

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MICROESFERAS
POLIMÉRICAS**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS ESTABILIZANTES INORGÁNICOS
SOBRE LA MORFOLOGÍA, TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE
TAMAÑOS DE MICROESFERAS DE POLIESTIRENO OBTENIDAS
POR POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA**

ELSA GABRIELA TÚQUERRES GUERRERO

tuquerres.gabriela@gmail.com

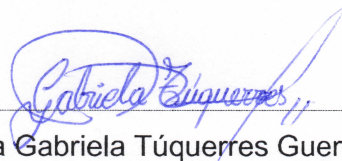
DIRECTOR: ING. FRANCISCO JAVIER QUIROZ CHÁVEZ MSc.

francisco.quiroz@epn.edu.ec

DMQ, Septiembre 2022

CERTIFICACIONES

Yo, Elsa Gabriela Túquerres Guerrero, declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.



Elsa Gabriela Túquerres Guerrero

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Elsa Gabriela Túquerres Guerrero, bajo mi supervisión.



Ing. Francisco Javier Quiroz Chávez MSc.

DIRECTOR DEL PROYECTO

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el (los) producto(s) resultante(s) del mismo, son públicos y estarán a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

Elsa Gabriela Túquerres Guerrero

Ing. Francisco Javier Quiroz Chávez MSc.

Quím. José Iván Chango Villacís

DEDICATORIA

A Dios, mis padres y mi hermana.

A mi corazón y motor de vida, Killa.

A todos los angelitos que han cuidado de mí desde alguna parte del universo.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por no dejarme sola en esta que ha sido una etapa muy significativa y llena de experiencias.

A mis padres y mi hermana, por todo su esfuerzo.

A todas las personas que en algún punto de este camino me regalaron su atención, su tiempo, su ayuda y sobre todo su cariño.

A mi tutor de proyecto, el Ing. Francisco Quiroz, por su paciencia, guía, entrega y sus palabras.

A todo el personal del Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros CIAP-EPN, en especial al Dr. Iván Chango, pues su tiempo, conocimientos, experiencia y apoyo fueron esenciales para el desarrollo de este proyecto.

A mis compañeros de Proyecto, Karla y Pedro. Su cooperación y compañía en la experimentación hicieron de este proceso algo más llevadero.

A todos ellos, mi más sincero agradecimiento.

Yupaichani shunkumanta

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES.....	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA.....	II
DEDICATORIA.....	III
AGRADECIMIENTO.....	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	V
RESUMEN	VII
ABSTRACT	VIII
1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO.....	9
1.1 Objetivo general.....	10
1.2 Objetivos específicos	10
1.3 Alcance	10
1.4 Marco teórico	11
1.4.1 Estireno y poliestireno	11
1.4.2 Polimerización	12
1.4.3 Polimerización en suspensión	14
1.4.4 Tamaño, distribución de tamaño.....	19
2 METODOLOGÍA.....	20
2.1 Materiales, equipos y reactivos.....	20
2.2 Configuración del sistema.....	22
2.3 Ensayos preliminares.....	24
2.4 Ensayos específicos.....	28
2.5 Procedimiento	29
2.6 Análisis de granulometría.....	32
2.7 Análisis microscópicos	33
2.8 Rendimiento	34
3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	34
3.1 Resultados	34
3.1.1 Formulación y condiciones experimentales	34
3.1.2 Uso individual de partículas inorgánicas como agente estabilizante.....	45
3.1.3 Uso de partículas inorgánicas como agente estabilizante en mezcla con PVA	46
3.2 Conclusiones.....	55

3.3	Recomendaciones.....	56
4	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
5	ANEXOS.....	64
	Anexo I: Peso molecular, solubilidad y densidad de los compuestos	64
	Anexo II: Guía de prácticas de polímeros- EPN.....	65
	Anexo III: Hojas de especificación del monómero e iniciadores	67
	Anexo IV: Espectros infrarrojo de los reactivos empleados	72
	Anexo V: Datos experimentales del análisis de granulometría	75
	Anexo VI: Cálculos de la fuerza iónica.....	76

RESUMEN

Las microesferas de poliestireno (PS) son polímeros de interés tecnológico que por lo general se sintetizan mediante polimerización en suspensión, en la que se forma una dispersión de una fase orgánica formada por un monómero y un iniciador en una fase continua, mediante agitación controlada y la presencia de agentes estabilizantes de gota, que evitan la coalescencia y favorecen la dispersión. La estabilización de las gotas en este tipo de polimerización ha sido estudiada a lo largo de los años, en su mayoría con el uso de estabilizantes poliméricos, como el polivinil alcohol (PVA).

El presente trabajo tiene como objetivo analizar la influencia de la adición de partículas inorgánicas en la forma, tamaño y distribución de tamaño de microesferas de poliestireno (PS) obtenidas por polimerización en suspensión. La metodología específica, la velocidad de agitación, formulación y tiempo de reacción fueron determinados de manera experimental. Una vez establecidas estas condiciones y el producto de referencia, se realizaron síntesis en las que se emplearon de manera individual partículas de sulfato ferroso (FeSO_4), dióxido de titanio nano particulado (TiO_2) y fosfato de calcio monobásico monohidratado ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$) como agentes estabilizantes y por otro lado mezclas estabilizantes compuestas por un 90% de PVA y 10% del compuesto inorgánico. Los productos obtenidos fueron caracterizados por granulometría y mediante microscopía. La formulación en porcentaje en peso para la polimerización fue St/Agua/Iniciador/Estabilizante= 14,49%/84,96%/0,15%/0,4%, mientras que la velocidad y tiempo de reacción fue de 300 rpm y 3h30 respectivamente. Se determinó que el uso individual de los compuestos orgánicos no conduce a la obtención de microesferas de PS. Por otro lado, cuando se añade en una mezcla con PVA, se obtuvieron esferas de PS que difieren en forma, tamaño y distribución de tamaño según el compuesto inorgánico utilizado. El rendimiento de producto/monómero en todas las síntesis con estabilizadores mixtos fue superior al 90%. La sal con la que se obtuvo una distribución de tamaño de partícula más estrecha y con mayor rendimiento (94,66%) fue $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, en relación PVA: sal y 80:20.

PALABRAS CLAVE: Polimerización en suspensión, poliestireno, estabilizante.

ABSTRACT

Polystyrene spheres are polymers of technological interest that are synthesized by suspension polymerization, in which a dispersion of an organic in a continuous phase is formed in the presence of controlled agitation and stabilizing agents, which prevent coalescence and promote the dispersion. The certainty of droplets in this type of polymerization has been studied over the years, mostly with the use of polymeric stabilizers, such as polyvinyl alcohol (PVA).

The objective of the current is to study the influence of the addition of inorganic particles on the shape, size, and size distribution of polystyrene (PS) microspheres obtained by suspension polymerization. The specific methodology, dissolution rate, formulation and reaction time were determined experimentally. The synthesis was carried out with ferrous sulfate (FeSO_4), titanium dioxide nano (TiO_2) and monobasic calcium phosphate monohydrate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$) particles used as stabilizing agent individually and in mixture composed of 90% PVA and 10% of the inorganic compound. The products obtained were characterized by granulometry and microscopy. The formulation in percentage by weight for polymerization was St/Water/Initiator/Stabilizer= 14.49%/84.96%/0.15%/0.4%, while the speed and reaction time was 300 rpm. and 3h30 min. respectively. The individual use of the organic compounds does not lead to obtain PS microspheres. On the other hand, when added in a mixture with PVA, PS spheres would be found that differ in shape, size, and size distribution according to the inorganic compound used. The product/monomer yield in all syntheses with mixed stabilizers was greater than 90%. The salt with promote a narrower particle size distribution and higher yield (94.66%) was $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, in PVA:salt ratio corresponding to 80:20.

PALABRAS CLAVE: Polymerization in suspension, polystyrene, stabilizer.

1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

El poliestireno es un material termoplástico versátil, transparente, duro y resistente pero frágil y de pobres características dieléctricas. Se mantiene estable frente a alcoholes, ácidos débiles y álcalis, pero disolventes alifáticos, aromáticos y cloratos provocan un deterioro medio a severo del material y debido a las cadenas saturadas, es resistente a la degradación oxidativa a temperatura ambiente (González, 1997).

Las microesferas de poliestireno tienen diversas aplicaciones como, por ejemplo; relleno de columnas de cromatografía y sustratos biológicos. Una de las técnicas más empleadas para la obtención de microesferas es la polimerización en suspensión: un tipo de polimerización heterogénea en la que participan una fase dispersa (o discontinua) compuesta de monómero e iniciador y una fase continua (que por lo general es agua) y consiste en la dispersión del monómero en forma de pequeñas gotas en la fase acuosa, para lo cual se requiere un grado controlado de agitación y la presencia de agentes de suspensión (estabilizantes). En esta técnica el monómero hace las veces de un micro reactor en masa y el polímero resultante constituye una fase sólida dispersa (Yang & Takahashi, 2001).

Los estabilizantes son sustancias que dificultan la coalescencia de las gotas de monómero formadas y las estabilizan hasta su posterior formación de perlas o partículas de polímeros, siendo su acción vital para el control del tamaño y la uniformidad del producto. Se pueden usar como estabilizantes polímeros solubles en agua como la metilcelulosa, el alcohol de polivinilo (PVA), o algunos almidones; pero también sólidos inorgánicos como sales iónicas y óxidos metálicos, en forma de partículas. Los estabilizantes poliméricos son los más usados a nivel industrial, pero el uso de sustancias inorgánicas presenta ventajas como el bajo costo y la poca contaminación del producto (Dowding & Vincent, 2000).

En el presente componente se estudiará la influencia que tiene la adición de partículas inorgánicas en el proceso de estabilización durante la polimerización. En primera instancia se configurará un sistema de reacción que permita llevar a cabo este tipo de reacciones, con lo cual se buscarán las condiciones apropiadas para obtener microesferas de poliestireno con la utilización de un estabilizante polimérico: PVA. Una vez logrado esto se estudiará el efecto de la adición individual de dos tipos diferentes de partículas inorgánicas (dos sales ionizables y un óxido metálico) en el proceso de polimerización con PVA y en las características del producto obtenido. Adicionalmente, se probará la factibilidad de obtener microesferas al utilizar, únicamente, las partículas inorgánicas como estabilizantes del sistema de polimerización. Todas aquellas pruebas que conduzcan a la obtención de

un producto perlado se complementarán mediante la caracterización de la morfología, tamaño y distribución de tamaños de las microesferas obtenidas mediante polimerización en suspensión.

1.1 Objetivo general

Analizar la influencia de la adición de partículas inorgánicas en la obtención de microesferas de poliestireno por polimerización en suspensión.

1.2 Objetivos específicos

1. Definir las condiciones de operación y la formulación para la obtención de microesferas de poliestireno mediante ensayos experimentales, al emplear únicamente PVA como agente estabilizante.
2. Evaluar el efecto de los estabilizantes inorgánicos empleados en forma de partículas en la factibilidad de obtener microesferas por polimerización en suspensión
3. Determinar la influencia de las partículas inorgánicas en la estabilización conjunta con PVA para la obtención de microesferas por polimerización en suspensión.
4. Caracterizar las microesferas obtenidas en lo referente a la morfología, tamaño y distribución de tamaños.

1.3 Alcance

Con este trabajo se pretende evaluar experimentalmente el efecto que tienen los estabilizantes dentro del proceso de polimerización en suspensión. Si bien los estabilizantes poliméricos son mayormente utilizados a nivel industrial, varios estudios han mostrado la factibilidad de estabilizar de mejor manera el sistema de reacción mediante el uso de ciertas partículas inorgánicas, por lo que, en este componente se evaluará en forma individual dos tipos de estabilizantes particulados inorgánicos en forma directa y en conjunto con PVA.

En el presente proyecto se llevaron a cabo ensayos experimentales con los que se definirán condiciones de operación y una formulación base para la obtención de microesferas de poliestireno mediante polimerización en suspensión, al emplear PVA como único agente estabilizante. En esta fase se estableció la configuración del sistema de reacción, la formulación, el iniciador a utilizar y la velocidad de agitación.

Se evaluó la factibilidad de obtener microesferas a partir del uso exclusivo de partículas inorgánicas utilizadas como estabilizantes, para lo cual se utilizarán dos sales iónicas y un óxido metálico. Además, se realizaron pruebas con mezclas de estabilizantes compuestas por el estabilizante polimérico (PVA) más los estabilizantes inorgánicos.

Los productos obtenidos en forma de microesferas serán caracterizados por microscopía óptica, y análisis granulométrico por medio de tamices normalizados para determinar el tamaño y distribución de tamaños. Concomitantemente, se evaluó el efecto de los estabilizantes sobre el rendimiento de la reacción.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Estireno y poliestireno

El estireno es un compuesto alqueno aromático volátil e inflamable que en condiciones ambientales es un líquido incoloro e inmiscible en la mayoría de los solventes orgánicos. La molécula de estireno (Figura 1.1) contiene un doble enlace que la una molécula altamente reactiva que permite su unión con otras moléculas y así la obtención de un polímero (Styrene Producers Association, 2018).

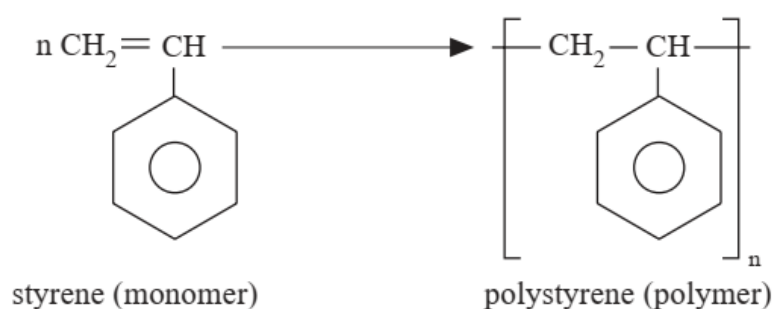


Figura 1.1. Estructuras del estireno y poliestireno (Styrene Producers Association, 2018).

El poliestireno es un polímero termoplástico aromático resultado de la polimerización del estireno. La formación de la cadena polimérica a partir de poliestireno se debe al rompimiento del enlace π en el enlace $\text{C}=\text{C}$ y la formación del enlace σ con otra molécula de monómero. Su isómero con mayor importancia comercial es el que presenta un arreglo atáctico, es decir que sigue una distribución aleatoria de grupos fenilo a ambos lados de la cadena principal (Munmaya, 2018; Vodnik et al., 2014).

Sólido a temperatura ambiente y con temperatura de transición vítrea (T_g) relativamente alta ($100\text{ }^\circ\text{C}$) debido a los grupos fenilo, el poliestireno es un polímero versátil, de fácil procesamiento y con aplicaciones múltiples dependiendo del tipo (Tanvir et al., 2014).

El poliestireno de uso general es amorfo, frágil, de poca resistencia química, poca resistencia al rayado, pobre comportamiento como barrera a gases y humedad y baja flexibilidad (Vodnik et al., 2014).

Las partículas esféricas de poliestireno tienen aplicación en diversas áreas, donde se usan, por ejemplo: como material de empaque de columnas de separación (resinas de intercambio iónico), soportes para inmovilización de enzimas y revestimientos en la industria del papel. Las técnicas por las que se pueden obtener esferas regulares con tamaño uniforme y buen rendimiento en la síntesis son: polimerización en emulsión, polimerización en dispersión y polimerización en suspensión (J. Hong et al., 2007)

1.4.2 Polimerización

La polimerización es una reacción química que involucra uno o más monómeros que reaccionan para formar largas cadenas constituidas por unidades repetitivas, estas macromoléculas se denominan polímeros (Camacho et al., 2020).

La clasificación original de los polímeros fue realizada por Carothers (1929) con base en la diferencia entre el monómero empleado y el polímero obtenido de la polimerización de ese monómero. Así definió como polímeros de condensación a aquellos que están formados por monómeros polifuncionales (por lo general de distinta naturaleza) que reaccionan formando un nuevo grupo funcional (Y) que se repite ininterrumpidamente a lo largo de la cadena que une las unidades repetitivas, lo que da como resultado un polímero que difiere en estructura, de los monómeros originales (O dian, 2004). La estructura de los polímeros obtenidos por policondensación puede representarse como se muestra en la Figura 1.2: (O dian, 2004)



Figura 1.2. Estructura general de un polímero obtenido por policondensación
(O dian, 2004)

Donde Y es un grupo aromático o alifático y R es el grupo funcional que puede ser éster, amida, uretano, etc. Estas reacciones de “policondensación” se caracterizan por la eliminación de moléculas pequeñas como el agua (que se elimina en la reacción de formación de poliamidas y poliésteres) y el cloruro de hidrógeno (que se elimina en la reacción de formación de policarbonatos) (O dian, 2004).

Los polímeros de adición son aquellos que resultan de la unión de monómeros sin la pérdida de moléculas, el resultado es un polímero con la unidad de repetición igual a la unidad monomérica. La mayoría de los polímeros de adición son de naturaleza vinílica, es decir, resultantes de monómeros que contienen el doble enlace carbono-carbono, y se pueden representar de forma general por la Reacción 1.1, donde Y puede ser cualquier grupo sustituyente (hidrógeno, nitrilo, éster, halógeno, éter, alquilo o arilo) (Odian, 2004).



Reacción 1.1. Reacción simplificada de la polimerización de naturaleza vinílica (Odian, 2004).

En las reacciones de poli adición, los iniciadores pueden ser átomos, moléculas, o grupos funcionales que pueden dar origen a la formación de radicales, aniones o cationes, que dentro de la reacción funcionan como sitios reactivos que permiten la propagación de la reacción entre las moléculas del monómero (Camacho et al., 2020).

La Figura 1.3 presenta el esquema de formación del radical del iniciador peróxido de benzoilo (BPO) y del Azobisisobutironitrilo (AIBN).

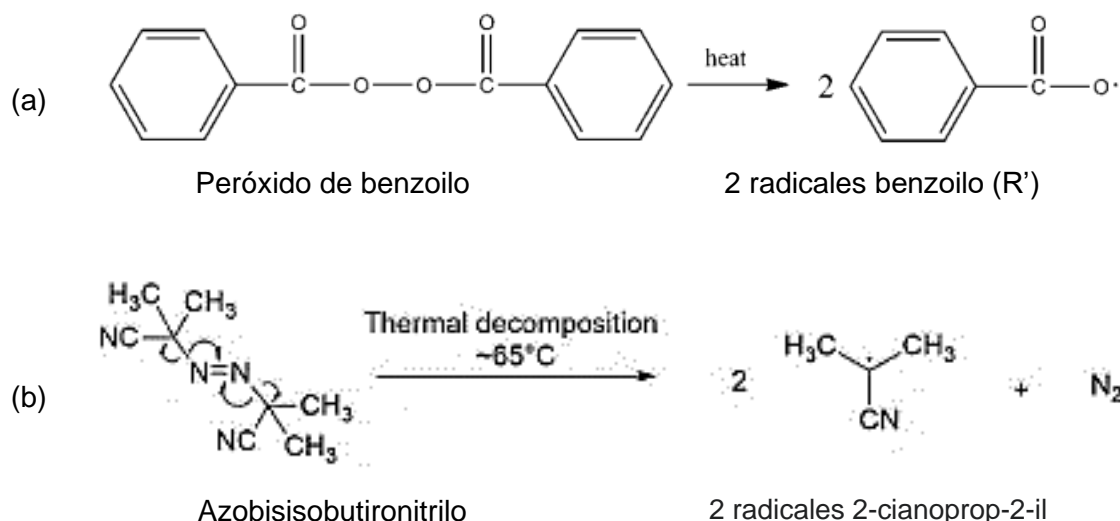


Figura 1.3. Descomposición térmica de radicales. a) Peróxido de benzoilo (Vodnik et al., 2014). b) Azobisisobutironitrilo (Camacho et al., 2020).

La poli adición por radicales libres consiste en tres etapas: Iniciación, propagación y terminación. Un esquema de este tipo de reacción se presenta en la figura Figura 1.4 (Vodnik et al., 2014).

- 1) Iniciación: El radical formado reacciona con el monómero y se produce la formación de un centro activo, a partir del cual se continuará la reacción.
- 2) Propagación: En esta etapa se lleva a cabo el crecimiento de cadenas mediante la adición de un radical libre al doble enlace de un monómero y la consecuente generación de otro radical. El centro activo se relocaliza al final de la cadena y el crecimiento continúa hasta la terminación.
- 3) Terminación: Los sitios reactivos reaccionan entre sí para detener la propagación

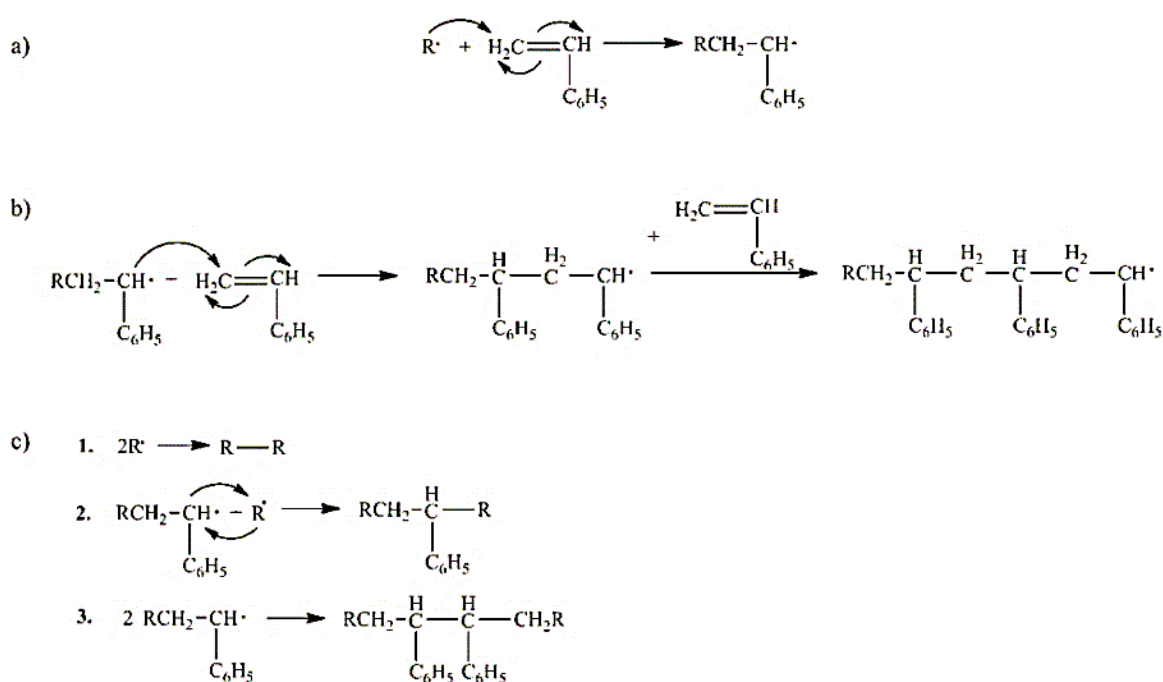


Figura 1.4. Etapas de la reacción de polimerización por radicales libres: a) Iniciación, b) propagación y c) terminación (Vodnik et al., 2014)

1.4.3 Polimerización en suspensión

La polimerización en suspensión es un proceso heterogéneo que consiste en la dispersión fase discontinua (monómero e iniciador) en una fase continua que por lo general es agua, mediante la acción conjunta de la agitación y la presencia de pequeñas cantidades de estabilizantes de la suspensión (Figura 1.5). Las propiedades finales del material polimérico como el tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula y peso molecular vienen determinadas por el control de variables como el tipo de agitador, la velocidad de agitación, presión y temperatura de la reacción, diseño del reactor, naturaleza del monómero y el tipo

y concentración tanto del monómero como de los agentes estabilizantes (Jensen et al., 2017).

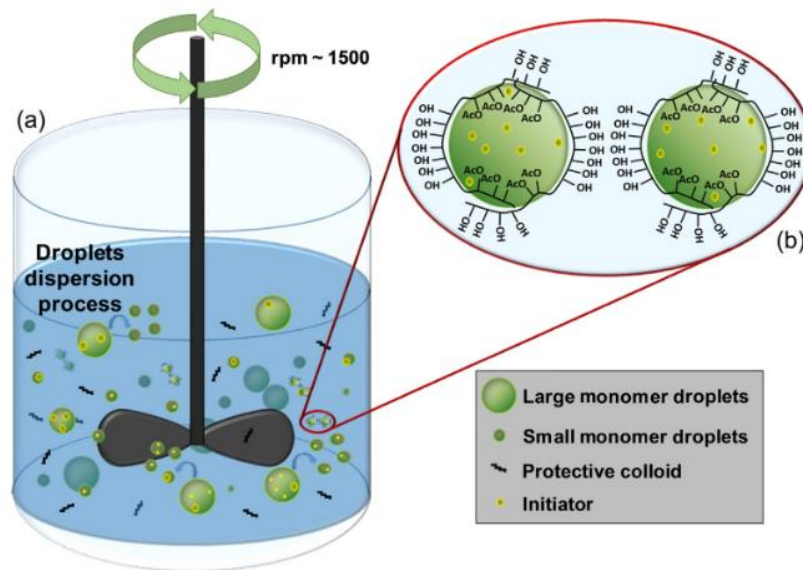


Figura 1.5. Representación de la polimerización en suspensión. (a) Representación esquemática de la dispersión de gotas de monómero por agitación mecánica y (b) la estabilización de gotas debido a la acción protectora del agente de suspensión (Jensen et al., 2017)

Los iniciadores son compuestos insolubles en la fase orgánica cuya composición varía de 0,1 a 0,5% con respecto a la carga del monómero. Su activación depende de su estructura química y puede ser de tipo térmica, derivada de una reacción redox, por exposición a radiación UV, rayos gamma o haces de electrones (Camacho et al., 2020).

En la polimerización en suspensión, las gotas de monómero cumplen la función de mini reactores, dentro de los cuales se llevan a cabo polimerizaciones en masa. En esta reacción las gotas iniciales de monómero se van convirtiendo en esferas viscosas y luego en perlas de polímero de entre 10 μm y 2 mm (Beck & Narain, 2020).

El objetivo principal en esta técnica de polimerización es la formación de gotas de monómero lo más uniformes posible, con coalescencia controlada durante el proceso. La distribución de tamaño de partículas y por tanto en tamaño promedio de las esferas formadas depende de una relación equilibrada entre velocidad de rotura de la partícula y la coalescencia durante la reacción de polimerización. Este balance alcanzado entre ambos parámetros está influenciado por la geometría del reactor, la forma del agitador, la velocidad de agitación, la cantidad de monómero con relación al agua y la naturaleza y concentración del estabilizador (Jahanzad et al., 2005; Kotoulas & Kiparissides, 2006).

La polimerización en suspensión es el método más importante de la producción de productos poliméricos como el cloruro de polivinilo (PVC), el poliestireno (PS), el poli metil metacrilato (PMMA) y el acetato de polivinilo (PVA) y los copolímeros de cada uno de ellos, puesto que presenta ventajas como las que se listan a continuación (Pinto et al., 2013).

- Permite la obtención de micro perlas regulares y relativamente homogéneo en tamaño y forma (Pinto et al., 2013).
- Separación sencilla del producto mediante filtración y sedimentación.
- Fácil control de temperatura y remoción de calor debido a la alta capacidad calorífica del agua.
- Bajos niveles de impureza, debido a que no se emplean aditivos para promover la coagulación de las esferas de polímero.

En sistemas coloidales como emulsiones, suspensiones y dispersiones el término “estabilidad” se refiere a la estabilidad cinética, es decir la estabilidad frente a la coalescencia o agregación de las partículas. En este sentido, la palabra estabilidad describe el grado en que las partículas pequeñas permanecen distribuidas uniformemente a lo largo de una muestra (Hiemenz & Rajagopalan, 1997)

Los agentes estabilizantes son compuestos cuya acción es evitar la coalescencia de las partículas y la aglomeración, que es crítica cuando la polimerización ha llegado al punto en el que las perlas del polímero se vuelven pegajosas (Yuan et al., 2006).

Se entiende por coalescencia el proceso mediante el cual dos (o más) partículas pequeñas se fusionan para formar una sola partícula más grande. La característica principal de la coalescencia es el hecho de que cuando las partículas pequeñas se unen, se reduce el área de superficie total y no queda la evidencia de las partículas más pequeñas, sino solamente la nueva partícula más grande (Hiemenz & Rajagopalan, 1997).

El proceso de agregación consiste en la agrupación de las partículas pequeñas en estructuras similares a un racimo de uvas. Esta unión se lleva a cabo mediante fuerzas débiles, con lo cual no llegan a fusionarse ni pierden su identidad, sino que solamente pierden independencia cinética, se mueven como una sola. El área superficial no se ve reducida, pero puede existir bloqueo en ciertas partes de la superficie donde las partículas más pequeñas se tocan (Saldivar & Vivaldo, 2013).

Cuando los agentes estabilizantes se disuelven en la fase continua por un lado promueven la dispersión pues reducen la tensión interfacial entre las gotas de monómero y la fase

acuosa, y por otro se adsorben en la superficie del monómero formando una delgada capa que mediante un mecanismo de estabilización estérica previenen la coalescencia que puede resultar del contacto de las gotas cuando éstas colisionan (Dowding & Vincent, 2000; Pinto et al., 2013)

La estabilidad a la caída de las gotas depende de capacidad del estabilizador de formar esta capa protectora. Cantidades insuficientes de estabilizador ocasionan inestabilidad en la suspensión y con ello la fusión de las gotas que daría como resultado esferas de mayor tamaño, lo cual es indeseable cuando se busca lograr una distribución de tamaño específica. Los estabilizantes mejoran las propiedades elásticas de las gotas hasta la concentración alcanza una “cobertura superficial crítica”, luego de este punto, concentraciones mayores de estabilizante tendrán un efecto muy pequeño en la estabilidad de la caída (Brooks, 2010; Yuan et al., 2006).

Ramírez et al., (2006) definen tres fases durante la polimerización en suspensión que se describen como se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Fases de la polimerización y acción de los estabilizantes

Fase	Descripción	Papel del estabilizante
1	La viscosidad de la fase monomérica permanece baja, mientras que la agitación la somete a un arrastre viscoso que inicialmente alarga la fase y posteriormente hace se disperse en pequeñas gotas, al mismo tiempo se produce un proceso inverso (coalescencia) en el cual las gotas tienden a retornar a la fase dispersa. Esto ocurre hasta lograr un equilibrio ruptura coalescencia.	Los estabilizantes poliméricos son adsorbidos en la interfase monómero-agua reduce la tensión interfacial que promueve la dispersión de las gotas y además forma una capa delgada que dificulta la coalescencia.
2	A medida que aumenta la conversión del proceso, la viscosidad de las gotas también lo hace. El aumento de viscosidad tiene como resultado el aumento de la rigidez entre las interfases M/A, por lo que el fenómeno de coalescencia predomina sobre la ruptura. Al final de esta fase ya no se produce la rotura de las gotas y la coalescencia se detiene.	La presencia, concentración y eficacia del estabilizador retrasa la coalescencia y el tamaño de las partículas aumenta de manera lenta.
3	El tamaño de las partículas permanece constante, puesto que se ha alcanzado un equilibrio dinámico.	

(Ramírez et al., 2006)

En la Figura 1.6 se observa un diagrama de la dispersión que ocurre durante la polimerización en suspensión de di vinil benceno con PVA como agente estabilizante.

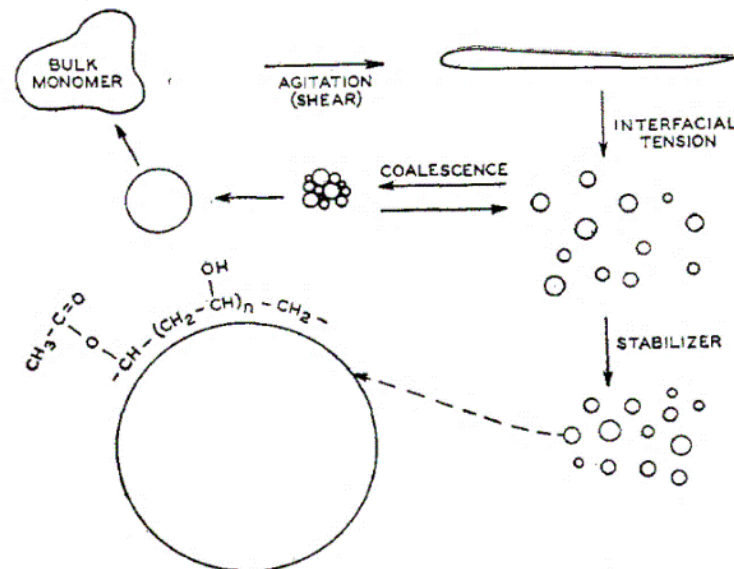


Figura 1.6. Esquema de la dispersión de gotas durante la polimerización en suspensión (Winslow & Matreyek, 2002)

De manera general, existen tres tipos de estabilizantes usados en la polimerización en suspensión:

1. Estabilizantes poliméricos solubles en agua:

Los estabilizantes poliméricos pueden ser de origen natural, sintéticos o modificados.

A nivel industrial y para la estabilización de poliestireno se emplean: ácido poliacrílico y sus sales, almidón, alcohol polivinílico (PVA), gelatina, polivinil pirrolidona (PVP), poliestireno sulfonado, fosfatos alcalinos de tierra, carbonatos y/o silicatos, silicatos de magnesio, hidroxietilcelulosa, óxido de zinc, copolímero de metacrilato de metilo Mg(OH)_2 , hidroxiapatita y sulfonato de dodecibenceno sódico (SDS) (Yuan et al., 2006).

2. Estabilizantes inorgánicos insolubles finamente divididos:

Son agentes de acción superficial, que controlan el ángulo de contacto y por tanto la adsorción de las partículas a la superficie monómero-agua. Por lo general son ácidos grasos o algunas sales inorgánicas o electrolitos como los carbonatos de calcio, magnesio, el fosfato de calcio, óxidos de aluminio y titanio. Estos compuestos facilitan la dispersión al inicio del proceso y reducen la solubilidad del monómero en el agua pues incrementan la tensión superficial entre las fases (Dowding & Vincent, 2000; Pinto et al., 2013)

3. Estabilizantes Mixtos:

Consisten en la mezcla de polímeros orgánicos con polvos inorgánicos o de tensoactivos con polvos inorgánicos (Yuan et al., 2006).

Estudios recientes que han empleado partículas inorgánicas o mezclas híbridas de partículas orgánicas e inorgánicas como estabilizantes, consideran que su uso puede mejorar las propiedades electrónicas, dieléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, de resistencia y de superficie del polímero empleado, dependiendo del tipo de partícula empleado (Hernández & Tauer, 2021).

El uso de estabilizantes inorgánicos trae consigo algunas ventajas:

- Disminuye el costo de los reactivos.
- Bajos niveles de contaminación: los polvos inorgánicos pueden lavarse fácilmente con ácidos diluidos.
- La deposición del polímero en las paredes del reactor es menor en comparación a otras técnicas.

1.4.4 Tamaño, distribución de tamaño

Durante la reacción, el tamaño promedio de la gota y la distribución del tamaño de la gota están influenciados por la rotura (que produce gotas más pequeñas) y la coalescencia (que forma gotas más largas) (Brooks, 2010).

Los diámetros de las partículas de polímero de suspensión oscilan por lo general entre 10 μm y 2000 μm , el tamaño exacto depende del tipo de monómero, la concentración de estabilizador y las condiciones de agitación en el mismo (Yuan et al., 2006).

Comprender las características del tamaño de las microesferas poliméricas es importante durante las actividades de investigación y desarrollo, control de calidad y garantía, así como en los procesos de producción de objetos poliméricos, puesto que aseguran el éxito en su aplicación final. La información del análisis granulométrico se usa para el seguimiento y control de los parámetros de procesamiento del material (González, 2016).

La técnica tradicional empleada para el análisis granulométrico consiste en colocar una muestra representativa en una serie de tamices que se agitan manualmente o mediante fuerza mecánica por una máquina llamada ro-tap. Las partículas más grandes que el tamaño del agujero quedan retenidas en la malla y las fracciones de material separado en cada tamiz de abertura conocida se pesan y son los datos con los que se parte para los

cálculos y la elaboración de curvas de Tamaño de partícula vs. Peso Retenido. (Luna, 2016)

2 METODOLOGÍA

El presente trabajo ha empleado el método inductivo de investigación, que consiste en la observación de manera directa de los fenómenos estudiados mediante la experimentación bajo determinados factores, el análisis de las relaciones con fenómenos similares y la formulación de una hipótesis explicativa acerca del comportamiento observado en la experimentación (Rodríguez, 2005)

Se propone un enfoque mixto (cualitativo y cuantitativo) de la investigación, que consiste en la observación visual y microscópica (si aplica) de los productos obtenidos, la determinación granulométrica de la distribución del tamaño de partículas y el cálculo numérico del rendimiento de las reacciones. Con base en estos resultados se pretende establecer la influencia de diferentes agentes estabilizantes en la factibilidad de obtención de microesferas de poliestireno (Hernández et al., 2014).

En los ensayos específicos del presente componente se llevó a cabo un trabajo de tipo experimental, con la manipulación del compuesto estabilizante como variable experimental, en condiciones controladas de agitación, temperatura y tiempo de reacción.

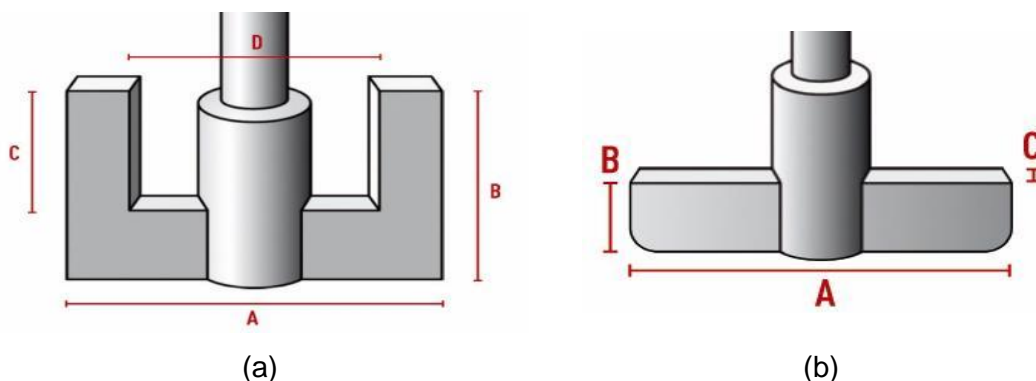
2.1 Materiales, equipos y reactivos

Los materiales, equipos y reactivos que se usaron en las síntesis, se listan a continuación:

Materiales:

- Reactor de balón de 3 bocas 24/40 de 500 mL ($D_i=10,2$ cm)
- Reactor cilíndrico con tapa de 4 bocas de 1000 L ($D_i=10,5$ cm)
- Recipiente de metal para baño térmico de 1,5 L. $D_i:10,5$ cm y 16 cm de altura.
- Embudo de adición 24/29 de 100 mL
- Refrigerante tipo Graham o serpentín 24/40 de 30 cm
- Adaptador de conexión curvo 105° 24/40
- Cierre de agitación KPG 24-40

- Varilla de agitación de 35 cm con aspa de PTFE en forma de U, tipo ancla (Figura 2.1 a)
- Varilla de agitación de vidrio de 50 cm, con aspa de PTFE en forma rectangular Figura 2.1 b.



A: 6 cm
B: 4 cm
C: 1,5 cm
D: 3 cm
Espesor: 4 mm
Longitud: 30 cm

A: 5 cm
B: 2cm
C: 3mm
Espesor: 3 mm
Longitud 46 cm

Figura 2.1. Esquema y dimensiones de los agitadores empleados. (a) Agitador tipo ancla. (b). Agitador rectangular (*Stirrer Shafts with Blade* | BOLA, 2022)

Equipos:

- Balanza de laboratorio, Mettler Toledo, PG5002-S, 5100 g, 0,01g.
- Balanza analítica, Shimadzu, AUX220, 10mg-220g, 0.1 mg.
- Plancha de calentamiento con agitación magnética, Yamato, AREC-F20510011, 550 °C, 1500 rpm.
- Baño de circulación de agua, HAAKE, G, -10°C a -100°C.
- Agitador de laboratorio de varilla, Heidolph Instruments, modelo Value Heidolph Hei-TORQUE, 10-2000 rpm.
- Horno eléctrico de secado Venticell, VC 55 ECO, 200 °C.

- Dispersador de laboratorio, IKA, T25 Digital ULTRA TURRAX, Volumen 1-2000 mL, Velocidad 6000-24000 rpm.
- Microscopio óptico Thomas Scientific con Iluminador de alta intensidad para microscopía, Fiber-Lite, MI-150.
- Estereomicroscopio Trinocular de zoom continuo, Meiji Techno, EMZ-13TR, Rango del Zoom: 1.0x – 7.0x.

Reactivos:

- Poli Vinil Alcohol, para valoración argentométrica, Merck
- Estireno, 100 ppm, 99,9%, donación de Acrilux.
- Azobis (isobutilo nitrilo), donación de Acrilux.
- Agua destilada.
- Sulfato ferroso, bodega de reactivos CIAP.
- Fosfato de calcio monobásico monohidratado (MCPM, por sus siglas en inglés) J.T Baker
- Dióxido de titanio nano particulado, P25 Degusa nano (20 nm) 85 % anatasa, 15% rutilo.

2.2 Configuración del sistema

Durante los ensayos se emplearon individualmente dos reactores de diferente geometría: un reactor esférico de tres bocas y un reactor cilíndrico con tapa de cuatro bocas. En cada ensayo se acoplaron en las bocas del respectivo reactor: un sistema de agitación, un refrigerante, un embudo de alimentación y un termómetro, el cual en el caso del balón sólo se lo mantuvo para corroborar la temperatura del inicio de la reacción y luego fue reemplazado por el embudo de adición del monómero.

En la Figura 2.2, se muestra el esquema completo del sistema, compuesto por un sistema de alimentación de nitrógeno a través de un delgado tubo de teflón, un sistema de refrigeración y un sistema de calentamiento que consiste un arreglo de una plancha calefactora sobre la cual se ha colocado un recipiente metálico con agua que hace las veces de baño térmico. En la Figura 2.3 se muestra una fotografía del equipo ensamblado en el laboratorio.

ID.	Descripción	ID.	Descripción
1	Tanque de nitrógeno	6	Embudo de adición
2	Tubo de teflón para alimentación de nitrógeno	7	Reactor
3	Baño de circulación de agua	8	Baño de calentamiento
4	Refrigerante	9	Plancha de calentamiento
5	Agitador de varilla		

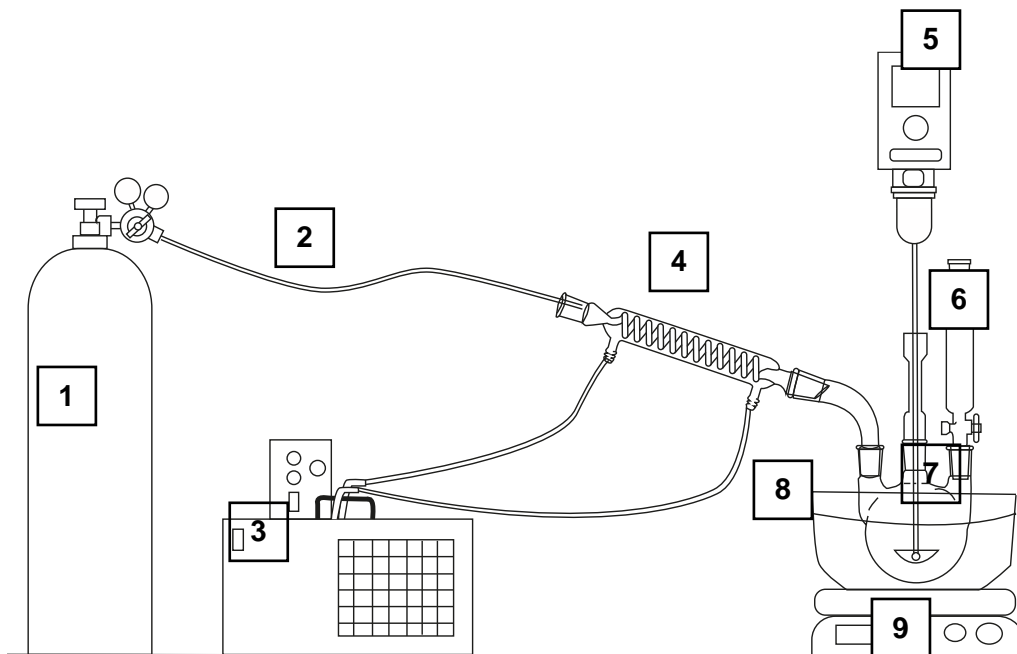


Figura 2.2. Esquema del sistema de polimerización empleado



Figura 2.3. Equipo ensamblado para polimerización en suspensión (reactor cilíndrico)

En la Figura 2.4 se observa un esquema general del proceso seguido para la polimerización en suspensión. Las condiciones específicas para cada síntesis se detallan más adelante.

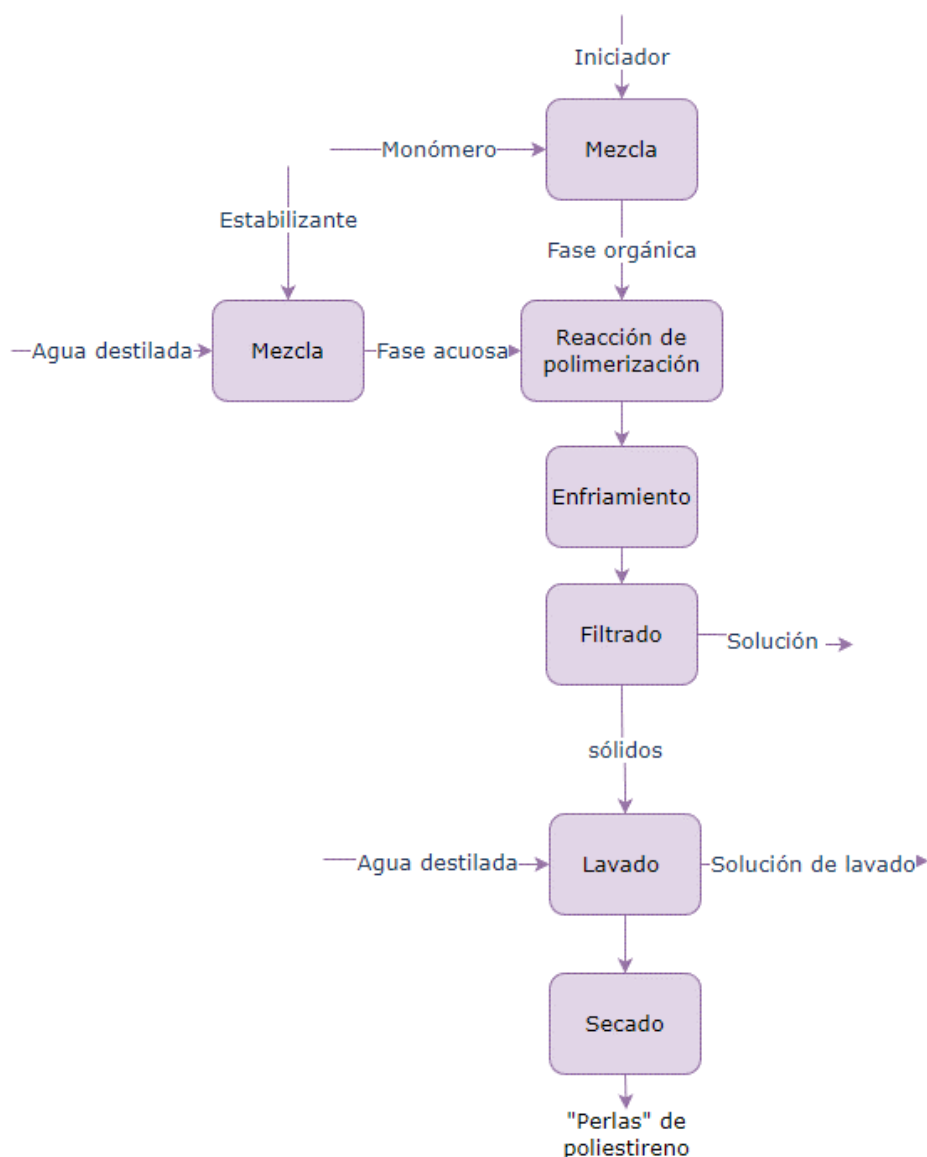


Figura 2.4. Procedimiento general para la obtención de microesferas de poliestireno

2.3 Ensayos preliminares

Previo al análisis de la influencia de los estabilizantes en la polimerización en suspensión de estireno, se llevaron a cabo una serie de ensayos preliminares que permitieron definir la formulación y las condiciones base experimentales. Como punto de partida se tomó como referencia dos formulaciones bibliográficas con relación monómero agua de 0,083 (FP1) y 0,17 (FP2) cuya composición de reactivos se detalla en las Tabla 2.1 y Tabla 2.3. Las condiciones de operación sugeridas por los autores se muestran en las Tabla 2.2 y Tabla 2.4 respectivamente.

Tabla 2.1. Formulación preliminar 1 (FP1)

Reactivo	%
Estireno	7,68
Iniciador	0,08
Agua	92,12
PVA	0,08
Vaselina	0,04
Fosfato de calcio	0,02
Total	100

D' Accorso, N. y Baldessari, A. (2005)

Tabla 2.2. Condiciones bibliográficas para FP1.

Temperatura de adición del monómero	90 °C
Forma del agitador	Aspa de medialuna
Temperatura de reacción	95 °C
Tiempo de reacción	3 horas
Agitación	regulada entre 1000 y 2500 rpm
Secado	En corriente de aire

D' Accorso, N. y Baldessari, A. (2005)

Tabla 2.3. Formulación preliminar 2 (FP2)

Reactivo	%
Estireno	14,49
Iniciador	0,42
Agua	84,89
PVA	0,2
Total	100

Guía de Prácticas CIAP EPN (2010), (Anexo II)

Tabla 2.4. Condiciones bibliográficas para FP2

Temperatura de adición del monómero	90 °C
Forma del agitador	Aspa de medialuna
Temperatura de reacción	85 °C
Tiempo de reacción	2,5 horas
Agitación	No registrada
Secado	70 °C, 1 hora

Guía de Prácticas CIAP EPN (2010), (Anexo II)

Para los ensayos realizados con base en la formulación preliminar 1 (FP1) se utilizó un reactor de vidrio cilíndrico de 4 bocas de 1000 mL, inmerso en un baño térmico colocado sobre la plancha a su capacidad máxima de calentamiento y provisto de agitación mecánica mediante una varilla de agitación tipo ancla colocado a $\frac{1}{2}$ de la altura del reactor. En las bocas restantes se colocó el termómetro, un embudo de alimentación y una entrada de nitrógeno (Figura 2.5). La temperatura de inicio de reacción fue de 80°C y para todas estas síntesis se empleó AIBN como iniciador.



Figura 2.5. Sistema empleado para los ensayos FP1-1 a FP1-4

En todos estos ensayos el monómero se lavó dos veces con una solución de NaOH al 10% y tres veces con agua destilada con el objetivo de retirar el inhibidor (Figura 2.6). El volumen empleado para cada lavado fue de $\frac{1}{3}$ el volumen del monómero.

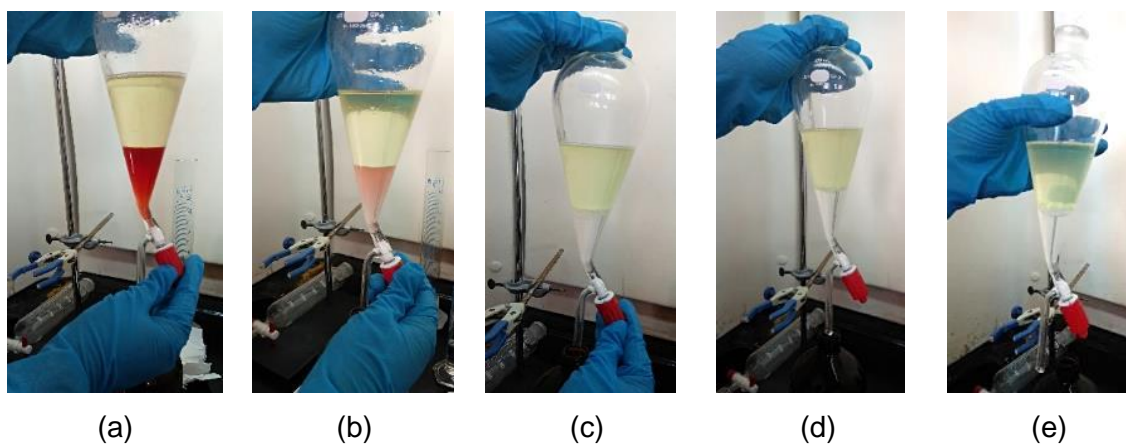


Figura 2.6. Lavado del monómero (a). Lavado 1 con Sol. NaOH (10%). (b). Lavado 2 con Sol. NaOH (10%). (c, d y e) Lavados con agua destilada

El reactor se cargó con la cantidad correspondiente de agua que contenía el PVA y el sulfato de calcio (disueltos previamente a la temperatura de ebullición del agua durante 15 minutos a 400 rpm), se configuró el motor del reactor a la velocidad correspondiente y se inició la agitación. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se agregó la fase orgánica compuesta por el iniciador disuelto en el monómero, y se abrió la entrada de nitrógeno. El peso total de reacción para todas las pruebas fue de 800 g, y el tiempo de reacción fue de 3 horas (a partir del momento en que se colocó el monómero). Los productos obtenidos fueron lavados con agua destilada y secados a 80 °C durante 4 horas. La formulación y la velocidad de agitación para cada prueba se detallan en la Tabla 2.5 a continuación:

Tabla 2.5. Ensayos experimentales realizados con base en la formulación FP1

Prueba	Estireno (%)	Iniciador (%)	Agua (%)	PVA (%)	Vaselina (%)	Fosfato de calcio (%)	Agitación (rpm)
FP1-1	7,68	0,08	92,12	0,08	0,04	0,02	260
FP1-2	7,68	0,08	92,17	0,08	-	-	260
FP1-3	7,68	0,08	92,12	0,08	0,04	0,02	200 (0-90 min)
							150 (90-120 min)
							100 (120-180 min)
FP1-4	7,68	0,08	92,12	0,08	0,04	0,02	250 (0-90 min)
							200 (90-120 min)
							150 (120-180 min)

Los ensayos que se llevaron a cabo con base en la formulación FP2 fueron realizados en reactores de forma cilíndrica y esférica, de volumen 1000 mL y 500 mL respectivamente. Una vez caliente el baño térmico a 88 °C, el reactor se cargó con la cantidad correspondiente de agua destilada que contenía el PVA disuelto y se inició la agitación. Cuando la temperatura de la fase acuosa alcanzó los 80 °C se agregó la fase orgánica compuesta por el iniciador disuelto en el embudo que contenía el estireno. Transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar el reactor por 30 minutos y se lavó y filtró el producto 4 veces con agua destilada, finalmente se dejó secar a 80 °C durante 4 horas. Las formulaciones específicas, agitación, características del lavado del monómero, tiempo de reacción, e iniciador se detallan en las Tabla 2.6 y

Tabla 2.7

Tabla 2.6. Ensayos experimentales realizados con base en la formulación FP2 (reactor cilíndrico)

Prueba	Estireno (%)	Iniciador (%)	Agua (%)	PVA (%)	Agitación (rpm)	Tiempo de reacción	Lavado de monómero	Iniciador
FP2-1	14,49	0,42	84,87	0,2	255	3h00	Sol. 10 % NaOH	AIBN
FP2-2	14,49	0,42	84,89	0,2	175	3h00	Sol. 10 % NaOH	AIBN

Tabla 2.7. Ensayos experimentales realizados con base en la formulación FP2 (reactor esférico)

Prueba	Estireno (%)	Iniciador (%)	Agua (%)	PVA (%)	Agitación (rpm)	Tiempo de reacción	Lavado de monómero	Iniciador
FP2-3	14,49	0,42	84,89	0,2	150	3h00	Sol. NaOH (10 %)	BPO
FP2-4	14,49	0,42	84,89	0,2	250	3h00	Sol. NaOH (10 %)	BPO
FP2-5	14,49	0,21	85,10	0,2	250	3h30	Sol. NaOH (10 %)	BPO
FP2-6	14,49	0,21	85,10	0,2	250	3h30	Sol. NaOH (5 %)	BPO
FP2-7	14,49	0,21	85,10	0,2	250	3h30	No	BPO
FP2-8	14,49	0,21	85,10	0,2	300	3h30	No	BPO
FP2-9	14,49	0,21	84,90	0,4	250	3h30	No	BPO
FP2-10	14,49	0,21	84,90	0,4	300	3h30	No	AIBN
FP2-11	14,49	0,15	84,96	0,4	300	3H30	No	AIBN
FP2-12	14,49	0,10	85,01	0,4	300	3h30	No	AIBN

2.4 Ensayos específicos

Para los ensayos específicos con los que se buscó analizar la influencia de los diferentes sistemas estabilizantes, se definió un esquema compuesto de 6 experimentaciones, cuya composición de agente/s estabilizante/s se muestra en la Tabla 2.8, donde "X" es el porcentaje de estabilizante con el que se obtienen esferas de poliestireno, determinado a

partir de los ensayos preliminares. Y “A” y “B” son las fracciones de PVA y estabilizante inorgánico respectivamente.

Tabla 2.8. Ensayos experimentales propuestos para el análisis del efecto de estabilizantes en la obtención de esferas de poliestireno

Ensayo	Estabilizantes			
	PVA (%)	FeSO ₄ (%)	TiO ₂ (%)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ H ₂ O (%)
Referencia	X	-	-	-
E-1	-	X	-	-
E-2	-	-	X	-
E-3	-	-	-	X
ME-1	A*X	B*X	-	-
ME-2	A*X	-	B*X	-
ME-3	A*X	-	-	B*X

2.5 Procedimiento

Trabajos similares en procesos de obtención de esferas poliméricas, como el de Morejón et al., (2005). Probaron que el aumento de temperatura influye en la actividad del iniciador, puesto que se producen más iones y por ende favorece el grado de conversión de monómero y minimiza el monómero residual. Resaltando la bibliografía existente, la fase monomérica se colocó en todos los ensayos descritos de aquí en adelante, una vez que la temperatura del contenido del reactor alcanzó los 85°C.

Se equipó el balón de 3 bocas de 500 mL con los siguientes elementos: una varilla de agitación de vidrio con aspa de teflón rectangular, que se ubicó a una altura de ¼ del diámetro del reactor desde el fondo, un refrigerante a reflujo con enfriamiento a 0°C, y un termómetro de mercurio. El balón se colocó en el baño térmico, exactamente a 1 cm del fondo del recipiente metálico de 1,5 L de capacidad colocado sobre una plancha calefactora Figura 2.7.



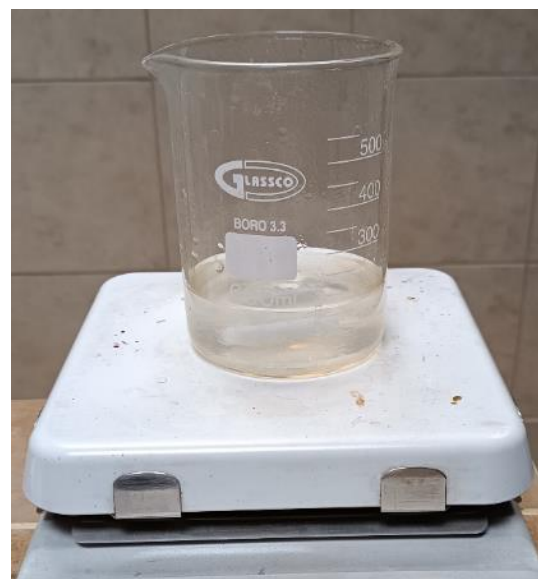
Figura 2.7. Reactor empleado para polimerización en suspensión

La preparación de la fase acuosa para cada ensayo se detalla a continuación:

- Para los ensayos E-1 y E-3, la fase acuosa de la suspensión se preparó mediante la adición del agente estabilizante al volumen correspondiente de agua destilada a temperatura de ebullición. Con el fin de lograr una mezcla homogénea se usó una plancha de calentamiento y agitación magnética a 400 rpm durante 15 minutos (Figura 2.8).



(a)



(b)

Figura 2.8. Solución de agua con (a) FeSO_4 y (b) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- Para los ensayos donde se adicionó TiO_2 nano particulado (NPs) como agente estabilizante, se empleó el dispersador ULTRA TURRAX (Figura 2.9). En el ensayo E-2 se mezcló con este método el TiO_2 NPs con agua destilada a temperatura de ebullición, durante 8 minutos a 6000 rpm con pausa de 30 segundos a los 4 minutos. En cambio, para la solución acuosa en el ensayo con la mezcla estabilizante PVA+ TiO_2 (ME-1) se disolvió primero el PVA en agua destilada a ebullición durante 15 minutos con agitación magnética, y la solución resultante se agitó con el ULTRA TURRAX durante 8 minutos a 6000 rpm con pausa de 30 segundos a los 4 minutos.

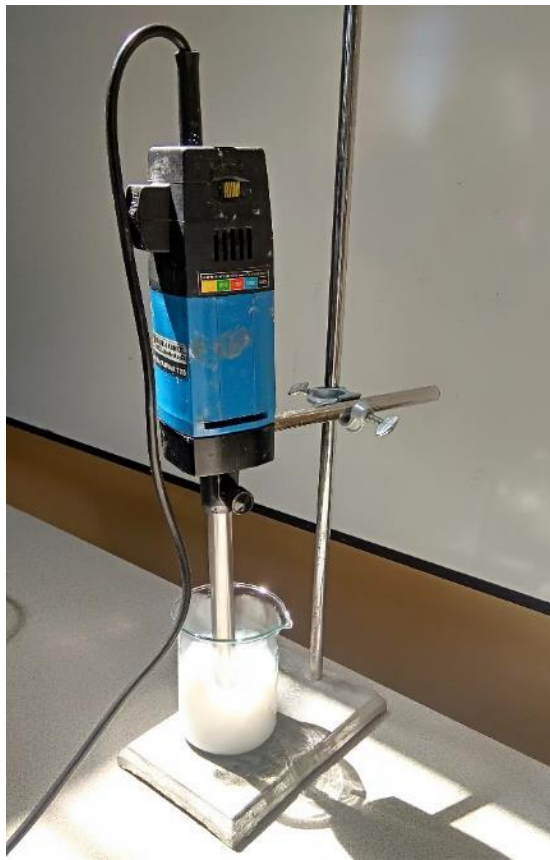


Figura 2.9. Solución de TiO_2 realizada con ULTRA TURRAX

- En los ensayos con mezcla estabilizante ME-2 y ME-3 primero se disolvió el PVA en el agua destilada a ebullición, mediante agitación magnética durante 15 minutos a 400 rpm. Una vez disuelto el PVA, se añadió la sal y se mantuvo la agitación y el calentamiento por otros 15 minutos.

Con el agua del baño térmico a 88°C se alimentó la fase acuosa en el reactor, se configuró la velocidad y se inició la agitación.

Se midió la temperatura de la fase acuosa y una vez alcanzados los 85 °C se cambió rápidamente el termómetro por el embudo de alimentación. Se tuvo precaución en abrir la llave del embudo siempre la misma proporción, de manera que el tiempo que se tardó en vaciarse en cada ocasión fue de 50 segundos. Una vez colocada toda la fase orgánica en el reactor, se cerró la llave y se colocó la tapa del embudo, con el fin de evitar que el monómero escape durante el tiempo de reacción. Se procuró que en todo momento el nivel de agua en el baño térmico cubriera el nivel del contenido del reactor. Luego de 3 horas y 10 minutos de haber iniciado la reacción, se retiró el embudo de adición para liberar el monómero que no ha reaccionado. Transcurrido el tiempo total de la reacción (3 horas y 30 minutos), se enfrió el reactor. Para ello, se lo envolvió con compresas frías por 10 minutos, luego se lo colocó en un baño de agua fría por otros 10 minutos y finalmente se lo dejó enfriar al ambiente por 10 minutos. Una vez frío, se extrajo el producto, se lavó con 250 mL de agua destilada 4 veces, se filtró y dejó secar por 4 horas a 80 °C.

2.6 Análisis de granulometría

Con base en una observación visual previa de los productos y la disponibilidad de estos, se seleccionaron los tamices que se consideró cubrirían el rango de tamaños de partícula y que permitan obtener información adecuada de la distribución de tamaño del material. Los tamices disponibles y que se emplearon se detallan en la Tabla 2.9. Para este análisis primero se registró el peso de cada tamiz limpio y luego se los ordenó verticalmente en orden decreciente de apertura, es decir con el tamiz más grueso con tapa en la parte superior y una base en la parte inferior (Figura 2.10). Se colocó todo el material en la malla superior y se inició la agitación.

Tabla 2.9. Tamaño de tamices utilizados en análisis granulométrico

No.	Apertura (µm)
4	4750
10	2000
14	1400
18	1000
20	850
30	600
40	425
50	300
60	250
<60	200

La agitación conjunta de la pila de tamices se realizó de forma manual con base en la metodología descrita Pope & Ward, (1998) durante 4 minutos con movimientos verticales, y con una velocidad de 150 veces por minuto.



Figura 2.10. Arreglo vertical de tamices

Una vez transcurrido el tiempo se separó con cuidado la torre de tamices y se pesó cada uno. Se determinó el peso neto del material mediante la diferencia entre el peso inicial del tamiz y el peso del tamiz con el material retenido.

Se comprobó que la suma del peso resultante de los tamices sea mayor al 98% del peso inicial de la muestra y con los datos se realizaron las curvas de distribución de tamaño.

2.7 Análisis microscópicos

Se tomó muestras de los picos de las curvas de distribución tamaño resultantes del análisis granulométrico y se observó en los microscopios óptico y estereomicroscopio. Las fotografías obtenidas de estos análisis permitieron caracterizar la morfología de los productos obtenidos.



Figura 2.11. Izquierda: Microscopio óptico, Derecha: Estereomicroscopio

2.8 Rendimiento

El cálculo del rendimiento en procesos de polimerización se consideró la siguiente expresión:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Producto obtenido}}{\text{Monómero empleado}} \times 100$$

Ecuación 2.1 Fórmula para el cálculo del rendimiento de la polimerización

3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Resultados

3.1.1 Formulación y condiciones experimentales

Como se describió en la metodología, los primeros ensayos fueron realizados con el fin de comprobar si las formulaciones permitían la obtención de esferas de PS en las condiciones tecnológicas y operativas del laboratorio del Centro de Investigaciones Aplicadas a polímeros de la EPN.

La concentración de masas rígidas de polímero en determinado sitio del reactor provocó inestabilidad del equipo, por lo que en las pruebas FP1-2 y FP1-4 la reacción se tuvo que detener a las 2 horas y 45 minutos. Los resultados obtenidos con esta primera formulación se muestran en la Figura 3.1.

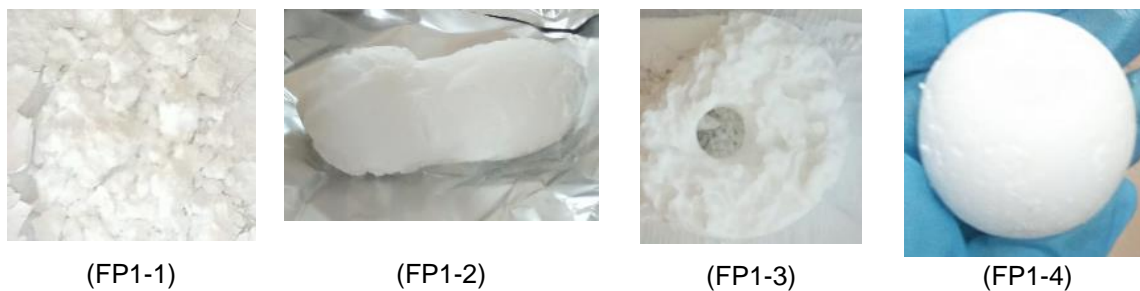


Figura 3.1. Resultado de los ensayos con formulación FP1

Además de los ensayos anteriores, los ensayos FP2-1 y FP2-2 que se realizaron en el reactor cilíndrico fueron los ensayos. Como se puede observar en la Figura 3.2, a pesar de emplearse una formulación diferente, las condiciones para estas síntesis tampoco permitieron obtener microesferas. En los siguientes párrafos se describen tres de las causas de estos resultados, encontradas en la literatura.

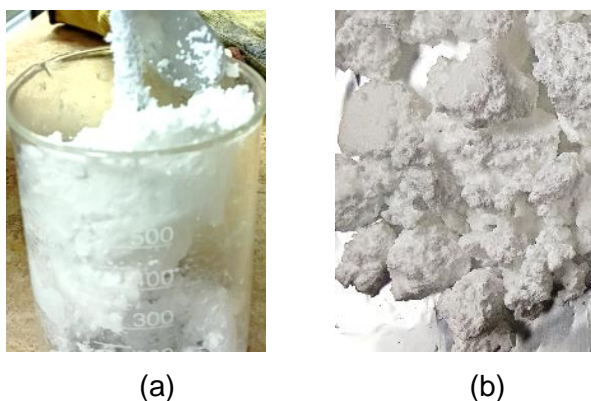


Figura 3.2. Resultado de los ensayos (a) FP2-1 y (b) FP2-2

La limitante en la tecnología del sistema de calentamiento disponible permitió alcanzar una temperatura de inicio de reacción de 76 °C que luego de entre 60 y 90 minutos alcanzó una temperatura máxima de 80°C. Varios autores consideran que la temperatura recomendada para la polimerización en suspensión es de 90 °C y que, a temperaturas por debajo de ésta, es más difícil evitar la aglomeración de las partículas pues al existir menor cantidad de radicales liberados por el iniciador, éste reacciona con menor cantidad de monómero y las gotas del monómero que no reaccionan tienden a juntarse (Scheirs & Priddy, 2003; Seymour & Carraher's, 2003).

La agitación es un parámetro determinante en la síntesis de microesferas de poliestireno al momento de definir el tamaño de partículas, pues influye en la estabilidad de las gotas frente a la aglomeración. La turbulencia y las fuerzas de corte ocasionados por la agitación tienen un doble efecto en el sistema, pues favorecen la dispersión de las gotas de monómero, pero por otro lado hacen que se produzcan entre ellas constantes colisiones

de velocidad mayor a 1 s-1. Algunas de estas colisiones resultan en coalescencia. El fenómeno de coalescencia se puede evitar aumentando la viscosidad de la fase continua, modificando la densidad de las fases para que sean más similares o por la acción de agentes dispersantes (Vivaldo et al., 1997)

En formulaciones que requieren velocidades de agitación superiores a 800 rpm se busca evitar cambios en la viscosidad de la mezcla, que provoquen la formación de vórtices en las inmediaciones de la varilla de agitación y por ende una mezcla deficiente. Al ser la velocidad experimental (260 rpm), 4,6 veces menor a la velocidad requerida según la Guía de referencia para esta formulación, la deficiente energía mecánica pudo ser la causa del escaso rompimiento de las moléculas y la formación de bloques sólidos (Erünal et al., 2018).

La geometría de los agitadores influye en la polimerización en suspensión, pues dependiendo de ésta se obtienen diferentes patrones de flujo. En los agitadores en forma de U, el flujo gira junto con éste, por lo que el medio de reacción forma una trayectoria circular alrededor del eje (flujo tangencial) (Figura 3.3 a) y un flujo vertical muy bajo, dando como resultado un cizallamiento global bajo, estos agitadores se emplean para fluidos de viscosidad alta y disminuyen la homogeneidad de la mezcla pues se crea un vórtice en el centro del tanque. Los agitadores ideales para la dispersión de líquidos son aquellos que producen patrones de flujo radial, puesto que otorgan mayor cizallamiento y aseguran una mezcla regular en todas las direcciones (Díaz, 2017). Las síntesis donde se trabajó con agitadores de paleta fueron las que se basaron en la FP-2, y los resultados se muestran más adelante

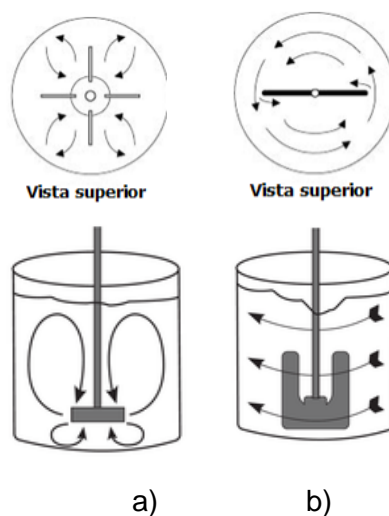


Figura 3.3. Patrones de flujo en agitadores a) flujo radial con agitador tipo paleta b) flujo tangencial con agitador en forma de U (Díaz, 2017; Productos Químicos del Sur, 2019)

En los ensayos FP1-3 y FP1-4 se comparó el efecto de la agitación variable en la reacción. Yang et. al (2001), comprobaron que el aumento controlado de la agitación en pasos de 1 rpm mediante un controlador automático, en el tiempo de reacción entre 130 y 202 minutos, permitía la obtención de partículas estables, pequeñas y con dispersión de tamaño de partícula más definido. En el presente trabajo, la agitación se aumentó en pasos de 50 rpm e intervalos de tiempo más largos (1 hora) de la reacción, lo cual impidió que se alcance el equilibrio dinámico entre la coalescencia y rotura de las gotas, que se logra solamente cuando se mantiene una misma velocidad por un tiempo suficientemente largo que asegure la adsorción del estabilizador a la superficie (Yang et al., 2000)

Los ensayos mostrados en la Figura 3.4 fueron realizados en reactores tipo balón y con agitador en forma de paleta. En este tipo de reactores por lo general la varilla de agitación se encuentra más cercana a su base (en este caso en particular a $\frac{1}{4}$ del diámetro), por lo que se crea un área de flujo turbulento más efectiva que la que se logra en reactores cilíndricos con agitadores tipo ancla. Es así como el patrón de flujo radial predomina sobre el tangencial, lo que favorece el rompimiento de las gotas debido a los movimientos aleatorios de los reactantes. Esto se puede evidenciar pues el producto ya no se trata de un aglomerado de gran tamaño, sino que, aún a una velocidad de 150 rpm, el producto se separó en pedazos largos e irregulares de más o menos 1,5 cm de largo (Figura 3.4. a) y a 250 rpm se obtuvieron en esferas poliméricas de 0,5 cm de diámetro (Figura 3.4. b) (Erünal et al., 2018).



(a)



(b)

Figura 3.4. Resultado de los ensayos (a) FP2-3 (150 rpm) y (b) FP2-4 (250 rpm)

En los ensayos FP2-5, FP2-6 y FP2-7, se mantuvo constante la formulación, velocidad de agitación y tiempo de reacción. Dado que la síntesis realizada con monómero lavado con una solución de NaOH al 10 % dió como resultado un aglomerado pegajoso de poliestireno (Figura 19.a), se realizó un lavado con una solución con la mitad de la concentración anterior (solución de NaOH al 5 %) (Figura 3.5. b), si bien con este cambio no se obtuvieron

formas esféricas, se observó que el producto irregular obtenido tenía una consistencia más firme y además el olor a monómero al final de la reacción era mucho menos perceptible que en ensayo FP2-5. Con el fin de evaluar el efecto del lavado del monómero se realizó el ensayo FP2-7. La hoja de especificaciones del monómero (Anexo III), detalla que el inhibidor presente en el monómero es el p-terbutil catecol terciario (CAS RN 98-29-3), un compuesto fenólico que evita la polimerización lenta del monómero a temperatura ambiente y que demanda la presencia de oxígeno disuelto para que su efecto sea eficaz (Styrene Producers Association, 2018).

En las síntesis a nivel de laboratorio, el pretratamiento del monómero consiste en un lavado con soluciones de NaOH seguidas de un secado con agentes desecantes CaCl_2 , MgSO_4 , o CaSO_4 para retirar restos de agua en el monómero (Lei & Zhou, 2014; Rodriguez & Archila, 2015). No así a nivel industrial, donde el monómero pocas veces es sometido a un pretratamiento. El producto obtenido del ensayo FP2-7 (Figura 3.5 .c), permitió determinar que, bajo las condiciones experimentales, se puede prescindir del lavado del monómero pues, por un lado, la presencia de nitrógeno disminuye la cantidad de oxígeno disuelto en el reactor, lo cual afecta la efectividad del p-TBC, y por otro lado, temperaturas mayores a 52°C suprimen por completo su efecto. Dicho de otra manera, a estas condiciones el inhibidor habría perdido su efecto (Styrene Producers Association, 2018)

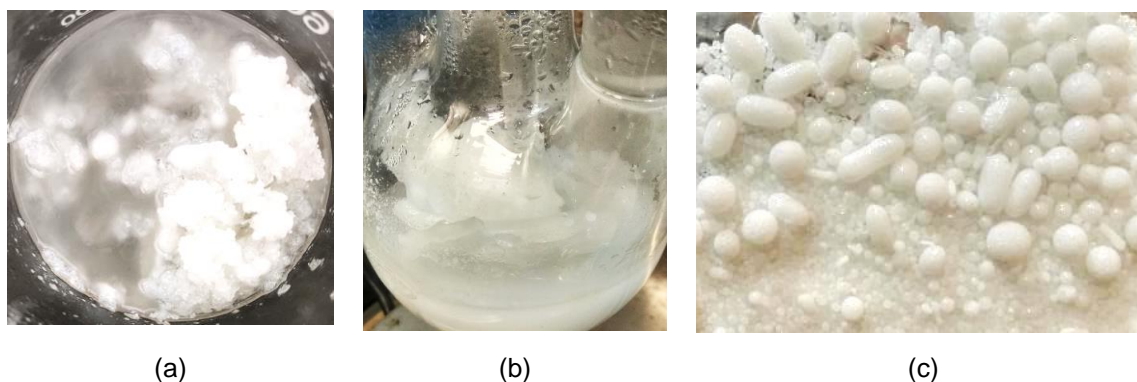


Figura 3.5. Resultado de los ensayos (a) FP2-5 (monómero lavado con solución de NaOH 10%), (b) FP2-6 (monómero lavado con solución de NaOH 5%), y (c) FP2-7 (monómero sin lavar)

Como se ve en la Figura 3.6, el tamaño de las microsferas se redujo visiblemente al aumentar la velocidad de agitación de 250 a 300 rpm, esto debido a que, al emplear velocidades entre 200 y 500 rpm en este tipo de polimerización, la acción de una fuerza más intensa provoca que la rotura de las gotas se produzca con más frecuencia, y que la velocidad de coalescencia sea menor de manera que al llegar el equilibrio, se forman gotas de menor tamaño. (Ma & Zhang, 2011; Ramírez et al., 2006).



(a)



(b)

Figura 3.6. Resultado de los ensayos a) FP2-7 (250 rpm) y b) FP2-8 (300 rpm)

En la síntesis FP2-9 (Figura 3.8 a) se empleó el doble de la concentración de PVA en la formulación (0,4%) con respecto a la síntesis FP2-8 (Figura 3.6. b) . Normalmente, este tipo de estabilizantes poliméricos mejora la dispersión debido al aumento de la viscosidad de la fase acuosa, pero se ha observado que en procesos de polimerización en suspensión, si la concentración de estos compuestos está alrededor de 0,1% no aumentan significativamente la viscosidad de la fase acuosa aún con la adición de compuestos inorgánicos, por lo que el efecto estabilizante se lleva a cabo predominantemente por la adsorción de estos compuestos en la interfase M/A, que resulta en la formación de una película alrededor de la gota que mediante un mecanismo análogo a la estabilización esteárica previene el contacto de las partículas pegajosas y evita la coalescencia y la aglomeración (Allen & Bevington, 1989)

El PVA tiene un carácter lipofílico (Ge et al., 2021) y cumple su rol estabilizador en la síntesis mediante su adsorción en la superficie de la gota de monómero, es así como a mayor concentración de PVA, la cantidad de este adsorbida en la superficie también es mayor lo que reduce la tensión superficial. En estas condiciones la coalescencia es menor y con ello también tamaño de las gotas, como se muestra en la Figura 3.8 a (Cho et al., 2016).

Con el fin de verificar lo antes señalado, se realizó una comparación de tamaños, y los resultados de la granulometría se muestran en la Figura 3.7 donde se observa que en la prueba con menor porcentaje de PVA (0,2%), el 40,27 % de las esferas tiene un tamaño de partícula de 2000 μm y con la formulación con 0,4% de PVA el 32,61 % de las esferas tiene un tamaño de partícula de 1400 μm .

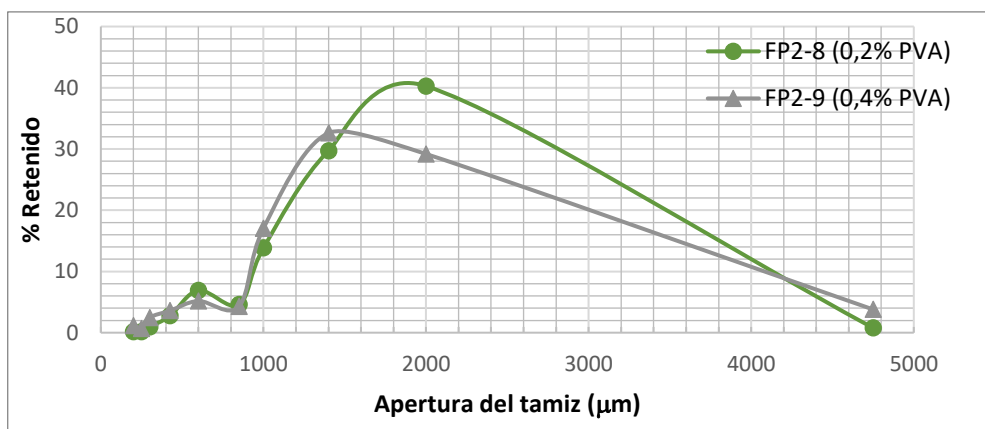


Figura 3.7. Distribución de tamaños de las pruebas FP2-8 y FP2-9

Por motivos de disponibilidad del reactivo, los ensayos específicos de este componente fueran realizados con el iniciador AIBN. La Figura 3.8 muestra los productos obtenidos de las pruebas FP2-9 y 10 con diferentes iniciadores.



Figura 3.8. Ensayos formulación FP-2 con diferentes iniciadores (a) FP2-9 (Peróxido de benzoilo) y (b) FP2-10 (AIBN)

Si bien se obtuvo un producto con microesferas de la síntesis FP2-10, se observó la presencia de aglomerados, por lo que se continuó realizando variaciones en la formulación. En la Figura 3.9 se muestran fotografías de los ensayos a diferentes concentraciones de iniciador. El contenido de AIBN presente en la reacción influye considerablemente sobre el tamaño de las microesferas obtenidas por esta técnica de polimerización. Así, si la cantidad de iniciador es superior a la requerida existen más radicales disponibles por unidad de oligómero, la velocidad de polimerización aumenta y consecuentemente la fase de terminación también se ve acelerada, de manera que la probabilidad de colisión entre partículas grandes aumenta, siendo esta la causa de la pobre uniformidad de las esferas y la presencia de aglomerados rígidos de micro de esferas como las obtenidas en el ensayo FP2-10 (Figura 3.9. a).

Por otro lado, un menor contenido de iniciador en relación con el monómero (menor a 1,5) disminuye la presencia de radicales libres, ocasionando que la reacción en las gotas de monómero no se inicie lo suficiente, lo que da como resultado partículas más pequeñas y propensas a coalescer entre ellas y formar aglomerados como los que se muestran en la Figura 3.9.c. (Ma & Zhang, 2011). Conviene subrayar que la concentración intermedia de 0,15 % permitió obtener un producto libre de aglomerados.



Figura 3.9. Ensayos con diferentes concentraciones de un mismo iniciador (AIBN). (a) FP2-10: 0,21 % de AIBN. (b) FP2-11: 0,15 % de AIBN. (c) FP2-12: 0,10% de AIBN.

La distribución del tamaño de partícula de los productos de las síntesis FP2-10 y FP2-11 fue obtenida a partir de los ensayos de granulometría, y las correspondientes se muestran en la Figura 3.10.

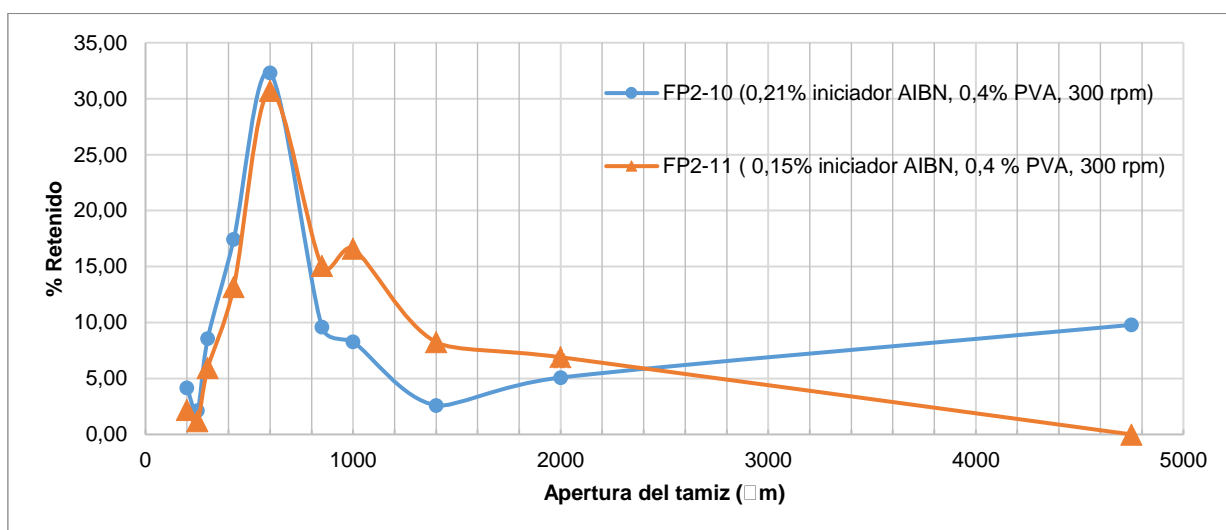


Figura 3.10. Distribución de tamaño de las pruebas FP2-10 y FP2-11.

Si bien la distribución del tamaño de partícula de las síntesis FP2-10 y FP2-11 son similares, se decidió tomar como referencia la formulación de este último ensayo, pues

presenta menor cantidad de aglomerados, lo cual corresponde a su vez a un mejor rendimiento, como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Rendimiento obtenido en los ensayos FP2-10 y FP2-11.

Ensayo	Producto obtenido (g)	Rendimiento (%)
FP2-10	22,25	61,42
FP2-11	32,09	88,59

En la Figura 3.11 se presenta un esquema resumen del camino seguido con los ensayos previos para la determinación de la formulación de referencia. Y las condiciones de operación la formulación y el producto de referencia a partir del cual se realizaron los ensayos para determinar el efecto del uso de dos sales iónicas y un óxido metálico como estabilizantes se detallan en la Tabla 3.2, Tabla 3.3 y Figura 3.12 respectivamente.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales definidas a partir de los ensayos previos

Geometría del reactor	Esférica
Lavado previo del monómero	No
Agitación	300 rpm
Temperatura al inicio y durante la reacción	85 °C
Tiempo de reacción	3h30
Iniciador	AIBN

Tabla 3.3. Formulación base definida a partir de los ensayos previos

Reactivo	%
Estireno	14,49
Iniciador	0,15
Agua	84,96
PVA	0,4
Total	100

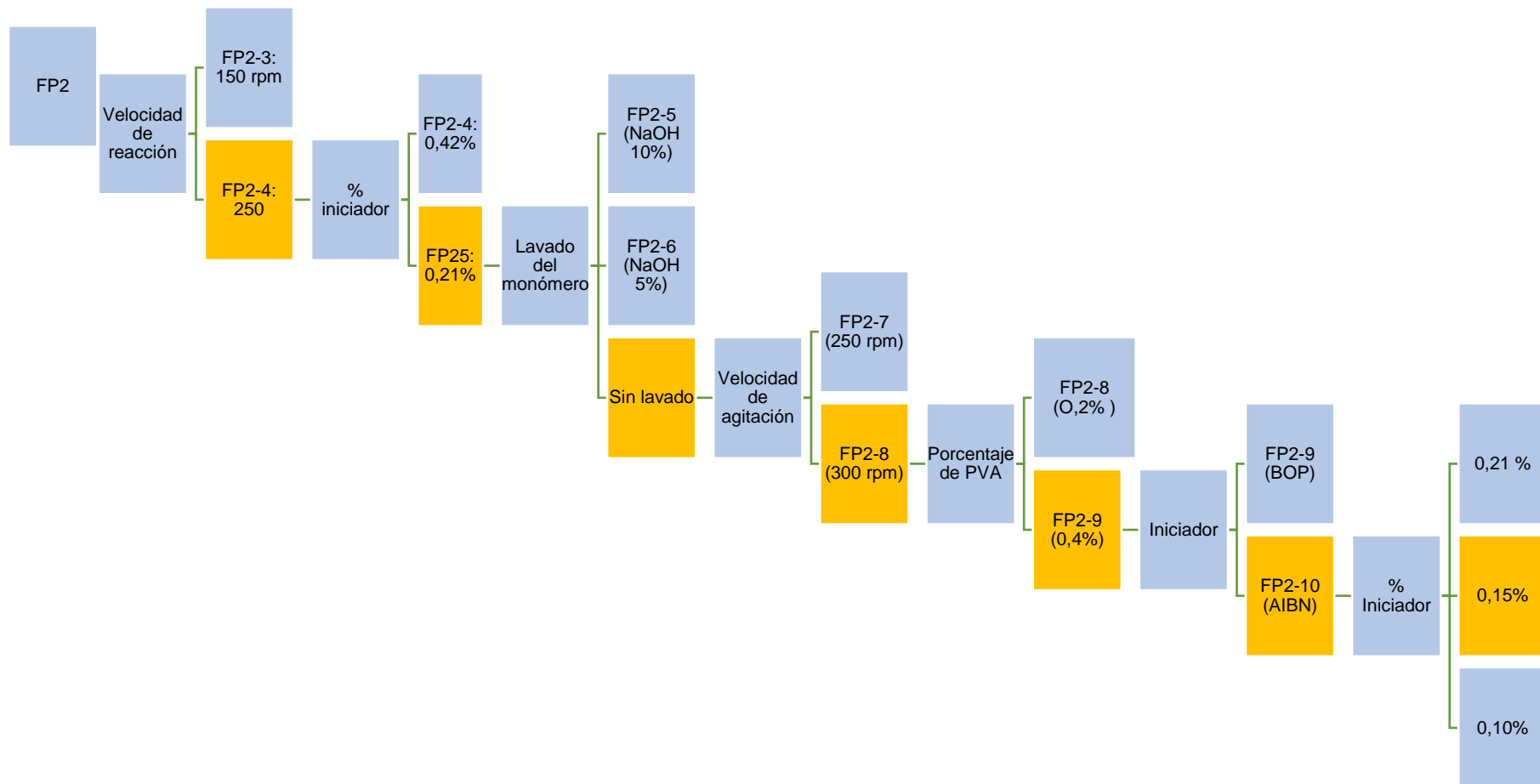


Figura 3.11. Resumen del camino seguido para la determinación de la formulación de referencia



Figura 3.12 Producto de referencia FP2-11: 0,15% de AIBN, 0,4% PVA, 300 rpm, tiempo de síntesis: 3h30

Todos los ensayos fueron realizados para una carga total del reactor de 250 mL. Donde “X” corresponde a 0,4% de acuerdo con los ensayos preliminares, y la fracción de PVA: inorgánico es 9:1. Esta proporción se eligió en base a dos criterios:

- La patente US2715118, que describe que la cantidad de agente inorgánico sugerida está entre 0,035 y 5% en porcentaje en peso de la composición total de la carga de polimerización (Grim, 1955).
- En su trabajo Hong & Park (2000), dieron a conocer que la mínima concentración de coestabilizante tensiomérico que debe estar presente para formar partículas en la síntesis de poliestireno con Fosfato de Calcio es de $2,427 \times 10^{-3}$ mol/L.

Con estas fracciones A y B de 0,9 y 0,1 las concentraciones de las sales de fosfato de calcio y MCPM que se emplearon fueron de $3,099 \times 10^{-3}$ mol/L y $1,868 \times 10^{-3}$ mol/L respectivamente. En la Tabla 3.4 se resume la composición en porcentaje en peso de los reactivos empleados en cada síntesis específica realizada.

Tabla 3.4. Composición de la carga del reactor para los ensayos de influencia de estabilizantes en la síntesis de esferas de poliestireno

Prueba	Estireno (%)	Iniciador (%)	Agua (%)	Estabilizante			
				PVA (%)	FeSO ₄ (%)	TiO ₂ (%)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ H ₂ O (%)
Referencia	14,49	0,15	84,96	0,4	-	-	-
E-1	14,49	0,15	84,96	-	0,4	-	-
E-2	14,49	0,15	84,96	-	-	0,4	-
E-3	14,49	0,15	84,96	-	-	-	0,4
ME-1	14,49	0,15	84,96	0,36	0,04	-	-
ME-2	14,49	0,15	84,96	0,36	-	0,04	-
ME-3	14,49	0,15	84,96	0,36	-	-	0,04
ME-4	14,49	0,15	84,96	0,32	-	-	0,08

3.1.2 Uso individual de partículas inorgánicas como agente estabilizante

El uso de polvos inorgánicos como único estabilizante durante la suspensión del monómero resultó en todos los casos en estructuras de polímero sólido retenidos en el reactor (Figura 3.13). Si bien el efecto del uso de partículas inorgánicas como único agente estabilizante no ha sido ampliamente estudiado, en los trabajos en polimerización en suspensión de estireno con fosfato de calcio y carbonato de calcio realizados por Hong y Park, (2000) y (Wolters et al., 2001), respectivamente, se encontró que en ausencia de agentes surfactantes, las dispersiones del sólido estabilizador en el agua son inestables, por lo que la partícula inorgánica no tiene ningún efecto sobre la superficie de la gota de monómero. Del mismo modo Hiemenz & Rajagopalan (1997), sostienen que, sin la adición de coestabilizantes la reacción de polimerización es inestable a nivel cinético y resulta en la formación de aglomerados.

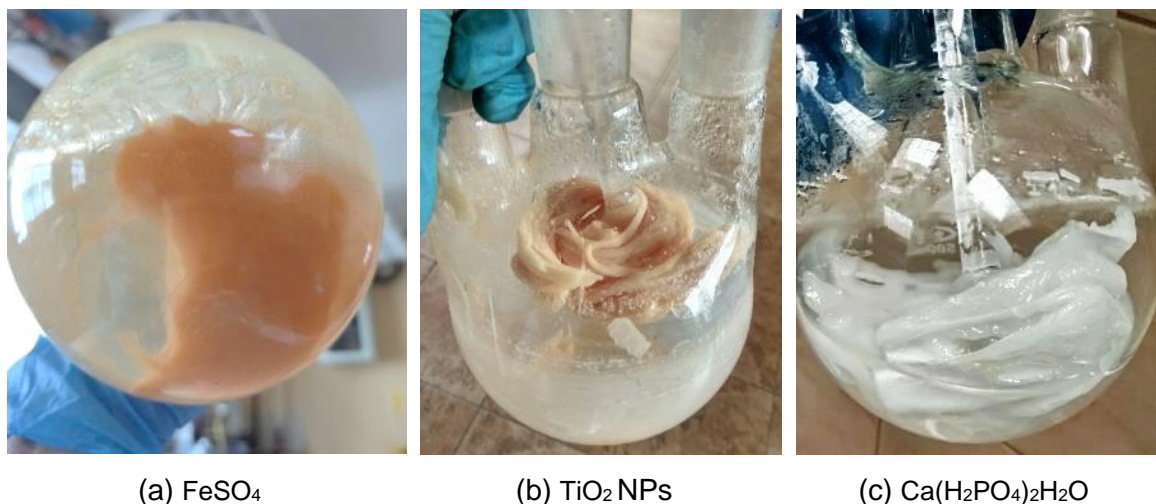


Figura 3.13. Resultado de los ensayos en los que se empleó únicamente las sales como estabilizantes. (a) E-1, (b) E-2 y (c) E-3

En lo que se refiere a los óxidos metálicos como el TiO_2 NPs, estudios sobre el mecanismo de estabilización de emulsiones mediante partículas en ausencia de surfactantes han determinado que este tipo de partículas se acumulan en la interfase agua-aceite y la estabilizan únicamente cuando tienen hidrofobicidad intermedia, es decir cuando son anfifílicos. En este caso, naturaleza hidrofóbica del TiO_2 NPs impide la formación de gotas de monómero. (Aveyard et al., 2003).

3.1.3 Uso de partículas inorgánicas como agente estabilizante en mezcla con PVA

En la formulación de referencia (Tabla 3.3), el porcentaje de PVA con respecto al total de compuestos es de 0,4%. Las mezclas de estabilizantes se realizaron con una proporción de porcentaje en peso PVA: Inorgánico de 90:10, conservando el porcentaje total en mezcla.

Como se mencionó en la sección anterior, la bibliografía señala que para que se produzcan suspensiones estables es necesario añadir coestabilizantes durante la reacción que reduzcan la tensión superficial entre el monómero y el agua y mejorar su compatibilidad. A continuación, se describen los resultados de los productos obtenidos con estabilizantes mixtos. Las fotografías del producto luego del secado y antes de la granulometría y las imágenes obtenidas por estereomicroscopía se encuentran ordenadas en la Figura 3.14.

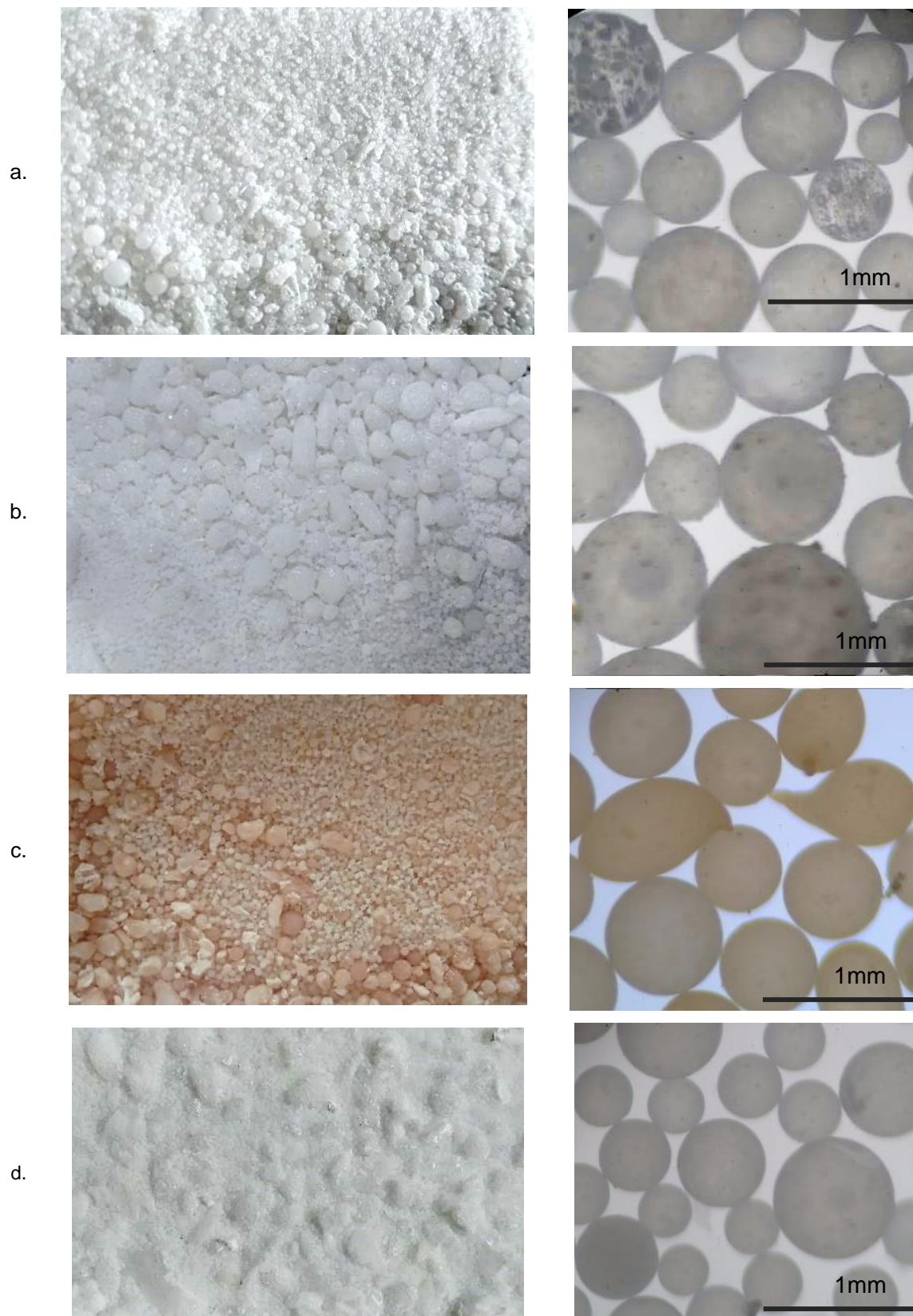


Figura 3.14. Microesferas obtenidas de las síntesis con mezcla de estabilizantes. Izquierda: Fotografía normal. Derecha: Imágenes de estereoscopio (Zoom: 4x) 1)PVA. 2)PVA + TiO_2 NPs. 3)PVA+ FeSO_4 .4) PVA + $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

En la Figura 3.14 b. se puede observar que a diferencia de la síntesis de referencia y las que incluyeron sales iónicas, la adición de TiO_2 (NPs) al PVA provocó que las partículas de diámetro mayor a $2000 \mu\text{m}$ tomen formas alargadas como resultado de la fusión de gotas de menor tamaño durante la polimerización (Wang et al., 2020).

Una particularidad notable es el color naranja del producto obtenido en la síntesis con $\text{PVA}+\text{FeSO}_4$ (Figura 3.14c.), que se debe al ion férrico formado por la oxidación del Fe (II) en medio acuoso (Iman et al., 1992). Hay que mencionar además que con este estabilizante la forma de las partículas retenidas en la malla #10 no es uniforme y se pueden observar gotas esféricas y gotas alargadas tanto a nivel macro como a nivel micro.

Las moléculas de electrolito presentes en los procesos de polimerización pueden unirse a la superficie por enlaces químicos o por una adsorción por el mecanismo de enlaces iónicos, puente de hidrógeno y por su naturaleza hidrofóbica. En lo que se refiere a hidrofobicidad: los cationes del sulfato de hierro y del MCPM, distribuido en la fase acuosa se vuelve más hidrófobos al coordinarse con aniones del tensoactivo (PVA) aumentando así su concentración (adsorción) en la superficie del monómero y ocasionando que la tensión superficial disminuya, lo que hace que se favorezca la dispersión (Wolters, 2001).

Además, los electrolitos FeSO_4 y MCPM estabilizan a las partículas de polímero mediante una interacción electrostática por las cargas de cada uno de los metales. La superficie del polímero tiene carga ligeramente negativa, resultado de las cargas superficiales que surgen de los fragmentos del iniciador mientras que los iones Ca^{+2} y Fe^{+3} son potenciales donadores de electrones, por lo que los enlaces iónicos presentes en las interfases se consideran como fuerzas electrostáticas de adhesión que forman una capa que rodea la partícula reduciendo la tensión superficial (Piirma, 1982). Los contraiones del electrolito contribuyen a la formación de una doble capa alrededor de la partícula Figura 3.15 (Piirma, 1982).

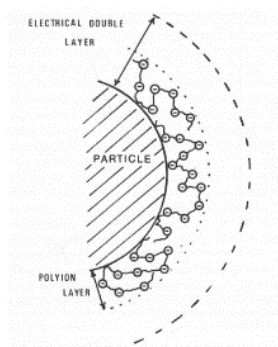


Figura 3.15 Ilustración de una partícula polimérica con una doble capa en presencia de electrolitos (Piirma, 1982)

La fuerza iónica es una medida del grado de intensidad del campo eléctrico formado, debido a los iones presentes en una solución y se expresa de acuerdo con la Ecuación 3.1 Donde c_i es la carga del ión y z_i es la concentración del ion (Gennaro, 2000):

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

Ecuación 3.1. Ecuación para el cálculo de la fuerza iónica (Gennaro, 2000)

Dobrowolska & Koper (2017) y (Ábrahám et al., 2014) estudiaron el efecto de la fuerza iónica en la distribución del tamaño de partícula y observaron que, una mayor fuerza iónica disminuye el grosor de la capa eléctrica difusa. Una compresión de la capa supone una menor repulsión entre gotas, es decir: un aumento en el grado de coalescencia de las partículas. En la tabla 3.5 se presentan los valores de la fuerza iónica de las sales inorgánicas, calculados a partir de la ecuación 3.1 (los cálculos correspondientes se presentan en el Anexo VI)

Tabla 3.5. Valor de la fuerza iónica de las sales empleadas en adición con PVA.

Compuesto	μ [M]
$Ca(H_2PO_4)_2$	0,006
$Fe_2(SO_4)_3$	0,046

El valor de la fuerza iónica es mayor para la sal férrica, por lo que la probabilidad de coalescencia de las partículas es mayor, es decir; constituye un sistema estabilizante menos eficaz, que viene representado por una distribución más amplia del tamaño de partículas que se ve reflejado a su vez en la curva de distribución del tamaño de partículas (Figura 3.16 d.) donde se evidencia que con la sal férrica se logra una mayor cantidad de partículas de mayor tamaño que con el MCPM, así se obtiene: aproximadamente un 6 % más del producto con diámetro de 850 μm y un 11,83% más del producto de diámetro 1000 μm .

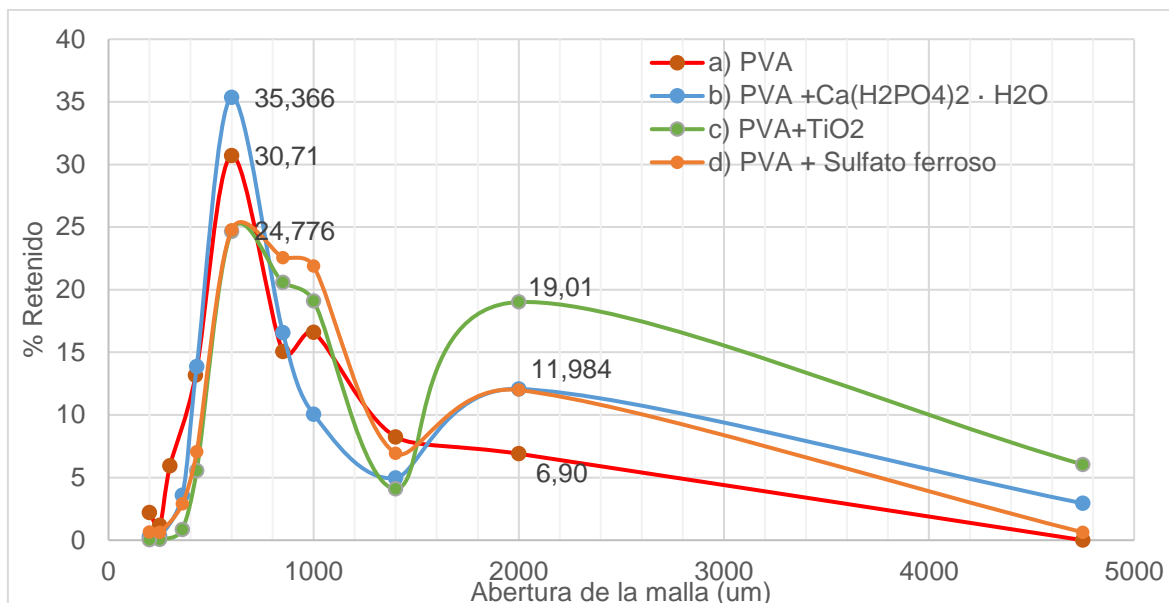


Figura 3.16. Curvas de distribución del tamaño de partícula resultante del análisis granulométrico

La presencia de partículas poliméricas de mayor tamaño y forma ovalada en el producto obtenido con el estabilizante de PVA+TiO₂ se puede evidenciar en la Figura 3.16 c y en las curvas de distribución de tamaños, que indican que un 19,01% del producto quedó retenido en la malla de abertura de 2000 µm. La causa de esto puede relacionarse a lo planteado por Morales et al., (2017) quienes en su investigación añadieron también un nano óxido (ZnO) a la síntesis de PS con PVA, y observaron que las esferas aumentaron su tamaño con respecto a las esferas sintetizadas sin nanopartículas, y lo atribuyeron a que, en la dispersión acuosa, las nanopartículas y el monómero compiten por el tensoactivo disponible. Las partículas de TiO₂ por lo general tienen gran área superficial por lo que ocupan una gran cantidad de tensoactivo, dejando una menor cantidad de éste para la interacción con el monómero. Con una menor cantidad de PVA disponible para ser adsorbida en la interfase monómero agua, la tensión interfacial será mayor, esto provoca que el tamaño inicial de la gota sea mayor, además las gotas con menor cobertura de estabilizante son más susceptibles a coalescer luego de una colisión, por lo tanto el tamaño de las gotas es mayor (Widjaja, 2011; Xie et al., 2016).

Es conveniente notar que la distribución no es unimodal en ninguna de las curvas mostradas en la Figura 3.16. Konno et al., (1982) explican el origen de la distribución bimodal en la polimerización en suspensión de estireno con base en la efectividad de la adsorción del estabilizante en la superficie de la gota de monómero en etapas tempranas de la reacción. El estabilizante cubre de manera efectiva la superficie mientras menor sea

el tamaño de la gota, por lo que las gotas pequeñas difícilmente se fusionarán entre sí y mantendrán su tamaño a lo largo de la reacción. Por otro lado, es más fácil que las gotas grandes e incompletamente recubiertas se fusionen con gotas pequeñas, lo que da como resultado partículas de mayor tamaño producidas a lo largo de la reacción.

Con el uso de las mezclas de PVA con sulfato ferroso y dióxido de titanio se obtuvieron distribuciones de tamaño de partícula más amplias, esto a nivel industrial es un defecto no deseable, puesto que conduce a la pérdida de material, el incremento de costos operativos y reduce la facilidad de procesamiento del polímero (Gonçalves et al., 2011)

Forma

Las imágenes obtenidas del microscopio óptico de la Figura 3.17, muestran que existe diferencia en la forma de partículas al emplear los diferentes sistemas estabilizantes.

Las microesferas obtenidas cuando se usó PVA+MCPM tienen aspecto esférico y bordes lisos bien definidos similares a las esferas de referencia Figura 3.17 a. Este comportamiento ocurre por la baja fuerza iónica del MCPM que genera una capa electrostática menos compacta y permite que el PVA mantenga la facilidad de adsorberse, organizarse y desorberse de la superficie de las partículas para crear un área superficial mínima que permite la obtención de esferas (Mookhoek et al., 2007).

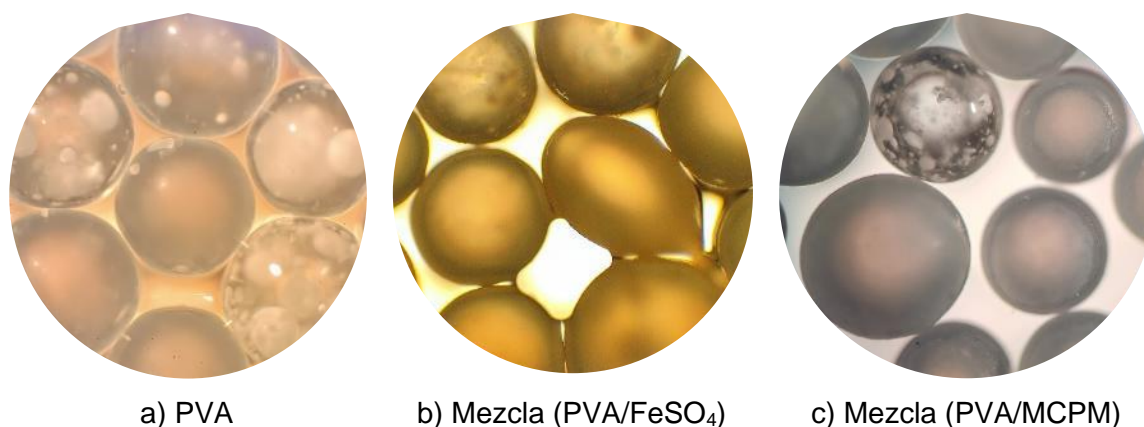


Figura 3.17. Microscopía óptica de los productos obtenidos. Malla 30 (600 μm), Lente 10x.

Con la mezcla con FeSO₄ se obtuvieron formas esféricas, pero también se puede notar la presencia de estructuras en forma de gota. La Figura 3.18 muestra más claramente las formas obtenidas.

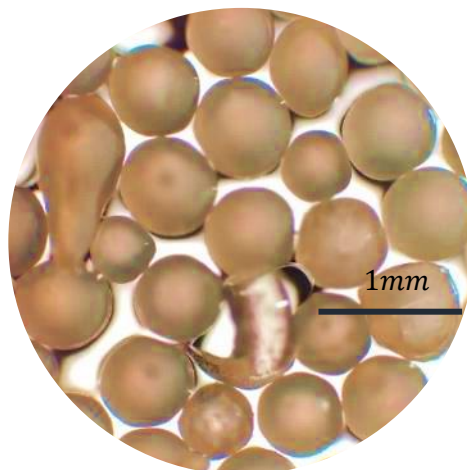


Figura 3.18. Microscopía óptica del polímero obtenido con el estabilizante mixto (PVA/FeSO₄). Malla 30, Lente 4x.

La forma alargada de las partículas tiene relación con lo mencionado Mookhoek et al., (2007) quienes señalan que, una vez las partículas de PVA cubren la gota de monómero, las partículas de del electrolito migran a la interfaz aceite agua, saturándola. La carga del catión provoca que la gota tienda a quedar unida electrostáticamente a la fase acuosa. En presencia de las fuerzas constantes de agitación, cierta parte de la gota está alcanza un estado de atascamiento, dando como resultado la deformación de las gotas. La Figura 3.19 muestra una representación de este fenómeno.

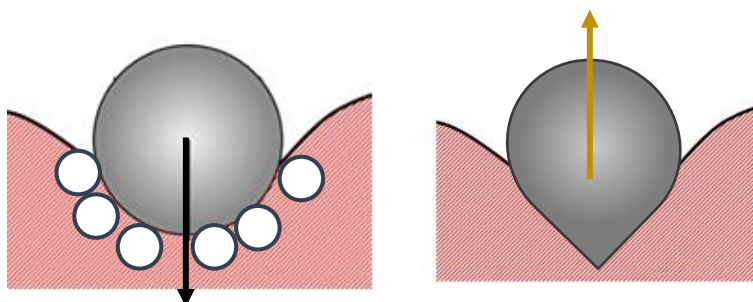


Figura 3.19. Atrapamiento de la gota

En la imagen ampliada de las esferas obtenidas con la mezcla PVA+TiO₂ (Figura 3.20), se pueden localizar pequeños puntos en la superficie de las esferas, que posiblemente sean aglomerados o agregados de nanopartículas de TiO₂ presentes en la superficie, puesto que los lavados del producto no se realizaron con ácidos diluidos, que comúnmente se usan para eliminar partículas inorgánicas. Dependiendo de las fuerzas con las cuales se unen entre sí, las nano partículas pueden aglomerarse cuando se unen mediante fuerzas

débiles como las fuerzas de Van de Waals, o agregarse cuando se unen por enlaces químicos fuertes (Castello, 2010).

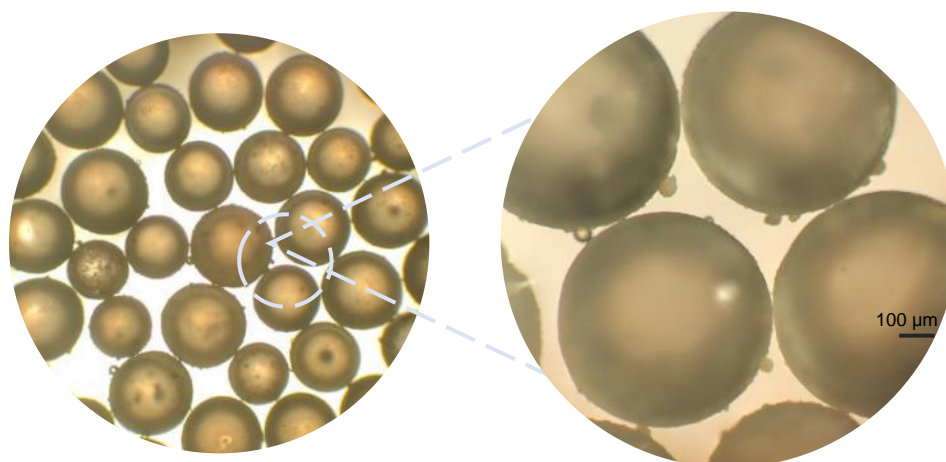


Figura 3.20. Microscopía óptica de los productos obtenidos. Malla 30 (600 µm: Izquierda: lente 4x. Derecha: lente 10x.

La Tabla 3.6 indica que la mezcla de estabilizante con mayor rendimiento (93,33%) fue la que se llevó a cabo con el sulfato ferroso, pero debido a la alteración en la forma de la gota, se consideró mejor estabilizante a la mezcla de PVA+MCPM, misma que consiguió un rendimiento mayor en un 2,4% que cuando se empleó únicamente PVA como estabilizador y además presenta un mayor porcentaje en peso retenido a 600 µm. Con el objetivo de analizar el aumento de la concentración de MCPM, se realizó un último ensayo, con el doble de sal empleada.

Tabla 3.6. Resumen de los resultados obtenidos con las mezclas de estabilizantes.

Estabilizante	Porcentaje en peso retenido en la malla con apertura 600 µm (%)	Rendimiento (%)
PVA + FeSO ₄	24,78	93,33
PVA + TiO ₂	24,66	91,26
PVA + Ca(H ₂ PO ₄) ₂	35,37	90,99

Los resultados que se obtuvieron con el doble de MCPM (Figura 3.21) se ajustan a lo que argumentan Gritskova et al., (2018) y Farías, (2009) quienes emplearon partículas híbridas como estabilizantes y concluyeron que, al emplear el compuesto inorgánico al doble de su concentración, el grado de dispersión del monómero formado en el sistema se reduce. Al

aumentar la concentración de iones Ca^{+2} la capa superficial cargada que rodea la partícula se comprime y las fuerzas repulsivas entre partículas disminuyen, aumentando la probabilidad de que coalescan luego de un choque, dando como resultado un aumento en el diámetro de las esferas obtenidas (Farías, 2009).

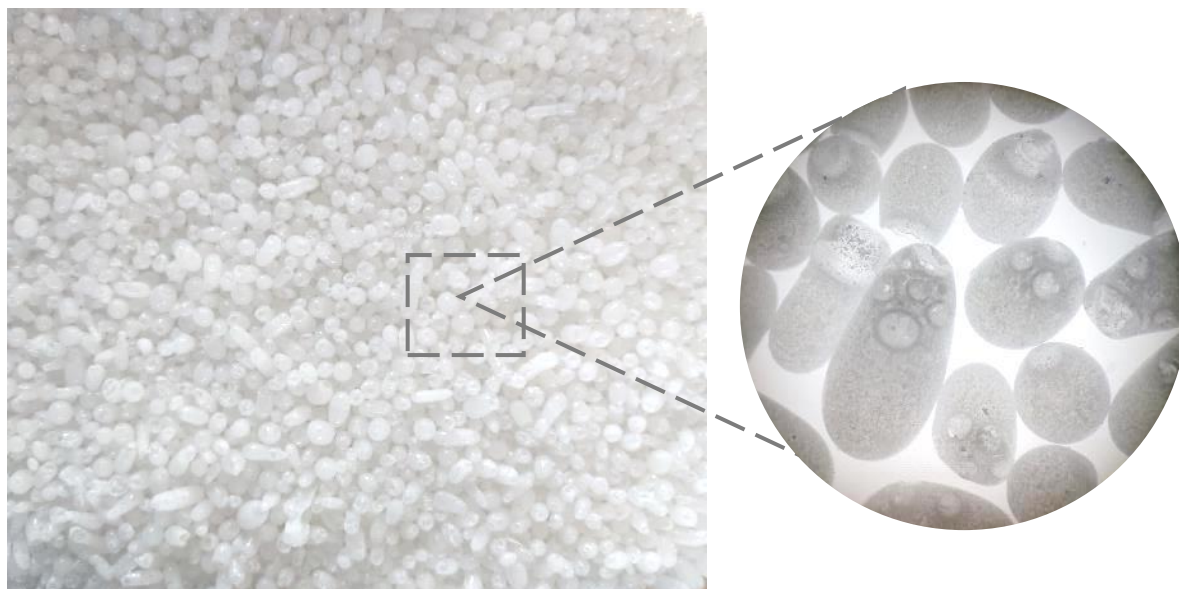


Figura 3.21. Producto obtenido con la síntesis estabilizada por la mezcla PVA: MCPM en relación 80:20. Producto antes de la granulometría y acercamiento con estereo microscopio 1x.

La curva de la Figura 3.22 muestra que con el aumento de la concentración de MCPM el diámetro con mayor cantidad de producto retenido aumentó de 600 μm a 2000 μm . El porcentaje retenido en la malla también aumentó de 35,37 % a 76,69 %. Además, el rendimiento que se obtuvo con el aumento de la concentración de MCPM fue de 94,66%.

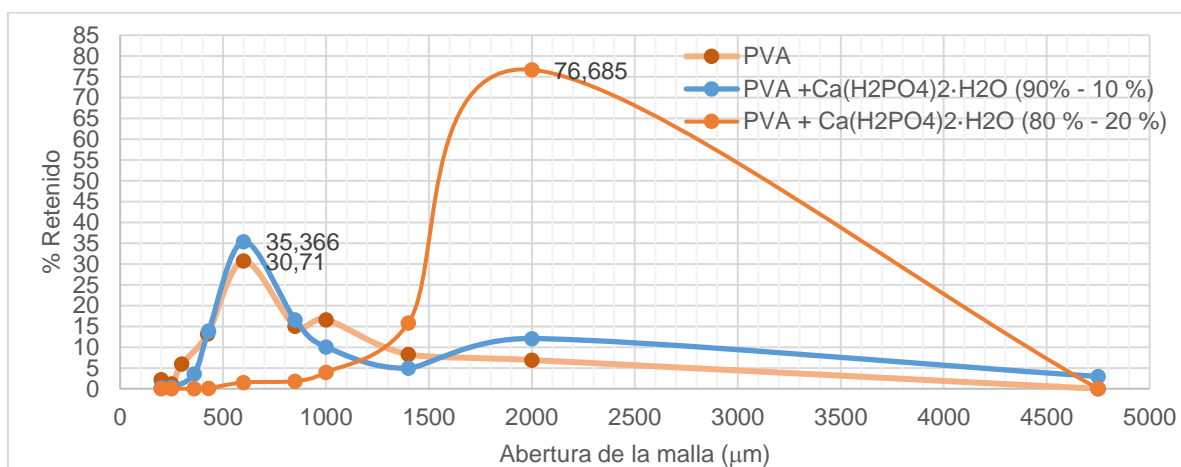


Figura 3.22. Distribución del tamaño de partícula

3.2 Conclusiones

Se llevaron a cabo síntesis de poliestireno mediante la técnica de polimerización en suspensión con las cuales se analizó la influencia de la adición de partículas inorgánicas en la obtención de microesferas de poliestireno.

Mediante ensayos experimentales se definió la formulación en porcentaje en peso para la polimerización St/Agua/Iniciador/Estabilizante= 14,49%/84,96%/0,15%/0,4%, y las condiciones de agitación y tiempo de reacción de 300 rpm y 3h30 respectivamente.

El uso individual de partículas inorgánicas como estabilizante no condujo en ninguno de los casos a la obtención de microesferas de poliestireno.

Las síntesis realizadas al añadir los compuestos inorgánicos en mezcla con PVA tuvieron una acción efectiva como estabilizantes durante la polimerización en suspensión, puesto que conllevaron a la obtención de perlas poliméricas de tamaño entre 200 y 2000 μm , que se hallan en el rango de tamaños de esferas comerciales de poliestireno.

La forma, tamaño y distribución de tamaños se vio influenciada de acuerdo con la mezcla estabilizante empleada. Al emplear la relación PVA: inorgánico de 90:10: Con la adición de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ se obtuvo la distribución de tamaño más estrecha y con el pico más alto. Con la adición de TiO_2 NPs se obtuvo una distribución de tamaño de partícula más amplia, bimodal y un 12,11 % más de partículas de 2000 μm . En tanto que con la adición de FeSO_4 se obtuvieron microesferas de color anaranjado, la distribución de tamaño también fue bimodal y la forma de algunas partículas se vio afectada, encontrándose algunas partículas alargadas en forma de gota.

Los rendimientos obtenidos al emplear estabilizantes mixtos con relación PVA: Inorgánico de 90:10 fueron de 90,99%, 91,26% y 93,33% para $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, TiO_2 y FeSO_4 , respectivamente. No obstante, el análisis morfológico reveló que se obtuvieron partículas de forma esférica únicamente con el MCPM.

El aumento de la concentración de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ al doble, demostró un mejor comportamiento estabilizante desde el punto de vista del rendimiento (94.66%), y distribución de tamaño, pues resultó en que el 76, 69% del producto obtenido quedó retenido en la malla de apertura de 2000 μm . La característica del producto que se vio alterada en este sistema de estabilización fue la forma, pues a pesar de obtener mayor cantidad de partículas de un mismo tamaño, éstas fueron en su mayoría ovaladas y con un grado de porosidad apreciable incluso a simple vista.

3.3 Recomendaciones

La determinación del efecto de los estabilizantes en las diferentes fases de la polimerización en suspensión de estireno se complementarían con el seguimiento periódico del tamaño y forma de las gotas durante la reacción mediante la toma de muestras de las gotas formadas cada cierto periodo de tiempo en un punto fijo del reactor.

Trabajos realizados como el de Wolters et al., (2001), consideran que el tiempo de contacto entre partículas y tensoactivos mejora la función estabilizante. Por lo que se sugiere un tiempo de contacto de entre 6 y 24 horas con agitación continua.

Ensayos de caracterización mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y FTIR podrían brindar resultados que revelen la adhesión de TiO_2 o a las microesferas de poliestireno y por tanto cambien las propiedades físicas o químicas del producto. e. (León et al., 2017).

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ábrahám, Á., Kardos, A., Mezei, A., Campbell, R. A., & Varga, I. (2014). Effects of ionic strength on the surface tension and nonequilibrium interfacial characteristics of poly(sodium styrenesulfonate)/ dodecyltrimethylammonium bromide mixtures. *Langmuir*, 30(17), 4970–4979. https://doi.org/10.1021/LA500637V/SUPPL_FILE/LA500637V_SI_001.PDF
- Allen, G. (Geoffrey), & Bevington, J. C. (1989). *Comprehensive polymer science : the synthesis, characterization, reactions & applications of polymers*. Pergamon Press.
- Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102(SUPPL.), 503–546. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
- Beck, S., & Narain, R. (2020). Polymer synthesis. *Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications*, 21–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00003-0>
- Brooks, B. (2010). Suspension polymerization processes. *Chemical Engineering and Technology*, 33(11), 1737–1744. <https://doi.org/10.1002/CEAT.201000210>
- Camacho, L. A., Velazco, M. A., & Bucio, E. (2020). Aqueous polymerizations. *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, 275–318. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819542-0.00009-9>
- Castello, J. (2010). *Estuo do comportamento de nanopartículas de dióxido de titânio em diferentes Suspensões* [Universidade Nova de Lisboa]. https://run.unl.pt/bitstream/10362/5420/1/Pereira_2010.pdf
- Cho, Y. S., Shin, C. H., & Han, S. (2016). Dispersion Polymerization of Polystyrene Particles Using Alcohol as Reaction Medium. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/S11671-016-1261-8/FIGURES/10>
- Díaz, Alejandra. (2017). *Curvas de potencia para fluidos No Newtonianos y Newtonianos* [Universidad de los Andes]. <https://repositorio.uniandes.edu.co/bitstream/handle/1992/38840/u808717.pdf?sequence=1>
- Dobrowolska, M., & Koper, G. J. M. (2017). *Bimodal molecular mass distribution in surfactant-free emulsion polymerization as a consequence of coagulative nucleation*.

- https://www.researchgate.net/publication/316439142_Bimodal_molecular_mass_distribution_in_surfactant-free_emulsion_polymerization_as_a_consequence_of_coagulative_nucleation
- Dowding, P. J., & Vincent, B. (2000). Suspension polymerisation to form polymer beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 161(2), 259–269. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00375-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00375-1)
- Erünal, E., Üniversitesi, Ç., Mühendislik Fakültesi, C., & Mühendisliği Bölümü, K. (2018). Bead Size Distribution Dependency on Reactor Geometry and Agitation Conditions of Polystyrene Production with Suspension Polymerization Polistirenin Süspansiyon Polimerizasyonu ile Üretiminde Tanecik Boyutu Dağılımının Reaktör Geometrisi ve Karıştırma Koşulları ile İlişkisi Öz. *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*, 33(2), 125–138.
- Farías, L. (2009). *Estudio de los factores determinantes de la distribución de tamaño de partícula en la polimerización en emulsión y su aplicación en la síntesis de partículas nanométricas núcleo-coraza* [Centro de Investigación en Química Aplicada]. [https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/72/1/Tesis Doctoral LFC-2009a.pdf](https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/72/1/Tesis%20Doctoral%20LFC-2009a.pdf)
- Ge, J. C., Wu, G., Yoon, S. K., Kim, M. S., & Choi, N. J. (2021). Study on the preparation and lipophilic properties of polyvinyl alcohol (Pva) nanofiber membranes via green electrospinning. *Nanomaterials*, 11(10). <https://doi.org/10.3390/NANO11102514>
- Gennaro, A. (2000). *Remington Farmacia* (20th ed.). Editorial Médica Panamericana.
- Gonçalves, O. H., Nogueira, A. L., Araújo, P. H. H., & MacHado, R. A. F. (2011). Effects of operational parameters on particle size distributions in methyl methacrylate suspension polymerization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(15), 9116–9122. <https://doi.org/10.1021/IE200230J>
- González, J. (2016). *Análisis de la distribución de tamaños de partículas mediante difracción láser: Aplicación para la mejora de mezclas de especias y aromas* [Universitat Politècnica de Valencia]. https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/85416/26751784R_TFG_14992723243857862105924948047208.pdf?sequence=2
- González, M. (1997). *Propiedades químicas y físicas de polímeros*. Universidad Politécnica de Madrid.

- Grim, J. (1955). *Suspension Polymerization using synthetic Calcium Phosphate* (Patent No. 2715118). United States Patent Office. <https://patentimages.storage.googleapis.com/1a/74/cc/c85024d651b93c/US2715118.pdf>
- Gritskova, I. A., Lakhtin, V. G., Shragin, D. I., Ezhova, A. A., Sokolskaya, I. B., Krizhanovsky, I. N., Storozhenko, P. A., & Muzafarov, A. M. (2018). Synthesis of oligosiloxanes with 3-aminopropyl groups and their testing as surfactants in the preparation of polymer microspheres. *Russian Chemical Bulletin*, 67(10), 1908–1914. <https://doi.org/10.1007/S11172-018-2306-1>
- Hernández, H., & Tauer, K. (2021). *Heterophase polymerization : basic concepts and principles*. Jenny Stanford Publishing. <https://www.routledge.com/Heterophase-Polymerization-Basic-Concepts-and-Principles/Hernandez-Tauer/p/book/9789814877329>
- Hernández, R., Fernández, C., & Baptista, P. (2014). *Metodología de la Investigación* (Sexta). McGraw-Hill/Interamericana Editores S.A de C.V. <https://www.uca.ac.cr/wp-content/uploads/2017/10/Investigacion.pdf>
- Hiemenz, P., & Rajagopalan, R. (1997). *Principles of Colloid and Surface Chemistry* (3rd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315274287>
- Hong, J., Hong, C. K., & Shim, S. E. (2007). Synthesis of polystyrene microspheres by dispersion polymerization using poly(vinyl alcohol) as a steric stabilizer in aqueous alcohol media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1–3), 225–233. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2007.02.027>
- Hong, S. G., & Park, M. (2000). Suspension Polymerization of Styrene with Tricalcium Phosphate as Stabilizer. *Korea Polymer Journal*, 8(6), 247–252.
- Iman, M., Çelebi, S. S., & Özdural, A. R. (1992). Preparation of photooxidized magnetic polystyrene beads for enzyme immobilization. *Reactive Polymers*, 17(3), 325–330. [https://doi.org/10.1016/0923-1137\(92\)90278-A](https://doi.org/10.1016/0923-1137(92)90278-A)
- Jahanzad, F., Sajjadi, S., & Brooks, B. W. (2005). Characteristic intervals in suspension polymerisation reactors: An experimental and modelling study. *CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE*, 60(20), 5574–5589. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2005.04.063>
- Jensen, A. T., Neto, W. S., Ferreira, G. R., Glenn, A. F., Gambetta, R., Gonçalves, S.

- B., Valadares, L. F., & Machado, F. (2017). Synthesis of polymer/inorganic hybrids through heterophase polymerizations. *Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends: Preparation and Characterisation*, 207–235. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100408-1.00008-X>
- Konno, M., Arai, K., & Saito, S. (1982). The effect of stabilizer on coalescence of dispersed drops in suspension polymerization of styrene. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 15(2), 131–135. <https://doi.org/10.1252/JCEJ.15.131>
- Kotoulas, C., & Kiparissides, C. (2006). A generalized population balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors. *Chemical Engineering Science*, 61(2), 332–346. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2005.07.013>
- Lei, J., & Zhou, G. (2014). Polystyrene microbeads by dispersion polymerization: Effect of solvent on particle morphology. *International Journal of Polymer Science*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/703205>
- León, A., Reuquen, P., Garín, C., Segura, R., Vargas, P., Zapata, P., & Orihuela, P. A. (2017). FTIR and raman characterization of TiO₂ nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol. *Applied Sciences (Switzerland)*, 7(1). <https://doi.org/10.3390/APP7010049>
- Luna, E. (2016). “Elaboración de guías prácticas de procesos metalúrgicos para el laboratorio de minas de la Universidad del Azuay.” <https://dspace.uazuay.edu.ec/bitstream/datos/6351/1/12519.pdf>
- Mookhoek, S. D., Colver, P. J., Fischer, H., Bon, S. A. F., & van der Zwaag, S. (2007). The creation of high aspect ratio capsules to improve the efficiency of self-healing polymer systems. In *First International Conference on Self Healing (1-5)*. Springer.
- Morales, G. D., Farías, L., Rubio, A., Ovando, V. M., Rivera, J., Lara, A. C., & Perez, F. (2017). Efecto de la concentración de PVA y DVB en el tamaño de partícula de estireno sintetizado por el método de polimerización en suspensión y su posible uso como soporte de nanopartículas de ZnO. *CiBiyT*, 35, 405–410. <https://repositorio.ipicyt.edu.mx///handle/11627/4841>
- Morejón, L., Medizabal, E., Delgado, J., Davidenko, N., López, F., Manríquez, R., Ginebra, M., Gil, F., & Planell, J. (2005). (PDF) Synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate-styrene) copolymeric beads for bone cements. *Latin American Applied Research*, 35, 175–182.

- https://www.researchgate.net/publication/262706857_Synthesis_and_characterization_of_poly_methyl_methacrylate-styrene_copolymeric_beads_for_bone_cements
- Munmaya, M. (2018). Encyclopedia of Polymer Applications. In *Encyclopedia of Polymer Applications*. CRC Press. <https://doi.org/10.4324/9781351019422>
- National Institute of Standards and Technology. (2021). *Benzoyl Peroxide*. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C94360&Type=IR-SPEC&Index=1>
- Odian, G. (2004). Principles of Polymerization. *Principles of Polymerization*. <https://doi.org/10.1002/047147875X>
- Piirma, I. (1982). Emulsion Polymerization . In *Emulsion Polym.* https://books.google.com/books/about/Emulsion_Polymerization.html?hl=es&id=UDtRAAAAMAAJ
- Pinto, M. C. C., Santos, J. G. F., Machado, F., & Pinto, J. C. (2013). Suspension Polymerization Processes. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. <https://doi.org/10.1002/0471440264.PST597>
- Pope, L., & Ward, C. (1998). *Manual on Test Sieving Methods: Guidelines for Establishing Sieve Analysis Procedures (Astm Manual Series)* (4th ed.). American Society for Testing & Materials. <https://www.amazon.es/Manual-Test-Sieving-Methods-Establishing/dp/0803124953>
- Productos Químicos del Sur. (2019). *Agitador de Propela Universal BDC3030 - PROQUISUR- Material de Laboratorio en Mexico*. <https://www.productosquimicosdelsur.com.mx/caframo-lab-solutions/agitador-universal-bdc3030/>
- Ramírez, J. C., Herrera-Ordóñez, J., & Gonzalez, V. A. (2006). Kinetics of styrene minisuspension polymerization using a mixture PVA–SDS as stabilizer. *Polymer*, 47(10), 3336–3343. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2006.03.029>
- Rodríguez, E. (2005). *Metodología de la investigación* (Primera). Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. https://books.google.com.ec/books/about/Metodología_de_la_Investigación.html?id=r4yrEW9Jhe0C&redir_esc=y
- Rodríguez, Lady, & Archila, N. (2015). *Estudio de la preparación de formulaciones Estireno-Caucho y Caucho-Metacrilato de metilo, utilizando poliestireno postconsumo* [Universidad Industrial de Santander].

- <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2015/156387.pdf>
- Saldivar, E., & Vivaldo, E. (2013). *Handbook of Polymer, Synthesis, Characterization and Progressing*. John Wiley & Sons, Inc. <https://digilib.bppt.go.id/sampul/9781118480793.pdf>
- Scheirs, J., & Priddy, D. (2003). *Modern Styrenic Polymers : Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. John Wiley & Sons Inc. <https://www.bookdepository.com/es/Modern-Styrenic-Polymers-John-Scheirs/9780471497523>
- Seymour, R., & Carraher's, C. (2003). *Polymer Chemistry* (6th ed.). Marcel Dekker, Inc. <https://www.researchgate.net/publication/332246057>
- Stirrer Shafts with Blade | BOLA*. (2022). <https://www.bola.de/en/stirrer-shafts-with-blade-bola?c=0>
- Styrene Producers Association. (2018). *Styrene Monomer: Safe Handling Guide*. Plastics Europe. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications>
- Tanvir, A., Faruq, M., & Nor A zah, Y. (2014). Applications of Polystyrene and its role as a base in Industrial Chemistry. In C. Lynwood (Ed.), *Polystyrene : synthesis, characteristics, and applications* (pp. 269–280). Nova Science.
- Vivaldo, E., Wood, P. E., Hamielec, A. E., & Penlidis, A. (1997). An Updated Review on Suspension Polymerization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(4), 939–965. <https://doi.org/10.1021/IE960361G>
- Vodnik, V., Dzunuzovic, E., & Dzunuzovic, J. (2014). Synthesis and characterization of polystyrene based nanocomposites | Request PDF. In C. Lynwood (Ed.), *Polystyrene: Synthesis, Characteristics and Applications* (pp. 201–240). Nova Science. <https://engage.aiche.org/HigherLogic/System/DownloadDocumentFile.ashx?DocumentFileKey=2ab3ffd4-f005-40f1-992d-d6cfcc664741&ssopc=1>
- Wang, Y., Zhai, S., Sun, H., & Zou, H. (2020). Preparation of cylinder-like polystyrene-silica composite particles. *Polymer*, 211, 123094. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2020.123094>
- Widjaja, E. (2011). Suspension Polymerization of Styrene Using Zinc Oxide as a Suspension Agent Greek letters. *Journal of Materials Science and Engineering*, 1, 404–409.

- Winslow, F. H., & Matreyek, W. (2002). Particle Size in Suspension Polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry*, 43(5), 1108–1112. <https://doi.org/10.1021/IE50497A031>
- Wolters, D., Meyer-Zaika, W., & Banderman, F. (2001). Suspension Polymerization of Styrene with Pickering Emulsifiers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 286(2), 94–106. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/1439-2054%2820010201%29286%3A2%3C94%3A%3AAID-MAME94%3E3.0.CO%3B2-5>
- Xie, G., Pan, P., & Bao, Y. (2016). Online monitoring of drop/particle size and size distribution in liquid-liquid dispersions and suspension polymerizations by optical reflectance measurements. *Journal of Applied Polymer Science*, 43632–43642. <https://doi.org/10.1002/app.43632>
- Yang, B., & Takahashi, K. (2001). Effect of an unsteady agitation method on drop coalescence characteristics in suspension polymerization of styrene. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 79(5), 760–764. <https://doi.org/10.1002/CJCE.5450790509>
- Yang, B., Takahashi, K., & Takeishi, M. (2000). Styrene Drop Size and Size Distribution in an Aqueous Solution of Poly(vinyl alcohol). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(6), 2085–2090. <https://doi.org/10.1021/IE990709I>
- Yuan, H. G., Kalfas, G., & Ray, W. H. (2006). Suspension Polymerization. *Journal of Macromolecular Science*, 31(2–3), 215–299. <https://doi.org/10.1080/15321799108021924>

5 ANEXOS

Anexo I: Peso molecular, solubilidad y densidad de los compuestos

Las propiedades de los compuestos empleados se muestran en la Tabla A1.

Tabla 5.1

Compuesto	Peso molecular	Solubilidad en agua	Densidad (20°C)
PVA	57000-66000	0,2 g/100 mL	1,27 g/cm ³
FeSO ₄	151,9	35,4 g/ 100 mL (30°C)	1,9 g/cm ³
TiO ₂	79,94	Insoluble	4,23 g/cm ³
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ H ₂ O	252,07	1.8 g/100 mL (30°C)	2.22 g/cm ³

Budavari, S (ed.) The Merck Index Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals; Merck and Co., Inc.: Rahway, NJ, 1989; p 256. (Citar Santa Cruz)

Anexo II: Guía de prácticas de polímeros- EPN



PRÁCTICA N° 2

Polimerización en Suspensión

1. Objetivos

- Obtener poliestireno en suspensión (poliestireno perlado).
- Calcular el rendimiento de la reacción.

2. Fundamento teórico

La polimerización en suspensión hace referencia a la polimerización en un sistema acuoso con un monómero como fase dispersa. La ventaja principal de este tipo de polimerización es el fácil control del calor de polimerización, la suspensión o el polímero granular resultante puede ser directamente utilizado. Entre las desventajas se pueden citar que requiere una agitación continua y que el producto obtenido debe ser lavado, secado y posiblemente compactado.

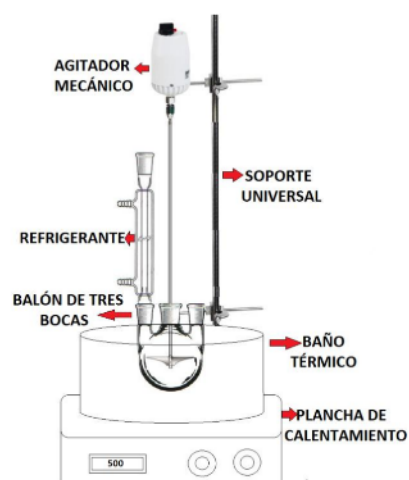
El proceso se diferencia de la polimerización en emulsión por la localización del iniciador y por el tamaño de partícula.

En una polimerización en suspensión típica el iniciador está disuelto en la fase dispersa, y el tamaño de las partículas del monómero en suspensión tienen entre 0,01-0,5 cm de diámetro, y requiere la utilización de un polímero soluble en agua (típico coloide protector) con el fin de aumentar la viscosidad de la fase acuosa, y evitar que las partículas coalescan.

3. Procedimiento

- Armar un reactor de 500 mL de tres bocas esmeriladas provisto de agitación mecánica, refrigerante y embudo de adición, en un baño térmico a 85 °C.
- Añadir la cantidad calculada de agua y luego de PVA con agitación.
- Añadir rápidamente, mediante el embudo de adición la mezcla del estireno y el peróxido de benzoilo.
- Dejar reaccionar durante 2.5h a 85 °C.
- Incrementar la temperatura a 90 °C durante media hora.
- Descargar el reactor y filtrar el sólido
- Secar en una estufa a 70 °C durante una hora.
- Pesar y calcular el rendimiento.
- Envasar

Nota: Durante todo el tiempo de reacción no se debe parar la agitación



4. Tratamiento de Datos

En la Tabla 1 se detalla la cantidad de reactivo para obtener 250 gramos de mezcla inicial.

Tabla 1 Dosificación de reactivos para 250 gramos de mezcla inicial.

Reactivo	%	[g]
Estireno	14,49	
Peróxido de benzoilo	0,42	
Agua	84,88	
Poli vinil alcohol	0,20	
TOTAL	100,00	

En la Tabla 2 se detalla la cantidad de polímero que se obtuvo luego de realizar la práctica.

Tabla 2 Peso de polímero

Masa [g]	1	2	3
Papel filtro seco			
Papel filtro más poliestireno			
Poliestireno			
TOTAL POLIESTIRENO			
RENDIMIENTO			

Anexo III: Hojas de especificación del monómero e iniciadores

- Monómero



CERTIFICATE OF ANALYSIS

Consignee: RESIQUIM S.A
P.O. No.: CONF PED 30/12/2021-1
Product: STYRENE MONOMER 100ppm
Code: STYRENE 100PPM-HL-03
Batch Number: LOT211320-089
Quantity: 17.600,00 KG
Manufacture date: JAN/2022
Expiration date: SEP/2022

PROPERTIES	SPECIFICATIONS	RESULTS
Purity, %	99.9 Min	99.9
Color, Pt-Co	10 Max	10
Aldehyde as Benzaldehyde, mg/kg	100 Max	36
Peroxides (As H ₂ O ₂), mg/kg	50 Max	3
Polymer, ppm	1 Max	1
Inhibitor as P-Tbc, ppm	100	100
Benzene, mg/kg	1 Max	<1
Ethylbenzene, mg/kg	500 Max	433
Water, mg/kg	200 Max	96

Recibido: 2022-05-05

Electronic document.
Signature is not required.

- **Iniciador AIBN**

Universal Selector[™]
by SpecialChem

[View online product page](#)

Peroxan AZDN

Technical DataSheet | Supplied by Pergan

2,2'-Azodiisobutyronitrile. Used for polymerization of styrene, vinylchloride, vinylidenechloride, acrylonitrile, acrylates and methacrylates.

Product Type	Polymerization Initiators / Inhibitors / Catalysts
Chemical Composition	2,2'-Azodiisobutyronitrile
CAS Number	78-67-1
Masterbatch	No
Physical Form	Powder
Product Status	COMMERCIAL
Applications/ Recommended for	ABS Polymerization
Bio Based	No

Peroxan AZDN Properties

Property	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Molecular weight	164.2		
Assay	> 98 %		
Active nitrogen assay	> 16.71 %		
Bulk density@20°C	500 kg/m3		

Lasted edited November 05, 2020
<http://polymer-additives.specialchem.com>
1

- **Iniciador Peróxido de Benzoilo**

17/5/22, 12:42

PEROXAN BP-25 WD - PERGAN GmbH - The Peroxide Company

[Acetaldehyde](#) [News](#) [Contact](#) [Terms & conditions](#) [Cookie settings](#) [Privacy policy](#) [Le](#)
[Company](#) [Organic peroxides](#) [Safety](#) [Sustainability](#) [MSDS](#) [Career](#)

PEROXAN BP-25 WD

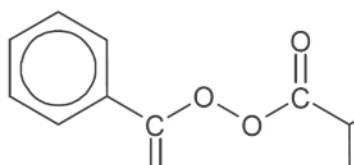
Diacyl peroxides

Description

Dibenzoylperoxide
75%, Powder , water damped

PEROXAN BP-25 WD is used for the (co)polymerization of styrene, acrylonitrile, vinylacetate, acrylates and methacrylates.

[« back](#)



Molecular weight:
CAS No.:

<https://www.pergan.com/en/products/peroxan-bp-25-wd.html>

1/3

242.2
94-36-0

[Acetaldehyde](#)
[News](#)
[Contact](#)
[Terms & conditions](#)
[Cookie settings](#)
[Privacy policy](#)
[Le](#)
[Company](#)
[Organic peroxides](#)
[Safety](#)
[Sustainability](#)
[MSDS](#)
[Career](#)

Peroxide assay:
 Active oxygen assay:
 Bulk density at 20°C:

white powder
appx. 75%
appx. 4.95%
630 kg/m³

Half life time

in chlorobenzene:

t _{1/2}	10h	1h	1min
bei	71°C	91°C	132°C

Storage

Maximum storage temperature (Ts max):
 Minimum storage temperature (Ts min):
 Storage stability as from date of delivery:

30°C
 5°C
 6 months

Hazardous reactions

Organic Peroxides are more or less stable products but will decompose under the influence of heat. To minimize a loss of quality during storage, it is important that the recommended maximum storage temperature is not exceeded. If a minimum storage temperature is given, an undesirable process such as a solidification or phase separation, is known to occur below this temperature.

Safety characteristics

SADT: 80°C



The SADT (Self Accelerating Decomposition Temperature) is the lowest temperature at which a self-accelerating decomposition may occur.

Application	Polymerization
-------------	----------------

[Acetaldehyde](#)
[News](#)
[Contact](#)
[Terms & conditions](#)
[Cookie settings](#)
[Privacy policy](#)
[Le](#)
[Company](#)
[Organic peroxides](#)
[Safety](#)
[Sustainability](#)
[MSDS](#)
[Career](#)

Temperature range: 80 to 100°C
Dosing: 0,1 to 0,5 phr

Polymerization of acrylates and methacrylates:
PEROXAN BP-25 WD can be used as initiator for the solution, bulk and suspension (co)polymerization of acrylates and methacrylates. After dissolving in the monomer, the aqueous phase of the peroxide may be separated.

Temperature range: 65 to 100°C
Dosing: 0,1 to 0,3 phr

Other applications:
PEROXAN BP-25 WD may also be used for the (co)polymerization of acrylonitrile, vinylacetate and allyl monomers.

Packaging

26.7kg cardboard box (4 bags of 6.7 kg each)

Major decomposition products

Benzoic acid, Benzene, Carbon dioxide

Safety and handling

Please refer to the material safety data sheet (MSDS) for information concerning safe storage, use and handling of PEROXAN BP-25 WD. This information should be thoroughly reviewed prior to acceptance of this product. The MSDS is available for downloading at www.pergan.com or through contacting Pergan directly.

The information presented herein is true and accurate and to the best of our knowledge, but without any guarantee. Since the conditions of use are beyond our control we disclaim any liability, including for patent infringement, incurred in connection with the use of these products or suggestions.

PERGAN
The Peroxide Company

sales@pergan.com

Anexo IV: Espectros infrarrojo de los reactivos empleados

- **Monómero**

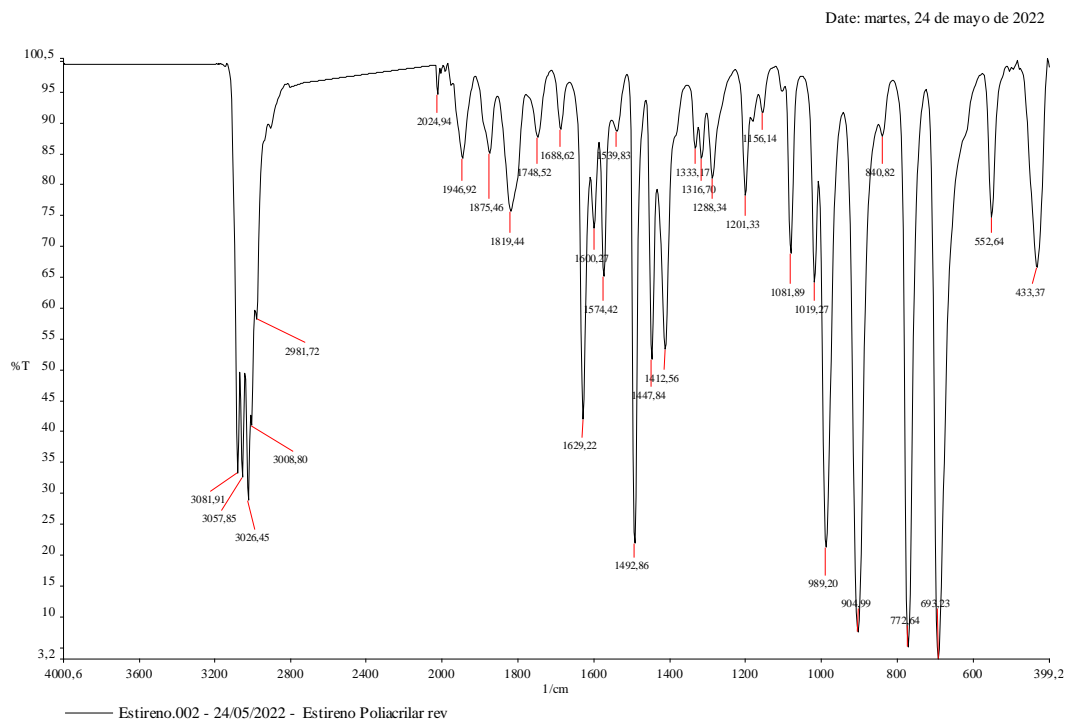


Figura A1. Espectro del monómero empleado. Donación de Acrilux al laboratorio del CIAP.

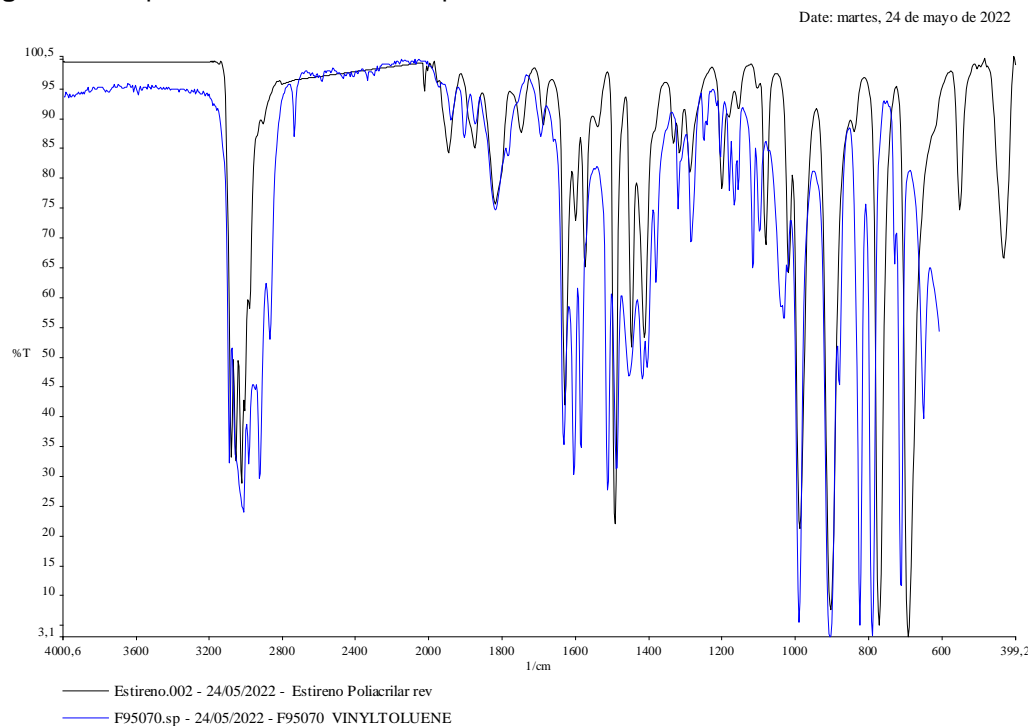


Figura A2. Comparación del espectro del monómero empleado (negro) con el estándar estireno (azul).

- **Iniciador AIBN**

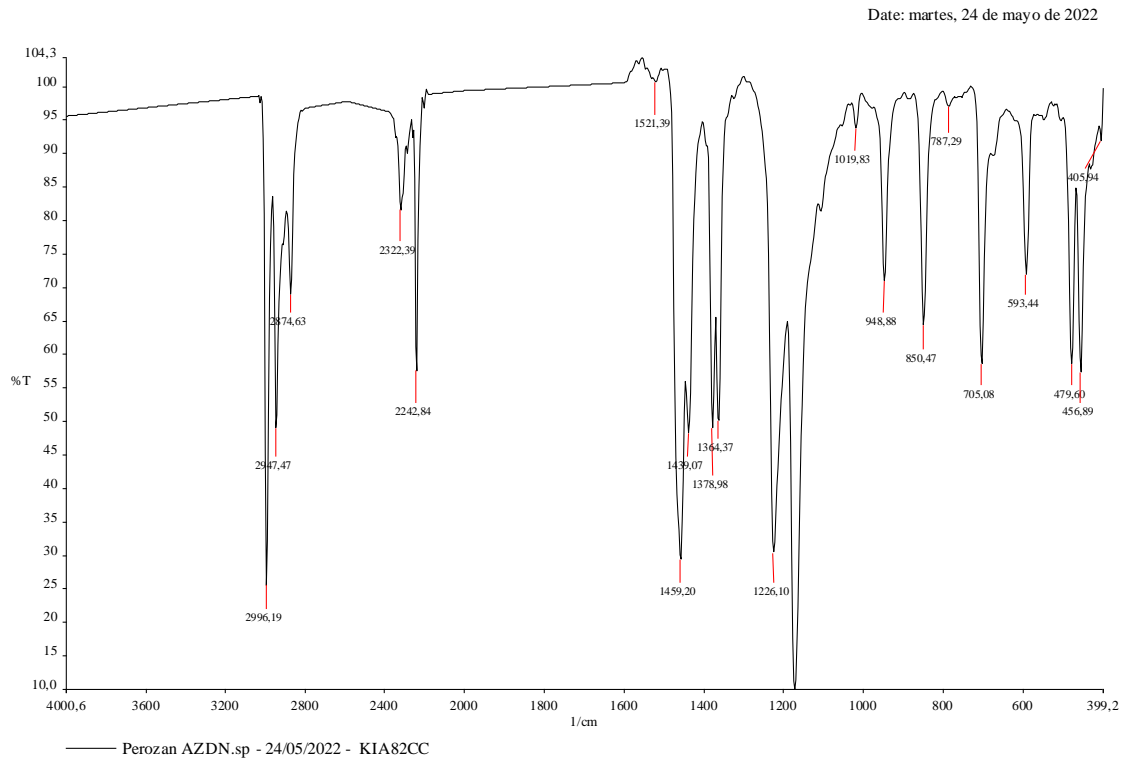


Figura A1. Espectro del iniciador empleado. Donación de Acrilux al laboratorio del CIAP.

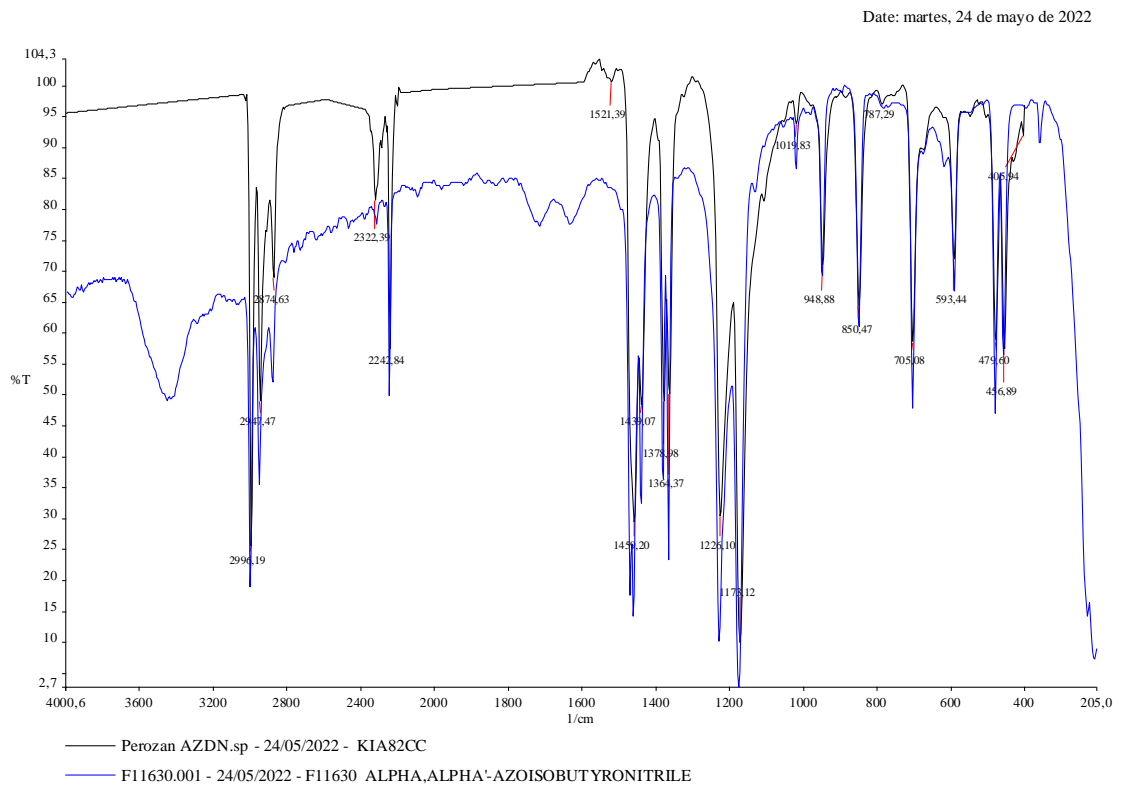


Figura A2. Comparación del espectro del iniciador empleado (negro) con el estándar azobisisobutironitrilo (azul).

- **Iniciador Peróxido de Benzoilo**

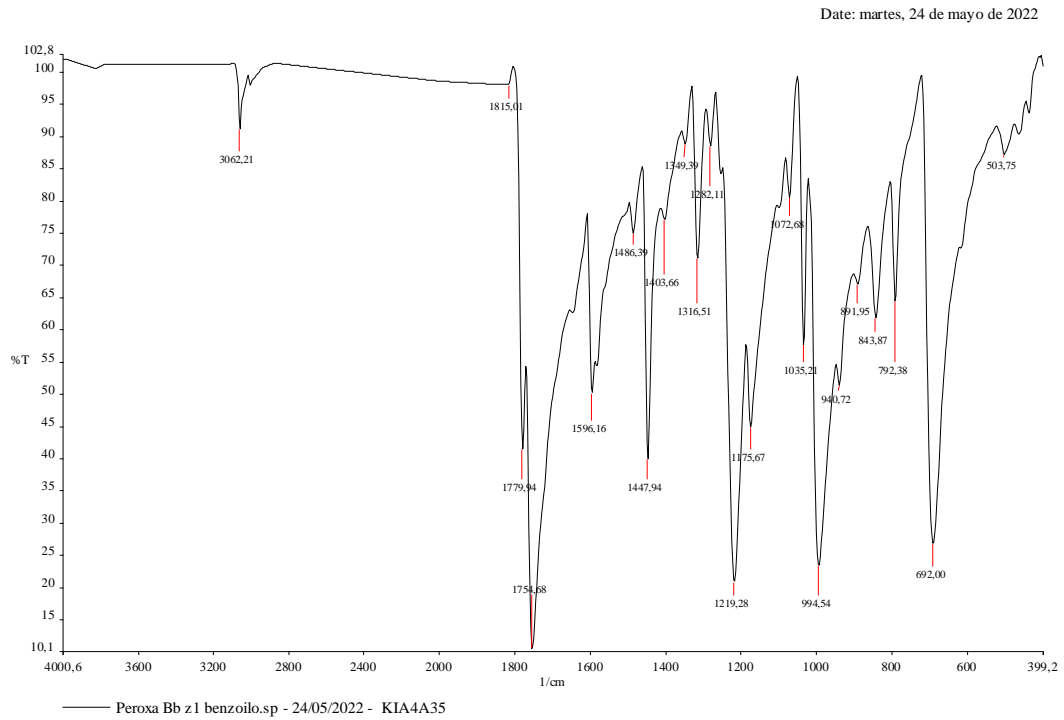


Figura A1. Espectro del iniciador empleado. Donación de Acrilux al laboratorio del CIAP.

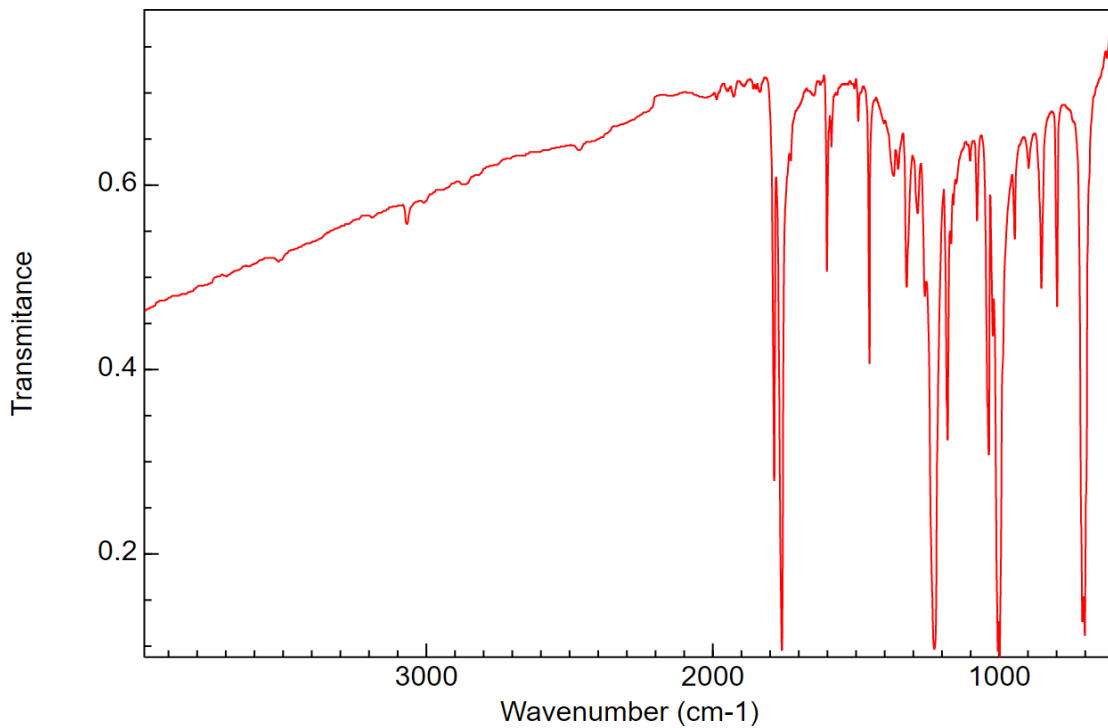


Figura A1. Espectro estándar del peróxido de benzoilo. (National Institute of Standards and Technology, 2021)

Anexo V: Datos experimentales del análisis de granulometría

Tabla III-A: Peso de producto obtenido en cada ensayo

	Monómero	Peso producto	Rendimiento
FP2-8	36,225	33,34	92,04
FP2-9	36,225	34,65	95,65
FP2-10	36,225	22,25	61,42
FP2-11 (PVA)	36,225	32,09	88,59
PVA + MCMP (90:10)	36,225	32,96	90,99
PVA + TiO ₂	36,225	33,06	91,26
PVA + FeSO ₄	36,225	33,81	93,33
PVA + MCMP (80:20)	36,225	34,29	94,66

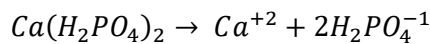
Tabla III-B: Datos del análisis granulométrico

Malla #	Abertura del tamiz (µm)	FP2-8		FP2-9		PVA		PVA + MCMP (90:10)	
		Peso retenido (g)	% Retenido	Peso retenido (g)	% Retenido	Peso retenido (g)	% Retenido	Peso retenido (g)	% Retenido
4	4750	0,25	0,77	1,18	3,79	0	0,00	0,96	2,942
10	2000	13,1	40,27	9,09	29,18	2,2	6,90	3,94	12,075
14	1400	9,66	29,70	10,16	32,62	2,63	8,25	1,62	4,965
18	1000	4,5	13,83	5,31	17,05	5,29	16,59	3,28	10,052
20	850	1,49	4,58	1,34	4,30	4,8	15,06	5,41	16,580
30	600	2,25	6,92	1,61	5,17	9,79	30,71	11,54	35,366
40	425	0,89	2,74	1,12	3,60	4,2	13,17	4,52	13,852
50	300	0,31	0,95	0,77	2,47	1,89	5,93	1,17	3,586
60	250	0,04	0,12	0,21	0,67	0,38	1,19	0,1	0,306
<60	200	0,04	0,12	0,36	1,16	0,7	2,20	0,09	0,276
	Peso Tamizado	32,53	100	31,15	100	31,88	100	32,63	100

Tabla III-C: Datos del análisis granulométrico

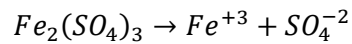
Malla #	Abertura del tamiz (µm)	PVA + TiO2		PVA + FeSO4		PVA + MCMP (80:20)	
		Peso retenido (g)	% Retenido	Peso retenido (g)	% Retenido	Peso retenido (g)	% Retenido
4	4750	1,97	6,04	0,21	0,628	0	0,000
10	2000	6,2	19,01	4,01	11,984	25,82	76,685
14	1400	1,34	4,11	2,32	6,934	5,33	15,830
18	1000	6,23	19,10	7,32	21,877	1,33	3,950
20	850	6,71	20,58	7,55	22,564	0,62	1,841
30	600	8,04	24,66	8,29	24,776	0,51	1,515
40	425	1,81	5,55	2,36	7,053	0,05	0,149
50	300	0,28	0,86	0,97	2,899	0	0,000
60	250	0,02	0,06	0,21	0,628	0,01	0,030
<60	200	0,01	0,03	0,22	0,658	0	0,000
	Peso Tamizado	32,61	100	33,46	100	33,67	100

Anexo VI: Cálculos de la fuerza iónica



Concentración: $1,868 \times 10^{-3} M$

$$\mu = \frac{1}{2} [(1,868 \times 10^{-3})(+2)^2 + (2 \times 1,868 \times 10^{-3})(-1)^2] = 0,006 M$$



Concentración: $3,099 \times 10^{-3} M$

$$\mu = \frac{1}{2} [(2 \times 3,099 \times 10^{-3})(+3)^2 + (3 \times 3,099 \times 10^{-3})(-2)^2] = 0,046 M$$