

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MICROESFERAS
POLIMÉRICAS**

**EFEECTO DEL TIPO Y CANTIDAD DE INICIADOR EN LA
OBTENCIÓN DE MICROESFERAS DE POLIESTIRENO POR
POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN**

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

PEDRO DENNIS ROCHA CHÁVEZ

Pedro.rocha@epn.edu.ec

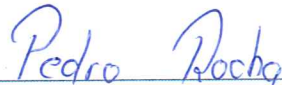
DIRECTOR: Francisco Javier Quiroz Chávez

Francisco.quiroz@epn.edu.ec

DMQ, marzo de 2023

CERTIFICACIONES

Yo, Pedro Dennis Rocha Chávez 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.



PEDRO DENNIS ROCHA CHÁVEZ

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Pedro Dennis Rocha Chávez, bajo mi supervisión.



FRANCISCO JAVIER QUIROZ CHÁVEZ
DIRECTOR

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.

Pedro Dennis Rocha Chávez

Francisco Javier Quiroz Chávez

ÍNDICE DE CONTENIDO

CERTIFICACIONES	I
DECLARACIÓN DE AUTORÍA	II
ÍNDICE DE CONTENIDO	III
RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO.....	1
1.1 Objetivo general.....	1
1.2 Objetivos específicos.....	1
1.3 Alcance.....	2
Fase de diseño.....	2
Fase de implementación.....	2
Análisis de resultados.....	2
1.4 Marco teórico.....	3
Consideraciones generales	3
Mecanismos de polimerización.....	3
Técnicas de polimerización.....	5
2 METODOLOGÍA.....	7
2.1 Materiales.....	7
Reactivos.....	7
Configuración de sistemas.....	8

2.2	Método.....	11
	Formulación base	11
	Variación del iniciador.....	19
	Caracterización del producto final.....	20
3	RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	21
3.1	Formulación base	21
	Modificaciones en primer sistema de polimerización en suspensión.....	21
	Modificaciones en segundo sistema de polimerización en suspensión	22
3.2	Rendimiento	24
	Rendimiento en función del tipo de iniciador.....	24
	Rendimiento en función de la cantidad de polímero	25
3.3	Distribución granulométrica	26
3.4	Morfología.....	27
	Morfología en función de partículas de distinto tamaño para un mismo ensayo.....	27
	Morfología en función de concentración de iniciador	28
3.5	Conclusiones	30
3.6	Recomendaciones	31
4	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32
5	ANEXOS	34
	ANEXO I	34
	ANEXO II	43

RESUMEN

El poliestireno es uno de los principales polímeros empleados en la industria, por lo que su síntesis es de alta importancia, existen múltiples formas de obtención donde la polimerización por suspensión es el más fácil y barato de efectuar. El presente trabajo de integración curricular tuvo como objetivo determinar el efecto de iniciador en el rendimiento del sistema, morfología, tamaño y distribución de tamaño de microesferas de poliestireno por polimerización en suspensión. Con las condiciones de reacción determinadas se realizó análisis de concentración de iniciador para Peróxido de Benzoilo (PB) y Azobisisobutironitrilo (AIBN). Se determinó que el rendimiento de reacción es directamente proporcional a la concentración de iniciador y el AIBN tuvo mayor rendimiento que PB debido a que la temperatura de reacción fue aproximadamente 80°C y la descomposición térmica del AIBN es cercano a esa temperatura. El análisis granulométrico determinó que la malla con mayor retención de microesfera fue de 600µm. La uniformidad en la dispersión de tamaños de microesferas aumentó para una mayor concentración de iniciador por el efecto Trommsdorff y el alto nivel de nucleación al inicio de la reacción. El poliestireno obtenido tiene forma de esferas, su única variación es la presencia de poros, el cual se presenta con el aumento de concentración de iniciador.

PALABRAS CLAVE: Polimerización en suspensión, Poliestireno, Peróxido de Benzoilo, AIBN, Iniciador térmico, Efecto de Trommsdorff.

ABSTRACT

Polystyrene is one of the main polymers used in the industry, so its synthesis is of high importance, there are multiple ways of obtaining where suspension polymerization is the easiest and cheapest to perform. The present curricular integration work aimed to determine the initiator effect on system performance, morphology, size and size distribution of polystyrene microspheres by suspended polymerization. With the determined reaction conditions, initiator concentration analysis was performed for Benzoyl Peroxide (PB) and Azobisisobutyronitrile (AIBN). It was determined that the reaction performance is directly proportional to the initiator concentration and the AIBN had higher yield than PB because the reaction temperature was approximately 80°C and the thermal decomposition of the AIBN is close to that temperature. The granulometric analysis determined that the mesh with the highest microsphere retention was 600µm. Uniformity in the dispersion of microsphere sizes was increased for a higher initiator concentration by the Trommsdorff effect and the high level of nucleation at the start of the reaction. The polystyrene obtained is shaped like spheres, its only variation is the presence of pores, which occurs with the increase in initiator concentration.

KEYWORDS: Polymerization in suspension, Polystyrene, Benzoyl Peroxide, AIBN, Thermal Initiator, Trommsdorff Effect.

1 DESCRIPCIÓN DEL COMPONENTE DESARROLLADO

La obtención de poliestireno vía polimerización en suspensión conlleva una serie de variables a controlar durante el proceso de reacción química el cual, a nivel industrial se lo realiza, típicamente, por el mecanismo de generación de radicales libres activados por la presencia de un "iniciador" inmerso en el monómero. El polímero resultante se lo obtiene en forma de microesferas cuyas características dependen marcadamente de las condiciones del medio de reacción y los componentes presentes.

En este componente se evaluará el desempeño de dos tipos de iniciadores sobre el rendimiento y las características de las microesferas obtenidas por polimerización en suspensión, para lo cual en una primera fase se implementará, a nivel laboratorio, un sistema de reacción apropiado, seguidamente, se desarrollará una formulación base que permita la obtención de microesferas con cada uno de los iniciadores; y, finalmente se variará en cada caso la cantidad de iniciador utilizado. Se realizará un análisis comparativo de las características del producto obtenido en cada prueba, para lo cual se evaluará la morfología, el tamaño y la distribución de tamaños.

1.1 Objetivo general

Determinar el efecto de iniciador en la producción de microesferas de poliestireno por la técnica de polimerización en suspensión

1.2 Objetivos específicos

1. Determinar las condiciones de reacción base para la polimerización en suspensión de estireno.
2. Obtener microesferas de poliestireno con dos tipos de iniciadores a distintas concentraciones.
3. Determinar la relación de la concentración del iniciador con el rendimiento del sistema.

4. Caracterizar las microesferas obtenidas mediante técnicas que permitan la evaluación de la morfología, tamaño y distribución de tamaños.

1.3 Alcance

Fase de diseño

Con base en la revisión bibliográfica se determinará un sistema de polimerización en suspensión y a partir de distintos ensayos preliminares se establecerá una formulación base. Con ello se procederá a probar el efecto del tipo y cantidad de iniciador a través de la fase de experimentación, finalmente, se evaluarán comparativamente los productos obtenidos.

Fase de implementación

Se probarán dos iniciadores: peróxido de benzoilo (PB) y 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) a diferentes concentraciones, para lo cual se implementará previamente un sistema de reacción y se establecerán las condiciones apropiadas de polimerización en suspensión (velocidad de agitación, temperatura, cantidad de estabilizante (PVA) y relación monómero/medio de dispersión) que permitan obtener de forma satisfactoria microesferas de poliestireno. Una vez establecidas las condiciones de polimerización y una formulación base, se realizarán experimentos para cada uno de los iniciadores y se variará en tres niveles de concentración con respecto a la formulación base. En cada prueba se evaluará: el rendimiento, la morfología (microscopía óptica), el tamaño y dispersión de tamaños de las microesferas (granulometría por tamices estandarizados ASTM).

Análisis de resultados

Se realizará una evaluación comparativa de las características de cada uno de los productos obtenidos, para establecer su influencia en el rendimiento y la calidad del producto. Además, a partir de fuentes bibliográficas se explicará el comportamiento de los distintos parámetros estudiados, con el fin de explicar los fenómenos tratados en este trabajo.

1.4 Marco teórico

Consideraciones generales

El poliestireno es un polímero rígido, altamente transparente (en ausencia de cargas y pigmentos) y de naturaleza frágil; es uno de los plásticos más ampliamente empleados debido a que es un material de, relativamente, fácil procesamiento, susceptible de colorearse y pigmentarse, resistente a ciertos ácidos, bases, agentes reductores y oxidantes, así como un buen aislante eléctrico. Por ello es el principal producto que se obtiene a partir del estireno (Wunsch, 2000) (Carraher, 2013).

Además, es un material que es viable económicamente para la producción de múltiples objetos y aplicaciones donde su versatilidad ha generado gran interés en distintas industrias que fabrican empaques, envases, juguetes, accesorios plásticos, artículos para el hogar, piezas de ingeniería, etc. Además del poliestireno convencional, al cual se lo conoce como **poliestireno cristal**, existe una variedad de copolímeros modificados para mejorar sus propiedades mecánicas, normalmente a expensas de sus propiedades ópticas y estéticas (McKeen, 2009) (Carraher, 2013).

Por lo mencionado, el poliestireno ha sido objeto de numerosas investigaciones a lo largo del tiempo, de esta forma se han descubierto los distintos mecanismos de polimerización de estireno como aniónico, catiónico, coordinación y por radicales libres (Carraher, 2013). Esta última es la más empleada a nivel industrial dado que su configuración de proceso es más simple para la polimerización y con una cinética favorable respecto a otros procesos (Pearce, Seon, Díaz, & Mikos, 2020) (Sato, Kamigait, & Sawamoto, 2012).

Mecanismos de polimerización

La polimerización por radicales libres es un subtipo de la polimerización por adición, la cual típicamente se lleva a cabo a partir de una serie de reacciones en cadena (Vincent, Álvarez, & Zaragoza, 2010). La generación de radicales libres se da por distintos medios como energía térmica, luz UV, haces de luz ionizantes, agentes químicos (iniciadores), energía eléctrica, etc. Los principales compuestos empleados como iniciadores son los peróxidos y los compuestos azoicos, debido a que enlaces N-N y O-O requieren bajas energías de disociación (Carraher, 2013) (Dietrich, 2009).

El mecanismo de reacción de la polimerización en cadena por radicales libres se da en 3 etapas que son: iniciación, propagación y terminación. Las ecuaciones de cada etapa se presentan a continuación.

Tabla 1.4.1. Ecuaciones de las etapas del mecanismo de reacción de la polimerización en cadena por radicales libres (Konstantinov & Broadbelt, 2019), (Seymour & Carraher, 2017), (Chanda, 2013) y (Carraher, 2013).

Iniciación	$I \rightarrow 2R \cdot$ $R \cdot + M \rightarrow RM \cdot$	<p>Formación de radicales libres</p> <p>Reacción de radical libre y monómero</p>
Propagación	$RM \cdot + M \rightarrow P_n \cdot$ $P_n \cdot + M \rightarrow P_m \cdot$	<p>Formación de cadenas polimérica</p> <p>Extensión de la cadena polimérica</p>
Terminación:	$P_n \cdot + P_m \cdot \rightarrow P_{n+m}$ $P_n \cdot + P_m \cdot \rightarrow P_n + P_m$	<p>Terminación por combinación</p> <p>Terminación por desproporción</p>

En la Tabla 1.4.1. se simboliza al iniciador y al radical libre como (I) y (R·) respectivamente. Se observa que el iniciador al reaccionar forma 2 radicales libres. La activación de los iniciadores depende de la naturaleza de estos, algunos se dan por descomposición térmica como es el caso de AIBN y PB (Camacho, Velazco, & Bucio, 2020).

A continuación, el radical libre obtenido reacciona con una molécula del monómero (M) transfiriéndole el centro activo para formar un nuevo radical libre (RM·) que es el origen del polímero. Como se indica en la Tabla 1.4.1.

La etapa de propagación es una reacción en cadena y es la continuación de la etapa de iniciación. Consiste en el crecimiento de la cadena a partir de la adición de un gran número de moléculas de monómero. El aumento del tamaño de la cadena se da por el electrón desapareado de la cadena radical que se une a un electrón del doble enlace carbono-carbono del monómero, el electrón que queda libre se convierte en el nuevo centro activo, que se transferirá a otro monómero. El proceso se lleva a cabo según la Tabla 1.4.1. donde $P_n \cdot$ y $P_m \cdot$ son las cadenas de tamaño de partícula n y m respectivamente.

Finalmente, la etapa de terminación se da por la desaparición del centro activo de la cadena. Existen dos vías: la combinación y la desproporción. En el primer caso, al encontrarse dos cadenas en crecimiento se combinan mediante los radicales libres. Mientras que, en el segundo, el centro activo de una cadena en crecimiento reacciona con un hidrógeno de otra cadena en crecimiento y da como resultado una cadena con su extremo insaturado. Estos dos mecanismos de terminación ocurren simultáneamente, sin embargo, frecuentemente uno prevalece sobre el otro según las características del monómero y la temperatura. Para el caso del poliestireno, la velocidad de reacción de la combinación es superior y por lo tanto este es el mecanismo que generalmente prevalece. Esta fase se indica en la ecuación Tabla 1.4.1., donde P es el polímero.

Técnicas de polimerización

La polimerización se puede llevar a cabo por distintas técnicas, entre las más comunes se encuentran: la polimerización en bloque, en solución, en suspensión y emulsión, en cada uno de los casos, además del monómero y el iniciador puede haber otros componentes como solventes y aditivos que permitan estabilizar el sistema (Bhat & Kandagor, 2014).

La polimerización en suspensión se caracteriza por la formación de pequeñas gotas de monómero que se tienen lugar en un medio, en la mayor parte de los casos es agua, para evitar la coalescencia de las gotas se emplea agitación vigorosa del medio, agentes dispersantes y estabilizantes que generalmente suelen tener un efecto de coloide protector (cuando son de naturaleza polimérica) de las gotas formadas (Pladis & Kiparissides, 2014).

La polimerización en suspensión se da, principalmente, en un sistema heterogéneo en el que se presente la fase orgánica y la fase acuosa. La fase orgánica está conformada por el monómero e iniciador y la fase acuosa es generalmente agua y estabilizadores (Guillén, 2009). La polimerización se desarrolla en las gotas de monómero, que se convierten en partículas esféricas sólidas (perlas) de polímeros con diámetro de partícula típicamente

entre 20 a 1000 μm . Para la obtención del producto final, se debe filtrar, purificar, lavar y secar.

Existen varios factores que afectan el proceso y las características finales del producto, entre los que se puede anotar:

- En el tamaño de las gotas influye la velocidad de agitación, la naturaleza y concentración del agente dispersante, la relación entre volumen de la fase dispersa y continua, la temperatura y la viscosidad de las fases.
- La forma de las perlas está relacionada con la solubilidad del monómero y del polímero en las gotas (Espinoza, 2019).

Si bien desde hace mucho tiempo la polimerización en suspensión del estireno ha sido ampliamente estudiada por numerosos autores (Chaudhary & Sharma, 2019) (Tefera, Weickert, Bloodworth, & Schweer, 1994) (Valdo, Madera, Hamielec, & Penlidis, 1997), las condiciones particulares de cada configuración de laboratorio tienen que ser evaluadas y establecidas al momento de obtener un producto específico. Así, el tamaño, forma y material de los reactores; el tipo de agitación; la naturaleza de los reactivos utilizados; las condiciones atmosféricas, etc. determinan la necesidad de un estudio que permita obtener un producto con las características requeridas y conocida la influencia de dichos valores. En este sentido, este estudio pretende estandarizar las condiciones de obtención del poliestireno en el laboratorio de síntesis química del Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros (CIAP), y que este estudio se convierta en un punto de partida para la modificación y aplicación de este material en distintas aplicaciones mediante futuras investigaciones.

2 METODOLOGÍA

Se realizó una recopilación bibliográfica sobre distintas metodologías para la polimerización en suspensión del estireno, y de esta manera disponer de una configuración de laboratorio con los reactivos e implementos necesarios para poder obtener el producto deseado. A continuación, se realizó un grupo de experimentos para reconocer los parámetros y los efectos que generaron en la síntesis de poliestireno hasta poder conseguir una formulación base y el procedimiento que permita la formación de microesferas de poliestireno.

Una vez establecida la formulación base, se llevaron a cabo una serie de experimentos donde se hizo una variación del iniciador en lo concerniente a su concentración y el tipo de iniciador. Con los productos obtenidos en los respectivos ensayos se realizaron pruebas de caracterización de tamaño y morfología mediante análisis granulométricos y microscopía óptica.

2.1 Materiales

Reactivos

Los reactivos utilizados en el proyecto se presentan a continuación

Tabla 2.1.1. Reactivos empleados para el sistema de polimerización por suspensión

Nº	Nombre	Características	Procedencia
1	Estireno	Estado líquido Incoloro Nocivo en caso de inhalación.	Donación de industrias de Quito
2	Agua destilada	Estado líquido Incoloro	Laboratorio de síntesis del CIAP
3	Alcohol Polivinílico (PVA)	Estado sólido Blanco Forma de perlas	Laboratorio de síntesis del CIAP
4	Peróxido de Benzoilo (PB)	Estado sólido Blanco En polvo	Laboratorio de síntesis del CIAP

5	2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN)	Estado sólido Blanco En polvo	Donación de industrias de Quito
---	---	-------------------------------------	------------------------------------

En el caso del estireno su manipulación se hizo con mucha precaución debido a su toxicidad. En su mayoría los reactivos empleados fueron administrados por el CIAP.

Configuración de sistemas

Los sistemas de polimerización en suspensión constaron de un reactor, capaz de permitir la suministración de los distintos reactivos, un agitador mecánico, una fuente de calentamiento al reactor y un sistema de refrigeración.

Se requiere el reactor tenga al menos 3 bocas, esto con el fin de poder acoplar el sistema de refrigeración, el agitador mecánico y uno para la adición de los reactivos. Por ello, el reactor será la principal diferencia entre las configuraciones realizadas en el proyecto. Según las guías de referencia, la simplicidad, y la facilidad de armado se realizaron 2 configuraciones para la polimerización en suspensión.

PRIMER SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN

El procedimiento inicial empleado para la polimerización en suspensión de estireno fue obtenido basada la Guía de la Universidad de Buenos Aires. Sin embargo, se realizaron modificaciones de algunos instrumentos con la finalidad de simplificar el sistema el original.

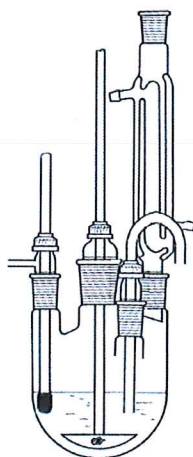


Figura 2.1.1. Sistema de polimerización por suspensión (Polímeros Sintéticos, 2005)



Figura 2.1.2. Primer sistema de polimerización por suspensión

En las Figuras 2.1.1. y 2.1.2. se observan algunas diferencias entre ambos sistemas como la forma del reactor, las aberturas de las bocas, ausencia del tubo sacamuestras y la forma de la hélice del agitador. Las variaciones se dieron porque no se requería sacar muestras a medida que se daba la reacción y el cambio de la hélice del agitador se realizó para obtener una mejor agitación en la mezcla.

SEGUNDO SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN

Se adaptó un segundo sistema de polimerización en suspensión, dado que los resultados del primer sistema no dieron productos deseables. El sistema se basó según la guía de la Escuela Politécnica Nacional (EPN), el cual facilitó su armado porque está conformado por

materiales e instrumentos disponibles en el laboratorio de síntesis del CIAP; además, se tenía la constancia de que el sistema ya había sido empleado en las instalaciones y había dado como resultado productos deseables.

La principal diferencia del primer sistema con el segundo sistema es el reactor. El reactor del primer sistema tenía forma cilíndrica con un volumen de 1L, mientras que en el segundo se empleó un balón de 3 bocas de 500mL de volumen. Debido al cambio de reactores se empleó un recipiente de menor volumen para el baño maría.

El esquema de la guía de la EPN se visualiza en la Figura 2.1.3.

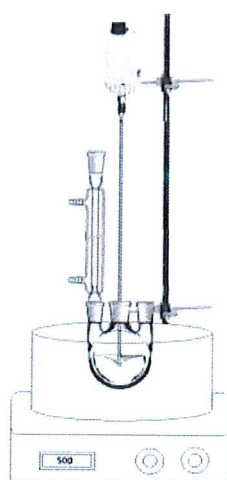


Figura 2.1.3. Sistema de polimerización por suspensión

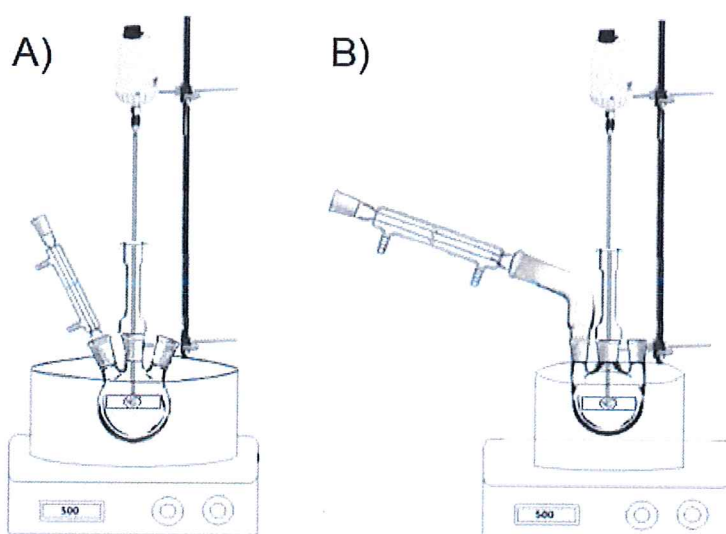


Figura 2.1.4. Segundo sistema de polimerización por suspensión

En la Figura 2.1.4. se presentan 2 sistemas de polimerización por suspensión debido a que se empleó una misma corriente de agua para enfriar ambos sistemas, lo que facilitó la puesta en marcha de distintos ensayos.

Los sistemas de la Figura 2.1.4. fueron similares, pero sus arreglos difirieron por la disposición de las bocas del reactor. Las bocas laterales de los sistemas A y B eran inclinados y rectos, respectivamente. En el caso del sistema B el tubo refrigerante no podía acoplarse al balón directamente porque el motor de agitación lo impedía, por ello se adecuó un codo que permitió adaptar el tubo refrigerante al sistema.

2.2 Método

Formulación base

En un inicio, los procedimientos de polimerización en suspensión fueron obtenidos de la "Guía de Trabajos Prácticos" de la Universidad de Buenos Aires y de la guía de prácticas de la EPN. Las formulaciones de cada guía se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 2.2.1. Formulaciones guía de polimerización por suspensión

Reactivo	Formulación (Universidad de Buenos Aires)		Formulación (EPN)	
	Cantidad (g)	Porcentaje (%)	Cantidad (g)	Porcentaje (%)
Estireno	50	7,676	36,225	14,49
Iniciador	0,5	0,077	1,05	0,42
Agua	600	92,116	212,5	84,88
PVA	0,5	0,5	0,5	0,2
Fosfato de calcio	0,1	0,015	0	0
Vaselina	0,25	0,038	0	0

POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN - PRIMER SISTEMA

En el primer sistema se tomaron como referencia 2 formulaciones: una de la universidad de Buenos Aires y la otra de la Escuela Politécnica Nacional, la composición de cada una se indica en la Tabla 2.2.1. Debido a que los instrumentos manejados en el proyecto fueron de volúmenes distintos a los que describían las guías, se emplearon los porcentajes de cada reactivo y así adaptar la cantidad de los reactivos para distintas bases de mezcla. Además, existieron más variables que controlar como fueron la velocidad del agitador, el tiempo de reacción y el tipo de iniciador.

Para el primer sistema se realizaron 7 ensayos, en la Tabla 2.2.2. se presentan los porcentajes y cantidades empleadas para cada reactivo. Además, se indica la cantidad total de cada mezcla.

Tabla 2.2.2. Formulaciones de polimerización por suspensión para el primer sistema

Reactivos	N°1 Total = 868,01 g		N°2 Total = 800 g		N°3 Total = 800 g		N°4 Total = 800 g	
	%	Masa (g)	%	Masa (g)	%	Masa (g)	%	Masa (g)
Estireno	7,676	66,67	7,676	61,41	14,49	115,92	7,676	61,41
Iniciador	0,077	0,67 (AIBN)	0,077	0,61 (AIBN)	0,42	3,36 (AIBN)	0,008	0,06 (PB)
Agua	92,116	800	92,116	736,93	84,86	678,88	92,186	737,49
PVA	0,077	0,67	0,077	0,61	0,2	1,6	0,007	0,61
Fosfato de calcio	---	---	0,015	0,12	0,02	0,16	0,015	0,12
Vaselina	---	---	0,038	0,31	---	---	0,038	0,31
Reactivos	N°5 Total = 800 g		N°6 Total = 800 g		N°7 Total = 500 g			
	%	Masa (g)	%	Masa (g)	%	Masa (g)		
Estireno	7,68	61,41	7,68	61,41	14,49	72,45		
Iniciador	0,08	0,614 (AIBN)	0,08	0,614 (AIBN)	0,42	2,1 (PB)		

Agua	92,12	736,93	92,12	736,93	84,88	424,4
PVA	0,08	0,614	0,08	0,614	0,2	1
Estireno	7,68	61,41	7,68	61,41	14,49	72,45
Iniciador	0,08	0,614 (AIBN)	0,08	0,614 (AIBN)	0,42	2,1 (PB)

Además, en la Tabla 2.2.3. se presenta un resumen sobre las modificaciones realizadas a medida que se avanzó con el desarrollo de los ensayos.

Tabla 2.2.3. Modificaciones de polimerización por suspensión para el primer sistema

Ensayo	Modificaciones
1	1.- Velocidad de agitación: 270 rpm. La guía de la universidad de Buenos Aires indicaba una velocidad entre 1000 a 1200 rpm. 2.- La solución de agua y PVA se agregó al reactor sin haber disuelto este último. 3.- Parar el sistema antes de 3 horas
2	1.- Velocidad de agitación: 257 rpm. 2.- Adición de 500 g de sal de cocina al baño maría.
3	1.- Velocidad de agitación: 255 rpm. 2.- Agregar la solución del monómero se da a partir de este ensayo mediante un embudo de adición. 3.- Parar el sistema antes de tiempo. 4.- Disolución de 500 g de sal en el baño maría
4	1.- Velocidad de agitación: 100 rpm. 2.- Aumento de velocidad de agitación: 200 rpm a la 1h30 de haber empezado la reacción. 3.- A partir de este ensayo la preparación de la primera solución se realizó mediante agua destilada a ebullición. 4.- Prolongación de la reacción a 3 horas y media. 5.- Utilizar Peróxido de Benzoilo en lugar de AIBN
5	1.- Velocidad de agitación variable: 200 rpm (0-90 min), 150 rpm (90-120 min) y 100 rpm (120-180 min). 2.- Calentamiento de la vaselina previamente a mezclar con el monómero.

6	1.- Velocidad de agitación variable: 250 rpm (0-90 min), 200 rpm (90-120 min) y 150 rpm (120-180 min).
7	1.- Emplear peróxido de benzoilo como iniciador. 2.- Masa total de mezcla se redujo a 500 g.

Los cambios realizados se realizaron a partir de los efectos que distintos parámetros generaban, se interpretó cada uno y así adaptar nuevas condiciones a los posteriores ensayos.

POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN – SEGUNDO SISTEMA

Se realizaron 8 ensayos con el segundo sistema y solo se empleó la formulación de la EPN. En la Tabla 2.2.4. se presentan los porcentajes y cantidades empleadas de los reactivos en cada ensayo, así como las cantidades totales de cada mezcla. Al igual que el primer sistema, nuevamente se realizaron modificaciones tras relacionar los efectos de algunas variables con el producto final.

Tabla 2.2.4. Formulaciones de polimerización por suspensión para el segundo sistema

Reactivos	N°8 Total = 250 g		N°9 Total = 250 g		N°10 Total = 250 g		N°11 Total = 250 g	
	%	Masa (g)	%	Masa (g)	%	Masa (g)	%	Masa (g)
Estireno	14,49	36,225	14,49	36,225	14,49	36,225	14,49	36,225
Iniciador	0,42	1,05 (PB)	0,42	1,05 (PB)	0,21	0,525 (PB)	0,21	0,525 (PB)
Agua	84,88	212,2	84,88	212,2	84,88	212,2	84,88	212,2
PVA	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5
Reactivos	N°12 Total = 250 g		N°13 Total = 250 g		N°14 Total = 250 g		N°15 Total = 250 g	
	%	Masa (g)	%	Masa (g)	%	Masa (g)	%	Masa (g)
Estireno	14,49	36,225	14,49	36,225	14,49	36,225	14,49	36,225
Iniciador	0,21	0,525 (PB)	0,21	0,525 (PB)	0,21	0,525 (PB)	0,1	1,05 (PB)

Agua	84,88	212,2	84,88	212,2	84,88	212,2	84,88	212,2
PVA	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	0,4	1

Asimismo, en la Tabla 2.2.5. se describen las alteraciones efectuadas en cada ensayo, en la que se describen las variaciones a distintos parámetros.

Tabla 2.2.5. Modificaciones de polimerización por suspensión para el primer sistema

Ensayo	Modificaciones
8	1.- Baño maría a partir de 86°C 2.- Velocidad de agitación variable: 150 rpm de 0 a 90 min y 200 rpm de 90 a 180 minutos.
9	1.- Velocidad de agitación: 250 rpm.
10	1.- Variación de concentración de iniciador a la mitad.
11	1.- No lavado de estireno. 2.- La tapa del reactor se retiró a tiempo de 2h40 de reacción 3.- Tiempo de reacción: 3h30 .
12	1.- Lavado de estireno con solución de NaOH a 5%.
13	1.- Velocidad de agitación: 300 rpm. 2.- Sin lavado de estireno.
14	1.- Tiempo de adición de monómero a 1 min.
15	1.- Duplicar la cantidad de PVA: 0.4%.

Las variaciones se realizaron hasta conseguir un producto con características deseadas. Asimismo, a medida que se avanzó con el desarrollo de distintos ensayos las modificaciones empezaron a ser más específicas hasta alcanzar un procedimiento estandarizado.

La primera fase finalizó con la obtención de una formulación base y un procedimiento estándar para la polimerización en suspensión de estireno, que cumplió con dar un producto con características aceptables.

ENSAMBLADO DEL SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN DEFINITIVO

Una vez realizados distintos ensayos se estableció un sistema fijo de polimerización, donde se procuró utilizar los mismo instrumentos y materiales, esto con el objetivo de asegurar condiciones constantes entre cada ensayo. A continuación, se presenta el esquema empleado.

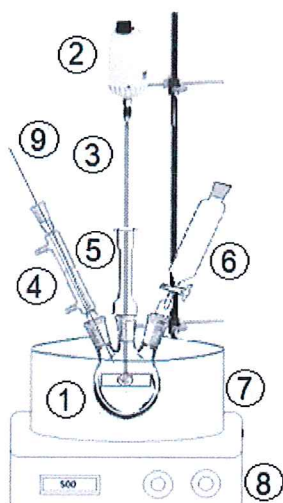


Figura 2.2.1. Sistema de polimerización por suspensión empleado

Tabla 2.2.6. Materiales e instrumentos empleados para el sistema de polimerización por suspensión

N°	Nombre
1	Balón de 3 bocas
2	Motor de agitación
3	Varilla de agitación con hélice de teflón rectangular
4	Refrigerante
5	Cierre de agitación (KPG)
6	Embudo de adición
7	Recipiente de agua
8	Plancha de calentamiento
9	Manguera de nitrógeno

Previamente, a realizar el ensamblado de los materiales se realizó un recubrimiento con cinta de teflón a los instrumentos con bocas esmeriladas por 2 razones: para evitar rozamientos y cortes en los mismos y generar un sellado más seguro que impedía la fuga de vapores.

PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN

El proceso que se describe a continuación fue aplicado para distintas condiciones de iniciador, por lo que no se especifican el tipo ni cantidad. Además, el sistema fue realizado en una campana de extracción de gases debido a la toxicidad del estireno y de los iniciadores.

Inicialmente, se preparó el sistema, por ello se ajustó el motor de agitación al soporte universal, esto para facilitar el armado del sistema debido a que la manipulación fue complicada por su peso y tamaño. Después, se ingresó la varilla de agitación con la hélice con orientación vertical en la boca de la mitad del balón de 3 bocas, una vez dentro la varilla con una espátula se orientaba la hélice en posición horizontal. Luego se acopló a la varilla un KPG y posteriormente, se ajustó la varilla al motor de agitación con cuidado para evitar rupturas de la varilla. De igual forma, se acopló en la boca izquierda del balón al tubo refrigerante y se hizo pasar por el interior de éste la manguera de nitrógeno hasta la base de la boca del balón.

A continuación, se realizaron 2 soluciones. Para la primera mezcla se tomó un vaso de precipitación donde se agregaron 212,2 mL de agua destilada y se lo calentó hasta punto de ebullición, alcanzado ese estado se adicionó 1 g de PVA, para facilitar la disolución de este último se empleó un agitador magnético. Generalmente, el PVA solía adherirse al agitador magnético por lo que se empleaba una espátula para despejarlo. Paralelamente, se calentó al baño maría del sistema.

Una vez disuelto el PVA se adicionó la mezcla por la boca derecha del balón, prontamente se adaptó un termómetro en la misma boca, se prendió el motor de agitación con una velocidad de 300 rpm y por último se hizo pasar una ligera corriente de nitrógeno. Previo a la adición se encendió el sistema de refrigeración. A continuación, en un vaso de precipitación de 100 mL se adicionó 36,225 g de estireno y luego éste fue trasvasado a un embudo de adición con la llave de paso cerrada, luego al embudo se agregó el iniciador y se agitó hasta conseguir una mezcla homogénea.

Antes de agregar la segunda mezcla se verificó que la temperatura de la primera solución fuera de 80°C. Se retiró al termómetro y en su lugar se colocó al embudo con la segunda solución, se abrió la llave del embudo y se controló su adición para que ésta fuera añadida en 1 minuto. Inmediatamente después de que la última gota de la segunda solución fue agrega se tomó el tiempo y se cerró la llave de paso del embudo.

Cabe mencionar que todas las etapas que involucraron la manipulación del estireno como la preparación de la solución y su adición debieron ser realizados con una mascarilla con filtros de gases orgánicos y con la precaución de no verter ningún líquido.

El tiempo de reacción fue de 3h30, durante el proceso de polimerización se controló el nivel del agua del baño maría a partir de adiciones de agua en ebullición, también se verificó cada 30 minutos que la corriente de nitrógeno estuviera en funcionamiento. En el tiempo de 3h10 de haber iniciado la reacción, se retiró el embudo de adición del balón, con el fin de evaporar el monómero no reaccionado.

Completado el tiempo de reacción se retiró el tubo refrigerante y el baño maría. Se separó la varilla de agitación del motor y de igual forma se retiró el KPG. A continuación, con una espátula se hizo girar a la hélice de la varilla a una posición vertical, para poder retirarlo del balón. El desarmar el sistema se realizó lo más rápido posible, dado que generalmente poliestireno se formaba en la hélice, lo que llegaba a generar dificultades para mover la hélice o para retirarlo del balón.

En caso de que se hubiera podido retirar o no la varilla del balón se procedía a enfriar al reactor. Una vez enfriado, se filtraba a la mezcla, para ello se emplearon 2 mecanismos de filtración. El primero se compuso de un Erlenmeyer de 1L, un embudo y como filtro una tela y en la segunda un vaso de precipitación de 500 mL y un filtro de tela de café. Para ambos casos, primero se pesó al filtro y luego se procedió a filtrar la mezcla del reactor, después se lavó al reactor con 20 mL de agua destilada para recolectar cualquier producto adherido a las paredes del balón y nuevamente se vertió el líquido en el filtro, este proceso se repitió 3 veces.

Posteriormente, se secó lo retenido en un secador a 80°C durante 4 horas. Completado el tiempo mencionado se pesó el filtro con precaución de perder producto final.

Variación del iniciador

En la siguiente fase del proyecto se empleó un enfoque cuantitativo debido a que solo se estudió el efecto de una variable, que fue el iniciador en la polimerización en suspensión de estireno. Para ello se hizo una revisión bibliográfica sobre el iniciador y análisis con la información obtenida en la primera fase del proyecto.

CONDICIONES DE LOS ENSAYOS

En total se realizaron 6 ensayos definitivos, sin tomar en cuenta al ensayo base. En la Tabla 2.2.7. se presenta la formulación base para la polimerización en suspensión. Las cantidades de cada reactivo están en función de una mezcla de 250 g

Tabla 2.2.7. Cantidades y porcentajes de cada reactivo de la formulación base

Reactivo	Porcentajes (%)	Cantidad (g)
Estireno	14,49	36,225
Agua	84,90	212,250
Iniciador	0,21	0,525
PVA	0,4	1,000

Se realizaron 2 tipos de modificaciones en el iniciador, sobre el tipo de iniciador y la cantidad de iniciador. Los ensayos de tipo de iniciador fueron PB y AIBN y los ensayos de cantidad de iniciador se realizaron para un porcentaje de iniciador de 0.1%, 0.15% y 0.25% para una base de 250 g de mezcla.

Tabla 2.2.8. Cantidades y porcentajes de iniciador en los distintos ensayos definitivos

Porcentaje de iniciador	N° Ensayo	PB (g)	AIBN (g)
0,15	1	0,375	---
	2	---	0,375
0,10	3	0,250	---
	4	---	0,250
0,25	5	0,625	---
	6	---	0,625

En la Tabla 2.2.8. se presentan el tipo y cantidad de iniciador empleado en cada ensayo. Para mantener el sistema lo más constante posible las cantidades de los demás reactivos fueron los mismos que indica la Tabla 2.2.7.

Caracterización del producto final

En la última fase se caracterizó al producto final de aquellos ensayos que dieron como resultado microesferas de poliestireno.

ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

Para el tamizado se emplearon tamices estandarizados ASTM. Se emplearon 9 mallas.

A continuación, se pesó y registró cada tamiz, para luego ensamblar los tamices en una columna en orden descendente desde la base de este. Se colocó la muestra a analizar en el tamiz más grueso o el tamiz de la parte superior de la columna.

A la columna de tamices se sometió a movimientos vibratorios de forma manual, durante 3 minutos. Por último, se pesó nuevamente cada tamiz y se registró su peso.

ANÁLISIS MORFOLÓGICO

Con los datos registrados en el análisis granulométrico se reconoció a las 3 mallas que mayor cantidad de muestra retuvieron. Una vez identificados dichas mallas, se tomó una muestra de poliestireno de cada una y se colocó en una caja Petri.

Para el análisis se empleó un estereomicroscopio con un acoplamiento de un lente polarizador, el cual facilitó la identificación de microesferas traslucidas y opacas entre la muestra. El estereomicroscopio estaba conectado a un sistema de fotografía el cual permitió realizar capturas para cada muestra. Las capturas realizadas fueron hechas con acercamientos del lente de 2x.

Las capturas fueron guardadas para su posterior análisis.

3 RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

3.1 Formulación base

La obtención de una fórmula y procedimiento base fue un conjunto de ensayos de prueba y error, con el fin de facilitar la manipulación de reactivos e instrumentos. Por ello, se realizaron varias modificaciones o ajustes a medida que se daba cada ensayo, lo que se pudo observar en las Tablas 2.2.3 y 2.2.5.

Los ensayos de prueba y error se llevaron a cabo en 2 sistemas de polimerización por suspensión.

Modificaciones en primer sistema de polimerización en suspensión

Las modificaciones hechas en el primer sistema se realizaron con el fin de agilizar la producción de microesferas de poliestireno. Los cambios se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.1.1. Parámetros a distintas condiciones y sus problemas para el primer sistema polimerización en suspensión

Parámetro	Condición	Generación
Velocidad de agitación (VA)	1.- VA superior o igual 270 rpm. 2.- VA: 250 rpm 3.- VA variable ascendente: inicio 100 rpm, a la mitad a 200 rpm. 4.- VA variable descendente: cambia cada 90 minutos.	1.- Vibración del violenta del motor, generó desestabilización del sistema. 2.- Generación de vórtices en la mezcla, generó acumulación monómero, formación de masa amorfa. 3.- Evitar aglomeración de polímero y formación de 2 fases en el reactor. 4.- Evitar formación de masa alrededor de las hélices del agitador y aumentar dispersión del monómero.
Adición de reactivos	1.- Solución acuosa y orgánica, sin disolver los solutos. 2.- Embudo de adición para solución orgánica.	1.- Solutos se adhirieron a las paredes del vaso de precipitación, pérdida de reactivos. 2.- Adición más sencilla, estireno es un compuesto tóxico.

	3.- Calentamiento de agua en la preparación de solución acuosa.	3.- PVA es más sencillo de disolver.
Baño María	1.- Disolución de 500 g de sal en baño maría	1.- Aumentar la temperatura del baño maría
Iniciador	1.- Utilizar PB en lugar de AIBN	1.- Conocer la naturaleza del PB, menos reactivo que AIBN, masas amorfas más pequeñas.
Tiempo de reacción	1.- Parado de sistema antes de 3 horas de reacción. 2.- Aumentar el tiempo de reacción a 3h30 (VA variable descendente).	1.- Formación de masas amorfas que al ser agitadas generaban una vibración violenta al sistema. 2.- Mezcla con apariencia viscosa, para evitar ese aspecto se aumentó el tiempo.

Los parámetros presentados en la Tabla 3.1.1. son una recopilación de las distintas condiciones empleadas en los primeros ensayos de prueba y error. Además, se presenta las consecuencias de estas condiciones, a pesar de que cada cambio permitió una mejor estabilización del sistema, se decidió cambiar de sistema debido a que la formación de microesferas fue nula.

Modificaciones en segundo sistema de polimerización en suspensión

Los conocimientos adquiridos en el primer sistema de polimerización en suspensión fueron empleados en el segundo sistema, como fueron en la adición de reactivos y tiempo de reacción.

Los parámetros que se analizaron fueron menos, así como sus modificaciones, no obstante, debido al cambio del reactor se presentaron nuevos fenómenos que dieron lugar a nuevos cambios. Los principales fenómenos se observan a continuación

Tabla 3.1.2. Diferencias entre los 2 sistemas de polimerización en suspensión y sus efectos

Parámetro	Sistemas	Diferencia	Efecto
Hélice de agitador	Primero	Hélice de ancla	Generación de un vórtice en el centro de la mezcla. Acumulación de monómero sobre o bajo la hélice
	Segundo	Hélice de medialuna	Ausencia de vórtices a misma VA. Acumulación de monómero alrededor de la hélice.
Baño María	Primero	Recipiente capaz de cubrir a un reactor cilíndrico de 1L	Temperatura de baño maría alrededor de 75°C.
	Segundo	Recipiente capaz de cubrir un reactor de 3 bocas de 500 mL	Temperatura de baño maría alrededor de 85°C.
Motor mecánico	Primero	Cambio de VA manual	Estable bajo los 270 rpm
	Segundo	Cambio de VA digital	Estable superior a los 400 rpm

Diferenciar los parámetros y sus efectos de la Tabla 3.1.2. es necesario porque las condiciones para los nuevos ensayos de prueba y error son nuevas. La variación de parámetros realizados para el segundo sistema se da a continuación.

Tabla 3.1.3. Parámetros a distintas condiciones y sus problemas para el segundo sistema polimerización en suspensión

Parámetro	Condición	Generación
Velocidad de agitación (VA)	1.- VA variable descendente: de 150 rpm a 200 rpm 2.- VA: 250 rpm 3.- VA: 300 rpm	1.- No generar masas amorfas. Acumulación de masa en la hélice 2.- Disminución de acumulación de masa en la hélice. 3.- Microesferas de poliestireno de diámetro inferior a las obtenidas a 250 rpm

Lavado de estireno	No lavado de estireno	Formación de mejores microesferas de poliestireno.
Adición de monómero	Tiempo de adición de monómero en 1 minuto	Estandarizar los ensayos y aumentar la reproducibilidad del procedimiento.
Concentración de PVA	Duplicar la cantidad de PVA: 0,4%	Mayor dispersión de las gotas en el medio de reacción.

Las condiciones en los parámetros que se indican en la Tabla 3.1.3 son más específicas debido a que en estos ensayos de prueba y error, ya se alcanzó a obtener microesferas de poliestireno y lo que se buscaba era obtener un mejor producto.

3.2 Rendimiento

En la Tabla 3.2.1. se presentan el peso registrado del producto filtrado y secado de cada ensayo definitivo y su respectivo rendimiento.

Tabla 3.2.1. Rendimiento de polimerización en suspensión para cada ensayo definitivo.

N° Ensayo	Cantidad de iniciador (g)	Tipo de Iniciador	Peso del producto filtrado (g)	Rendimiento (%)
1	0,375	PB	30,89	85,19
3	0,250		23,49	64,84
5	0,625		34,18	94,35
2	0,375	AIBN	32,12	88,66
4	0,250		26,95	74,39
6	0,625		34,10	94,13

Rendimiento en función del tipo de iniciador

Al comparar los ensayos 1 con 2, 3 con 4 y 5 con 6, se observa que para los 2 primeros grupos el rendimiento fue mayor para los ensayos que emplearon como iniciador el AIBN. Esto se puede atribuir a la temperatura de descomposición que son 65 y 80°C para AIBN

y PB, respectivamente. Por lo tanto, el iniciador de AIBN haya podido generar mayor cantidad de radicales libres que los producidos por el PB(Camacho, Velazco, & Bucio, 2020). Cabe mencionar, que debido al sistema empleado solo se controló la temperatura del baño maría, el cual fue de 80°C, por lo tanto, existe la posibilidad que la temperatura de la mezcla fuera menor.

En la Figura 3.2.1. se visualiza que los ensayos definitivos 3 y 4, no se obtuvieron microesferas de poliestireno. En el resto de los ensayos definitivos las microesferas de poliestireno no se pueden diferenciar a simple vista por lo que se las tuvo que caracterizar.

Rendimiento en función de la cantidad de polímero

En la Tabla 3.2.1 se observa que el rendimiento va aumentando a medida que la cantidad del iniciado lo hace, lo que se traduce en que el rendimiento es directamente proporcional a la cantidad de iniciador (Kumbhare, 2014). En el caso de los ensayos 3 y 4, los rendimientos son los más bajos, dado que una gran cantidad de polímero viscoso se adhirió a las paredes del reactor y de la hélice del agitador. Inicialmente el producto final contenía microesferas, pero se deshicieron una vez se realizó el proceso de filtrado.



Figura 3.2.1. Producto final del ensayo 3 (A) y ensayo 4 (B).

En la Figura 3.2.1. se visualiza cómo el polímero adoptó la forma del embudo en el que se realizó la filtración. Este comportamiento puede explicarse por 2 fenómenos, el primero es la relación de iniciador-monómero, el cual es directamente proporcional a la conversión. El ensayo 3 y 4 son los ensayos con menor relación iniciador-monómero, lo que explica que la conversión del monómero fue menor a los demás ensayos (Kumbhare, 2014). El segundo fenómeno fue que el sistema no alcanzó el efecto Trommsdorff, el cual se da una vez alcanzado un cierto porcentaje de conversión de monómero (Victoria, 2016). El efecto

Trommsdorff es una auto aceleración del sistema que provoca el aumento de la velocidad de reacción por el aumento de viscosidad en el sistema y genera la ralentización de la etapa de terminación, de esta forma da paso al crecimiento de las cadenas con el monómero restante (Pintos, 2018).

Dado que el AIBN al ser más reactivo por su descomposición, generaría una mayor conversión que el PB, por ende, se formarían las microesferas con mayor rapidez. Lo mencionado se puede verificar en la Figura 3.2.1. porque el producto final del ensayo 6 a pesar de haber formado una masa, se observa que esta masa estuviera formada por microesferas, caso contrario del producto del ensayo 5 porque solo tiene forma de una masa compacta.

3.3 Distribución granulométrica

Solo se tomaron en cuenta los productos obtenidos por los ensayos 1, 2, 5 y 6, dado que fueron los únicos ensayos en los que se obtuvieron microesferas de poliestireno.

Las Figuras 3.3.1. y 3.3.2. presentan similitudes y es la presencia de 2 picos para una concentración de 0.15% de iniciador. Nuevamente, el fenómeno se relaciona con el efecto de Trommsdorff, dado que los ensayos con concentración de 0.25% de iniciador mantuvieron ese estado más tiempo, permitió que las cadenas pudieran crecer y así obtener una mayor cantidad de microesferas de 600 μm .

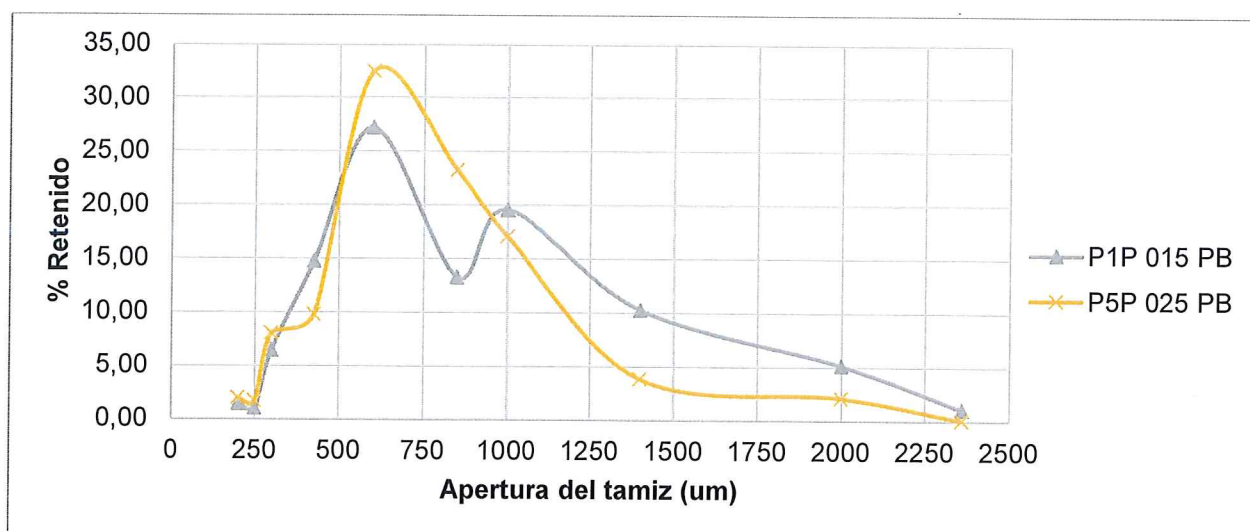


Figura 3.3.1. Perfil de distribución granulométrica para distintas concentraciones de PB

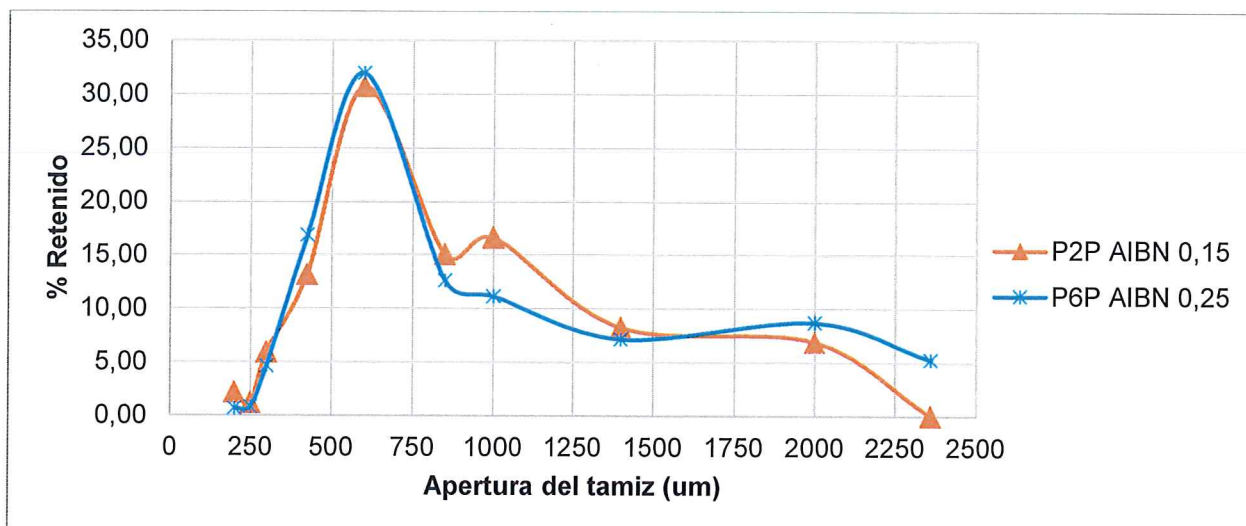


Figura 3.3.2. Perfil de distribución granulométrica para distintas concentraciones de AIBN

Con respecto a la distribución de tamaño se observa que es más uniforme a mayor concentración de iniciador, se explica porque ante el aumento de concentración de iniciador se provocó una mayor nucleación al inicio de la reacción y dio lugar a que el crecimiento del polímero sea similar en el contenido de la mezcla (Darvishi, Nasr, & Bagheri, 2015).

Adicionalmente, se observa que, para los 4 ensayos, se retuvo mayor cantidad de microesferas en la malla de 600um, lo que indica que el tamaño de las microesferas no está principalmente afectado por la concentración o el tipo de iniciador. Según bibliografía la variable que influye en mayor medida este parámetro es la velocidad de agitación (Chaudhary & Sharma, 2019).

3.4 Morfología

Nuevamente, se analizaron solo las muestras de los ensayos 1, 2, 5 y 6.

Morfología en función de partículas de distinto tamaño para un mismo ensayo

El análisis se da para las 3 mallas que mayor cantidad retuvo de microesferas. Las capturas realizadas para el ensayo 1 en la Figura 3.4.1.

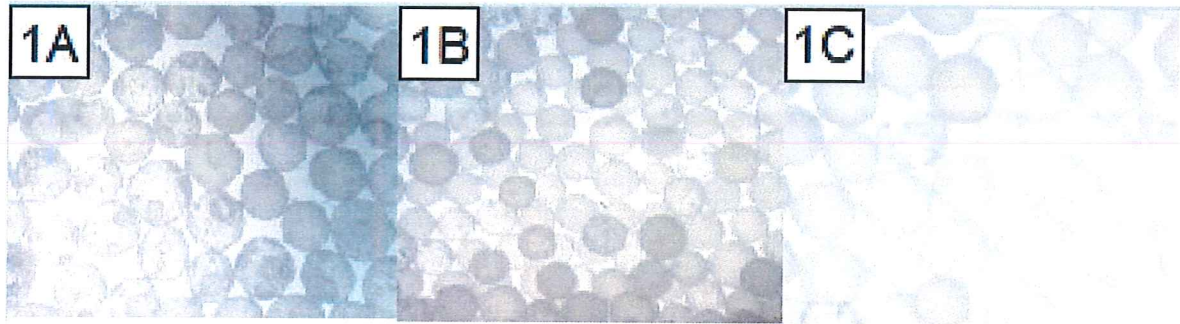


Figura 3.4.1. Capturas de estereomicroscopio de las partículas del ensayo 1. 1A) microesferas de malla 18, 2A) microesferas malla 30 y 3A) microesferas malla 40

En la Figura 3.4.1. no se observan grandes variaciones con respecto a la forma del poliestireno, dado que en los 3 casos presentan formas esféricas. No obstante, la principal diferencia que se visualiza es que la fotografía 1A, que corresponde para la malla 18, las esferas presentan poros, un fenómeno que ocurre cuando las esferas se forman inestablemente, lo que ocurre ante la deficiencia de agente dispersor, en este caso PVA. Asimismo, se puede adjudicar la porosidad por colisión de partículas que al impactar se difundieron (Chaudhary & Sharma, 2019).

Morfología en función de concentración de iniciador

Se analizó las microesferas retenidas en la malla 30 para cada ensayo, los resultados se visualizan en la Figura 3.4.2.

La Figura 3.4.2. presenta que las formas del poliestireno retenido en la malla 30 para cada ensayo tiene forma esférica. No obstante, la porosidad en las microesferas se repite, en este caso con el aumento de la concentración de iniciador.

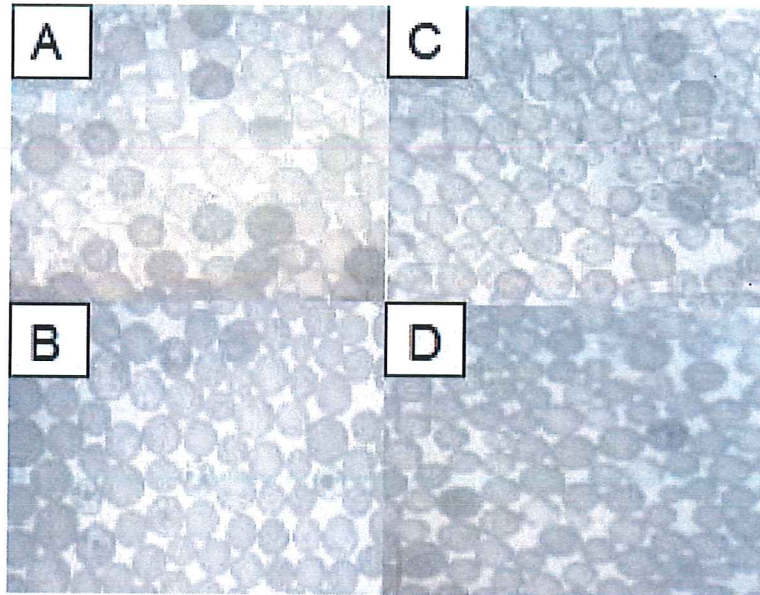


Figura 3.4.2. Capturas de estereomicroscopio de las partículas de malla 30 de cada ensayo. A) Ensayo 1 (PB 0.15%), B) Ensayo 2 (AIBN 0.15%), C) Ensayo 5 (PB 0.25%) y D) Ensayo 6 (AIBN 0.25%)

Para el caso de las fotografías A y C que son entre PB a 0.15% y 0.25%, respectivamente. Con el aumento de iniciador la probabilidad de colisiones aumenta, lo que genera el efecto indicado en la sección anterior.

Con respecto al tipo de iniciador no se observan claras diferencias, por lo que se desistió en realizar un análisis más profundo a este parámetro.

3.5 Conclusiones

Las condiciones de reacción base de la polimerización en suspensión fueron con concentraciones en peso de agua, estireno y PVA iguales a 84.78%, 14.49% y 0.4%, respectivamente, las cuales permitieron la obtención de microesferas de poliestireno

El rendimiento del sistema es directamente proporcional a la concentración de iniciador como se observa en los ensayos definitivos de PB para concentración de 0,25g, 0,375g y 0,625g sus rendimientos fueron de 64,84%, 85,19% y 94,35%, respectivamente.

A una temperatura de 80°C el rendimiento de AIBN es mayor al PB, pero a distintas condiciones de temperatura del sistema el rendimiento puede variar porque ambos iniciadores son térmicos.

La dispersión de las microesferas de poliestireno es inversamente proporcional a la concentración de iniciador, esta característica se debe al efecto Trommsdorff y a la nucleación de monómero en la reacción.

A partir de la distribución de partícula se determinó que el tamaño predominante de las microesferas de poliestireno fue de 600µm.

Para microesferas de poliestireno de tamaño de 600µm, la única diferencia visible en la morfología fue la formación de poros, el cual es directamente proporcional a la concentración de iniciador.

La formación de poros se atribuye a la deficiencia de agente dispersor (PVA) y a demasiada velocidad de agitación con respecto a la concentración que generaron posibles colisiones entre partículas.

3.6 Recomendaciones

Para garantizar la reproducibilidad del proceso de polimerización en suspensión especificado en este proyecto se debe efectuar a las condiciones especificadas porque su modificación provocaría falencias en la obtención de microesferas.

Por facilidad de la metodología se recomienda que las soluciones acuosas y orgánicas deben ser homogenizadas previo a su utilización, reactivos como el PVA, PB y AIBN, debido a que no se disuelven con facilidad y en el proceso de filtración es recomendable emplear telas porque en caso de utilizar papel filtro, el proceso podría ser tardío y poco eficiente.

A las condiciones de reacción base empleadas, la concentración de iniciador deber ser superior a 0.1% en peso, para evitar la formación de una masa aglomerada de poliestireno o caso contrario se debe aumentar el tiempo de reacción.

Las particularidades de mejoras del proyecto es analizar más niveles de concentración para reconocer más efectos de la cantidad de iniciador en la morfología y también variar el efecto de temperatura lo que permitiría comprender mejor el efecto del tipo de iniciador en una polimerización en suspensión.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bhat, G., & Kandagor, V. (2014). Synthetic polymer fibers and their processing requirements. En D. Zhang, *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers* (págs. 3-30). Cambridge: Woodhead.
- Camacho, L., Velazco, M., & Bucio, E. (2020). Chapter 9 - Aqueous polymerizations. En B. R. Inamuddin, & A. Asiri, *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science: Organic Synthesis in Water and Supercritical Water* (págs. 275-318). Ámsterdam: Elsevier .
- Carraher, C. (2013). *Introduction to Polymer Chemistry*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis group.
- Chanda, M. (2013). *Introduction to Polymer Science and Chemistry*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Chaudhary, V., & Sharma, S. (2019). Effect of various synthesis parameters on styrene-divinylbenzene copolymer properties. *Journal of Porous Materials*.
- Darvishi, R., Nasr, M., & Bagheri, R. (2015). S-PVC grain morphology: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
- Departamento de Química Orgánica. (2005). *Polímeros Sintéticos*. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires.
- Dietrich, B. (2009). Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes. *International Journal of Polymer Science*, 10.
- Espinoza, A. (2019). *Efecto de la porosidad de materiales base piridinas para la remoción de fenol en agua* . Instituto Politécnico Nacional : Ciudad de México.
- Guillén, J. (2009). *Polimerización del Estireno Mediante Catalizadores Tipo Ziegler-Natta Soportados sobre SiO₂/Al₂O₃*. Mérida: Universidad de los Andes.

- Konstantinov, I., & Broadbelt, L. (2019). A quantum mechanical approach for accurate rate parameters of free-radical polymerization reactions. En M. Soroush, *Computational Quantum Chemistry* (págs. 17-46). Ámsterdam: Elsevier Inc.
- Kumbhare, M. (2014). Effect of Initiator-Monomer Ratio in Polymerization of Vinyl Acetate. *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, 80-83.
- McKeen, L. (2009). *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*. Oxford: Elsevier.
- Pearce, H., Seon, Y., Díaz, L., & Mikos, A. (2020). 2.6.3 - Tissue Engineering Scaffolds. En *Biomaterial Science* (págs. 1317-1334). Elsevier.
- Pintos, E. (2018). *Modelado matemático avanzado de procesos de polimerización por adición-fragmentación reversible*. Bahía Blanca: Universidad Nacional del Sur.
- Pladis, P., & Kiparissides, C. (2014). *Polymerization Reactors*. Obtenido de Science Direct : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124095472109084>
- Reynoso, S. (2018). *Los Polímeros Plásticos*. Ciudad de México.
- Satoh, K., Kamigait, M., & Sawamoto, M. (2012). 3.13 - Transition Metal Complexes for Metal-Catalyzed Atom Transfer Controlled/Living Radical Polymerization. En *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (págs. 429-461). Elsevier.
- Victoria, D. (2016). *Comportamiento Anómalos en Polimerización Vía Radicales Libres*. Saltillo: CIQA.
- Vincent, M., Álvarez, S., & Zaragoza, J. (2010). *Ciencia y tecnología de polímeros*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- Wunsch, J. (2000). *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications*. Shropshire: Rapra Technology Limited.

5 ANEXOS

ANEXO I

Procedimiento primer sistema de polimerización por suspensión

El proceso que se describe a continuación fue aplicado para distintas cantidades de reactivos, por lo que no se especifican cantidades. El procedimiento para el primer sistema de polimerización fue el siguiente:

En un inicio, se realizó el ensamblado del sistema, para ello se ajustó la posición del motor del agitador en el soporte universal, esto con el fin de facilitar el armado del sistema. El reactor cilíndrico está conformado por 2 partes, el recipiente cilíndrico y la tapa de 4 bocas. Previo a juntar ambas partes se acopló a la tapa de 4 bocas, una varilla de agitación con un cierre de agitación con arandela, el cual evita oscilaciones en la varilla.

Se aplicó una ligera capa de vaselina al borde del recipiente cilíndrico y luego se juntaron las 2 partes con un anillo metálico de 3 seguros cubiertos de plástico. Paralelamente, se armó un baño maría y se acopló el reactor al soporte universal con una abrazadera de cadena. Se procuró que el baño maría estuviera caliente previo a que el reactor se ajuste al sistema. Además, en las bocas del reactor se ensambló un tubo refrigerante y un termómetro. Debido a las dimensiones del reactor cilíndrico, se utilizó un recipiente metálico para el baño maría que contuviera suficiente agua para cubrir toda la mezcla del reactor y así mantener una misma temperatura a lo largo del reactor.

Para el lavado de estireno se colocó el estireno en un embudo de separación, después se agregó un tercio de la cantidad del estireno de solución de NaOH al 10%. Se agitó la mezcla hasta separar 2 fases, la fase inorgánica fue desechada, este proceso se repitió 2 veces con la solución de NaOH y tres veces con agua destilada.

Se pesaron el resto de los reactivos según su respectiva formulación y con ellos se realizaron 2 soluciones. Para la primera se colocó agua destilada, PVA y fosfato de calcio en un vaso de precipitación, se agitó la mezcla hasta conseguir una mezcla homogénea, para luego colocar la solución dentro del reactor mediante la boca libre y después de agrada la solución se tapó la boca con un tapón de vidrio, para evitar que la solución se evapore.

En la segunda solución se colocó el estireno en un vaso de precipitación, luego se agregó el iniciador y la vaselina, que fueron disueltos mediante agitación. Antes de trasvasar la segunda solución al reactor se prendió el motor de agitación y se ajustó a una velocidad determinada, se aseguró que el reactor hubiera alcanzado una temperatura de 80°C y se abrió el nitrógeno con un flujo ligero. La mezcla se adicionó al reactor por la boca con el tapón, cuando toda la solución fue agregada se inició la toma de tiempo y nuevamente se cerró la boca.

Cabe mencionar que todas las etapas que involucraron la manipulación del estireno como el lavado de estireno, la preparación de la solución y su adición debieron ser realizados con una campana de extracción de gases, una mascarilla con filtros de gases orgánicos y con precaución de no verter ningún líquido.

El tiempo de reacción fue de 3 horas, por lo que se tuvo que mantener el mismo nivel de agua del baño maría mediante adiciones de agua en ebullición. Además, se vigiló que el sistema no se agitará abruptamente. Completado las 3 horas se retiró el baño maría y se enfrió al reactor, para ello primero se cubrió al reactor con un trapo humedecido hasta que la temperatura del sistema fue cercana a la ambiental.

Con el fin de recuperar los polímeros obtenidos se llevó a cabo un proceso de filtrado, para ello se empleó un Erlenmeyer y un embudo, en el cual se colocó papel filtro previamente pesado. La mezcla del reactor se hizo pasar por el filtro lentamente para evitar derrames. Después, con agua destilada se lavó el reactor para recolectar cualquier producto pegadas en las paredes y nuevamente se vertió el líquido en el papel filtro.

Una vez toda la fase líquida de la mezcla se filtró, se secó lo retenido en un secador a 80°C durante 4 horas. Completado el tiempo mencionado se pesó el papel filtro con cuidado de no perder producto.

Tabla AI.1. Modificaciones de condiciones en cada ensayo de polimerización por suspensión para el primer sistema

Ensayo	Modificaciones	Justificación
1	<p>1.- Velocidad de agitación: 270 rpm. La guía de la universidad de Buenos Aires indicaba una velocidad entre 1000 a 1200 rpm.</p> <p>2.- La solución de agua y PVA se agregó al reactor sin haber disuelto este último.</p> <p>3.- Parar el sistema antes de 3 horas</p>	<p>1.- El sistema vibró y desestabilizó al superar los 270 rpm.</p> <p>2.- Se desconocía la solubilidad del PVA en agua.</p> <p>3.- Una masa amorfa se formó en el reactor y rebotó por efecto del movimiento de las hélices lo que ocasionó una vibración violenta en el sistema.</p>
2	<p>1.- Velocidad de agitación: 257 rpm.</p> <p>2.- Adición de 500 g de sal de cocina al baño maría.</p>	<p>1.- Reducción del vórtice provocado por la varilla de agitación, evitar acumulación de monómero en la parte superior de la mezcla y formación de una masa amorfa.</p> <p>2.- Aumentar la temperatura del baño maría.</p>

	<ol style="list-style-type: none"> 1.- Velocidad de agitación: 255 rpm. 2.- Agregar la solución del monómero se da a partir de este ensayo mediante un embudo de adición. 3.- Parar el sistema antes de tiempo. 4.- Disolución de 500 g de sal en el baño maría 	<ol style="list-style-type: none"> 1.- Es una velocidad más fácil de controlar. 2.- Disolver el iniciador y la vaselina fue más sencillo que en un vaso de precipitación porque no se tuvo mucho contacto con el estireno y el peligro de derramar la solución desapareció. 3.- Formación de una masa aglomerada entre las hélices del agitador, provocó un movimiento violento en el sistema. 4.- Aumentar la temperatura del baño maría
<ol style="list-style-type: none"> 4 	<ol style="list-style-type: none"> 1.- Velocidad de agitación: 100 rpm. 2.- Aumento de velocidad de agitación: 200 rpm a la 1h30 de haber empezado la reacción. 3.- A partir de este ensayo la preparación de la primera solución se realizó mediante agua destilada a ebullición. 4.- Prolongación de la reacción a 3 horas y media. 5.- Utilizar Peróxido de Benzoilo en lugar de AIBN 	<ol style="list-style-type: none"> 1.- Evitar la aglomeración del polímero en la hélice del agitador. 2.- Formación de 2 fases dentro del reactor durante el proceso de polimerización. 3.- Con el fin de facilitar la dilución del PVA en el agua destilada.

		<p>4.- Al cabo de 3 horas de reacción la mezcla tuvo una apariencia viscosa, con el fin de cambiar ese aspecto se dio 30 minutos más de reacción.</p> <p>5.- Conocer la naturaleza del peróxido de benzoilo</p>
5	<p>1.- Velocidad de agitación variable: 200 rpm (0-90 min), 150 rpm (90-120 min) y 100 rpm (120-180 min).</p> <p>2.- Calentamiento de la vaselina previamente a mezclar con el monómero.</p>	<p>1.- Evitar la formación de un aglomerado alrededor de las hélices y una mezcla viscosa.</p> <p>2.- Facilitar la dilución de la vaselina en el monómero.</p>
6	<p>1.- Velocidad de agitación variable: 250 rpm (0-90 min), 200 rpm (90-120 min) y 150 rpm (120-180 min).</p>	<p>1.- Aumentar la dispersión del monómero en la mezcla y evitar la aglomeración del polímero en las hélices.</p>
7	<p>1.- Emplear Peróxido de benzoilo como iniciador.</p> <p>2.- Masa total de mezcla se redujo a 500 g</p>	<p>1.- Producto obtenido del ensayo 6 fueron esferas de gran tamaño, el peróxido de benzoilo es menos reactivo que AIBN por ello se esperó obtener esferas de menor tamaño.</p> <p>2.- Con el fin de generar una dispersión más uniforme a lo largo de toda la mezcla.</p>

Procedimiento segundo sistema de polimerización por suspensión

No se describen cantidades de reactivo debido a que fueron modificadas en ciertos ensayos, las cantidades se presentan en la Tabla AI.4.

Inicialmente, se preparó el sistema, por ello se ajustó el motor de agitación al soporte universal, esto para facilitar el armado del sistema debido a que la manipulación fue complicada por su peso y tamaño. Después, se ingresó la varilla de agitación con la hélice con orientación vertical en la boca de la mitad del balón de 3 bocas, una vez dentro la varilla con una espátula se orientaba la hélice en posición horizontal. Luego se acopló a la varilla un KPG y posteriormente, se ajustó la varilla al motor de agitación con cuidado para evitar rupturas de la varilla. De igual forma, se acopló en la boca izquierda del balón al tubo refrigerante y se hizo pasar por el interior de éste la manguera de nitrógeno hasta la base de la boca del balón.

A continuación, se realizaron 2 soluciones. Para la primera mezcla se tomó un vaso de precipitación donde se agregó agua destilada y se lo calentó hasta punto de ebullición, alcanzado ese estado se adicionó PVA, para facilitar la disolución de este último se empleó un agitador magnético. Generalmente, el PVA solía adherirse al agitador magnético por lo que se empleaba una espátula para despejarlo. Paralelamente, se calentó al baño maría del sistema.

Una vez disuelto el PVA se adicionó la mezcla por la boca derecha del balón, prontamente se adaptó un termómetro en la misma boca, se prendió el motor de agitación a una velocidad determinada y por último se hizo pasar una ligera corriente de nitrógeno. Previo a la adición se encendió el sistema de refrigeración.

Para el lavado de estireno se colocó el estireno en un embudo de separación, después se agregó un tercio de la cantidad del estireno de solución de NaOH al 10%. Se agitó la mezcla hasta separar 2 fases, la fase inorgánica fue desechada, este proceso se repitió 2 veces con la solución de NaOH y tres veces con agua destilada.

A continuación, se adicionó estireno y luego éste fue trasvasado a un embudo de adición con la llave de paso cerrada, luego al embudo se agregó el iniciador y se agitó hasta conseguir una mezcla homogénea.

Antes de agregar la segunda mezcla se verificó que la temperatura de la primera solución fuera de 80°C. Se retiró al termómetro y en su lugar se colocó al embudo con la segunda

solución. Inmediatamente después de que la última gota de la segunda solución fue agregada se tomó el tiempo y se cerró la llave de paso del embudo.

Cabe mencionar que todas las etapas que involucraron la manipulación del estireno como la preparación de la solución y su adición debieron ser realizados con una mascarilla con filtros de gases orgánicos y con la precaución de no verter ningún líquido.

Se dio la reacción a un tiempo determinado, durante el proceso de polimerización se controló el nivel del agua del baño maría a partir de adiciones de agua en ebullición, también se verificó cada 30 minutos que la corriente de nitrógeno estuviera en funcionamiento.

Completado el tiempo de reacción se retiró el tubo refrigerante y el baño maría. Se separó la varilla de agitación del motor y de igual forma se retiró el KPG. A continuación, con una espátula se hizo girar a la hélice de la varilla a una posición vertical, para poder retirarlo del balón.

En caso de que se hubiera podido retirar o no la varilla del balón se procedía a enfriar al reactor. Una vez enfriado, se filtraba a la mezcla, para ello se emplearon 2 mecanismos de filtración. El primero se compuso de un Erlenmeyer de 1L, un embudo y como filtro una tela y en la segunda un vaso de precipitación de 500 mL y un filtro de tela de café. Para ambos casos, primero se pesó al filtro y luego se procedió a filtrar la mezcla del reactor, después se lavó al reactor con 20 mL de agua destilada para recolectar cualquier producto adherido a las paredes del balón y nuevamente se vertió el líquido en el filtro, este proceso se repitió 3 veces.

Posteriormente, se secó lo retenido en un secador a 80°C durante 4 horas. Completado el tiempo mencionado se pesó el filtro con precaución de perder producto final

Tabla A1.2. Modificaciones de condiciones en cada ensayo de polimerización por suspensión para el segundo sistema

Ensayo	Modificaciones	Justificación
8	1.- Baño maría a partir de 86°C 2.- Velocidad de agitación variable: 150 rpm de 0 a 90 min y 200 rpm de 90 a 180 minutos.	1.- Aumento de temperatura para aumentar la capacidad reactiva del iniciador. 2.- Evitar que no se generen masas sobre la hélice.
9	1.- Velocidad de agitación: 250 rpm.	1.- Velocidad de agitación constante, al cambiar de reactor no se forman masas sobre la hélice, sino alrededor de esta.
10	1.- Variación de concentración de iniciador a la mitad.	1.- Disminuir el tamaño de las esferas de poliestireno.
11	1.- No lavado de estireno. 2.- La tapa del reactor se retiró a tiempo de 2h40 de reacción 3.- Tiempo de reacción: 3h30 .	1.- El lavado afecta el efecto del estireno . 2.- Liberar el monómero sin reaccionar. 3.- Evitar la formación de una masa viscosa.

12	1.- Lavado de estireno con solución de NaOH a 5%.	1.- Conocer el efecto del lavado de estireno .
13	1.- Velocidad de agitación: 300 rpm. 2.- Sin lavado de estireno.	1.- Generar esferas de menor tamaño a los generados en el ensayo 11. 2.- El ensayo 11 obtuvo el mejor producto hasta ahora.
14	1.- Tiempo de adición de monómero a 1 min.	1.- Controlar la adición del monómero, para estandarizar el método empleado.
15	1.- Duplicar la cantidad de PVA: 0.4%.	1.- Garantizar la dispersión de gotas en el medio de reacción.

ANEXO II

Datos obtenidos del análisis granulométrico

Tabla AII.1. Modificaciones de condiciones en cada ensayo de polimerización por suspensión para el segundo sistema

Malla #	Abertura del tamiz (μm)	Peso Retenido (g)			
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 5	Ensayo 6
8	2360	0,00	3,12	0,31	1,18
10	2000	2,20	1,62	1,55	9,09
14	1400	2,63	0,83	3,12	10,16
18	1000	5,29	2,64	5,95	5,31
20	850	4,80	3,06	4,04	1,34
30	600	9,79	10,30	8,28	1,61
40	425	4,20	5,56	4,49	1,12
50	300	1,89	2,73	1,96	0,77
60	250	0,38	0,68	0,31	0,21
>60	200	0,70	1,33	0,43	0,36