

Producción verde de un poliéster alifático

Villaseca Alonso Eddy Abraham¹, Contreras Contreras Ricardo¹,
Domínguez Reyes Ma. del Carmen^{2*}

¹Instituto Politécnico Nacional, Av. Ticomán No. 600, Col. Nueva Industrial Vallejo, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738, México.

²TESCO, Departamento de Ingeniería Química. Av. 16 de septiembre No. 54, Col. Cabecera municipal, Coacalco de Berriozábal, Estado de México, C.P. 55700, México.

*Autor para correspondencia: villaseca89@gmail.com

Recibido:

21/abril/2016

Aceptado:

29/agosto/2016

Palabras clave

Química verde, poliéster,
esterificación

Keywords

Green Chemistry, polyester,
esterification

RESUMEN

En este trabajo de investigación se realizó la preparación, caracterización y evaluación del poliéster 2-metil-2,4-pentano-etanodioico. La discusión se centra en variables de síntesis como el tiempo, temperatura y composición. Se utilizó un ácido dicarboxílico y un glicol para llevar a cabo una reacción de esterificación y obtener el poliéster. Los tiempos de reacción por calentamiento convencional son elevados, aproximadamente 2 horas. Por ende, se procedió a optimizar la reacción empleando las microondas como energía alternativa, utilizando los principios de la Química Verde que tiene como fundamento minimizar el impacto ambiental de ciertas reacciones empleando formas de energía más eficiente que el calentamiento convencional o reduciendo el uso de reactivos peligrosos buscando diversos sustitutos. Lo anterior permitió que la reacción en estudio se llevará a cabo en un tiempo de 13 minutos, en este proceso se utiliza vacío a 0.3 kgf/cm² para evitar el uso de un medio desecante, la identificación del poliéster se realizó mediante Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y de Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Los resultados obtenidos permitieron conocer la influencia de las propiedades del polímero y la relación que existe entre la relación molar y el peso molecular del polímero.

ABSTRACT

In this research the preparation, characterization and evaluation of polyester 2-methyl-2,4-pentane-ethanedioic was performed. The discussion focuses on synthesis variables such as time, temperature and composition. a dicarboxylic acid and a glycol was used to carry out an esterification reaction and obtain the polyester. Reaction times by conventional heating are high, approximately 2 hours. Therefore, we proceeded to optimize the reaction using microwaves as alternative energy, using the principles of Green Chemistry whose foundation minimize the environmental impact of certain reactions using forms of energy more efficient than conventional heating or reducing the use of reagents dangerous looking various substitutes. This allowed the reaction study will take place in a time of 13 minutes in this process is used empty to 0.3 kgf/cm² to avoid the use of a drying medium identification polyester was performed by Magnetic Resonance Spectroscopy (MRI) and Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR). The results obtained allowed to determine the influence of the properties of the polymer and the relationship between the molar ratio and the molecular weight of the polymer.

Introducción

Desde la antigüedad los polímeros han sido de gran utilidad para el desarrollo de innumerables productos, sin embargo, las condiciones en las cuales se producen son inseguras y muchas veces implican un enorme consumo de energía y múltiples etapas de separación debido a la gran cantidad de subproductos que son generados.

En el caso específico de los poliésteres existe un uso desmedido de reactivos para su producción puesto que se alimenta un exceso de alguno de los reactivos para garantizar que esta se lleve a cabo, tal como se muestra en la literatura “los más importantes esteres lineales se sintetizan a partir de un proceso basado en ácido, en el cual se trata un exceso del diol con respecto al ácido de 15:1 en una proporción molar” (Arrazola, 2008), a una temperatura de 250°C aproximadamente y 4 atmósferas de presión. En base a lo anterior, se hace uso de la química verde y de sus principios para reducir gasto de reactivos, y sobre todo de energía en el proceso.

Existe una gran cantidad de sucesos desde el siglo XIX que han marcado una etapa significativa en el consumo y producción masiva de muchos productos y como consecuencia la emisión de cientos de toneladas de productos altamente devastadores al medio ambiente en agua, suelo y aire, entonces es en el año de 1994 cuando Paul Anastas y John C. Warner profesores de la Universidad de Oxford promueven el diseño de productos y procesos químicos para reducir o eliminar el uso de generación de sustancias peligrosas.

Un enfoque muy efectivo para la prevención de la contaminación porque mediante ésta, se aplican soluciones innovadoras a niveles industriales y académicos. Siempre considerando que la mejor forma de solucionar los problemas originados por los contaminantes es no generarlos. De este enfoque es que nacen doce principios de la química verde y de los cuales se retoman algunos para este proyecto de investigación (Villaseca, 2015).

1. Prevención: Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.
2. Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida: Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.

3. Generar productos eficaces, pero no tóxicos: Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.

4. Disminuir el consumo energético: Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presiones bajas.

Objetivo general

Sintetizar el poliéster 2-metil-2,4-pentano-etanodioico mediante el uso de catalizadores sólidos ácidos aplicando los principios de la química verde.

Objetivos específicos

- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores variando la masa de los mismos.
- Caracterizar el polímero mediante técnicas como: espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.
- Comparar las condiciones y variables de las síntesis del poliéster por calentamiento con microondas y el convencional.

Metodología

Selección de catalizadores

En esta etapa la reacción puede llevarse a cabo en medio ácido o básico, pero en literatura (Arrazola Domínguez, 2012) se reporta que la reacción es favorecida en medio ácido por las características de los reactivos, puesto que en medio básico la reacción se desplaza hacia el equilibrio y tiende a la reversibilidad dando productos no deseados, como agua (Gross, 2002).

Con base en lo anterior, se decidió utilizar catalizadores ácidos como: tricloruro de aluminio, ácido p-toluensulfónico, ambelyst-15, que se usaron en reacciones similares a la que se realiza en esta investigación, además dichos catalizadores son seleccionados por su acidez, conversión, estructura y selectividad (Richardson, 2005).

Formación del polímero

La figura 1 describe el proceso de síntesis del polímero, para ellos se utilizó un reactor de 100 mL marca Pyrex, adaptado a una columna con 2 vigreux de 17 cm de longitud, lo anterior acoplado a un refrigerante de pared en el cual se hizo pasar agua a temperatura ambiente y

para posteriormente descenderla a 3 °C con ayuda de un baño de hielo y finalmente un dispositivo para hacer un vacío de 0.3 kgf/cm² que permitió extraer la mayor cantidad de agua que se generaba en la reacción.

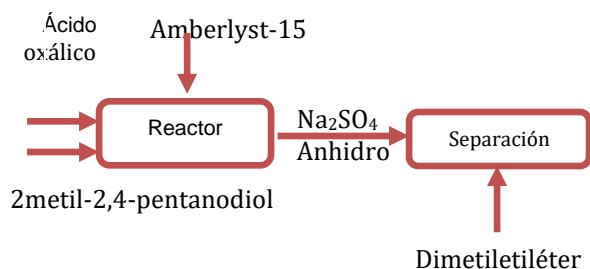


Figura 1. Diagrama del proceso de síntesis (Villaseca, 2011).

La figura 2 muestra el sistema de reacción que fue usado para la síntesis de este polímero mediante un calentamiento convencional.



Figura 2. Montaje de reacción en calentamiento convencional.

Síntesis en microondas.

En esta etapa de la reacción se realiza la parte de condensación del polímero como se muestra a continuación en la figura 3.

La potencia del horno se fue aumentando gradualmente en un 10% en cada prueba.

Cada polímero sintetizado se analizó por espectroscopia de infrarrojo y por resonancia magnética nuclear.

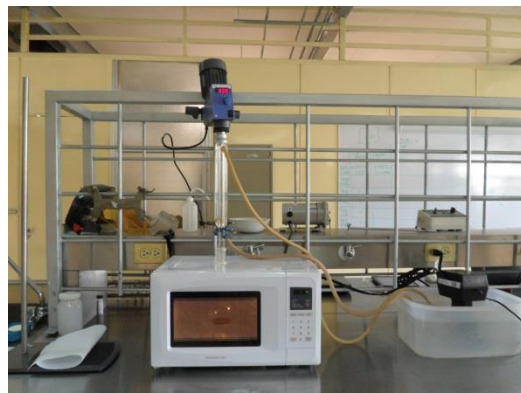


Figura 3. Síntesis y condensación del polímero mediante microondas (Villaseca, 2011).

Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se determinaron los espectros de FTIR de cada una de la síntesis en un espectrofotómetro Nicolet Nexus 470 mediante la técnica de pastilla.

Se mezclaron 50 mg de monómero con 99 mg de KBr (Aldrich, grado, espectroscópico), se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino, el dado que contiene el polvo, es colocado en una prensa hidráulica marca Perkin Elmer y se le aplicó una presión de 2 Ton/cm², teniendo la pastilla hecha, se colocó en una estufa durante 15 min para eliminar el agua, pasado ese tiempo, la pastilla se colocó en la porta muestras y se insertó en el espectrofotómetro para realizar el análisis y obtener su espectro a 64 barridos.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (NRM)

Se determinaron los espectros 1H-NRM de cada una de la síntesis en un espectrofotómetro Varian Oxford 300 MHz mediante la técnica de protón. Para realizar las mediciones se realizaron los siguientes pasos:

En un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro y 7 pulgadas de largo (Sigma-Aldrich, 0.05TMS) se coloca 0.8 mL de cloroformo deuterado y una gota de monómero hasta dilución. El tubo es sellado con un tapón y se inicia a mezclar perfectamente ambas sustancias, se ajusta la altura del tubo, posteriormente el tubo ya calibrado es insertado el espectrofotómetro y se procede a seleccionar el siguiente menú en el equipo:

- Protón.
- Se procede a capturar los datos de la muestra.
- Se seleccionan 32 barridos, ángulo de 45° y 20 rpm.

Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en los diversos experimentos realizados con calentamiento convencional y se puede observar que a medida

Tabla 1. Experimentos para la formación del polímero con calentamiento convencional.

Prueba	Ácido oxálico (g)	2-metil-2,4-pentanodiol (ml)	Catalizador Amberlyst-15 (g)	Tiempo de reacción (h)
1	0.36	5.4	0.10	1.56
2	0.55	3.9	0.06	1.25
3	0.56	4.0	0.04	2.2
4	0.55	3.9	0.07	1.5

En la tabla 2. Se muestran los ensayos realizados para la síntesis del polímero usando microondas como medio de reacción, en los cuales se puede observar que existe una considerable disminución del tiempo de reacción con respecto a la tabla 1.

Espectroscopia de Infrarrojo.

La figura 4 muestra los espectros correspondientes de las síntesis con ácido oxálico como auto catalizador (espectro a) y ácido p-toluensulfónico como catalizador (espectro b) que dieron pauta a la iniciación de este estudio para la formación del éster.

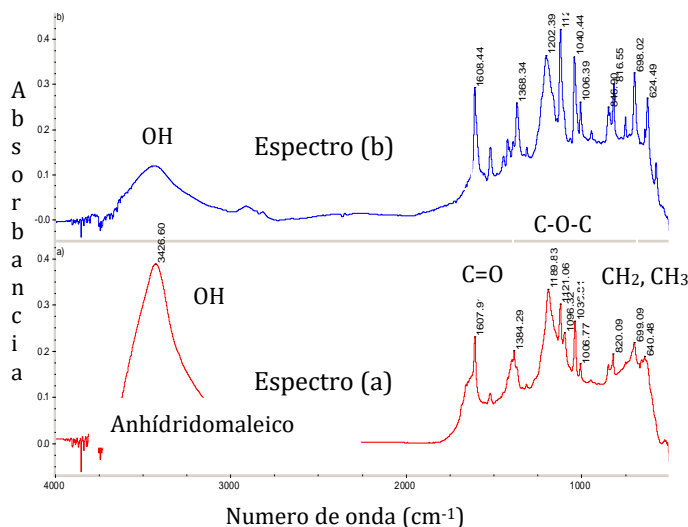


Figura 4. Espectro de la síntesis del polímero usando ácido oxálico como auto catalizador y ácido p-toluensulfónico.

En la figura 4 espectro (a), se observa una señal a 3300cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace O-H del alcohol y el agua asociada, a 1650 cm^{-1} la señal correspondiente a la vibración de estiramiento al carbonilo del diácido, a 1300 cm^{-1} la señal correspondiente a la vibración de balanceo del carboxilo, y en un intervalo de 1000 a 800 cm^{-1} las señales correspondientes a la vibración de balanceo de los hidrógenos alifáticos.

En los espectros de la figura 4 comparten señales, pero existen regiones donde aparecen señales particulares en espectro (a) con respecto al espectro (b); la señal a 1189 cm^{-1} correspondiente a un éster, también se observa a 1036cm^{-1} la señal correspondiente al ácido carboxílico en exceso y una señal a 1121 cm^{-1} correspondiente a la señal de un alcohol, las cuales son anchas debido a la presencia de alcohol y al crecimiento del polímero.

Tabla 2. Secuencia de experimentaciones con microondas.

Prueba	Ácido oxálico (g)	2-metil-2,4-pentanodiol (mL)	Anhídrido maléico (g)	Tiempo de reacción (min)
1	0.58	0.37	0.05	13
2	0.55	0.39	0.06	5.5
3	0.45	0.50	0.05	6.5

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La figura 5 muestra los espectros de las sustancias puras obtenidos por la técnica de protón (^1H), los cuales dieron pauta para hacer el análisis de los espectros obtenidos en las síntesis realizadas por el método convencional y el método por microondas y de ese modo evaluar el comportamiento del polímero durante la reacción.

El espectro mostrado en la figura 6 corresponde al experimento realizado con tricloruro de aluminio como catalizador. La señal ubicada a $\delta=1.37\text{ ppm}$ corresponde a los protones $\alpha\text{-H}$ de un éster. Debido a la alta acidez del ácido de Lewis usado, provoca que la reacción no se lleve a cabo debido a que el glicol se calcina a los pocos minutos de haber iniciado la reacción.

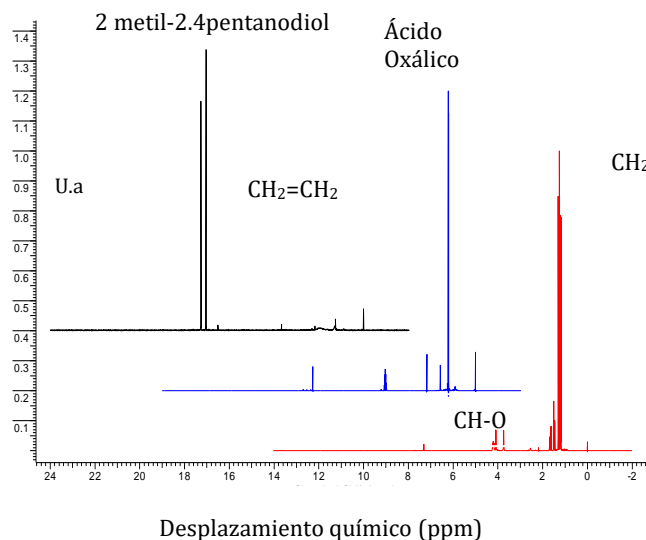


Figura 5. Espectros de los reactivos puros usados en la síntesis del polímero.

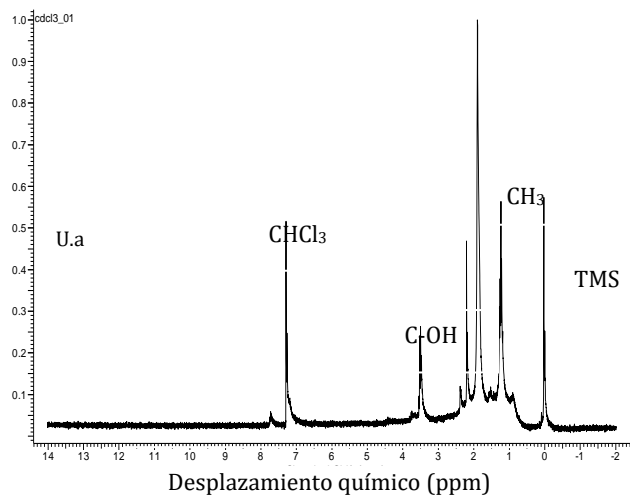


Figura 6. Espectro del polímero sintetizado usando tricloruro de aluminio.

La figura 7 corresponde al experimento realizado con ácido p-toluensulfónico como catalizador, la señal ubicada a $\delta = 2.3$ ppm corresponde a los protones de un éster (Peña, 2010). También se observa la señal de baja intensidad, con base en lo anterior es que se decide probar otro catalizador menos ácido como lo es el caso de amberlyst-15.

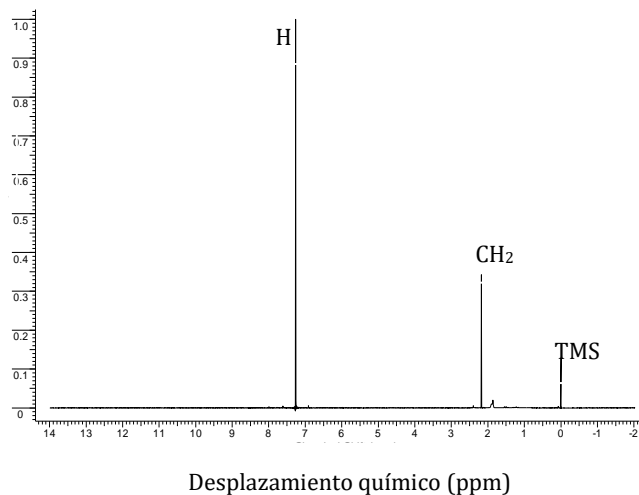


Figura 7. Espectro del polímero sintetizado usando ácido p-toluensulfónico.

La figura 8 corresponde al experimento realizado con amberlyst-15 como catalizador. La señal intensa ubicada a $\delta = 1.37$ ppm corresponde a los protones α de un éster. También se observa que hay un ensanchamiento de las señales producto del crecimiento del peso molecular del polímero, debido a que la posición y el ancho de la banda del éster son directamente proporcionales a la conversión de los reactivos.

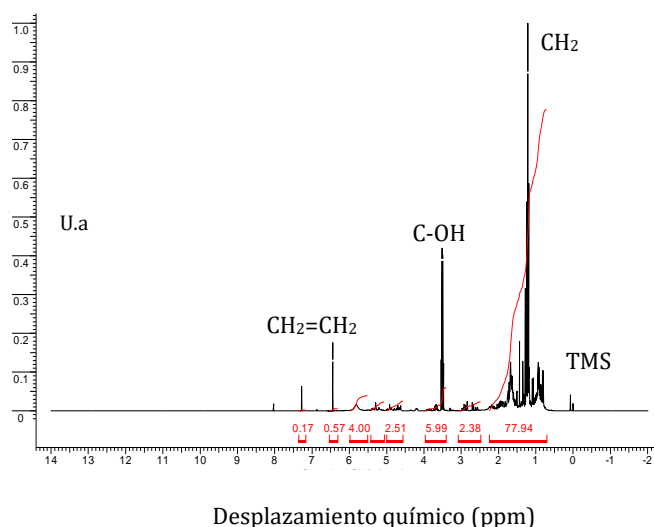


Figura 8. Espectro del polímero sintetizado usando amberlyst-15

La intensidad de las señales es aguda pero no ancha debido a que el crecimiento del polímero usando ácido p-toluensulfónico como catalizador no es superior con el peso molecular obtenido, en comparación con

espectros obtenidos sintetizados con diferente catalizador como amberlyst-15.

Realizadas las síntesis se procedió a la caracterización en la técnica de resonancia magnética nuclear en donde se determinaron parámetros esenciales como son:

- La relación molar (alcohol/ácido) de los reactivos
- El peso molecular del éster

A continuación, se presenta la secuencia para el cálculo de los pesos moleculares de uno de los experimentos (Nair LS, 2007).

Cálculo de la integral por protón

$$I = \frac{0.57 + 4 + 2.51}{5} = 1.41$$

Cálculo de las unidades monoméricas repetidas.

$$n = \frac{(77.94 + 2.38 + 5.94) / 4}{1.41} = 15.23$$

Cálculo del peso molecular promedio

$$Mn = (118 + 98) + (15.23)(118) = 2013.14 \text{ Da}$$

Debido a que los tiempos de reacción son bastante elevados por calentamiento convencional se decidió hacer las síntesis con ayuda de una energía verde como lo es el uso del microondas como medio de calentamiento, lo que tiene como consecuencias dos puntos muy importantes en este estudio:

- La disminución del tiempo de reacción de forma muy considerable.
- El aumento del peso molecular del éster.

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos con base en las unidades monoméricas.

Tabla 3. Resultados obtenidos de las unidades monoméricas de cada experimento

Experimento	Unidades de monoméricas	Peso molecular (Da)
1	8.99	1277.13
2	12.18	1653.24
3	20.33	2614.94
4	29.75	3895.11
5	31.17	3726.5

En ambos casos, tanto para la síntesis de microondas como para la de calentamiento convencional se evaluaron los parámetros anteriormente descritos como se muestra en las figuras 9 y 10.

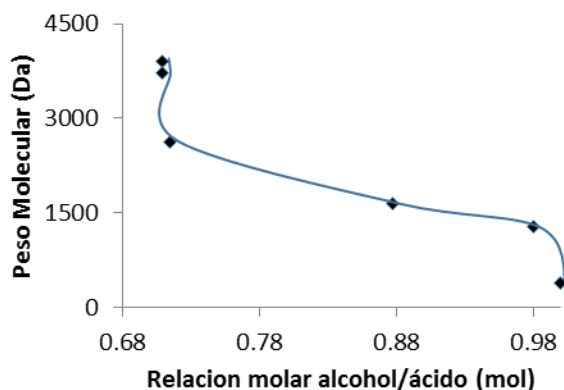


Figura 9. Comportamiento del peso molecular con respecto a la relación molar por el método convencional.

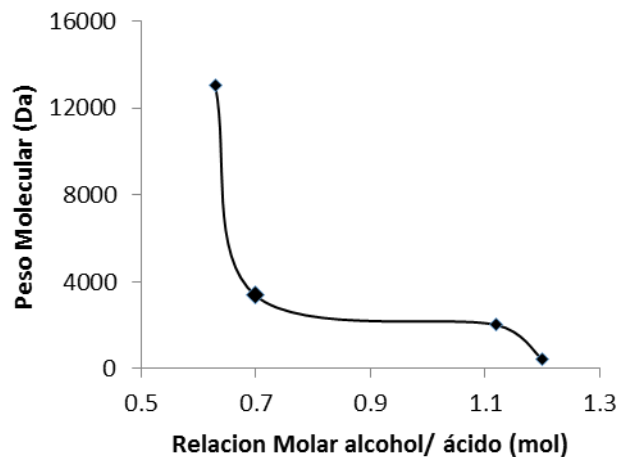


Figura 10. Comportamiento del peso molecular con respecto a la relación molar por el método de microondas.

Se observa, que al aumentar la relación molar del alcohol con respecto al ácido, el peso molecular disminuye pero en dicha técnica es súbito el punto de inflexión solo con variar en pequeñas cantidades dichas relaciones.



Conclusiones

Se logró las síntesis de un poliéster a partir de los monómeros de ácido oxálico- 2-metil-2,4-pentanodiol y ácido oxálico-2metil-2,4pentanodiol-anhídrido maleíco en un medio libre de disolventes.

La reacción vía microondas favorece la polimerización debido a las interacciones moleculares producidas por las ondas de microondas en comparación con la reacción vía calentamiento convencional.

El peso molecular se ve favorecido con amberlyst-15 como catalizador tanto por vía calentamiento convencional como por microondas.

Se determinó el Peso Molecular de los poliésteres sintetizados mediante el análisis de los grupos terminales, determinado por RMN de hidrógeno.

El peso molecular de polímero decrece inversamente en función de la relación molar.

Es necesaria la eliminación de agua para favorecer la polimerización.

Se logra reducir la relación molar 1:15 de ácido con respecto al glicol reportada en la bibliografía a tan solo 1:7, lo que trae consigo un ahorro tanto económico como energético.

Recomendaciones

Explorar la síntesis con ácidos carboxílicos de cadenas carbonadas más grandes y catalizadores menos ácidos para elevar el peso molecular.

Si se desea introducir un solvente adicional para romper el azeótropo de la mezcla alcohol-agua podría usarse solventes como benceno o tolueno con puntos de ebullición más altos que el de la mezcla antes mencionada en el sistema de reacción para favorecer la eliminación de agua.

Aumentar el vacío para eliminar por completo el agua y evitar así el uso de un medio deshidratante.

Agradecimientos

Al laboratorio de Catálisis y Materiales de la sección de estudio de posgrado de la ESQIE donde inicialmente fueron realizadas las pruebas necesarias de este trabajo e por invaluable consejos en la realización del mismo. Así como al laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear.

Referencias

Arrazola D., Del Monte F., Martínez V. E., Hernández G. S., (2008). Química y Propiedades de los Polímeros, 1ª, Instituto Politécnico Nacional.

Gross R. and Kalra B. (2002). Biodegradable polymers for environment. Science 297: 803-807.

Richardson J.T. (2005). Principios de desarrollo de catalizadores, Academia Kluwer, 1ª Ed., Nueva York, pp.104-107.

Peña M.B. (2010). Síntesis verde del éter dietílico. Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México.

Villaseca A. E. (2011). Síntesis verde y caracterización de un poliéster alifático. Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México.

Villaseca A. E., (2015). Diseño de un procedimiento para la eliminación de contaminantes inorgánicos altamente riesgosos en procesos industriales. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México.