

SÍNTESIS DE ÁCIDO SALICÍLICO Y ÁCIDO ACETILSALICÍLICO A PARTIR DE POLIESTIRENO RESIDUAL

SYNTHESIS OF SALICYLIC ACID AND ACETYLSALICYLIC ACID FROM POLYSTYRENE RESIDUE

Vin Gámez Triviño

IES María Josefa Baráinca. Ronda de la Independencia, 06185, Valdelacalzada Badajoz

Resumen

En este trabajo hemos sintetizado, a partir de poliestireno, ácido salicílico y su derivado el ácido acetil salicílico. La eficiencia de la ruta sintética del ácido acetilsalicílico a partir del poliestireno fue de tan solo un 8,2%. Sin embargo, somos conscientes de varios factores que pueden ser mejoras para aumentar la eficiencia de este proceso.

Abstract

In this project we have been able to synthesize salicylic acid and acetylsalicylic acid from polystyrene residues. The yield of the synthetic route from polystyrene to acetylsalicylic acid was just 8,2%. However, we know of various aspects of the process that could be improved to increase the overall yield.

1 Introducción

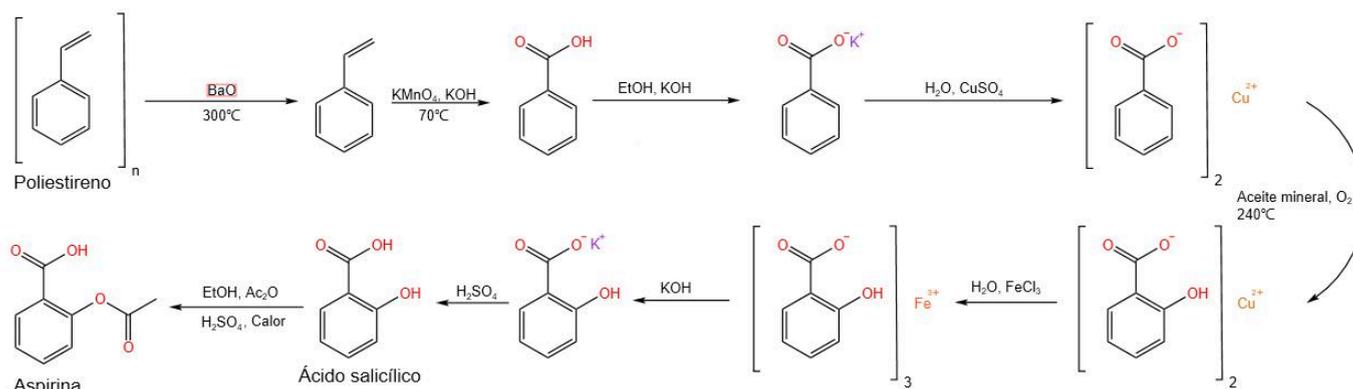
Este trabajo surge como la continuación del anteriormente presentado en 2022 a los premios “Investigar en ciencia” de la UEX, titulado “*Aprovechamiento de residuos plásticos transformados en combustible mediante pirólisis y su impacto climático*”.

En este trabajo hemos llevado a cabo la síntesis de ácido salicílico y ácido acetilsalicílico a partir de poliestireno expandido. El poliestireno expandido es un polímero ampliamente utilizado en innumerables productos cotidianos, aunque como ocurre con la mayoría de plásticos, estos productos son de un solo uso. Por otro lado, el

ácido salicílico es un compuesto de gran importancia sanitaria, ya que es el precursor de medicamentos como la mesalazina, usada como antiinflamatorio intestinal; el subsalicilato de bismuto, empleado para tratar la acidez estomacal; o el ácido acetilsalicílico, comúnmente conocido como aspirina, el cual tiene propiedades analgésicas y anticoagulantes. Ha sido este último el que hemos sintetizado en este trabajo.

2 Síntesis

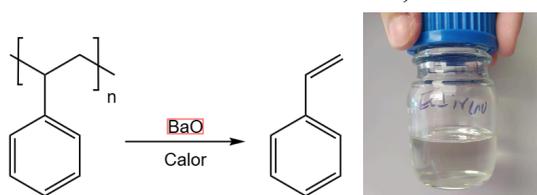
La ruta sintética (Esquema 1) para llegar desde el poliestireno hasta el ácido acetilsalicílico puede ser dividida en cuatro etapas:



Esquema 1: Síntesis completa

2.1 Despolimerización

La reacción de despolimerización está representada en el esquema 2. Como reactor de pirólisis se utilizó un equipo de destilación convencional calentado con una manta calefactora. En el matraz de destilación se introdujeron 113,2 g de poliestireno y 1,28 g de BaO, que actúa como catalizador¹. La reacción se dió por terminada cuando dejó de recolectarse líquido en el matraz recolector, donde se obtuvieron 102 g de un líquido oleoso de color amarillento, que posteriormente fue destilado, recolectando 72,4 g de la fracción obtenida a 145°, punto de ebullición correspondiente al estireno (Imágen 1). La eficiencia de la reacción fue del 63,9 %.



Esquema 2: Despolimerización poliestireno.

Imágen 1: Estireno sintetizado.

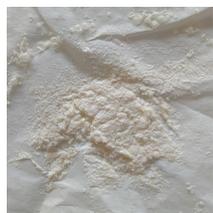
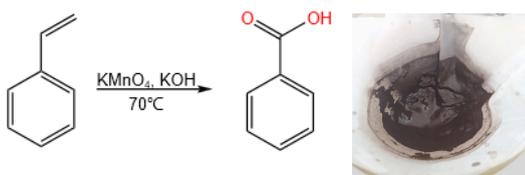
2.2 Oxidación

La oxidación del estireno a ácido benzoico, representada en el esquema 3, se llevó a cabo con permanganato de potasio en medio básico. En un matraz redondo de tres bocas, colocando en la central un condensador

de reflujo enfriado por agua, y en las laterales un termómetro y un embudo de adición.

Para empezar, al matraz se añadieron 5ml de una disolución en agua de KOH al 20% en conjunto con 45 ml de agua destilada y 4,26 g de estireno. Se dejó la mezcla calentar hasta alcanzar los 70°. Una vez alcanzada esta temperatura, se introdujo en el embudo de adición una disolución previamente calentada a 70°C formada por 150 ml de agua destilada y 13 g de permanganato de potasio. La adición del permanganato se llevó a cabo durante 15 minutos para evitar que la reacción se produjese demasiado rápido, luego, se dejó la mezcla a 70°C durante 90 minutos hasta que dejó de apreciarse el color violeta del permanganato.

Para extraer el ácido benzoico, el cual se encuentra en disolución en forma de benzoato de potasio, primero se filtró el contenido del matraz, desechando el dióxido de manganeso sólido (Imágen 2). A la fracción líquida se añadió primero una cantidad arbitraria de nitrito de sodio y posteriormente 45 ml de ácido sulfúrico 1M, consiguiendo así disolver cualquier resto de dióxido de manganeso restante y precipitar el ácido benzoico, que posteriormente fue filtrado. Obteniendo 3,81 g de producto seco, dando una eficiencia así del 76% (Imágen 3).



Esquema 3: Oxidación del estireno

Imágen 2: Filtración del Ácido benzoico y el MnO_2

Imágen 3: Ácido Benzoico recolectado.

2.3 Reordenamiento térmico

Esta reacción consiste en el reordenamiento térmico del benzoato de cobre en presencia de oxígeno, dando lugar a salicilato de cobre². (Esquema 4).

Para convertir el ácido benzoico en benzoato de cobre, primero se hizo reaccionar dicho ácido con hidróxido de potasio, formando benzoato de potasio, que posteriormente formará el benzoato de cobre deseado al reaccionar con sulfato de cobre (II).

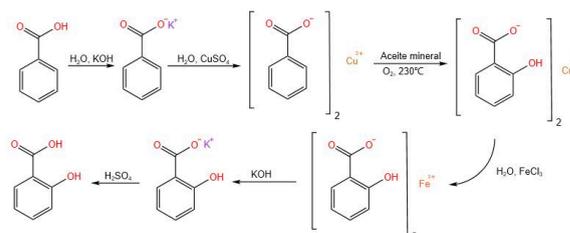
La reacción se llevó a cabo en un matraz redondo de tres bocas, colocando en la central un condensador de reflujo enfriado con agua y en las laterales un termómetro y un tubo conectado a una bomba de aire con un flujo de 2 L/min.

En el matraz se introdujeron 150 ml de aceite mineral y 3,5 gramos de benzoato de cobre (Imágen 4). Se dejó la reacción calentarse hasta que ésta alcanzó 240°C, momento en el que se encendió la bomba de aire durante 50 minutos.

Se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se repitió este proceso otras dos veces, realizando en total tres ciclos.

Una vez terminada la reacción, se separaron los residuos sólidos del aceite mineral mediante decantación. Posteriormente, los residuos sólidos fueron lavados con una disolución de tricloruro de hierro en agua, extrayendo así el ácido salicílico sintetizado, ya que este forma un complejo con los iones de hierro, de intenso color morado y soluble en

agua (Imágen 5). Esta solución de salicilato de hierro (III) se hizo reaccionar con KOH, precipitando hidróxido de hierro y dejando salicilato de potasio disuelto. La mezcla fue luego filtrada, separando el hierro del ácido, el cual se hizo reaccionar más tarde con ácido sulfúrico, precipitando el ácido salicílico. Una vez filtrado el ácido se dejó secar durante 24 horas, consiguiendo 1,03 g, lo que nos da una eficiencia del 23,3% (Imágen 6).



Esquema 4: Reordenamiento térmico del ácido benzoico.

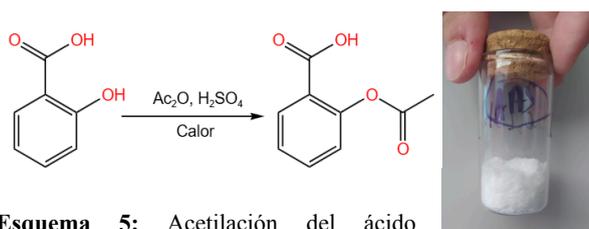


Imágen 4: Benzoato de cobre (II).

Imágen 5: Prueba de identificación del ácido salicílico con $FeCl_3$.

2.4 Acetilación del ácido salicílico.

El ácido acetilsalicílico, comúnmente conocido como aspirina, es usado como analgésico, antiinflamatorio y antipirético. Para su síntesis se añadieron los 1,03 g de ácido salicílico, 3 ml de anhídrido acético y 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado a un matraz erlenmeyer de 50 ml (Esquema 5). El matraz fue introducido en un vaso de precipitados con agua, que fue calentada hasta que empezó a hervir, momento en el que se retiró el calor. Tras dejar el matraz 10 minutos en el agua caliente, se añadieron 5 ml de agua destilada para descomponer cualquier resto de anhídrido acético, luego, se introdujo el matraz en un baño con hielo para enfriarlo y se añadieron 20 ml de agua destilada. Al cabo de unos minutos se filtraron los contenidos del matraz y se dejó secar el ácido acetilsalicílico durante 24 horas, obteniendo 0,89 gramos de producto, dando una eficiencia del 72,3% (Imágen 6).



Esquema 5: Acetilación del ácido salicílico.

Imagen 6: Ácido acetilsalicílico sintetizado.

3 Resultados y discusión.

3.1 Análisis de muestras

Una vez terminada la síntesis se llevó a cabo una cromatografía en capa fina para comprobar que se hubiera sintetizado el ácido acetilsalicílico. (Imagen 7)

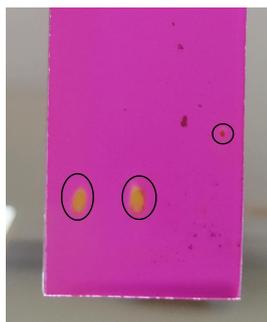


Imagen 7: Cromatografía. (los puntos se encuentran rodeados para facilitar su identificación. Las otras manchas oscuras que no están rodeadas son restos sólidos que había presentes en la tinción).

Como eluyente se utilizó una mezcla de 50% cloroformo y 50% ciclohexano en volumen. Como tinción se usó una disolución formada por 1,5 g de KMnO_4 , 10 g de K_2CO_3 y 1,25 ml de NaOH al 10% en 200 ml de agua destilada.

De izquierda a derecha los puntos representan: ácido salicílico comercial, el ácido salicílico sintetizado, y el ácido acetilsalicílico sintetizado. De esta prueba podemos concluir que hemos sido capaces de sintetizar correctamente el ácido salicílico. También podemos afirmar con bastante seguridad que se ha sintetizado ácido acetil salicílico, ya que de no haber ocurrido la reacción de acetilación, la tercera marca estaría a la misma altura que las demás.

3.2 Posibles mejoras y discusión de las eficiencias.

3.2.1 Oxidación

Creemos que la eficiencia de esta reacción podría haber sido mayor, debido a que el estireno utilizado se encontraba parcialmente polimerizado, a causa del largo tiempo que llevaba almacenado (2 meses). Existen varias soluciones a este problema, tales como sintetizar el estireno en el momento, o inhibir su polimerización almacenando a baja temperatura.

3.2.2 Reordenamiento térmico

La eficiencia que hemos obtenido en el reordenamiento térmico ha sido considerablemente más baja que la reportada en la literatura disponible², siendo la nuestra de un 23,3%, contra el 40,3% de la literatura para 3 ciclos. Creemos que esto puede deberse a que durante la reacción, el agitador magnético de la placa calefactora dejó de funcionar, aunque desconocemos en qué momento falló. En caso de haber fallado entre el final del segundo y el principio del tercer ciclo, la eficiencia obtenida sería mucho más cercana a la esperada para dos ciclos (24,7%).

4 Conclusión

De este trabajo podemos concluir que es posible utilizar el poliestireno como materia prima para la síntesis de compuestos orgánicos de mayor interés e importancia, sin necesidad de equipamiento especializado.

6 Referencias

1. Maafa, I. M. (2021). Pyrolysis of Polystyrene Waste: a review. *Polymers*, 13(2), 225.
2. Warren W. Kaeding, Concord, Calif., Edwin J. (1967). PREPARATION OF SALICYLIC ACIDS. (Patente de Estados Unidos, número 3,337,616)
3. Kaeding, W. W., & Shulgin, A. T. (1962). Preparation of salicylic acids by the hydroxylation of benzoic acids. *The Journal of Organic Chemistry*, 27(10), 3551-3554.