operación fue desde 3 hasta 7 horas.

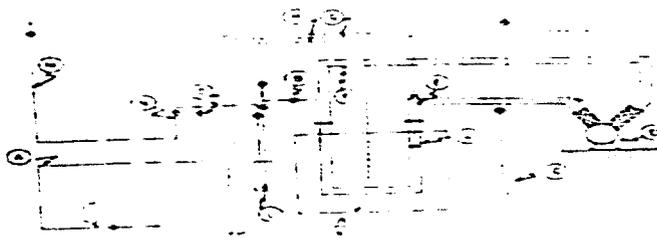


Figura 4.4. Sistema utilizado por Cassano

La temperatura de operación se mantuvo constante a  $97^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , y el nivel de presión en un intervalo de 850 a 890 mmHg.

El balance másico para este reactor se reduce a la forma:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{\Delta C_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\Delta t} \frac{V + V_R}{V_R}$$

Donde :

$r_{\text{C}_2\text{H}_6}$  = rapidez de reacción para la producción de etano en  $\text{gmol/L hr}$

$\Delta C_{\text{C}_2\text{H}_6}$  = cambio de concentración en el reactor

$V$  = volumen total del sistema reaccionante (incluye recirculación y la sección irradiada del reactor) en mL

$V_R$  = volumen del reactor irradiado en mL

Esta ecuación es válida si se asume que todo el volumen del sistema reaccionante se encuentra con la misma composición. Por lo tanto, su validez depende del grado de agitación que tenga el recipiente de mezclado; de la relación del volumen del reactor respecto al volumen total, (teniendo en cuenta que la reacción sólo ocurre en el reactor) y de la conversión por cada vuelta.

La razón de recirculación fue de 20 L/min, con un tiempo de residencia de 16.5 segundos en el volumen del recipiente de mezclado de 5500 mL.

La conversión por hora en el volumen total era de aproximadamente 1%. El volumen del reactor era de 62.8 ml (casi 30 veces mas pequeño que el recipiente de mezclado), con un tiempo de residencia de 0.19 segundos en el reactor. Entonces la conversión por cada vuelta en el reactor era de 0.0055%. Esto indica que la composición del sistema cambiaba muy lentamente con respecto al tiempo. Estas condiciones sugieren que la suposición de composición uniforme en el sistema es razonable, y se cumple.

4.2.3 J.B. Butt, H. Bliss, y C.A. Walker de la Universidad de Yale, publicaron su investigación titulada "Rapidez de reacción de la dehidrogenación del etanol y dietil eter sobre alúmina en un sistema de recirculación"<sup>(16)</sup>

Lo trascendente de su publicación, y que es de vital importancia para este trabajo, es el empleo del sistema de reacción con recirculación.

Describen el método que utilizaron para la medición isotérmica de rapidezces de reacción de reacciones gaseosas heterogéneamente catalizadas.

Un reactor diferencial se incorporó en un sistema con recirculación, que pudo brindar un mejor control de la temperatura y precisión en los análisis de las mediciones, así como medición directa de las rapidezces en un solo experimento.

Los reactivos y productos circulan en forma continua a través del reactor (que se encuentra empacado con el catalizador), y las muestras de la mezcla reaccionante se tomaron de manera frecuente para su análisis. La conversión por pasada a través de la cama de catalizador era muy pequeña, consecuentemente el mantenimiento de las condiciones isotérmicas no resultó ser complicada

Los datos de conversión, y por lo tanto de rapidez de reacción, se determinaron en diferentes puntos en un mismo experimento, para incrementar la precisión de los datos registrados.

La reacción se dejó avanzar hasta llegar a niveles de conversión muy altos, por lo que se pudo medir la rapidez de reacción en diversos puntos, dentro de un amplio intervalo de tiempo, en un mismo experimento.

Se utilizó una fuente de calor de 500 W, y la temperatura dentro del reactor fue controlada con un error de  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Vale la pena resaltar que las temperaturas en otras partes del sistema, como en la bomba, eran apreciablemente diferentes con respecto a la del reactor, pero esto de ninguna manera afectó la rapidez de reacción.

La operación del reactor con recirculación, involucró el conocimiento de la cantidad de reactivo recirculada a través de la cama de catalizador. Las condiciones de temperatura y presión, fueron tales que la conversión por cada pasada fue muy pequeña.

El reactor se operó como si fuera un reactor intermitente: se encendió la bomba para alimentar los reactivos al reactor y se llevó a cabo la reacción. Esta última se estudió durante todo el proceso (en estado estacionario), por medio de la determinación de concentraciones del reactivo, y los datos de tiempo de registraron para un volumen constante del reactor.

Debido a la baja conversión por pasada a través del catalizador empacado, fue sencillo mantener las condiciones isotérmicas dentro del reactor durante la experimentación.

Después de que se alcanzó la conversión deseada, la bomba de recirculación se apagó y el equipo se descargó.

El método analítico empleado necesariamente debe ser rápido, en el sentido de que no es deseable almacenar las muestras por largos periodos de tiempo. Además, los análisis no deben de requerir gran cantidad de muestra para no alterar la naturaleza de volumen constante del sistema. En este caso el volumen total de las muestras, no excedió el 1% del volumen total del sistema.

Estas consideraciones son para obtener resultados precisos y confiables, de lo contrario, sería muy difícil estudiar la cinética de las reacciones en este tipo de sistemas con recirculación.

Es necesario resaltar que la conversión por cada vuelta es muy pequeña, y debe ser así para evitar gradientes de concentración a través de todo el volumen del reactor y de la recirculación: es decir, este sistema es esencialmente un reactor intermitente.

Los resultados obtenidos en esta investigación, llevaron a los autores a concluir que el empleo de un reactor diferencial con recirculación es muy conveniente para obtener datos cinéticos.

Los datos de conversión obtenidos, a diferentes condiciones experimentales y sistemas de reacción complejos, fueron precisos e interpretados satisfactoriamente.

Las ecuaciones de las rapidezces de reacción correspondientes, en términos de desaparición del reactivo, se establecieron con sus respectivas constantes. La

influencia de la temperatura sobre estas constantes se determinó a través de la ecuación de Arrhenius, y se mostró que a mayor temperatura, existe mayor rapidez de reacción.

### 4.3 Descripción del sistema y predicción de su comportamiento

El sistema diseñado para realizar esta investigación se representa a continuación, en él, se cuenta con un reactor en espiral que es colocado dentro del horno de microondas y cuya entrada y salida se conectan por medio de un matraz de agitación colocado en la parte exterior.

Volumen del reactor en espiral: 120 mL  
Volumen de conexiones y mangueras: 20 mL  
Volumen del matraz exterior: 25 mL  
Flujo del sistema: 0.86 mL/s  
Área de irradiación: 250 cm<sup>2</sup>

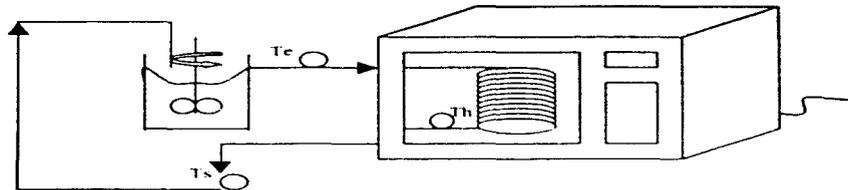


Figura 4.5. Sistema para experimentación en esta investigación

El sistema cuenta con un regulador de la temperatura automático que consiste en un termopar conectado directamente al horno.

Aunque el sistema no cumple con muchas de las suposiciones tomadas en cuenta para la validez de los modelos ideales, se considera que dos de ellos posiblemente representen el comportamiento del mismo, los cuales son reactor intermitente y reactor intermitente con recirculación.

### a. Modelo reactor tipo intermitente

Se utilizó como base la ecuación del balance de masa, para establecer la tendencia que seguirá el sistema, en función del volumen del reactor, y de la conversión.

Ecuación del balance de másico:

$$t = N_{A0} \int_0^x \frac{dx}{r_A V}$$

De acuerdo a observaciones en trabajos anteriores, se espera que a medida que avanza la reacción la concentración del monómero disminuye, por lo que la conversión se incrementa.

Esta tendencia se presenta en la Figura 4.6.

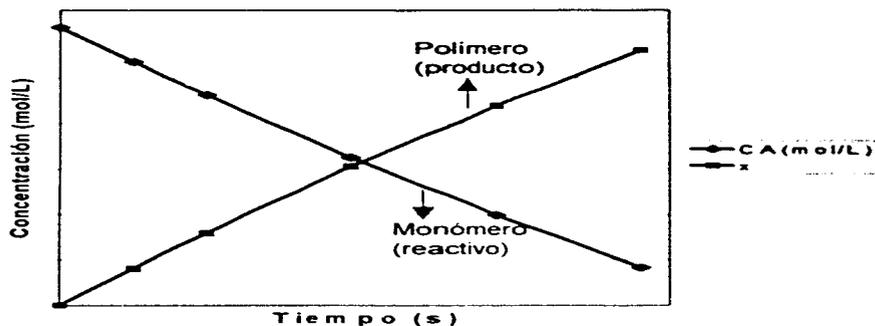


Figura 4.6. Comportamiento teórico del sistema intermitente

Puesto que ésta investigación pretende incursionar en un campo hasta ahora no estudiado, no se cuenta con información que permita una estimación cuantitativa para las condiciones del procedimiento.

**b. Modelo reactor tipo intermitente con recirculación.**

Para los cálculos, se utilizó la ecuación del balance de masa, en función del volumen del reactor, del volumen del recipiente de almacenamiento, del flujo de la bomba y de la rapidez de reacción reportada por Valverde.

$$C_M - C_{NR} = \frac{V_R}{Q} \left( \frac{V_M}{V_R} \right) r_t$$

Se calculó la conversión por pasada, y la conversión final se calculó con base en el tiempo de residencia y el número de vueltas totales:

Tiempo de residencia = 162 segundos

Conversión por pasada = 83%

Por lo tanto los cálculos teóricos son:

t(s)	# Vueltas	x
25	0.15	12.45
50	0.31	25.73
100	0.62	51.46
150	0.93	77.19
200	1.23	100

**Tabla 4.1 Predicción teórica para el sistema intermitente con recirculación**

**c. Modelo reactor continuo**

Al igual que para el reactor intermitente, para el sistema continuo sólo es posible establecer la tendencia que seguirá el proceso con base en el balance de masa.

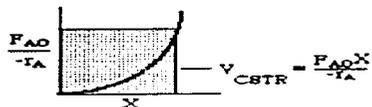
La ecuación correspondiente es:

$$V = \frac{F_{po} X}{(-r_t)_{salida}}$$

Al trazar  $\frac{1}{-r_p}$  ante conversión se observa el siguiente comportamiento:

Reactor continuo

CSTR



Reactor tubular (PFR)

PFR

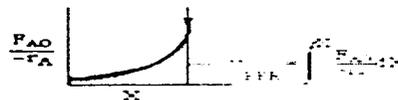


Figura 4.7 Comportamiento teórico del sistema continuo <sup>(22)</sup>

De aquí, se puede establecer que el área bajo la curva representa el volumen del reactor. Ya que éste es constante, la conversión máxima que se alcanza, siempre será la misma.

Puesto que no se cuenta con datos para una cinética de reacción cuando la polimerización es activada por microondas, solo se muestra un comportamiento teórico cualitativo.

# **CAPÍTULO V**

# **EXPERIMENTACIÓN**

La experimentación se dividió principalmente en cuatro partes:

- Experimentación en reactor tipo intermitente con recirculación
- Experimentación en reactor tubular: sistema continuo
- Experimentación en reactor tipo intermitente
- Experimentación en reactor intermitente con calentamiento conductivo

Las siguientes tablas muestran las características principales de las sustancias utilizadas en esta experimentación.

Reactivo	Compañía	Pureza
Dodecil sulfato de Sodio	Aldrich Chemical Co	RA 99%
Persulfato de potasio	Productos Químicos Monterrey	RA 99.5%
Hidroquinona	Química Barsa	RA 99%
Hidróxido de Sodio	J. T Baker	RA 98.2%
Estireno (monómero)	Poliformas Plásticas S.A. de C.V	99%
Tetrahidrofurano (THF)	Caledon	99.9%

Tabla 5.1a Especificaciones de los reactivos utilizados.

Reactivo	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Riesgos a las salud
Dodecil sulfato de Sodio (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaSO <sub>4</sub> )	204-207	---	Por inhalación puede causar dolor de cabeza, por ingestión, náusea y vómito, daño a las corneas por exposición prolongada
Persulfato de potasio (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	100	---	Por inhalación puede causar dolor de cabeza, por ingestión, náusea y vómito, pérdida de conocimiento. Causa irritación en piel, dolor e irritación en los ojos
Hidroquinona (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	172-175	285	Carcinógeno probable
Hidróxido de Sodio (NaOH)	318	1390	Excesivamente corrosivo
Estireno (monómero)	31	145	Corrosivo, irritante y carcinógeno
Tetrahidrofurano (THF)	-108	66	Por inhalación puede causar dolor de cabeza, por ingestión, náusea y vómito, pérdida de conocimiento.

Tabla 5.1b Propiedades fisicoquímicas y toxicidad de las sustancias empleadas.

## **5.1 Reactor tipo intermitente con recirculación**

### **5.1.1 Nomenclatura**

Para identificar esta serie de experimentos, se utilizó la siguiente convención:

RIR (Reactor Intermitente con Recirculación) y a continuación el número de experimento; por ejemplo Experimento RIR1.

### **5.1.2 Descripción del sistema**

Se utilizó un horno de microondas comercial marca Portland DMR-141 de 2450 MHz, el cual es programable en 9 niveles diferentes de potencia que incluye un termopar que permite el control de temperatura de 0 a 200°F.

La bomba peristáltica que se utilizó es de la marca Masterflex L/S de 1 cabeza Modelo 7016-20 con diámetro de manguera de ½ in de material Viton® L/S™ Cole Parmer.

El sistema intermitente con recirculación, se representa a continuación. En él se cuenta con un reactor en espiral que es colocado dentro del horno de microondas y cuyas entrada y salida se conectan por medio de un matraz de agitación colocado en la parte exterior.

Volumen del reactor en espiral: 120 mL

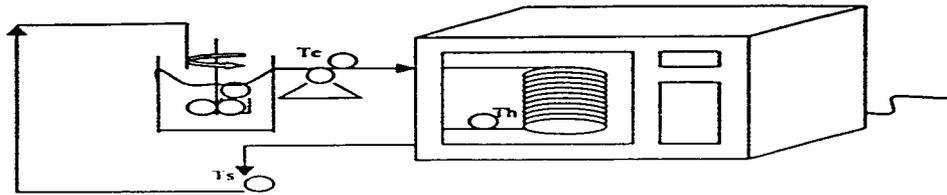
Volumen de conexiones y mangueras: 20 mL

Volumen del matraz exterior: 25 mL

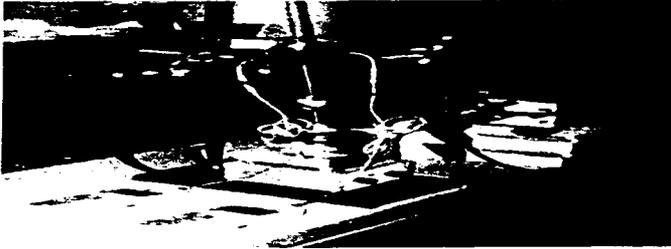
Área de irradiación: 250 cm<sup>2</sup>

Flujo de entrada: 0.86 mL/s

La temperatura se controló en la entrada, salida y dentro del horno por medio de termopares tipo Temp. 6 RTD Acorn series OAKTON WD-3526-00-10.



**Figura 5.1 Esquema del sistema intermitente con recirculación**



**Figura 5.2 sistema intermitente con recirculación**

Para utilizar este sistema, primero se procedió a calibrarlo con agua con el objeto de tener un control sobre el mismo, se buscó el volumen mínimo necesario del matraz exterior que permitiera alcanzar un régimen permanente y evitar pérdidas de calor.

### 5.1.3 Calibración de la bomba

Dentro de la experimentación se utilizó una bomba peristáltica, la cual se tuvo que calibrar para tener un conocimiento exacto de los flujos que se manejan durante la experimentación.

### 5.1.4 Preparación de la emulsión

Los componentes de la formulación son:

Iniciador: Persulfato de Potasio

Emulsificante: Dodecil Sulfato de sodio

Monómero: Estireno Pureza 99%.

Se utilizó agua desionizada para su preparación.

1. El monómero se lavó previamente con una solución de NaOH al 5% en peso a volúmenes iguales.
2. Se pesaron las cantidades de iniciador y emulsificante por separado. La concentración del iniciador fue de  $311 \cdot 10^{-3}$  mol/L, y la del emulsificante de aproximadamente 0.3% en masa.
3. El monómero se mezcló con la solución de emulsificante previamente preparada y se agitó por unos cuantos minutos.
4. La solución acuosa de iniciador fue preparada por separado y se agregó justo antes de iniciar cada reacción.
5. El procedimiento anterior fue llevado a cabo a temperatura ambiente

Para un volumen de emulsión del 300 mL, la composición se muestra en la Tabla 5.2.

Compuesto	Masa(g)	% Masa	% Moles
H <sub>2</sub> O	205.7	70.31	91
DSD	0.785	0.268	2.14
PSP	0.100	0.033	0.0028
Monómero (estireno)	86 (94.4 mL)	29.39	6.58
Total	292.58	100	99.99

Tabla 5.2 Formulación de la emulsión para (V = 300mL)

### **5.1.5 Montaje del sistema**

El sistema se montó de la siguiente manera:

1. El reactor de espiral se llenó con la emulsión ya preparada por medio de una jeringa, se tuvo especial cuidado en este paso para evitar la formación de burbujas, las cuales impiden la polimerización debido a la presencia de oxígeno.
2. Las mangueras se llenaron de igual forma y se procedía a arrancar la bomba, dejando pasar 10 minutos para que el sistema alcanzara el régimen permanente.
3. Se colocó un matraz de capacidad de un litro dentro del horno, lleno con agua, para que de esta forma la radiación no absorbida por la emulsión se absorbiera por dicha sustancia.

### **5.1.6 Seguimiento de la reacción**

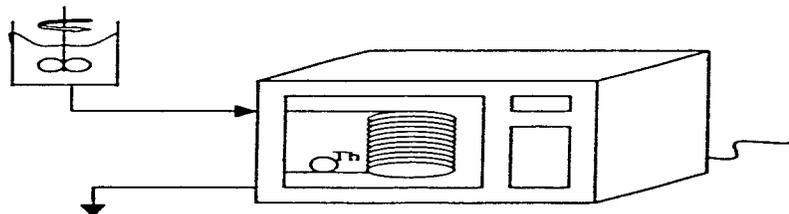
1. El seguimiento de la reacción de polimerización del estireno se realizó tomando muestras en intervalos de tiempo de 2 minutos durante los primeros 20 minutos de reacción.
2. Para esta experimentación se registraron 3 temperaturas del mismo modo en que se realizó la calibración del sistema, estas fueron: la temperatura de entrada, de salida y temperatura en el interior del reactor. Ver Figura 5.1.
3. Las muestras se tomaron con una pipeta y se colocaron en una charola de aluminio pesada previamente y se registró el peso inmediatamente.
4. Las charolas con las muestras se dejaron en la campana por espacio de 24 horas para eliminar los compuestos volátiles (monómero y agua) y así poder conocer la cinética por el método gravimétrico.

En la Tabla 5.3 se presentan las condiciones experimentales utilizadas para este sistema:

Temperatura (°C)	58	60	62	65	68	70
Potencia (W)						
389						
544						

Tabla 5.3 Condiciones experimentales para el sistema de reactor intermitente con recirculación.

## 5.2 Reactor Continuo



### 5.2.1 Nomenclatura

Para identificar esta serie de experimentos, se utilizó la siguiente convención: RC (Reactor Continuo) y a continuación el número de experimento; por ejemplo Experimento RC1.

### 5.2.2 Descripción del sistema

Se utilizó un horno de microondas comercial marca Portland DMR-141 de 2450 MHz, el cual es programable en 9 niveles diferentes de potencia e incluye un termopar que permite el control de temperatura de 0 a 200°F.

El sistema continuo se representa en la Figura 5.3. Este consta de un reactor de vidrio en forma de espiral que se colocó dentro del horno de microondas y cuyo flujo de entrada provenia de un vaso de precipitados de 180 mL de capacidad, colocado a 40 cm por encima del horno, con el propósito de que la alimentación se

diera por gravedad. El flujo se controló por medio de una pinza de Mohr, que se colocó en la línea de salida.

Volumen del reactor en espiral: 120 mL

Volumen de conexiones y mangueras: 20 mL

Volumen del vaso exterior: 180 mL

Área de irradiación: 250 cm<sup>2</sup>

Flujo de entrada: 4 mL/min

La temperatura se controló con el termopar del horno para mantener un valor constante de 65°C a una potencia de 467W.

### 5.2.3 Preparación de la emulsión

El procedimiento que se siguió fue igual al descrito en el apartado 5.1.4.

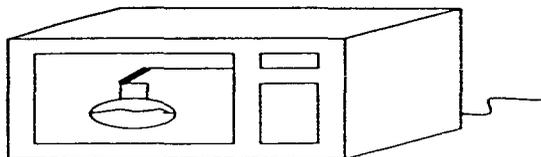
### 5.2.4 Seguimiento de la reacción

Puesto que se trata de un reactor continuo, la conversión máxima alcanzada no varía a lo largo del tiempo, es decir, sólo depende del tiempo de residencia.

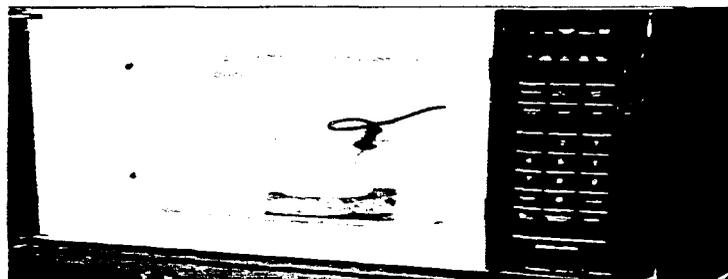
Por lo tanto, después de que el sistema llegó al régimen permanente (30 minutos), se tomaron muestras para conocer la conversión máxima. Para ello se siguió el método gravimétrico descrito anteriormente.

### 5.3 Reactor intermitente

Nuestro sistema se puede representar por medio de la figura 5.4 como sigue:



**Figura 5.4 Esquema del sistema de reactor intermitente**



**Figura 5.5 Sistema de reactor intermitente**

Se utilizó un horno comercial marca Portland DMR – 141 de 2450MHz, el cual es programable en 9 niveles diferentes de potencia e incluye un termopar que permite el control de temperatura de 0 a 200°F.

El sistema consiste básicamente de un reactor de vidrio (matraz bola) de 250 mL de capacidad, el cual se colocó dentro del horno de microondas con la emulsión ya preparada.

Dentro del horno se colocó un matraz erlenmeyer de 1L de capacidad lleno con agua para que éste absorbiera la energía de microondas en exceso. También se utilizó un sistema de agua de enfriamiento operado por una bomba con el mismo fin.

### 5.3.1 Nomenclatura

Para identificar a esta serie de experimentos se utilizó la siguiente convención: RI (Reactor Intermitente) y a continuación el número de experimento; por ejemplo: Experimento RI23.

### 5.3.2 Calibración de la temperatura del horno.

El horno se calibró con agua antes de cada experimento. Para esto se utilizaron dos termómetros alternativos, uno de mercurio y uno digital; con el fin de verificar que la temperatura reportada por el horno fuera la misma o cercana a la temperatura registrada con los otros dos instrumentos. El horno se programó a las mismas condiciones a las cuales se llevaría a cabo la reacción.

Los resultados de la calibración, se pueden ver en la Fig. 7.3.

### 5.3.3 Preparación de la emulsión

Como en el caso del reactor intermitente con recirculación, los componentes de la formulación son:

Iniciador: Persulfato de Potasio

Emulsificante: Dodecil Sulfato de sodio

Monómero: Estireno

1. Se utilizó agua desionizada para la preparación, la cual se calentó un poco antes por debajo del punto de ebullición durante 15 minutos para así eliminar el oxígeno disuelto en ella.
2. El monómero se lavó previamente con una disolución de NaOH al 5% en peso, el procedimiento se repitió 2 veces a volúmenes iguales de monómero:agua.

- Las disoluciones del iniciador y del emulsificante se prepararon por separado con agua desionizada y desoxigenada. La concentración del iniciador fue de  $311 \cdot 10^{-3}$  mol/L, y la del emulsificante de aproximadamente 0.3% en peso.
- Después de tomar la cantidad necesaria de monómero y de la disolución de emulsificante, se mezclaron y se dejaron en agitación por espacio de una hora para así lograr que la emulsión se homogeneizara.
- Se aplicó un flujo de nitrógeno a la emulsión durante 2 minutos para asegurar la completa eliminación del oxígeno.
- La solución de iniciador era agregada justo antes de comenzar la reacción.

Para un volumen de emulsión del 100 mL la composición se muestra en la Tabla 5.4:

Compuesto	Masa(g)	% Masa	% Moles
H <sub>2</sub> O	68.3	70.31	91
DSD	0.2617	0.268	2.14
PSP	0.0322	0.033	0.0028
Monómero (estireno)	28.67 (31.47 mL)	29.39	6.58
<b>Total</b>	<b>97.53</b>	<b>100</b>	<b>99.99</b>

Tabla 5.4 Formulación de la emulsión (V = 100mL)

#### 5.3.4 Seguimiento de la cinética de la reacción

- Al realizar los experimentos en el reactor intermitente, se hizo un muestreo cada 3 minutos durante los primeros 30 minutos de reacción, extrayendo con una pipeta una alícuota de 1 mL en cada caso.
- Dichas muestras se colocaron y pesaron en charolas de aluminio, las cuales previamente se pusieron a peso constante en una mufla a 35°C por 24 horas.
- Al extraer cada muestra se le agregaron 4 gotas de una disolución de hidroquinona al 0.52% en peso como inhibidor de la reacción, y después de ser pesadas se colocaron en un baño hielo para detener completamente la reacción.

4. Estas muestras se dejaron en la campana de extracción de vapores por 24 horas con el propósito de evaporar todo el monómero y el agua restantes y así poder conocer la cantidad de polímero formada
5. La reacción se llevó a cabo siempre a temperatura constante (Ver Tabla 5.5), y se controló por medio del termopar incluido en el horno de microondas. Además, ésta temperatura se corroboró por medio de un termómetro de mercurio, el cual registraba su valor en la emulsión a cada intervalo de tiempo.

Se realizaron diferentes combinaciones de las condiciones experimentales, pues se varió la potencia del horno y la temperatura del sistema.

En la Tabla 5.5 se presentan las condiciones de estudio en este reactor.

Temperatura (°C)	58	60	62	65	68	70
Potencia (W)						
233						
311						
389						
467						
544						
622						

**Tabla 5.5 Condiciones experimentales realizadas para reactor intermitente**

Con este diseño experimental, lo que se pretendió fue encontrar la relación existente entre la conversión, la potencia y temperatura.

### 5.3.5 Tratamiento de las muestras

1. La mezcla de reacción remanente se secó en un rotavapor marca Buchi Modelo R-200/205 a una temperatura de 60°C con una rotación de 25 rpm y la presión del vacío fue de 40 mmHg. La evaporación de los líquidos, constituidos principalmente por monómero y agua, se realizó durante 30 minutos aproximadamente.

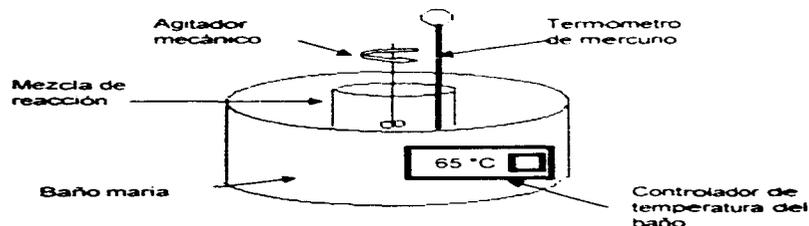
2. Los sólidos que quedaron en el fondo del matraz fueron raspados y molidos finamente para facilitar su manejo posterior. Éste polvo se lavó con agua desionizada con el fin de eliminar los posibles residuos de emulsificante, iniciador e inhibidor que pudieran estar presentes. Se escogió como disolvente al agua, por considerársele de bajo costo y porque además todas las impurezas que se deseaban eliminar son solubles en ella.
3. Después de realizar el lavado de las muestras, se procedió a filtrarlas al vacío con filtro de porcelana de 9 cm de diámetro; el filtrado, que principalmente contenía residuos de emulsificante, fue desechado en el drenaje.
4. El polvo húmedo se colocó en una estufa de secado a una temperatura de 45°C durante 24 horas, con el propósito de eliminar toda la humedad presente.

### 5.3.6 Análisis de la pureza

El producto, en forma de polvo fino se analizó por la de Espectroscopia de Infrarrojo (IR). La muestra se preparó en forma de pastilla con bromuro de potasio como soporte de ventana. El espectro reportado por el espectrofotómetro se comparó con una curva patrón de poliestireno, proporcionada por el fabricante.

### 5.4 Reactor intermitente con calentamiento conductivo convencional

A continuación se muestra el esquema del sistema que se empleó para este caso:



**Figura 5.6 Esquema del sistema de reactor intermitente con calentamiento conductivo convencional.**



**Figura 5.7 Sistema de reactor intermitente con calentamiento conductivo convencional.**

#### **5.4.1 Preparación de la emulsión**

Los componentes de la formulación son:

Iniciador: Persulfato de Potasio

Emulsificante: Dodecil Sulfato de sodio

Monómero: Estireno

1. Se utilizó agua desionizada para su preparación, la cual se calentó un poco antes por debajo de su punto de ebullición durante 15 minutos para eliminar el oxígeno disuelto en ella.
2. El monómero se lavó 2 veces con una solución de NaOH al 5% en peso a volúmenes iguales.
3. Las soluciones acuosas del iniciador y de la disolución de emulsificante se prepararon por separado con el agua desionizada y desoxigenada. La concentración del iniciador fue de  $311 \cdot 10^{-3}$  mol/L, y la del emulsificante de aproximadamente 0.3%.
4. Después de tomar la cantidad necesaria de monómero y de la disolución de emulsificante, éstos se mezclaron y se dejaron agitar por espacio de una hora para así lograr que la emulsión se homogeneizara.
5. Se colocó el matraz en el baño maría hasta que la emulsión alcanzó la temperatura deseada en este caso de 65°C.

- Se aplicó un flujo de nitrógeno a la emulsión durante 2 minutos para asegurar la completa eliminación del oxígeno
- Se agregó la cantidad de solución de iniciador necesaria a la emulsión.

Para un volumen de emulsión del 100 mL, la composición se muestra en la Tabla 5.6.

Compuesto	Masa(g)	% Masa	% Moles
H <sub>2</sub> O	68.30	70.31	91
DSD	0.26	0.26	2.14
PSP	0.03	0.03	0.00
Monómero (estireno)	28.67	29.39	6.58
	(31.4700 mL)		
<b>Total</b>	<b>97.53</b>	<b>100.00</b>	<b>99.99</b>

Tabla 5.6 Formulación para 100mL de emulsión

#### 5.4.2. Seguimiento de la cinética de la reacción

- Al realizar los experimentos en el reactor intermitente, se hizo un muestreo cada 10 minutos durante 2 horas 30 minutos de reacción, y con una pipeta se tomó una alícuota de 1 mL a cada intervalo de tiempo.
- Dichas muestras se colocaron y pesaron en charolas de aluminio, las cuales previamente se pusieron a peso constante en una estufa por 24 horas.
- Al extraer cada muestra, se le agregaron 4 gotas de disolución acuosa de hidroquinona al 0.52% en peso como inhibidor de la reacción, y después de ser pesadas se colocaron en un baño de hielo para detener completamente la reacción.
- Estas muestras se dejaron en la campana de extracción de vapores por 24 horas, para eliminar todo el monómero y agua restantes y así poder conocer la cantidad de polímero formada.
- La reacción se llevó a cabo siempre a una temperatura constante de 65°C, que se controló por medio de un baño maría, con agua como medio de calentamiento. Además, ésta temperatura se corroboró con un termómetro de mercurio, el cual registró su valor en la emulsión a cada intervalo de tiempo.

#### 5.4.3. Tratamiento de las muestras

1. La mezcla de reacción remanente fue secada en un rotavapor a una temperatura de 60°C, con una rotación de 25 rpm y la presión del vacío fue de 40 mmHg. La evaporación de los líquidos, constituidos principalmente por monómero y agua, se realizó durante 30 minutos aproximadamente.
2. Los sólidos que quedaron en el fondo del matraz, fueron raspados y molidos finamente para facilitar su manejo posterior. Este polvo se lavó con agua desionizada con el fin de eliminar los posibles residuos de emulsificante, iniciador e inhibidor que pudieran estar presentes. Se escogió como disolvente al agua, por considerársele de bajo costo y porque además todas las impurezas que se deseaban eliminar son solubles en ella.
3. Después de realizar el lavado de las muestras, se procedió a filtrarlas al vacío; el filtrado, que principalmente contenía residuos de emulsificante fue desechado en el drenaje.
4. El polvo húmedo se colocó en una estufa de secado a una temperatura de 45°C durante 24 horas, con el propósito de eliminar toda la humedad presente.

#### 5.4.4. Análisis de la pureza

El producto en forma de polvo fino se analizó por Espectroscopia de Infrarrojo (IR). La muestra se preparó en forma de pastilla con bromuro de potasio como soporte de ventana. El espectro reportado por el espectrofotómetro se comparó con una curva patrón de poliestireno, proporcionada por el fabricante.

# **CAPÍTULO VI**

# **CÁLCULOS**

**6.1 Cinética****6.1.1 Conversión**

Se determinó la conversión del monómero para cada reacción de polimerización a diferentes intervalos de tiempo, utilizando el método gravimétrico.

Para dicho cálculo se consideró la ecuación:

$$\%x = \frac{Ms - Mq - (Fc * Mh)}{Fm * Mh} * 100$$

Donde:

% x = por ciento de conversión de estireno a poliestireno

Ms = Masa charola + polímero seco – Masa charola = peso del polímero seco en gramos

Mq = peso del inhibidor (hidroquinona) en gramos

Fc = Fracción en masa de los compuestos no volátiles

Mh = Masa charola + polímero húmedo – Masa charola = peso de la muestra húmeda

Fm = fracción en peso del monómero inicial en gramos

Se establece que:

$$Fc = \frac{Memulsificante + Miniciador}{Mtotal}$$

$$Fm = \frac{Mmonómero}{Mtotal}$$

Memulsificante = masa del emulsificante en gramos

Miniciador = masa del iniciador en gramos

Mmonómero = masa del monómero en gramos

M total = Magua + Miniciador + Mmonómero + Memulsificante = masa total en gramos

Puesto que la concentración del iniciador, emulsificante e inhibidor permanecieron constantes, para cada muestra se tiene que:

$$M_{total} = 68.57 + 28.67 + 0.2617 + 0.052 = 97.55 \text{ g}$$

$$F_c = \frac{0.02617 + 0.052}{97.55} = 3.216 \times 10^{-3}$$

$$F_m = \frac{28.67}{97.55} = 0.294$$

$$M_q = 1.09 \times 10^{-1}$$

Para el primer punto del experimento RI42 (ver Tabla 7.2), la conversión es:

Parámetros medidos:

$$M_h = 1.2608 \text{ g}$$

$$M_s = 0.0105 \text{ g}$$

El cálculo es:

$$\%x = \frac{0.0105 - 0.00109 - (3.216 \times 10^{-3} * 1.2608)}{0.294 * 1.0105} * 100 = 1.7474$$

Es decir, que a los primeros 10 minutos de irradiación bajo las condiciones del experimento RI42 que se muestra en la Tabla 7.2, hay una conversión del 1.74%.

### 6.1.2 Rapidez de reacción y constante de propagación $k_p$

Para calcular la rapidez de propagación, se traza una gráfica con los datos cinéticos obtenidos a partir del método gravimétrico, es decir, una curva de conversión (x) ante tiempo (t) en segundos.

Con los datos obtenidos se efectuó una regresión lineal para obtener una ecuación de una recta, donde la pendiente es el producto de la concentración inicial del monómero por la rapidez de propagación.

Para el experimento RI42, la ecuación obtenida es:

$$y = 0.0002 x - 0.1428$$

$$\text{Con una correlación } R^2 = 0.9954$$

Entonces, el valor de la rapidez de reacción de propagación tiene un valor de:

$$R_p = 0.0002 \cdot (2.8222) = 6.64 \times 10^{-4} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$$

Donde la concentración inicial del monómero es, según la formulación presentada en la Tabla 5.2, de 2.8222 mol/L.

La constante de rapidez para la etapa de propagación  $k_p$  se calcula de acuerdo a la ecuación cinética correspondiente (Tabla 3.1):

$$r_p = k_p M R_{j\bullet} = - \frac{dM}{dt} = \frac{dP}{dt}$$

Donde:

$r_p$  = rapidez de reacción de propagación =  $6.64 \times 10^{-4} \text{ mol / L}\cdot\text{s}$

$k_p$  = constante de rapidez de propagación en  $\text{L / mol}\cdot\text{s}$

$M$  = concentración de monómero en  $\text{mol / L} = 2.822 \text{ mol / L}$

$R_{j\bullet}$  = concentración de radicales libres en  $\text{mol / L}$

$P$  = concentración de polímero

$t$  = tiempo

Resolviendo para  $k_p \cdot R_{j\bullet}$ :

$$k_p * R_{j\bullet} = \frac{6.64 \times 10^{-4}}{2.822} = 2.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Por lo que el valor de la constante queda en función de la concentración de radicales (ya que dicha concentración  $R_{j\bullet}$  es constante puesto que la reacción de iniciación es muy rápida).

Como se mencionó anteriormente, la dependencia de la constante de rapidez de reacción con la temperatura se establece por medio de la ecuación de Arrhenius. Si se expresa esta ecuación en forma logarítmica se tiene:

$$\ln k_p = - \frac{E_a}{RT} + C$$

Al trazar la gráfica de  $\ln k_p$  ante  $1/T$  se tiene que la pendiente de la recta es:

$$m = - \frac{E_a}{R}$$

Con  $R = 1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$  y  $T$  en grados Kelvin (K) y conociendo el valor de  $m$ , se obtiene el valor de la energía de activación  $E_a$ .

$$E_a = -m * R$$

$$E_a = -(-8393.7 \text{ K}) * \left( 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) = 16.680 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

### 6.1.3 Efecto de la Temperatura

Con base en la ecuación obtenida a partir de la gráfica de conversión ante temperatura de los experimentos RI22, RI23, RI27, RI30, RI31 y RI33 (Tabla 7.8), es posible calcular la temperatura mínima de iniciación de la reacción de polimerización de estireno activada por microondas.

De acuerdo a los resultados, dicha ecuación es:

$$y = 1.6587x - 84.465$$

Con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.9287$ .

Si extrapolamos a un valor de  $y = 0$ , donde todavía no hay nada de conversión, se obtendrá la temperatura mínima de iniciación de la reacción, que es:

$$1.6587x - 84.465 = 0$$

Resolviendo para  $x$ :

$$x = \frac{84.46}{1.6587} = 50.1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Por lo tanto, la temperatura mínima de iniciación calculada a partir de los datos experimentales es de  $51^\circ\text{C}$ .

#### 6.1.4 Efecto de la Potencia

Los cálculos en esta sección, reflejan el efecto de la potencia sobre la conversión, y se realizan de forma similar que en la sección anterior. Los experimentos considerados para este estudio fueron: RI11, RI18, RI26, RI36 y RI39 (Tabla 7.9).

El dato más importante que se obtiene al analizar este comportamiento, es la energía de mínima para la iniciación de la reacción de polimerización vía microondas; el cálculo se muestra a continuación.

A partir de la calibración del horno de microondas realizada por Valverde, se sabe que al utilizar 100 mL de emulsión, la eficiencia del horno es del 18%. Esto quiere decir que sólo el 18% de la energía es absorbida por la emulsión. Considerando

este hecho tan importante, se calculan los valores de la energía neta absorbida y la ecuación que resulta de la relación entre dichos valores y la conversión es:

$$y = 0.4794x - 5.8059$$

El coeficiente de correlación resultó de  $R^2 = 0.9863$ .

Esta ecuación se obtiene a partir del análisis de los datos experimentales que se encuentran reportados en la Tabla 7.9, considerando el 18% de eficiencia.

Si se extrapola a un valor de  $y = 0$ , donde todavía no hay presencia de polímero, se obtendrá la potencia mínima necesaria para la activación de la reacción:

$$0.4794x - 5.8059 = 0$$

Resolviendo para  $x$ :

$$x = \frac{5.8059}{0.4794} = 12.11 \text{ J s}^{-1}$$

Para poder comparar el valor obtenido con valores reportados en la literatura, se realiza la conversión de las unidades correspondientes:

$$\left(12.11 \frac{\text{J}}{\text{s}}\right) (1800 \text{ s}) \left(\frac{1 \text{ Kcal}}{4186.8 \text{ J}}\right) \left(\frac{1}{0.2754 \text{ mol}}\right) = 18.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Donde el tiempo de radiación fue de 1800 segundos y la cantidad de estireno en la emulsión fue de 0.2754 moles.

Este valor es muy cercano al reportado en la literatura <sup>(23)</sup> de 17.6 kcal/mol.

## 6.2 Espectroscopia IR

Para esta parte no es necesario hacer ningún cálculo, puesto que los espectros sirven para identificar plenamente al producto. Se compararon los espectros

obtenidos de tres muestras de polimero sintetizado via microondas, seleccionadas aleatoriamente, con una muestra de poliestireno patrón. Se observó completa correspondencia entre las bandas.

A continuación, en la Tabla 6.1, se muestran las bandas que corresponden a los grupos funcionales presentes más importantes en el espectro de infrarrojo para el poliestireno:

Grupo Funcional	Posición de la Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Alcanos, grupo alquilo C - H	2850 - 2960
Alquenos (aromáticos) = C - H	3020 - 3100
Benceno (fenilos)	1600 - 1500

**Tabla 6.1. Absorciones características del infrarrojo de algunos grupos funcionales**

### **6.3 Distribución de pesos moleculares**

A pesar de que existe un gran interés en conocer la concentración del monómero a través del tiempo, la concentración del polimero, el peso molecular promedio y la distribución de las diferentes cadenas poliméricas, son los parámetros más importantes que dan las propiedades características al polimero.

Consecuentemente, para obtener los datos, tales como la longitud promedio de la cadena del polimero, es necesario determinar la distribución de pesos moleculares de los radicales (polimero vivo)  $R_j$ , y luego del polimero muerto  $P_j$ , así como la distribución de pesos moleculares. Consecuentemente necesitamos cuantificar estos parámetros.

La Cromatografía de Permeación en Gel es la técnica más empleada para conocer la distribución de los pesos moleculares.

### 6.3.1 Propiedades de la distribución

De la distribución de pesos moleculares de los polímeros, algunos de los parámetros que se pueden utilizar para cuantificar la distribución son los siguientes:

1. Los momentos de la distribución:

$$\lambda_n = \sum_{i=1}^{\infty} j^n P_i$$

Donde  $P$  es el peso molecular del polímero muerto,  $j$  es la cantidad de polímeros de longitud  $P$ .

2. El momento cero es la concentración total del polímero

$$\lambda_0 = \sum_{i=1}^{\infty} P_i = P$$

3. El primer momento está relacionado al número total de unidades de monómero

$$\lambda_1 = \sum_{i=1}^{\infty} j P_i$$

4. El primer momento dividido entre el momento cero nos da la longitud promedio de la cadena (NACL).

$$NACL = \mu_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{\sum jP_j}{\sum P_j}$$

Para reacciones de polimerización por pasos, la NACL es algunas veces también referida como el grado de polimerización. El número promedio de unidades estructurales por cadena también puede ser calculado de la siguiente manera:

$$\mu_n = X_n = \frac{1}{1-p}$$

5. El peso molecular número promedio

$$M_n = \mu_n M_s$$

Donde  $M_s$  es el peso molecular promedio de unidades estructurales. En la polimerización en cadena, el peso molecular de la unidad estructural es solamente el peso molecular del monómero,  $M_{11}$ .

6. El segundo momento da énfasis a las cadenas más largas.

$$\lambda_2 = \sum_1^{\infty} j^2 P_j$$

7. La masa por unidad de volumen de cada especie de polímero es solamente  $M_s j P_j$ . La masa promedio de longitud de cadena es solamente la relación del momento 2 respecto al momento 1.

$$WACL = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \mu_w = \frac{\sum j^2 P_j}{\sum j P_j}$$

8. El peso molecular peso promedio es:

$$M_w = M_s \mu_w$$

9. La varianza número promedio es:

$$\sigma_n^2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_0} - \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^2$$

10. El índice de polidispersidad:

$$D = \frac{\mu_w}{\mu_n} = \frac{\lambda_0 \lambda_2}{\lambda_1^2}$$

Todos estos cálculos se realizan directamente por el cromatógrafo y los resultados que éste reporta son el Mn, Mw e ID.

Es importante remarcar que para tener un valor de pesos moleculares más preciso, es necesario realizar una corrección de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

Para ID > 1.1, una distribución logarítmica normal se corrige de acuerdo a:

$$M_n = M_{GPC} \cdot \exp(-\beta^2/4)$$

$$M_w = M_{GPC} \cdot \exp(\beta^2/4)$$

$$\beta^2 = 2 \ln \mu$$

$$\mu = ID$$

Donde:

$M_n$  = peso molecular número promedio corregido

$M_w$  = peso molecular peso promedio corregido

ID = índice de polidispersidad

$M_{GPC}$  = peso molecular GPC

El peso molecular  $M_{GPC}$  es el valor del máximo del pico de la distribución de pesos moleculares. Para conocer el valor de éste parámetro, es necesario conocer la ecuación de la curva de calibración. Tabla 6.2 y Figura 6.1.

Volumen de elución (mL)	Peso Molecular
7.58	2.700.000
7.83	1.200.000
8.24	900.000
8.85	400.000
9.1	200.000
9.59	110.000
10.16	35.000
10.76	17.500
11.15	9.000
11.45	4.000
11.6	2.200
11.98	1.010

Tabla 6.2 Datos de la curva de calibración para la técnica GPC

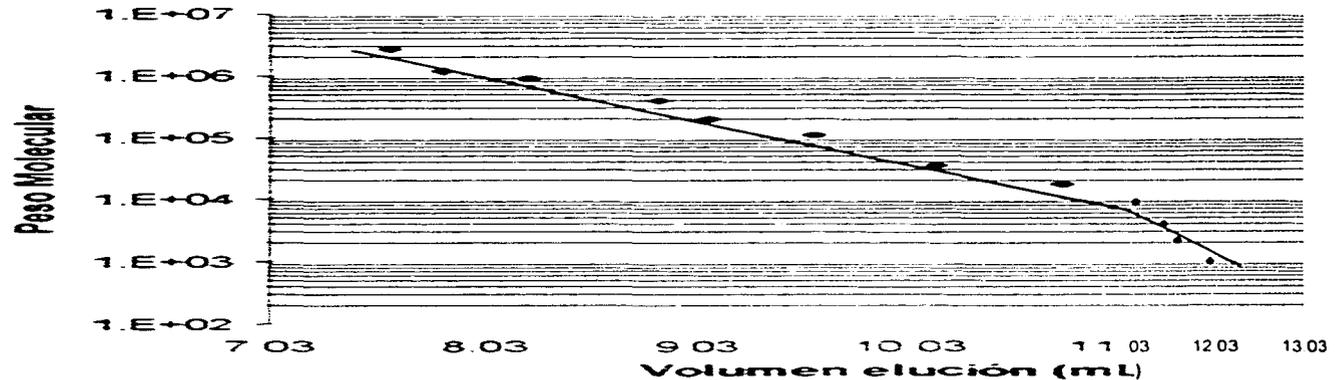


Figura 6.1 Curva de calibración semilogarítmica para la determinación de la distribución de pesos moleculares vía GPC

Con base en ésta gráfica, se determinó que la ecuación correspondiente es:

$$\text{Log } y = -0.7381x + 12.034$$

Para cada cromatograma, se determinó el volumen de elución correspondiente al pico de la distribución (x) y se despejó el peso molecular  $M_{GPC}(y)$ .

Para el caso del cromatograma del experimento RI42, el volumen de elución que corresponde al pico de la distribución es de 7.77 mL. Si se utiliza la ecuación de la curva de calibración, y se resuelve para y, se tiene que:

$$y = 10^{(-0.7381 \cdot (7.77) + 12.034)}$$

$$y = M_{GPC} = 1,990,576$$

# **CAPÍTULO VII**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 7.1 Sistema Intermitente con Recirculación

En este sistema se utilizó una bomba peristáltica para el control del flujo de alimentación del sistema, y para garantizar que éste fuera constante se realizó la calibración correspondiente. Para esto se establecieron 6 diferentes posiciones de la perilla de la bomba, y se obtuvieron los resultados siguientes:

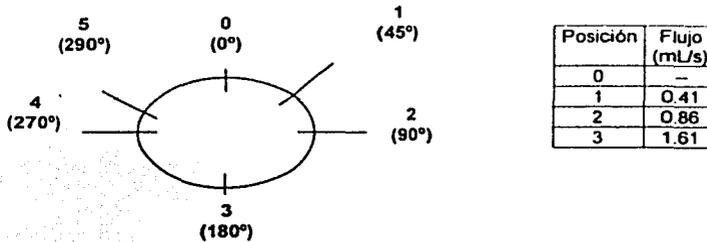


Figura 7.1 Calibración de la bomba peristáltica

La gráfica de la calibración de la bomba, se presenta en la Figura 7.2.

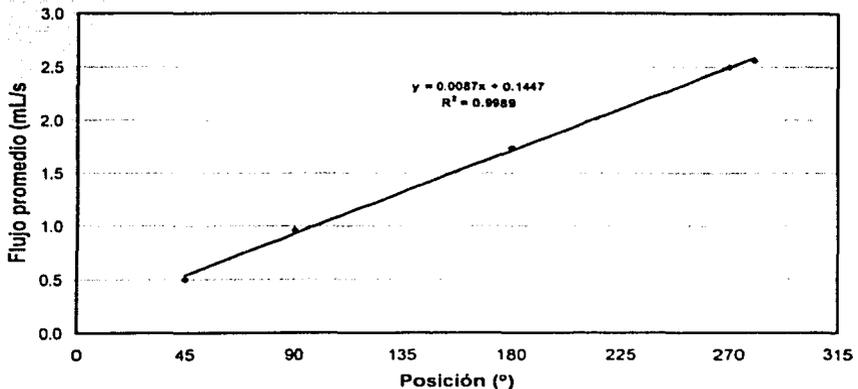


Figura 7.2 Gráfica para la calibración de la bomba peristáltica. Flujo de la bomba vs. Posición de la perilla.

Con esta gráfica y sus respectiva ecuación de ajuste estadístico, fue posible conocer el valor del flujo volumétrico empleado en los diferentes experimentos. Además se corroboró que el sistema se encontraba en estado estacionario.

Como se especifico en el Capítulo 5, en este sistema se midieron tres temperaturas: la de entrada, la de salida y la del horno. Para lograr el régimen permanente (temperatura constante), se realizó la calibración del sistema con agua. Se midieron los diferentes valores de temperatura a lo largo del tiempo, con el fin de establecer el tiempo necesario para que el sistema se estabilizara.

La gráfica de control de la temperatura en el sistema se muestra en la Figura 7.3. En ella se puede apreciar con gran facilidad que el régimen permanente se alcanza a partir de los 10 minutos de que se arranca el sistema.

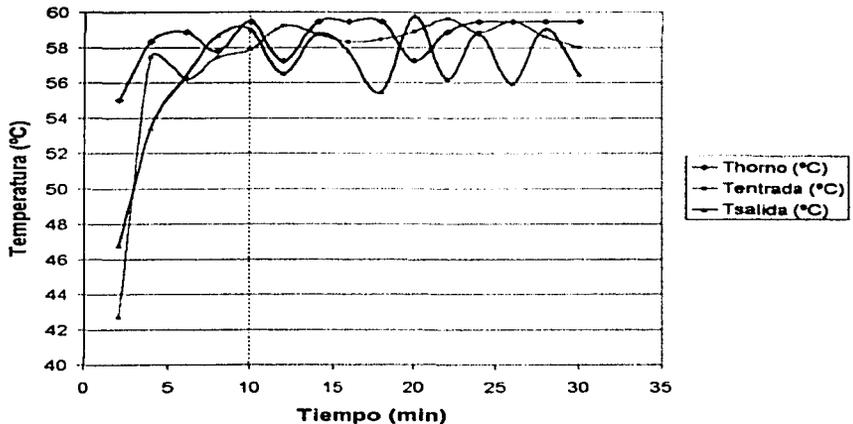


Figura 7.3 Gráfica de calibración de la temperatura para el sistema intermitente con recirculación

Con base en los resultados anteriores, se considera que el intervalo de fluctuación entre las temperaturas de entrada y salida es aceptable, por lo que para el sistema en estudio, la temperatura permanece constante a partir de los primeros 10 minutos de recirculación.

En este tipo de reactor se realizaron 5 experimentos, en la Tabla 7.1 se presentan las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo.

Experimento	Potencia (W)	Temperatura (°C)	Flujo (mL/s)	Tiempo de reacción (min)	Conversión máxima (%)
RIR1	389	60	0.86	20	0.5
RIR2	544	60	0.86	30	0.6
RIR3	544	60	0.86	30	0.5
RIR4	544	60	0.40	30	0.7
RIR5	544	65	0.40	30	1.6

Tabla 7.1 Condiciones experimentales para el sistema intomitante con recirculación (RIR)

En la Figura 7.4, se puede apreciar el cambio de la conversión a lo largo del tiempo para este sistema.

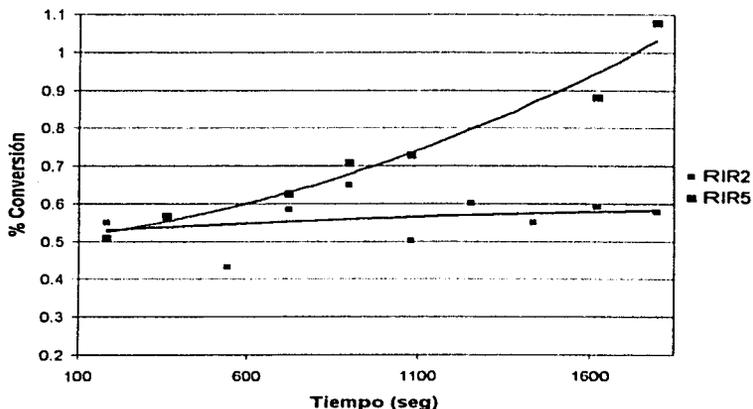


Figura 7.4 Curva cinética %Conversión vs. Tiempo para la serie RIR

En la gráfica anterior se puede observar que la reacción se encuentra en el proceso de arranque, lo que significa, que el tiempo de reacción para que se observe la producción de poliestireno fue insuficiente. El periodo de inducción en este sistema, a 544W en un intervalo de temperatura de 60 a 64°C, es de 30 minutos, después de los cuales se inicia la polimerización.

Como se puede apreciar, en este tipo de reactor (bajo las condiciones antes mencionadas), las conversiones que se alcanzaron fueron menores al 2%.

Una de las ventajas que aportó el estudio de este sistema, fue el lograr un control más eficiente, lo que se refleja en las experimentaciones siguientes.

## **7.2 Sistema continuo**

Para la reacción de polimerización un reactor continuo, se encontró que a 467 W y 65°C con un tiempo de residencia de 30 minutos, la conversión alcanzada fue de 1.6%.

Las dos variables que afectan directamente la conversión son el volumen del reactor y el flujo de alimentación. Si se desea aumentar la conversión para este sistema, alguna de estas dos variables debe de ser modificada para incrementar el tiempo de residencia; de tal manera que el volumen del reactor debería de ser más grande y/o el flujo debería de ser menor.

En este caso, la mejor opción sería modificar el volumen del reactor ya que experimentalmente se utilizó el valor mínimo del flujo controlable.

Por otra parte, el estudio de GPC permitió conocer los valores de los pesos moleculares y su distribución.

En la Tabla 7.2 se resumen dichos valores, mientras que la distribución de pesos moleculares se presenta en el Apéndice II.

Potencia (W)	Temperatura (°C)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	ID
467	65	986,679	192,350	5.13

**Tabla 7.2 Resultados de GPC para el sistema continuo**

Con el fin de contar con valores más precisos, estos resultados se corrigieron de acuerdo a las ecuaciones establecidas en el capítulo 6, los cuales se presentan en la Tabla 7.3.

Mw corregido (g/mol)	Mn corregido (g/mol)	ID corregido	M <sub>GPC</sub> (g/mol)
1,017,625	289,098	3.52	542,396

**Tabla 7.3 Corrección de los datos de GPC para el sistema continuo**

Con el propósito de establecer un análisis comparativo, estos resultados se estudian con mayor detalle en el apartado 7.3.5.

### 7.3 Sistema Intermitente

Para esta parte de la investigación, se realizaron 42 experimentos, las condiciones a las que fueron llevados a cabo se presentan en la Tabla 7.4.

Experimento	Potencia (W)	Tpromedio (°C)	% Conversión
RI1	389	70.0	14.33
RI2	700	70.0	12.00
RI3	389	50.0	0.44
RI4	544	50.0	13.50
RI5			
RI6	544	55.0	15.22
RI7	544	60.0	43.51
RI8	544	65.0	14.04
RI9	544	70.0	57.75
RI10	544	65.0	47.25
RI11	544	65.0	35.12
RI12			
RI13			
RI14			
RI15	389	60.0	34.50
RI16	467	60.0	43.72
RI17	467	68.0	28.36
RI18	467	66.0	32.39
RI19	467	65.0	4.95
RI20	544	65.0	14.40
RI21			
RI22	544	62.0	17.21
RI23	544	57.7	13.81
RI24			
RI25	544	59.9	9.00
RI26	311	62.0	16.40
RI27	544	67.3	25.30
RI28	544	59.0	7.16
RI29	544	61.1	13.85
RI30	544	60.0	14.17
RI31	544	70.1	34.68
RI32	544	68.0	22.50
RI33	544	64.7	21.35
RI34	544	71.2	46.8
RI35	389	66.1	26.25
RI36	389	64.2	24.77
RI37	622	63.9	15.05
RI38	622	65.1	13.85
RI39	233	65.4	14.77
RI40	233	65.6	19.21
RI41	467	65.1	15.46
RI42	467	65.6	19.10

Tabla 7.4 Relación de condiciones experimentales para la serie RI.

Los experimentos marcados en gris son aquellos que no pudieron concluirse debido a alguna falla en la técnica experimental y por lo tanto no se cuenta con la información correspondiente. Dichas fallas se debieron a causas tales como: rompimiento de la emulsión, sobrecalentamiento de la emulsión, control fallido de la temperatura y preparación de la emulsión fuera de especificación.

De los 42 experimentos realizados en esta parte, sólo 12 fueron escogidos con base en los datos cinéticos obtenidos; su correlación a partir de la curva de %Conversión vs. Tiempo y la estabilidad de la emulsión. Además se estableció como condición necesaria una conversión máxima mayor al 10%.

Los experimentos utilizados para el estudio de este sistema y sus respectivas condiciones de potencia y temperatura, así como la conversión máxima alcanzada después de 30 minutos de exposición a la radiación, se presentan en la Tabla 7.5. La Tabla está organizada de acuerdo a la secuencia en la que se llevaron a cabo los experimentos.

Experimento	Potencia (W)	Tpromedio (°C)	% Conversión
RI11	544	65	35.12
RI18	467	66	32.39
RI22	544	62	17.21
RI23	544	57.7	13.81
RI26	311	62	16.4
RI27	544	67.3	25.3
RI30	544	60	14.17
RI31	544	70.1	34.68
RI33	544	64.7	21.35
RI35	389	66.1	26.25
RI36	389	64.2	24.77
RI39	233	65.4	14.77

Tabla 7.5 Relación de experimentos escogidos para el estudio de la serie RI

A continuación se muestran las gráficas cinéticas de %Conversión vs. Tiempo para la serie RI (reportados en la Tabla 7.5). En cada una de las gráficas se indican las condiciones de potencia y temperatura a las que fue llevado a cabo el experimento. Además se presenta la correlación de los datos en la parte superior derecha del gráfico, y se indica con una línea vertical punteada el tiempo de inducción de la reacción.

RI11  
65°C y 544W

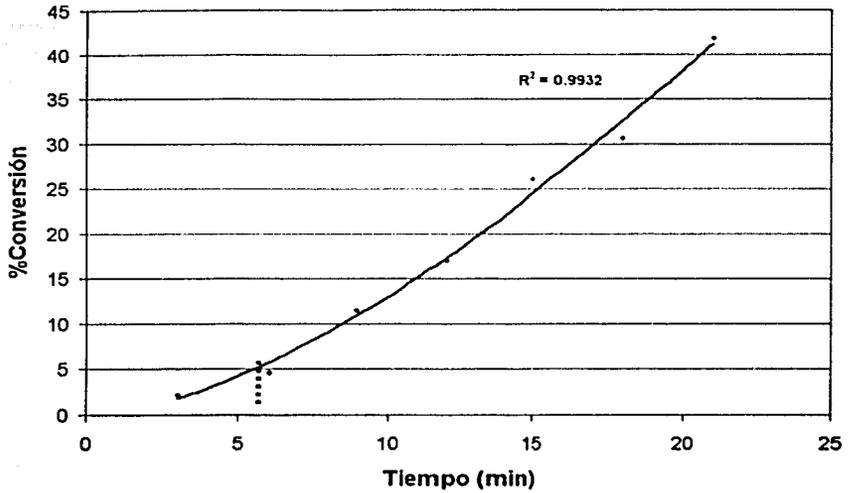


Figura 7.5 Gráfica cinética Conversión vs. Tiempo para la reacción RI11

RI18  
66 °C y 467 W

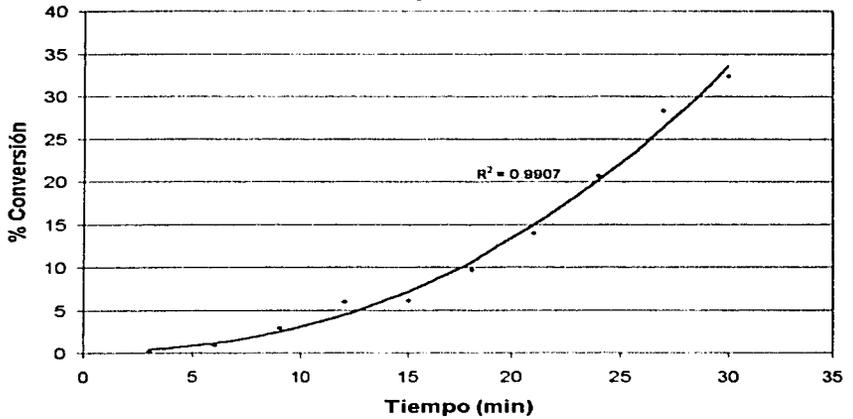


Figura 7.6 Gráfica cinética % Conversión vs. Tiempo para la reacción RI18

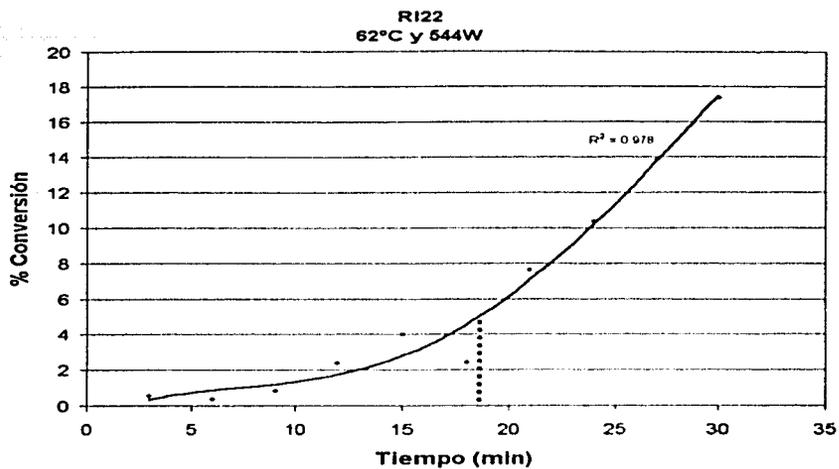


Figura 7.7 Gráfica cinética %Conversión vs. Tiempo para la reacción RI22

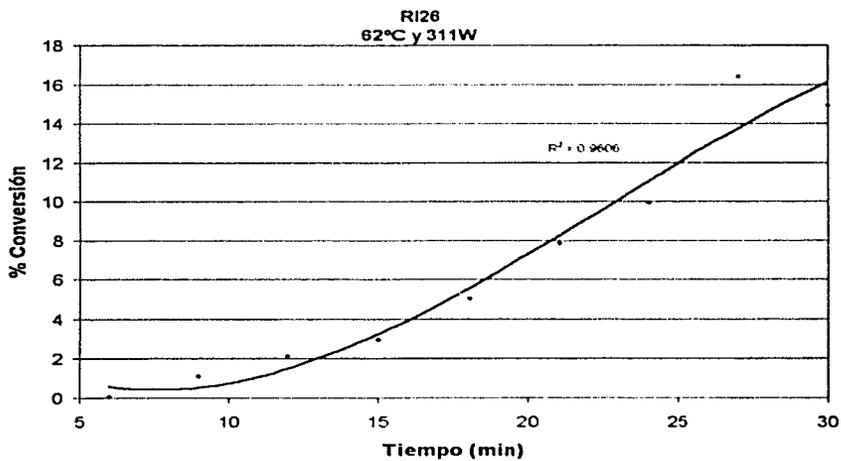


Figura 7.8 Gráfica cinética %Conversión vs. Tiempo para la reacción RI26

RI27  
67.3°C y 544 W

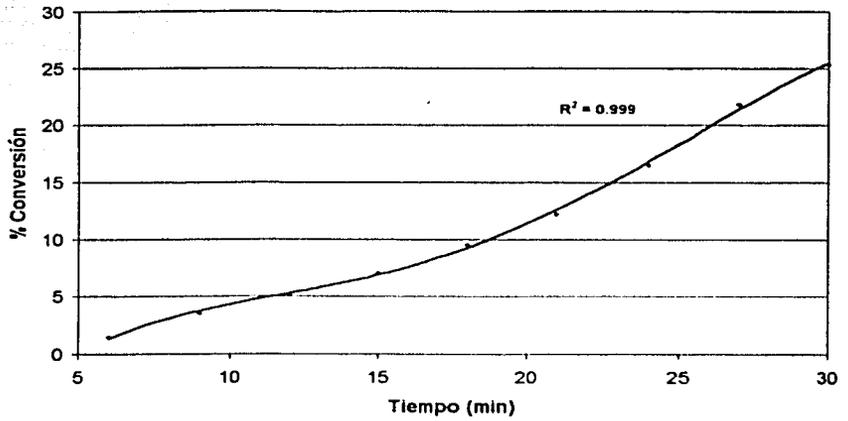


Figura 7.9 Gráfica cinética %Conversión vs. Tiempo para la reacción RI27

RI30  
60°C y 544W

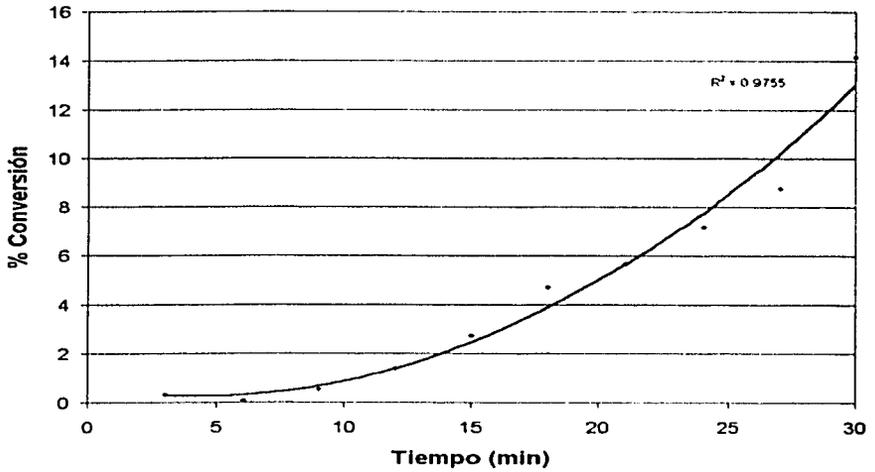
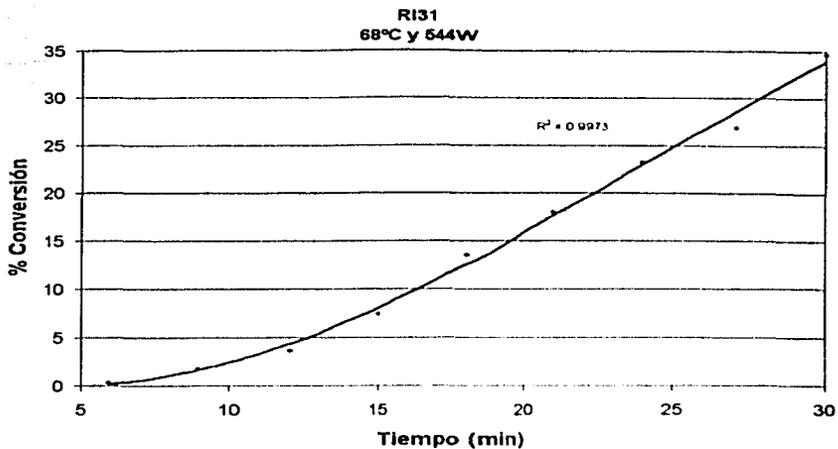
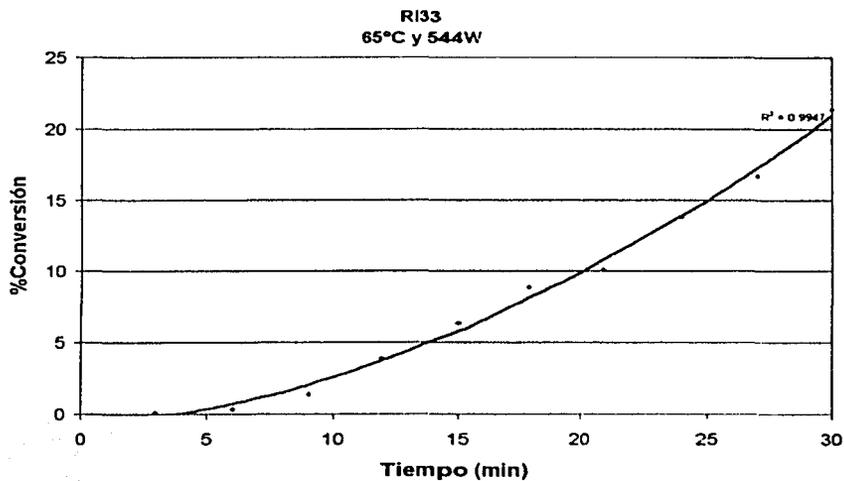


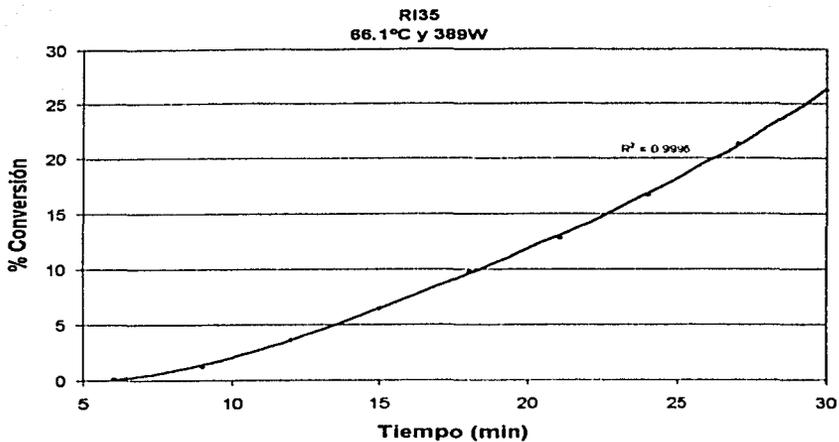
Figura 7.10 Gráfica cinética %Conversión vs. Tiempo para la reacción RI30



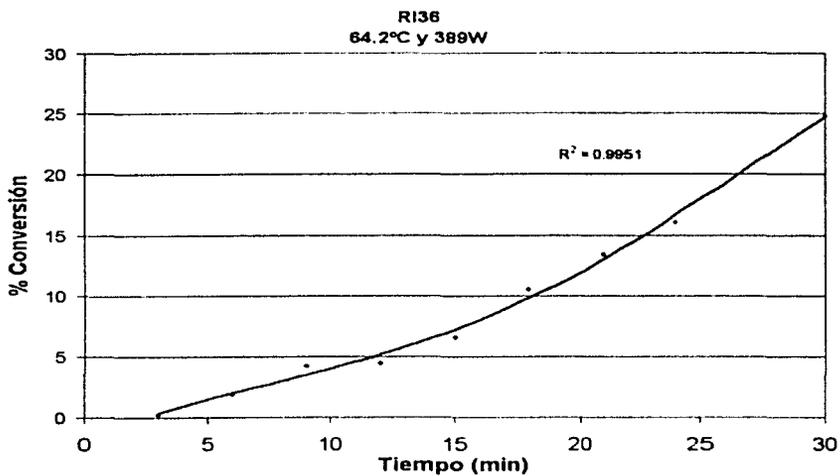
**Figura 7.11** Gráfica cinética %Conversión vs. Tiempo para la reacción RI31



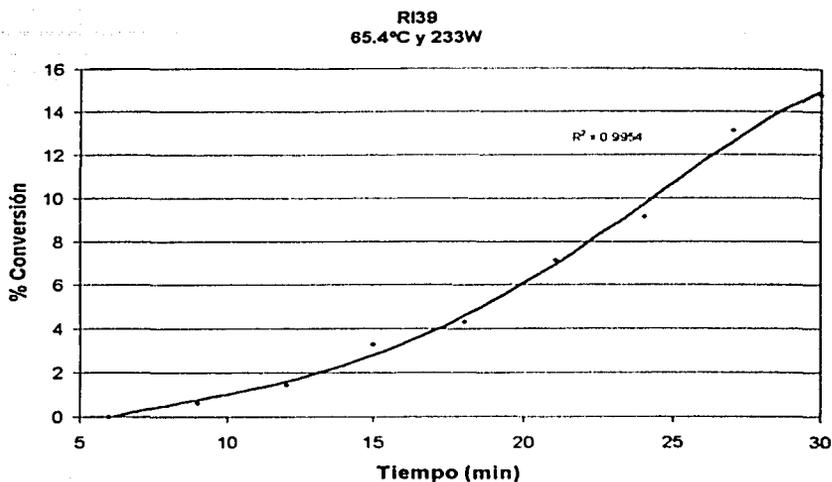
**Figura 7.12** Gráfica cinética %Conversión vs. Tiempo para la reacción RI33



**Figura 7.13** Gráfica cinética %Conversión vs. Tiempo para la reacción RI35



**Figura 7.14** Gráfica cinética %Conversión vs. Tiempo para la reacción RI36



**Figura 7.15** Gráfica cinética %Conversión vs. Tiempo para la reacción RI39

Las curvas cinéticas típicas para la reacción de polimerización en emulsión del estireno activada por microondas (Figuras 7.5 a 7.15), muestran un incremento en la conversión a lo largo del tiempo. Es importante resaltar que en cada una de las curvas se observa un cambio de pendiente en los primeros minutos de la reacción, a partir del cual la conversión aumenta su valor con mayor rapidez. A este tiempo se le considera el tiempo de inducción de la reacción.

Para conocer dicho tiempo en cada curva, se estableció como criterio considerar el tiempo necesario para alcanzar una conversión del 5%.

El tiempo de inducción varía de acuerdo a las condiciones de reacción, es decir, que existe una dependencia respecto a la temperatura y a la potencia. Para el caso de la variación de la temperatura, los datos de los tiempos de inducción, se presentan en la Tabla 7.6.

Experimento	Temperatura (°C)	T inducción (min)
RI30	60	19.99
RI22	62	18.22
RI33	64.7	13.94
RI27	67.3	12.33
RI31	70.1	12.08

Tabla 7.6 Tiempos de inducción a 544W para diferentes Temperaturas

Con base en estos datos, el comportamiento de los mismos puede apreciarse en la Figura 7.16. Se encontró que el tiempo de inducción muestra una relación inversa respecto a la temperatura. Lo que indica que a mayor temperatura, el tiempo necesario para alcanzar una conversión del 5% es menor.

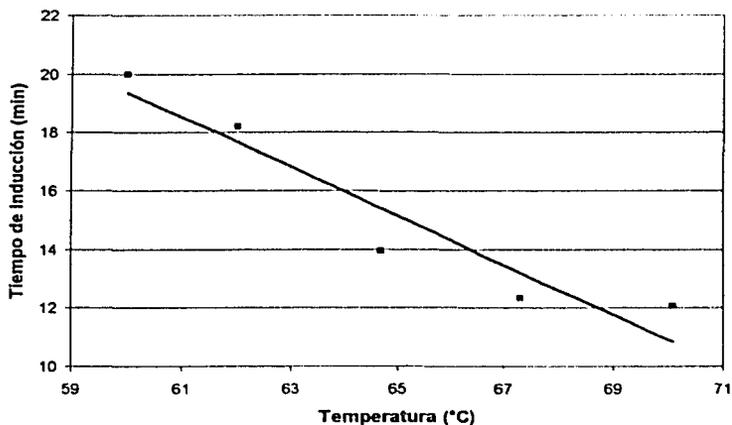


Figura 7.16 efecto de la temperatura sobre el tiempo de inducción a 544W

En la Tabla 7.7 se presentan los tiempos de inducción para diversos experimentos, a temperatura de 65°C, con diferentes valores de potencia en orden ascendente.

Experimento	Potencia (W)	T <sub>inducción</sub> (min)
RI39	233	18.28
RI26	311	17.19
RI35	389	13.52
RI18	467	12.91
RI11	544	5.43

Tabla 7.7 Tiempos de inducción a 65°C para diferentes potencias

De acuerdo a estos valores, se encontró que a medida que la potencia aumenta, el tiempo de inducción disminuye, es decir, que el tiempo necesario para que se desencadene la reacción es menor, debido a la mayor cantidad de energía irradiada al sistema. Esta tendencia se puede apreciar en la Figura 7.17.

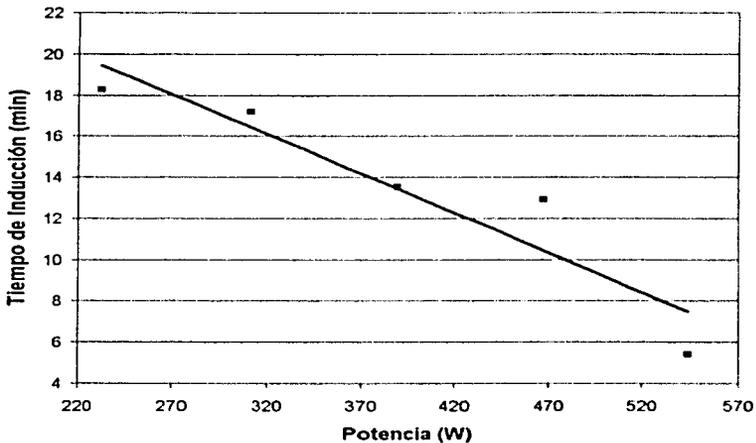


Figura 7.17 Efecto de la potencia sobre el tiempo de inducción a 65°C

### 7.3.1 Efecto de la Temperatura sobre la cinética de reacción

Con el fin de conocer el efecto que tiene la temperatura sobre la cinética de reacción de polimerización en emulsión del estireno activada por microondas, se organizaron los datos experimentales a una potencia constante de 544 W, de

acuerdo a la temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción, y se presentan en la Tabla 7.8.

Experimento	Tpromedio (°C)	% X
RI23	57.7	13.81
RI30	60.0	14.17
RI22	62.2	17.21
RI33	64.7	21.35
RI27	67.3	25.3
RI31	70.1	34.68

Tabla 7.8 Condiciones de los experimentos utilizados para el estudio del efecto de la temperatura sobre la conversión

De acuerdo a lo anterior se puede ver que a medida que la temperatura aumenta en el sistema reaccionante, la conversión se incrementa en forma directamente proporcional.

En cada caso se tomó en cuenta la conversión alcanzada después de 30 minutos de exposición a la radiación de microondas. Con estos valores se estudió el efecto de la temperatura sobre dicha conversión, y se observa gráficamente en la Figura 7.18.

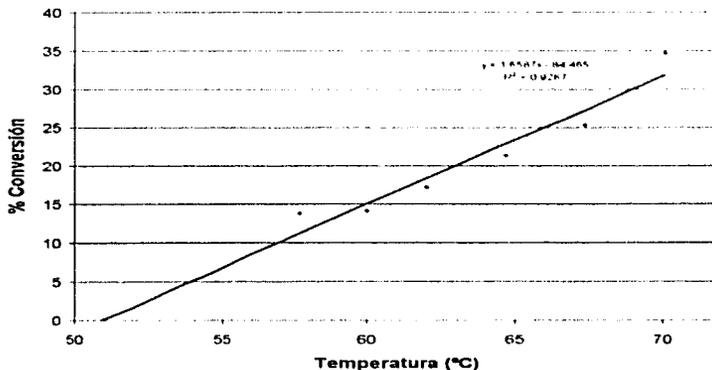


Figura 7.18 Gráfica del efecto de la temperatura sobre la conversión a 544W

Este efecto también se puede apreciar en la Figura 7.19, donde se presentan los datos de los experimentos RI22, RI27, RI31 y RI33, los cuales muestran el comportamiento del % de conversión a lo largo del tiempo a diferentes temperaturas.

Con base en éste análisis fue posible calcular la temperatura mínima necesaria para iniciar la reacción, por medio de la extrapolación de la Figura 7.18 hasta su cruce con el eje x (Ver Sección 6.1.2). El resultado que se obtuvo, es de 51°C el cual es comparable con valores reportados en la literatura.

### **7.3.2 Efecto de la Potencia sobre la cinética de reacción**

Otra serie de experimentos permitió conocer el efecto de la potencia sobre la conversión de la reacción. Los resultados correspondientes a los experimentos utilizados para este estudio, y sus respectivas condiciones se presentan en la Tabla 7.9.

Experimento	Potencia (W)	Temperatura (°C)	% Conversión máxima
A 65°C			
RI39	233	65	14.77
RI26	311	62	16.4
RI36	389	64.2	24.77
RI18	467	65	32.39
RI11	544	65	41.7

**Tabla 7.9** Condiciones de los experimentos utilizados para el estudio del efecto de la potencia sobre la conversión

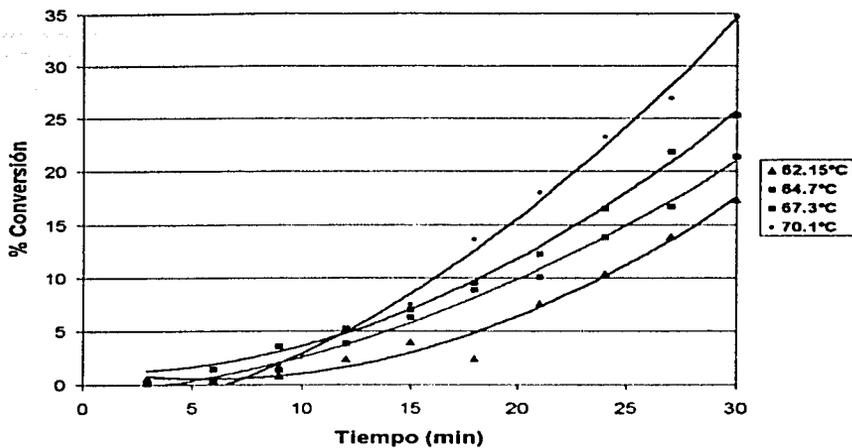


Figura 7.19 Gráfica del efecto de la temperatura sobre la conversión a 544W

Se encontró que a medida que se aumenta la potencia de radiación, se obtienen conversiones más altas, lo que muestra una relación directa.

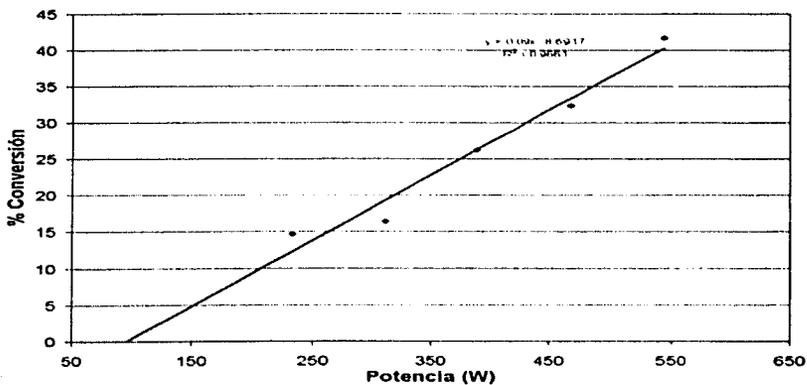


Figura 7.20 Gráfica del efecto de la potencia sobre la conversión a 65°C

Al igual que con la temperatura, el efecto de la potencia se puede observar a detalle, al graficar los datos de varios experimentos (RI18, RI36 y RI39) a una temperatura constante de 65°C, para diferentes valores de potencia. Figura 7.21.

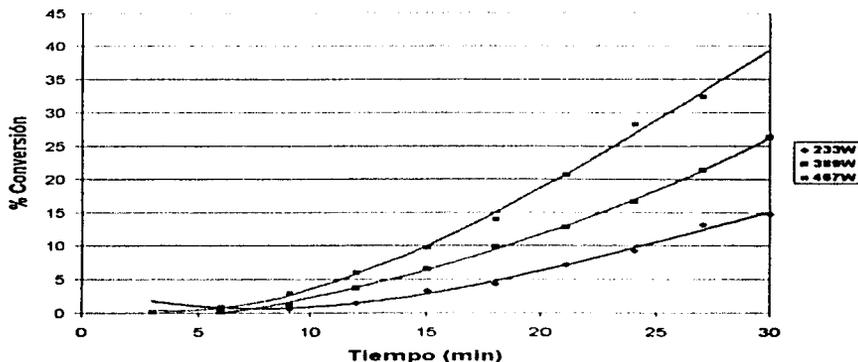


Figura 7.21 Gráfica del efecto de la potencia sobre la conversión a 65°C

Asimismo, se logró calcular el valor de la energía mínima necesaria para activar la reacción. Se extrapolió la recta de regresión de la Figura 7.21 hasta su cruce con el eje x (ver apartado 6.1.4) y se obtuvo un valor de 97W, el cual equivale a 18.1 kcal/mol, que al compararlo con el valor en la literatura, difiere sólo en un 7%<sup>(23)</sup>.

### 7.3.3 Parámetros de la Cinética de reacción

Los experimentos RI41 y RI42 fueron realizados exclusivamente para el estudio de la cinética de la reacción. De éstos, se eligió el que presentó mejor correlación al realizar la regresión lineal del gráfico de los datos de porcentaje de conversión contra tiempo, que resultó ser el RI42.

Enseguida, la Figura 7.22 presenta la gráfica cinética de dicho experimento. Se hace hincapié que a diferencia de los otros experimentos, las mediciones de conversión a lo largo del tiempo se realizaron cada minuto con el fin de obtener más puntos en la región de interés (etapa de propagación) y poder calcular valores

más precisos de rapidez de propagación y la constante en función de la concentración de radicales presente.

Para dicho cálculo, se consideraron los puntos de la Figura 7.22, y a partir de ellos se obtuvo  $k_p[R^*]$  y  $R_p$  (ver sección 6.1.2).

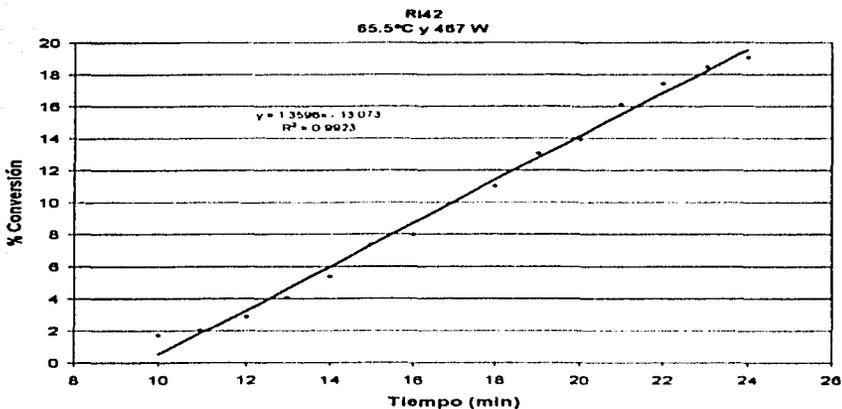


Figura 7.22 Gráfica para el cálculo de  $k_p[R^*]$ , RI42

Para la reacción activada por microondas, se obtuvieron los valores siguientes:

$$R_p \left( \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right) = 1.69 \cdot 10^{-3}$$

$$k_p[R^*] \left( \frac{1}{\text{s}} \right) = 3.87 \cdot 10^{-3}$$

Estos resultados se analizarán comparativamente junto con los obtenidos a partir de los datos del experimento por calentamiento conductivo, en la Sección 7.5.

En la Tabla 7.10 se presentan los valores de  $k_p$  a diferentes temperaturas, a partir de éstos se trazó una gráfica de  $\ln k_p$  ante  $1/T$  y se calculó el valor de la energía de activación (Figura 7.23).

Experimento	Temperatura (K)	KpRj	1/T	lnk
R123	330.7	1.00E-04	0.00302	-9.2103
R130	333	8.00E-05	0.00300	-9.4335
R127	340.3	2.00E-04	0.00294	-8.5172
R131	343.1	2.00E-04	0.00291	-8.5172

Tabla 7.10 Valores de kp a diferentes temperaturas

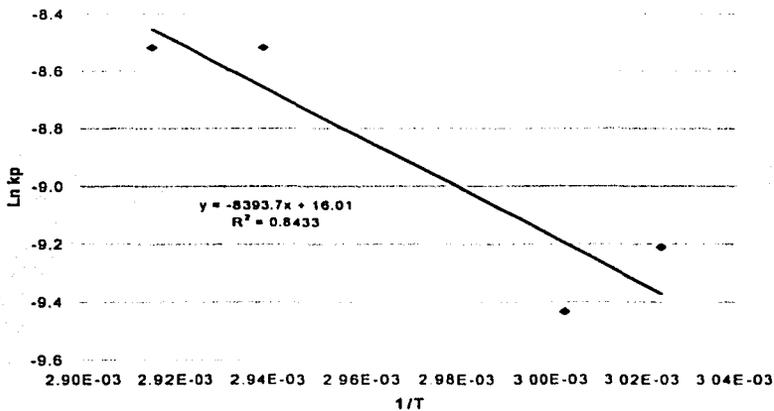


Figura 7.23 Gráfica para el cálculo de la energía de activación de la reacción

El valor de la constante de rapidez kp muestra una relación directa con la temperatura, esto es, que al aumentar ésta, el valor de kp se incrementa.

El valor calculado a partir de estos resultados para la energía de activación  $E_a$  es 16.68 Kcal/mol. Este valor es comparable con el encontrado en la literatura cuyo valor es 17.6 Kcal/mol<sup>(24)</sup>.

Autor	Valor reportado de $E_a$ (Kcal/mol)	Sistema
P. Paoletti <sup>(24)</sup>	17.6	Emulsión
E. Bartholome <sup>(24)</sup>	14.1	Emulsión
W. V. Smith <sup>(24)</sup>	11.7	Emulsión
Investigación actual	16.68	Emulsión

Tabla 7.11 Valores de  $E_a$  reportados en la literatura para polimerización del estireno, activada por el método convencional.

Al comparar el valor de la energía de activación con el valor de la energía de iniciación de la reacción (18.9 kcal/mol) se observa que este es mayor, asimismo podemos ver que el valor de la energía de activación para la reacción de polimerización en emulsión del estireno activada por microondas es menor en comparación con el obtenido con Paoletti, pero es mayor con aquél obtenido por E. Bartolomé y W. V. Smith.

La comparación anterior nos muestra que existe una relación directa en cuanto a los valores encontrados por la presente investigación con aquellos reportados por diversos autores para la misma reacción llevada a cabo por el método convencional.

### 7.3.4 Resultados y análisis de GPC para la serie RI

Los datos obtenidos por medio de la cromatografía de permeación en gel (GPC) se presentan en la Tabla 7.12, organizados de acuerdo a la secuencia de realización.

Experimento	Potencia (W)	Temperatura (°C)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mz (g/mol)	Mz+1 (g/mol)	ID
RI11	544	65.0	2,012,037	619,162	5,955,051	11,275,302	3.25
RI18	467	66.0	2,911,855	799,997	8,412,467	13,802,849	3.64
RI22	544	62.0	2,966,052	971,230	7,687,691	6,495,237	3.055
RI23	544	57.7	3,439,223	691,704	8,314,328	13,256,107	2.885
RI26	311	62.0	1,901,554	485,485	5,847,150	10,921,586	3.945
RI27	544	67.3	3,197,042	1,074,947	7,806,644	12,843,164	2.975
RI30	544	60.0	1,743,718	480,768	5,434,073	10,343,722	3.645
RI31	544	68.0	3,089,616	1,085,498	8,063,006	13,569,641	2.85
RI33	544	64.7	2,934,237	1,097,656	7,392,386	12,651,087	2.68
RI35	389	66.1	4,399,329	1,617,467	9,252,018	13,969,251	2.725
RI36	389	64.2	3,393,109	1,240,554	8,189,930	13,412,763	2.735
RI39	239	65.4	2,088,294	633,116	6,290,914	11,461,940	3.3
RI42	467	65.6	3,105,913	1,129,453	7,375,063	12,265,325	2.75

Tabla 7.12 Resultados del análisis cromatográfico (GPC)

Los valores que se obtuvieron, al igual que el sistema continuo, se corrigieron de la forma ya descrita en la sección 6.1.6, y se muestran en la Tabla 7.13. Además, se hace referencia al incremento que sufren los valores respecto al original.

Experimento	M <sub>GPC</sub>	Mw corregido	Mn corregido	% Incremento Mw	% Incremento Mn
RI11	1,153,843	2,080,120	640,037	3.38	3.37
RI22	1,887,366	3,298,844	1,079,818	11.22	11.18
RI23	2,749,173	4,669,549	1,618,561	35.77	134.00
RI26	1,212,112	2,407,501	610,266	26.61	25.70
RI27	2,909,728	5,018,754	1,686,976	56.98	56.94
RI30	918,635	1,753,848	481,165	0.58	0.08
RI31	1,674,827	2,827,433	992,082	-8.49	-8.61
RI33	1,767,242	2,893,100	1,079,515	-1.40	-1.65
RI35	3,604,677	5,950,447	2,183,650	35.26	35.00
RI36	2,372,905	3,924,272	1,434,834	15.65	15.66
RI39	2,088,925	3,794,721	1,149,916	81.71	81.63
RI42	1,990,576	3,300,996	1,200,362	6.28	6.28

Tabla 7.13 Resultados de GPC corregidos para la serie RI

En las Figuras 7.28 y 7.29 se muestra el efecto de la temperatura sobre Mn, Mw e ID, cuyos valores se tomaron de la Tabla 7.14.

Experimento	Temperatura (°C)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	ID
RI30	60.0	1,753,848	481,165	3.65
RI23	62.0	3,298,844	1,079,818	3.06
RI33	64.7	2,893,100	1,079,515	2.68
RI27	67.3	5,018,754	1,686,976	2.98
RI31	68.0	3,089,616	1,085,498	2.85

Tabla 7.14 Efecto de la temperatura sobre Mw, Mn e ID

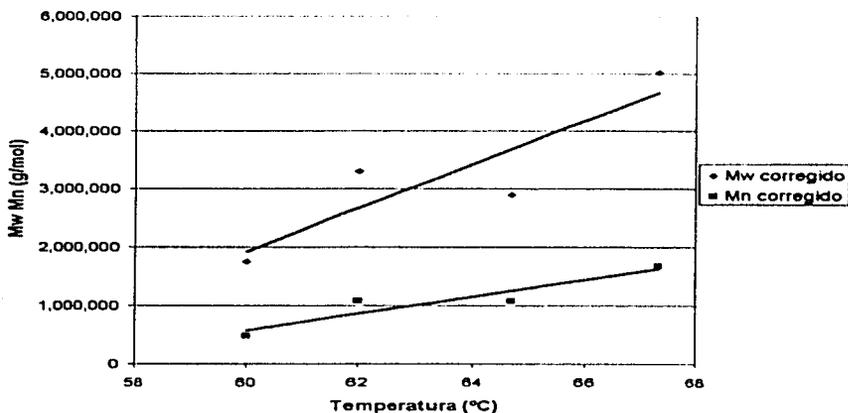


Figura 7.24 Efecto de la Temperatura sobre Mw y Mn

Ambos pesos moleculares incrementan su valor al aumentar la temperatura. Este comportamiento va de acuerdo a la dependencia que tiene el grado de polimerización con la constante de rapidez  $k_p$ ; ya que éstos guardan una relación directamente proporcional. Como se mencionó antes, la constante  $k_p$  aumenta conforme la temperatura incrementa su valor.

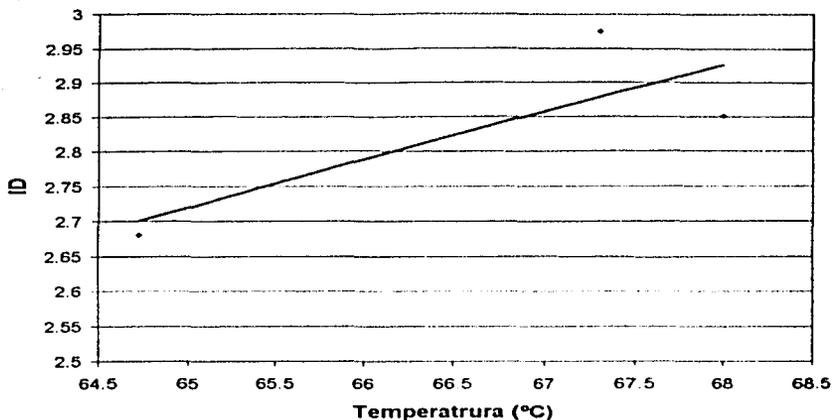


Figura 7.25 Efecto de la Temperatura sobre ID

En la Figura 7.25 se observa es que el ID aumenta al aumentar la temperatura, sin embargo esta tendencia está limitada debido a que el intervalo de temperatura que se estudió no es suficientemente amplio para observar una tendencia confiable.

De igual manera, el efecto de la temperatura sobre ID se puede observar en los cromatogramas. Esto se debe a que el ID tiene una relación directa con la amplitud de dicha distribución. En la Figura 7.26 se ve que el cromatograma del polímero obtenido en el experimento RI27(67.3°C), presenta una mayor amplitud en comparación con aquel que se obtuvo en el experimento RI33(64.7°C).

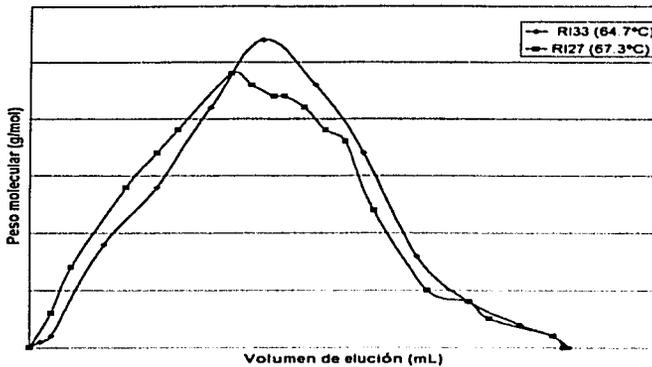


Figura 7.26 Efecto de la temperatura sobre la distribución de pesos moleculares

Por otro lado, el efecto que tiene la potencia de las microondas sobre el peso molecular  $M_w$  y  $M_n$ , así como sobre el ID, se estableció a partir de los resultados que se muestran en la Tabla 7.15.

Experimento	Potencia (W)	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	ID
RI36	389	3,924,272	1,434,834	2.74
RI35	389	5,950,447	2,183,650	2.73
RI42	467	3,300,996	1,200,362	2.75
RI11	544	2,080,120	640,037	3.25

Tabla 7.15 Efecto de la potencia sobre  $M_w$ ,  $M_n$  e ID a 65°C

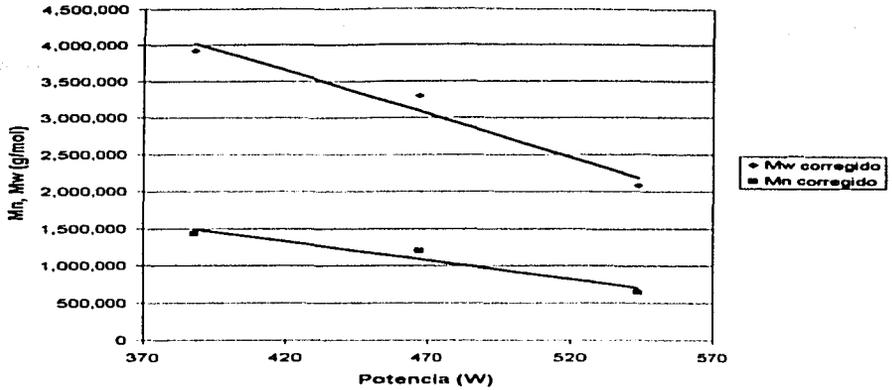


Figura 7.27 Efecto de la Potencia sobre Mw, Mn

La relación que presentan Mn y Mw respecto a la potencia es inversamente proporcional, ya que como se muestra en la Figura 7.27, los valores de ambos pesos moleculares disminuyen conforme ésta aumenta.

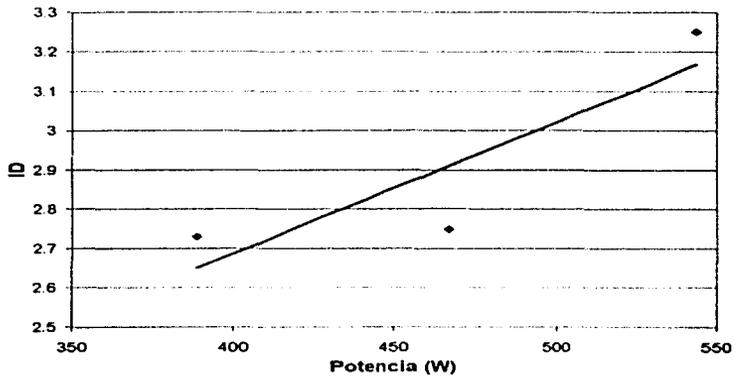


Figura 7.28 Efecto de la Potencia sobre ID

El comportamiento del índice de polidispersidad respecto a la potencia muestra la misma tendencia que se encontró al variar la temperatura. Esto quiere decir, que al aumentar la potencia, el ID aumenta.

La distribución de pesos moleculares se ve afectada de la misma forma que el ID, por lo que para el experimento RI11 (544W) la amplitud es mayor en comparación con la del experimento RI42 (467W).

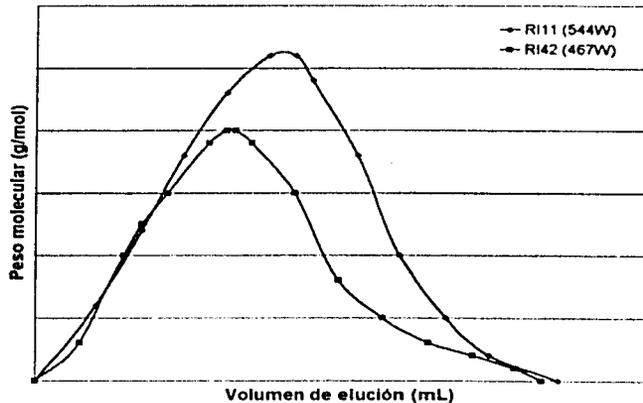


Figura 7.29 Efecto de la potencia sobre la distribución de los pesos moleculares a 65°C

### 7.3.5 Resultados y análisis comparativo de GPC para reactor intermitente y continuo

El análisis comparativo de estos sistemas, en el sentido de la Distribución de pesos moleculares, nos indica que el sistema continuo ofrece una distribución más amplia con respecto al sistema intermitente, como se puede apreciar en la Tabla 7.16 y en la Figura 7.30.

Experimento	Potencia (W)	Temperatura (°C)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	ID
RI42	467	65.0	3,300,996	1,200,362	2.75
RC1	---	66.0	986,679	192,350	5.13

Tabla 7.16 Resultados de GPC para los experimentos de reactor continuo e intermitente activado por microondas

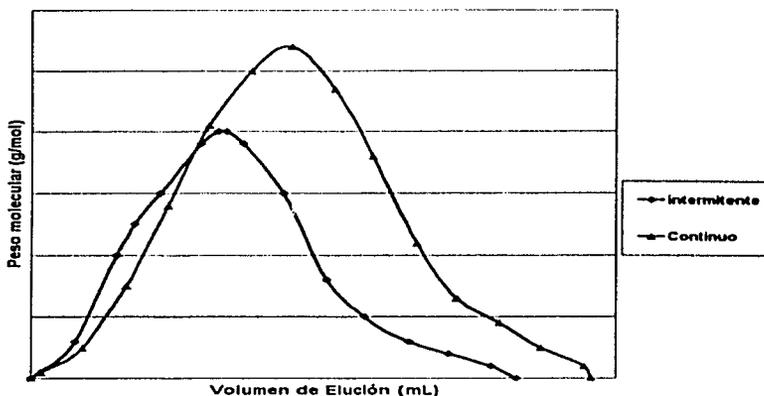


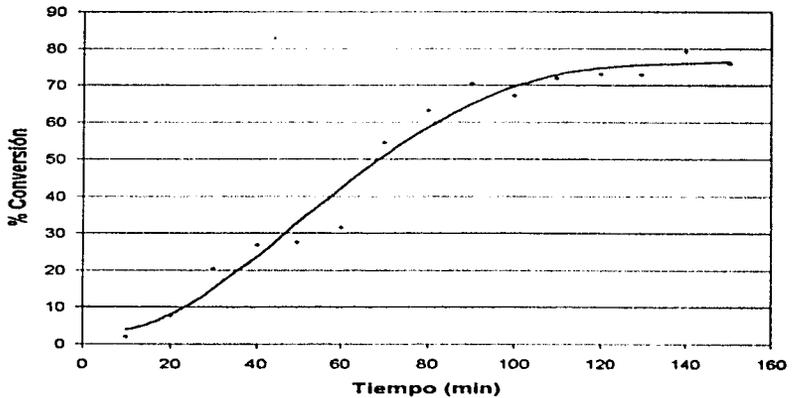
Figura 7.30 Comparación de la Distribución de pesos moleculares para el sistema continuo e intermitente

#### 7.4 Reactor Intermitente con calentamiento conductivo

Los resultados que se obtuvieron del experimento RIC (método conductivo), acerca de la cinética de la reacción, se representan en la gráfica de la Figura 7.29, y algunos de estos puntos se resumen en la Tabla 7.17.

Tiempo (min)	%x
10	2.07
20	7.84
30	20.38
40	26.86
50	27.67
60	31.57
70	54.50
80	63.08
90	70.51
100	67.19
110	71.86
120	72.97
130	72.91
140	79.28
150	75.84

**Tabla 7.17** Cinética de reacción de polimerización empleando calentamiento conductivo



**Figura 7.31** Gráfica de la cinética de reacción de polimerización por el método convencional

De forma similar al cálculo realizado para el método por microondas, la rapidez  $R_p$  y la constante de reacción en función de la concentración de los radicales  $K_p$ , para la cinética observada en el método convencional son:

$$R_p \left( \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right) = 1.129 \cdot 10^{-4}$$

$$k_p[R^*] \left( \frac{1}{\text{s}} \right) = 4 \cdot 10^{-5}$$

Respecto al análisis de GPC realizado al polímero obtenido a partir de éste proceso, los valores de pesos molecular e ID que reportó el cromatógrafo se presentan en la Tabla 7.18. Su respectiva corrección se muestra en la Tabla 7.19.

Experimento	Temperatura (°C)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	ID
RIC	65.0	2,022,618	574,783	3.52

Tabla 7.18 Resultados de GPC para el experimento RIC

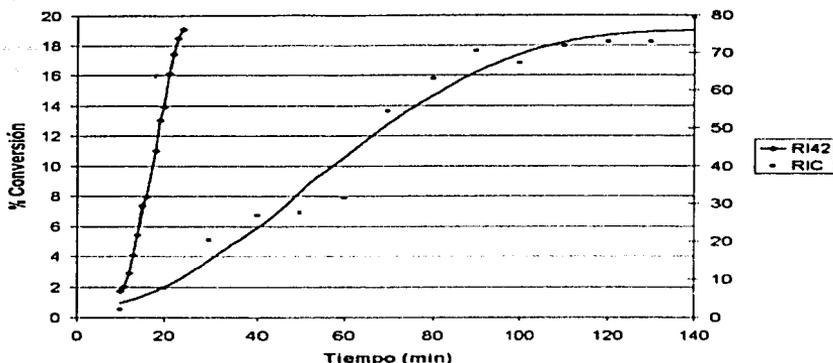
Experimento	M <sub>GPC</sub>	Mw corregido	Mn corregido	Mw % Incremento	Mn % Incremento
RIC	595,627	1,117,496	317,471	-44.75	-44.77

Tabla 7.19 Resultados corregidos de GPC para el experimento RIC

De igual forma, en el siguiente apartado se realiza el análisis comparativo de los estos resultados, en contraste con los obtenidos por la activación de microondas.

### 7.5 Comparación del método conductivo con la activación por medio de microondas.

Con base en los resultados reportados en los apartados anteriores, a continuación se procede a realizar la comparación tanto de la cinética como de la distribución de los pesos moleculares para ambos sistemas.



**Figura 7.32 Gráfica de comparación de la cinética de reacción de polimerización del método convencional con el método de activación por microondas.**

En la Figura 7.32 se puede apreciar que la curva correspondiente a la polimerización por el método convencional, presenta una pendiente menor que aquella que pertenece a la gráfica de la polimerización activada por microondas.

Esto indica que la rapidez de reacción en el caso de la activación por medio de la radiación de microondas es mayor, y por lo tanto, para un mismo tiempo de reacción, se obtiene una mayor conversión. Por ejemplo, para 20 minutos de reacción, la conversión para el método conductivo es de 8%, mientras que para el método por activación con microondas es de 14%.

Para apreciar con mayor detalle la cinética de reacción en cada caso, se presentan a continuación las gráficas individuales de ambos experimentos.

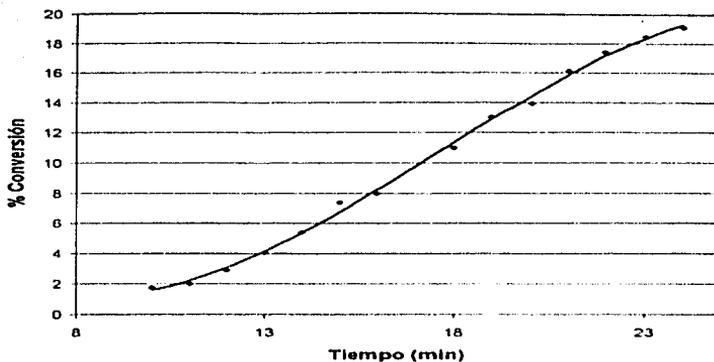


Figura 7.33 Gráfica de la cinética de reacción de polimerización por el método de activación por microondas (RI42)

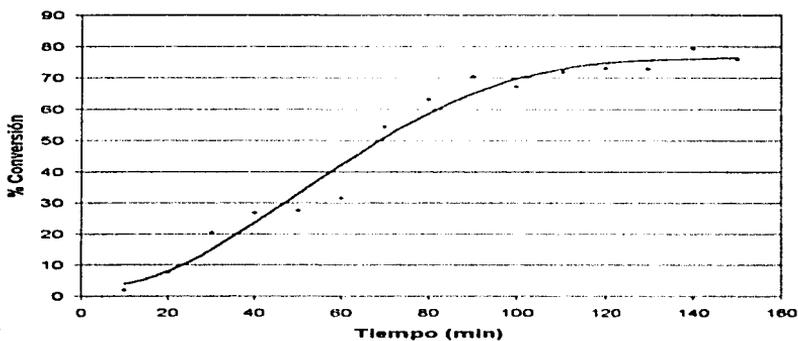


Figura 7.34 Gráfica de la cinética de reacción de polimerización por el método convencional RIC

A partir de los valores calculados para  $R_p$  para ambos sistemas, se puede establecer la siguiente relación:

$$\frac{Rp_{MW}}{Rp_{Conductivo}} = \frac{1.69 \times 10^{-3} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right)}{1.129 \times 10^{-4} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right)} = 15$$

De aquí se corrobora que la rapidez de reacción para la polimerización activada por microondas a 467W y 65°C es 15 veces mayor que aquella observada en el método convencional.

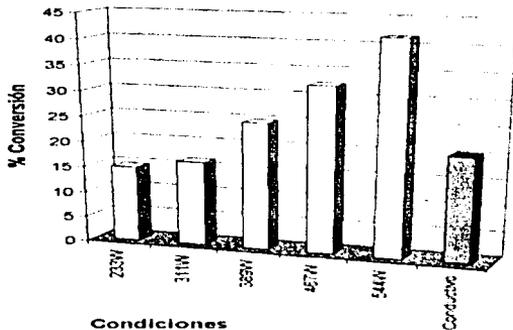


Figura 7.35 Comparación de la conversión máxima obtenida por el método Conductivo con aquella de activación por microondas, a diferentes potencias

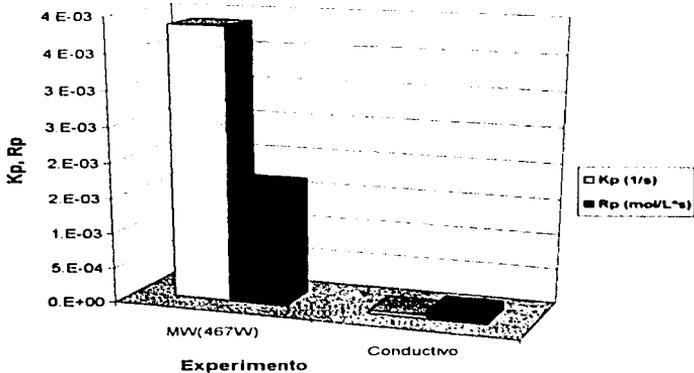


Figura 7.36 Comparación de parámetros cinéticos (Kp y Rp) para el método convencional y microondas

Por otra parte, los datos obtenidos por medio de la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC) para ambos sistemas se analizaron y compararon, dando como resultado la siguiente gráfica:

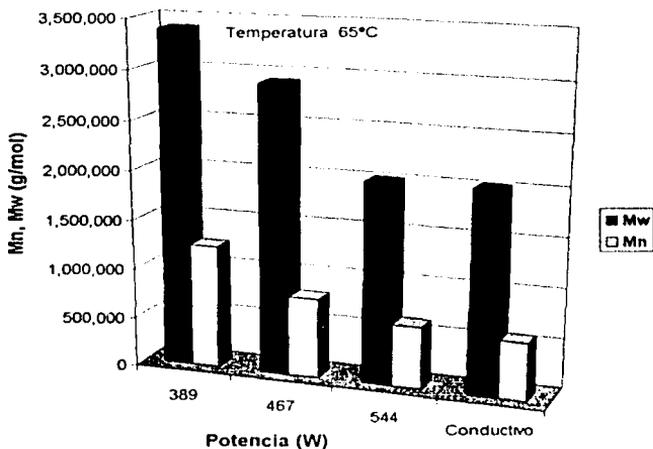


Figura 7.37 Comparación de Mn y Mw promedio del método Conductivo vs. método de activación por microondas

Finalmente se presenta un resumen de las diversas investigaciones realizadas en el campo de aplicación de las microondas como medio de activación de la reacción de polimerización en emulsión del estireno.

Autor	Tipo de Reactor	Potencia (W)	Temperatura (°C)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	ID	Observaciones
Valverde Palacios	Intermitente	389	50	131,829	331,131	3.23	A mayor concentración de iniciador, menor Mn y Mw.
Correa	Intermitente con recirculación	175 800 Conductivo	-- -- 70	No reportado	No reportado	No reportado	El peso molecular es 1.2 veces mayor al utilizar microondas
Chía y Boey	Intermitente	300	--	2,756(±18)	6,110 (±113)	2.22	El peso molecular disminuye al utilizar microondas
		500	--	2,751(±11)	6,309 (±27)	2.29	
		Conductivo	79	4,582 (±101)	8,665 (±6)	1.89	
Nuestros resultados	Intermitente	389	65	1,617,467	4,399,329	2.725	Mn y Mw disminuyen conforme aumenta la potencia
		467	65	1,129,452	3,105,913	2.75	
		544	65	619,162	2,012,037	3.25	
		467	57.7	691,704	3,439,223	3.65	Mw y Mn aumentan conforme la temperatura se incrementa
		467	62	971,230	2,966,052	3.01	
		467	64.7	1,097,656	2,934,237	2.68	Al iniciar la reacción con microondas Mn y Mw son 3.1 y 5.9 veces mayores respectivamente, comparados con los valores del método conductivo
		467	67.3	1,074,947	3,197,042	2.98	
		467	68	1,085,498	3,089,616	2.85	
	Conductivo	65	192,350	986,679	3.52		

**Tabla 7.20 Resumen comparativo de las diversas investigaciones realizadas hasta la fecha respecto a la aplicación de microondas a la polimerización en emulsión del estireno.**

Igualmente, se hace el análisis comparativo para la distribución de pesos moleculares tanto para el sistema con calentamiento convencional como para el sistema con activación por medio de microondas (tanto para reactor intermitente como continuo).

En la Tabla 7.20 se reportan los valores de ID para cada sistema, con el fin de establecer una diferencia cuantitativa de su respectiva distribución de pesos moleculares.

Experimento		ID
Método Conductivo RIC		3.52
Activación via microondas	Reactor Continuo	5.13
	Reactor Intermitente	2.75

Tabla 7.21 Índice de polidispersidad para los diferentes sistemas

A partir de las distribuciones obtenidas para dichos sistemas, se observa que el proceso conductivo produce una dispersión diferente en comparación con las distribuciones obtenidas al activar la reacción por medio de microondas. (Figura 7.38).

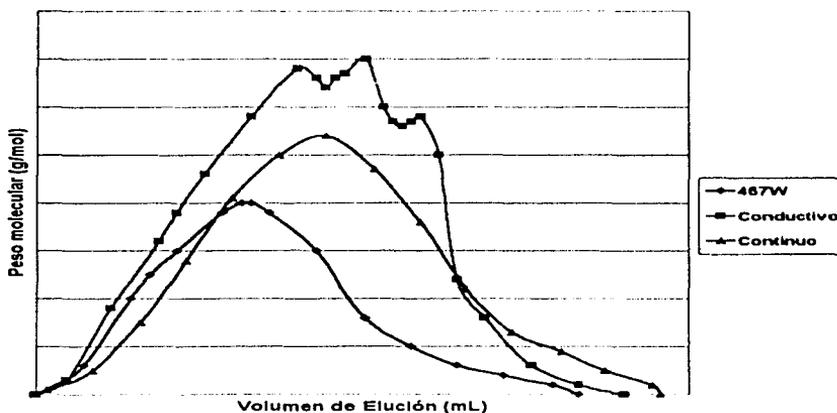


Figura 7.38 Comparación de la distribución de pesos Moleculares para los tres sistemas en estudio.

Al realizar el análisis respecto a los índices de polidispersidad de los diferentes sistemas se encontró que el proceso con calentamiento conductivo presenta una dispersión mayor en un 78% con respecto a la observada en el reactor intermitente. También se observó que el sistema continuo presenta una dispersión mayor en un 46% respecto a la del método de calentamiento convencional.

# **CAPÍTULO VIII**

# **CONCLUSIONES**

### 8.1 Sistema intermitente con recirculación

Los resultados de este estudio demuestran que para las condiciones especificadas de temperatura y potencia, las conversiones máximas que se alcanzaron fueron menores al 2%, con un tiempo de reacción de 20 minutos y un flujo volumétrico de 0.4 y 0.86 mL/s.

La aportación más importante de estos ensayos, es la calibración del horno de microondas, que posteriormente resultó de gran utilidad en el estudio de la cinética de la reacción y del efecto de la temperatura sobre la conversión, para lo cual era necesario controlar la temperatura y lograr mantenerla constante.

### 8.2 Sistema Continuo

La polimerización en emulsión del estireno activada por microondas en un reactor continuo, a 467W y una temperatura constante de 65°C, y un tiempo de residencia de 30 minutos, la conversión máxima observada fue del 1.6%.

Este sistema ofrece una distribución de pesos moleculares más amplia, respecto al reactor intermitente, es decir, su índice de polidispersidad es 0.87 mayor como se puede apreciar en la Tabla 7.14.

Los pesos moleculares  $M_w$  y  $M_n$  del polímero obtenido por éste procedimiento, son mucho menores (4 veces mayor) que los pesos moleculares del poliestireno obtenido en el sistema intermitente, dichos valores se reportan en la Tabla 7.14.

### 8.3 Sistema Intermitente

Este sistema representa la parte más importante de la presente investigación, ya que gracias a él se pudieron estudiar fenómenos interesantes. A pesar de que los trabajos más recientes publicados en el ámbito mundial tratan sistemas con características similares, tanto las variables como los objetivos son de diferente índole.

La cinética de polimerización resultó seguir un comportamiento típico, es decir, las curvas de porcentaje de conversión contra tiempo presentan la forma de "s", y es posible apreciar el tiempo de inducción de cada reacción.

El tiempo de inducción muestra una relación inversa respecto a la temperatura y potencia en un intervalo de 60 a 70°C, y de 233 W a 544 W, respectivamente.

Los resultados que se presentan en esta serie permitieron establecer la relación entre la conversión respecto a la temperatura y potencia.

A una potencia constante de 544W, la conversión es directamente proporcional a la temperatura dentro del intervalo 50 – 70°C. Con estos datos fue posible calcular la temperatura mínima de iniciación de la reacción (51°C), valor comparable con los reportados en la literatura.

Asimismo, a una temperatura constante de 65°C, el avance de la reacción es directamente proporcional a la potencia, en el intervalo de 233 a 544 W. Además, a partir de la relación encontrada, se calculó el valor de la energía de activación de la reacción (18.9 kcal/mol), que difiere tan sólo en un 7% respecto al publicado en diversas fuentes.

Además, esta gráfica (7.22) dio lugar al cálculo de la rapidez de propagación de la reacción así como su respectiva constante a las condiciones de 65°C y 467W.

En cuanto a los pesos moleculares  $M_w$  y  $M_n$ , ambos incrementan su valor al aumentar la temperatura, y decrecen cuando la potencia es mayor.

El efecto que tiene la temperatura sobre la distribución de pesos moleculares, es que a medida que ésta aumenta, el índice de dispersión también lo hace, y por lo tanto, la distribución es más amplia.

De igual manera, el índice de dispersión tiene la misma tendencia al variar la potencia, es decir, que al aumentar el valor de la potencia el índice de polidispersidad aumenta, y la distribución de pesos moleculares es más amplia en un intervalo de 233 a 544W.

#### 8.4 Comparación con el método conductivo convencional

Al contrastar los resultados obtenidos vía microondas con aquellos derivados del experimento que se realizó con calentamiento convencional, se encontró que la rapidez de propagación para el primer caso es 15 veces mayor que para el segundo con base en la comparación de los valores de las constantes de rapidez de reacción.

Con base en lo anterior, esta investigación confirma que la polimerización activada por microondas es una excelente alternativa para incrementar la producción de poliestireno con una disminución en tiempo de reacción de hasta 60% para valores de tiempo de reacción a una misma conversión.

Al iniciar la reacción con microondas, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$  son 3.1 y 5.9 veces mayores respectivamente, en comparación con los pesos moleculares que presenta el poliestireno obtenido con calentamiento conductivo.

Además, la técnica de GPC, permitió conocer que la distribución de pesos moleculares para el polímero obtenido vía microondas es más estrecha, es decir,

que el índice de polidispersidad es 0.3 veces menor respecto al ID del polímero obtenido por el método convencional.

# **CAPÍTULO IX**

# **BIBLIOGRAFÍA**

1. S. Sajjadi, B.W. Brooks "Semibatch emulsion polymerization reactors: polybutyl acrylate case study" *Chemical Engineering science* 55 (2000) 4757 - 4781
2. David A. Lewis "Microwave processing of Polymers – an overview" *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 269* (1992) Materials Research Society.
3. Antonia Echevarría, José R. Leiza, "Molecular weight distribution control in emulsion polymerization", *Materials Interfaces*, Vol. 44 no. 7, 1998.
4. Hidetaka Tobita y Mamoru Nomura "Simulation model for the Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization" *Journal of Polymer Science Part A: Chemistry*, Vol. 33 441-453 (1995).
5. Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey y Jakob Westmand "Microwave assisted organic synthesis – a review" *Tetrahedron report number 589 Tetrahedron* 57 (2001) 9225-9283.
6. J. Jacob, L. H. Chia F. Y. C. Boey "Thermal and non-thermal interaction of microwave with materials" *Journal of materials science* 30 (1995) 5321-5327 (1995).
7. Martin C. Hawley, Jianghua Wei y Valerie Adegbite "Microwave processing of Polymer Composites" *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 347* (1994) Materials Research Society Y. V. Kissin "Molecular Weight Distributions of linear Polymers: Detailed Analysis from GPC Data" *Journal of Polymer Science*, Vol. 33, 227-237 (1995).
8. J. Jacob, F.Y.C. Boey, L.H.L. Chia, "Microwave Radiation in Polymerization: its effect on the molecular weight of PMMA, PMA and PS", *Microwave: Theory and application in Materials Processing IV*.
9. H. L. Chia, J. Jacob y C. Boey "The Microwave Radiation Effect on the Polymerization of Styrene" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 34, 2087-2094 (1996)
10. R. Correa, G. Gonzalez, y V. Dougar "Emulsion Polymerization in a microwave reactor" *Polymer* Vol. 39, pp. 1471-1474, (1998)

11. J. Palacios y C. Valverde "microwave initiated emulsion polymerization of styrene: Reaction conditions" *New polymeric materials*. Vol. 5, no. 1, pp. 93-101 (1996)
12. Kirk-Othmer "encyclopedia of Chemical Technology" \* John Wiley & Sons, Inc. 2002.
13. "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry" John Wiley & Sons, Inc. 1999-2000.
14. T. K. Perkins, H. F. Rase, "An Improved Experimental Reactor for Applied Kinetic Studies", *A.I.Ch.E. Journal*, vol 4. num. 3 (1958) 351 – 355.
15. A.E. Cassano, T. Matsuura y J.M. Smith, "Batch, Recycle Reactor for slow Photochemical Reactions", *I & E C Fundamentals*, vol 7, num 4, (1968) 655 – 660.
16. J.B. Butt, H. Bliss, y C.A. Walker, "Rates of reaction in a Recycling System-Dehydration of Ethanol and Diethyl Ether Over Alumina", *A.I.Ch.E. Journal*, 8 (1962) 42 – 47.
17. M. Chen, E. J. Siochi, T.C. Ward y J. E. McGrath "Basic ideas of microwave processing of polymers" *Polymer Engineering and Science*, mid. September 1993, Vol. 33 No. 17 1092-1109
18. Adriana Fores Porto, Bianca L. Sadicoff, Marcia C- V. Amorim, Marcio C. S. De Mattos "Microwave-assisted free radical bulk-polyaddition reactions in a domestic microwave oven" *Polymer Testing* 21 (2002) 145-148 Elsevier Science
19. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Makteta.
20. F. Parodi [www.fpchem.com/fap\\_6\\*3-it.html](http://www.fpchem.com/fap_6*3-it.html) "Smart catalysts for Microwave-Enhanced Polymerization Processes"
21. Gobi International. [www.gobi.com](http://www.gobi.com)
22. H. Scott Fogler "Elements of Chemical Reaction engineering" Tercera edición Prentice Hall International Series In the Physical and Chemical Engineering Sciences, USA 1999
23. J.M. Smith "Ingeniería de la cinética química" CECSA, México, 1998
24. J. Brandrup, E.H. Immergut Editors & W. McDowell *Polymer Handbook*. Segunda Edición Wiley & Sons. New York, USA 1975.

25. Ferdinand Rodriguez, "Principles of polymers systems", Mc Graw Hill,  
Chemical Engineering Series, EUA, 1982.

# **APÉNDICE I**

## **ESPECTROSCOPIA IR**

A continuación se presentan los espectros que se obtuvieron por medio de la técnica de espectroscopía de infrarrojo, y su comparación con una muestra patrón de poliestireno de alta pureza. Las muestras de polímero son de los experimentos RI11, RI31, RI33, RI36, RIC y RI18 (en comparación con la muestra patrón), que se escogieron aleatoriamente.

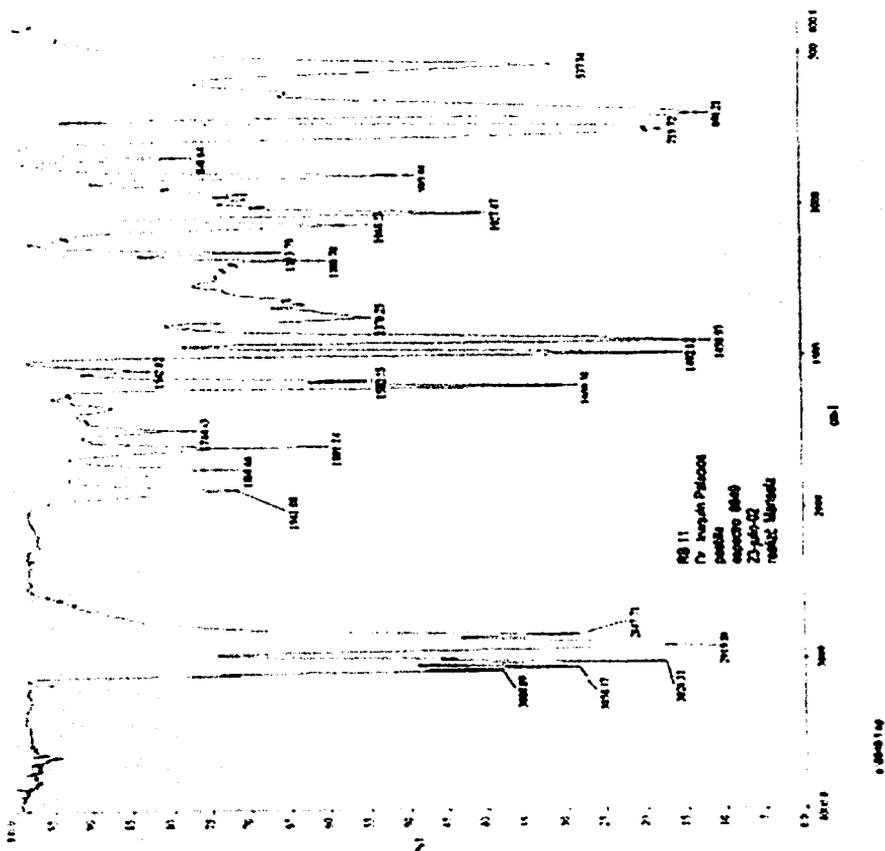


Figura 10.1 Espectro IR muestra poliestireno RI11

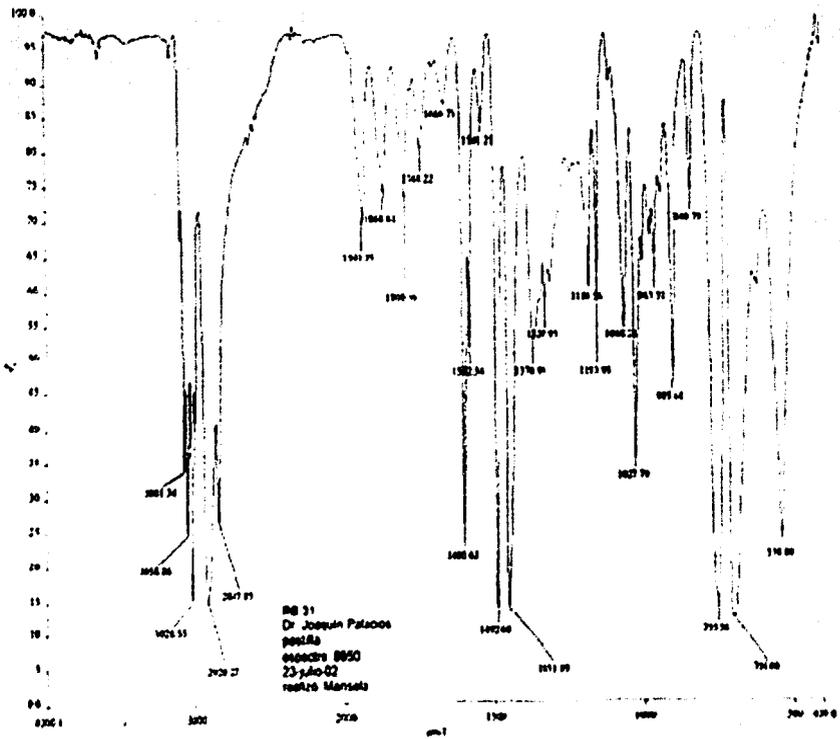
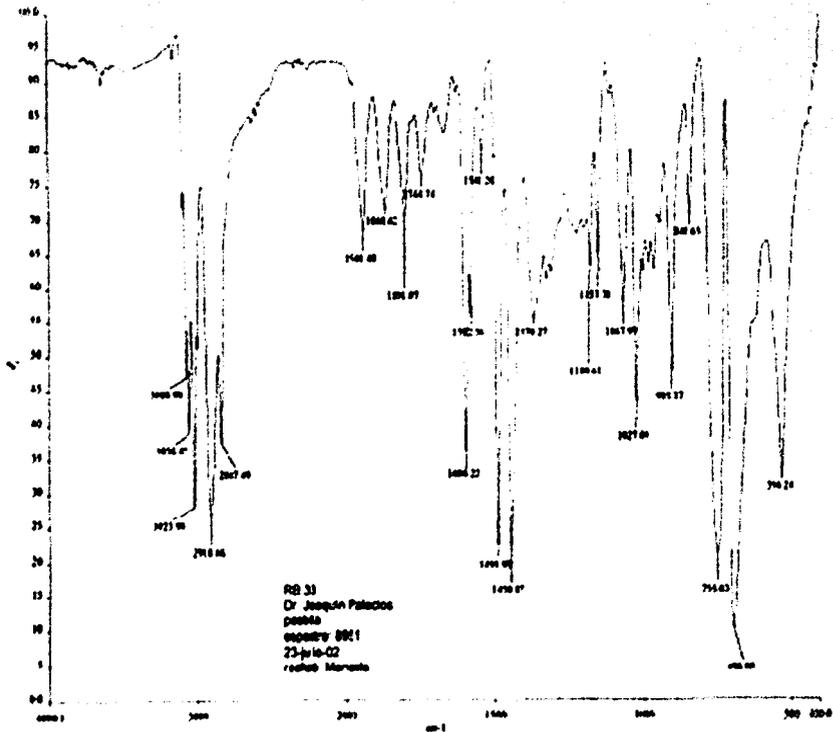


Figura 10.2 Espectro IR muestra poliestireno RI31

Figura 10.3 Espectro IR muestra poliestireno RI33



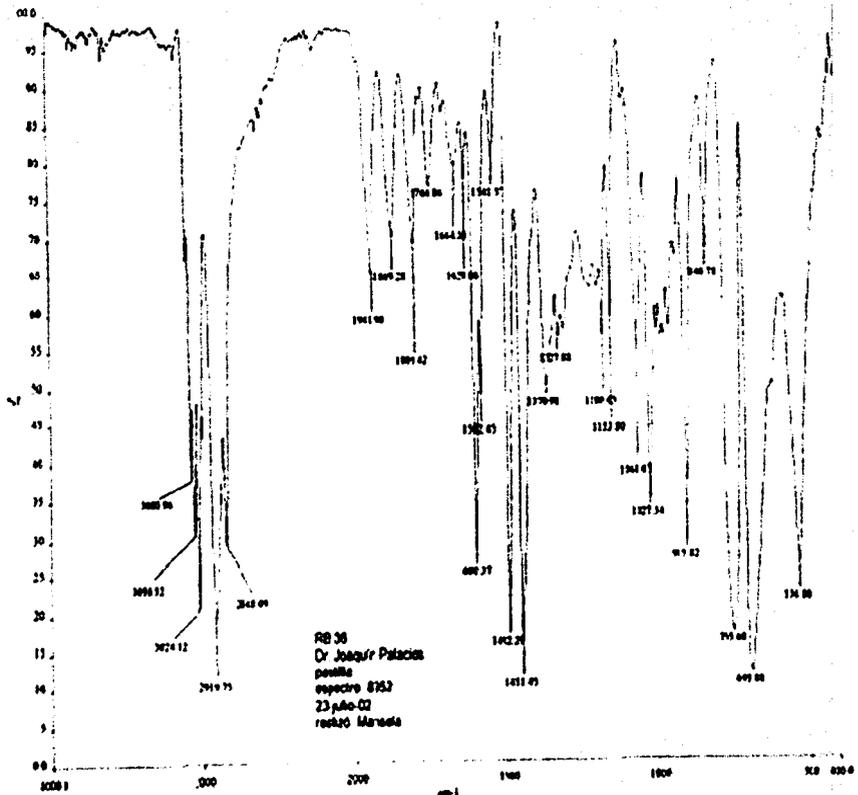


Figura 10.4 Espectro IR muestra poliestireno R136

Figura 10.5 Espectro IR muestra poliestireno RIC

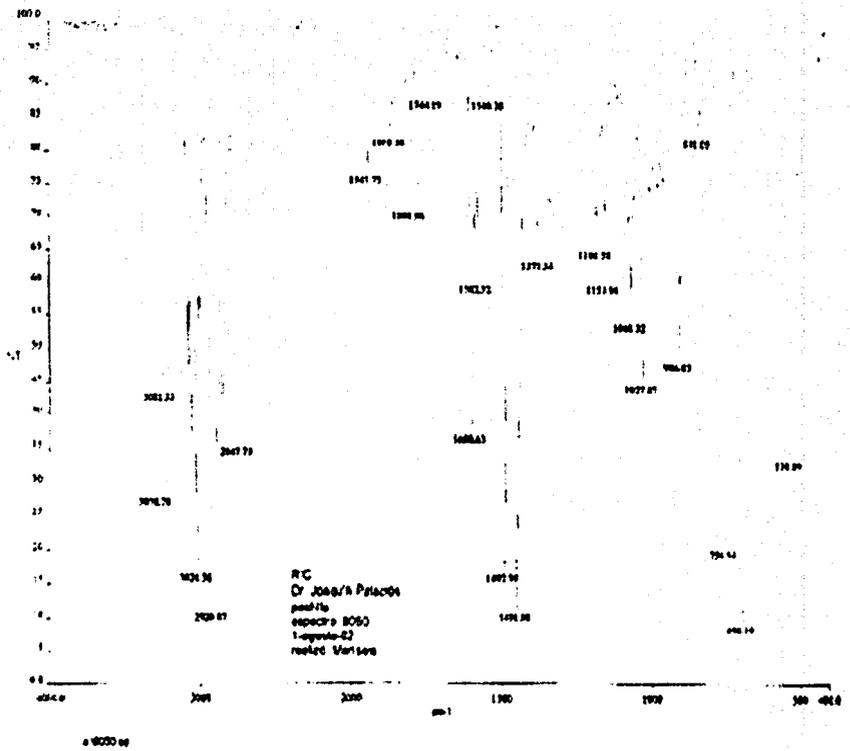
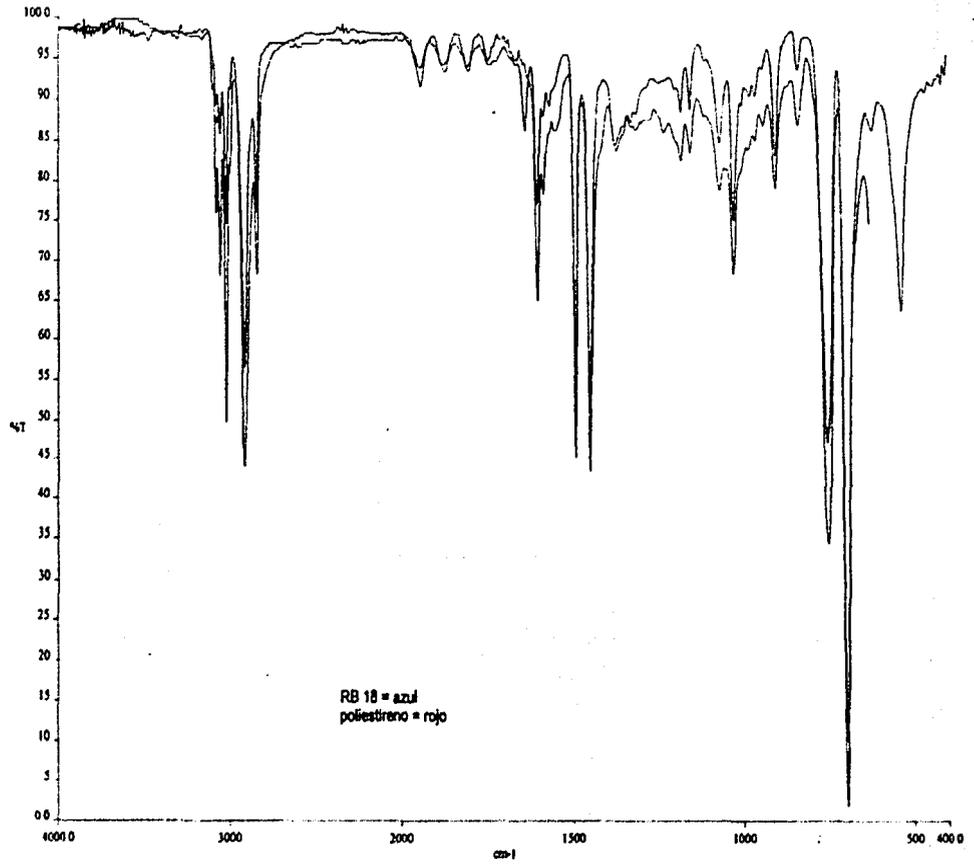


Figura 10.6 Espectro IR muestra poliestireno RI18 en comparación con muestra patrón



# **APÉNDICE II**

# **CROMATOGRAMAS GPC**

A continuación se presentan los cromatogramas que se obtuvieron por medio de la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), de las muestras de poliestireno obtenido en los experimentos RI11, RI22, RI23, RI26, RI27, RI31, RI33, RI35, RI42, RC1 y RIC. Estas muestras se eligieron para realizar el análisis del efecto de la potencia y temperatura sobre la cinética de reacción y distribución de pesos moleculares, así como la comparación con el método convencional, que se analiza en el capítulo 7.

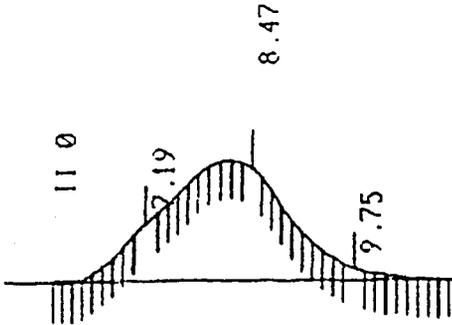


Figura 10.1 Cromatograma muestra poliestireno RI11

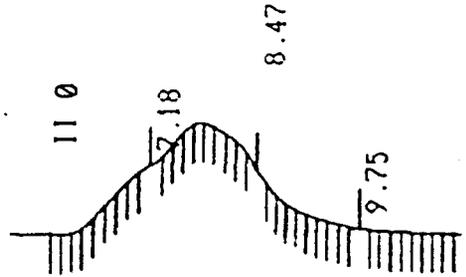


Figura 10.2 Cromatograma muestra poliestireno RI22

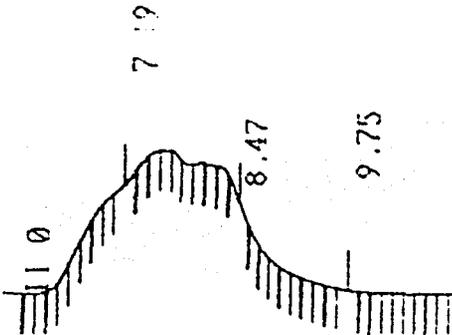


Figura 11.3 Cromatograma muestra poliestireno RI23

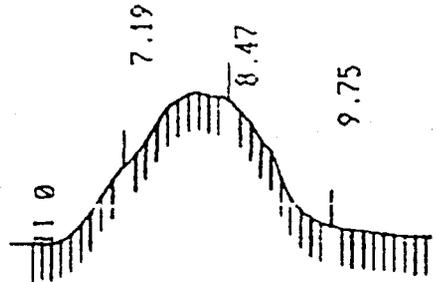


Figura 11.4 Cromatograma muestra poliestireno RI26

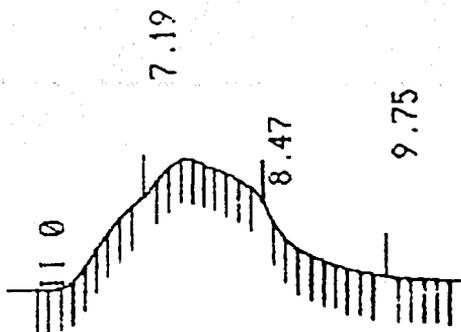


Figura 11.5 Cromatograma muestra poliestireno R127

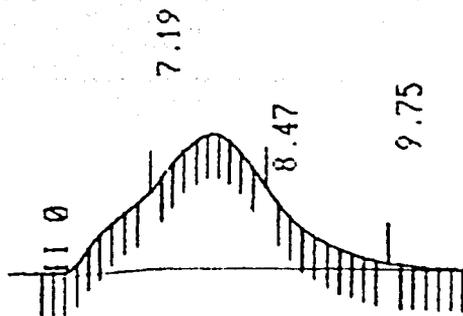


Figura 11.6 Cromatograma muestra poliestireno R131

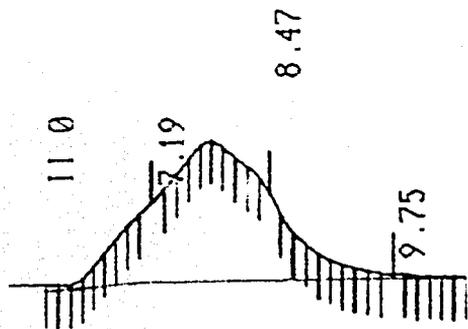


Figura 11.7 Cromatograma muestra poliestireno R133

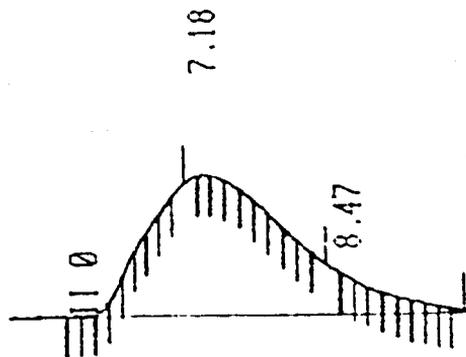


Figura 11.8 Cromatograma muestra poliestireno R135

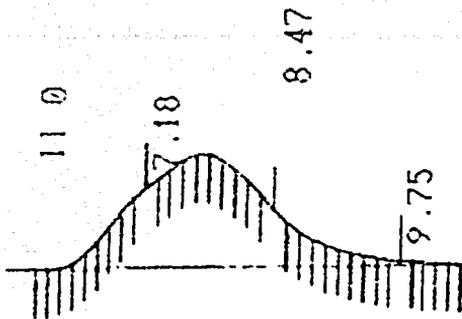


Figura 11.9 Cromatograma muestra poliestireno RI42

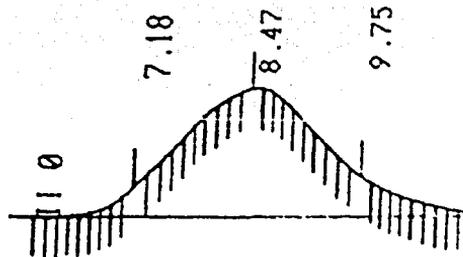


Figura 11.10 Cromatograma muestra poliestireno RC1

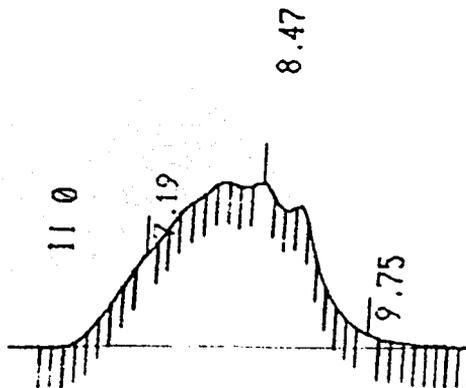


Figura 11.11 Cromatograma muestra poliestireno RIC