

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

**SEDE CONCEPCIÓN
“REY BALDUINO DE BÉLGICA”**

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE POLIMEROS
BIODEGRADABLES A PARTIR DEL ACIDO CITRICO Y EL
GLICEROL**

Trabajo de Titulación para optar al Título
de Técnico Universitario en QUÍMICA,
MENCIÓN QUÍMICA INDUSTRIAL

Alumna:

Maria Alejandra Velásquez Antia

Profesor Guía:

Rafael Solar Arcos

2018

AGRADECIMIENTOS

Sin duda haber llegado a este punto hubiera sido muy difícil sin las personas que forman un pilar fundamental en mi vida, gracias a Elí por su sacrificio y entrega para que esto sea posible y cumplir mi mayor anhelo.

A mis padres por su amor incondicional que me entregan cada día y por haberme hecho tan feliz en lo que llevo de vida, sin duda se lo debo a ustedes y a mi hermano por mostrarme su apoyo incondicional más que con palabras, con hechos.

A Javier por alegrar mis días en esta etapa, haber vivido una amistad catdog fue lo mejor y a todas las personas maravillosas que conocí al llegar a este país, que sin haberlo vivido fueron empáticos e hicieron de este mi nuevo hogar.

A mi novio, pues todo lo que me enseñaste va mas de la teoría, me enseñaste cosas esenciales de la vida como amar y me mostraste lo lindo que es este lugar según su perspectiva.

RESUMEN

Actualmente hay un consumo desmedido de la industria del plástico por parte de la humanidad, estos principalmente elaborados del petróleo generan una de las principales preocupaciones, pues su permanencia en el tiempo genera un gran daño medio ambiental. Esto lleva a la elaboración de nuevas ideas de materiales reticulados a base de materias primas renovables, no tóxicas y económicas, para sustituir los plásticos que conocemos hoy en día.

En esta memoria se revisa la metodología para elaborar un polímero biodegradable a partir de materiales que, al contrario de perjudicar los ecosistemas, lo favorezcan, como lo son el ácido cítrico y el glicerol que debido a sus propiedades cumplen con las características necesarias para elaborar un material reticulado.

Se analizarán diferentes técnicas analíticas gravimétricas para el estudio de este material e identificar sus grupos funcionales que lo definen como polímero propio de la reacción de esterificación que este tiene. Además, se revisarán los análisis necesarios para comprobar que este polímero tiene comportamiento biodegradable.

INDICE

INTRODUCCION.....2

OBJETIVOS.....4

 Objetivo General.....4

 Objetivos Específicos 4

1. CAPITULO I. MARCO TEORICO 5

 1.1. ALCANCES DEL PROYECTO 7

 1.1.1 Antecedentes 7

 1.2 GLICEROL.....9

 1.2.1 Composición del Glicerol 9

 1.2.2 Características del glicerol 9

 1.2.3 Mercado del Glicerol.....9

 1.2.4 Usos y Aplicaciones del Glicerol.....10

 1.3 ÁCIDO CITRICO 11

 1.3.1 Composición del Ácido Cítrico 11

 1.3.2 Características del Ácido Cítrico.....11

 1.3.3 Mercado del Ácido Cítrico.....12

 1.3.4 Usos y Aplicaciones del Ácido Cítrico.....12

 1.4 POLIMEROS 13

 1.4.1 Composición de un Polímero 13

 1.4.2 Síntesis Polimérica 14

 1.4.3 Clasificación Polimérica.....14

 1.4.4 De acuerdo a su origen: 14

 1.4.5 De acuerdo a su composición química:.....15

 1.4.6 De acuerdo a la estructura de las cadenas poliméricas: 15

 1.4.7 De acuerdo a su comportamiento térmico:.....15

 1.5 POLIESTERES.....16

 1.5.1 Síntesis de Poliésteres.....16

 1.5.2 Tipos Importantes de Poliésteres 16

 1.6 DEGRADACION DE UN POLIMERO 17

 1.6.1 Degradación Hidrolítica.....17

 1.6.2 Factores que influyen en la velocidad de degradación.....18

 1.7 ANTECENTES DE TECNICAS DE CARACTERIZACION.....19

 1.7.1 Espectroscopia Infrarroja 19

 1.7.2 Calorimetría Diferencial 19

 1.7.3 Termogravimetría¡Error! Marcador no definido.

2 CAPITULO II: METODOLOGIA 21

 2.1 SINTESIS POLIMERICA 23

 2.1.1 Infraestructura y Materiales de Reacción 23

 2.1.2 Preparación de Muestras 26

 2.1.3 Reacción Acido Cítrico y Glicerol.....26

2.2	CARACTERIZACION MEDIANTE TECNICAS ANALITICAS GRAVIMETRIAS	27
2.2.1	Espectroscopia Infrarroja	28
2.2.2	Calorimetría Diferencial	29
2.2.3	Termogravimetria	¡Error! Marcador no definido.
3	CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES	31
3.1	CARACTERIZACION DE UN POLIMERO	33
3.1.1	Espectroscopia Infrarroja	33
3.1.2	Calorimetría Diferencial	35
3.1.3	Termogravimetria	¡Error! Marcador no definido.
3.2	BIODEGRADABILIDAD	38
3.2.1	Variable Tiempo	39
3.2.2	Variable Temperatura	39
	CONCLUSIONES.....	41
	CITAS BIBLIOGRAFICAS.....	42

INDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Estructura química del glicerol.....6

Figura 1-2. Calidades de la glicerina.....7

Figura 1-3. Mercado de la glicerina.....7

Figura 1-4. Estructura química del ácido cítrico.....8

Figura 1-5. Comparación entre un monómero y un polímero.....10

Figura 1-6. Diagrama de los factores que intervienen en la degradación del biopolímero.....15

Figura 1-7. Equipo de espectroscopia infrarroja.....16

Figura 1-8. Equipo de calorimetría diferencial.....16

Figura 1-9. Equipo de termogravimetría.....17

Figura 2-1. Proceso de la síntesis polimérica.....19

Figura 2-2. Equipo reactor.....20

Figura 2-3 Equipos de relaciones 1:1 y relacion 1:2.....20

Figura 2-4. Ácido cítrico comercial.....21

Figura 2-5. Glicerol comercial.....21

Figura 2-6. Reacción polimérica de condensación en la síntesis del polímero biodegradable con base glicerol y ácido cítrico.....22

Figura 2-7. Rango de polímeros para la caracterización.....23

Figura 2-8. Transformaciones más comunes. Técnica DSC.....25

Figura 3-1. Espectro infrarrojo del polímero 1:1.....28

Figura 3-2. Espectro infrarrojo del polímero 1:2.....28

Figura 3-3. Espectro infrarrojo 1:1 en 7 diferentes tiempos de polimerización.....29

Figura 3-4. Técnica DCS. Polímero 1:1.....30

Figura 3-5. Técnica DCS. Polímero 1:2.....30

Figura 3-6. Termogravimetría polímero 1:1 y 1:2.....32

Figura 3-7. Mecanismo de polímeros biodegradables 33

Figura 3-8. Proceso de degradación en condiciones ambiente. polímero crudo 1:2....33

INDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Tiempo de degradación de diferentes materiales.....4

Tabla 1-2. Relación de la estructura- propiedades de materiales poliméricos.....10

Tabla 2-1. Equipamiento.....19

Tabla 2-2. Optimización proceso polimerización para caracterización polimérica.....23

Tabla 3-1. Ensayos post polimerizacion a tiempo variable 1:2.....34

Tabla 3-2. Ensayos post- polimericacion a temperatura variable. Polimero 1:2.....35

INTRODUCCION

Grandes cantidades de plásticos se generan actualmente por el excesivo consumo de los productos que lo contienen, es difícil entender la dependencia que ha generado el ser humano hacia este material que se produce como un subproducto del petróleo, considerando además que este es un recurso no renovable genera una de las principales preocupaciones de la actualidad, por el daño medio ambiental que genera como residuo y su estabilidad en el tiempo, ya que se requiere alrededor de mil años, en las mejores condiciones, para que sea posible su degradación, entre los problemas que encontramos de su permanencia en el tiempo es que este se fragmenta en trozos de menor tamaño que atraen y transportan sustancias tóxicas, y que genera repercusiones en las especies que habitamos en el planeta.

Esta problemática nos ha llevado a considerar nuevas alternativas para materiales reticulados que favorezcan el planeta y las especies que lo habitamos, algunos procesos químicos permiten que se lleve a cabo la síntesis de polímeros en este caso el glicerol y ácido cítrico generan una reacción de esterificación dando como producto final un material termo estable, con una amplia gama de degradación y parámetros mecánicos, elaborado a partir de reactivos simples, económicos y biodisponibles.

Los poliésteres de ácido cítrico y dioles son materiales prometedores para los andamios de tejido. Se caracterizan por la simplicidad de la síntesis, el uso de monómeros de bajo costo y no tóxicos, así como por la facilidad de controlar las propiedades de los productos obtenidos por las condiciones de operación del proceso de polimerización. Se han observado muchos intentos de modificación de poliésteres basados en ácido cítrico con polioles naturales tales como xilitol y manitol en los últimos años. Los poliésteres sintéticos también se pueden modificar con polioles basados en aceite vegetal que son diversos en términos de número de hidroxilo y funcionalidad, lo que conduce a un cambio de las propiedades mecánicas de los poliésteres obtenidos [1]

La síntesis de estos se lleva a cabo a diferentes condiciones de concentración y a temperatura constante. Se desarrollaron mediante un proceso económicamente viable. Se caracterizaron por medio de las siguientes técnicas: Numero ácido, espectroscopia infrarroja FTIR, índice de refracción, viscosidad, análisis de impacto, ensayo de tensión, dureza, calorimetría, el % de Humedad (método de la estufa con recirculación de aire), determinación de densidad, además de pruebas cualitativas para corroborar su biodegradabilidad. Los polímeros elaborados fueron mezclados con una formulación de PVC grado médico, obteniendo un polímero híbrido y se pudo observar que modifica sus propiedades mecánicas. [2]

OBJETIVOS

Objetivo General

- Revisar la metodología para que se lleve a cabo la reacción entre el ácido cítrico y glicerol en la elaboración de polímeros, identificando los análisis químicos para comprobar su polimerización y su comportamiento biodegradable.

Objetivos Específicos

- Identificar el comportamiento del glicerol y el ácido cítrico como materiales reticulados
- Describir la reacción de esterificación que se produce entre el glicerol y ácido cítrico para generar polímeros biodegradables
- Establecer las técnicas analíticas gravimétricas que permiten reconocer un polímero biodegradable.

1. CAPITULO I. MARCO TEORICO

1.1. ALCANCES DEL PROYECTO

Esta memoria tiene como finalidad el análisis de la fabricación y caracterización de polímeros biodegradables, elaborados a partir de materiales no tóxicos y renovables, como lo son el ácido cítrico y el glicerol.

Surge la idea del uso de las grandes cantidades de glicerina cruda existente como desecho, para cubrir otra vertiente del uso de hidrocarburos; ya que la mayoría de productos usados por el hombre actualmente son derivados del petróleo y este es extraído a gran escala en los diferentes países que lo poseen, lo que lleva a pensar que siendo este un recurso no renovable, dentro de un periodo relativamente corto de tiempo se agote, lo cual limitaría las actividades humanas que hoy en día gracias al petróleo nos resultan fáciles de realizar. Además, su extracción, explotación y transformación causa grandes alteraciones ambientales, culturales y sociales; por esta razón nos vemos en la necesidad de buscar nuevas opciones de obtención de productos y energías a base de materias orgánicas [3].

Las principales propiedades que permiten que estos polímeros compitan con otros materiales como el vidrio y los metales son sus virtudes químicas, físicas y mecánicas. En base a esto, las investigaciones en este campo siempre han sido diseñadas para aumentar la vida de ciertos polímeros. Sin embargo, la longevidad puede provocar problemas. En los últimos años, los desechos de polímeros sintéticos han aumentado su porcentaje del total de desechos sólidos. Como resultado, los científicos han cambiado de dirección y se han desplazado hacia la síntesis de polímeros degradables, ya sea por efecto de la temperatura (degradación térmica) por contacto con el agua (degradación hidrolítica) o por efectos ambientales como la luz solar (degradación de la foto) u organismos (biodegradación). [9].

Es posible considerar la biodegradación como un ataque de microorganismos contra un material, cada uno de ellos presenta diferentes tiempos según sus componentes (Tabla 1-1); Pequeños fragmentos se obtienen debido a la ruptura de enlaces en su columna vertebral. La biodegradación de los plásticos es generalmente un proceso complejo. Debido al tamaño molecular de los polímeros y su falta de solubilidad en agua, los microorganismos no son capaces de suministrar el material polimérico a las células, donde la mayoría de los procesos bioquímicos tienen lugar, por lo que inicialmente excretan enzimas que despolimerizan fuera de las células de material extracelular. Los productos finales de este proceso metabólico son agua, dióxido de carbono y metano. [14].

Tabla 1-1. Tiempo de degradación de diferentes materiales.	
MATERIAL	TIEMPO
Papel	2-5 meses
Cáscaras de naranja	6 meses
Calcetines de lana	1-5 años
Colillas de cigarro	1-12 años
Plástico de envases de leche de cartón	5 años
Zapatos de piel	25-40 años
Tela Nylon	30-40 años
Latas de aluminio	80-100 años
Botellas de vidrio	1000-4000 años
Llantas de auto	500 años
Chicles	5 años
Botellas de plástico	100-1000 años

Fuente: <http://resiter.com/noticias/todo-es-basura-reusa>

1.1.1 Antecedentes

Como antecedentes a la síntesis de un polímero a partir de glicerina y ácido cítrico, nos encontramos actualmente que existen líneas de investigación en la ingeniería biomédica, en

las que se utiliza la glicerina como reactivo para la síntesis de elastómeros biodegradables, creando un polímero a base de ácido cítrico. Esto ha tenido un impacto considerable en campos tan destacables como la ingeniería de tejidos y la administración de fármacos [4].

Utilizar ácido cítrico y glicerol para formar poliésteres biodegradables, D. Pramanick y T.T Ray, 1988, observaron que todas las muestras que obtuvieron fueron inicialmente insolubles en agua y en solventes orgánicos comunes, sin embargo, si se mantenían suspendidos en agua, llegaban a ser solubles dentro de 8 y 10 días probablemente gracias a la hidrólisis de los enlaces. [5]

En el 2007, Vaughn Steven, Holser Ronald, estudiaron las propiedades químicas y físicas de polímeros a base glicerol y ácido cítrico. Observaron que a temperaturas menores a 100° C no hay una polimerización, a mayores temperaturas se crean polímeros porosos, y a temperaturas bajas forman polímeros más densos. En específico, los polímeros a base de ácido cítrico se descomponen en agua. [6]

Dworakowska, S., Kasprzyk, W., Bednarz, S. Bogdal., en la Universidad Politécnica Superior de Cracovia en Polonia, realizaron estudios sobre los poliésteres de ácido cítrico y dioles, determinando que son materiales prometedores para la ingeniería biomédica. Se caracterizan por la sencillez de síntesis además de su no toxicidad, así como la facilidad para controlar las propiedades mediante las condiciones de operación en el proceso de polimerización. Además, existen intentos de modificación de poliésteres a base de ácido cítrico, esto conduce al cambio de las propiedades mecánicas de los poliésteres obtenido. [7]

En el Subcomité D20.96 de ASTM, surgió que un polímero biodegradable es un plástico degradable en el cual la degradación resulta de la acción de microorganismos naturales como bacterias, hongos y algas. (Anexo 1)

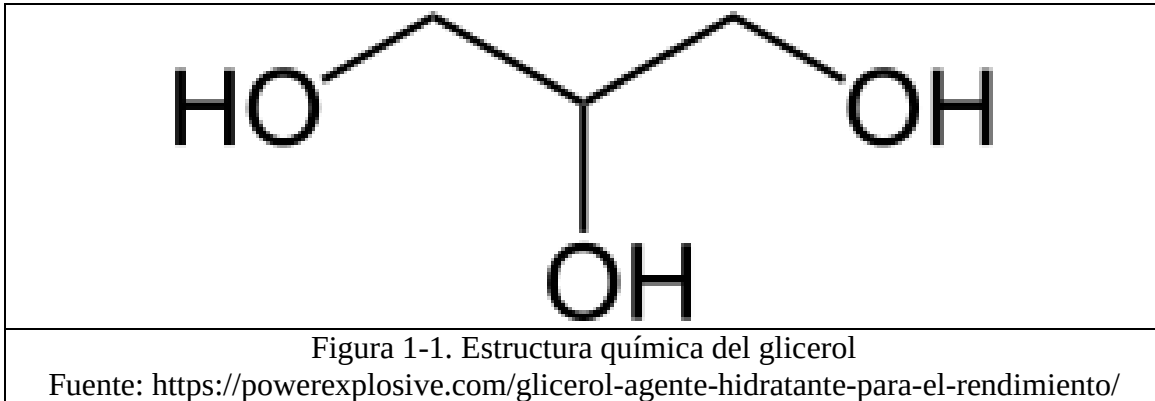
ISO 472 proporciona plásticos biodegradables: un plástico diseñado para experimentar un cambio significativo en su estructura química bajo condiciones ambientales específicas que da como resultado la pérdida de algunas propiedades que pueden variar según lo medido por métodos de prueba estándar apropiados para el plástico y la aplicación en un período de tiempo que determina su clasificación El cambio en la estructura química es el resultado de la acción de microorganismos naturales. [29]

Teniendo en cuenta todos estos antecedentes y la problemática actual de los subproductos del petróleo, es de vital importancia generar nuevas alternativas de productos renovables que generen un valor económico para las empresas que lo deseen implementar, pero es aún más importante generar alternativas que beneficien el medio ambiente y contrarresten el daño ya hecho en el planeta.

1.2 GLICEROL

1.2.1 Composición del Glicerol

La glicerina pura es un polialcohol de una cadena carbonada de tres átomos de carbono y tres grupos hidroxilos ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$). Contiene tres grupos hidroxilo como se muestra en la figura 1.1, que hacen de la glicerina un producto con múltiples características y usos en los que se emplean actualmente en el mercado.



1.2.2 Características del glicerol

Las características típicas de la glicerina son

- Estado físico: Líquido denso
- Color: incoloro.
- Punto de ebullición: 290 ° C
- Punto de fusión: 18 ° C
- pH: Neutral
- Densidad relativa: 1.25 g / cm³
- Solubilidad: Soluble en agua y alcohol. Insoluble en éter, benceno, cloroformo, aceites fijos y volátiles. [8]

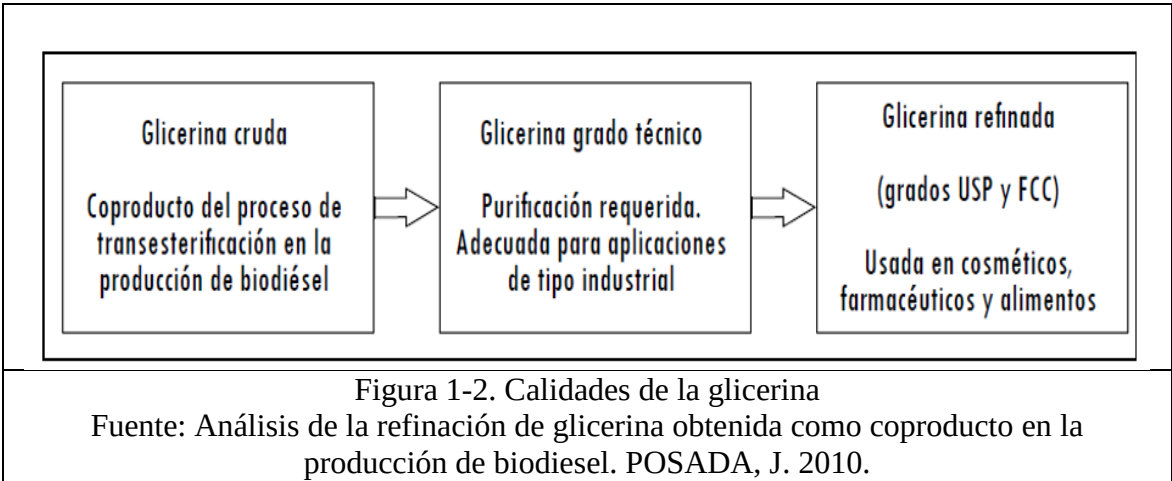
1.2.3 Mercado del Glicerol

La glicerina es el principal subproducto generado en la producción de biodiesel, se estima que más de 2 millones de toneladas llegan al mercado cada año. Por cada 10 kg de biodiesel producido se genera 1 kg de glicerina. Se considera que solo una fracción insignificante (menos de 5000 toneladas) se obtiene de forma sintética.

Tanto su purificación como la búsqueda de aplicaciones de la glicerina cruda han atrapado el interés de la comunidad científica, producto del crecimiento acelerado de la producción de biodiesel y la marcada tendencia a su incremento. (Figura 1-2) [11]

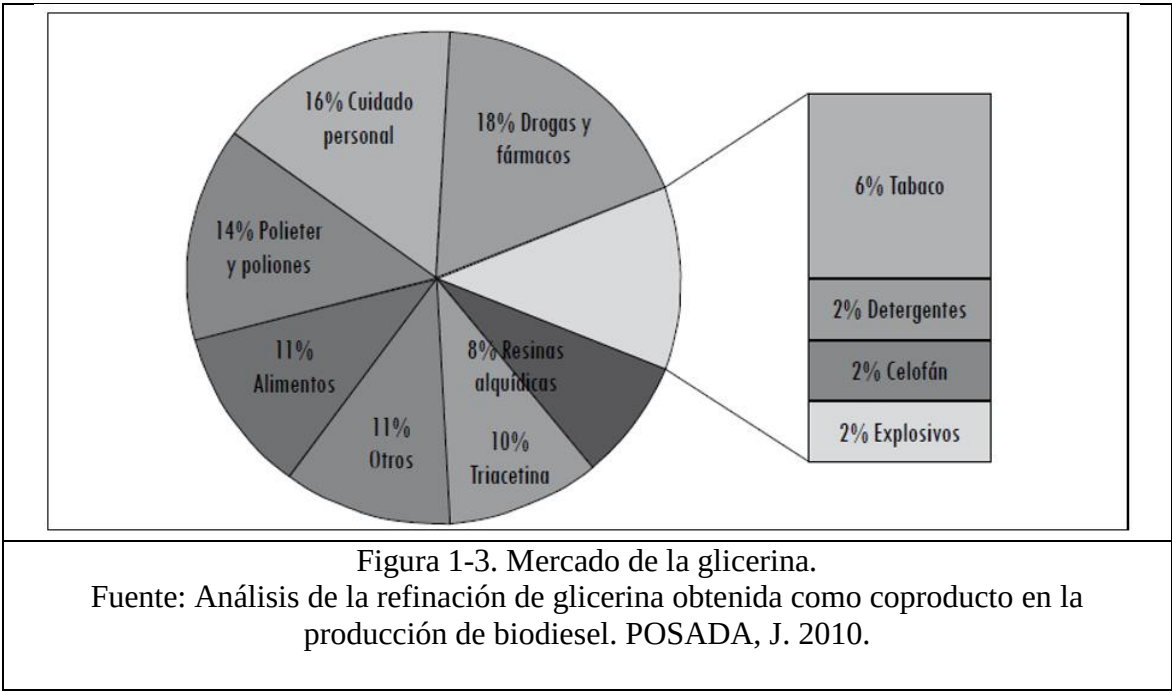
Actualmente la cantidad de glicerol que se destina a aplicaciones técnicas es de alrededor de 160.000 toneladas y se espera un crecimiento anual de 2,8%. Por otro lado, los precios de la glicerina refinada han permanecido casi sin cambios durante los últimos años, mientras que la saturación del mercado con glicerina cruda ha hecho caer vertiginosamente sus precios. Por esto, últimamente han estado aumentando los usos alternativos para la glicerina cruda y la capacidad para refinarla. Según GIA (Global Industry Analysts, Inc) en

el mercado mundial de glicerina se prevé llegar a 4,4 mil millones de libras en el año 2015 (aproximadamente 2,2 millones de toneladas). [15]



1.2.4 Usos y Aplicaciones del Glicerol

La glicerina es un producto utilizado enormemente en la actualidad, con variadas aplicaciones como en la producción de explosivos (dinamita, nitroglicerina), cosméticos, medicamentos, tintas, papel, plásticos, etc. Además de presentar propiedades edulcorantes y de no ser toxica, lo que permite también aplicaciones en alimentación, donde puede actuar en comidas y bebidas, como humectante, solvente, edulcorante y conservante. Puede comportarse como solvente para saborizantes y colorantes de bebidas y confituras, como humectante y suavizante en caramelos y pastelería, además de otras aplicaciones en productos cárnicos y lácteos. [10] (Figura (1-3))



1.3 ÁCIDO CITRICO

1.3.1 Composición del Ácido Cítrico

El ácido cítrico anhidro (Figura 1-4) se produce en forma de cristales translúcidos y un polvo blanco cristalino inodoro con un fuerte sabor ácido. Es muy soluble en agua y alcohol. Debe almacenarse en recipientes herméticos lejos del calor y la humedad (a 24 ° C y 55% de humedad relativa). [2]

Se puede conseguir ácido cítrico de cualquier fruta cítrica extrayendo su zumo y añadiendo cal para que se forme citrato cálcico, el cual al ser insoluble precipita y puede ser recuperado por filtración. El ácido cítrico puede ser recuperado de su sal cálcica añadiendo ácido sulfúrico, de esta manera se forma ácido cítrico libre y sulfato cálcico o yeso, que precipita y se puede separar por filtración. Este proceso no es viable económicamente, excepto en algunos países iberoamericanos en los que aún se utiliza, por lo que se produce principalmente por fermentación. [12]

Existen muchos microorganismos, incluyendo hongos, bacterias y levaduras, que pueden producir en buena medida ácido cítrico, sin embargo, se suele utilizar la fermentación de glucosa o sacarosa por medio de *Aspergillus Níger*. La fermentación más común para la producción de ácido cítrico es la de cultivo sumergido en discontinuo, la producción en continuo solo se ha estudiado a escala de laboratorio. [12]

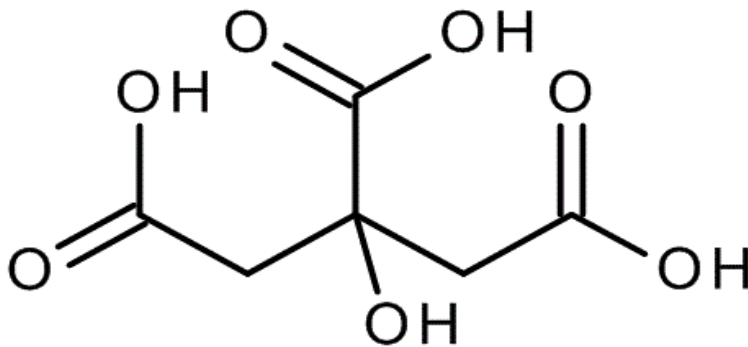


Figura 1-4. Estructura química del ácido cítrico.
Fuente: <http://acidocitrico.org/formula-del-acido-citrico>

1.3.2 Características del Ácido Cítrico

Las características típicas de un ácido cítrico anhidro comercial son:

- Peso molecular: 192.13 g / mol
- Solubilidad en agua: 162 g / 100 ml a 25°C.
- Pureza: 99%
- Humedad: 0.3% máx.
- Punto de fusión: 153 ° C
- Color blanco [2]

1.3.3 Mercado del Ácido Cítrico

El ácido cítrico es un compuesto orgánico intermedio en el ciclo del ácido tricarboxílico, presente en todos los seres vivos. Se puede encontrar de forma natural en las frutas cítricas como piñas, melocotones, etc. Es un ácido orgánico de seis carbonos que fue descubierto originalmente al extraerlo del zumo de limón mediante adición de cal. [12]

Hoy en día China y en menor medida, Canadá dominan la producción mundial de ácido cítrico. Estos países acaparan entre un 40% y 50% del mercado debido a sus bajos precios, comparados con las empresas europeas y estadounidenses, el resto del mercado está dominado por las compañías ADM, ASM Nutricional Products, Tate & Lyle, Jungbunzlauer y Cargill. [10]

La demanda de ácido cítrico crece un 7% anual, con una producción de 600.000 toneladas al año y un valor de mercado de más de dos billones de dólares, el principal país productor es China que aumenta cada vez más en calidad y seguridad sus productos acercándose a los del resto del mundo. [10]

1.3.4 Usos y Aplicaciones del Ácido Cítrico

Es ampliamente utilizado en alimentación, bebidas, fármacos, cosméticos y textil. Otros usos menos frecuentes son tratamientos de aguas y recubrimientos metálicos. Se emplea como saborizante, conservante, prevención y eliminación de turbidez, antioxidante, mejorador de color, regulador de pH, secuestrante de metales, emulsionante, etc. [12]

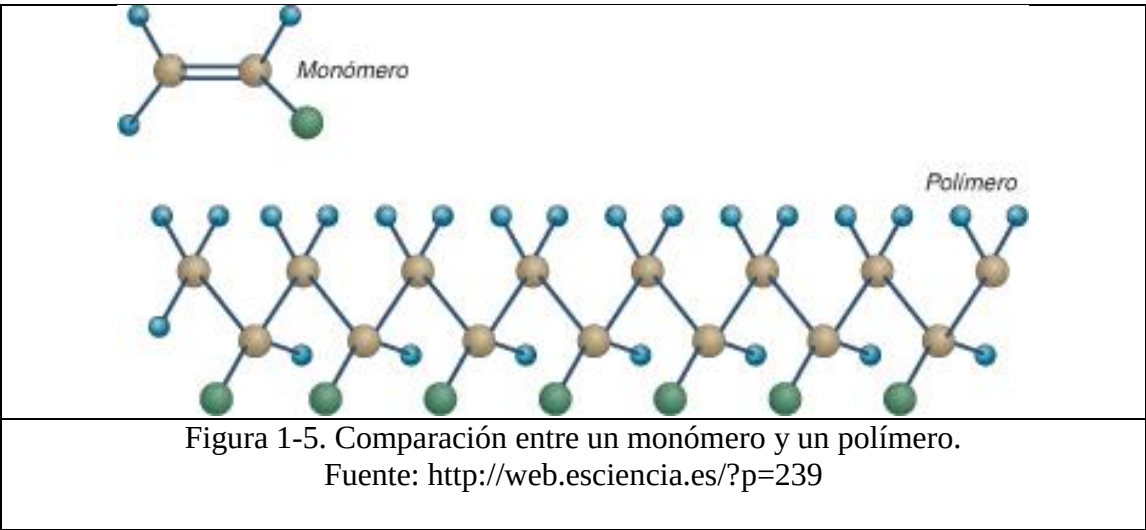
En el sector farmacéutico el ácido cítrico y sus sales se usan para la fabricación de pastillas o polvos efervescentes, también se aprovecha su efecto antioxidante antimicrobiano y anticoagulante. Otros sectores que usan ácido cítrico son: industria cosmética, industria textil, industria agrícola e industria de detergentes (principalmente para la elaboración de detergentes biodegradables. [10]

1.4 POLIMEROS

1.4.1 Composición de un Polímero

Como polímero se define toda sustancia constituida por moléculas que se caracterizan por la repetición de uno o más tipos de unidades monoméricas. Se trata de cadenas muy largas en las que muchos átomos están alineados uno junto a otro.

En el sentido etimológico, la palabra “polímero” deriva del griego poli y meros, que significan muchas y partes respectivamente como se muestra en la figura 2, en contraste con “monómero” mono significa uno. (Figura 1-5) [10]



Las propiedades de los polimeros no solo estan relacionadas con su naturaleza quimica, sino tambien con factores tales como la distribucion y magnitud de la cristalinidad, la distribucion de longitudes de cadena, la naturaleza y cantidades de aditivos, como puedan ser las cargas, refuerzos y pastificantes, por nombrar solo unos cuantos (Tabla 1-2). Estos factores modician en alguna medida practicamente todas las propiedades de los polimeros tales como la dureza, la resistencia a desgarr, la inflamabilidad, la resistencia a la interperie, la resistencia quimica, las respuestas biologicas, la confortabilidad, apariencia, facilidad de teñido, punto de reblandecimiento, propiedades electricas, rigidez, duracion de su flexibilidad, retencion de humedad, etc. [33]

Tabla 1-2. Relación de la estructura- propiedades de materiales poliméricos	
	Temperatura de transición vítrea
	❖ Incrementa con ➢ La presencia de radicales voluminosos. ➢ Grupos rigidizantes. (ej. 1,4-fenileno) ➢ Simetría de cadena. ➢ Grupos polares. ➢ Enlaces cruzados.
	❖ Disminuye con ➢ La presencia de aditivos como los plastificantes. ➢ Radicales flexibles. ➢ Grupos no polares. ➢ Disimetría.
	Solubilidad
	❖ Favorecida por ➢ Longitudes bajas de cadena. ➢ Aumento del contenido amorfo. ➢ Fuerzas reducidas entre cadenas. ➢ Desorden y disimetría. ➢ Aumentos de la temperatura. ➢ Disolventes compatibles.
	Cristalinidad
	❖ Favorecida por ➢ Fuerzas grandes entre cadenas. ➢ Estructura regular, alta simetría. ➢ Disminución de volumen. ➢ Aumento de los esfuerzos. ➢ Enfriamiento lento del producto fundido. ➢ Longitudes homogéneas de cadena.
	Acti Va a
Fuente: Introducción a la química de los polímeros, Seymour y J. Carraher C. 1995.	

1.4.2 Síntesis Polimérica

Los polímeros se obtienen mediante la reacción química conocida como polimerización, existen diferentes tipos de reacciones de polimerización; no obstante, todas tienen en común la unión de los monómeros (moléculas pequeñas), los cuales posteriormente se convierten en un polímero (macromolécula) [13]

La polimerización por adición consta de tres etapas. 1) Iniciación. 2) Crecimiento. 3) Terminación. La polimerización suele ser vía radicalaria de monómeros insaturados y el comienzo se debe a la presencia del iniciador (especie diferente al monómero) que dan radicales con mucha facilidad. El proceso global es complicado y obviamente no todas las cadenas tienen la misma longitud, esto define el índice de dispersión que es característico de cada polímero y que define la diferencia entre el grado de polimerización de las diferentes cadenas (respecto a la longitud promedio). Establecer las condiciones de polimerización y el tipo de iniciador no es inmediato. Por ejemplo, el polietileno se obtiene a 200 °C y ~ 2000 atm, utilizando trazas de O₂ como iniciador. En estas condiciones se obtiene el LDPE, polietileno de baja densidad ya que se obtienen PE ramificado. Mediante catalizadores estereoespecíficos (p. ej. Ziegler-Natta) se consigue un PE lineal de mayor empaquetamiento y densidad conocido como HDPE con mejores propiedades mecánicas y que se obtiene a menor temperatura y presión. También se emplean en la actualidad iniciadores aniónicos o catiónicos. Como se ve, la polimerización por adición es mucho más compleja que la simple ecuación química que refleja el proceso. [35]

La polimerización por condensación exige moléculas distintas (o al menos grupos funcionales diferentes) en cantidades estequiométricas. Se suele eliminar subproducto durante la polimerización, normalmente agua. [35]

Una vez obtenidos, es muy importante el proceso de conformado del polímero en el que se da la forma necesaria. La conformación de los materiales poliméricos depende del tipo de polímero ya que, por ejemplo, el comportamiento de los plásticos termoestables es muy diferente a de los termoplásticos. Por norma general, los termoplásticos se conforman aplicando presión a elevada temperatura y en cualquier caso por encima de la transición vítrea (que se estudiará con detenimiento más adelante) y se pueden repetir los procesos. [35]

1.4.3 Clasificación Polimérica

Los polímeros se clasifican de acuerdo a diferentes criterios los cuales pueden tener a su vez subdivisiones que hacen cada vez más compleja su clasificación

1.4.4 De acuerdo a su origen:

Una primera clasificación podría establecerse según el origen de un polímero, de la siguiente manera:

-Polímeros Naturales: Son los polímeros que están presentes en la naturaleza, también pueden provenir de los seres vivos algunos ejemplos de polímeros naturales son la seda, el caucho, el algodón, la madera (celulosa), quitina, entre otros. [13]

- Polímeros semi-sintéticos: son aquellos que se obtienen por transformación química de los polímeros naturales, sin destruir significativamente su naturaleza molecular, por ejemplo, la seda artificial.
- Polímeros sintéticos: Son aquellos que se obtienen de manera artificial por síntesis a partir de sustancias de bajo peso molecular (monómeros). Ejemplos de polímeros sintéticos: el nylon poliolefinas, poliésteres, adhesivos, vidrio orgánico, entre otros. [13]

1.4.5 De acuerdo a su composición química:

- Homopolímeros: Este tipo de polímeros son aquellos cuyas cadenas poliméricas están formadas únicamente por un solo tipo de monómero, Dentro de este tipo de polímeros están diferentes tipos de familias, entre los que encontramos las poliolefinas, poliestirenos, polivinilos, poliacrílicos. [13]
- Copolímeros: Este tipo de polímeros tienen cadenas poliméricas que están formadas por dos o más tipos de monómeros, los copolímeros más comunes están formados por dos monómeros diferentes. [13]

1.4.6 De acuerdo a la estructura de las cadenas poliméricas:

Los monómeros al unirse pueden dar lugar a cadenas poliméricas de diferentes formas y estructuras, lo cual influye en sus propiedades físicas y mecánicas, como ejemplo un material blando y moldeable, comúnmente las cadenas tienen una forma lineal y están unidas por interacciones moleculares secundarias débiles, mientras que en un polímero más rígido y firme las cadenas tienen una forma ramificada, y de esta manera las estructuras influyen en muchas características. [13]

- Cadenas lineales: Las cadenas de polímeros lineales se forman cuando el monómero que la origina tiene dos puntos de unión, de este modo la polimerización solo puede ocurrir en una sola dirección, pero en ambos sentidos.
- Cadenas ramificadas: Los polímeros con cadenas ramificadas se forman debido a que los monómeros tienen tres o más puntos de unión, así la polimerización se da en diferentes direcciones en el espacio. Las ramificaciones de las cadenas poliméricas pueden llegar a entrecruzarse en diferentes formas. [13]

1.4.7 De acuerdo a su comportamiento térmico:

El efecto de la temperatura sobre los polímeros permite realizar la clasificación en tres grupos, este comportamiento frente a las altas temperaturas tiene una total relación con la estructura de los polímeros. [13]

- Termoplásticos: Este tipo de plásticos son aquellos que generalmente se encuentran constituidos por polímeros cuya estructura son cadenas lineales o ramificadas y se mantienen unidos mediante fuerzas intermoleculares.
- Elastómeros: Presentan moléculas distribuidas en orden, con pocos entrecruzamientos, se caracteriza por tener un grado de reticulación bajo.
- Termoestables: Poseen una estructura desordenada de cadenas moleculares. En comparación con los elastómeros, los termoestables poseen un numero considerablemente más elevado de puntos de entrecruzamiento entre las cadenas moleculares. [13]

Los materiales poliméricos presentan tres tipos de comportamiento esfuerzo-deformación:

- La primera corresponde al comportamiento de un polímero que es frágil, el cual se rompe cuando se intenta deformar elásticamente.
- El segundo tipo de comportamiento es similar al de los metales, en este existe una deformación elástica inicial y posteriormente el material fluye y se deforma plásticamente.
- Finalmente, el tercer tipo de comportamiento es totalmente elástico, este último es propio de los polímeros denominados elastómeros [30]

1.5 POLIESTERES

Los poliésteres son los polímeros biodegradables más estudiados. El mecanismo de degradación de estos materiales puede ser clasificado como un proceso de degradación en masa con rupturas hidrolíticas al azar de las cadenas poliméricas. Los poliésteres y poli anhídridos son mayoría dentro de los polímeros entrecruzados reabsorbibles. Las características de estas redes están gobernadas por las propiedades de los monómeros utilizados y además por la densidad de entrecruzamiento, la cual está relacionada con la distancia entre puntos de entrecruzamiento. Un aumento de la densidad de entrecruzamiento implica que el peso molecular de la cadena entre puntos de entrecruzamiento disminuye, aumentando la temperatura de transición vítrea, Termogravimetría. También el entrecruzamiento de los poliésteres ha sido diseñado para obtener materiales reabsorbibles con alta resistencia o con propiedades elásticas. [16]

Es importante saber que los poliésteres son un grupo importante de polímeros con enlaces éster (-co-o-) en la cadena principal. Estos polímeros son interesantes como biomateriales porque los grupos éster son hidrolítica mente degradables, de modo que, a diferencia de las poliamidas, los poliésteres no muestran fuertes fuerzas intermoleculares. Por lo tanto, sus propiedades son más sensibles a su estructura. [17]

1.5.1 Síntesis de Poliésteres

Esterificación directa: Esta reacción se realiza con normalidad mientras no existan problemas de solubilidad; el catalizador es, generalmente, una sal metálica que para este fin poseerá una acidez suficiente; el agua se forma en la reacción se debe de eliminar continuamente y asimismo se cuidara el control de la temperatura, con objeto de que se produzca la hidrolisis del éster; el problema practico más difícil surge de la eliminación del agua en la masa viscosa del polímero. El catalizador no deberá ser tan activo como para originar la formación de un éster a partir de dos unidades del glicol, porque esta reacción secundaria destruirá las proporciones estequiométricas de los grupos reaccionantes y será causa de introducción de una nueva unidad monomera de la cadena y como consecuencia alguna irregularidad casual que implica un punto de fusión más bajo y propiedades diferentes a las del verdadero polímero del glicol utilizado. [34]

1.5.2 Tipos Importantes de Poliésteres

Algunos de los poliésteres de utilidad industrial están representados por los utilizados para el laminado de fibras vítreas y contienen un resto de un ácido no saturado (normalmente ácido maleico), que con posterioridad desarrolla una reacción de polimerización de tipo vinílico. Poliésteres similares se han utilizado para producir materiales del tipo del caucho, implicando el proceso una reacción de vulcanización producida por radicales libres para elevar el peso molecular del poliéster y convertirlo en un caucho; se presume que este ataque se desarrolla por el uso de un iniciador de radicales libres, sobre el hidrogeno en posición alfa del ácido con subsiguiente dimerización, dando un encadenamiento reticulado. [34]

1.6 DEGRADACION DE UN POLIMERO

Las principales propiedades que permiten que los polímeros puedan competir con otros materiales como el vidrio y los metales son su resistencia química, física y mecánica. Con base a estas, las investigaciones en este campo siempre han ido encaminadas a aumentar la vida de ciertos polímeros. Sin embargo, la longevidad puede derivar en problemas. En los últimos años, los residuos poliméricos sintéticos han aumentado su porcentaje dentro de los residuos sólidos totales. Como resultado, los científicos han cambiado de dirección, orientándose hacia la síntesis de polímeros degradables, ya sea por efecto de la temperatura (degradación térmica), debido al contacto con el agua (degradación hidrolítica), o por efectos medioambientales como la luz solar (foto degradación) o los microorganismos (biodegradación). [17]

La definición de degradabilidad no siempre es clara y está abierta a una gran variedad de interpretaciones, como requisito indispensable para que los materiales poliméricos sean considerados degradables es que contengan grupos en la cadena principal que se puedan romper fácilmente por la acción de agentes externos de naturaleza física o química. Lo que se pretende conseguir es el mantenimiento de las propiedades durante el periodo de utilización del polímero y posterior cambio de estructura química para descomponerse en componentes compatibles con el medio ambiente. [17]

Los polímeros expuestos a líquidos se degradan principalmente por hinchamiento y por disolución. En el hinchamiento, el líquido (que sería como el soluto) se difunde en el polímero y se absorbe dentro de él; las pequeñas moléculas de soluto ocupan posiciones entre las macromoléculas del polímero, que logran separar, dilatando o hinchando la muestra. Además, este incremento en la separación de las cadenas resulta en una reducción de las fuerzas de enlace intermoleculares secundarias; como consecuencia de esto, el material se hace más blando y dúctil. El soluto líquido también disminuye la temperatura de transición vítrea, y si esta disminuyera por debajo de la temperatura ambiente hará que un material fuerte se convierta en gomoso y débil. El hinchamiento se puede considerar un proceso de disolución, solo se lleva a cabo cuando el polímero es completamente soluble, y puede considerarse como la siguiente etapa del proceso hinchamiento. [30]

1.6.1 Degradación Hidrolítica

La degradación hidrolítica de un polímero se produce como consecuencia del contacto del material con un medio acuoso. La penetración del agua dentro de la matriz provoca expansión, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables. La rotura de los grupos funcionales por hidrólisis, puede suceder tanto en los grupos situados en la cadena principal como en los sustituyentes laterales [10]

Se aplica este término cuando las transformaciones y el deterioro del polímero se deben a la acción de organismos vivos; este proceso está catalizado por la acción de enzimas que son segregados por hongos, bacterias, entre otros. Cuando sucede en medios acuosos, en ocasiones la biodegradación y la degradación hidrolítica van de la mano. Mientras que la mayoría de los polímeros sintéticos no son atacados por microorganismos, algunos estabilizadores y plastificantes actúan como anfitriones. Como muestra, el PVC que contiene ftalato de dioctilo se degrada cuando se entierra, debido al crecimiento de hongos y ataque de microorganismos. [31]

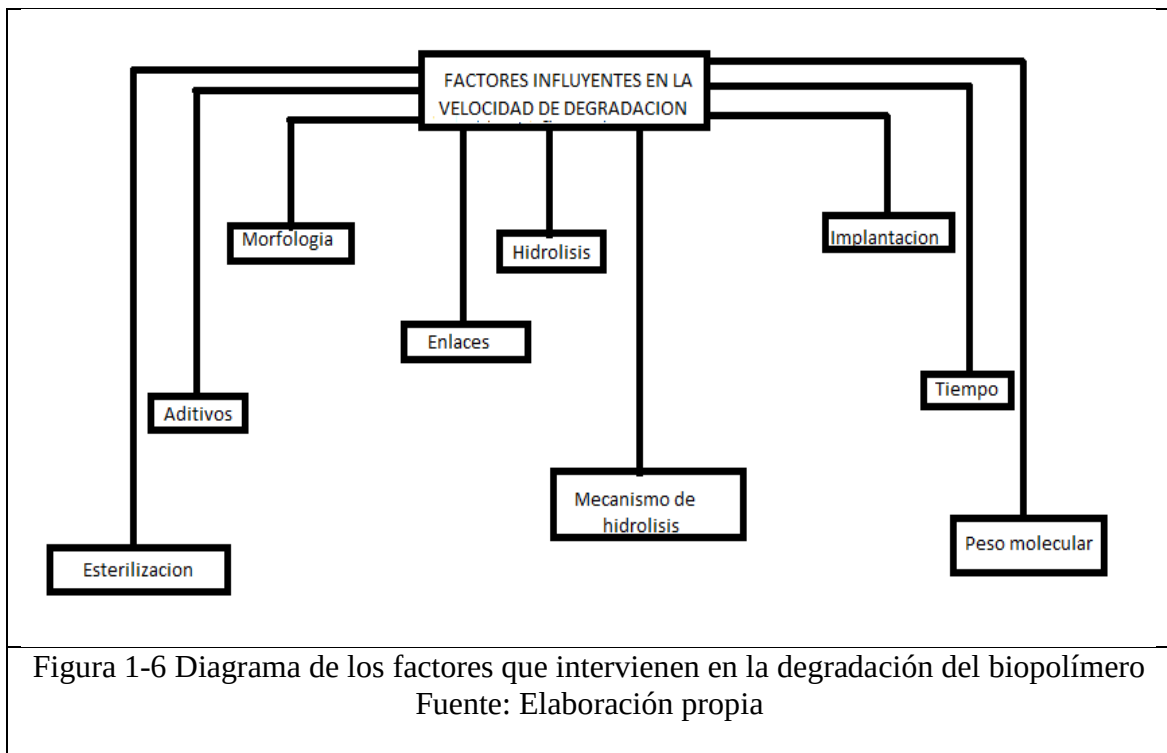
Los polímeros biodegradables pueden ser hidrolizados, ya sea de manera pasiva o activa a través de catálisis enzimática. En los polímeros enzimáticamente degradables, ambos mecanismos compiten uno contra el otro y el proceso más rápido controla todo el

mecanismo de envejecimiento del polímero. La degradación enzimática es principalmente eficaz para polímeros de origen natural, como polisacáridos y polipéptidos. En consecuencia, principalmente polímeros naturales, entre los cuales, el colágeno, la fibrina, la quitina, la albumina y el ácido hialuronato, entre otros, se han usado como polímeros enzimáticamente degradables. No obstante, incluso con los no hidrolizables o los polímeros insolubles en agua como el polietileno, puede producirse la degradación enzimática. [31]

1.6.2 Factores que influyen en la velocidad de degradación

De forma general, los factores que influyen en la velocidad de degradación son:

- Condiciones del medio: temperatura, humedad, pH.
- Características del polímero: presencia de enlaces químicos susceptibles a la hidrólisis, estereoquímica, peso molecular, superficie específica, temperatura de transición vítrea y de fusión, presencia de monómero residual o aditivos, distribución de la secuencia.
- Características de los microorganismos: cantidad, variedad, fuente, actividad. [10]



1.7 ANTECEDENTES DE TECNICAS DE CARACTERIZACION

1.7.1 Espectroscopia Infrarroja

Por medio de esta técnica determinamos los grupos funcionales presentes en nuestras muestras de forma cualitativa, en este espectro se observan los grupos funcionales característicos de los poliésteres, mediante la presencia de grupos OH, CH, C=O, RCOOR, C-O principalmente. (Figura1-7) [10]



Figura 1-7. Equipo de espectroscopia infrarroja.
Fuente: <http://instruquimica.com/?p=38>

1.7.2 Calorimetría Diferencial

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. La calorimetría diferencial de barrido se ha revelado como una técnica importante en el campo de la Ciencia de Materiales debido a su elevado grado de sensibilidad y a su rápida velocidad de análisis. Por otra parte, es bien sabido que el conocimiento de la estabilidad térmica de un material, así como la completa caracterización de sus transiciones, es de primordial interés en los materiales con potenciales aplicaciones industriales. El objetivo planteado es estudiar la influencia del tratamiento térmico sobre la microestructura y, en consecuencia, las propiedades de un material para determinar de esta forma el tratamiento más adecuado (Figura 1-8) [19]



Figura 1-8. Equipo de calorimetría diferencial.
Fuente: <https://johnprieto.wordpress.com/calorimetria-diferencial-de-barrido/>

1.7.3 Termogravimetría

La termogravimetría se define como la técnica que mide la variación del peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura. Normalmente se somete la muestra a un programa de temperaturas controlado en una atmósfera específica; la atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (pueden emplearse condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N₂, aire, Ar, CO₂; aunque también se usan H₂, Cl₂, o SO₂. Una característica fundamental del TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. Mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc. (Figura 1-9) [18]



Figura 1-9. Equipo de termogravimetría.

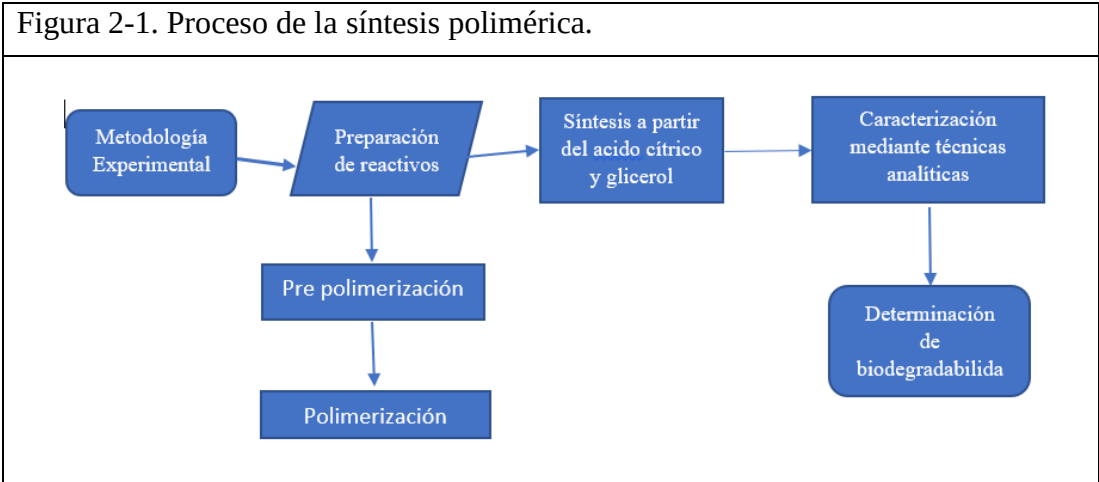
Fuente: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis-termico/termogravimetria-tg-atd-tg-espectrometria-de-masas-tg-dsc.html>

2 CAPITULO II: METODOLOGIA

2.1 SINTESIS POLIMERICA

El objetivo de esta etapa es la fabricación de un biomaterial, un poliéster biodegradable sintetizado a partir de elementos económicos y principalmente renovables, además una de los principales propósitos es lograr esta síntesis sin necesidad de utilizar un catalizador en la reacción.

Es por ello que esta reacción se realizara a partir de dos materiales renovables, económicos y no tóxicos como lo son el glicerol y el ácido cítrico, mediante una reacción de polimerización, consiguiendo que el material producido se mantenga en estado fundido a temperaturas comprendidas entre los 90°C y 150°C, para posteriormente comenzar el proceso de degradación. En la figura 2-1 se muestra el proceso que se realizara para la síntesis polimérica.



Fuente: Elaboración propia

2.1.1 Infraestructura y Materiales de Reacción

El equipo utilizado para llevarse a cabo la reacción polimérica se muestra en la figura, este está compuesto por los siguientes instrumentos:

Tabla 2-1: Equipamiento	
Placa calefactora con agitación magnética.	Agita la muestra, para llevar a cabo la reacción
Reactor de tres bocas. (Vidrio, 1000/500 ml)	Flujo de muestras, vapor, presión y temperatura
Termómetro	Indicación de la temperatura de la mezcla
Válvula liberadora de presión.	Liberador de presión
Condensador.	Transformador de vapor de agua en líquido
Probeta de 50 ml	Medidor de condensado
Matraz Erlenmeyer.	Contenedor de condensado (Agua extraída)
Pipeta	Extracción de muestras
Placa Petri (Pyrex, 200ml)	Almacenamiento de la muestra

Fuente: Elaboración propia

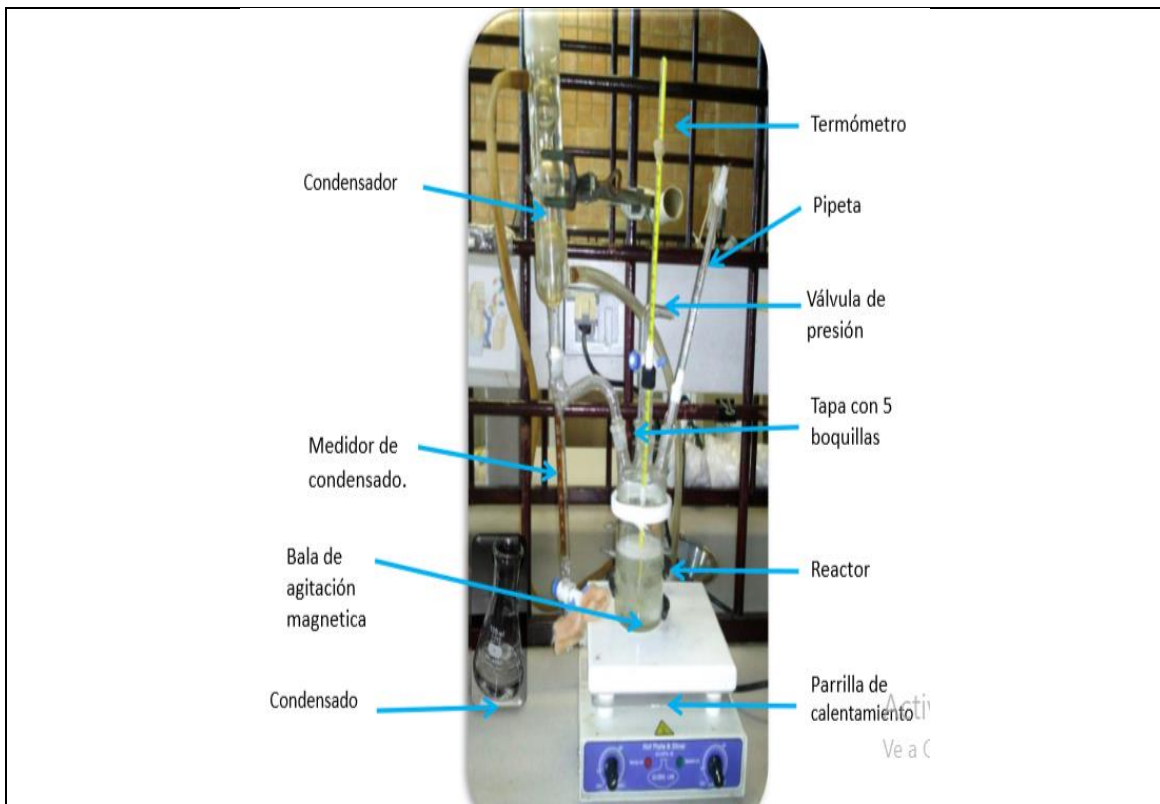


Figura 2-2. Equipo reactor.

Fuente: Síntesis y caracterización de polímeros a base de ácido cítrico y glicerol: Su aplicación en polímeros biodegradables. MARIANO, T. 2013.



Montaje del equipo para la síntesis del polímero. a) Relación 1:2. b) Relación 1:1

Figura 4.12.

Activ

Figura 2-3. Equipos de relaciones 1:1 y relación 1:2.

Fuente: Poliésteres biodegradables aprovechando el ácido cítrico y el glicerol concomitante en la producción de biodiesel. MONTORO, F. 2016

Reactivos:

- Ácido cítrico: Es un sólido incoloro, traslúcido o blanco, que se presenta en forma de cristales, granular o polvo. Puede ser anhidro o contener una molécula de agua de hidratación. [21] Químicamente, el ácido cítrico comparte las características de otros ácidos carboxílicos. Al calentarse a más de 175°C, se descompone produciendo dióxido de carbono y agua. [21]
- Es producido mediante la fermentación, que puede llevarse a cabo en tanques profundos (fermentación sumergida, método más común) o en tanques no profundos (fermentación de superficie) usando carbohidratos naturales, tales como azúcar y dextrosa como sustratos, y *Aspergillus Níger* como organismo de fermentación. El

proceso de obtención tiene varias fases como la separación del sustrato, la fermentación aeróbica de la sacarosa por el *Aspergillus*, la separación del ácido cítrico de sustrato por precipitación al añadir hidróxido de calcio o cal apagada para formar citrato de calcio. La eliminación de impurezas se realiza con carbón activo o resinas de intercambio iónico, se continúa con la cristalización del ácido cítrico, el secado o deshidratación y el empaquetado del producto. [21]



Figura 2-4. Ácido cítrico comercial

Fuente; <https://proserquisa.com/principal/inicio/articulo/1721>

- Glicerol: Químicamente el glicerol ($C_3H_8O_3$), es un triálcohol que posee dos grupos hidroxilos primarios y uno secundario, los cuales ofrecen diferentes posibilidades de reacción y son la base de la versatilidad como materia prima. Otras características a tener en cuenta son su relativa no toxicidad y la contribución que realiza en las propiedades del producto como son la estabilidad y compatibilidad hacia otros compuestos químicos. [15]



Figura 2-5. Glicerol comercial.

Fuente: <http://www.drogueriajemi.com/glicerina-c2x19718017>

Preparación de Muestras

Preparación de los reactivos: En este proyecto inicialmente se debe establecer la relación molar entre reactivos pues estos determinarán características intrínsecas del material polimérico, por lo cual se trabajarán proporciones de 1:1 (1 mol de ácido cítrico: 1 mol de glicerol) y 1:2, se pesarán los gramos de ácido cítrico y los mililitros de glicerol, para posteriormente el ácido cítrico secarlo a 105 ° C durante una hora y la glicerina se calienta a 80 ° C con un vacío de 5 psi para secar.

Pre polimerización: Durante esta etapa, la mezcla homogénea se calentó lentamente a una temperatura de 150 ° C y se agitó continuamente a velocidad constante. El reactor estaba cubierto para conservar el calor. Durante el aumento de la temperatura, fue posible observar cómo la mezcla se volvió más homogénea y transparente. [2]

Media hora después de comenzar la reacción, comenzó a generar vapor de agua, ya que el agua es el subproducto de bajo peso molecular que se genera en esta reacción de condensación poliéster. En cuestión de minutos, se observó vapor de agua que abandonaba el reactor y se desplazaba al condensador para lograr un goteo constante de agua. El agua generada fue almacenada y contada. Esta reacción se controló por medio de la acidez, se tomaron muestras cada veinte minutos y se estimó el índice de acidez, lo que permitió conocer la eficacia de la reacción. La reacción había alcanzado el equilibrio y la reacción se detuvo cuando se obtuvieron números muy similares. [2]

Polimerización: En una placa Petri se depositarán los reactivos tarados, esta será de ayuda para realizar un mezclado de reactivos antes de verter al reactor (en caso de ser relación 1:1). Posteriormente a una temperatura controlada constantemente, para evitar la descomposición de los reactivos y mediante el uso de agitación magnética o física (según proceda) de forma constante, se dará inicio a la reacción. Posteriormente se extraerá el polímero mediante vertido de este en un molde de silicona, y se dejará enfriar a temperatura ambiente [22].

2.1.2 Reacción Ácido Cítrico y Glicerol

El glicerol y ácido cítrico, son reactivos no tóxicos y renovables, que forman un material reticulado mediante una reacción de polimerización, (Figura 4.11) manteniéndose en estado fundido a temperaturas comprendidas entre los 90 y 150 °C, ya que a temperaturas superiores comienza su degradación, concretamente a 175°C Ácido Cítrico, 290°C Glicerol. De acuerdo con la reacción de condensación, el agua es el subproducto principal obtenido, la reticulación está determinada por las condiciones de reacción, incluyendo la temperatura, tiempo de reacción, y la relación entre el glicerol y ácido cítrico, además, esta reticulación, es inversamente proporcional a la velocidad de degradación [22]

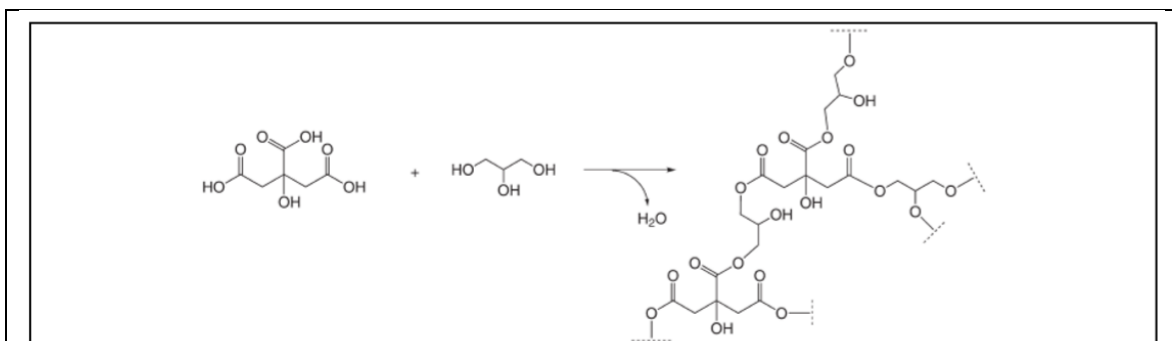


Figura 2-6. Reacción polimérica de condensación en la síntesis del polímero biodegradable con base glicerol y ácido cítrico.

Fuente: A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. HALPERN, M. 2013.

2.2 **CARACTERIZACION MEDIANTE TECNICAS ANALITICAS**
GRAVIMETRIAS

Para conseguir una mayor polimerización y mejorar el grado de cristalinidad, se puede someter a una nueva polimerización del material obtenido. De esta manera se aumentará la resistencia, el módulo de tensión, módulo de elasticidad y la densidad del material. Los termoplásticos que pueden cristalizar durante la solidificación tienen una simetría estructural sencilla en sus cadenas moleculares [23].

Tener una mayor polimerización nos permitirá tener un mejor conocimiento del comportamiento del material a analizar, tendremos dos factores importantes a considerar para analizar, el tiempo y la temperatura. Este análisis se realizará por medio del calentamiento de la muestra en un horno a una temperatura constante y tiempo determinado.

Para la caracterización de polímeros biodegradables se utilizarán las siguientes técnicas

- Espectrografía infrarroja. (IR)
- Ensayo Calorimétrico. (DSC)
- Ensayo Termogravimétrico. (TG)

Preparación de muestras: Tras las síntesis poliméricas se establecieron unas condiciones generales de reacción óptimas para la caracterización (Tabla 5.1). De esta manera, creamos un rango de polímeros (Figura 4.13) con diferentes proporciones de reactivo que nos permitan realizar unos ensayos de caracterización menos sujetos a posibles variaciones, acotando así las posibles desviaciones producidas. [24]

Tabla 2-2. Optimización proceso polimerización para caracterización polimérica	
Tiempo (min)	Observaciones
0	Inicio del Proceso.
	Agitación y calentamiento en rampa hasta los 140°C.
30	T=140°C.
	Temperatura constante. Agitación vigorosa.
90	Fin reacción. Vertido en molde.
Fuente: Poliésteres biodegradables aprovechando el glicerol concomitante en la producción de biodiesel	

Para finalizar la preparación de muestras, los polímeros fueron expuestos a un calentamiento continuo en un horno mufla a 50°C durante 24 horas. De esta manera se eliminó el agua reticular que capta en su exposición atmosférica. Quedando preparadas estas para los ensayos de caracterización. [24]



2.2.1 Espectroscopia Infrarroja

La región del infrarrojo comprende el intervalo espectral de 780-106 nm. Según el fenómeno espectroscópico que provoca la absorción de energía por parte de la materia, podemos dividir esta región en tres zonas: 1) infrarrojo cercano 780-2500 nm (NIR). 2) medio 2500-4.104 nm (MIR) y 3) lejano 4.104-106 nm (FIR). La absorción en el infrarrojo lejano se debe a las rotaciones moleculares, mientras que en el medio proviene de las vibraciones moleculares, mientras que en el lejano proviene de las vibraciones moleculares fundamentales. En el infrarrojo cercano se debe a los armónicos y bandas de combinación de las vibraciones fundamentales de las moléculas. [25]

Una molécula absorbe radiación infrarroja cuando experimenta un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Si esto ocurre, el campo eléctrico asociado a la radiación puede interaccionar con el campo eléctrico originado por la fluctuación del momento dipolar de la molécula. Si la frecuencia de radiación iguala a la frecuencia de vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da lugar a un cambio de amplitud de la vibración molecular y como consecuencia se absorbe la radiación. [25]

Por medio de esta técnica determinamos los grupos funcionales presentes en nuestras muestras de forma cualitativa, en este espectro se observan los grupos funcionales característicos de los poliésteres, mediante la presencia de grupos OH, CH, C=O, RCOOR, C-O principalmente. [10]

Una pequeña cantidad de muestra (5 mg, aproximadamente) se muele en un mortero (preferentemente de porcelana o de ágata) con exceso (100 mg, aproximadamente) del material en el que se vaya a realizar la pastilla, por lo general se emplea bromuro potásico. Una vez que se ha obtenido un polvo muy fino, se prensa a vacío para formar un disco transparente. Ésta es la técnica empleada con mayor frecuencia para el registro de espectros infrarrojos, aunque presenta el inconveniente de que, en algunos casos, durante el proceso de prensado, la muestra puede reaccionar con el agua adsorbida en el material que constituye la pastilla, además de mostrar deriva de la línea base en las zonas de alta frecuencia del espectro. [26]

El interés creciente que está despertando la espectroscopia NIR en el sector industrial se puede considerar consecuencia directa de las ventajas que ofrece esta técnica analítica para el control de la calidad del producto acabado [27].

- Es una técnica no destructiva ni invasiva. Permite el análisis in-line y on-line
- Se puede analizar muestras sólidas, líquidas y gaseosas.
- La preparación de la muestra es prácticamente nula y el análisis es rápido
- El análisis por muestra tiene un coste reducido.
- No necesita usar disolventes y por lo tanto no genera residuos.
- Se obtiene tanto información química como física de la muestra.
- A partir de un único conjunto de espectros se puede establecer calibraciones paralelas para realizar determinaciones multiparamétricas. [27]

Una pequeña cantidad de muestra (5 mg, aproximadamente) se muele en un mortero (preferentemente de porcelana o de ágata) con exceso (100 mg, aproximadamente) del material en el que se vaya a realizar la pastilla, por lo general se emplea bromuro potásico. Una vez que se ha obtenido un polvo muy fino, se prensa a vacío para formar un disco transparente. Ésta es la técnica empleada con mayor frecuencia para el registro de espectros infrarrojos, aunque presenta el inconveniente de que, en algunos casos, durante el proceso de prensado, la muestra puede reaccionar con el agua adsorbida en el material que

constituye la pastilla, además de mostrar deriva de la línea base en las zonas de alta frecuencia del espectro. [26]

2.2.2 Calorimetría Diferencial

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. Se disponen dos cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por DSC. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro
- Paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

Vamos a presentar (Figura) algunas de las transformaciones que pueden visualizarse mediante la técnica de DSC cuando se activa térmicamente un material al someterlo a un calentamiento a velocidad constante. [21]

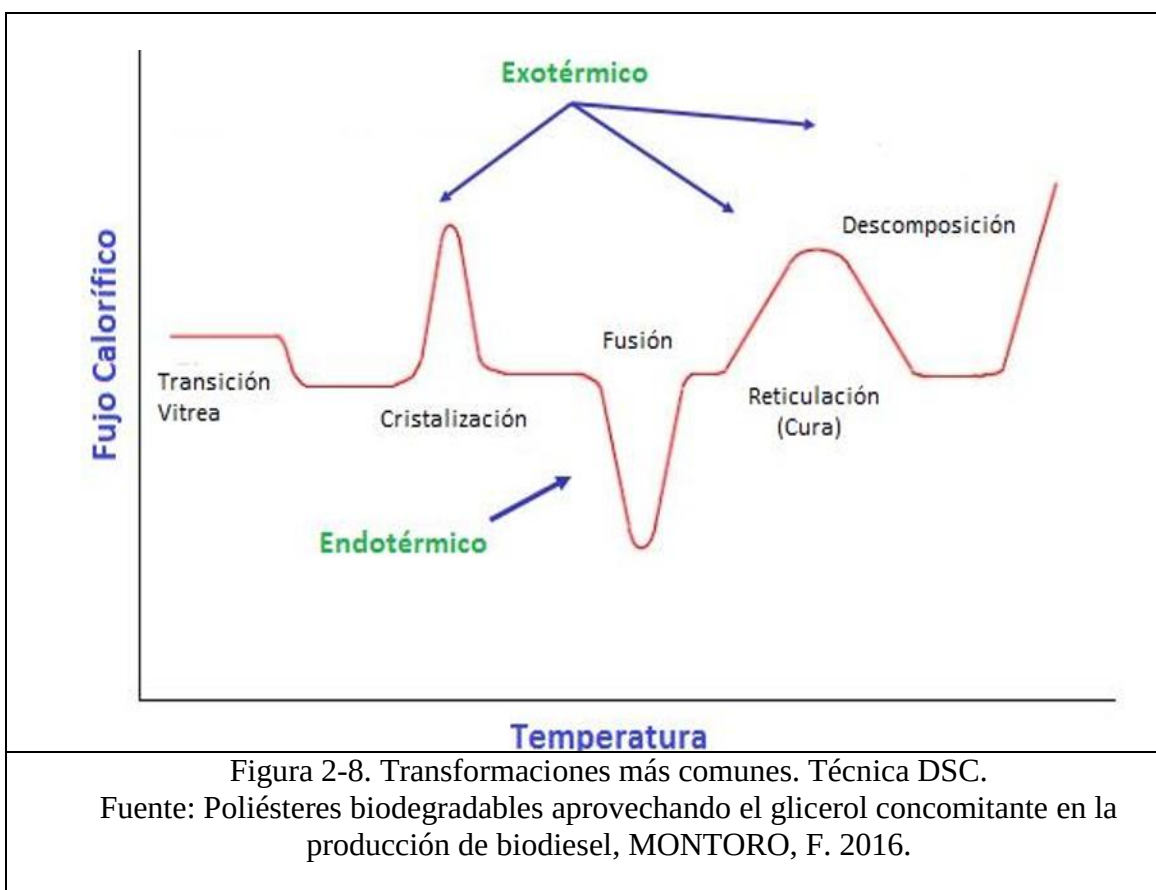


Figura 2-8. Transformaciones más comunes. Técnica DSC.

Fuente: Poliésteres biodegradables aprovechando el glicerol concomitante en la producción de biodiesel, MONTORO, F. 2016.

2.2.3 Termogravimetría

Durante esta prueba se observó el polímero ante diferentes condiciones, cabe mencionar que esta práctica nos dará resultados de forma cualitativa y es considerada una prueba en campo, la cual forma parte de los diferentes tipos de comprobación de biodegradabilidad.

La primera prueba consistió en dejar el polímero completamente a la intemperie, esto quiere decir, se colocó una pieza de nuestro polímero, en un lugar específico en el cual se viera expuesto a diferentes factores climáticos tanto sol, lluvia, aire, animales, microorganismos, etc. Esto con la finalidad de ver su comportamiento en un rango de tiempo.

La segunda se puso en un vaso de precipitado una pieza de nuestro polímero sumergido en agua (50 ml) esto nos permitió observar si se presenta una degradación hidrolítica.

En la tercera prueba se tomó una pieza de nuestro polímero y se enterró en un terreno normal, con pasto y condiciones normales, la pieza se enterró a 15 cm de profundidad y se cubrió nuevamente. Esta prueba nos dejara ver el comportamiento de nuestro polímero ante el contacto con la humedad de la tierra y de todo tipo de microorganismos que la habitan.

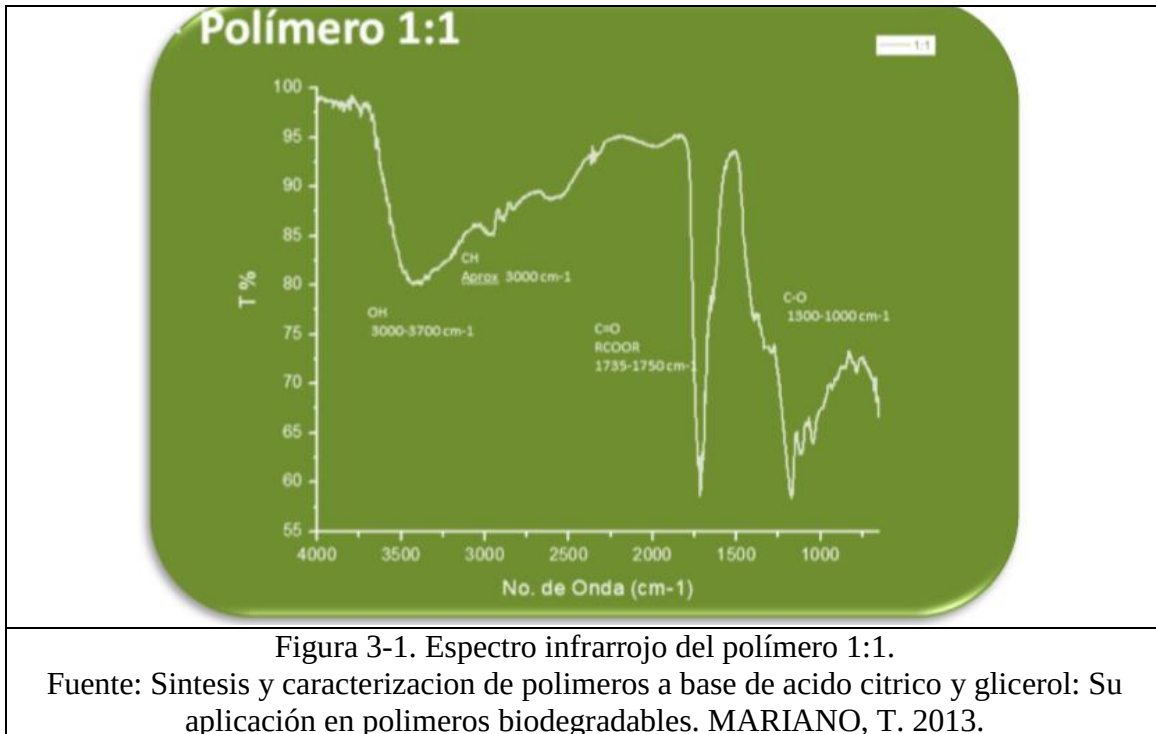
Una cuarta prueba consistió en conservar la pieza de polímero en condiciones controladas, a una temperatura de 22°C, y en recipientes cerrados libre de humedad y a presión atmosférica. Esto nos permitirá hacer un comparativo entre las 3 piezas expuestas y esta que fue conservada bajo ciertas condiciones. [10]

3 CAPITULO III. RESULTADOS Y **DISCUSIONES**

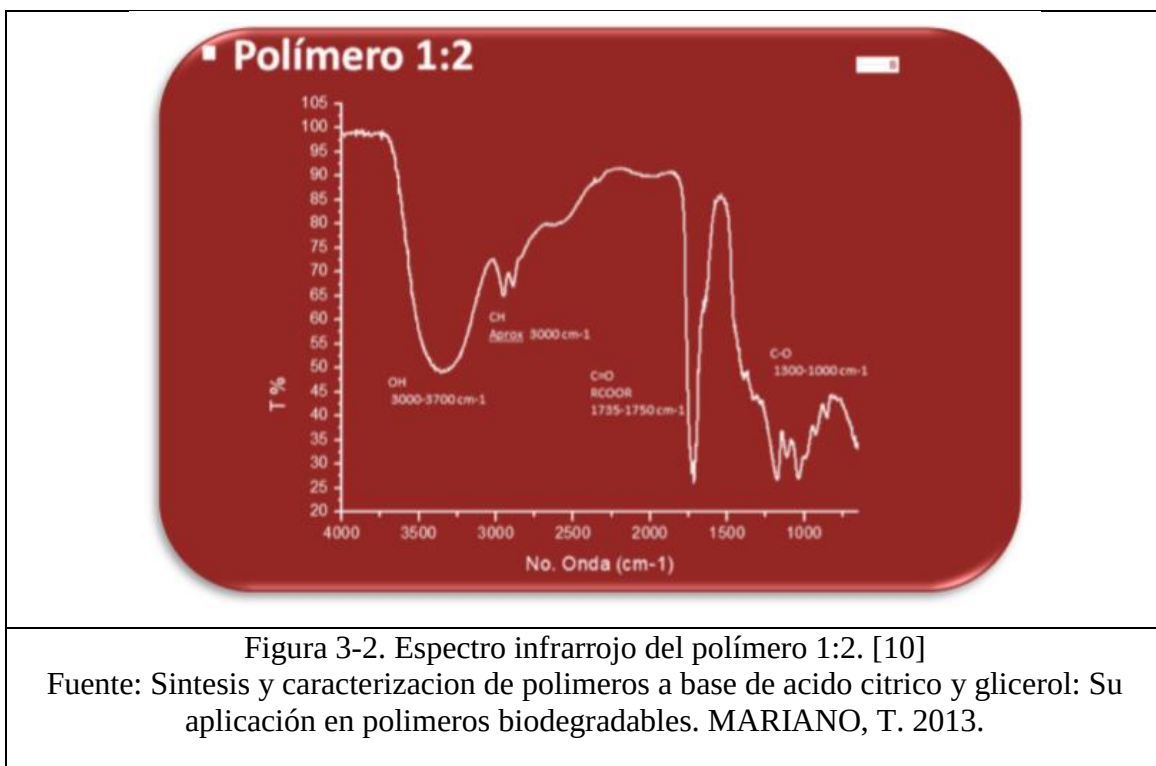
3.1 CARACTERIZACION DE UN POLIMERO

3.1.1 Espectroscopia Infrarroja

Esta técnica permitió identificar los grupos funcionales presentes en las muestras analizadas, la primera muestra que se examinó fue la 1:1, el espectro arrojó presencia de grupos funcionales tales como el OH, CH, C=O, RCOOR, C-O, todos ellos característicos de poliésteres.



Se puede observar en el espectro infrarrojo que el polímero 1:1 (Figura 3-1) contiene grupos funcionales característicos de los poliésteres, podemos observar la presencia de grupos OH, CH, C=O, RCOOR, C-O, principalmente.



Para el caso del espectro infrarrojo del polímero 1:2 (Figura 3-2) podemos observar los mismos grupos presentes, la intensidad de alguno de ellos pueden variar, los principales grupos que contiene este polímero son OH, CH, C=O, RCOOR, C-O.

Una de las grandes diferencias que encontramos entre los espectros de los polímeros 1:1 y 1:2, es la magnitud en la línea de los grupos OH, esto ocurre debido a que los polímeros están sintetizados con diferentes cantidades de glicerol, a mayor cantidad de glicerol se producen polímeros menos viscosos y una eficacia de reacción más alta, ya que se logra saturar los protones del ácido cítrico.

Otra probabilidad es que esta presencia de grupos OH en los polímeros se deba a la presencia de agua que contiene cada una de ellos, pues el agua es un subproducto en la reacción que se realizó anteriormente y podría verse reflejado en el espectro, pues al conseguir una mayor polimerización, se tendrá también menor cantidad de agua en el material.

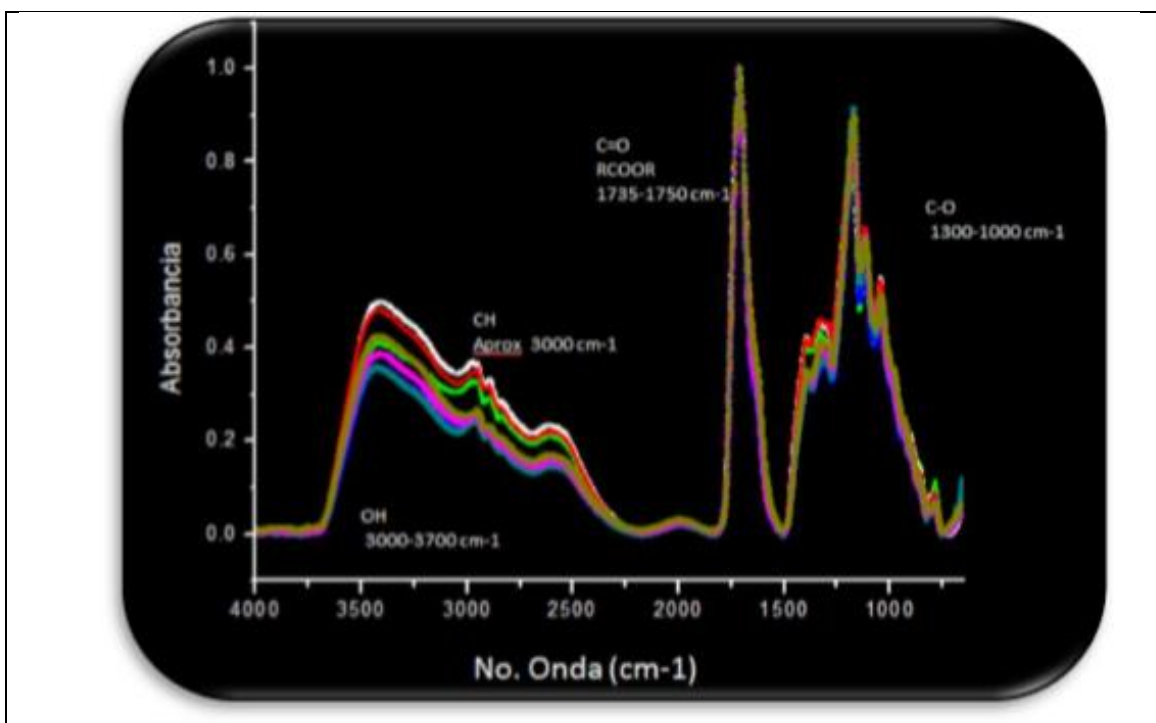


Figura 3-3. Espectro infrarrojo 1:1 en 7 diferentes tiempos de polimerización.

Fuente: Síntesis y caracterización de polímeros a base de ácido cítrico y glicerol: Su aplicación en polímeros biodegradables. MARIANO, T. 2013.

En la figura 3-3, se puede analizar el comportamiento de el mismo polímero con siete líneas diferentes, estas representan los siete tiempos distintos de polimerización a los que fue sometido el material reticulado 1:1, los análisis fueron tomados con un intervalo de 20 minutos entre cada muestra, mostrando los siguientes resultados:

- La diferencia en las magnitudes que se generan en los grupos OH, muestra una disminución con el aumento del tiempo de polimerización, lo cual indica una producción de agua en la muestra.
- Las líneas que identifican los grupos C=O Y C-O, muestran una mayor intensidad con el aumento de tiempo de la polimerización, esto indica un incremento de grupos ésteres en la reacción lo cual se esperaba en este polímero.
- Por último, se puede concluir que se consigue un material con mayor reticulación y dureza a medida que se aumenta el tiempo de polimerización.

3.1.2 Calorimetría Diferencial

El equipo con el que se llevo a cabo el análisis es un calorímetro diferencial de barrido, este permite el estudio de procesos térmicos que conllevan cambios de energía, esto ocurre cuando una muestra se somete a un programa de temperatura controlado.

Este equipo contiene un horno de plata refrigerado por aire, con sensor Pt100 para medida de la temperatura. El intervalo de trabajo comprende desde temperatura ambiente hasta 700 °C con una velocidad máxima de calentamiento de 100 °C/min, en incrementos de 0,01°C.

El recurso está dotado del software STARe, un paquete de programas específicos que permiten por un lado el control del equipo y por otro el desarrollo de métodos analíticos para la adquisición y posterior tratamiento de datos. [24]

Los resultados obtenidos en el análisis de calorimetría a los que fueron expuestos los polímeros fueron los siguientes:

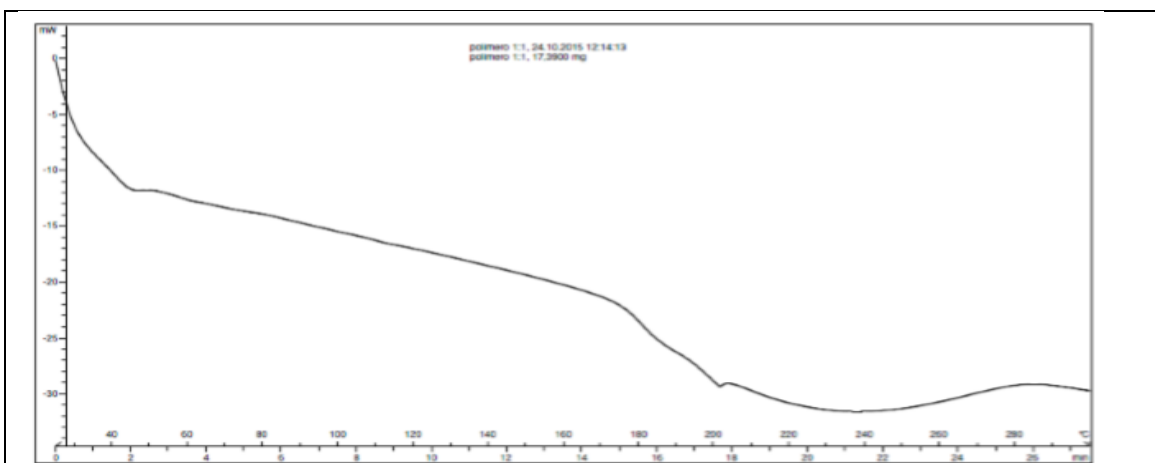


Figura 3-4. Técnica DCS. Polímero 1:1

Fuente: Poliésteres biodegradables aprovechando el ácido cítrico y el glicerol concomitante en la producción de biodiesel. MONTORO, F. 2016

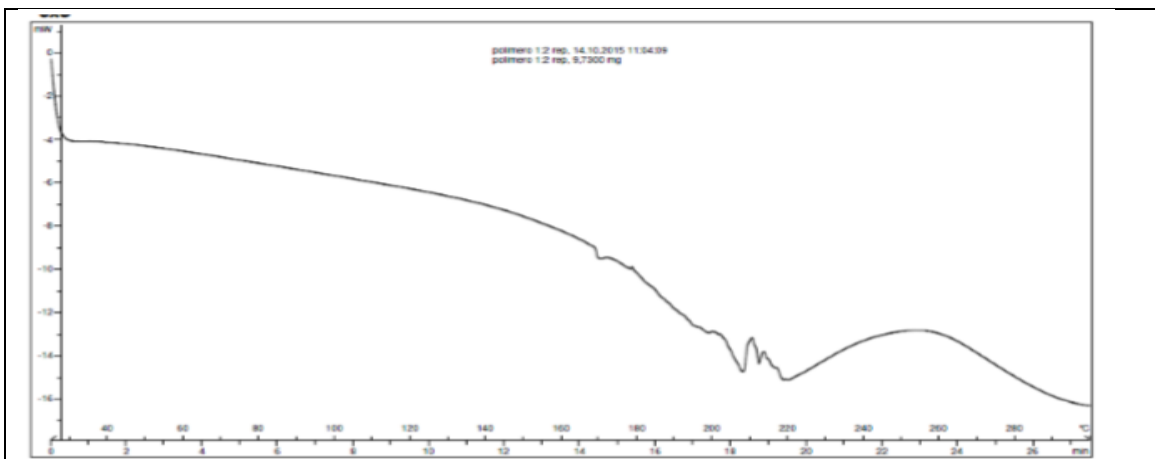


Figura 3-5. Técnica DCS. Polímero 1:2

Fuente: Poliésteres biodegradables aprovechando el ácido cítrico y el glicerol concomitante en la producción de biodiesel. MONTORO, F. 2016

En primer lugar, antes de analizar los resultados que arrojó la técnica de calorimetría, hay que tener en cuenta que la temperatura de descomposición del de la glicerina y el ácido cítrico es de 250°C y 175°C respectivamente (Figuras 3-4 y 3-5). Por lo cual en la reacción sucede primero una fusión para posteriormente comenzar su degradación a temperaturas cercanas a la descomposición del ácido cítrico (175°).

La temperatura de fusión que se obtuvo para los polímeros 1:1 y 1:2 fue de 240°C y 220°C respectivamente, se obtiene una fusión constante a medida que la relación es más

equitativa. Respecto a la descomposición se debe recalcar que el proceso tiene una mayor reacción exotérmica acorde mayor es la cantidad de glicerina.

3.1.3 Termogravimetría

El equipo con el que se llevó a cabo el análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial simultáneo (sDTA) es el modelo TGA/SDTA 851e, a través de este se lleva a cabo una revisión en el proceso térmico de la muestra que contemplen cambios de peso de la misma en un programa controlado de temperatura. El equipo está provisto de un horno horizontal de cerámica con intervalo de medida desde temperatura ambiente hasta 1600 °C en incrementos de temperatura variable en función del rango de temperatura de trabajo seleccionado.

Para TGA el equipo está provisto de una balanza MT1 con capacidad hasta 1 gramo y resolución de 1 µgr; para sDTA el equipo está provisto de un sensor de medida de temperatura de la muestra situado bajo el plato de la balanza con resolución de 0,005 °C. El equipo dispone además de un muestreador de 34 posiciones para introducción automática de muestras. El recurso está dotado del software STARe, un paquete de programas específicos que permiten por un lado el control del equipo y por otro el desarrollo de métodos analíticos para la adquisición y posterior tratamiento de datos. [24]

El equipo dispone además de los siguientes accesorios y equipos auxiliares:

- Baño termostatzado para refrigeración del horno, unidad de medida y electrónica.
- Un controlador de gases automático TSO800GC para control de gas de reacción con rango entre 5 y 200 ml/min.
- Un rotámetro para control de gas de purga con rango entre 20 y 360 ml/min.
- Balanza analítica Mettler Toledo mod. XS105DU para pesada de las muestras con precisión de 0,01 mg.
- Interface para acoplamiento con espectrómetro de Infrarrojo que permite análisis de los gases a la salida del equipo. [32]

Las cuatro pruebas cualitativas que se le realizaron al polímero nos arrojan la siguiente información:

- El primer experimento que se llevó cabo dejando el polímero a la intemperie, demostró que con el paso los días y en un tiempo relativamente corto, la muestra tuvo una pérdida de peso significativa, es decir que cumple con las características para ser un material biodegradable, en cual influyo el sol la humedad, el aire, la temperatura y microorganismos presentes
- El segundo experimento consistía en dejar el polímero en un medio acuoso, en el cual se comprobaron las características hidrolíticas del material producido, esto ya que se generó una expansión del polímero, junto con la formación de hongos y microorganismos.
- El tercer experimento consistía en enterrar el polímero y este se dejó por un tiempo establecido de cuatro meses bajo constante observación, transcurridos dos meses se analizó la muestra observando crecimiento de plantas y finalizados los cuatro meses, se retiraron las plantas para localizar el polímero, pero este ya no era visible pues había finalizado su proceso de degradación.
- El cuarto experimento consistió en tener el polímero bajo condiciones controladas, esto logro determinar que el polímero logra mantenerse en buenas condiciones, manteniendo visualmente las mismas características, sin embargo, al palparlo se nota la pérdida de firmeza y mayor flexibilidad del material.

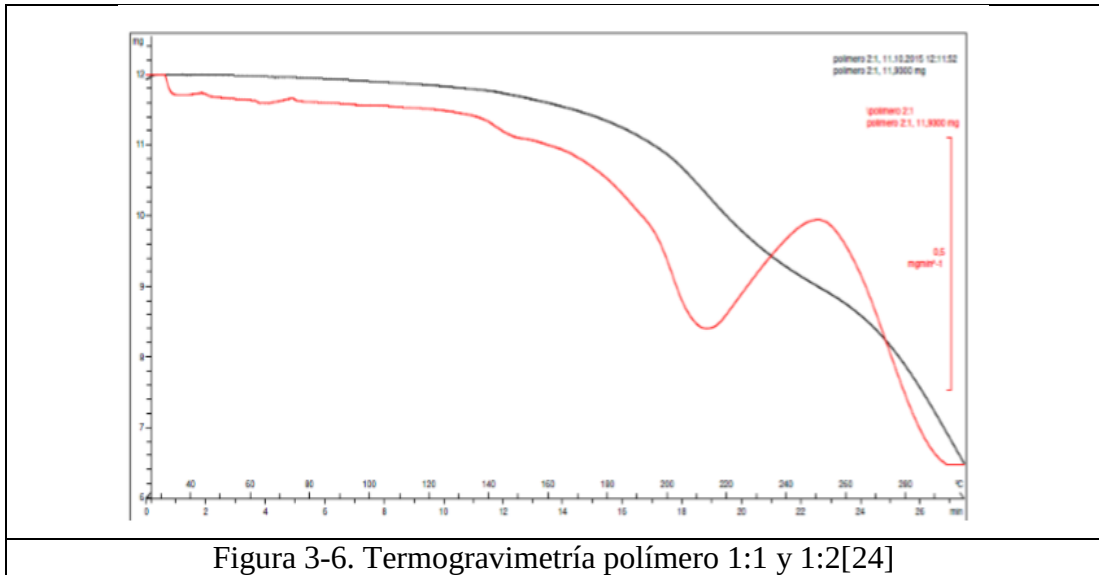


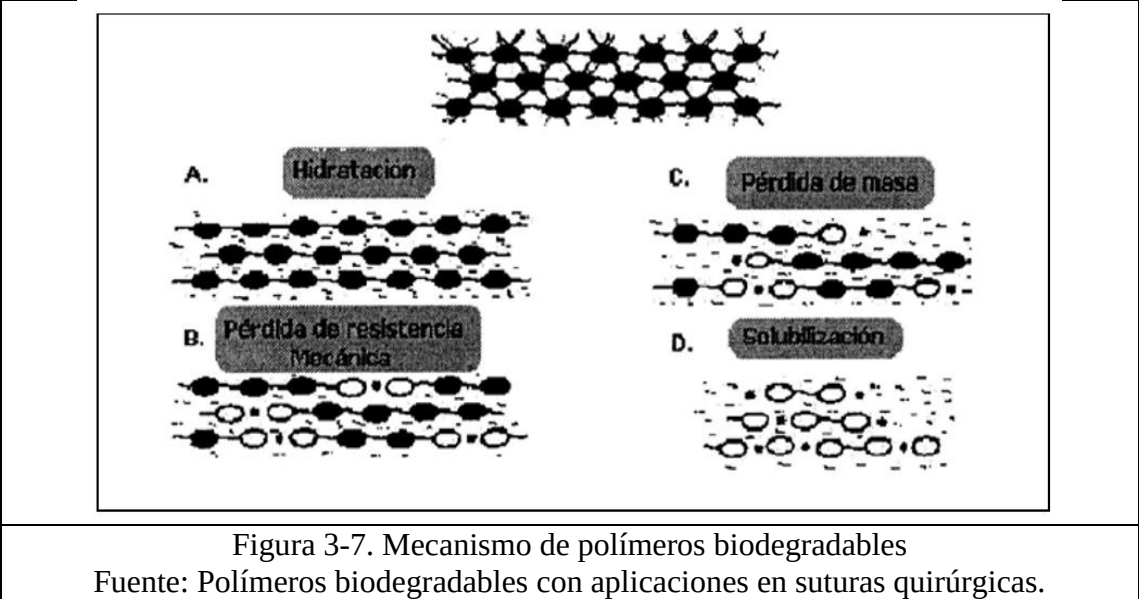
Figura 3-6. Termogravimetría polímero 1:1 y 1:2[24]

La termogravimetría permitió determinar la temperatura aproximada en que el polímero empezó a descomponerse, la cual se presentó a los 200°C, (Figura 3-6).

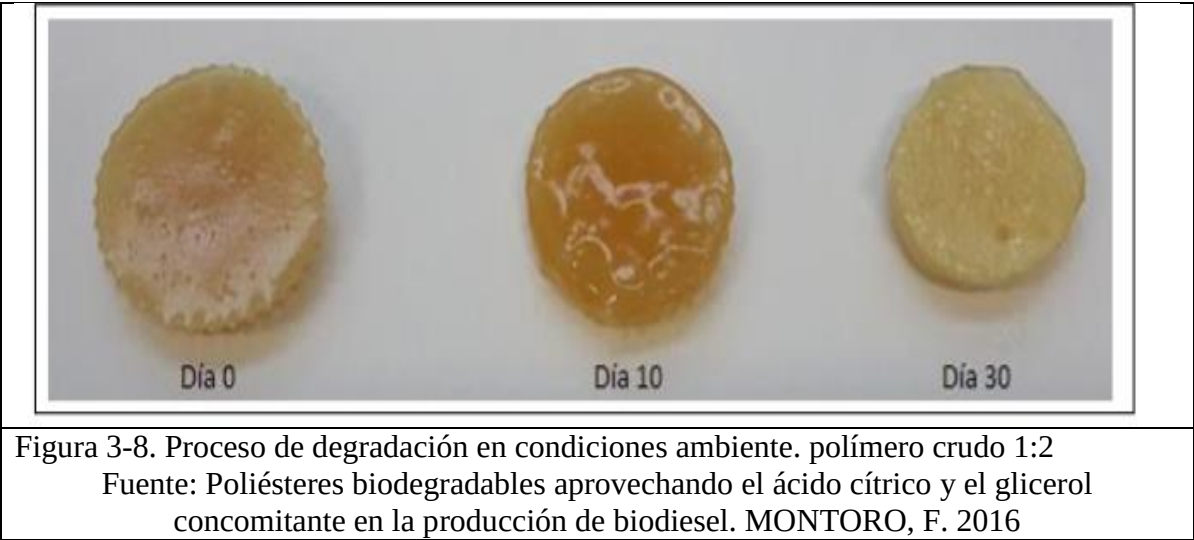
Mediante el DSC conocemos que el polímero empieza a descomponerse alrededor de los 200°C (Figura 3-6). Alrededor de esta temperatura se inicia un proceso de pérdida de peso más acentuado. Por lo tanto, distinguimos dos procesos, uno que se prolonga hasta los 180-200°C donde la pérdida de masa está influenciada por la evaporación del agua reticular, y una segunda a partir de 200°C donde se produce la descomposición del material reticulado.

3.2 BIODEGRADABILIDAD

El proceso de biodegradación del polímero está dominado completamente por la influencia de humedad. La red molecular que conforma el polímero se hidrata, rompiéndose los enlaces existentes y reduciendo la dureza de este hasta terminar disolviéndose por completo. La temperatura juega un papel importante, disminuyéndose el tiempo de disolución a escasamente 10 minutos con una temperatura del agua de aproximadamente 60°C. Sin embargo, bajo condiciones climáticas con variaciones estándar, el polímero posee una durabilidad muy superior a la anterior, ya que la hidratación se produce más lentamente, como se muestra en la figura 3-7. [24]



Los componentes existentes en la red, influyen de forma muy notoria en la velocidad de hidratación. Por ejemplo, elementos adicionados como la potasa en la obtención de glicerina de pH = 9/10, dio lugar a un polímero que presentó características de hidratación inferiores a las demás muestras; por lo tanto, elementos como este o la sosa adicionadas de forma controlada regulando el pH en el polímero, permiten disminuir la hidratación, y prolongar el proceso de degradación. De forma contraria, al utilizar glicerina cruda, se adicionan otros elementos en la red polimérica, tales como cenizas y cloruros entre otros muchos mostrados en la Figura 3-8, que dan lugar a un comportamiento más duro del polímero, pero a su vez más propenso a la degradación hidrolítica, por la mayor facilidad de ruptura de enlaces en esas localizaciones. [24]



3.2.1 Variable Tiempo

Para realizar este análisis se tomarán muestras del polímero generado con anticipación, las cuales se colocarán en un horno por triplicado a dos programas de temperatura determinados con anterioridad, la primera se someterá a una temperatura de 120°C durante un tiempo establecido de 10 minutos y la segunda a una temperatura de 135°C durante un tiempo variable. En la tabla 3-1, se muestran los tiempos de análisis utilizados con cada muestra.

Tabla 3-1. Ensayos post polimerizacion a tiempo variable 1:2

Nº Muestra	Tiempo (min)	120°C	Tiempo (min)	135 °C	Tiempo total (min)
1	10		90		100
2	10		90		100
3	10		90		100
4	10		60		70
5	10		60		70
6	10		60		70
7	10		30		40
8	10		30		40
9	10		30		40
10	10		15		25
11	10		15		25
12	10		15		25

Fuente: Poliésteres biodegradables aprovechando el ácido cítrico y el glicerol concomitante en la producción de biodiesel. MONTORO, F. 2016

Fuente: Poliésteres biodegradables aprovechando el glicerol concomitante en la producción de biodiesel.

Podemos apreciar en la tabla 3-1, que al conseguir un mayor tiempo de permanencia mayor cantidad de agua se logra eliminar de nuestro material polimérico, a pesar de esto se puede observar que se consigue un mejor resultado en el procedimiento de variación de temperatura, pues se aprecia que, a tiempo de 100 minutos consecutivos, nos encontramos con un polímero de alta resistencia, aunque con mayor delicadeza. Además, podemos concluir que la polimerización más apropiada se produce a una temperatura de 135°C y con un tiempo de una hora.

3.2.2 Variable Temperatura

Se tomarán muestras de los polímeros producidos con anterioridad, estas se someterán durante un tiempo de 35 minutos a un programa de temperaturas ascendentes, divididas las primeras en un intervalo de 10 minutos y una ultima de 15 minutos. En la tabla 3-2 se muestran las temperaturas establecidas en cada muestra.

Tabla 3-2. Ensayos post- polimericacion a temperatura variable. Polimero 1:2.

Nº Muestra	T1(°C)	10 min	T2 (°C)	10 min	T3 (°C)	10 min	T Max
1	100		120		155		160
2	100		120		155		160
3	100		120		155		160
4	100		120		145		152
5	100		120		145		152
6	100		120		145		152
7	100		120		135		140
8	100		120		135		140
9	100		120		135		140
10	100		120		125		130
11	100		120		125		130
12	100		120		125		130

Tabla 3-2. Ensayos post- polimericacion a temperatura variable. Polimero 1:2.
Fuente: Poliésteres biodegradables aprovechando el ácido cítrico y el glicerol

En la tabla 3-2 se logra apreciar que alcanzando nuestro polímero una mayor temperatura mayor porcentaje de agua restante es posible eliminar de la matriz polimérica. Debido a que el principal requisito de los polímeros biodegradables es que contengan grupos lábiles en sus cadenas que puedan romperse fácilmente por acción de un agente externo de la naturaleza física o química. Comprobamos además que las propiedades ópticas influyen en las temperaturas elevadas, concluyendo finalmente que la temperatura ideal para que se lleve a cabo una correcta polimerización es a 135°C.

CONCLUSIONES

- Existe una alta viabilidad de sintetizar polímeros a base de materiales renovables, de esta manera dejar a un lado los productos plásticos derivados del petróleo, considerando que este no es un recurso renovable.
- Se pudo demostrar que una mayor cantidad molar de ácido cítrico en nuestro material genera una matriz polimérica con mayor resistencia y dureza, esto debido a la baja cantidad de glicerol presente genera un comportamiento viscoso en la matriz.
- La temperatura adecuada para que se realice la reacción de un polímero a base de ácido cítrico y glicerol es de aproximadamente 140°C, pues a esta temperatura llega a su nivel máximo de fusión y posteriormente comienza su proceso de degradación.
- Las pruebas que se realizaron de degradación determinaron que el polímero 1:1 es mayormente soluble en agua, por lo cual se genera más rápido su proceso de degradación en medio acuosos.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

CITAS BIBLIOGRAFICAS MODIFICADAS

- [1] DWORAKOWSKA, S. Polyesters from renewable sources, [researchgate](#), 2012
- [2] MARIANO, J. Synthesis and characterization of polymers based on citric acid and glycerol, DYNA, Volumen 82, 2014.
- [3] HIRZEL, S. Manual de química orgánica, versión española, 19ª Edición.: Editorial Reverté, 1987.
- [4] TRAN, R. DIPENDRA, G & JIAN, Y. Recent developments on citric acid derived biodegradable elastomers. Department of Bioengineering, The University of Texas, 2009.
- [5] PRAMANICK, D. & RAY, T. Synthesis and Biodegradation of copolyesteres from citric acid and glycerol. Polymer Bulletin, 365-370, 1988.
- [6] HOLSER, R. & VAUGHN, S. Formulation and Applications of Glycerol Polymers. Association for the Advancement of Industrial Crops Conference, 2007.
- [7] DWORAKOWSKA, S. KASPRZYK, W. BEDNARZ, S. & BOGDAL, W. Polyesters from renewable sources: Faculty of Chemical Engineering and Technology, 2011.
- [8] FERRERO, A. ROSA, I. VENECIANO, E. Proceso de purificación de la glicerina obtenida del biodiesel a pequeña escala. Centro de Investigación en Tecnología Lactocárnica. Universidad Tecnológica Nacional/Facultad Regional, 2010.
- [9] ESCUDERO L, MORENO M., Biodegradabilidad y toxicidad de materiales plásticos, aplicación de las normas UNE-EN ISO 14852 y 11348-3, Bs. Tesis, Departamento de Ingeniería Industrial, Universidad Politécnica de Cartagena, 2011.
- [10] TORRES, M. Síntesis y caracterización de polímeros biodegradables a partir del ácido cítrico y glicerol: su utilización en polímeros no degradables. Tesis, Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada, 2013.
- [11] CIRIMINNA, R. PINA, C. ROSSI, M. y PAGLIARO, M. “Understanding the glycerol market”. *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 116, no. 10, 1 de octubre de 2014.
- [12] RIVADA, F. Planta industrial de ácido cítrico a partir de remolacha, departamento de química, Universidad de Cádiz, 2008.
- [13] MIRANDA, J. Reacciones y sus mecanismos en la degradación de polímeros. Tesis, (Ingeniero químico petrolero), México, Instituto Politécnico Nacional, 2015.
- [14] VALERO, M. ORTEGON, Y. Biopolymers: Progress and prospects, DYNA, 2013.
- [15] POSADA, A. CARDONA, A. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel. Universidad de Bogotá, 2010.
- [16] ESCOBAR, L. Síntesis, caracterización y aplicaciones biomédicas de redes de copolímeros basados en poliésteres. Universidad Politécnica de Valencia, 2008.

- [17] GONZALEZ, C. ANEXO C. Polímeros biodegradables con aplicaciones en suturas quirúrgicas, 2014.
- [18] ALCOLEA, L. Termogravimetría. Universidad Politécnica de Cartagena, 2010.
- [19] SURIÑACH, B. BORDAS, N. CLAVAGUERA, M. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales. Universidad Autónoma de Barcelona, 1992.
- [20]
- [21] MAKYMAT. Empresa de tecnología para la industria alimentaria. Recuperado el 4 de diciembre de 2017, de www.makymat.com/contenido/archivospdf/AcidoCitrico.pdf
- [22] HALPERN, M. URBANISTIC, R. WEINSTOCK, A. IWIG, D. MATHERS, R. RECUM H.A. (2014) A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. J Biomed Mater Res, 2014.
- [23] SMITH, W. F. & HASHEMI, J. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, 5ª Edición. Madrid: Mc Graw Hill, 2006.
- [24] MONTORO, F. Poliésteres biodegradables aprovechando el glicerol contaminante en la en la producción de biodiesel, Tesis (Ingeniero en recursos energéticos), México, Universidad de Jaén, 2016.
- [25] CORTI, P. SAVINI, L. DREASII, E. CERAMELLI, G. MONTECHI, L. Application of NIRS to the control of pharmaceuticals identification and assay of several primary materials, Pharm. Acta Helv. 67, 1992.
- [26] MARTINEZ, M. XSAKY, A. Técnicas experimentales en síntesis orgánica. 2ª Edición. Editorial Síntesis. 1998.
- [27] PEGUERO, A. La espectroscopia NIR en la determinación de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados. Tesis (Doctorado en química) Universitat Autònoma de Barcelona, España, 2010.
- [28]
- [29] MULLER, J. Biodegradability of polymers: Regulations and methods for testing, in Steinbuchel A, Biopolymers Vol. 10, Wiley VCH, pp. 365-392
- [30] CALLISTER W, Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2, REVERTE, S.A., Barcelona. 1996.
- [31] GONZALEZ, C. Anexo B: Introducción a los polímeros, 2015.
- [32] CICT, Catálogo servicios y Tarifas del Centro de Instrumentación Científico-Técnica de la Universidad de Jaén. DSC y TGA. <https://gsya.ujaen.es/tarifas.php>, recuperado el 27 de febrero, 2018.
- [33] SEIMOUR, R. CARRAHER, C. Introducción a la química de los polímeros. Editorial: reverté S.A, 1998.
- [34] MARVEL, S. Introducción a la química orgánica de las macromoléculas de síntesis. editorial: reverté S.A 1962.
- [35] NEWELL, J. Ciencia de materiales. Editorial: Alfaomega, 2011.

Anexo 1: Vida Nueva Para Los Plásticos

Normas para plásticos biodegradables y bioderivados

por Patricia Quigley

En el pasado, la botella plástica de la que bebíamos mientras hacíamos ejercicio físico y el recipiente plástico en el que colocábamos el sándwich de mantequilla de maní y mermelada para el almuerzo de nuestros hijos pasaban a ser parte de los muertos vivos una vez que los descartábamos, y permanecían intactos durante años, incluso décadas, después de ser llevados por el camión desde nuestro bote de basura para ser enterrados en el relleno sanitario más próximo.

Con el aumento de la conciencia ambiental en el mundo, los residuos de plásticos de larga vida se han tornado cada vez menos aceptables y los fabricantes han explorado alternativas para los plásticos derivados del petróleo, los gobiernos han aumentado sus requerimientos de eliminación y los consumidores han invertido su dinero allí donde están sus ideales.

En la actualidad, no sólo el fin de la vida de los plásticos es un tema, ahora su inicio también está cobrando una importancia muy seria. Los plásticos bioderivados (plásticos y productos hechos a partir de materias primas biológicas en contraposición a las materias primas del petróleo y los fósiles) se están ofreciendo en el mercado como propuestas para reducir la huella de carbono de los plásticos.

Las normas de la ASTM han avanzado al mismo ritmo, en particular el Subcomité D20.96 sobre Plásticos y productos bioderivados ambientalmente degradables, parte del Comité D20 sobre Plásticos.

La cuestión de fin de la vida

"El fin de la vida de los plásticos ha sido siempre un asunto de interés", indicó el presidente del subcomité D20.96, Dr. Ramani Narayan, profesor universitario distinguido del Departamento de Ingeniería Química y Ciencias de los Materiales de la Michigan State University (Universidad estatal de Michigan) en East Lansing, Michigan. "Las normas tienen un impacto importante... y permiten al mercado desarrollar productos que pueden corroborarse con datos científicos".

Narayan es miembro fundador del subcomité, que se creó en 1990. "En ese entonces, las normas eran muy necesarias", explicó el profesor, cuya tesis doctoral en la Universidad de Bombay versó sobre biopolímeros. "Éste sigue siendo aún un campo de tecnología emergente", destacó Narayan, y agregó que alrededor del 5 por ciento del total de los plásticos que se utilizan en la actualidad son de base biológica o biodegradables.

Pero la exigencia existe. Las empresas están haciendo mayores inversiones en plásticos bioderivados y biodegradables y los gobiernos nacionales están exigiendo más a los fabricantes en una puja por reducir la huella de carbono y mejorar las opciones de eliminación ambientalmente renovables al final de la vida.

El Subcomité D20.96 ha respondido a esta demanda y en la actualidad el grupo es responsable de 25 normas. Esas normas cubren temas tales como los ensayos de exposición a la intemperie de plásticos biodegradables, envejecimiento por calor de los plásticos, biodegradación anaeróbica de materiales plásticos en condiciones de digestión anaeróbica con alto contenido de sólidos y la biodegradación aeróbica en el suelo de materiales plásticos o materiales de plástico residuales luego del compostaje.

El subcomité también está desarrollando normas que tratan temas tales como la biodegradación de los materiales plásticos en el ambiente marino mediante incubaciones en acuarios de sistema abierto y la degradación aeróbica y biodegradación anaeróbica de materiales plásticos en condiciones de relleno sanitario biorreactor acelerado.

Muy requeridas

Las tres normas más importantes desarrolladas por el Subcomité D20.96 son la D6400 y la D6868 para plásticos biodegradables y la D6866 para determinar el contenido bioderivado.

La D6400, Especificación para plásticos compostables, una de las normas más requeridas del Comité D20, abarca los plásticos y productos fabricados con plástico que están diseñados para ser compostados en instalaciones de compostaje municipales e industriales de gestión profesional. La D6400 se centra en parte en la posibilidad de que dichos materiales se desintegren y se biodegraden con rapidez y seguridad a un ritmo satisfactorio.

La D6868, Especificación para plásticos biodegradables utilizados como revestimiento en papel y otros sustratos compostables, cubre los requerimientos para la rotulación de materiales y productos que tengan una película o revestimiento plástico unido a sus

componentes compostables cuando el producto en su totalidad está diseñado para ser compostado en instalaciones de compostaje municipales o industriales.

La D6866, Métodos de prueba para determinar el contenido de bioderivados en muestras sólidas, líquidas y gaseosas utilizando análisis de radiocarbono, es un método de prueba estándar para determinar el contenido de bioderivados en plásticos bioderivados. El programa BioPreferred del gobierno de los EE.UU., que ordena la compra de productos bioderivados, hace referencia a la norma D6866 como la norma que debe utilizarse para informar el contenido de bioderivados en productos bioderivados, según Narayan. Los plásticos y productos bioderivados son aquellos en los que el carbono proviene de fuentes biológicas en contraposición a las materias primas del petróleo/fósiles.

"Las ASTM D6400 y D6868 son la base para la certificación de que los productos son "compostables" en instalaciones de gestión profesional", explicó Steven Mojo, director ejecutivo del Biodegradable Products Institute (Instituto de productos biodegradables y BPI por sus siglas en inglés) de la ciudad de Nueva York y miembro de larga data del D20.96. "Se pretende que todos sean compostados con restos de alimentos para crear una corrección útil para el suelo: abono orgánico" El BPI, desde que se publicara por primera vez la D6400 en 1999, ha aplicado las normas del D20.96 para certificar artículos tales como tazas plásticas, cubiertos y bolsas, artículos de papel revestidos en plástico e incluso elementos de vajilla para servicios alimenticios derivados del bagazo o caña de azúcar.

Aplicación internacional

Según Narayan y el BPI, las multinacionales y las empresas más pequeñas y organizaciones de todo el mundo han aplicado estas normas, incluidas BASF, DuPont, Nature Works LLC, Metabolix-ADM (Archer Daniels Midland) y Mitsubishi Chemical Corp. Otras son:

- Plantic Technologies Limited de Australia, un fabricante de polímeros derivados del almidón para embalaje y otras aplicaciones, utilizó la norma D6400 en la fabricación de sistemas de embalaje plástico biodegradable.
- El estado de California ha hecho referencia tanto a la D6400 como a la D6868 en sus reglamentos de rotulación, exigiendo que todo producto que pretenda ser biodegradable cumpla con esas normas, según Narayan y Mojo. Estas normas también son reconocidas por los vendedores minoristas importantes, por ejemplo Wal-Mart, para justificar la colocación del rótulo de compostable, según Mojo
- Braskem, una empresa petroquímica con sede en Brasil, ha utilizado la D6866 en su fabricación de biopolietileno a partir de materia prima de caña de azúcar en lugar de petróleo.
- La empresa Loftex USA con sede en la ciudad de Nueva York presentó una percha biodegradable fabricada con un polímero derivado del almidón de maíz y producida según las especificaciones de la D6400.
- StalkMarket, con sede en Portland, Oregon, lanzó su primer sistema de taza y tapa para líquidos calientes de plástico marca Ingeo, derivado de plantas y compostable, certificado por BPI, que cumple con los requerimientos de compostaje del BPI y las normas de la ASTM. Los plásticos derivados de plantas marca Ingeo provienen de NatureWorks LLC, una joint-venture entre Cargill, con sus oficinas centrales en las afueras de Minneapolis, Minnesota y Teijin Limited de Japón.

La empresa de productos para el consumidor más grande del mundo, Procter & Gamble ubicada en Cincinnati, Ohio, se ha comprometido con el D20.96 desde comienzos de los 90. Charles A. Pettigrew, científico principal de la organización de microbiología global de P & G y miembro del D20.96 desde 1992, declaró con respecto a la participación de su empresa en el subcomité: "La empresa estaba investigando el desarrollo de materiales compostables para pañales. Debido a que necesitábamos utilizar plásticos biodegradables, necesitábamos estar representados en el subcomité D20.96".

Pettigrew agregó que últimamente, el D20.96 ha resultado de más valor para P&G por sus materiales bioderivados y sostenibles. Esto incluye los materiales de poliéster bioderivado y biodegradable de tecnología Nodax de P&G, recientemente vendida, que son un sistema de polímeros alternativo que reemplaza elementos tales como el polietileno y el polipropileno.