

CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

REPORTE DE EVALUACIÓN DE INFORME TECNICO

Fondo:	I0017- Fondo SEP - CONACYT
Solicitud:	000000000182504- COMPORTAMIENTOS ANOMALOS EN PO
Etapa:	001
Título:	COMPORTAMIENTOS ANOMALOS EN POLIMERIZACION VIA RADICALES LIBRES: ESTUDIOS EXPERIMENTALES, MODELACIÓN Y DESARROLLO DE UNA ECUACIÓN PARA ESTIMAR KT.
Usuario:	X_jherrera21801
Nombre:	herrera ordoñez jorge
formato:	INF_FINAL_CB- INFORME FINAL CIENCIA BASICA
Fecha:	01 de diciembre de 2017
Estado del Documento:	Finalizado
Sección:	IFINAL_CB
Pregunta:	Capture aquí el resumen de este informe
Respuesta:	<p>La polimerización vía radicales libres es un proceso industrial muy importante ya que miles de toneladas de polímeros se producen diariamente en el mundo mediante este proceso. A lo largo de varias décadas de investigación, se ha avanzado bastante en el conocimiento de este proceso. No obstante, aún no están del todo claros algunos aspectos de su mecanismo y cinética, particularmente aquellas reacciones afectadas por procesos difusivos; precisamente esto fue la motivación de este proyecto. En esta investigación se desarrolló una metodología general para estimar los coeficientes cinéticos de las reacciones controladas por difusión en la polimerización vía radicales libres, incluyendo por supuesto el coeficiente de terminación kt, que fué uno de los objetivos del proyecto. Dicha metodología se utilizó en un modelo matemático que describe la cinética de este proceso y que emplea el método de los momentos. La metodología propuesta se basa en consideraciones geométricas para obtener la probabilidad de colisión entre dos radicales y en la aplicación de la ecuación de difusión de Einstein para describir el tiempo que tarda en colisionar un radical con otro si sigue la trayectoria correcta. Puesto que la colisión es un proceso aleatorio se cuestiona la aplicabilidad de la ecuación de Smoluchowski en este contexto. El modelo se aplicó para simular las polimerizaciones en masa de diversos monómeros de interés industrial y científico. Se estudiaron las polimerizaciones del metacrilato de metilo (MMA), acetato de vinilo (VAc), estireno (St) así como de los metacrilatos de n-, iso- y ter-butilo, a diferentes temperaturas y concentraciones de iniciador. La comparación de los resultados del modelo con datos experimentales tomados de la literatura de la evolución de la conversión de monómero, rapidez de polimerización y peso molecular (para MMA) muestran una consistencia notable con un mínimo de parámetros de ajuste. El trabajo ha permitido comprender mejor la importancia relativa de la etapa difusiva de la reacción de terminación en comparación con la etapa química de la misma. En contraste con lo que es ampliamente aceptado, incluso por la IUPAC, en esta investigación se encontraron y reportaron evidencias experimentales y argumentos teóricos que soportan la idea de que a bajas conversiones de monómero la reacción de terminación de radicales es controlada por la etapa química. A medida que aumenta la conversión, la etapa difusiva es cada vez más lenta hasta que eventualmente es la que domina. De acuerdo con los resultados del modelo esta transición de control químico a control difusivo se manifiesta por un mínimo en la curva de evolución de la rapidez de polimerización Rp, marcando el δ_{onset} del efecto de autoaceleración. La presencia de este mínimo, que no predice ninguno de los modelos reportados en la literatura, se verificó experimentalmente en todos los sistemas de polimerización estudiados, mediante mediciones muy detalladas de la Rp empleando calorimetría. Adicionalmente se realizaron simulaciones de la polimerización en masa de etileno en un tren de reactores CSTR bajo condiciones industriales, enfocado a la predicción del fenómeno de descomposición del monómero que da origen al descontrol del reactor.. Con los resultados encontrados se pudo comprender mejor porque en algunos casos el incremento de la Rp, característico del efecto de autoaceleración, es marcado en algunos casos que en otros. Todo depende del balance de efectos opuestos que tiene su origen en la disminución de kt y de la eficiencia del iniciador f a conversiones intermedias y altas. La temática del proyecto facilitó la colaboración con los prestigiados profesores Dimitris Achilias y George Verros de la Universidad Aristoteles de Thessaloniki, Grecia, así como con el Prof. Gabriel Luna Bárcenas, de CINVESTAV $\dot{\iota}$ Qro., donde realicé una estancia sabática. Los resultados del proyecto se expusieron en 5 congresos internacionales y 4 congresos nacionales, se sometieron a revistas internacionales arbitradas 5 artículos, de los cuales 3 ya se publicaron y 2 ya están aceptados. Actualmente se está trabajando en la redacción de un artículo relacionado con la polimerización de etileno. En cuanto a la formación de recursos humanos se graduó un estudiante de doctorado y uno de licenciatura.</p>

	Estos logros superan las metas comprometidas en el protocolo del proyecto. Cabe mencionar que hubo varios retrasos en la disposición de recursos por varias razones. El proyecto corresponde a la convocatoria 2012, pero los recursos se recibieron hasta febrero de 2014, Cambié de institución de adscripción a finales de 2015 por lo que se tramitó cambio de institución (del CIQA al CFATA-UNAM) para fines del proyecto. Este cambio implicó que no se pudiera disponer de recursos durante el trámite que duró 8 meses aproximadamente; para compensar esta situación CONACYT autorizó prórroga del proyecto hasta noviembre de este año. No obstante la falta de recursos por temporadas, fue posible cumplir con los compromisos en forma y en el plazo autorizado. GRACIAS
observaciones:	
Pregunta:	Cuantitativamente, señale cuáles fueron los productos generados (Libros, Capítulos de Libro, Artículos, Tesis, etc.).
Respuesta:	<p>Artículos: 5 (3 publicados, 2 aceptados) Tesis: 2 (1 doctorado, 1 licenciatura) Presentaciones en congresos internacionales: 5 Presentaciones en congresos nacionales: 4 A continuación se da la información detallada. Artículos: David Victoria-Valenzuela, Jorge Herrera-Ordóñez,* Gabriel Luna-Barcenas; Toward a General Methodology for Modeling Diffusive-Controlled Reactions in Free Radical Polymerization; Macromol. Theory Simul. 25, 28-44, (2016). ISSN: 1022-1344 (print), 1521-3919 (online). DOI: 10.1002/mats.201500025 David Victoria-Valenzuela, Jorge Herrera-Ordóñez,* Gabriel Luna-Barcenas, Dimitris Achilias, George Verros; Bulk Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Vinyl Acetate: A Comparative Study; Macromol. Reaction Eng. 10, 577-587 (2016). ISSN: 1862-832X (print), 1862-8338 (online). DOI: 10.1002/mren.201600008. Jorge Herrera-Ordóñez*; On the diffusion-controlled rate coefficient for chemical reactions and collisions of nano-particles; Chem. Eng. Sci, 171, 481-484 (2017). ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/j.ces.2017.06.006. David Victoria-Valenzuela, Jorge Herrera-Ordóñez*, Cristy L. Azanza-Ricardo, Miriam Estevez; Auto-acceleration in bulk free-radical polymerization: effect of chain-transfer. Macromolecular Chemistry and Physics. Status: Aceptado en 2017. ISSN: 1438-7492 (print), 1439-2054 (online). DOI: 10.1002/macp.201700434. David Victoria-Valenzuela, Jorge Herrera-Ordóñez*, Antonio Arcos-Casarrubias, Humberto Vázquez-Torres; Effect of the alkyl substituent on the bulk free-radical polymerization of butyl methacrylate isomers. Macromol. Reaction Eng. Status: Aceptado en 2017. ISSN: 1862-832X (print), 1862-8338 (online). DOI: 10.1002/mren.201700046. Tesis Doctorado: David Victoria Valenzuela ¿Comportamientos anómalos en polimerización vía radicales¿; Centro de Investigación en Química Aplicada, Estatus: concluida en Noviembre de 2016. Licenciatura: Víctor Hugo Cantú Medrano, ¿Estudio de la cinética de polimerización radicalica mediante DSC y modelación matemática. Desarrollo de una ecuación para estimar el coeficiente de terminación¿; Universidad Autónoma de Coahuila. Estatus: concluida en 2013. Presentaciones en congresos internacionales: David Victoria-Valenzuela, Jorge Herrera-Ordóñez, 2nd US-Mexico Symposium on Advances in Polymer Science, realizado en Nuevo Vallarta, Nayarit, 3-6 diciembre de 2014; Presentación oral: A new methodology for modeling diffusive effects in free-radical polymerization. David Victoria-Valenzuela, Jorge Herrera-Ordóñez*; Polymer Reaction Engineering IX (PRE9), Mayo 10 ¿ 15, 2015, Cancun, Mexico. Poster: Modelling of the auto-acceleration effect in free-radical polymerization: A new approach (premiado como uno de los mejores posters). David Victoria-Valenzuela, Jorge Herrera-Ordóñez*; XXIV International Materials Research Congress, efectuado en Cancún, Q.R. del 16 al 20 de agosto de 2015. Presentación oral del trabajo: ¿On the applicability of the Smoluchowski equation for describing brownian motion in diffusion-controlled process¿ David Victoria-Valenzuela, Jorge Herrera-Ordóñez*; Frontiers in Polymer Science, Mayo 17-19, 2017, Sevilla, España. Poster: Termination in free-radical polymerization: diffusive vs chemical control. David Victoria-Valenzuela, Jorge Herrera-Ordóñez*, Antonio Arcos-Casarrubias, Humberto Vázquez-Torres. International Conference on Polymers and Advanced Materials ¿Polymat¿, Huatulco, Oax., 15-19 octubre 2017. Presentación oral: Study of autoacceleration in free radical polymerization of methacrylate isomers. Presentaciones en congresos nacionales: Víctor Hugo Cantu Medrano, David Victoria Valenzuela, Jorge Herrera Ordóñez*, Lilia Eugenia Cerrato Villegas, Beatriz Reyes Vielma, Blanca Huerta Martínez, ¿XXVI Congreso Nacional de Polímeros¿, realizado en Coatzacoalcos, Veracruz del 6 al 9 de noviembre de 2013. Presentación oral: Modelación de la Cinética de Polimerización Radicalica. Desarrollo de un Método para Estimar el Coeficiente de Terminación. David Victoria Valenzuela, Jorge Herrera Ordóñez*; 49 Congreso Mexicano de Química, Mérida, Yucatán, 17-21 de septiembre de 2014. Presentación oral: Hacia una metodología general para modelar efectos difusivos en una polimerización vía radicales libres. Caso MMA. David Victoria Valenzuela, Jorge Herrera Ordóñez*; 50 Congreso Mexicano de Química, Pachuca, Hgo, 28 de septiembre al 1 de octubre de 2016. Presentación oral: Terminación en la polimerización vía radicales libres: control difusivo vs control químico. David Victoria Valenzuela, Jorge Herrera-Ordóñez, Cristy Azanza Ricardo; 52 Congreso Mexicano de Química, Puerto Vallarta, Jal, 26 al 29 de septiembre de 2017 Presentación oral: Efecto del agente de transferencia en la rapidez de polimerización vía radicales libres.</p>
observaciones:	
Pregunta:	Indique si se dio cumplimiento a los objetivos, metas y/o productos comprometidos (Fundamente/Justifique)
Respuesta:	A continuación se mencionan los objetivos y metas comprometidos en el protocolo e inmediatamente después de cada uno se menciona el avance logrado y su correspondiente justificación. Objetivo General: Contribuir en el esclarecimiento de los comportamientos anómalos de la rapidez de polimerización reportados en la literatura mediante su medición utilizando calorimetría y técnicas de monitoreo en línea, así como también mediante estudios teóricos basados en modelación y simulación. Avance logrado: Se cumplió el objetivo general ya que se pudo entender la contribución de las etapas química y difusiva en las diferentes reacciones

	<p>químicas que se efectúan en las polimerizaciones en masa vía radicales libres, lo que a su vez permitió esclarecer los comportamientos anómalos referidos. Para lograr esto fue fundamental la utilización de datos experimentales de la Rp obtenidos por calorimetría, dado el grado de detalle de las mediciones. La discusión de estos resultados fue basada en el modelo matemático desarrollado lo cual involucro la aportación de conceptos novedosos. Objetivos específicos: 1. Con base en mediciones detalladas de la Rp y modelación matemática, proponer una explicación para el máximo en la Rp observado en el régimen I de la polimerización en masa de MMA. Avance logrado: se cumplió este objetivo específico. Como se reportó en uno de los artículos (Macromol. Theory Simul. 25, 28-44, (2016)), durante el regimen I (a bajas conversions de monómero) la reacción de terminación es controlada por la etapa química, por lo que su coeficiente cinético k_t y por lo tanto, la concentración de radicales permanecen constante. Bajo estas condiciones, la disminución de la concentración de monómero inherente a la polimerización, no puede compensarse con un incremento en la concentración de radicales (como ocurre en la autoaceleración), por lo que la Rp tiende a disminuir al poco tiempo de que $\dot{\chi}$arrancó la polimerización dando lugar al referido máximo. 2. Con base en mediciones detalladas de la Rp y modelación matemática, proponer una explicación para los máximos en la Rp observados en la polimerización en masa de VAc a temperaturas superiores a la Tg del Poli-VAc. Avance logrado: se cumplió este objetivo específico. Como se reportó en uno de los artículos (Macromol. Reaction Eng. 10, 577-587 (2016)), el máximo referido es posible debido a que a temperaturas por arriba de la Tg del Poli-VAc el efecto caja es mucho menos marcado lo que permite la suficiente generación y acumulación de radicales para dar lugar a la auto-aceleración. 3. Con base en modelación matemática y simulación CFD-3D, determinar si los máximos en la Rp observados para las polimerizaciones de MMA y VAc referidos anteriormente, también se presentan en el caso del etileno y, de ser así, si influyen en la ocurrencia de la descomposición del etileno. Avance logrado: se cumplió este objetivo específico aunque no se logró mediante la utilización de simulador CFD-3D. Se realizó cambio de institución (del CIQA al CFATA-UNAM) durante el proyecto y el licenciador del software (COMSOL) no autorizó la instalación del software en una computadora de la UNAM, era necesario comprar de nuevo la licencia del software núcleo más los módulos lo que implicó que el presupuesto para este fin no fuera suficiente. Ante este panorama, se incluyó en el modelo matemático desarrollado el balance de energía para simular la polimerización de etileno en un reactor continuo bajo condiciones adiabáticas. Si bien los resultados obtenidos bajo condiciones de mezclado perfecto no proporcionan los detalles de una simulación 3D, fueron suficientes para llegar a la conclusión de que el fenómeno de autoaceleración sí puede ocasionar la descomposición del monómero. Aunque la conversión máxima en la polimerización de etileno bajo condiciones industriales no es mayor al 20%, el hecho de que bajo determinadas condiciones de presión y temperatura se tienen dos fases, en la fase rica en polímero se pueden tener condiciones locales en las cuales exista auto-aceleración ocasionando inestabilidad al reactor. Actualmente se está trabajando en la redacción de un artículo basado en estos resultados.</p>
observaciones:	
Pregunta:	Con base en los productos generados, señale los alcances en: a) Generación del conocimiento, b) Formación de recursos humanos especializados y c) Creación y/o fortalecimiento de grupos de investigación
Respuesta:	<p>a) Generación del conocimiento: El conocimiento generado permitió incrementar el grado de comprensión de la polimerización vía radicales libres al mismo tiempo que dio lugar a una herramienta computacional que eventualmente podría complementarse con cálculos de equilibrio de fases para hacer simulaciones más realistas de reactores industriales para la polimerización de etileno. El modelo desarrollado podría también extenderse para estudiar copolimerizaciones. Otra posibilidad es adaptar el modelo para simular polimerizaciones compartimentadas como ocurre en las nano-partículas de una polimerización en emulsión. b) Formación de recursos humanos especializados: las perspectivas mencionadas en el inciso anterior pueden dar lugar a varias tesis de posgrado. c) Creación y/o fortalecimiento de grupos de investigación: este proyecto permitió iniciar o fortalecer colaboraciones con investigadores tanto de la misma institución (CFATA-UNAM) con de otras instituciones incluyendo extranjeras, lo que seguramente redundará en colaboraciones futuras con los consecuentes beneficios en términos de formación de recursos humanos, generación de conocimiento y publicaciones.</p>
observaciones:	
Pregunta:	En términos de impacto, destaque las principales contribuciones de su investigación
Respuesta:	<p>Se propuso una ecuación para el coeficiente de colisión de partículas coloidales o moléculas que es más consistente con la información experimental que la ecuación análoga de Smoluchowski, la cual se ha utilizado ampliamente desde principios del siglo XX. La ecuación propuesta puede tener impacto en diversos campos de la ciencia debido a que la colisión de partículas esta presente en diversos fenómenos como el inicio de la formación de planetas a partir de polvo interestelar, cristalización, reacciones químicas en general controladas por difusión, etc. La metodología desarrollada para estimar k_t está basada en consideraciones geométricas y principios fundamentales, con un mínimo de empirismo, lo que le da al modelo buena capacidad predictiva. Esto es particularmente importante cuando se trata de simular procesos bajo condiciones extremas de operación que no son costeables de estudiar en laboratorio o que por lo mismo casi no se dispone de datos experimentales de coeficientes cinéticos, como es el caso de la polimerización de etileno que se efectúa típicamente de 160 °C a 270 °C y presiones de 1200 a 1400 atm.</p>
observaciones:	

Pregunta:	Cuáles argumentos plantearía como sustantivos para integrar su investigación dentro de los CASOS DE ÉXITO.
Respuesta:	La ecuación del coeficiente de colisión de Smoluchowski (contemporáneo de Einstein), se ha empleado de manera casi dogmática desde su publicación principios del siglo XX en diversos campos de la ciencia. La ecuación alterna desarrollada en este proyecto (Herrera-Ordóñez, Chem. Eng. Sci, 171, 481-484 (2017)) es al menos cualitativamente más consistente con respecto a resultados experimentales que dicha ecuación, la cual presenta errores de hasta tres órdenes de magnitud.
observaciones:	
Observaciones:	
Documentos Anexos	
Tipo de Archivo	Informe Técnico
Descripción	Artículo 01
Consecutivo	1
Archivos Anexos	I0017_000000000182504_001_111_30_2017Victoria-Valenzuela_et_al-2016-MT_Simul.pdf
Tipo de Archivo	Informe Técnico
Descripción	Artículo 02
Consecutivo	2
Archivos Anexos	I0017_000000000182504_001_211_30_2017Victoria-Valenzuela_et_al-2016-MReacEng.pdf
Tipo de Archivo	Informe Técnico
Descripción	Artículo 03
Consecutivo	3
Archivos Anexos	I0017_000000000182504_001_311_30_2017JHO_-_June2017_-_ChemEngSci.pdf
Tipo de Archivo	Informe Técnico
Descripción	Artículo 04 - Manuscrito aceptado
Consecutivo	4
Archivos Anexos	I0017_000000000182504_001_411_30_2017macp201700434-R1.pdf
Tipo de Archivo	Informe Técnico
Descripción	Artículo 04 - Carta de aceptación
Consecutivo	5
Archivos Anexos	I0017_000000000182504_001_511_30_2017Acceptance_Letter_-_macp201700434-R1.pdf
Tipo de Archivo	Informe Técnico
Descripción	Artículo 05 - Manuscrito aceptado
Consecutivo	6
Archivos Anexos	I0017_000000000182504_001_611_30_2017mren201700046-R2.pdf
Tipo de Archivo	Informe Técnico
Descripción	Artículo 05 - Carta de aceptación
Consecutivo	7
Archivos Anexos	I0017_000000000182504_001_711_30_2017Acceptance_letter_-_mren201700046-R2.pdf
Tipo de Archivo	Informe Técnico
Descripción	Acta examen de grado Doctorado - David V V
Consecutivo	8
Archivos Anexos	I0017_000000000182504_001_811_30_2017Acta_de_examen-Dr_David_V_V_-_Nov2016.pdf

	V_V___JHO___Azanza_Pto_Vallarta_2017.pdf
Tipo de Archivo	Informe Técnico
Descripción	Premio a mejor poster - PRE Cancun
Consecutivo	19
Archivos Anexos	I0017_000000000182504_001__1911_30_2017Premio_Poster_PRE_IX_-_Cancun2015.pdf