

**ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO VÍA
POLIESTERIFICACIÓN QUÍMICA**

LUIS EDUARDO ENRIQUEZ FERNANDEZ



**Universidad
del Cauca**

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POPAYÁN

2023

**ESTUDIO DE LA POLIMERIZACIÓN DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO VÍA
POLIESTERIFICACIÓN QUÍMICA**

LUIS EDUARDO ENRIQUEZ FERNANDEZ

**Trabajo de grado en la modalidad de Investigación presentado como requisito
parcial para optar al título de químico.**

Director:

RICARDO BENITEZ BENITEZ Ph.D

Grupo de investigación Química de Productos Naturales

Universidad del Cauca

Asesor:

JAIME MARTIN FRANCO Ph.D

Grupo de Investigación Química de Productos Naturales

Universidad del Cauca

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POPAYÁN

2023

DEDICATORIA

A mi hermana Sofía que en cada paso e instante de la vida ha sabido enseñarme que la vida necesita cada vez más ciencia y más científicos.

A mi madre que en cada momento de dificultad en la vida siempre me enseñó que se le debía de poner la mejor cara, sin importar las circunstancias.

A Daniela Mejía que apareció en el momento indicado para reavivar el amor por la ciencia y que a partir de ciertos eventos nacen los descubrimientos más grandes del mundo.

A mi hermana Vivian que, aunque no pudo estar presente en este momento, sé que desde el cielo me está haciendo barra para culminar esta etapa.

AGRADECIMIENTOS

A todos aquellos que estuvieron presentes en mi proceso de aprendizaje, maestros y compañeros clase, fue grato compartir momentos donde el objetivo esencial era compartir conocimiento, momentos de los cuales quedan grandes enseñanzas.

Agradezco a la Universidad del Cauca porque hizo lo posible por proveer las herramientas y espacios necesarios para realizar a cabalidad esta investigación de la mejor manera, de igual modo agradezco a la Universidad ICESI, por la buena colaboración interinstitucional, teniendo en cuenta de que parte de los resultados de la investigación se obtuvieron en sus laboratorios tanto de instrumentación química como del grupo de investigación Natura.

A la Unidad de Análisis Industrial de la Universidad del Cauca por permitirme realizar los análisis espectroscópicos para darle fundamento a esta investigación.

A la Fundación para la Promoción de la Investigación y la Tecnología (Banco de la República de Colombia) por su apoyo financiero a través del proyecto 3708 (ID 4202).

A mis directores de investigación Ricardo Benítez y Jaime Martin, por tenerme en cuenta a pesar de no estar siempre presente.

A mi familia en general, el apoyo que ustedes me brindaron en todo este proceso fue fundamental.

A Mandy por su gratificante compañía en esas noches de escritura.

A Juan David Villavicencio, porque más que un compañero fue un hermano que la ciencia me permitió conocer.

A Marino Chavarro que fue un fiel escudero y un muy buen compañero de laboratorio, donde yo encontraba problemas, él era capaz de hallar oportunidades.

A Maritza porque en su momento supo motivarme y darme palabras de aliento para dar culminación a esta carrera

A Ciro y Sista que me supieron acoger como parte de su familia

A Stephanie quien vivió conmigo la etapa de conocer y enamorarme de la química, quien se aguantó bastantes traspasadas y amanecidas.

A las letras de Joaquín que nutrieron en gran medida la construcción de esta tesis.

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
INTRODUCCIÓN	10
1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	12
2. MARCO TEÓRICO	14
2.1 MATERIALES POLIMÉRICOS	14
2.1.1 Síntesis de polímeros.	16
2.1.2 Polímeros biodegradables.	18
2.2 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS	19
2.2.1 Espectroscopía Infrarroja (IR).	19
2.2.2 Técnicas térmicas: Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Análisis termogravimétrico (TGA).	19
2.2.3 Determinación del peso molecular	20
2.2.3.1 Viscosimetría capilar	20
2.2.3.2 Espectrometría de masas	23

2.3 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE SOLVENTES	24
2.3.1. Espectroscopia infrarroja (IR – ATR)	24
2.3.2. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas	24
2.4 PROPIEDADES GENERALES DE LOS SUSTRATOS	25
2.4.1 Xilitol.	25
2.4.2 Ácido Succínico.	26
3. ESTADO DEL ARTE	28
3.1 POLIMERIZACIÓN CONVENCIONAL DE ÁCIDO SUCCÍNICO	28
3.2 POLIMERIZACIÓN CONVENCIONAL DE XILITOL	29
3.3 AVANCES DENTRO DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN	30
4. OBJETIVOS	31
4.1 GENERAL	31
4.2 ESPECÍFICOS	31
5. METODOLOGÍA	32
5.1 MATERIALES	32
5.2 SOLVENTE DE REACCIÓN	32
5.3 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO (pXS's)	34
5.4 MÉTODO DE PURIFICACIÓN	36
5.5 PROPIEDADES FÍSICAS	37
5.6 DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR	38

5.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS pXS's	39
5.7.1 Caracterización de los pXS's mediante espectroscopía IR-ATR.	39
5.7.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	39
5.7.3 Análisis termogravimétrico (TGA).	40
5.8 PRUEBAS DE BIODEGRADABILIDAD	40
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
6.1 COMPARACIÓN DE SOLVENTES	42
6.2 MÉTODO DE PURIFICACIÓN DE POLÍMEROS	51
6.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS POLÍMEROS	55
6.4 DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR	61
6.5 DISEÑO EXPERIMENTAL	69
6.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS	75
6.7 PRUEBAS DE BIODEGRADABILIDAD	89
6.8 COMPARACIÓN DE METODOLOGÍAS DE SÍNTESIS	98
6.9 PROPUESTA ESTRUCTURAL Y APLICACIONES POTENCIALES DE LOS pXS's	99
7. CONCLUSIONES	102
8. RECOMENDACIONES	103
BIBLIOGRAFÍA	104
ANEXOS	109

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de polímeros según su origen.....	14
Tabla 2. Clasificación de polímeros por su comportamiento térmico.....	16
Tabla 3. Características de los polímeros sintetizados por adición y condensación.....	16
Tabla 4. Condiciones de ensayos preliminares en tolueno.....	32
Tabla 5. Condiciones de ensayos preliminares en limoneno.....	33
Tabla 6. Parámetros del diseño experimental.....	34
Tabla 7. Diseño de superficie de respuesta.....	35
Tabla 8. Condiciones de los experimentos adicionales.....	36
Tabla 9. Diferencias de las señales obtenidas en el cromatograma del limoneno antes y después del proceso de reacción.....	49
Tabla 10. Apariencia y rendimiento del proceso de polimerización.....	56
Tabla 11. Porcentajes de fracción soluble de los biopolímeros de estado físico líquido.....	59
Tabla 12. Porcentajes de fracción soluble de los biopolímeros de estado físico sólido.....	59
Tabla 13. Datos de viscosidad experimental y reducida para los polímeros Experimento 1 y Experimento 6.....	62
Tabla 14. Peso molecular viscosimétrico y viscosidad intrínseca de cada uno de los polímeros.....	64
Tabla 15. Pesos moleculares obtenidos por espectrometría de masas.....	69
Tabla 16. Factores del diseño experimental.....	70
Tabla 17. Análisis de varianza para la síntesis de los polímeros.....	70
Tabla 18. Factor óptimo del diseño experimental.....	73
Tabla 19. Propiedades calorimétricas determinadas para los polímeros sintetizados.....	90
Tabla 20. Propiedades generales del suelo.....	92
Tabla 21. Resultados de pruebas de biodegradabilidad mediante inmersión en suelo con	

ambiente natural.....	93
Tabla 22. Resultados de pruebas de biodegradabilidad mediante inmersión en suelo con lámparas UV.....	95
Tabla 23. Resultados de pruebas de biodegradabilidad mediante inmersión en agua clean.....	97
Tabla 24. Comparación de los resultados obtenidos en las metodologías de síntesis (enzimática y convencionalmente).....	99

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de polímeros según la estructura de la cadena.....	15
Figura 2. Reacciones químicas generales para polímeros sintetizados por a) adición y b) condensación.....	17
Figura 3. Esquema de un termograma diferencial mostrando los tipos de cambios térmicos encontrados en los materiales poliméricos.	20
Figura 4. Distribución gaussiana de pesos moleculares promedio (M_w , M_n , M_v) de un material polimérico.....	21
Figura 5. Viscosidad reducida vs concentración de polímero.....	23
Figura 6. Estructura química del xilitol.....	25
Figura 7. Estructura química del ácido succínico.....	27
Figura 8. Reacción de policondensación por calentamiento convencional entre el ácido succínico y el xilitol.....	34
Figura 9. Montaje para la síntesis de los polímeros.....	35
Figura 10. Montaje para la purificación de los polímeros.....	37
Figura 11. Montaje para la determinación de la viscosidad de los polímeros.....	38
Figura 12. Espectros IR-ATR de los solventes empleados en las pruebas preliminares.....	42
Figura 13. Espectros IR-ATR del polímero sintetizados en pruebas preliminares con tolueno y 60 h de reacción.....	43
Figura 14. Espectros IR-ATR del polímero sintetizados en pruebas preliminares con limoneno y 60 h de reacción	44
Figura 15. Espectros IR-ATR del polímero sintetizados en pruebas preliminares con limoneno y tolueno a 60 h de reacción.....	45
Figura 16. a) Estado del solvente antes de iniciar la reacción, b) estado del solvente finalizado el tiempo de reacción.....	47
Figura 17. Perfil cromatográfico del limoneno antes de iniciar la reacción de polimerización.....	48
Figura 18. Perfil cromatográfico del limoneno después de finalizada la reacción de polimerización.....	49
Figura 19. Reacciones de oxidación del limoneno.....	50
Figura 20. Espectros IR-ATR para el polímero líquido Exp 3 (3,0/80 h) a) Purificado b) Sin purificar.....	52

Figura 21. Espectros IR-ATR para el polímero sólido Exp 6 (0,22575/60 h) a) Purificado b) Sin purificar	53
Figura 22. Espectros de masas para los polímeros a) Exp 3 sin purificar b) Exp 6 sin purificar c) Exp 3 purificado d) Exp 6 purificado.....	54
Figura 23. Fotografías de los polímeros sintetizados, en estado líquido a) Exp8, b) Exp7, c) Exp9, en estado sólido d) ExpC, e) ExpB, f) ExpA.....	57
Figura 24. Mapa de Solubilidades a partir de las fracciones solubles (FS) de los polímeros en cada solvente.....	60
Figura 25. Determinación de la viscosidad intrínseca para el experimento 1	63
Figura 26. Determinación de la viscosidad intrínseca para el experimento 6.....	63
Figura 27. Dispersión grafica del M_v en función de la viscosidad intrínseca de cada polímero....	65
Figura 28. Espectros de masas del polímero obtenido de los experimentos a) 10, b) 6, c) 3 y d) 2.....	67
Figura 29. Diagrama de Pareto estandarizado para el diseño experimental.....	71
Figura 30. Grafica de interacción de efectos principales para el peso molecular de los polímeros sintetizados	72
Figura 31. Superficie de respuesta estimada.....	73
Figura 32. Dispersión grafica del M_n en función de los experimentos del diseño	74
Figura 33. Espectro IR de los reactivos de partida y de algunos de los productos de reacción	76
Figura 34. Espectro IR de los productos de reacción con relación estequiométrica (1,665).....	77
Figura 35. Espectro IR de los productos de reacción con exceso de xilitol.....	78
Figura 36. Espectro IR de los productos de reacción con exceso de ácido succínico	79
Figura 37. Espectro IR de los productos de reacción con relación molar 1:1.....	79
Figura 38. Termograma general de calorimetría de barrido para muestras de polímero líquidas..	81
Figura 39. Temperatura de transición vítrea para los polímeros de relación estequiométrica (1,665)	82
Figura 40. Temperatura de transición vítrea para los polímeros con exceso molar de xilitol.....	83
Figura 41. Termograma general de calorimetría de barrido para muestras de polímero sólido..	83
Figura 42. Temperatura de transición vítrea para los polímeros con exceso molar de ácido succínico.....	84
Figura 43. DTGA para los polímeros sintetizados con relación 1,665.....	86
Figura 44. DTGA para los polímeros sintetizados con exceso molar de xilitol.....	87
Figura 45. DTGA para los polímeros sintetizados con exceso molar de ácido succínico	88
Figura 46. DTGA para los polímeros sintetizados relación molar de reactantes 1:1	89

Figura 47. Montajes de las diferentes pruebas de biodegradabilidad.....	91
Figura 48. a) Montajes de la prueba de biodegradabilidad de inmersión en suelo con ambiente natural, b) Estado de los materiales poliméricos resultantes de la biodegradación.....	93
Figura 49. a) Montajes del triplicado en la prueba de biodegradabilidad de inmersión en suelo con lámparas UV, b) Cámara de degradación UV en funcionamiento.....	94
Figura 50. a) Experimento 6 antes de la degradación, b) experimento 6 pasados los 30 días de degradación, c) Experimento B sin degradar, d) experimento B degradado.....	96
Figura 51. Estructura propuesta para un pXS ramificado de 13 unidades monoméricas el cual presenta un peso molecular de 8600 D.....	100
Figura 52. Estructura propuesta para un pXS ramificado de 33 unidades monoméricas el cual presenta un peso molecular de 22900 D.....	101

LISTADO DE ACRÓNIMOS

%R	Porcentaje de rendimiento
%FS	Porcentaje de fracción soluble
σ	Desviación estándar
\pm	Incertidumbre
ΔC_p	Capacidad calorífica
[η]	Viscosidad intrínseca
CG-MS	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas
CV	Viscosimetría capilar
cv	Coefficiente de variación
C	Concentración
°C	Grados centígrados
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
Exp	Experimento
<i>h</i>	horas
IR-ATR	Espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
M_n	Peso molecular promedio en número
M_w	Peso molecular promedio en peso
M_v	Peso molecular viscosimétrico
MS	Espectrometría de masas
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
n_{sol}	Viscosidad de la solución
n_{ste}	Viscosidad del solvente
n_r	Viscosidad relativa
n_{esp}	Viscosidad específica

n_{red}	Viscosidad reducida
PE	Polietileno
PS	Poliestireno
PET	Tereftalato de polietileno
PLA	Ácido poliláctico
pXS's	Polímeros de xilitol y ácido succínico
PU	Poliuretano
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_c	Temperatura de cristalización
T_m	Temperatura de fusión
T_d	Temperatura de descomposición

RESUMEN

Esta investigación sobre la polimerización del xilitol y ácido succínico se llevó a cabo en limoneno como solvente y calentamiento convencional con el objetivo de obtener nuevos materiales de funcionalidad múltiple y generar valor agregado al cultivo de la caña, teniendo en cuenta el aprovechamiento del xilitol, un residuo agroindustrial de la industria azucarera.

Para llevar a cabo la investigación se implementó un diseño experimental de superficie respuesta del tipo 2^{2+4} *estrella*, empleando como variables la relación molar xilitol: ácido succínico (X/AcS) y el tiempo de reacción. El peso molecular obtenido por espectrometría de masas (MS) fue la variable respuesta y en total se efectuaron 10 experimentos, utilizando un matraz de fondo plano, con trampa de Dean Stark conectada a un condensador recto y trampa de cloruro de calcio. Los datos recolectados se procesaron en el Software STATGRAPHICS Centurion XVI y los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante pruebas de solubilidad, Espectroscopia IR-ATR, Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Análisis termogravimétrico (TGA) y en la determinación del peso molecular se realizaron las técnicas Viscosimetría capilar (CV) y Espectrometría de masas (MS); adicionalmente, al realizar el cambio de solvente de tolueno a limoneno se hizo un seguimiento por Cromatografía gases acoplado a Espectrometría de masas (CG-MS).

Esencialmente, se obtuvieron dos materiales poliméricos, uno en estado sólido en forma de resinas, termoestables hasta 400°C, insolubles en agua, con pesos moleculares entre 15000 – 23000 Daltons y biodegradables mediante inmersión en suelo con exposición a un ambiente natural con porcentajes de 4 – 10 % y de 4 – 20% en cámara UV. El otro material polimérico se obtuvo en estado líquido; con características termoestables hasta 220°C, solubles en agua y con pesos moleculares entre 4000 – 8500 Daltons.

Palabras clave: polimerización, xilitol, ácido succínico, calentamiento convencional, limoneno, biodegradable.

ABSTRACT

The focus of this research was to study the polymerization of xylitol and succinic acid using conventional heating and limonene as a solvent, the results of which could add value to sugarcane cultivation by obtaining novel polymeric materials with multiple potential applications from xylitol, a waste material from the sugarcane industry.

A response surface methodology of type 22+4 star was employed to conduct the research. Xylitol: succinic acid molar ratio (X:AcS) and reaction time served as reaction variables, while molecular weight, obtained by mass spectrometry, was selected as the response variable. A total of ten experiments were performed using a synthesis setup consisting of a flat-bottom flask coupled with a Dean-Stark trap and a reflux system equipped with a calcium chloride tube on the top. Acquired data were processed with STATGRAPHICS Centurion XVI and obtained materials were characterized by solubility tests, IR-ATR spectroscopy, Differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analysis (TGA), capillary viscosimetry (CV), and mass spectrometry. Alterations in the solvent composition were assessed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

The polymerization process resulted in two distinct material types. The first type consists of solid resins, which are primarily thermally stable up to 400 °C, possess low water solubility, have molecular weights between 15000 to 23000 Daltons, and exhibit biodegradability rates between 4-10% when exposed to natural sunlight or 4-20% when exposed to UV radiation. The second type consists of viscous liquid materials with thermal stability up to 220°C, higher water-solubility, and molecular weights between 4000 to 8500 Daltons.

Keywords: polymerization, xylitol, succinic acid, conventional heating, limonene, biodegradable polymer.

INTRODUCCIÓN.

Los polímeros semisintéticos hacen su aparición en 1850, en un principio el primero en ser sintetizado fue el nitrato de celulosa, el cual surge con la necesidad de reemplazar materiales de origen animal, tales como el marfil proveniente de los cuernos de los rinocerontes (Amaral-Zettler, Zettler, & Mincer, 2020). El primer material plástico de origen puramente sintético fue la baquelita, obtenida en 1907 mediante la condensación de fenol y formaldehído (Baekeland, 1909), a partir de esta síntesis la industria de los materiales se desarrolló aceleradamente.

Años posteriores, el desarrollo de materiales poliméricos fueron generados en gran escala a partir de compuestos provenientes de fuentes petroquímicas por la llegada de la segunda guerra mundial, evento que impulsó la producción y uso de materiales plásticos, claves en la cadena de suministro militar; estos se podían encontrar en chalecos antibalas, paracaídas y recubrimiento de cascos, entre otros (Hester & Harrison, 2019). En la actualidad materiales como el polietileno (PE), poliestireno (PS), tereftalato de polietileno (PET) y las siliconas son utilizados, con algunas regulaciones.

A mediados del siglo pasado se incrementó el uso de artículos desechables, al inicio de este siglo se reconoce la necesidad de limitar los plásticos de un solo uso para evitar consecuencias futuras (Amaral-Zettler et al., 2020). La utilización excesiva de este tipo de plásticos, incrementó la acumulación de enormes cantidades de polímeros ya que estos no se degradaban fácilmente, contaminando aún más el medio ambiente (Nguyen, Qi, Rostagno, Feteha, & Miller, 2012)

En búsqueda de soluciones a los problemas de contaminación, la comunidad científica ha venido desarrollando materiales poliméricos esencialmente biodegradables (Kobayashi, 2015). La mitigación del daño ambiental ha proyectado el rol de la química verde en la búsqueda de metodologías limpias con solventes verdes y materiales de partida de fuentes renovables, surgiendo entre otros la generación de materiales poliméricos biodegradables (Kobayashi, 2017)

Esta investigación se plantea como una continuación de los estudios sobre poliesterificación de xilitol y ácido succínico realizados por el grupo de investigación de Química de productos

naturales de la Universidad del Cauca y el grupo de investigación Natura de la Universidad ICESI con la meta de conseguir un impacto positivo a través de la síntesis de materiales de alto peso molecular con características biodegradables y el uso de solventes verdes en el proceso de poliesterificación; debido a esto se transitó desde metodologías de síntesis de polímeros de xilitol y ácido succínico como lo son: la síntesis convencional con tolueno en atmosfera inerte (Liz-Andela, Benitez, Martin-Franco, & Rojas, 2017), síntesis enzimática con Novozym 435 (Villavicencio Romero, Orozco, Benítez Benítez, Martin Franco, & Rojas, 2021), síntesis asistida por microondas (Mosquera, Orozco, Benítez, Martin, & Rojas, 2021).

1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Los polímeros son macromoléculas de reconocida utilidad que paradójicamente se han convertido en un problema difícil de solucionar por la poca degradabilidad de la mayoría; especialmente, de aquellos provenientes de derivados del petróleo y catalogados como enormes contaminantes del planeta. Estas moléculas han generado una problemática ambiental muy extensa que simultáneamente ha fomentado el estudio de los biopolímeros, un campo más específico de moléculas, en principio definido a partir de aquellas que son fabricadas por los seres vivos y más adelante, en un criterio ampliado, como las moléculas formadas por unidades biodegradables, que además son biocompatibles, es decir, moléculas distinguidas por sus aplicaciones.

Los desechos de la industria azucarera, tales como el bagazo, hojas y cogollos de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) contienen grandes cantidades de D-xilosa, que mediante un proceso de reducción clásico o electroquímico genera xilitol, un polialcohol con cinco grupos hidroxilos, dos primarios y tres secundarios. Los grupos hidroxilos primarios son de mayor reactividad que los secundarios, una distinción importante en la obtención de poliésteres lineales y entrecruzados.

El xilitol es utilizado como materia prima en la fabricación de muchos productos para usos muy diversos (Villavicencio Romero et al., 2021). Recientemente ha sido reportado en estudios de poliesterificaciones con ácidos dicarboxílicos de diferentes cadenas de carbono (Mosquera et al., 2021). El grupo de investigación Química de Productos Naturales de la Universidad del Cauca ha realizado investigaciones sobre la síntesis de poliésteres con xilitol y ácido succínico por metodologías convencionales (Liz-Andela et al., 2017), con catálisis enzimática (Villavicencio Romero et al., 2021) y mediante activación con microondas (Mosquera et al., 2021). En la actualidad se está dando continuidad a este tipo reacciones de poliesterificación donde se involucre y potencialice el aprovechamiento de residuos industriales, los cuales pueden ser utilizadas como materias primas.

En esta investigación se plantea dar continuidad al estudio de las reacciones de poliesterificación con el propósito de potencializar el aprovechamiento de los residuos industriales utilizados como materias primas. En adición, se propone investigar la generación de polisuccinato de xilitol mediante reflujo en limoneno, optimizar la metodología de síntesis mediante el modelo estadístico de superficie de respuesta, determinar los pesos moleculares y la biodegradabilidad de los polímeros obtenidos y contrastar los resultados

con los obtenidos mediante catálisis enzimática en el grupo QPN (Villavicencio Romero, 2018).

Se espera que el proyecto se convierta en referente, al madurar una alternativa de aprovechamiento integral del cultivo de la caña de azúcar con un valor agregado que surge de los residuos de la industria azucarera, desarrollada mayormente en la zona Norte del departamento del Cauca y el sur del departamento del Valle del Cauca. Los resultados beneficiarían a la zona mencionada por el impacto positivo que se lograría tanto en lo económico como en el tema ambiental.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 MATERIALES POLIMÉRICOS

Los polímeros se han convertido en el tipo de molécula de mayor abundancia en el planeta tierra, dentro de ellos destacan el tereftalato de polietileno (PET), polietileno (PE) o poliestireno (PS) que son de origen sintético, adicionalmente se tiene el almidón o la celulosa que son de origen natural, de estos polímeros se producen billones de toneladas por año (Hester & Harrison, 2019). Este tipo de materiales son macromoléculas formadas por la unión sucesiva de unidades repetidas conocidas como monómeros. Actualmente la síntesis de polímeros presenta una variedad de utilidades donde destacan la industria de los empaques, alimentos y materiales de construcción, así mismo en el campo de la biomedicina y medicamentos, es por ello que la gran versatilidad de los polímeros los ha convertido en objeto de estudio por la comunidad científica en la última década (Sardon & Dove, 2018)

La clasificación de los polímeros se puede dar en grupos, bien sea por el origen, comportamiento o estructura química. De acuerdo al origen los polímeros pueden separarse en naturales o sintéticos, los polímeros naturales son aquellos que se producen en organismos vivos a nivel celular y los sintéticos son los que se obtienen mediante reacciones químicas en un laboratorio a partir de unos materiales de partida que en su mayoría son derivados de fuentes petroquímicas o producto de la combinación de la biosíntesis y la síntesis química (Tabla 1)

Tabla 1. Clasificación de polímeros según su origen.

Origen	Ejemplo
• Natural (Biosíntesis in vivo).	• Proteínas, polisacáridos, polihidroxicanoatos.
• Semi-biosintético: Precursores generados biológicamente, son polimerizados <i>in vitro</i> por <i>vía</i> química o enzimática.	• Polilactidas, poliacrilamidas, ácido poliláctico, poliésteres.
• Semi-sintéticos: Naturales con modificación química	• Almidones modificados, caucho vulcanizado, nitrocelulosa.
• Sintéticos	• Polietileno, poliuretano, baquelita.

Fuente: Use of Biosynthetic, Biodegradable Thermoplastics and Elastomers from Renewable Resources: The Pros and Cons (Steinbüchel, 1995).

Al analizar la estructura química de las cadenas que presentan los materiales poliméricos se pueden apreciar comúnmente tres tipos de estructuras (Figura 1), en los polímeros lineales la unión de los monómeros se da mediante enlaces covalentes, a medida que la cadena polimérica incrementa su tamaño pierde la capacidad de rotación de los enlaces por lo tanto la estructura adquiere una forma con estructura rígida o semirrígida, esto pasa con el ácido poliláctico (PLA) y el poliestireno (PS); en los polímeros ramificados las unidades monoméricas se pueden enlazar covalentemente en más de un sitio de la molécula (grupo funcional), lo cual genera que análogamente se forma una cadena principal en el polímero, cada cierto número de monómeros se dé la formación de cadenas laterales, por lo tanto, estructuralmente es un factor determinante en las propiedades fisicoquímicas del material polimérico. Ahora, sí entre las cadenas poliméricas su unión se da mediante enlaces covalentes, se forman redes entrecruzadas tridimensionales, estructuralmente conocidas como polímeros entrecruzados (Kariduraganavar, Kittur, & Kamble, 2014).

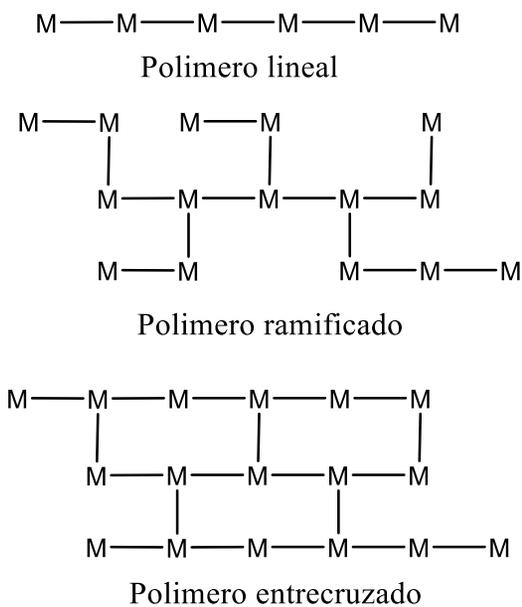


Figura 1. Tipos de polímeros según la estructura de la cadena.
Fuente: Polymer process engineering, Springer Netherlands, Pág 5 (Griskey, 1995).

La estructura en los materiales poliméricos directamente se relaciona con las propiedades fisicoquímicas, en donde industrialmente se desean materiales con capacidad de ser reusados, lo cual depende netamente del comportamiento térmico de los polímeros. Estos pueden ser termoplásticos, cuando al someterse al calor fluyen y pueden ser remodelados o también pueden ser termoestables donde al ser sometidos al calor no funden, sino que

se resquebrajan o simplemente se descomponen, este tipo de clasificación depende directamente de la estructura de la cadena polimérica (Tabla 2)

Tabla 2. Clasificación de polímeros por su comportamiento térmico.

	Termoplásticos	Termoestables
Estructura	Lineal, ramificada	Altamente entrecruzada
Solubilidad	Soluble o parcialmente soluble.	Insoluble
Fusibilidad	Se puede fundir	No se puede fundir

Fuente: Polymer process engineering, Springer Netherlands, Pág 6 (Griskey, 1995).

2.1.1 Síntesis de polímeros

Los polímeros tienen diferentes formas de obtención, pero en términos generales se dividen en dos tipos específicamente, los polímeros que se obtienen por adición y los que se generan a partir de la condensación, cada uno de los materiales resultantes tiene características diferentes (Tabla 3)

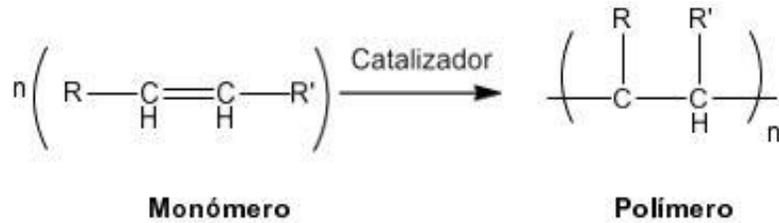
Tabla 3. Características de los polímeros sintetizados por adición y condensación

Polímeros por adición	Polímeros por condensación
1. Reacción en cadena.	1. Diferentes moléculas condensándose.
2. Aumenta el peso molecular, una unidad monomérica a la vez.	2. Dos moléculas cualesquiera pueden condensarse.
3. La cantidad de monómero va disminuyendo a medida que avanza la reacción.	3. Los monómeros desaparecen en etapas tempranas de la reacción.
4. Polímeros de alto peso molecular.	4. El grado de polimerización* aumenta a medida que avanza la reacción.
5. Tiempos de reacción altos producen rendimientos altos	5. Tiempos de reacción altos producen grados de polimerización altos.
6. Las únicas moléculas presentes son el monómero y el polímero	6. Diferentes tipos de moléculas presentes. (dímeros, oligómeros)
7. Sin subproducto.	7. Moléculas pequeñas como subproducto

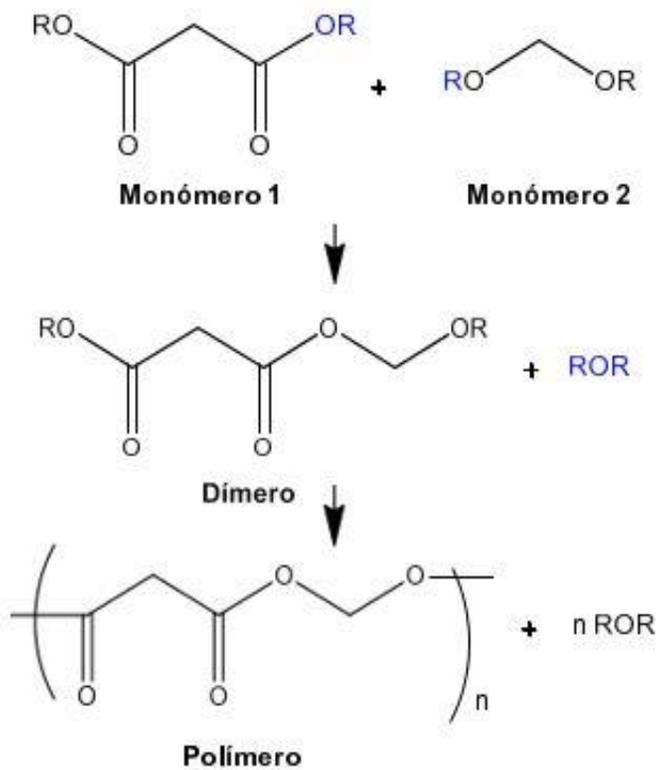
* **Grado de polimerización:** hace referencia al número de unidades monoméricas incluidas en una macromolécula **Fuente:** Polymer process engineering, Springer Netherlands, Pág 8 (Griskey, 1995).

Los polímeros que se obtienen por reacciones de adición tienen como partida un único monómero, el cual mediante reacciones sucesivas da la formación de la cadena polimérica, en este tipo de polímeros todos los átomos de la molécula inicial pasan a formar parte de la

estructura, produciendo una eficiencia atómica del 100% (Figura 2a) (Griskey, 1995), este tipo de reacciones suelen llevarse a cabo en tres pasos, los cuales son iniciación, propagación y finalización.



a.) Reacción general de polimerización por adición.



b.) Reacción general de polimerización por condensación.

Figura 2. Reacciones químicas generales para polímeros sintetizados por a) adición y b) condensación. **Fuente:** Polymer process engineering, Springer Netherlands, Pág 7 (Griskey, 1995).

En cuanto a los polímeros que se obtienen por reacciones de condensación, en su mayoría se emplean dos monómeros con funcionalidades reactivas entre sí o monómeros con doble funcionalidad, un ejemplo claro es el ácido láctico el cual presenta un grupo funcional ácido y un grupo funcional hidroxilo en la misma estructura molecular; permitiéndole reaccionar entre sí para formar las cadenas poliméricas. En etapas iniciales de estas reacciones cada

unión produce una molécula pequeña como subproducto, incrementando su estructura molecular a medida que las cadenas poliméricas van creciendo (Figura 2b)(Griskey, 1995). En este documento se hace particular énfasis en los polímeros obtenidos por reacciones de condensación, teniendo en cuenta que es la reacción objeto de estudio entre el xilitol y el ácido succínico.

2.1.2 Polímeros biodegradables

Los polímeros de origen sintético son muy funcionales y fueron durante mucho tiempo un pilar fundamental en el desarrollo de la humanidad después de la segunda guerra mundial (Amaral-Zettler et al., 2020), pero este tipo de materiales presentó un inconveniente no calculado, la elevada persistencia en el medio ambiente dificulta los procesos de degradación, por lo tanto, su acumulación es inevitable ya que sus residuos se generan en altas cantidades, de ahí que los materiales biodegradables sean el objetivo de la síntesis química actual (Natarajan, Movva, Madras, & Chatterjee, 2017).

De acuerdo a (Reddy & Lau, 2021) se estima que para 2040 la contaminación por plásticos sea tres veces la actual, una cifra que asciende a 30 millones de toneladas por año, una posible alternativa ambiental es el uso de materiales biodegradables. Se considera un material biodegradable aquel que se degrada y cataboliza, eventualmente a dióxido de carbono y agua, por microorganismos naturales como bacterias, hongos o algas (Tschan, Brulé, Haquette, & Thomas, 2012), estos materiales provienen de fuentes renovables y no renovables, una fuente renovable es toda materia prima que su ritmo de restauración sea igual o superior al de su propia explotación por tal motivo se establecen como renovables productos o materiales derivados de fuentes animales o vegetales y todo material procedente de combustibles fósiles y sus derivados será considerado como no renovable (Del Rio, 2022)

Otro tipo de polímeros que tiene una importancia notable en el campo científico son los polímeros biocompatibles, este tipo de materiales tienen la capacidad de conservarse en sistemas biológicos sin generar afectaciones, ya que suplementan o sustituyen alguna parte del cuerpo. En la mayoría de casos se presenta que los materiales poliméricos que son biodegradables también presentan biocompatibilidad, siendo estas propiedades simultaneas que incrementan el valor agregado en este tipo de polímeros, de ahí la importancia que representan comercialmente, ya que sus aplicaciones son diversas las

cuales van desde la ingeniería de tejidos y ortopedia, hasta empaques, cosméticos, prótesis dentales y alimentos. (Balaji, Pakalapati, Khalid, Walvekar, & Siddiqui, 2017)

2.2 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

En esta sección se describen brevemente los métodos empleados en la caracterización de los polímeros sintetizados.

2.2.1 Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica empleada para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Este fenómeno es posible gracias a la vibración de los enlaces covalentes al ser irradiados por una radiación infrarroja capaz de producir un movimiento en el espacio de los núcleos atómicos, generando por ende estiramientos, tensiones, torsiones, balanceos y demás movimientos que realizará la molécula al ser sometida, estos movimientos son característicos del entorno químico de cada átomo y por consiguiente son característicos de la molécula analizada. De cada movimiento se observa en un espectro una banda o señal asignable a un número de onda específico, esto representa una parte o movimiento de la molécula (Robinson, 2017). En esta investigación se analizaron las señales representativas de los polímeros a sintetizar, las cuales se especifican: vibraciones del grupo carbonilo (C=O) presente en el ácido succínico, el enlace O-H de los grupos hidroxilos presentes en el xilitol y cuya intensidad será inversamente proporcional con el grado de entrecruzamiento o ramificación de las cadenas poliméricas en el producto de síntesis, ambas bandas características de los monómeros que deben estar presentes en el poliéster final. La vibración C-O-C indica la formación de un éster en el medio de reacción y por ende es evidencia de la reacción de policondensación (Mosquera et al., 2021).

2.2.2 Técnicas térmicas: Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Análisis termogravimétrico (TGA)

La calorimetría diferencial de barrido permite estudiar los cambios de entalpía producidos por procesos tales como la capacidad calorífica, el punto de fusión, ebullición y cristalización. En el caso de materiales poliméricos permite determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_m)

(figura 3) (Speyer, 1994). La técnica se basa en la medición del flujo de calor de la muestra a medida que la temperatura se aumenta linealmente.

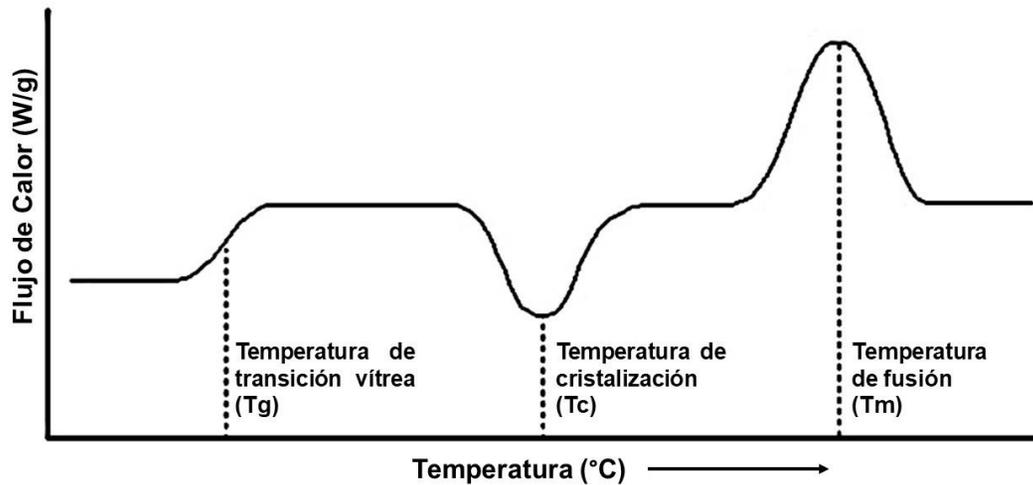


Figura 3. Esquema de un termograma diferencial mostrando los tipos de transiciones térmicas encontradas en los materiales poliméricos. **Fuente:** Thermal analysis of materials, Marcel Dekker Inc., Pág 42 (Speyer, 1994).

En cuanto al análisis termogravimétrico este permite analizar las pérdidas porcentuales de peso en una muestra a medida que se aumenta la temperatura, procesos como la absorción, desorción, sublimación o descomposición implican pérdidas de masa y son observables mediante esta técnica (Rodríguez & Villegas, 2012)

En términos generales los análisis térmicos permiten estudiar el comportamiento del material polimérico en un rango de temperaturas, dependiendo de los resultados obtenidos un material puede o no, ser empleado en cierta aplicación específica (Brown, 2004)

2.2.3. Determinación del peso molecular

2.2.3.1. Viscosimetría capilar

La viscosimetría es una técnica fundamental en la química macromolecular. El método viscosimétrico introducido por (Staudinger, 1933) es ampliamente empleado en la caracterización de polímeros y en la determinación de pesos moleculares viscosimétricos (Kemp & Peters, 1941). Se eligió esta técnica teniendo en cuenta su versatilidad, confiabilidad, bajo costo y un tratamiento de las muestras, relativamente fácil (Gallard - Schlesinger Chemical ,1979)

La viscosimetría se fundamenta en el incremento de la viscosidad de una solución, es decir

la medida de la resistencia que la sustancia presenta frente a deformaciones graduales producidas por tensiones cortantes o de tracción. La viscosidad se modifica en función de las variaciones del peso molecular, la estructura del polímero, las interacciones con el solvente y la temperatura del medio (Kulicke & Clasen, 2004). El método viscosimétrico se basa entonces en el fenómeno que generan las moléculas al incrementar la viscosidad del solvente que las contiene, siendo mayor el incremento cuanto más alto sea el peso molecular del polímero

Las reacciones de polimerización producen cadenas poliméricas con distintos números de unidades monoméricas. La mayor parte de los polímeros sintetizados son mezclas de macromoléculas de distintos tamaños con pesos moleculares distintos asociados a cada tamaño molecular, por esta razón el peso de un polímero sintético se establece como el promedio de los pesos moleculares (Callister & Rethwish, 2009).

Según la técnica experimental empleada en la determinación del peso molecular promedio se definen varios valores, así: *peso molecular en número* (M_n), depende del número de moléculas presentes en la muestra polimérica. *Peso molecular en peso* (M_w), proporciona el peso relacionado con el tamaño de las moléculas poliméricas. La relación entre estos dos pesos moleculares (M_w/M_n) se conoce como polidispersidad (D) (Griskey, 1995).

El *peso molecular viscosimétrico* (M_v) describe el peso molecular promedio de los polímeros sintetizados en función de variación de la viscosidad del polímero. En general M_v es un valor intermedio entre M_n y M_w para los polímeros más polidispersos. Para polímeros poco polidispersos se tiene que M_v corresponde aproximadamente a M_w (Figura 4) (Griskey, 1995)

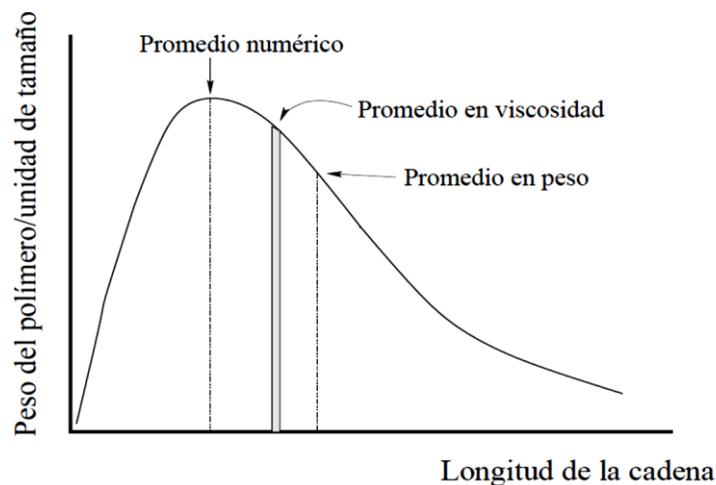


Figura 4. Distribución gaussiana de pesos moleculares promedio (M_w , M_n , M_v) de un material polimérico. **Fuente:** Polymer process engineering, Springer Netherlands, Pág 23 (Griskey, 1995).

La determinación del peso molecular viscosimétrico de una muestra se apoya en la determinación de la viscosidad relativa (n_r) de la sustancia frente al medio. Empleando los valores experimentales de la viscosidad de la solución (n_{sol}) y la del solvente puro (n_{ste}), se calcula la viscosidad relativa como la relación entre ellas (Ecuación 1).

$$n_r = \frac{n_{sol}}{n_{ste}} \quad (1)$$

A partir de la viscosidad relativa se procede a determinar la viscosidad intrínseca del polímero, la cual está relacionada con la concentración (C) del polímero y depende netamente del peso molecular del mismo. Para este fin se desarrolla el tratamiento matemático siguiente para obtener: la viscosidad específica (n_{esp}) (Ecuación 2) y la viscosidad reducida (n_{red}) (Ecuación 3).

$$n_{esp} = n_r - 1 = \frac{n_{sol}}{n_{ste}} - 1 \quad (2)$$

$$n_{red} = \frac{n_{esp}}{C} = \frac{\frac{n_{sol}}{n_{ste}} - 1}{C} \quad (3)$$

La viscosidad intrínseca ($[n]$) definida como el valor en el cual la concentración de polímero en la solución tiende a cero, se expresa matemáticamente como un límite matemático (Ecuación 4), siendo esta la ecuación de Hagen - Poiseuille.

$$[n] = \lim_{c \rightarrow 0} n_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\frac{n_{sol}}{n_{ste}} - 1}{C} \right] \quad (4)$$

Es interpretada de forma práctica como el intercepto de la ecuación obtenida al representar la viscosidad reducida vs la concentración del polímero (Figura 5) (Gallard - Schlesinger Chemical, 1979).

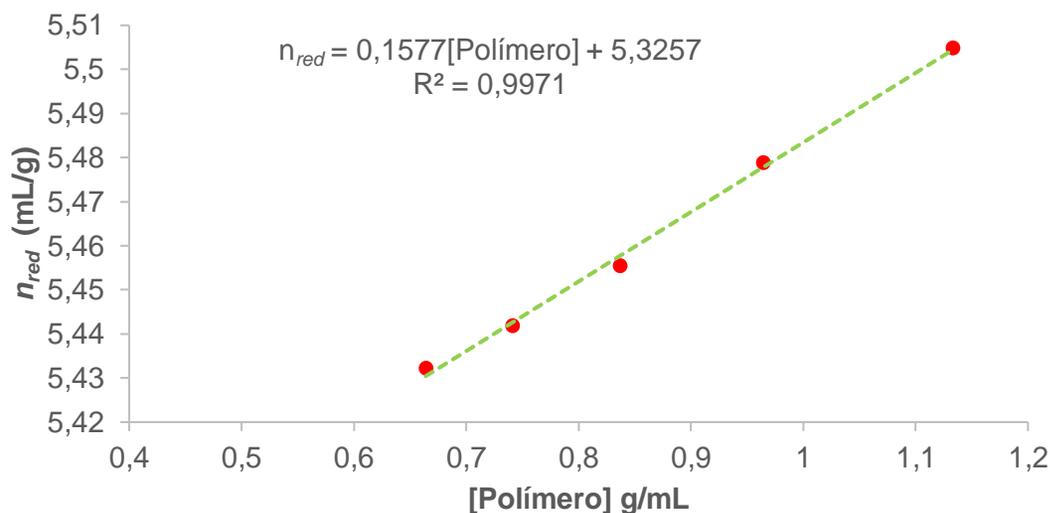


Figura 5. Viscosidad reducida vs concentración de polímero. **Fuente:** Elaboración propia

Teóricamente se relaciona la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de una sustancia con el peso molecular (M_v) empleando la ecuación de Mark – Houwink – Sakurada (Ecuación 5).

$$[\eta] = KMv^\alpha \quad (5)$$

Siendo K y α constantes características del sistema polimérico y del solvente empleado en función de la temperatura. La constante α depende de las interacciones hidrodinámicas dentro del volumen de la macromolécula, es decir, de su permeabilidad hidrodinámica. La constante K toma valores decrecientes a medida que aumenta los del parámetro α y es proporcional a las dimensiones no perturbadas del polímero (McKie & Brandts, 1972).

Como la matriz polimérica tiene como base los monómeros xilitol y ácido succínico, además las determinaciones se realizan en disoluciones del polímero en agua, las constantes K y α tienen los mismos valores de los reportados por (Mosquera Ramirez, 2019) siendo $K=1,3477$ y $\alpha=0,1245$.

2.2.3.2. Espectrometría de masas

La base de la espectrometría de masas es fragmentar moléculas orgánicas en su fase gaseosa para generar iones de diferente masa y carga, es a partir de este parámetro que se separan, para finalmente ser recolectados y detectados, esto se genera mediante fuentes de ionización dura (El *impacto de electrones*), adicionalmente se encuentran las fuentes de ionización blandas que son las ideales para materiales poliméricos, esto porque permiten la determinación del peso molecular sin fragmentar la molécula (ESI *ionización*

por electrospray, MALDI desorción/ionización láser asistida por matriz) (Robinson, 2017). Por lo tanto, un espectro de masas sería una representación en dos dimensiones de mediciones relacionadas con la abundancia de diferentes tipos de iones en función de la relación masa-carga de cada ion (Lee, 2012).

Los procesos que ocurren en un espectrómetro de masas en su mayoría son reacciones químicas, es decir, que la abundancia de ciertos tipos de iones en el espectro (identificables por su masa) será una función de la estructura de los compuestos. La espectrometría de masas proporciona información hasta cierto punto comparable a la obtenida por varias reacciones que determinan químicamente la estructura. Por lo que, la espectrometría de masas puede proporcionar una gran cantidad de información sobre un compuesto determinado (Malooof & Tucker, 2023).

2.3 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE SOLVENTES

En esta sección se describen brevemente los métodos empleados en la caracterización de los solventes de reacción.

2.3.1. Espectroscopia IR

La técnica de espectroscopia IR es empleada para la identificación de grupos funcionales, por tal motivo puede ser utilizada en ciertos solventes, ya que pocos son capaces de transmitir radiación infrarroja en un rango de longitud de onda lo suficientemente amplio como para ser generalmente útiles. Para exploraciones sobre regiones de longitud de onda más limitadas, se puede variar la polaridad del solvente y la regla general es que el solvente debe tener una transmitancia de al menos 50%; de lo contrario, se perdería demasiada energía y el espectrómetro no funcionaría correctamente. (Robinson, 2017)

El seguimiento de los grupos funcionales se realiza mediante la radiación infrarroja que alcanza determinados enlaces en los solventes, generando una señal que permite la identificación de variaciones, aparición y desaparición de señales, este tipo de variaciones son cuantificables cambiando la transmitancia por la absorbancia (Chalmers & Griffiths, 2002).

2.3.2. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

La cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS) es una de las

herramientas más utilizadas para perfilar metabolitos primarios. Los instrumentos son lo suficientemente robustos para ejecutar grandes secuencias de muestras; los avances novedosos aumentan la variedad de compuestos que se pueden analizar, y se emplean algoritmos y bases de datos mejorados para capturar y utilizar información biológicamente relevante, unas de las aplicaciones son el análisis integral de volátiles, perfiles cromatográficos en aceites esenciales y la evaluación de flujos metabólicos para bioingeniería, entre otros (Fiehn, 2008).

La técnica se fundamenta en una mezcla de compuestos que es inyectada en el cromatógrafo de gases, estos se separan en la columna cromatográfica, obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas. (Gutiérrez & Droguet, 2002)

2.4 PROPIEDADES GENERALES DE LOS SUSTRATOS

2.4.1 Xilitol

El xilitol (1,2,3,4,5 - pentanopentanol) (ver Figura 6) es un polialcohol que puede ser obtenido mediante hidrólisis de xilano, se conoce como el segundo polisacárido más abundante después de la celulosa, debido al alto contenido de xilosa en este polisacárido, a su vez esta puede ser convertida en xilitol por medio de hidrogenación catalítica o bioconversión por microorganismos que presentan la enzima D-xilosa reductasa. El xilano está ampliamente disponible en materias primas renovables como la corteza de abedul, el bagazo de caña o la tusa del maíz (Mena Orduz, 2020)

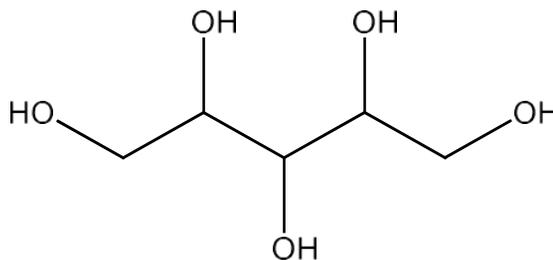


Figura 6. Estructura química del xilitol **Fuente:** Elaboración propia

El xilitol es un metabolito utilizado ampliamente como materia prima en diversos procesos industriales, especialmente por los bajos costos de obtención y su biodegradabilidad. Esto último ha promovido el uso de este poliol en la síntesis de polímeros, con la pretensión de encontrar soluciones a la crisis medioambiental actual, ya que las propiedades de los polímeros están estrechamente ligadas a las particularidades bioquímicas de las unidades monoméricas.

Bajo esta consideración se ha extendido el uso del xilitol apoyado por la FDA (Food and Drug Administration) que aprobó el uso de este, como material de partida en la obtención de polímeros y otros usos muy diversos, debido a que no es tóxico y no ocasiona afectaciones al ser humano (Hricovíniová, 2013). Un valor agregado del xilitol se atribuye a la polifuncionalidad de la molécula en la formación de poliésteres de características químicas diferentes.

La producción industrial de xilitol en Colombia se hace mediante hidrólisis enzimática de la fibra proveniente de los residuos lignocelulósicos de la piña (*Ananas comosus*) (Ramírez Alfonso & Reyes Nieto, 2017). En la actualidad se perfecciona la obtención a partir del bagazo de caña mediante hidrólisis ácida, detoxificación y fermentación con levadura *Candida guilliermondii* logrando cristales de xilitol de alta pureza (Mena Orduz, 2020).

Esta potencialidad cobra mucha fuerza al considerar que en el 2020 se produjeron 2.3 millones de toneladas de azúcar a partir de 24.3 millones de toneladas de caña y que en igual proporción se incrementaron los subproductos como el bagazo de caña del que tan solo el 15% se emplea en la industria del papel, mientras que el 85% restante podría pasar de utilizarse como combustible en calderas industriales a procesos refinados para la generación de materias primas como el xilitol (Ramos, 2005), un destino que seguramente traerá mayores beneficios al medio ambiente y mayor rentabilidad a la industria azucarera. En esta investigación se aprovechó la naturaleza química polifuncional del xilitol en la formación de estructuras poliméricas mediante policondensación lineal y/o entrecruzada.

2.4.2 Ácido Succínico

El ácido succínico (ver Figura 7) cuyo nombre IUPAC es ácido 1, 4 – butanodioico, hace parte del grupo de los ácidos dicarboxílicos. Su producción ocurre en los seres vivos, dentro

de las mitocondrias, en forma de anión succinato durante el ciclo de los ácidos tricarbónicos del cual es intermediario (Salma, Djelal, Abdallah, Fourcade, & Amrane, 2021)

Uno de los mecanismos de obtención del ácido succínico en la actualidad es a partir de la celulosa presente en la biomasa, esta celulosa ha sido ampliamente estudiada como plataforma de síntesis de diversos compuestos, el proceso de pérdida de monóxido de carbono (CO) favorece la aparición de glucosa la cual es la ruta biosintética para precursores químicos como lo son el etanol, ácido láctico, ácido succínico y ácido itacónico (Gandini & Lacerda, 2015)

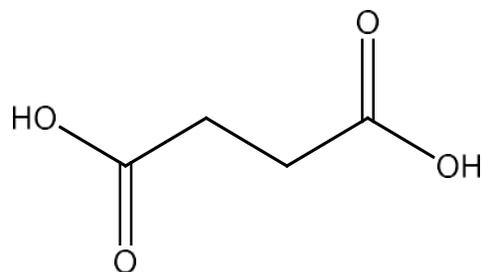


Figura 7. Estructura química del ácido succínico **Fuente:** Elaboración propia

El ácido succínico ha sido ampliamente utilizado en diferentes aplicaciones donde destacan la agricultura, la industria farmacéutica y de alimentos. En la actualidad adicional a las aplicaciones ya mencionadas, este reactivo puede ser empleado como material de partida en síntesis química, del mismo modo puede ser utilizado en la producción de reactivos químicos esenciales en detergentes, cosméticos y materiales biodegradables. (Saxena, Saran, Isar, & Kaushik, 2016).

3. ESTADO DEL ARTE

3.1 POLIMERIZACIÓN CONVENCIONAL DE ÁCIDO SUCCÍNICO

El desarrollo de polímeros de base biológica para reemplazar o reducir el uso de polímeros provenientes de la industria petroquímica continúa exhibiendo un fuerte crecimiento. La síntesis de nuevos polímeros elásticos vía poliesterificación química desde monómeros como ácido succínico, ácido azelaico y glicerol en sistemas libres de catalizadores, es una de las apuestas de la química verde. Los pesos moleculares promedio son entre 500 -3600 Daltons siendo mejorados gracias a la adición del ácido succínico, sus propiedades térmicas también se ven mejoradas ya que al incrementar la disposición de las cadenas poliméricas para formar redes entrecruzadas se mejora la estabilidad térmica del material, haciendo del ácido succínico el mejor aliado para mejorar la estabilidad de los materiales poliméricos. (Baharu, Kadhum, Al-Amiery, & Mohamad, 2015).

El interés por los polímeros a partir de recursos renovables ha ido experimentando un crecimiento incesante tanto en el ámbito académico como en el industrial, por tal motivo los procesos de síntesis han incrementado. En este estudio se presenta el acoplamiento del bis(hidroximetil)-furano con el ácido succínico mediante la poliesterificación, además se analizó su entrecruzamiento mediante retro Diels - Alder con diferentes bismaleimidias (BMI). Cantidades variables y diferentes tipos de BMI llevaron a materiales que muestran propiedades mecánicas ajustables con excelente capacidad de reparación (Gandini, Lacerda, Carvalho, & Trovatti, 2016)

Dentro de este desarrollo de los materiales poliméricos se encuentran las prendas de vestir pues son una necesidad de primera mano, las cuales tienen como propósito proteger contra la intemperie, además de satisfacer la necesidad funcional y estética sin sacrificar la practicidad y la comodidad. En este estudio, se presenta un método de procesamiento de espuma sostenible, para el desarrollo de textiles de fácil cuidado con un mejor rendimiento físico, estético y de comodidad, manteniendo cero toxicidad en la formulación del polímero. La espuma de ácido succínico obtenida mediante calentamiento convencional se optimizó sistemáticamente, utilizando espesantes naturales como agentes estabilizadores. La muestra terminada de la formulación de espuma optimizada mostró una notable mejora del 32 % en la resistencia y del 13 % en la rigidez, presentando acabados fácilmente

comparables con las muestras de colchas convencionales (Sarwar, Bin Humayoun, Nawaz, & Yoon, 2021).

3.2 POLIMERIZACIÓN CONVENCIONAL DE XILITOL

El xilitol es atractivo como monómero en procesos de polimerización, por la posibilidad de formar polímeros lineales o entrecruzados con grupos hidroxilos disponibles en la estructura del polímero, permitiendo de este modo la funcionalización de la cadena para mejorar sus propiedades térmicas y moleculares.

Dentro de los estudios de polimerización de xilitol con diácidos, se encuentra el reportado con ácido sebácico, presentando la síntesis como un reflujo a 150°C, del cual se obtienen materiales con diferentes funcionalidades debido a su alta biodegradabilidad y biocompatibilidad, dentro de las aplicaciones destacan la ingeniería de tejidos y el transporte de fármacos (Bruggeman, Bettinger, & Langer, 2010), adicionalmente esta fue la metodología que tuvo en cuenta (Liz-Andela et al., 2017) para la obtención de sus materiales poliméricos.

En la literatura se encuentra una síntesis de una resina termoestable de base biológica, mediante una reacción de condensación directa de xilitol con ácido láctico a 140°C, seguida de la funcionalización de los grupos hidroxilo libres con anhídrido metacrílico a 160°C. El alto contenido de base biológica de la estructura, las buenas propiedades termomecánicas y reológicas, además de la buena estabilidad térmica son ventajas de la resina sintetizada. (Jahandideh & Muthukumarappan, 2016)

Otro de los reportes encontrados es la síntesis de poliuretanos (PU) a partir de la polimerización de xilitol con isocianatos, uno con diisocianato-1,6-hexametileno (HDI) y diisocianato de difenilmetano (MDI), permitiendo la obtención de poliuretanos de características estructurales similares, sin embargo, fue necesario realizar el proceso de síntesis a temperaturas bajas, aun así, se encontró cierto grado de entrecruzamiento debido a la mayor reactividad de los co-monómeros de diisocianato. La síntesis de polímeros a partir de recursos renovables como polímeros basados en monosacáridos que son análogos a los polímeros tecnológicamente más establecidos (poliamidas, poliésteres y poliuretanos) con una hidrofiliidad y degradabilidad mejoradas, son el claro objetivo del desarrollo científico (Galbis, García-Martín, De Paz, & Galbis, 2016)

3.3 AVANCES DENTRO DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN.

El grupo de investigación de Química de Productos Naturales de la Universidad del Cauca en alianza con el grupo Natura de la Universidad ICESI, han venido desarrollando desde 2014 el proyecto de SÍNTESIS DE POLÍMEROS A BASE DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO, que tiene como objetivo la obtención de materiales poliméricos que tengan diferentes aplicaciones en diversos campos.

En 2014 Néstor Iván Liz obtuvo los primeros resultados de la síntesis de polímeros a base de xilitol y ácido succínico mediante condensación química en tolueno, se obtuvo un material amorfo cuya temperatura de transición vítrea aumentaba al incrementar el tiempo de reacción, de igual manera se obtuvo un material con pesos moleculares superiores a 1000 Daltons en su fracción soluble, de esta investigación se encuentra publicado un artículo en la revista *Polymer International* (Liz-Andela et al., 2017)

En 2018 Juan David Villavicencio realizó la síntesis enzimáticamente, obteniendo polímeros de peso molecular alrededor de los 750 – 1400 Daltons, polímeros con buena estabilidad térmica y temperaturas de degradación superiores a los 350°C, adicionalmente los materiales obtenidos de esta síntesis presentan estructuras regularmente lineales gracias a la acción de la enzima inmovilizada Novozym® 435, los resultados de esta investigación se encuentran publicados en la revista *Journal Brazil Chemical Society* (Villavicencio Romero et al., 2021).

En 2019 Marco Fidel Mosquera desarrolló el proceso de síntesis de xilitol y ácido succínico vía microondas, los materiales obtenidos llaman la atención porque en tiempos de síntesis muy cortos y potencias de radiación bajas el peso molecular es alto, esto es importante si se desean materiales altamente entrecruzados y rígidos, la solubilidad acuosa de estos es baja, aunque también se obtienen materiales poliméricos en estado líquido, los resultados de esta investigación se encuentran consignados en la revista *American Chemical Society* (Mosquera et al., 2021).

Dando culminación con las metodologías de síntesis se encuentra este proyecto, donde se desarrolló el proceso de policondensación de xilitol y ácido succínico mediante calentamiento convencional empleando como solvente limoneno, una parte de los resultados obtenidos han sido presentados en congresos y simposios, de ellos quedó una memoria consignada en la revista digital de la Universidad de la Amazonia (Universidad de la Amazonia, 2022)

4. OBJETIVOS

4.1 GENERAL

Sintetizar poliésteres de xilitol y ácido succínico mediante condensación clásica con calentamiento convencional empleando como solvente limoneno.

4.2 ESPECÍFICOS

- Evaluar la relación óptima de equivalentes de monómeros y de tiempo, requeridas para llevar a cabo eficientemente la poliesterificación del xilitol con ácido succínico.
- Analizar las propiedades moleculares de los polímeros obtenidos utilizando técnicas térmicas (TGA, DSC) y espectroscópicas (MS, IR).
- Examinar los resultados obtenidos de la biodegradabilidad en los polímeros sintetizados por vía enzimática y calentamiento convencional.
- Comparar las metodologías de síntesis de poliésteres obtenidos convencional y enzimáticamente.

5. METODOLOGÍA

5.1 MATERIALES

- **Xilitol** grado analítico con pureza $\geq 99\%$ fabricado por Sigma-Aldrich.
- **Ácido Succínico** grado reactivo ACS con pureza $\geq 99\%$ fabricado por Sigma-Aldrich.
- **Limoneno** grado industrial proporcionado por G&M Químicas
- **Aqua Clean® ACF-SC**. Donado por EFFOR SA. Consiste en una mezcla de enzimas y microorganismos.

5.2 SOLVENTE DE REACCION

5.2.1. Ensayos preliminares con tolueno

Los ensayos preliminares se realizaron con tolueno según la metodología de (Liz-Andela et al., 2017), la polimerización se llevó a cabo en un balón de fondo plano y los monómeros fueron xilitol y ácido succínico en relación molar 2:1, la poliesterificación se realizó con calentamiento convencional a 115°C (temperatura de reflujo del tolueno), se realizó dos experimentos uno con 25 y 50 mL de solvente, el tiempo de reacción fue de 60 horas; las condiciones se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de ensayos preliminares en tolueno.

Experimento	Tiempo (h)	Relación molar X:AS*	Volumen de Tolueno (mL)
1T	60	2:1	25
2T	60	2:1	50

* AS(Ácido succínico): X(Xilitol).

5.2.2. Ensayos preliminares con limoneno

Se realizó ensayos preliminares de síntesis cambiando el solvente de reacción, el limoneno fue el sustituto propuesto y la metodología de síntesis fue la misma planteada por (Liz-Andela et al., 2017), la poliesterificación se realizó del mismo modo que en la sección 5.2.1., la única diferencia es la temperatura de reflujo establecida en 175°C, de igual manera se realizaron

dos experimentos con 25 y 50 mL de limoneno, los tiempos de reacción fueron de 60 horas para cada experimento, las condiciones de los ensayos en limoneno se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de ensayos preliminares en limoneno.

Experimento	Tiempo (h)	Relación molar X:AS*	Volumen de Limoneno (mL)
1L	60	2:1	25
2L	60	2:1	50

* AS(Ácido succínico): X(Xilitol).

5.2.3. Caracterización de los solventes

Se realizó la caracterización de los solventes con la técnica espectroscopia IR y Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-MS)

5.2.3.1. Espectroscopia IR

Los análisis de los solventes (tolueno y limoneno) realizaron en un espectrómetro **Thermo electron Nicolet iS10 FT-IR** provisto de un dispositivo ATR (Reflectancia total atenuada) presente en la unidad de análisis industrial de la universidad del cauca, la cantidad de solvente empleado para el ATR fueron 50 μ L (Chalmers & Griffiths, 2002) y los espectros recolectados procesados en OriginPro 8.6.

5.2.3.2. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

El análisis se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Trace 1300 de Thermo Scientific acoplado a un detector de masas ISQ LT operando en modo de impacto electrónico a 70 eV. La separación se llevó a cabo en una columna TG-5MS, se inyectó un volumen de 1.0 μ L de muestra de limoneno sin split, se usó un flujo de helio de 1.0 mL/min, temperatura del inyector de 250°C, se empleó la siguiente rampa de temperatura en el horno: se empieza en 100°C donde permanece por 1 min, luego con una rampa de 10°C/min se llega a 250°C, para un tiempo total de análisis de 16 min. Finalmente, la temperatura de la línea de transferencia y la fuente de iones se establece en 230°C y se detectaron todos los iones en el rango de masas de 35-500 Daltons.

Las muestras de limoneno sometidas a este análisis fueron las recolectadas en dos etapas del proceso de polimerización, antes de iniciar la reacción y finalizado el tiempo de reacción.

5.3 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO (pXS's).

5.3.1. Diseño experimental

De los ensayos preliminares se determinó las variables del proceso de síntesis y con ellas se estableció un diseño experimental para la optimización, cuyas condiciones se reportan en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros del diseño experimental

Clase de diseño	Nombre del diseño	Factores experimentales	Bloques	Factor de respuesta	Corridas
Superficie de respuesta	Factorial 2^{2+4} •estrella	2 (Tiempo, relación de sustratos)	1	1	10 (con 4 puntos estrella)

La reacción química esperada para la síntesis se muestra en la figura 8 y el diseño experimental completo se muestra en la Tabla 7

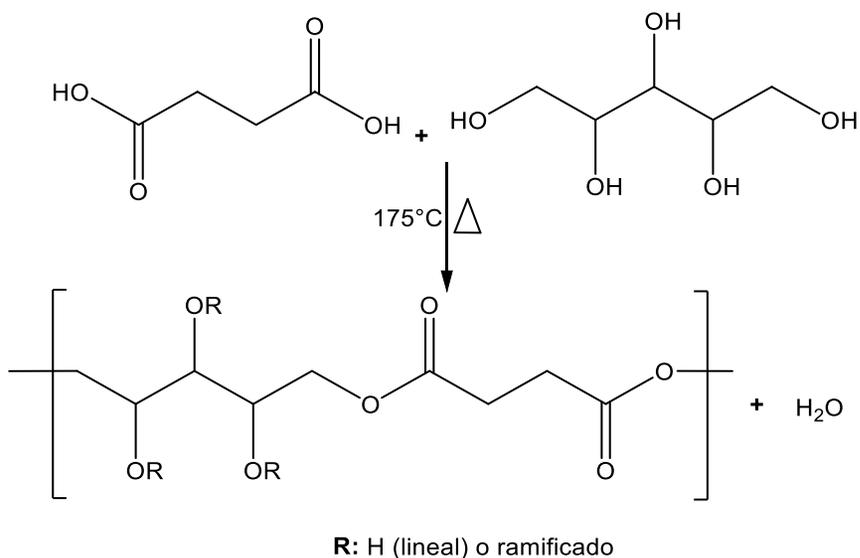


Figura 8. Reacción de policondensación por calentamiento convencional entre el ácido succínico y el xilitol. **Fuente:** Elaboración propia

Para cada uno de los experimentos planteados, el procedimiento se realizó sobre un montaje de reflujo, empleando un balón de fondo plano de 50 mL, conectado a una trampa de Dean Stark, que a su vez está acoplado a un condensador recto (figura 9). En el balón con agitador magnético se depositó en total 20 g de monómeros distribuidos en la relación

que se indica para cada experimento (0.33, 1.665, 3.0), finalmente se vertieron 25 mL de Limoneno y la mezcla de reacción se calentó a ebullición durante el tiempo de reacción determinado para cada experimento según el modelo estadístico.

Tabla 7. Diseño de superficie de respuesta.

Experimento	Tiempo (h)	Relación molar X:AS*
1	60,0	1.665
2	80,0	0.333
3	80,0	3.000
4	40,0	0.333
5	40,0	3.000
6	60,0	0.226
7	60,0	1.665
8	38,5	1.665
9	81,6	1.665
10	60,0	3.105

* AS(Ácido succínico): X(Xilitol).

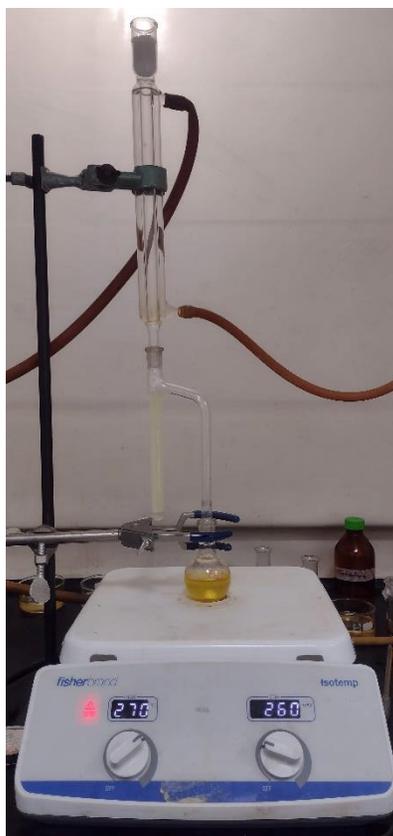


Figura 9. Montaje para la síntesis de los polímeros
Fuente: Presente investigación

Alcanzado el tiempo de reacción previsto, se llevó el balón a un baño de hielo para minimizar la energía del sistema, deteniendo de esta manera los posibles choques o colisiones que se puedan seguir presentando en la reacción. Al solidificar el producto obtenido, se decantó el Limoneno y el producto obtenido se solubilizó en agua caliente y se llevó a sequedad en horno por varios días a 90°C para su posterior purificación y caracterización.

A la cantidad de agua recolectada en la trampa de Dean Stark se le realizó una separación líquido – líquido en un embudo de decantación, se obtuvo la totalidad del agua producto de la reacción, agua que posteriormente es pesada (tabla10)

5.3.2. Experimentos adicionales

Los experimentos adicionales se realizaron teniendo en cuenta la misma metodología de síntesis del diseño experimental (*Sección 5.3.1.*), la diferencia fueron las relaciones molares de xilitol:ácido succínico, la cual fue 1:1 para los tres experimentos que variaron el tiempo de reacción (80h, 60h y 40h), estos experimentos se plantean porque el diseño no contempla esta relación molar en ninguno de sus puntos, las condiciones de cada uno de los experimentos adicionales se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de los experimentos adicionales

Experimento	Tiempo (h)	Relación molar X:AS*
A	80	1:1
B	60	1:1
C	40	1:1

* AS(Ácido succínico): X(Xilitol).

5.4 MÉTODO DE PURIFICACIÓN

La purificación de los polímeros sintetizados se realizó adicionando un aproximado de 600mg de la muestra polimérica en 1 mL de agua, esta mezcla se calentó en un baño de aceite a 60°C con agitación constante para garantizar una solubilidad total o mayoritaria de los polímeros. Los polímeros solubilizados se vertieron lentamente por las paredes del recipiente (gota a gota) en 1000 mL de acetato de etilo con una agitación de 7000 rpm hasta

la aparición del vórtex (figura 10), posteriormente se separó el acetato de etilo que contiene los oligómeros en solución y el polímero purificado se llevó a sequedad completa durante 48 horas a 95°C. Los polímeros obtenidos se disolvieron en 1 mL de agua desionizada y fueron transferidos a un vial de 5 mL. Luego, el vial se calentó a 80 °C y se llevó a sequedad total con una corriente de nitrógeno constante.



Figura 10. Montaje para la purificación de los polímeros

Fuente: Presente investigación

5.5 PROPIEDADES FÍSICAS

5.5.1 Análisis organoléptico

Los polímeros sintetizados fueron descritos de acuerdo a sus características organolépticas, destacando el color de los polímeros y su estado físico.

5.5.2 Pruebas de Solubilidad

Las pruebas de solubilidad experimentales se llevaron a cabo mezclando en un tubo de ensayo 0,07g hasta 1g del polímero previamente purificado con 1 mL de cada solvente, la mezcla fue homogenizada con un agitador vórtex durante 5 minutos, luego se prolonga una pausa de 2 minutos para nuevamente agitar continuamente durante 10 minutos.

Posteriormente se decantaron los solventes de los tubos de ensayo y se llevó a sequedad total en una estufa a 95°C durante 48h, se pesó y la diferencia entre el peso inicial y el final del polímero es a lo que se denominó la fracción soluble del polímero en cada uno de los solventes (ecuación 6).

$$\%Fracción\ Soluble\ (\%FS) = \frac{W_f - W_0}{W_0} \times 100 \quad (6)$$

Donde:

W_0 = *Peso inicial del polímero pre – solubilidad*

W_f = *Peso final del polímero post – solubilidad*

5.6 DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR

5.6.1 Viscosimetría capilar

Se preparó con cada polímero 10 mL de solución acuosa de $C \cong 1.0$ g/mL. De cada solución se introdujo 10 mL en el viscosímetro **Ubbelohde** de la Universidad ICESI (figura 11) y se determinó la primera viscosidad mediante el tiempo de desplazamiento de marca a marca. Posteriormente, la solución restante de la primera medición se pesó y diluyó con adición de 5.0 mL de agua y se emplearon 10 mL para determinar nuevamente la viscosidad, obteniendo un segundo valor de viscosidad del pXS. El proceso de dilución y medición se repitió sucesivamente hasta obtener un total de cinco (5) valores de viscosidad de cada muestra polimérica de igual manera se realizó solo con agua para determinar la viscosidad del solvente (Mosquera et al., 2021)



Figura 11. Montaje para la determinación de la viscosidad de los polímeros

Fuente: Presente investigación

5.6.2. Espectrometría de masas

Las muestras de polímero purificadas fueron separadas por su estado físico, los materiales poliméricos líquidos fueron disueltos en agua desionizada previamente purificada con un filtro para HPLC (0,22 μ m, 25mm, Membrane Solutions MS® Syringe Filter), como las muestras poliméricas sólidas tienen una fracción soluble en agua muy baja estas fueron sometidas a un baño de ultrasonido a 60°C durante 8 horas, seguido se adicionó a las muestras poliméricas el 1% de ácido fórmico, luego son inyectadas para el análisis de peso molecular en un **Espectrómetro de masas LCQ FLEET Thermo Scientific** en modo positivo (Gaulitz & Vo-Dinh, 2003)

5.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS pXS's

En esta sección se especifica la metodología que se empleó en cada una de las técnicas de caracterización, donde se presentan análisis espectroscópicos, térmicos y de peso molecular.

5.7.1 Caracterización de los pXS's mediante espectroscopía IR-ATR.

Los espectros IR para los materiales poliméricos sintetizados se obtuvieron en un equipo **Thermo electron Nicolet iS10 FT-IR** provisto de un dispositivo ATR (Reflectancia total atenuada). La cantidad de muestras sólidas o líquidas viscosas fue aproximadamente 10 mg, esta cantidad se colocó directamente sobre la punta de diamante para obtener la lectura. Este método es elegido debido a la facilidad en la ejecución (Villavicencio Romero, 2018).

5.7.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En cada análisis se emplearon aproximadamente 5 mg de cada polímero sintetizado, a tres ciclos completos de calentamiento-enfriamiento desde -20 °C a 200 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se empleó la técnica de "pinhole" para evitar interferencias de agua o de solventes en los análisis. Las muestras fueron analizadas en un equipo **DSC Q2000 V24.11 Build 124** de TA instruments, perteneciente a la Universidad del Valle (Mosquera Ramirez, 2019).

5.7.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

En cada análisis fueron sometidas cantidades de polímero de aproximadamente 5 mg, en un rango de calentamiento entre 0 °C y 600 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera de nitrógeno a 60 mL/min, este análisis se realizó en un equipo **TGA Q50 V20.10 Build 36** propiedad de la Universidad del Valle (Mosquera et al., 2021)

5.8 PRUEBAS DE BIODEGRADABILIDAD

Los test de biodegradabilidad son importantes porque de acuerdo a los resultados de estos se puede estimar la funcionalidad del material, por lo tanto, en las diferentes pruebas el porcentaje de biodegradación se obtuvo cuantificando la pérdida de peso porcentual de las muestras poliméricas luego de un periodo de 30 días, en seguida se presentan los diferentes test de biodegradabilidad.

5.8.1 Ambiente Natural

La metodología de esta prueba de biodegradabilidad fue tomada de (Villavicencio Romero, 2018) y fue adaptada de un ensayo de biodegradabilidad en suelo natural reportado para polímeros de almidón (Riyajan, 2015), para esta prueba se tuvo en cuenta los polímeros en estado sólido. El test consistió en colocar una fracción del material polimérico previamente pesado en una caja de Petri con una cantidad de suelo, esta muestra de suelo fue proporcionada por el grupo de investigación Agroquímica de la Universidad del Cauca y presenta un contenido de materia orgánica del 29,7%, pasados 30 días el material polimérico fue retirado del suelo y pesado para la determinación de la biodegradabilidad

5.8.2. Cámara UV

Se realizó un proceso similar al presentado en la *sección 5.8.1.* de inmersión en suelo natural de las muestras poliméricas, pero en este test las cajas de Petri fueron expuestas a una cámara de radiación UV (Janorkar, Metters, & Hirt, 2007), la cámara de degradación presentó un ambiente controlado con una temperatura promedio de 25°C y una humedad relativa del 80%, los polímeros estuvieron en la cámara durante un tiempo constante de 30 días, pasado ese periodo se pesó y determino el porcentaje de degradación.

5.8.3. AquaClean® ACF-SC

Se evaluó la degradación del material polimérico en estado sólido resultante del experimento B, se realizó el estudio solo sobre este polímero debido a que fue el de mayor porcentaje de biodegradación en las metodologías anteriormente mencionadas (*sección 5.8.1. y 5.8.2.*). El material polimérico se introduce de una solución de 1000 mg/L de AquaClean®ACF-SC (Villavicencio Romero, 2018), del mismo modo se introdujo el material sintetizado en el experimento B en agua y en suelo durante 30 días. Finalizado el tiempo del test, las muestras poliméricas se lavaron con agua destilada, se secaron en estufa a 90 °C por 12 h y se calculó la pérdida de peso.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 COMPARACION DE SOLVENTES

6.1.1. Espectroscopía IR

En la comparación de solventes fue empleado el tolueno, inicialmente reportado por (Liz-Andela et al., 2017) para los procesos de polimerización de xilitol y ácido succínico, adicionalmente se planteó como solvente de reacción el limoneno, por tal motivo se realizó un análisis de espectroscopía IR a cada uno de los solventes (figura 12), con el objetivo de analizar la pureza de los reactivos, así como las bandas características de cada uno de los grupos funcionales que estos solventes presentan.

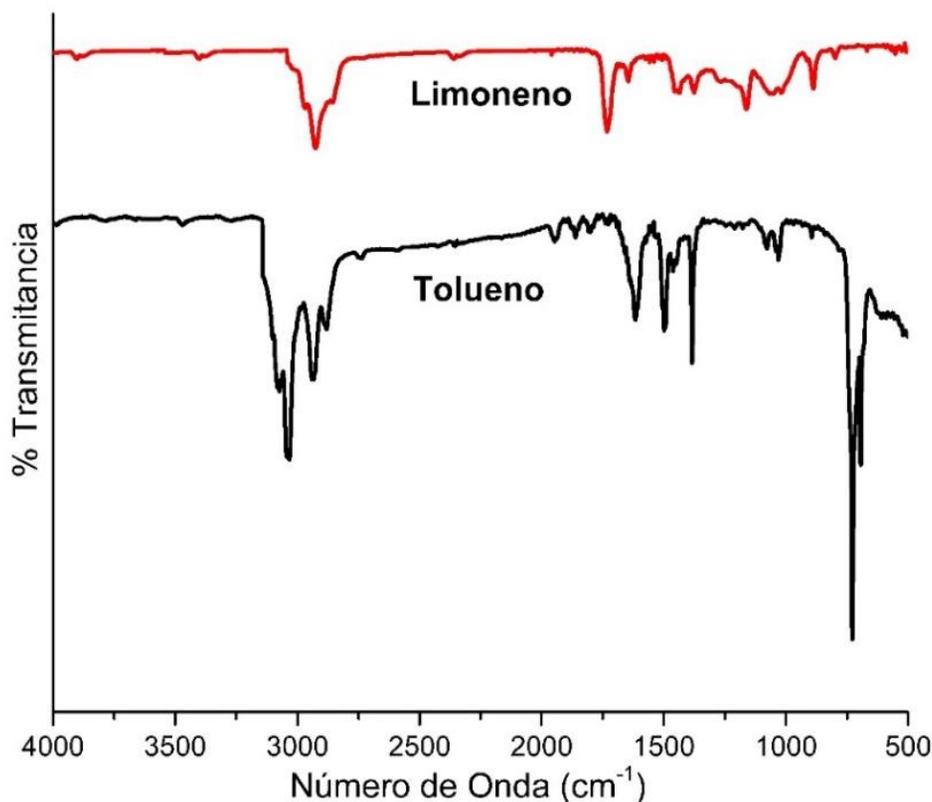


Figura 12. Espectros IR-ATR de los solventes empleados en las pruebas preliminares

Los espectros IR-ATR del limoneno y del tolueno coinciden con los reportados en la literatura y bases de datos, el tolueno con sus bandas características de $\bar{\nu} = 3000 - 3100$ cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del enlace C-H de metilenos aromáticos y $\bar{\nu} = 2900 - 2980$ cm⁻¹ que corresponde al enlace C-H del metilo, además se observa alrededor de $\bar{\nu} =$

1500 cm^{-1} tres señales que indican que el anillo bencénico se encuentra monosustituido. Dentro del mismo grafico se pueden apreciar las señales características del limoneno donde la banda $\bar{\nu} = 2930 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al estiramiento del enlace C-H de metilenos alifáticos, adicionalmente se presenta la banda $\bar{\nu} = 1643 \text{ cm}^{-1}$ muy representativa debido a que esta tensión indica la presencia de doble enlace C=C, de este modo se determinó que se podía continuar con las pruebas preliminares realizadas en tolueno grado analítico y limoneno grado industrial.

En los polímeros obtenidos de las pruebas preliminares las bandas sobre las cuales se realizó el seguimiento fueron: $\bar{\nu} = 3380 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ tensión O-H del grupo hidroxilo, $\bar{\nu} = 2930 - 2950 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento del enlace C-H de metilenos alifáticos, se atribuye la banda de $\bar{\nu} = 1725 - 1732 \text{ cm}^{-1}$ al estiramiento realizado por el grupo carbonilo (C=O) y por último la señal que aparece sobre los $\bar{\nu} = 1170 \text{ cm}^{-1}$ la cual es asignada a la tensión de deformación que sufre el enlace éster (C-O-C).

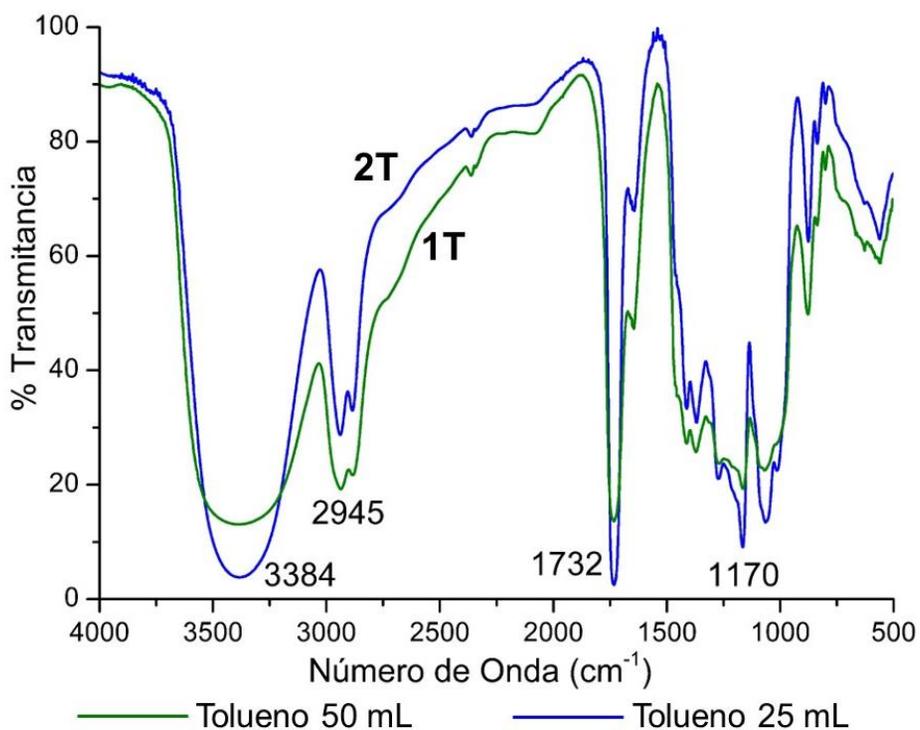


Figura 13. Espectros IR-ATR del polímero sintetizados en pruebas preliminares con tolueno y 60 h de reacción

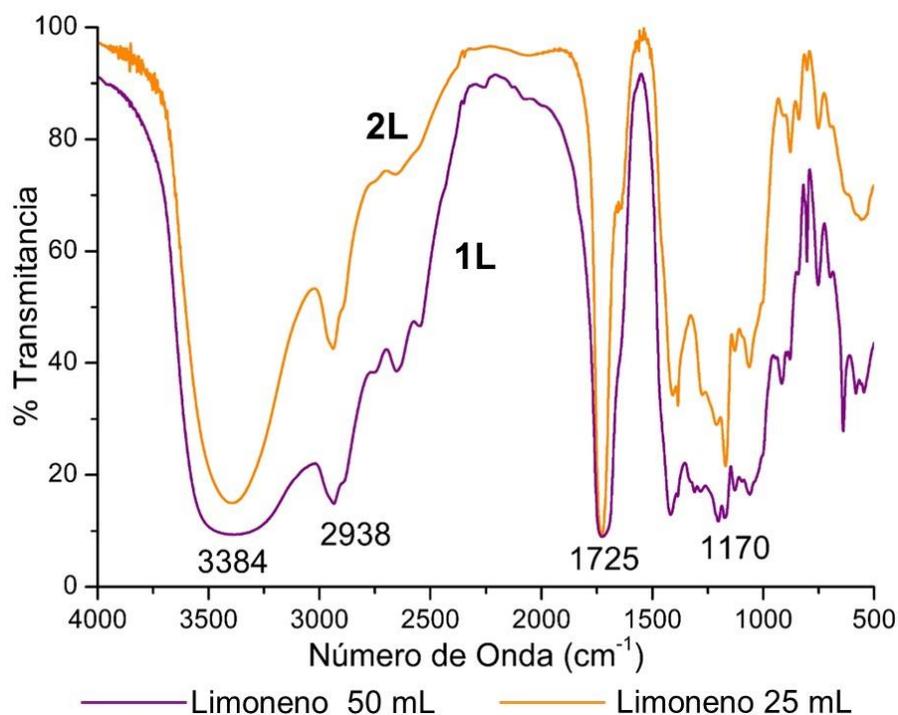


Figura 14. Espectros IR-ATR del polímero sintetizados en pruebas preliminares con limoneno y 60 h de reacción

En el espectro IR – ATR de la figura 13 y 14 se presenta el material polimérico obtenido en tolueno y limoneno respectivamente, en la figura 13 es posible observar que en la banda del grupo funcional hidroxilo hay un incremento del 9 % de la intensidad, de manera contraria en la figura 14 esta banda presenta una disminución del 5,7%, es decir una menor variación al cambiar la cantidad de solvente; la banda del grupo funcional de los metilenos alifáticos sufre una disminución del 9 % en la figura 13, en la figura 14 se observa una disminución del 28% la variación más significativa de las pruebas preliminares, estas variaciones mejoran la resolución de la señal espectral para el grupo funcional, por tal motivo se definen claramente las bandas en la mínima cantidad de solvente empleado en las pruebas; esto se debe a que una menor carga de solvente mejora las interacciones de este tipo de estiramientos en la estructura del polímero resultante.

Otra de las variaciones observadas se da en la banda del grupo carbonilo, aproximadamente un 11% de incremento en la figura 13 y un 0,37% de disminución en la figura 14, la menor variación de esta banda se presenta en limoneno, la señal presenta un cambio de intensidad que no es significativo si se emplean 50 mL o 25 mL en el proceso de polimerización, dejando claro que el limoneno es un solvente apropiado para realizar la

síntesis de los polímeros.

Al realizar el seguimiento a la banda del grupo éster se evidencia una variación del 10,5%, en la figura 13 y 8,7% en la figura 14, esta variación en la intensidad se debe a que se presenta una mejor resolución de la tensión presentada por el enlace, debido a un mayor número de interacciones entre los monómeros, proceso de esterificación favorecido por el solvente para la obtención del polímero, el limoneno empleado como solvente de reacción presenta una menor variación en las bandas del polímero, por tal motivo cambiar la cantidad y tipo de solvente de reacción no afecta directamente las intensidades de las bandas IR del polímero sintetizado, utilizar bajas cantidades de carga de solvente favorece la resolución de los grupos funcionales en el espectro IR.

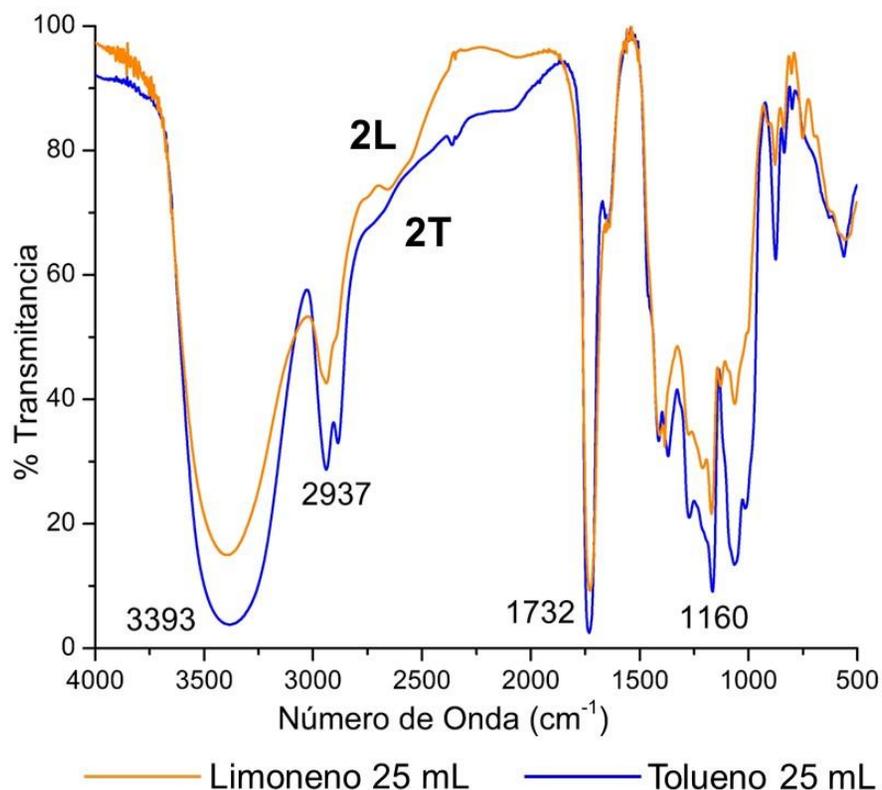


Figura 15. Espectros IR-ATR del polímero sintetizados en pruebas preliminares con limoneno y tolueno a 60 h de reacción

En la figura 15 los espectros IR de los polímeros sintetizados en limoneno y tolueno permiten evidenciar que a pesar del cambio de solvente no hay una variación significativa en la intensidad de las bandas, la banda correspondiente al grupo hidroxilo presenta una disminución del 11%, variación atribuible a las interacciones que puede presentar este

grupo con la nube electrónica π del anillo bencénico del tolueno el cual no está presente en el limoneno, la banda de los metilenos alifáticos presentó una disminución del 14%, si bien es significativamente baja es la variación más alta presente entre las señales de IR de los materiales sintetizados cambiando el solvente de reacción.

La banda asignada al grupo carbonilo presentó una disminución del 6%, mejorando la resolución de la intensidad además, la señal aparece exactamente a los 1732 cm^{-1} , demostrando que el cambio de solvente no perturba el entorno químico de este grupo funcional en la estructura del material polimérico resultante; la banda del grupo éster presentó una disminución de la intensidad del 12%, sin embargo en algunas zonas las bandas se solapan es decir que las variaciones no son significativas dentro del material, pero la aparición de esta banda denota claramente procesos de poliesterificación.

Es posible concluir que en el proceso de síntesis se puede cambiar el tipo de solvente y emplear una cantidad menor, incluso la mitad del solvente, con respecto a la cantidad mencionada por (Liz-Andela et al., 2017) en la metodología de reacción.

La poliesterificación en limoneno se realizó de manera eficiente, debido a que el limoneno no solubiliza los reactivos permitiendo que estos en un estado de fundición puedan reaccionar, de modo que se permita un proceso de polimerización en masa. El limoneno al permitir una transferencia de energía efectiva de la plancha de calentamiento a la reacción, contribuye a la estabilidad del sistema y adicionalmente permite la eliminación de agua de la reacción por arrastre de vapor, logrando así por principio de Le Châtelier desplazar la reacción a la formación de los productos, es decir la obtención del polímero.

6.1.2. Residualidad del solvente determinada por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-MS)

La selección del limoneno como solvente de reacción, se da en consecuencia que se buscaba dentro de la lista de *Green Solvents (solventes verdes)* (Alder et al., 2016) un solvente con características similares al tolueno, pero sin la carga de toxicidad además de ser amigable con el medio ambiente. Como el limoneno tiene un punto de ebullición de 175°C , la energía aplicada se puede equiparar e incluso superar a la suministrada por (Liz-Andela et al., 2017), debido a que el punto de ebullición del tolueno solamente llega a 110°C ;

por tanto al aplicar una mayor temperatura se le confiera a la reacción una mayor cantidad de energía, otorgándole así diferentes características al material polimérico sintetizado, convirtiéndose en materiales que presentan un perfil eco-amigable (Dubé & Salehpour, 2014).

El limoneno proporcionado por G&M Químicas de grado industrial, se analizó por espectroscopia IR-ATR (Figura 12) y se realizó un seguimiento por CG-MS (17 y 18), esto con el fin de identificar las diferencias espectroscópicas entre el tolueno y el limoneno, adicionalmente conocer la razón del cambio de coloración del solvente desde el inicio (Figura 16a) hasta finalizar la reacción de polimerización (figura 16b)

Antes de iniciar la reacción el limoneno es incoloro (Figura 16a), al finalizar la reacción se torna de un color amarillento (Figura 16b). Esto causó inquietud para el proceso de reacción, puesto que partes de este solvente podían estar presentes en la estructura polimérica, por tal motivo se realizó un seguimiento por CG-MS, para conocer que ocasionó el cambio de coloración en el solvente de reacción.

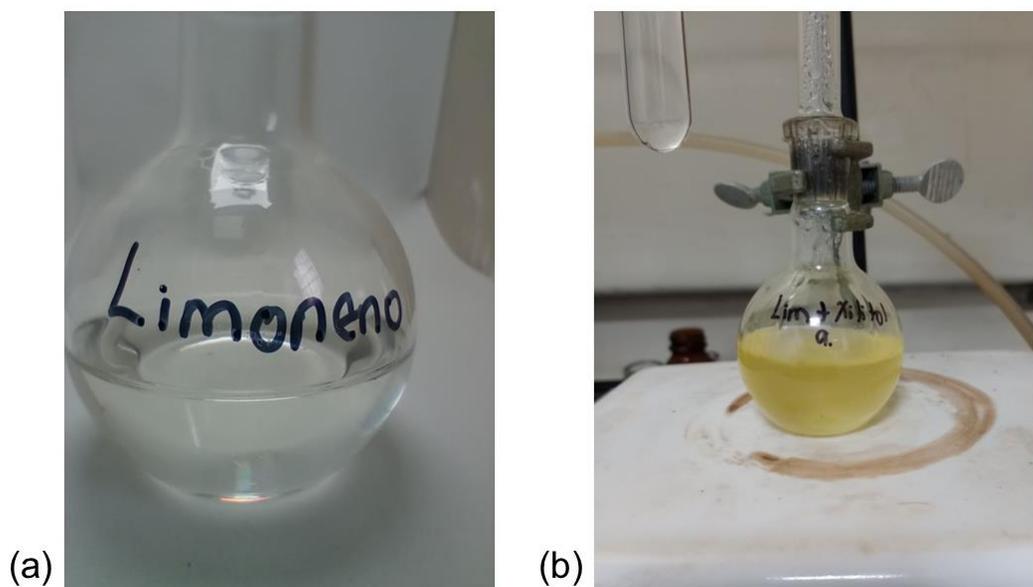


Figura 16. a) Apariencia del solvente antes de iniciar la reacción, b) Apariencia del solvente finalizado el tiempo de reacción.

Para analizar el perfil cromatográfico del limoneno, se debe tener en cuenta que este es un aceite esencial obtenido a partir de la hidrodestilación de la cáscara de mandarina, es por

ello que el producto obtenido es una mezcla de compuestos en diferentes proporciones según la NTC ISO 3528 (International Organization of Standardization 3528, 2012), mencionando que el limoneno es uno de los componentes que debe de estar presente en mayor fracción, en el cromatograma obtenido se presentan más de 25 compuestos pero se seleccionan los 18 que deben de estar presentes en el aceite esencial de la cáscara de la mandarina

A continuación, se presentan dos cromatogramas que contienen el perfil cromatográfico del limoneno antes de iniciar la reacción (Figura 17) y finalizado el proceso de reacción (Figura 18). En ellos se pueden evidenciar los compuestos presentes en el aceite esencial de la cascara de mandarina según la norma técnica colombiana NTC ISO 3528 (International Organization of Standardization 3528, 2012), el cual se comercializa industrialmente cumpliendo los requisitos como limoneno de uso industrial, adicionalmente se observaron las variaciones entre los cromatogramas para atribuir los cambios de coloración.

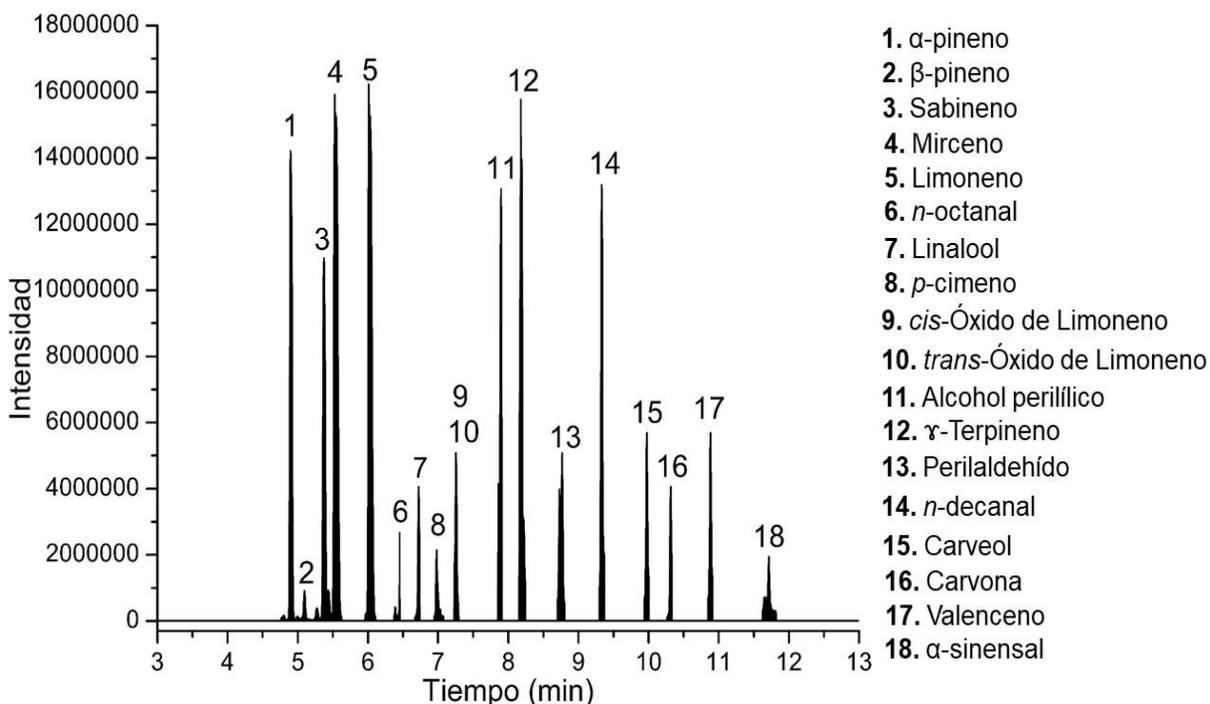


Figura 17. Perfil cromatográfico del limoneno antes de iniciar la reacción de polimerización.

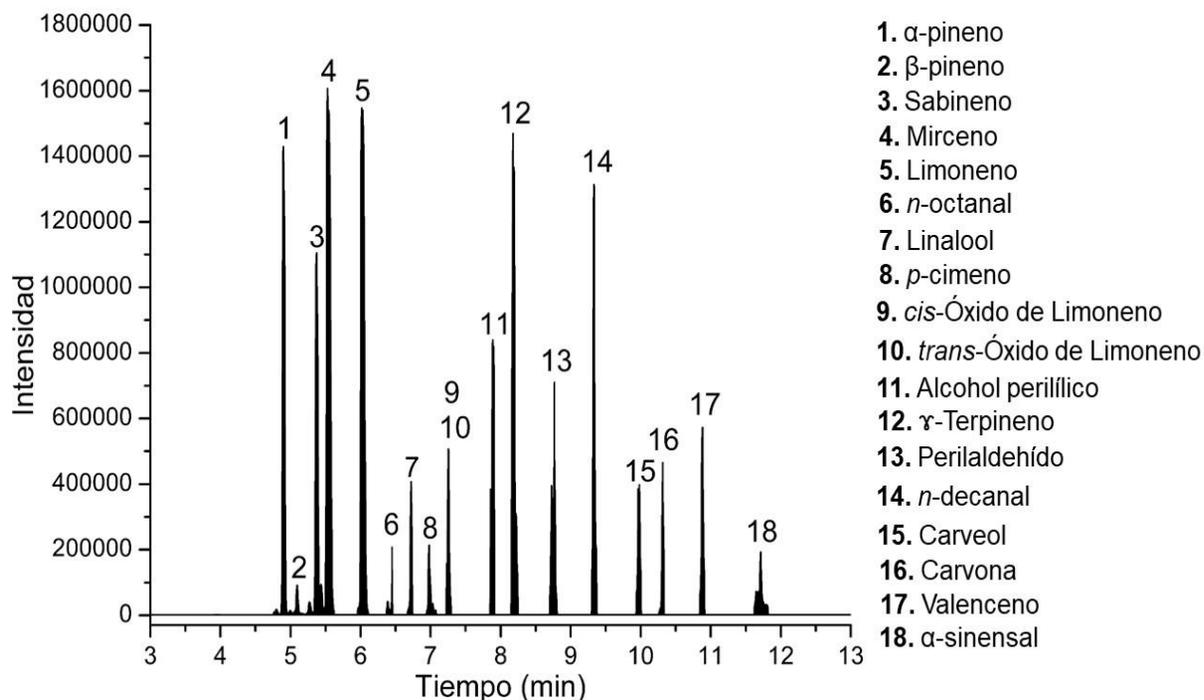


Figura 18. Perfil cromatográfico del limoneno después de finalizada la reacción de polimerización.

Tabla 9. Diferencias de las señales obtenidas en el cromatograma del limoneno antes y después del proceso de reacción.

COMPUESTO	ÁREA INICIAL (A _i)	ÁREA FINAL (A _f)	DIFERENCIA DE ÁREAS *	% VARIACIÓN
α - Pineno	50812643,360	50810228,150	(-)2415,21	0,00475
β - Pineno	3011831,393	3009115,301	(-)2716,092	0,09018
Sabineno	43323685,476	43320129,121	(-)3556,355	0,00821
Mirceno	96444580,607	96441890,581	(-)2690,026	0,00279
Limoneno	128511334,265	116295407,425	(-)12215926,840	9,50572
n - Octanal	14071139,214	14069075,630	(-)2063,585	0,01466
Linalool	20177524,381	20175730,705	(-)1793,676	0,00889
p - Cimeno	11427834,170	11424693,420	(-)3140,750	0,02748
cis - Óxido de limoneno	27562142,262	27564581,312	(-)2439,05	0,00885
trans - Óxido de limoneno	24362497,593	24365824,840	(-)3327,247	0,01366
Alcohol perilílico	46573980,689	34845681,457	(-)11728299,230	25,18208
γ - Terpineno	78979596,429	78976856,358	(-)2740,071	0,00347
Perilaldehído	25396626,298	31482759,451	(+)6086133,153	23,96434
n - decanal	47739386,236	47736472,556	(-)2913,680	0,00610
Carveol	29276926,065	24172932,107	(-)5103993,958	17,43350
Carvona	20238107,724	23932117,029	(+)3694009,305	18,25274
Valenceno	28409570,045	28406690,022	(-)2880,023	0,01014
α - Sinensal	15591180,592	15588930,925	(-)2249,667	0,01443

* (-) pérdida de área, (+) incremento de área

Mediante el seguimiento por CG-MS (Figuras 17 y 18) y las diferencias de áreas de los compuestos presentes en el limoneno antes y después de la reacción de poliesterificación (tabla 9), es posible identificar que el limoneno sufre leves procesos de oxidación (-)(9,50%), producto del oxígeno del ambiente y el agua producida por la reacción de esterificación, dando como resultado pequeñas cantidades de alcohol perílico y carveol, pero los procesos de oxidación más notorios son producto de la transformación de estos compuestos, es decir la transformación del alcohol perílico (-)(25,18%) a perialdehído (+)(23,96%) y del carveol (-)(17,43%) a la carvona (+)(18,25%), las pérdidas de intensidad y área son (-) y las ganancias son (+), esta transformación se puede comprender fácilmente mediante las reacciones presentadas en la figura 19 y las variaciones significativas de las áreas en la tabla 9.

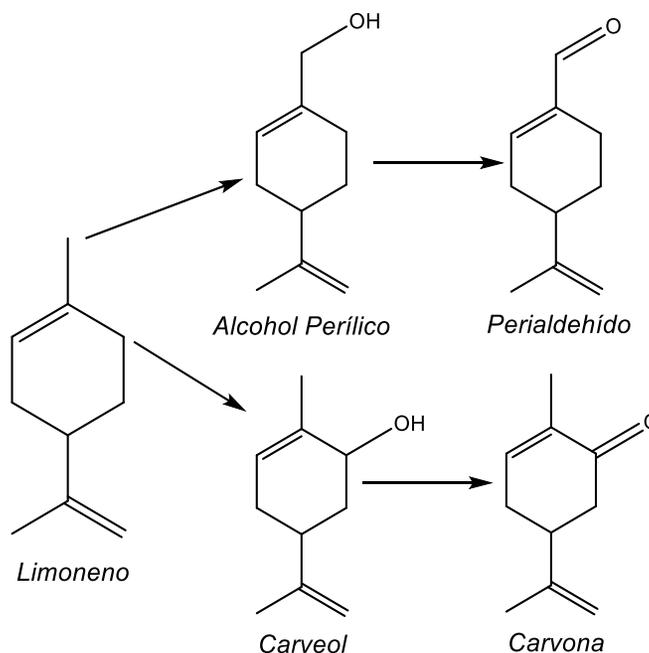


Figura 19. Reacciones de oxidación del limoneno (Castellanos, 2007)

La transformación o la conversión de estos compuestos puede evidenciarse mediante el aumento o disminución de las áreas en cada una de las señales del perfil cromatográfico realizado al finalizar la reacción (tabla 9). Específicamente las señales que sufrieron una disminución en sus áreas fueron 11 (dif. (-)11728299,230) y 15 (dif. (-)5103993,958), análogamente cuando disminuyen estas señales el área de otras empieza a aumentar, este es el caso de las señales 13 (dif. (+)6086133,153) y 16 (dif. (+)3694009,305) que al finalizar el proceso de polimerización incrementaron sus unidades de área, esto se debe al proceso de oxidación sufrido por el calentamiento constante realizado durante 80 horas de reacción.

Los resultados obtenidos del seguimiento por CG – MS permiten comprender que el cambio de coloración se debe a procesos de oxidación que sufre el aceite esencial, pero directamente esta oxidación no se está presentando sobre el limoneno, es decir, es natural que el limoneno sufra pequeños procesos de oxidación, esto genera compuestos como el alcohol perílico y el carveol, pero que son estos los que durante la oxidación por el calentamiento prolongado generan el cambio de coloración ya que los compuestos resultantes tales como el perialdehído y la carvona presentan grupos funcionales cromóforos. Cabe resaltar que varios de los compuestos no sufrieron variaciones o procesos de oxidación durante el proceso de polimerización.

6.2 METODO DE PURIFICACION DE LOS POLÍMEROS

Para seleccionar los polímeros que tengan el mayor peso molecular es necesario realizar un proceso de purificación, en donde se establece que el acetato de etilo es la mejor superficie solvente para realizar la dispersión del polímero, ya que genera un menor impacto en el medio ambiente, no es tóxico para el ser humano, tiene un punto de ebullición bajo y sobre todo en el mercado no presenta un costo tan elevado, si se le compara con otros solventes sobre los cuales se pudiera realizar el proceso de purificación (Alder et al., 2016).

Realizado el proceso de purificación como se menciona en la metodología. se obtienen los materiales poliméricos de mayor peso molecular, a los cuales se les realizó un seguimiento por espectroscopia IR – ATR para determinar las variaciones entre el polímero purificado y el mismo sin purificar (figuras 20 y 21).

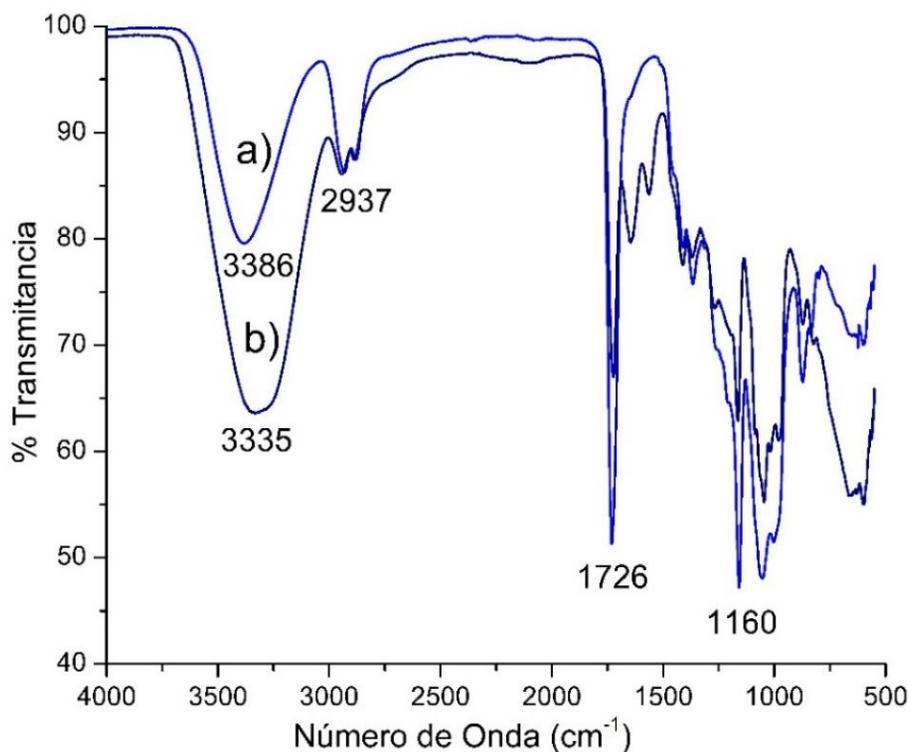


Figura 20. Espectros IR-ATR para el polímero líquido Exp 3 (3,0/80 h) a) Purificado b) Sin purificar

En la figura 20 se puede determinar que el proceso de purificación si generó variaciones importantes en las señales obtenidas del material polimérico en estado líquido, notablemente en la banda del grupo hidroxilo (3330 – 3390 cm^{-1}) se observa una disminución de la intensidad, producto de la eliminación de oligómeros de bajo peso molecular, así como el exceso de xilitol sin reaccionar, del mismo modo el agua y otras posibles interacciones con las cuales es afín este grupo funcional, la banda de 2937 cm^{-1} no presentó una variación significativa en su intensidad, es decir que los grupos metilenos no cambian durante el proceso de purificación debido a que estos estabilizan la red polimérica una vez se da la reacción de esterificación, respecto a la banda en 1726 cm^{-1} se observa una disminución en su intensidad producto de la purificación permitiendo así la definición de las señales de estudio, por último la banda 1160 cm^{-1} del enlace éster disminuye la intensidad en su señal producto de la disminución de la cantidad de los enlaces ester en la estructura final del polímero sin oligómeros presentes.

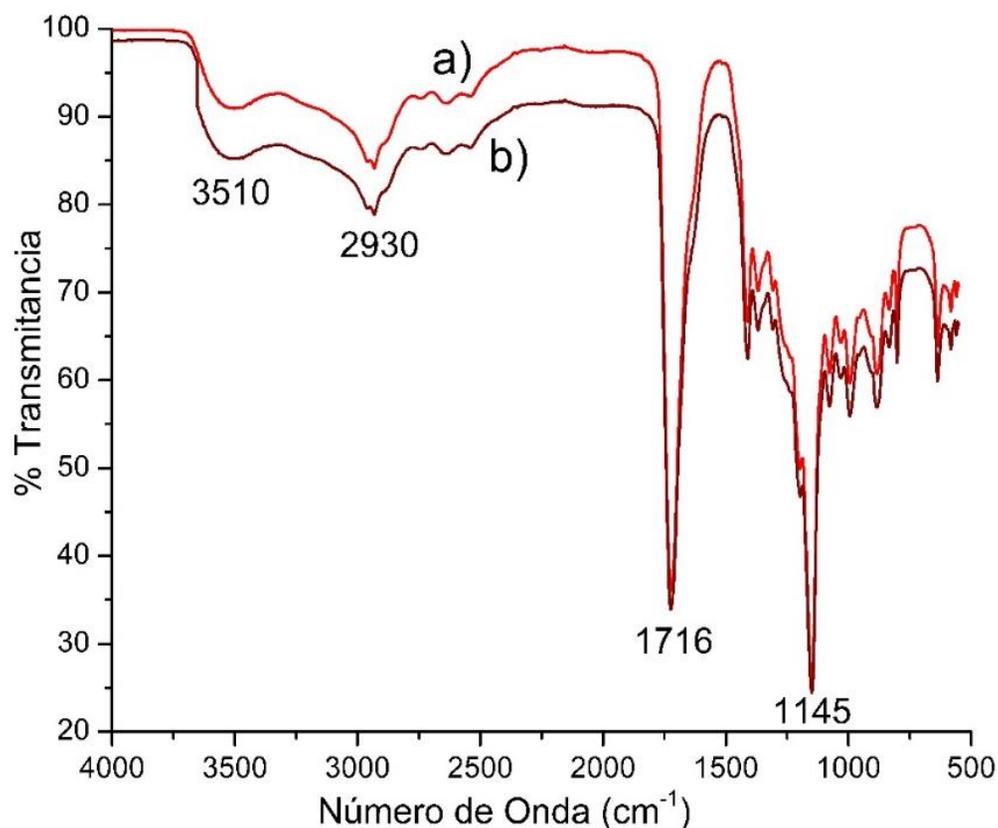


Figura 21. Espectros IR-ATR para el polímero sólido Exp 6 (0,22575/60 h) a) Purificado b) Sin purificar

En la figura 21 se observan variaciones significativas en dos bandas específicamente, la banda del grupo hidroxilo no presenta una intensidad alta, sin embargo, en el polímero purificado disminuye esta intensidad respecto al polímero sin purificar, esto se da porque los grupos hidroxilos del xilitol son esterificados en su mayoría por tal motivo la disminución de esta intensidad y el incremento en la banda del enlace éster, como hay menor número de grupos hidroxilos libres estos materiales son bajos de solubilidad en medios acuosos; la intensidad en esta banda y en la banda de 2930 cm^{-1} disminuye debido a la eliminación del exceso de ácido succínico presente en la estructura del material polimérico, adicionalmente permite la resolución de las bandas del grupo carbonilo (1746 cm^{-1}) y del grupo éster (1145 cm^{-1}) las cuales no presentan un cambio en la intensidad, demostrando de este modo la estabilidad del material en cuanto a los enlaces que presenta la estructura del polímero sintetizado.

Esto confirmó que el proceso de purificación si elimina los oligómeros de bajo peso molecular que no se incorporaron en el polímero (Durkee, 2013), de igual manera elimina

las cantidades de xilitol y ácido succínico que se quedaron sin reaccionar, para corroborar esta afirmación se realizaron seguimientos por espectrometría de masas (Figura 22) donde la variación entre los espectros de los polímeros sin purificar y purificados es notable.

Se realizó un seguimiento por espectrometría de masas empleando una fuente ESI, modo positivo; aquí es donde se confirma que la implementación del proceso de purificación es necesario para la calidad del material, ya que en la figura 22 es posible apreciar que aparecen señales con mayor intensidad en el polímero purificado que el material polimérico sin purificar.

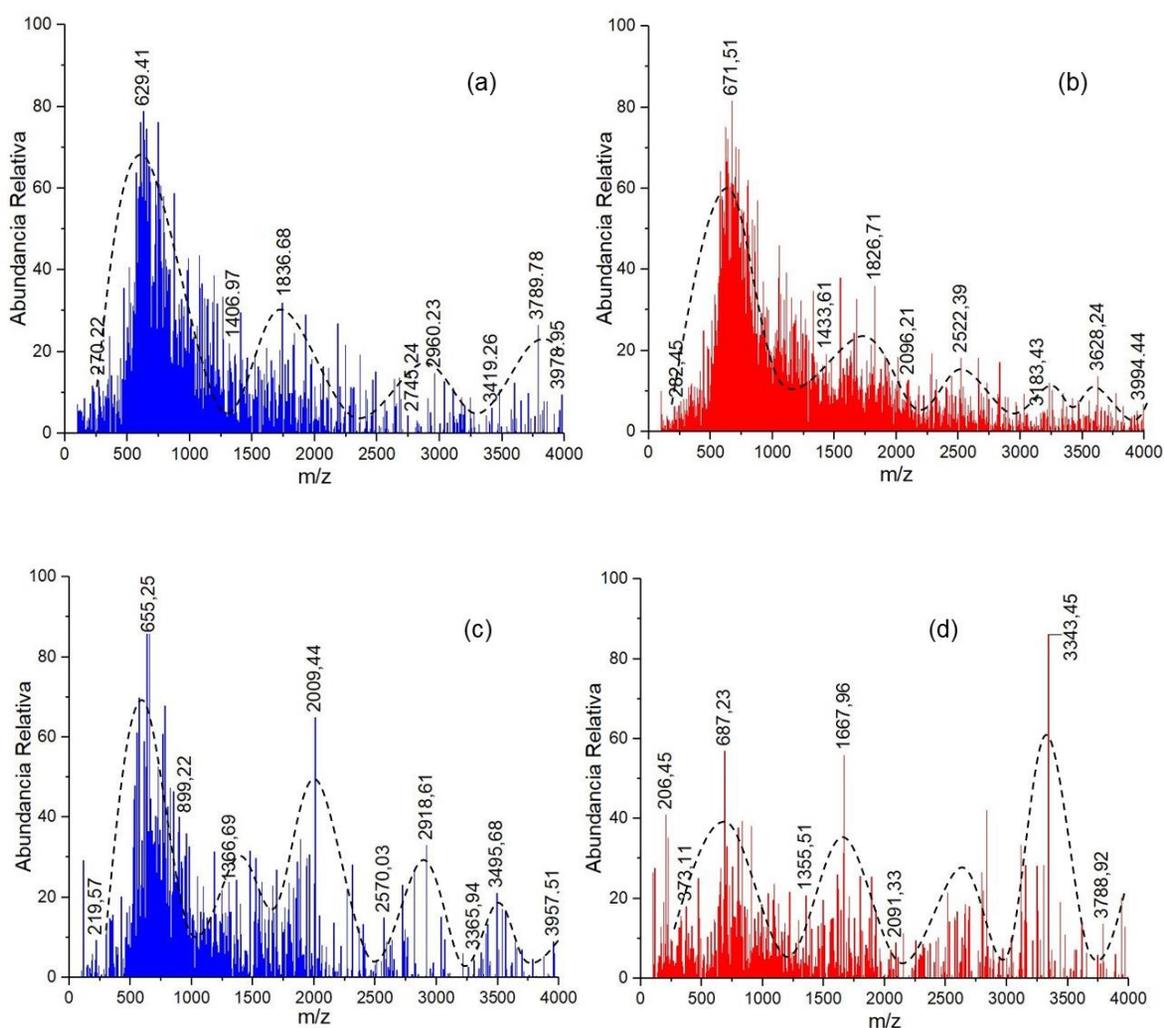


Figura 22. Espectros de masas para los polímeros a) Exp 3 sin purificar b) Exp 6 sin purificar c) Exp 3 purificado d) Exp 6 purificado.

En los espectros de masas es posible apreciar que en los experimentos sin purificar hay un

mayor número de señales pero sin una abundancia significativa, por tal motivo no se deben de considerar como ruido, son oligómeros de bajo peso molecular que si bien son producto de la esterificación su peso molecular no es elevado para quedar estable en las redes poliméricas y no se deben de considerar en la estructura del polímero resultante; si bien los espectros de masas tienen formas de distribución gaussiana (Callister & Rethwish, 2009), un mayor número de distribuciones gaussianas, así como el incremento de las abundancias deja ver que se tienen materiales poliméricos con mayor grado de pureza, facilitando la determinación del peso molecular (M_n , M_w y M_v) y su polidispersidad (PDI) (Crecelius, Baumgaertel, & Schubert, 2009).

En la figura 22 los espectros de los polímeros purificados evidencian un desplazamiento en las señales así como una redistribución de los pesos moleculares permitiendo observar un incremento en el número de distribuciones gaussianas, de igual manera se da un incremento en la abundancia de las señales intermedias de las distribuciones, permitiendo así determinar los pesos moleculares con mayor facilidad, esto también facilita la determinación de la regularidad en las cadenas poliméricas ya que distribuciones gaussianas uniformes reflejan distribuciones de pesos moleculares uniformes, es decir cadenas poliméricas regulares, caso presentado para el experimento 6 que en su estado sólido manifiesta una regularidad en su estructura molecular con cadenas poliméricas uniformes y estables.

6.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS POLÍMEROS

6.3.1 Análisis Organoléptico (Estado físico y coloración)

En la tabla 10 se presentan algunas características generales de los polímeros sintetizados y purificados, en esta tabla es posible identificar una correlación directa entre el tiempo de reacción y la coloración de los polímeros obtenidos; es decir los polímeros con tiempos de reacción cortos presentan una coloración amarillo claro, a diferencia de los polímeros obtenidos de tiempos de síntesis prolongados los cuales tienen una coloración amarillo oscuro intenso incluso alcanzando el color marrón (figura 23). Esta coloración de ámbar, amarilla oscura o marrón son naturales en los polímeros que tienen como monómeros diferentes tipos de azúcares, como lo son el xilitol, manosa y glucosa (Liu, Bhandari, Prakash, Mantihal, & Zhang, 2019), por tal motivo nunca se obtendrán estructuras

poliméricas incoloras, adicionalmente la coloración no proviene de la residualidad de los procesos de oxidación del solvente, es propia del proceso de reacción entre los monómeros.

Las reacciones se realizaron a temperatura de reflujo, es decir, la energía que se aplicó sobre estas fue igual y constante durante el tiempo de síntesis determinado, siendo esta una variable que no influye en las características del material resultante.

Del mismo modo el estado físico de los polímeros sintetizados cambia de manera significativa a través de los experimentos realizados, es por esto que la relación de reactantes cobra importancia, debido a que, directamente variando la relación con un exceso de xilitol en la polimerización, los polímeros resultantes serán líquidos viscosos, a diferencia del extremo donde el exceso es ácido succínico que deja como resultado polímeros en estado sólido con cadenas poliméricas regulares, estables y entrecruzadas.

Tabla 10. Apariencia y rendimiento del proceso de polimerización

EXP*	ESTADO FÍSICO	COLOR DEL PRODUCTO	RELACIÓN MOLAR X/AcS**	TIEMPO (h)	AGUA (g)	%R***
1	Líquido viscoso	Marrón claro	1,665	60,0	8,205	70,63
2	Sólido	Amarillo	0,333	80,0	3,252	58,07
3	Líquido viscoso	Marrón claro	3,000	80,0	7,145	50,14
4	Sólido blando	Amarillo	0,333	40,0	2,724	68,37
5	Líquido viscoso	Marrón claro	3,000	40,0	6,777	50,58
6	Sólido blando	Amarillo claro	0,226	60,0	2,134	62,25
7	Líquido viscoso	Marrón claro	1,665	60,0	8,207	69,43
8	Líquido viscoso	Marrón claro	1,665	38,5	8,193	50,33
9	Líquido viscoso	Marrón claro	1,665	81,6	7,487	50,06
10	Líquido viscoso	Ámbar	3,105	60,0	9,606	53,66
A	Sólido blando	Marrón oscuro	1,000	80,0	2,853	79,45
B	Sólido blando	Amarillo claro	1,000	60,0	2,358	86,71
C	Sólido blando	Amarillo claro	1,000	40,0	1,915	88,25

*Experimento **AcS(Ácido succínico): X(Xilitol) ***Porcentaje de rendimiento en masa

Adicionalmente se realizaron los experimentos de relación molar xilitol:ácido succínico = 1,0 (Exp A, B y C), se obtienen productos sólidos sin importar los tiempos de reacción, la

diferencia en cuanto a apariencia de estos experimentos se evidencia en la coloración, ya que a mayor tiempo de reacción el color marrón se intensifica, caso contrario a menor tiempo de reacción donde el producto de reacción presenta un amarillamiento traslucido (figura 23).

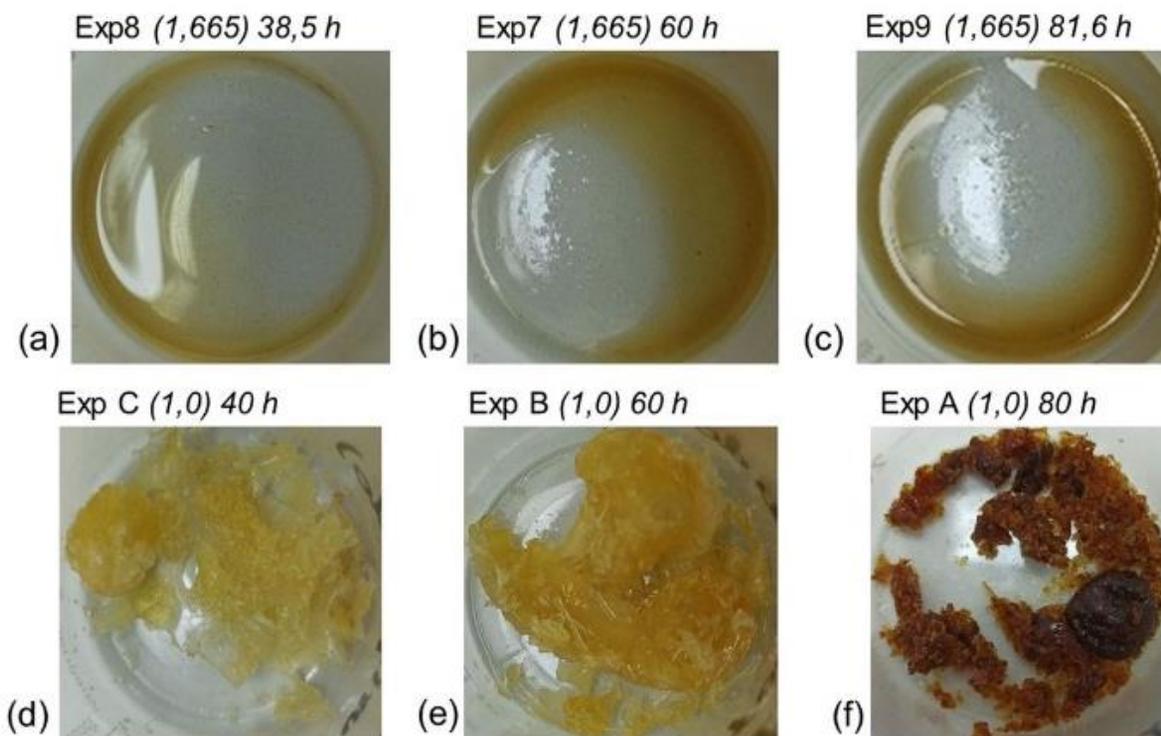


Figura 23. Fotografías de los polímeros sintetizados, en estado líquido a) Exp8, b) Exp7, c) Exp9, en estado sólido d) ExpC, e) ExpB, f) ExpA.

Algo importante para resaltar es que en las muestras de estado sólido la rigidez está ligada con el tiempo de reacción, es decir a mayor tiempo de síntesis mayor rigidez en el material obtenido, si se desea obtener sólidos blandos, estos se generan a partir de tiempos intermedios de reacción (60h) y relaciones estequiométricas iguales ($X/AcS = 1,0$)

En las reacciones de esterificación el agua es uno de los principales inconvenientes, puesto que, si el material obtenido es soluble en ella pues la reacción podría ser reversible. Es por ello que el inconveniente se eliminó con la trampa de Dean Stark, gracias a que el solvente tiene un punto de ebullición superior al del agua, esta se puede eliminar por arrastre de vapor, donde, el agua es condensada y recolectada en la trampa, al quedar en la trampa su determinación es sencilla, y sirvió como referencia del grado de entrecruzamiento que

puedan presentar los materiales poliméricos.

El agua recolectada fue pesada (tabla 10) y su valor es un indicativo del grado de entrecruzamiento que puedan presentar las estructuras poliméricas, debido a que valores por encima de los 6 gramos de agua se obtienen materiales poliméricos líquidos con un grado de entrecruzamiento bajo, por tal motivo estos polímeros tienen apariencia de líquido viscoso, caso contrario donde las cantidades de agua producidas no superan los 3 gramos los materiales obtenidos son de estado líquido, es decir materiales con un grado de entrecruzamiento mayor, esto soportado en que la mayor cantidad de grupos hidroxilos son esterificados, produciendo cantidades bajas de agua y generando redes de unidades monoméricas estables las cuales, al ser regulares y uniformes son de alta estabilidad.

El rendimiento de reacción en este tipo de procesos de polimerización se determina en masa, para la reacción de xilitol y ácido succínico los rendimientos de reacción altos los presentan los materiales poliméricos en estado sólido (58-88%), caso contrario que los polímeros obtenidos en estado líquido que presentan rendimientos de reacción del 50-70%, esta disminución del rendimiento de reacción se atribuye a los procesos de purificación ya que se eliminan los oligómeros de bajo peso molecular y se dejan las cadenas poliméricas que constituyen la estructura del polímero, los materiales sólidos al ser más estables se eliminan las estructuras de bajo peso molecular que no se lograron incrustar en la red de cadenas poliméricas, es importante resaltar que siendo este un proceso de polimerización presenta rendimientos de reacción en masa superiores al 50%.

6.3.2 Pruebas de Solubilidad

Los valores obtenidos de las pruebas de solubilidad se consignan en las tablas 11 y 12 como los porcentajes de fracción soluble (%FS) de los polímeros en estado líquido y sólido respectivamente, para entender el comportamiento de estas fracciones solubles en los distintos solventes, se opta por diseñar un mapa de solubilidades, teniendo en cuenta el modelo de los "Heatmaps" o mapas de calor, que para efectos de la investigación se convierte en un modelo práctico para analizar el comportamiento de los polímeros en cada superficie solvente. Es pertinente aclarar que en el mapa se observan dos familias de comportamientos particulares en torno a los estados físicos de cada material.

Tabla 11. Porcentajes de fracción soluble de los polímeros de estado físico líquido

SOLVENTE	ESTADO LÍQUIDO (%FS)						
	EXP 1	EXP 3	EXP 5	EXP 7	EXP 8	EXP 9	EXP 10
Agua	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Metanol	25,32	16,31	24,94	25,41	34,24	18,46	20,28
Ácido Acético	3,51	1,29	2,73	3,21	5,12	1,58	3,73
Etanol	8,93	9,14	7,92	9,11	10,12	8,18	9,27
Acetato de Etilo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Diclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Limoneno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xileno	1,13	1,07	2,31	1,18	2,17	0,67	1,89
Tetracloruro de Carbono	1,15	1,96	3,14	1,21	1,87	0,96	2,53
Heptano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 12. Porcentajes de fracción soluble de los polímeros de estado físico sólido

SOLVENTE	ESTADO SÓLIDO (%FS)					
	EXP 2	EXP 4	EXP 6	EXP A	EXP B	EXP C
Agua	5,25	5,37	7,97	15,25	13,82	10,67
Metanol	2,06	3,05	10,11	10,28	9,93	6,81
Ácido Acético	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Etanol	1,02	1,05	5,05	4,53	4,15	3,87
Acetato de Etilo	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Diclorometano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Limoneno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xileno	3,53	3,42	7,85	8,32	7,36	6,97
Tetracloruro de Carbono	2,15	1,84	4,12	6,24	6,10	6,36
Heptano	1,25	0,81	2,56	2,28	2,07	1,96

Teniendo en cuenta estos porcentajes de fracción soluble se construye el mapa de solubilidades (Figura 24) que permite estudiar de mejor manera el comportamiento de los polímeros en los diferentes solventes de estudio, estos se seleccionaron teniendo en cuenta la polaridad (ver anexo 1), el mapa de solubilidades se presenta a continuación:

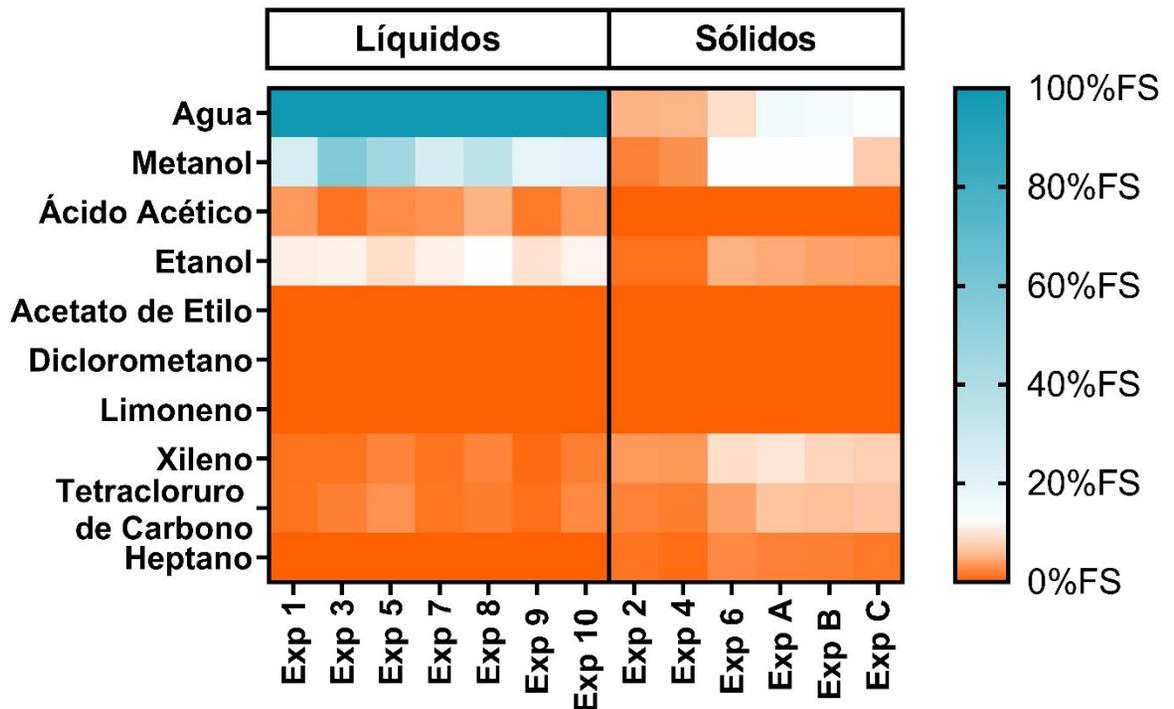


Figura 24. Mapa de Solubilidades a partir de las fracciones solubles (FS) de los polímeros en cada solvente

Los resultados de la solubilidad experimental permiten entender el comportamiento que presentan los polímeros sintetizados frente a la compatibilidad con diferentes superficies solventes, claramente se puede apreciar en la figura 24 que los polímeros en estado líquido (Exp 1,3,5,7,8,9,10) tienen una solubilidad del 100 % en agua y una solubilidad parcial en metanol y etanol, además de unas pequeñas fracciones solubles en ácido acético, xileno y tetracloruro de carbono; ahora, en los solventes donde fue completamente insoluble el material polimérico en estado líquido son acetato de etilo, diclorometano, limoneno y heptano, esto permite entender de que el material obtenido presenta una alta cantidad de grupos hidroxilos libres los cuales interaccionando con solventes de tipo polar dejan como resultado fracciones solubles parciales o completas.

Los materiales poliméricos en estado sólido (Exp 2,4,6,A,B,C) no presentaron una solubilidad del 100% en ningún solvente, pero los solventes en donde la solubilidad es parcial cambiaron, siendo estos el agua, metanol, etanol, xileno, tetracloruro de carbono y con una fracción soluble muy pequeña se encuentra el heptano; por último, los solventes donde fue completamente insoluble el polímero sólido fueron ácido acético, acetato de etilo, diclorometano y limoneno, esta variación de solubilidad se presenta porque ya no están

presentes grupos hidroxilos libres, en su mayoría están esterificados por tal motivo la solubilidad es parcial en los solventes polares, ahora la pequeña fracción soluble en heptano se atribuye a la afinidad de los grupos CH_2 que estabilizan las redes de las estructuras poliméricas.

La insolubilidad que presentan los materiales poliméricos en solventes como acetato de etilo y limoneno confirma que el acetato de etilo es la superficie idónea para realizar la dispersión de las matrices poliméricas para la purificación, de igual manera la elección del limoneno como solvente de reacción debido a que no solubiliza ninguno de los monómeros de reacción, adicionalmente no solubiliza el material polimérico sintetizado. Las pruebas de solubilidad facilitaron la determinación del peso molecular ya que se conocen los solventes donde el material polimérico cambia de comportamiento o genera interacciones, además de las soluciones que se puedan preparar con este material.

6.4 DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR

6.4.1 Determinación del Peso Molecular por Viscosimetría Capilar (CV)

Para obtener el peso molecular viscosimétrico es necesario determinar la viscosidad de las soluciones madre de polímero purificadas, claramente al estar concentrada cada una de las soluciones deben de realizarse las respectivas diluciones. Posteriormente se determinaron las viscosidades de las soluciones producto de la dilución, recolectando de este modo tres valores de viscosidad a diferentes concentraciones de solución de polímero.

Los resultados de las viscosidades obtenidas para los experimentos 1 y 6 (tabla 13) describen los cálculos que se debieron realizar para cada uno de los polímeros sintetizados, estos presentan la obtención de viscosidad intrínseca de cada uno de los materiales (ver anexo 2). Es importante mencionar que se seleccionaron particularmente estos dos experimentos por tener el mismo tiempo de reacción, pero estado físico diferente.

El valor de la viscosidad promedio (n_{pro}) se determina mediante el promedio de los valores de viscosidad experimental, la viscosidad del solvente que en este caso es agua, corresponde en la tabla al valor de la muestra 1, este valor fue el mismo para todos los experimentos debido a que se trabajó bajo las mismas condiciones todas las mediciones.

Partiendo de la ecuación 3 es posible determinar el valor de la viscosidad reducida (n_{red}).

Tabla 13. Datos de viscosidad experimental y reducida para los polímeros Exp1 y Exp6

EXPERIMENTO 1 líquido (1,665) 60 h			
MUESTRA	CONCENTRACION POLÍMERO	VISCOSIDAD EXPERIMENTAL	n_{red} (mL/g)
		n_{pro}	
1	0,000	1,153	
2	0,582	4,045	4,313
3	0,649	4,389	4,321
4	0,734	4,822	4,332
5	0,844	5,389	4,350
6	0,993	6,161	4,371

EXPERIMENTO 6 sólido (0,33) 60 h			
MUESTRA	CONCENTRACION POLÍMERO	VISCOSIDAD EXPERIMENTAL	n_{red} (mL/g)
		n_{pro}	
1	0,000	1,153	
2	0,664	5,315	5,432
3	0,741	5,806	5,442
4	0,837	6,421	5,455
5	0,964	7,247	5,479
6	1,133	8,349	5,505

Realizando una gráfica entre la n_{red} de cada una de las disoluciones de polímero en función de la concentración del mismo, se obtiene una relación lineal, por lo tanto, una ecuación lineal, donde el intercepto corresponde a la viscosidad intrínseca para cada una de las muestras poliméricas resultantes del diseño experimental. En las representaciones graficas (figura 25 y 26) se presentan los experimentos 1 y 6, en los anexos pueden verse la totalidad de los gráficos realizados para la determinación de las viscosidades intrínsecas de cada uno de los materiales obtenidos.

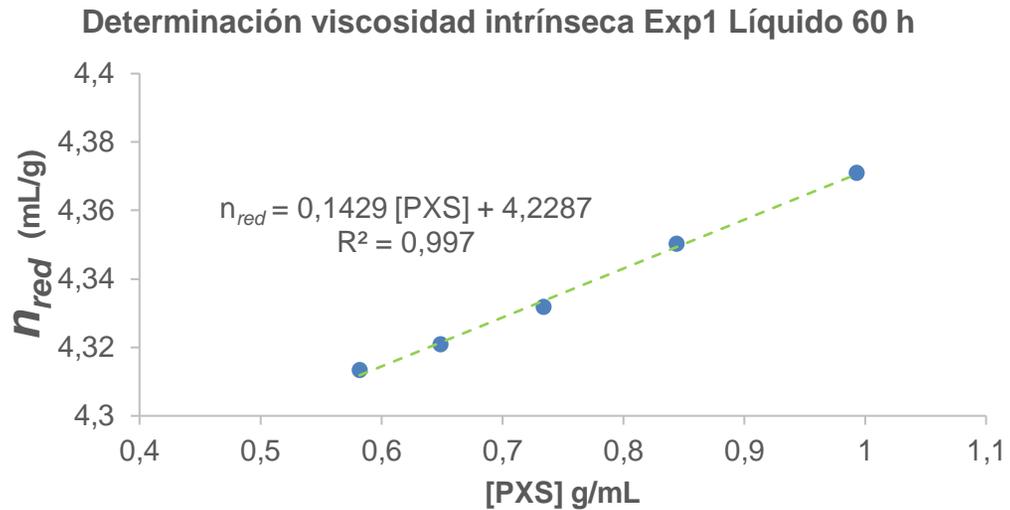


Figura 25. Determinación de la viscosidad intrínseca para el experimento 1

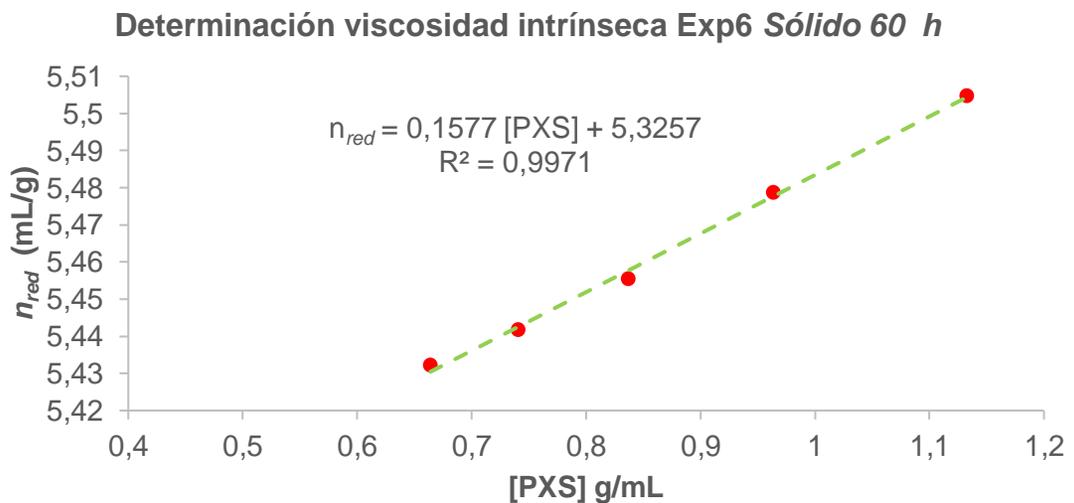


Figura 26. Determinación de la viscosidad intrínseca para el experimento 6

Los pesos moleculares viscosimétricos de los polímeros sintetizados se determinaron empleando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada, es por ello que se tienen en cuenta los valores de $K=1,3477$ y $\alpha=0,1245$ para disoluciones acuosas reportados por (Mosquera Ramirez, 2019, p67), como K y α dependen netamente de la estructura del material y de las interacciones con el solvente, que para efectos prácticos es agua, pues se tienen en cuenta los valores determinados en anteriores investigaciones. De ahí que se puedan calcular los pesos moleculares viscosimétricos (M_v) y la viscosidad intrínseca $[\eta]$ para cada uno de los polímeros sintetizados (tabla 14).

Tabla 14. Peso molecular viscosimétrico y viscosidad intrínseca de cada uno de los polímeros.

EXPERIMENTO	ESTADO FÍSICO	RELACIÓN X/AcS*	TIEMPO (h)	[<i>n</i>]	M _v (g/mol)
1	Líquido viscoso	1,665	60,0	4,2287	9700
2	Sólido	0,333	80,0	5,2674	57900
3	Líquido viscoso	3,000	80,0	3,8905	4900
4	Sólido blando	0,333	40,0	5,1309	46000
5	Líquido viscoso	3,000	40,0	3,7960	4100
6	Sólido blando	0,226	60,0	5,3257	62200
7	Líquido viscoso	1,665	60,0	4,2324	9800
8	Líquido viscoso	1,665	38,5	4,0348	6700
9	Líquido viscoso	1,665	81,6	4,3023	11200
10	Líquido viscoso	3,105	60,0	3,8551	4600
A	Sólido blando	1,000	80,0	5,6484	99700
B	Sólido blando	1,000	60,0	5,5434	85700
C	Sólido blando	1,000	40,0	5,1660	48600

*AcS(Ácido succínico): X(Xilitol)

Las viscosidades obtenidas para cada experimento permiten evidenciar que la viscosidad está directamente relacionada con el peso molecular viscosimétrico (M_v), al incrementar el valor de la viscosidad directamente incrementa el peso molecular, algo particular es que los experimentos donde el material obtenido es un líquido viscoso los valores de la viscosidad fueron menores de 5 con valores entre 3,7 y 4,3 dejando ver que su peso molecular viscosimétrico no sería elevado (11200 g/mol) en comparación con las muestras poliméricas en estado sólido, que presentaron viscosidades intrínsecas superiores a 5 y pesos moleculares viscosimétricos (M_v) por encima de 46000 g/mol que es el de menor tiempo de reacción.

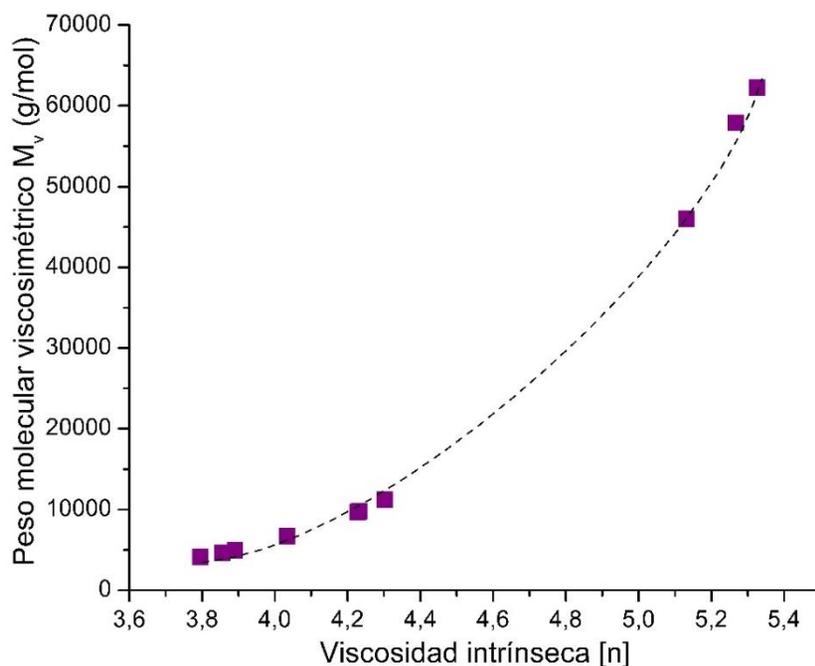


Figura 27. Dispersión grafica del M_v en función de la viscosidad intrínseca de cada polímero.

La relación entre el peso molecular viscosimétrico (M_v) y la viscosidad intrínseca [η] presenta un comportamiento de tipo exponencial, donde permite comprender que a medida que incremente la viscosidad de los materiales poliméricos va a incrementar en la misma razón el peso molecular viscosimétrico del polímero, es decir que en el punto donde la viscosidad sea alta se puede obtener el peso molecular viscosimétrico más alto del diseño experimental, adicionalmente si se realizan modificaciones sobre la estructura del material polimérico este incrementara su peso molecular viscosimétrico, adjunto a la viscosidad se deben de analizar otro tipo de variables que se relacionan directamente con el peso molecular, donde una variación afecta notablemente el peso molecular y las características físicas del material.

6.4.2 Determinación del Peso Molecular por Espectrometría de Masas (MS)

Otra de las metodologías empleadas para determinar el peso molecular fue la espectrometría de masas, esto fue posible gracias a que se conocía mediante las pruebas de solubilidad que los polímeros líquidos son solubles en agua y que los polímeros sólidos presentaban una fracción soluble en agua, es decir el peso molecular obtenido representa la fracción soluble, al ser la fracción insoluble mayoritaria en los sólidos se estima que el

peso molecular del compuesto debe de ser mayor, los resultados de peso molecular de los materiales sólidos no representan propiamente el peso molecular del material, pero sugieren que la fracción insoluble del polímero tiene pesos moleculares altos, si bien los datos no son concluyentes permiten tener una idea del peso molecular aproximado del material polimérico.

La técnica de ionización usada en la determinación del peso molecular es ionización por electrospray (ESI) en modo positivo, esta técnica es una técnica blanda la cual no fragmenta las cadenas poliméricas, por el contrario la determinación se realiza sobre el producto de la ionización, que en su mayoría son iones cargados de los grupos funcionales presentes en las cadenas poliméricas; si bien no es la técnica ideal para materiales poliméricos, buscando las mejores condiciones puede proporcionar aproximaciones de las distribuciones de pesos moleculares, los cuales permiten la determinación del peso molecular promedio en número (M_n) y en peso (M_w). Los resultados de la determinación del peso molecular por espectrometría de masas no son concluyentes en los materiales sólidos porque en estos polímeros la solubilidad en agua fue parcial, si bien los resultados no son representativos respecto al peso molecular real del polímero, estos permiten conocer el peso molecular de la fracción soluble en agua, indicando así que el peso molecular de la fracción insoluble será alto, superando por mucho el obtenido de la fracción soluble.

Se empleó este tipo de técnica por la disposición que se tenía del Espectrómetro de masas LCQ FLEET Thermo Scientific presente en la unidad de análisis industrial de la universidad del cauca, se buscaron las mejores condiciones para realizar el análisis permitiendo una ventana de m/z de hasta 4000 Daltons, una de las limitaciones que presenta la técnica es que la determinación de pesos moleculares no se realiza de manera exacta debido a que aplica para materiales completamente solubles en agua, adicionalmente no determina pesos moleculares superiores a 50000 Daltons, algo que se tuvo muy en cuenta en el análisis es que todos los espectros fueron recolectados con una intensidad superior al orden de 10^5 , de este modo la cantidad de iones que ingresaron al detector fue relativamente igual.

En los espectros de cada uno de los materiales (ver anexo 3) es importante resaltar que fue evidente el comportamiento de distribuciones de pesos moleculares, es decir, distribuciones gaussianas que contienen los diferentes pesos moleculares de los polímeros sintetizados y

de cómo dependiendo del estado físico así serán esas distribuciones, siendo los espectros de coloración azul los espectros para polímeros de estado líquido y rojo la coloración de los espectros de polímeros sólidos. Gracias a las distribuciones gaussianas definidas fue posible la determinación del peso molecular promedio en número (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w), así como la polidispersidad (PDI) de cada uno de los materiales (tabla 4), en la figura 28 se presentan algunos de los espectros de masas de los materiales obtenidos, la totalidad de los espectros será consignada en el anexo 3.

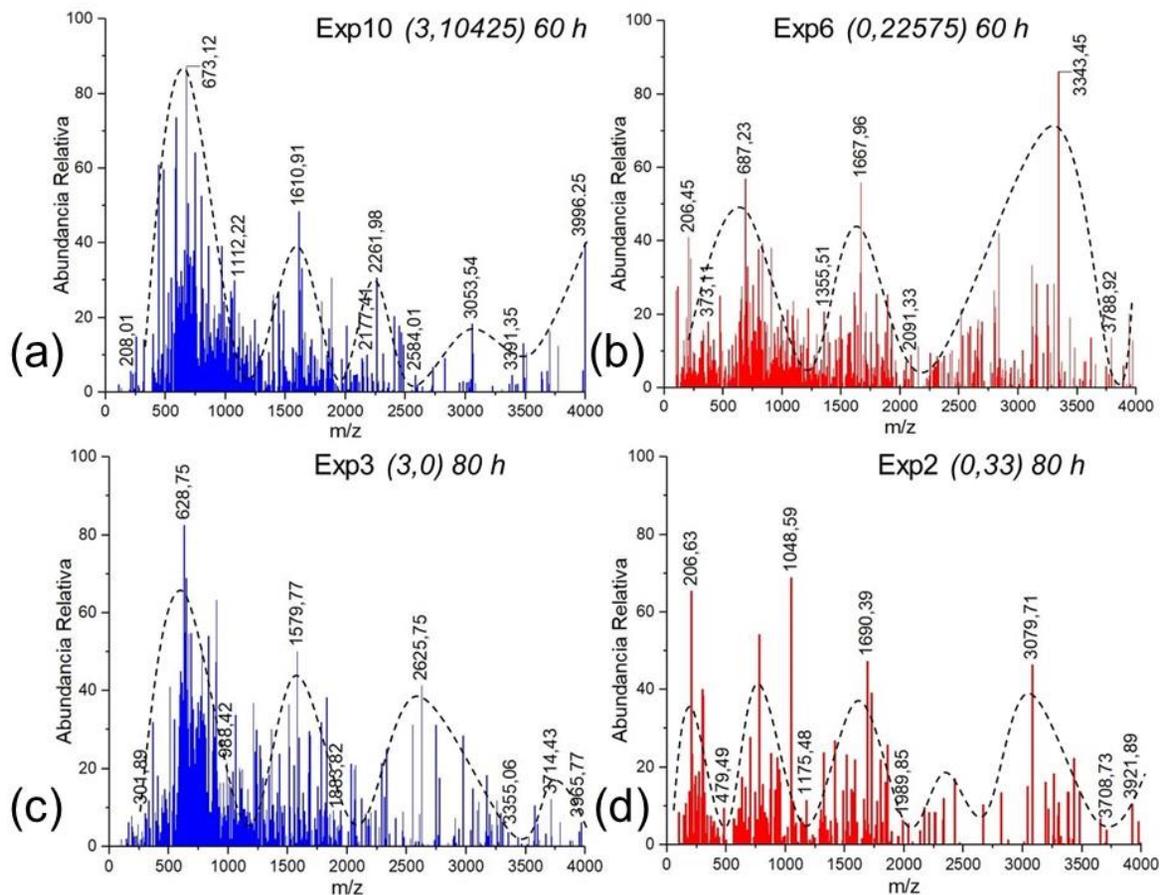


Figura 28. Espectros de masas del polímero obtenido de los experimentos a) 10, b) 6, c) 3 y d) 2

Algo importante para resaltar en los espectros es que los experimentos 10 y 6 son los extremos del diseño experimental en cuanto a relación de reactantes y tienen el mismo tiempo de reacción, pero el experimento 10 al tener un exceso de xilitol en la cantidad de reactantes, presenta una distribución no uniforme de los pesos moleculares indicando la no regularidad de las cadenas poliméricas, dicho de otro modo, este material sería un polímero de bajo peso molecular ya que las abundancias relativas de las distribuciones gaussianas

presentan la tendencia a disminuir progresivamente; caso contrario lo evidenciado en el espectro del experimento 6 donde las distribuciones de pesos moleculares son regulares y uniformes, las abundancias relativas no decrecen en los máximos de las distribuciones gaussianas por el contrario aumentan progresivamente, dejando ver que el material presenta una regularidad en las cadenas poliméricas, dando como resultado valores de polidispersidad bajos o cercanos a 1, este es un claro indicador de que el material obtenido es un polímero de alto peso molecular (Liz-Andela et al., 2017).

De igual manera en los experimentos 3 y 2 son también extremos en relación de reactantes, pero con un tiempo de reacción superior (80 h), aquí es posible observar que al incrementar el tiempo de reacción en los materiales sólidos se incrementa la regularidad de las cadenas poliméricas, esto se ve reflejado en el incremento del número de distribuciones gaussianas así como las abundancias relativas de los máximos de cada distribución de pesos moleculares, es decir, los tiempos de reacción prolongados garantizan un mayor grado de esterificación en la estructura polimérica, además esta regularidad en las cadenas también depende directamente del estado físico del material, puesto que los polímeros en estado líquido no presentan una regularidad definida entre las distribuciones gaussianas a diferencia de las distribuciones de peso molecular obtenidas en los polímeros en estado sólido.

Las distribuciones de pesos moleculares regulares de los experimentos 2 y 6 demuestran que, en la estructura molecular las cadenas poliméricas presentes son regulares y uniformes, y que las redes formadas entre las cadenas poliméricas son estables, los análisis térmicos complementaran esta información en secciones más adelante. Los experimentos 3 y 10 no presentan este comportamiento ya que su estructura molecular es diferente, es decir las cadenas poliméricas no son regulares y las redes que se forman son irregulares ya que no se da un entrecruzamiento o hiper-ramificación de las cadenas poliméricas, por tal motivo la apariencia de líquido viscoso.

Así la determinación de (M_n), (M_w) y PDI se realizó para cada uno de los polímeros sintetizados, dejando como resultado los datos consignados en la tabla 15, cabe resaltar que estos valores de pesos moleculares no aparecen dentro de la ventana de peso molecular debido a que se calcularon por aproximación teórica gracias a las intensidades y definición de las distribuciones de pesos moleculares.

Muestra	Estado físico	Relación X/AcS*	Tiempo (h)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mv (g/mol)	PDI
Exp 1	Líquido viscoso	1,665	60,0	7600	9800	9700	1,3
Exp 2	Sólido	0,333	80,0	16400	18100	57900	1,1
Exp 3	Líquido viscoso	3,000	80,0	3700	5600	4900	1,5
Exp 4	Sólido blando	0,333	40,0	15300	16900	46000	1,1
Exp 5	Líquido viscoso	3,000	40,0	3400	5100	4100	1,5
Exp 6	Sólido blando	0,226	60,0	22900	26000	62200	1,1
Exp 7	Líquido viscoso	1,665	60,0	7700	10000	9800	1,3
Exp 8	Líquido viscoso	1,665	38,5	4800	6300	6700	1,3
Exp 9	Líquido viscoso	1,665	81,6	8600	11200	11200	1,3
Exp 10	Líquido viscoso	3,105	60,0	4000	6000	4600	1,5
Exp A	Sólido blando	1,000	80,0	27600	30400	99700	1,1
Exp B	Sólido blando	1,000	60,0	36500	40200	85700	1,1
Exp C	Sólido blando	1,000	40,0	30800	33900	48600	1,1

Tabla 15. Pesos moleculares obtenidos por espectrometría de masas

*AcS(Ácido succínico): X(Xilitol)

En la tabla 15 se encuentran consignados los diferentes pesos moleculares obtenidos para cada uno de los polímeros sintetizados, es importante evidenciar la diferencia en los pesos moleculares y como estos dependen mayoritariamente de la relación de reactantes, aquí los materiales poliméricos en estado sólido presentaron mayor peso molecular a diferencia de los polímeros en estado líquido, adicionalmente los polímeros en estado sólido presentaron polidispersidades bajas cercanas a 1, mientras que los polímeros en estado líquido presentaron polidispersidades altas producto de las diferentes distribuciones de pesos moleculares ya que no son estructuras regulares y estables; algo que se debe resaltar de los resultados obtenidos en la tabla 15 es que los pesos moleculares obtenidos por espectrometría de masas son análogos a los pesos moleculares obtenidos por viscosimetría, es decir, el peso molecular más alto en espectrometría de masas es el más alto en viscosimetría capilar, lo mismo sucede con los pesos moleculares bajos, los polímeros en estado líquido presentaron M_v similares a M_w esto se presenta porque este tipo de materiales presentan polidispersidades altas.

6.5 DISEÑO EXPERIMENTAL

6.5.1 Respuesta del Diseño Experimental

El objetivo central del diseño experimental es conocer las mejores condiciones para obtener valores de pesos moleculares altos, del mismo modo evaluar el tipo de interacción existente

entre las variables de síntesis del polímero (relación de reactantes, tiempo de reacción) cada uno mencionado respectivamente para cada experimento (tabla 7). La variable respuesta del análisis factorial corresponde al peso molecular obtenido por espectrometría de masas, este modelo estadístico se evaluó mediante el programa STATGRAPHICS Centurion XVI y los resultados son presentados en la tabla 17. El valor p en el análisis ANOVA para el diseño experimental propuesto, presenta que la variable de la relación de reactantes si afecta significativamente el peso molecular de los polímeros sintetizados ($p < 0.05$), esto se puede explicar debido a que los valores utilizados para el proceso de polimerización (tabla 16) son valores en donde hay una variación significativa en las cadenas poliméricas, por lo tanto se observa una diferencia significativa en el peso molecular de los polímeros sintetizados, es decir la variable respuesta.

Tabla 16. Factores del diseño experimental

Factor	Niveles	Valores
Relación xilitol/ácido succínico	3	0,33 ; 1,665 ; 3,0
Tiempo	3	40 ; 60 ; 80

Los valores p obtenidos mediante STATGRAPHICS (tabla 17) indican de manera predictiva cuales son las variables o la interacción entre estas que afecta de manera significativa el peso molecular, que para efectos investigativos es la respuesta del diseño. De este modo, se determina que la interacción entre la relación de reactantes y el tiempo (0,8569) no afecta notablemente el peso molecular de los polímeros sintetizados, porque a tiempos prolongados no se dan mayor número de reacciones de esterificación si alguno de los monómeros se ha consumido completamente.

Tabla 17. Análisis de varianza para la síntesis de los polímeros.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Relación Xilitol:Ácido Succínico	3,2165E8	1	3,2165E8	77,10	0,0009
B:Tiempo	4,53491E6	1	4,53491E6	1,09	0,3560
AA	3,95937E7	1	3,95937E7	9,49	0,0369
AB	154225,	1	154225,	0,04	0,8569
BB	1,04584E7	1	1,04584E7	2,51	0,1885
Error total	1,66869E7	4	4,17172E6		
Total (corr.)	3,93078E8	9			

Esto se puede confirmar con el diagrama de Pareto (figura 29) para los efectos

estandarizados, en la gráfica se establece como la relación de reactantes es quien genera el impacto más significativo sobre el peso molecular de los polímeros sintetizados, esto se determina porque esta variable supera por mucho el valor de significancia de la prueba de Pareto (2,784), el otro efecto notable es la interacción de la relación de reactantes por duplicado, confirmando de este modo que el peso molecular depende mucho de este factor.

Adicionalmente el tiempo de reacción no genera un impacto positivo sobre el peso molecular de los polímeros sintetizados, pero permite evidenciar que tiempos de reacción prolongados y muy extendidos no son necesarios para obtener polímeros de peso molecular alto. En consecuencia, si lo deseado son polímeros de pesos moleculares altos no son necesario tiempos de reacción extensivos, ni relación de reactantes con el exceso de xilitol. Se confirma de igual manera que la interacción de las variables relación de xilitol/ácido succínico y el tiempo de reacción no afecta la respuesta del diseño experimental.

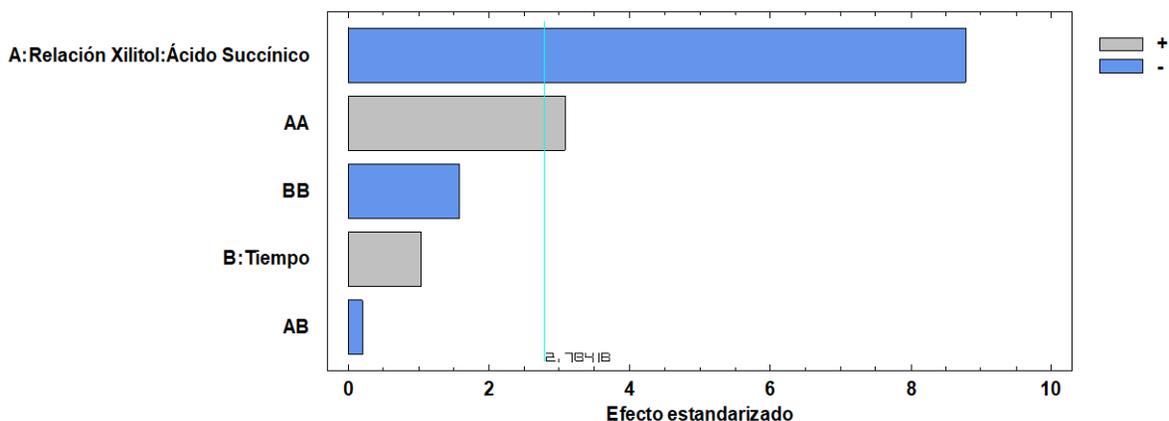


Figura 29. Diagrama de Pareto estandarizado para el diseño experimental

Se evalúan además los efectos principales para la optimización del peso molecular (figura 30), en donde se observa que a relaciones menores de reactantes se obtendrán polímeros de mayor peso molecular, es decir que al disminuir el valor de esta variable lo que va a suceder es que se incremente el valor del peso molecular, de ahí que se esté presentando un incremento en el reordenamiento de las cadenas poliméricas, por tal motivo, los valores de pesos moleculares altos con polidispersidades bajas, haciendo de este tipo de polímeros materiales homogéneos en su distribución de pesos moleculares.

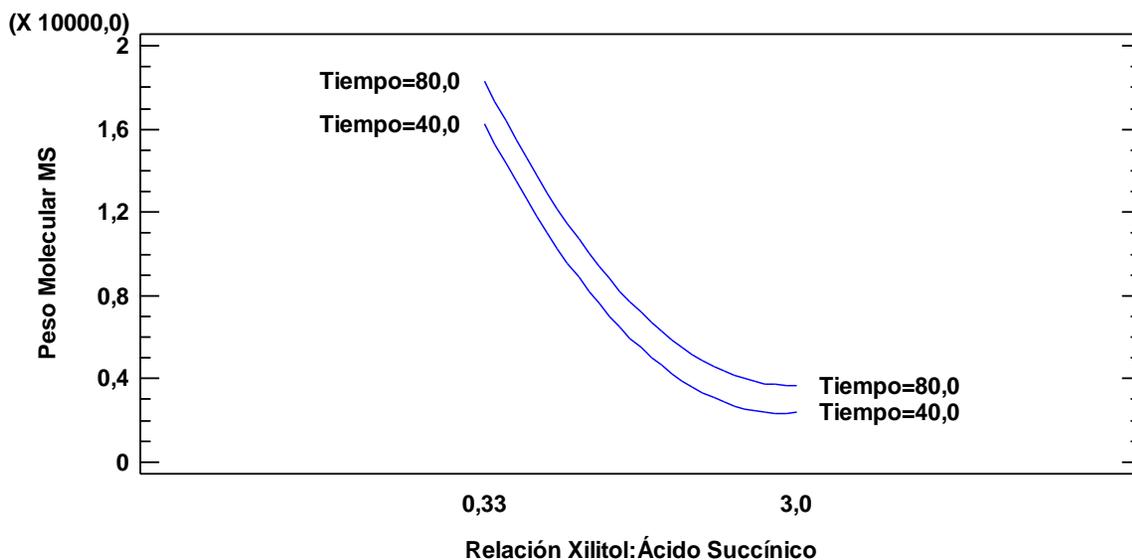


Figura 30. Grafica de interacción de efectos principales para el peso molecular de los polímeros sintetizados

Es por ello que a menor relación de reactantes o inclusive con el exceso molar de ácido succínico, aumenta el entrecruzamiento o ramificación de las cadenas poliméricas, dejando como resultado una estabilidad mayor en el material polimérico sintetizado, a diferencia de los excesos molares de xilitol donde la ramificación de las cadenas poliméricas disminuye dejando como resultado polidispersidades altas y materiales con una estabilidad y uniformidad baja.

6.5.2 Análisis del Peso Molecular

El peso molecular promedio en número (M_n) es una variable derivada del diseño experimental planteado, por lo tanto, es posible emplearla como respuesta del modelo estadístico propuesto, de ahí que se pueda optimizar la reacción en función del diseño experimental, es por ello que la superficie de respuesta permite obtener una ecuación, además de un punto óptimo donde la reacción tendrá su valor más alto de peso molecular, la superficie de respuesta obtenida se presenta en la figura 31 y los factores óptimos en la tabla 18.

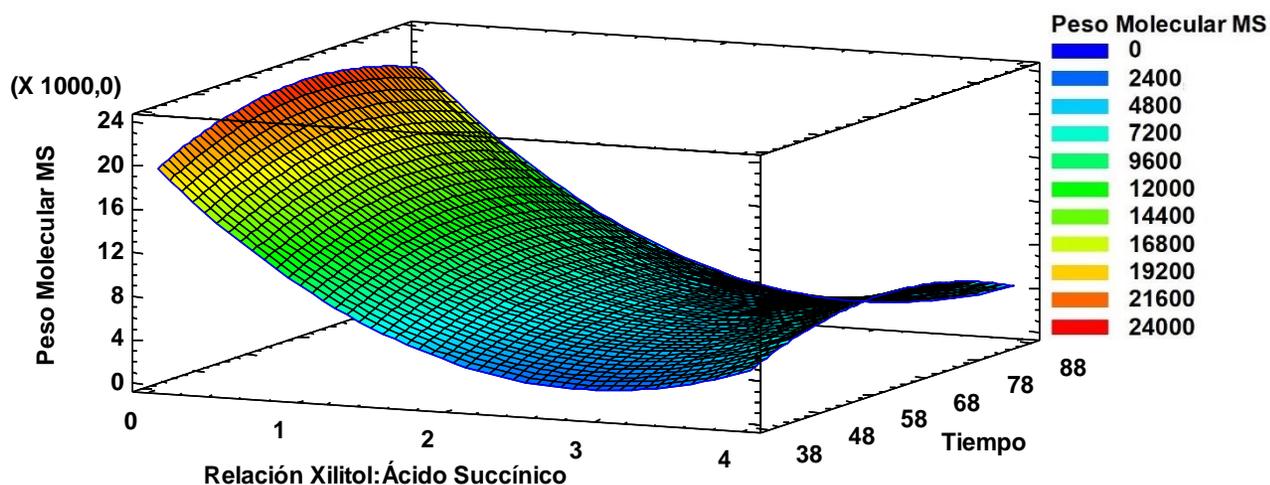


Figura 31. Superficie de respuesta estimada.

Tabla 18. Factor óptimo del diseño experimental

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Relación Xilitol:Ácido Succínico	0,22575	3,10425	0,22575
Tiempo	38,4382	81,5618	65,3771

A partir de los resultados obtenidos STATGRAPHICS estimó que el peso molecular obtenido en el valor óptimo sería de 20500 Daltons, dejando claro que el diseño puede sufrir mejoras encaminadas a incrementar este valor de peso molecular optimizado, gracias a que en el grupo de investigación se realizan poliesterificaciones con el objetivo de obtener pesos moleculares altos.

Analizando la dispersión gráfica del (M_n) en función de los experimentos de los polímeros sintetizados (figura 32), es posible determinar que el experimento 6 fue el que arrojó el valor más alto en lo que peso molecular respecta (22900 Daltons), adicionalmente los polímeros en estado sólido fueron los que mayor peso molecular presentaron, en comparación a los polímeros en estado líquido, de los cuales el de mayor peso molecular fue el experimento 9 con (8600 Daltons), un valor notablemente menor a pesar de que se obtiene con más de 80 h de reacción. Esto permite entender que los mejores pesos moleculares se presentan cuando hay un exceso molar de ácido succínico, obteniéndose materiales sólidos, a diferencia de los materiales líquidos donde su estructura se basa en el exceso molar de xilitol, de ahí se puede concluir que se puede jugar con el estado físico del material si se desea sólido o líquido, esto dependerá de la relación de reactantes.

El exceso molar de ácido succínico orienta la síntesis hacia la formación de un material polimérico entrecruzado, de ahí que su rigidez sea tan alta, esta rigidez se ve favorecida por el tiempo de reacción, esto significa que influye en la ramificación del polímero, pero que tiempos prolongados de reacción generan una degradación térmica en las cadenas poliméricas disminuyendo la policondensación efectiva, esto puede generar pérdida de masa en los procesos de purificación.

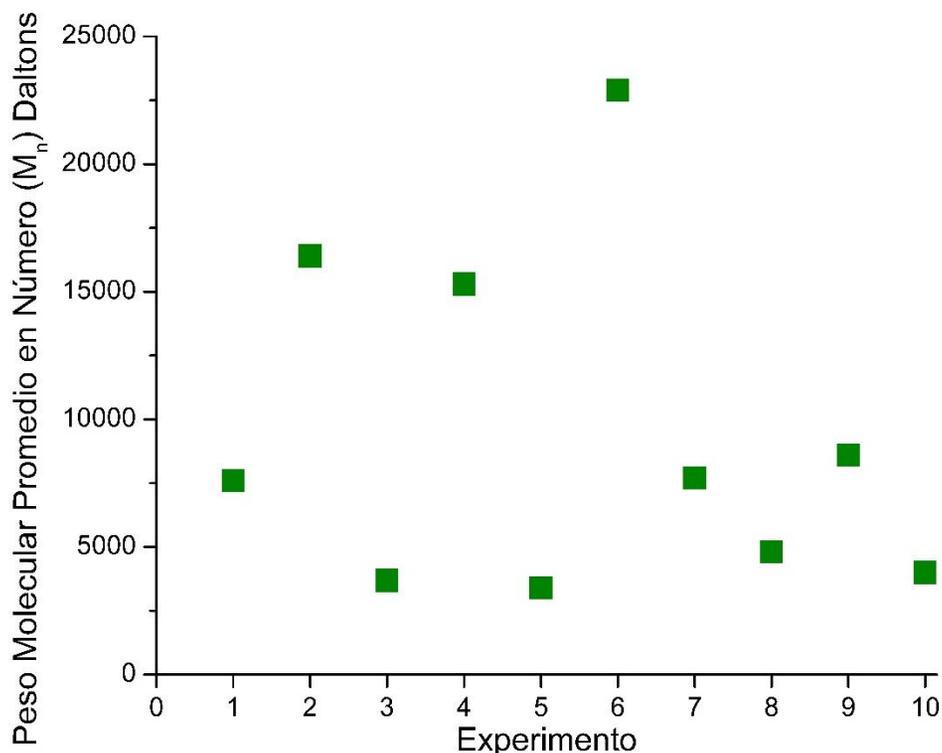


Figura 32. Dispersión grafica del M_n en función de los experimentos del diseño

La obtención de diversos M_n permite comprender que la síntesis de este tipo de polímeros ofrece versatilidad muy amplia, todo en pro de sintetizar polímeros que tengan diferentes propiedades físicas y químicas, dejando como resultado variados materiales con diversos usos y aplicaciones. De este modo, en función de la aplicación del polímero, se generan una amplia gama de productos con versatilidad diversa, producto de las variables del diseño experimental. Brindando así un valor agregado al estudio de este tipo de materiales que son producto del aprovechamiento de residuos industriales. Del mismo modo resaltar que este tipo de metodología de poliesterificación por calentamiento convencional genera porcentajes de rendimiento no menores a 50 % (tabla 10).

6.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS

6.6.1 Caracterización por espectroscopía IR-ATR

En la figura 33 se presentan los espectros IR-ATR de reactivos de partida y los productos de reacción (experimentos 6 y 3), en estos se puede observar que son cuatro las regiones de estudio (I, II, III, IV), es por esto que en la región I la banda sobre la cual se realiza el seguimiento es la del estiramiento del enlace -OH , el xilitol al ser un polialcohol tiene esta banda característica, por lo tanto, productos poliméricos con exceso de xilitol presentaron esta banda y su intensidad incrementa en la medida que aumenta el exceso de este reactante. La segunda región de estudio (región II) es asignada al estiramiento C-H de los metilenos alifáticos, característicos en la estructura del ácido succínico ya que son dos CH_2 simétricos, este tipo de bandas se observan notablemente en los productos de reacción, pero su intensidad es mayor en los materiales poliméricos con exceso de ácido succínico.

La tercera región (región III) es bastante importante debido a que su seguimiento se facilita porque es la banda con mayor intensidad representativa en el espectro, por tanto, las variaciones que pueda presentar son perceptibles espectroscópicamente; esta banda se le atribuye al estiramiento generado por el grupo carbonilo C=O , y es posible ver como se desplaza dependiendo del ambiente químico que le rodee al grupo funcional. Por último, está la región IV cuya señal se le atribuye a la tensión del enlace éster C-O-C , es importante resaltar que esta señal aparece solo en los polímeros sintetizados, indicando que entre los reactivos de partida se dieron reacciones de esterificación.

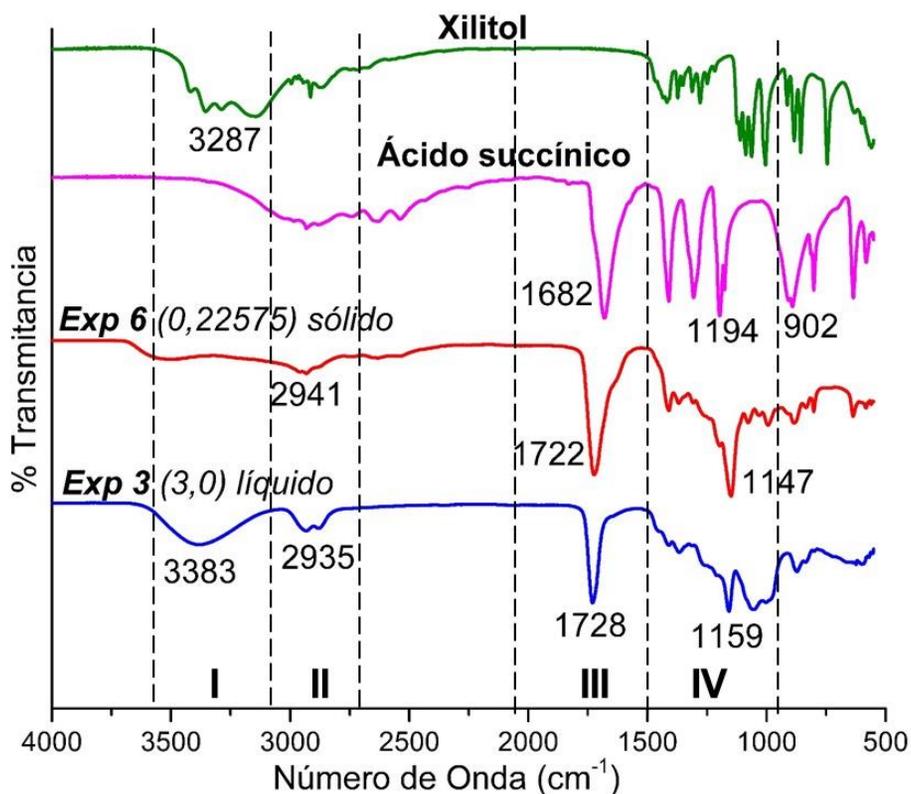


Figura 33. Espectro IR de los reactivos de partida y de algunos de los productos de reacción

En la figura 34 se observan los espectros IR-ATR de los polímeros en estado líquido de relación molar 1,665; en ellos se puede ver que el tiempo de reacción prolongado no tiene un efecto inmediato en el incremento de la intensidad de la banda éster en la región IV, caso contrario lo evidenciado en la banda OH de la región I, donde se observa un leve incremento en la intensidad de la banda, esto se le atribuye al aumento del tiempo de reacción, debido a que a mayor tiempo de reacción los grupos hidroxilos tendrán una disponibilidad mayor, gracias a que estequiométricamente hay un pequeño exceso molar del xilitol, este quedará en los extremos de las cadenas poliméricas; esto se relaciona con la solubilidad debido a que esos grupos hidroxilos son los que le confieren la solubilidad a este tipo de materiales, y este al ser tan abundante pues genera una solubilidad total en solvente polares.

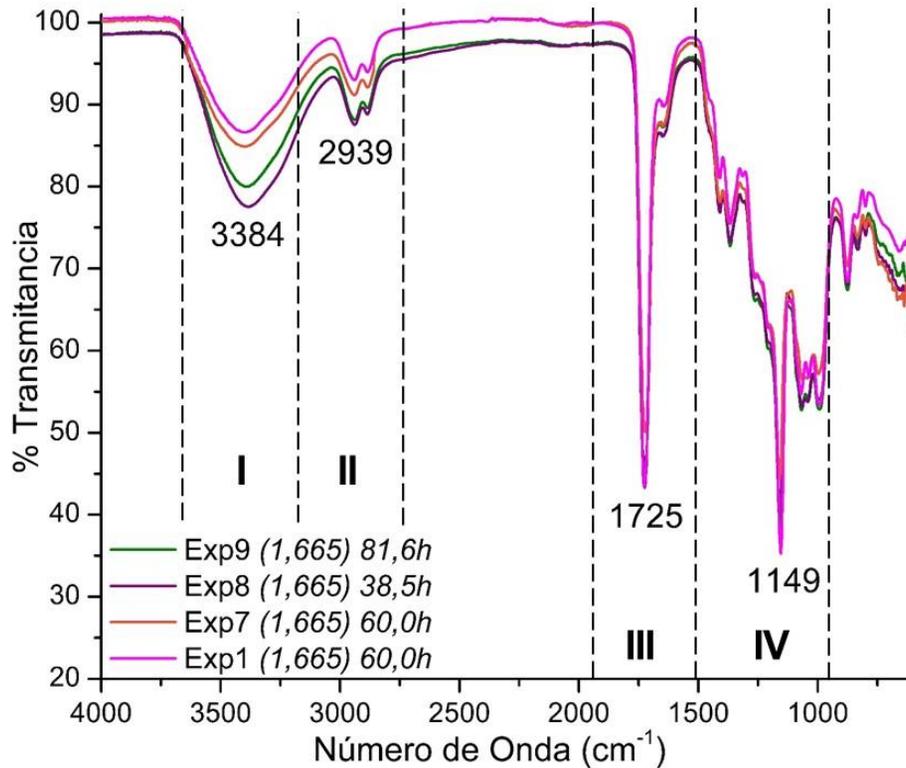


Figura 34. Espectro IR de los productos de reacción con relación estequiométrica (1,665)

En la figura 35 se presentan los espectros IR-ATR de los polímeros sintetizados con un exceso molar de xilitol, es decir una relación estequiométrica xilitol:ácido succínico 3:1; aquí se puede ver que la banda OH de la región I se encuentra con mayor intensidad, debido al exceso molar de xilitol, puesto que este queda en cada uno de los extremos de las ramificaciones del polímero haciendo que la solubilidad en solventes polares sea alta, ya que se puede asociar a que a mayor disposición de grupos hidroxilos mayor interacción con las moléculas de agua facilitando la compatibilidad de los sistemas. Por otra parte, como el ácido succínico está en menor proporción no se observa una banda de intensidad alta en la región IV, es decir el enlace éster no es abundante en la estructura del polímero resultante, esto se puede asociar de igual manera a la estabilidad del polímero, es decir que si se desea estabilidad en el material resultante este debe de contener relaciones de xilitol:ácido succínico 1:1 o con exceso de ácido succínico.

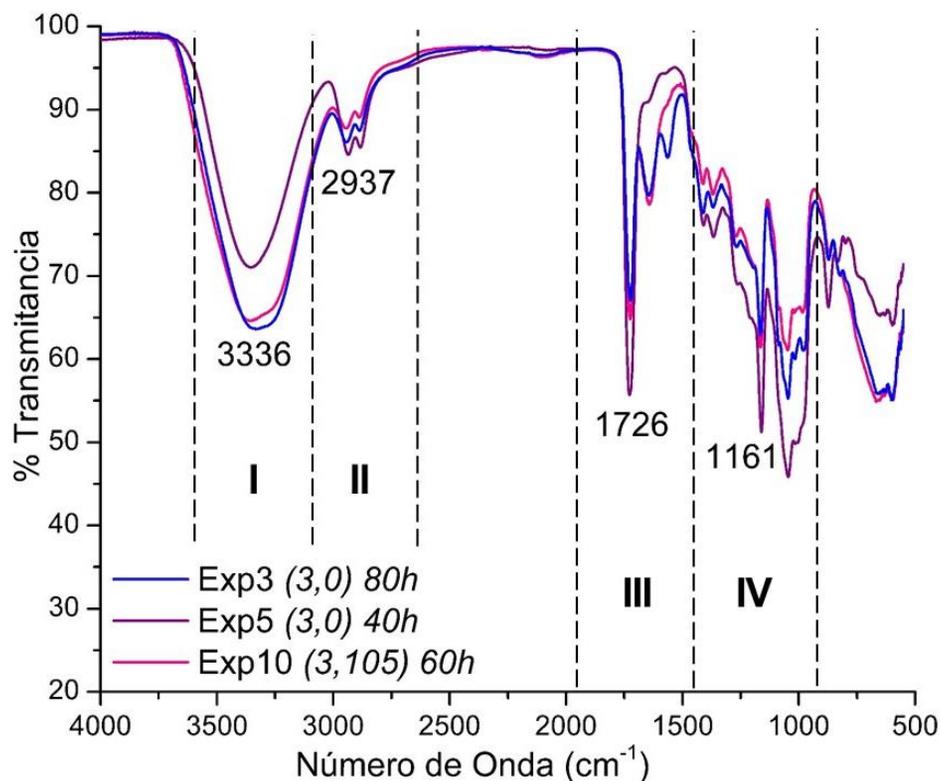


Figura 35. Espectro IR de los productos de reacción con exceso de xilitol

En la figura 36 se observan los espectros IR-ATR de los materiales obtenidos con el exceso molar de ácido succínico, es decir con una relación molar xilitol:ácido succínico (1:3) incluso llegando hasta (1:4,5), en la espectro se observa que los materiales no presentan la banda OH (región I), es decir el grupo hidroxilo esta esterificado en su mayoría, esto coincide con el incremento en la intensidad de la banda éster presente en la región IV, por tanto la reacción de esterificación se dio correctamente a tal punto que generó un grado de entrecruzamiento alto, permitiendo entender que el ácido succínico confiere gran estabilidad a los materiales, debido a que forma redes entre las cadenas poliméricas brindándole un mayor ordenamiento a su estructura tridimensional.

En la región II los metilenos alifáticos aumentan su intensidad a medida que incrementa el tiempo de reacción, pero su relación con el enlace éster debe de tenerse en cuenta, porque para materiales poliméricos se busca un incremento proporcional en las dos señales, es decir que la señal de los metilenos incremente, así como la señal del enlace éster. En cuanto a la región III se observa que el grupo carbonilo se está desplazando a campo bajo, es decir que este carbonilo está rodeado de un ambiente químico que no presenta grupos hidroxilos, confirmado en espectro por la ausencia de la región I.

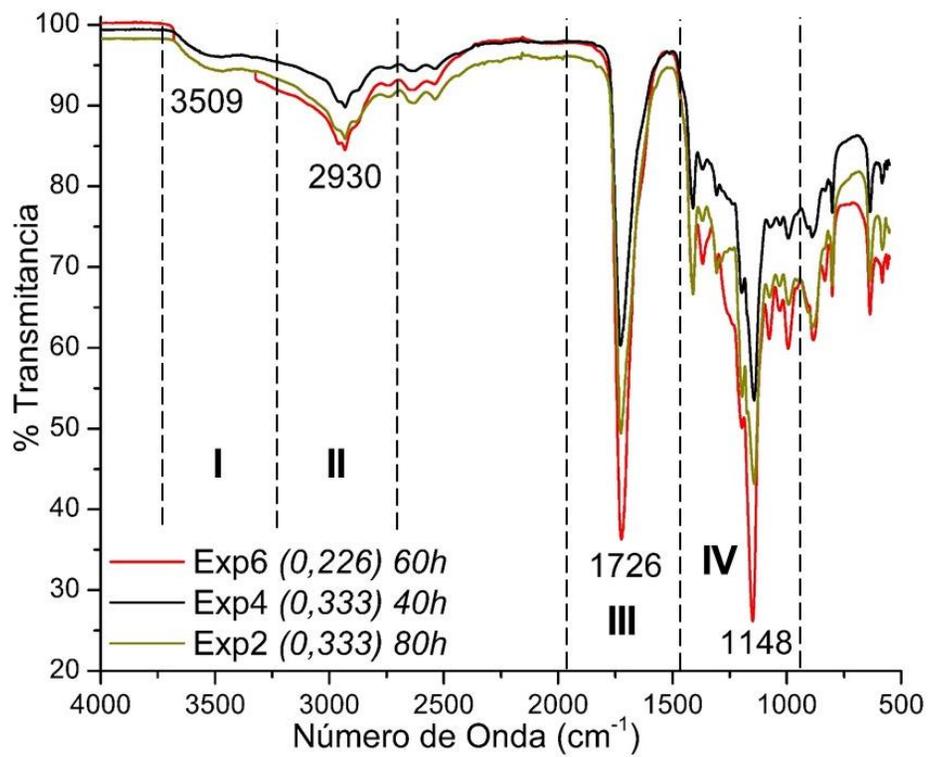


Figura 36. Espectro IR de los productos de reacción con exceso de ácido succínico

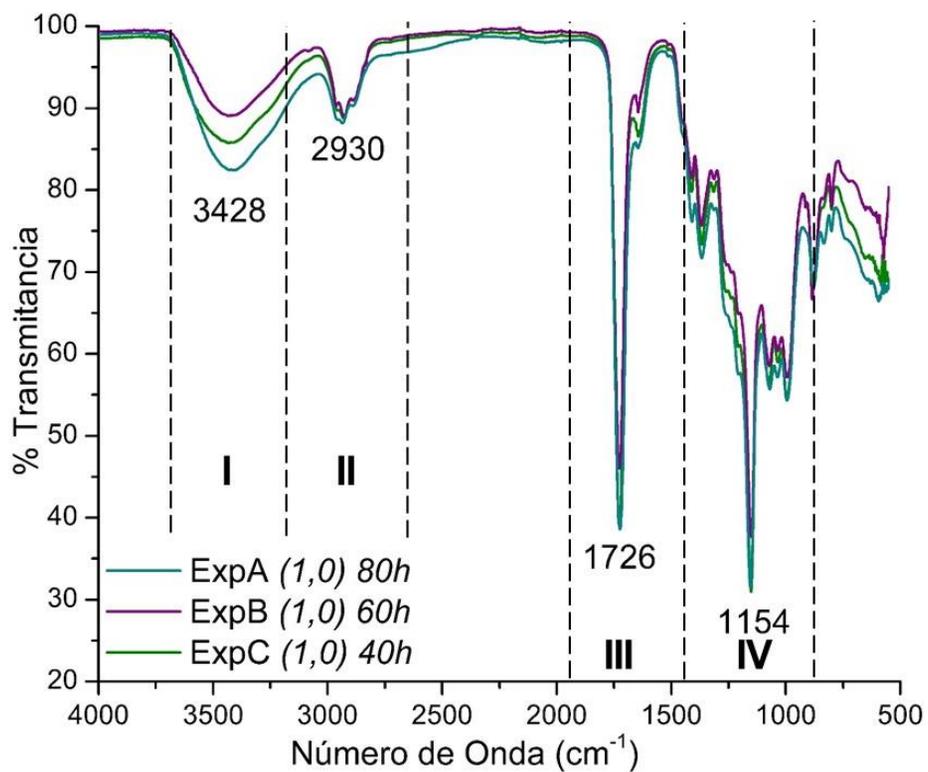


Figura 37. Espectro IR de los productos de reacción con relación molar 1:1

En la figura 37 se observan los espectros IR-ATR de experimentos que se realizaron de manera adicional al diseño de superficie de respuesta, con el objetivo de analizar el comportamiento cuando los polímeros presenten una relación estequiométrica 1:1 variando el tiempo de reacción, de ahí es posible confirmar lo presentado en el diseño experimental, en donde se menciona que el tiempo no tiene influencia significativa en el peso molecular del polímero, debido a que este se relaciona a la intensidad de la banda éster presente en la región IV, por lo tanto esta no se ve incrementada proporcionalmente se incrementa el tiempo de reacción, el grupo carbonilo de la región III se observa desplazado a campo bajo porque dentro del ambiente químico del polímero este presenta interacciones con los grupos hidroxilos presentes en la estructura, eso coincide porque la señal de la banda aparece en la región I del espectro. Es por esto que los materiales obtenidos de esta relación estequiométrica son de estado sólido debido a que tienen proporcionalmente en su estructura partes del ácido succínico que le confieren estabilidad y partes del xilitol que le confieren afinidad con ciertos solventes.

6.6.2 Estudio térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El comportamiento térmico de los productos obtenidos fue estudiado por calorimetría diferencial de barrido permitiendo conocer si los materiales sintetizados presentan temperaturas de transición vítrea (T_g), de fusión (T_m) o de cristalización (T_c), en la figura 38 se presenta un termograma general para los polímeros obtenidos en estado líquido, del cual se puede resaltar, que los polímeros en estado líquido presentan temperaturas de transición bajas, llegando a valores negativos, por tal motivo al ser inferiores a la temperatura ambiente el estado del material será líquido, de igual manera es posible evidenciar que este tipo de materiales al presentar un grado de entrecruzamiento su estructura será amorfa donde no se presentan T_m solamente se observaran T_g .

La temperatura de transición vítrea (T_g) se entiende como el punto en donde se presenta un cambio en el comportamiento del polímero, para temperaturas inferiores a la T_g el material presentará un comportamiento de estado vítreo con propiedades similares a las de un vidrio (de ahí surge el nombre de la transición) donde las cadenas están congeladas en su posición, por otra parte, si se dan temperaturas superiores a la T_g el polímero se torna blando comportándose de manera semejante a un líquido viscoso, esto se presenta porque las cadenas del polímero tienen la energía térmica suficiente para moverse y deslizarse

unas sobre otras, de ahí que el material se vuelva flexible y elástico (Nguyen et al., 2012).

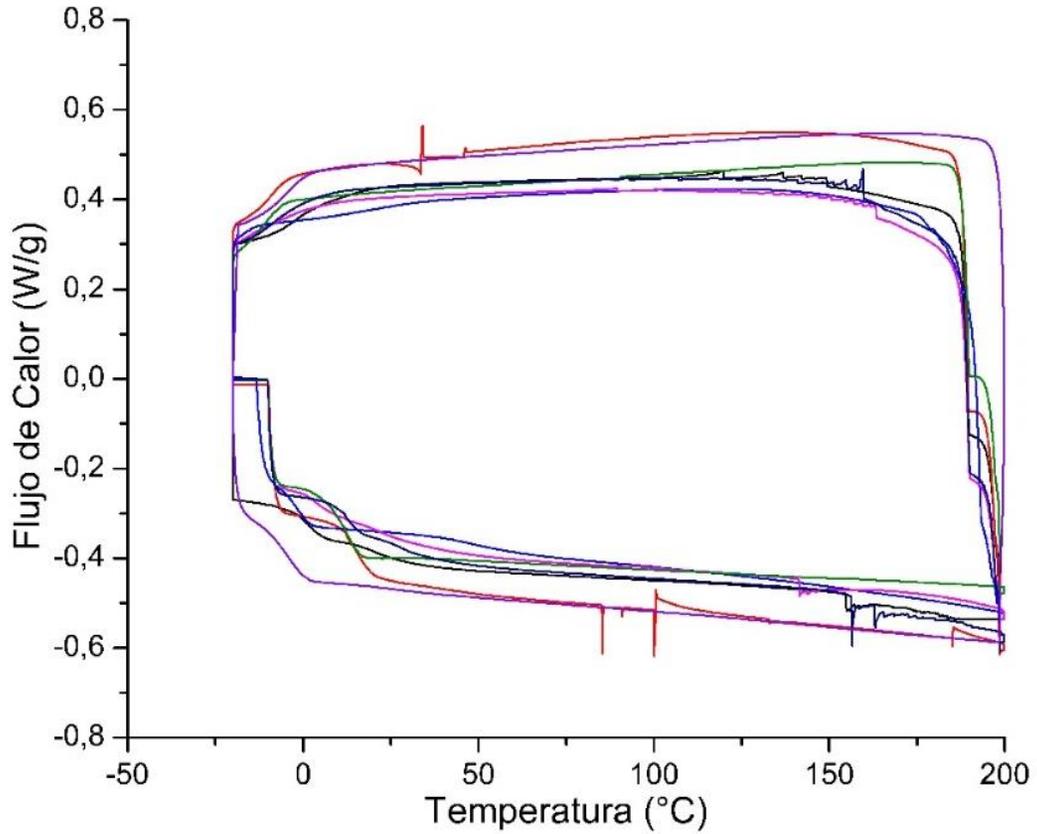


Figura 38. Termograma general de calorimetría de barrido para muestras de polímero líquidas

Realizando una expansión de la región donde se ubica la temperatura de transición vítrea (T_g) (figura 39) en el termograma anterior, es posible evidenciar que manteniendo la relación estequiométrica (1,665) con un leve exceso de xilitol y aumentando el tiempo de reacción, puede incrementar el valor de (T_g), de igual modo la capacidad calorífica (ΔC_p) del material incrementa sinérgicamente.

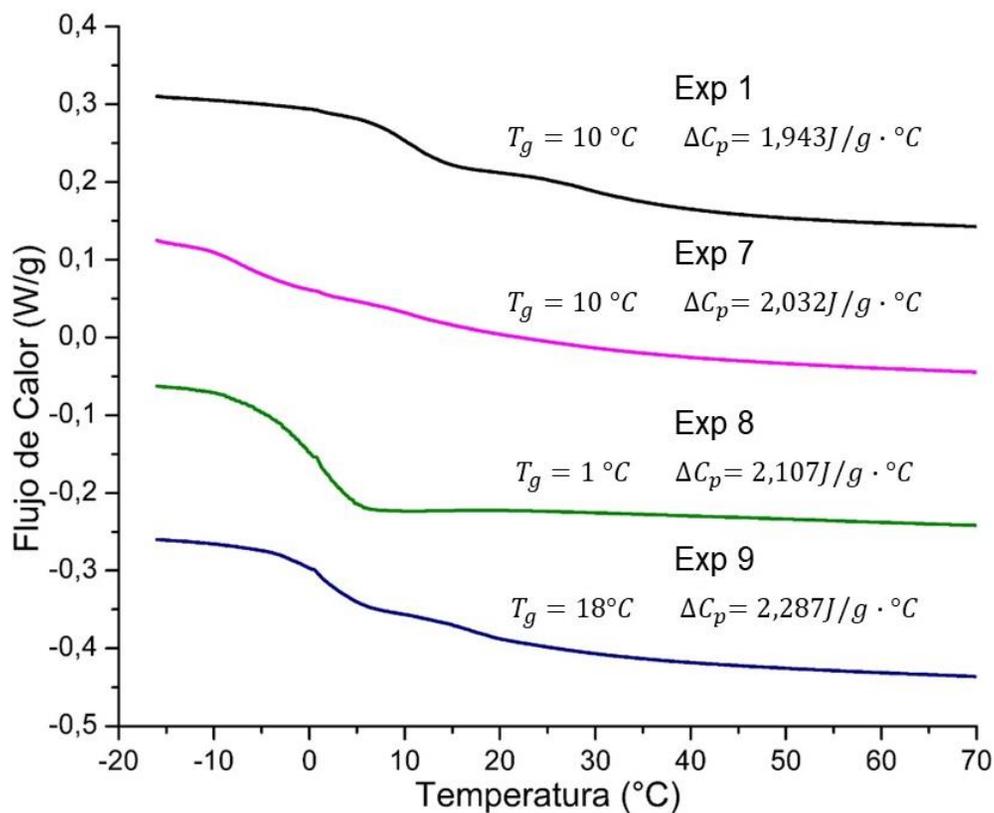


Figura 39. Temperatura de transición vítrea para los polímeros de relación estequiométrica (1,665)

En la figura 40 se presentan los termogramas de los polímeros sintetizados con exceso molar de xilitol, en ellos se observa que si bien el tiempo de reacción incrementa el valor de la (T_g) esta sigue presentando valores muy bajos, a pesar de que es un material termoestable. Por lo tanto, el tiempo de reacción si bien influye en el proceso de polimerización la extensión de este a valores tan altos como 80 h no tiene sentido. Adicionalmente si se desean obtener con valores negativos de (T_g) este se ve favorecido por el exceso molar de xilitol, puesto que a mayor cantidad de este reactivo menor será el valor de (T_g) para los polímeros sintetizados.

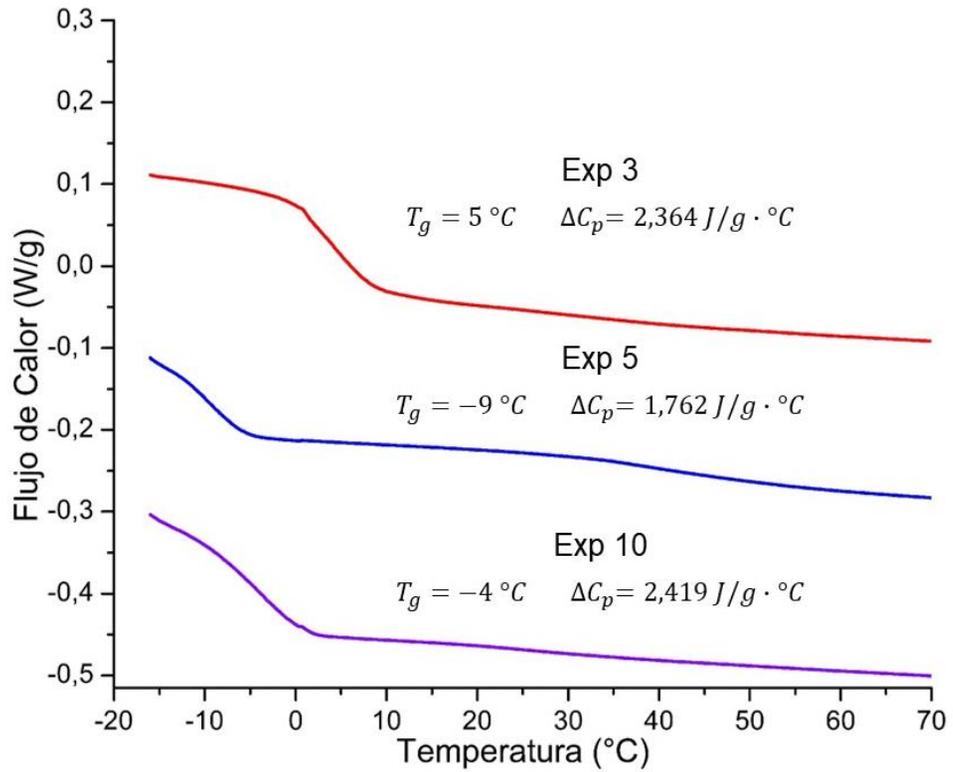


Figura 40. Temperatura de transición vítrea para los polímeros con exceso molar de xilitol

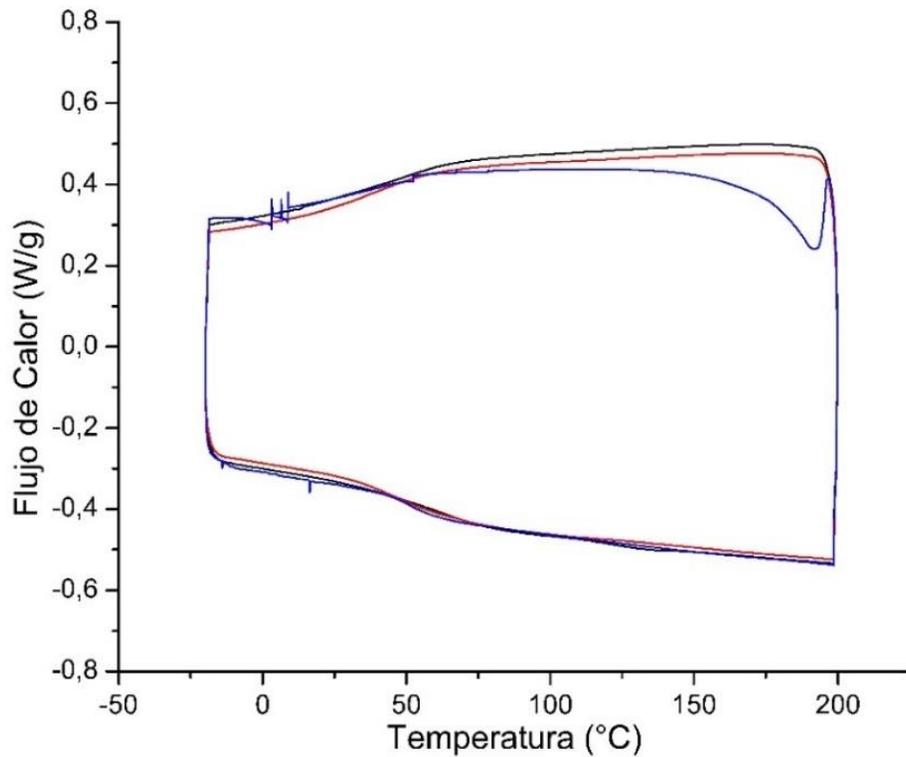


Figura 41. Termograma general de calorimetría de barrido para muestras de polímero sólido

En la figura 41 se presentan de manera general los termogramas para los polímeros que su estado físico es sólido, en donde es posible apreciar que los materiales al ser sólidos presentan una (T_g) bastante alta, si se le compara con los obtenidos en estado líquido del diseño experimental. Adicionalmente es importante resaltar que ninguno de los materiales en estado sólido presento temperaturas de fusión o cristalización, eso es importante dependiendo de las aplicaciones dentro de las cuales se sugiera el material.

En la figura 42 se presentan las (T_g) expandidas para los polímeros con relación molar en exceso de ácido succínico, siendo estos los únicos materiales en estado sólido del diseño experimental presentan (T_g) atractivas, por encima de los 45°C . Además estos polímeros en estado sólido presentaron (ΔC_p) superiores a $2,2 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$, lo que los hace materiales muy estables ya que es demasiada energía la requerida para romper este tipo de enlaces, por ello en la (T_g) se da un reordenamiento de las cadenas poliméricas dando como resultado una variación en la estructura, esto puede ser muy útil en campos como los de estructuras y empaques.

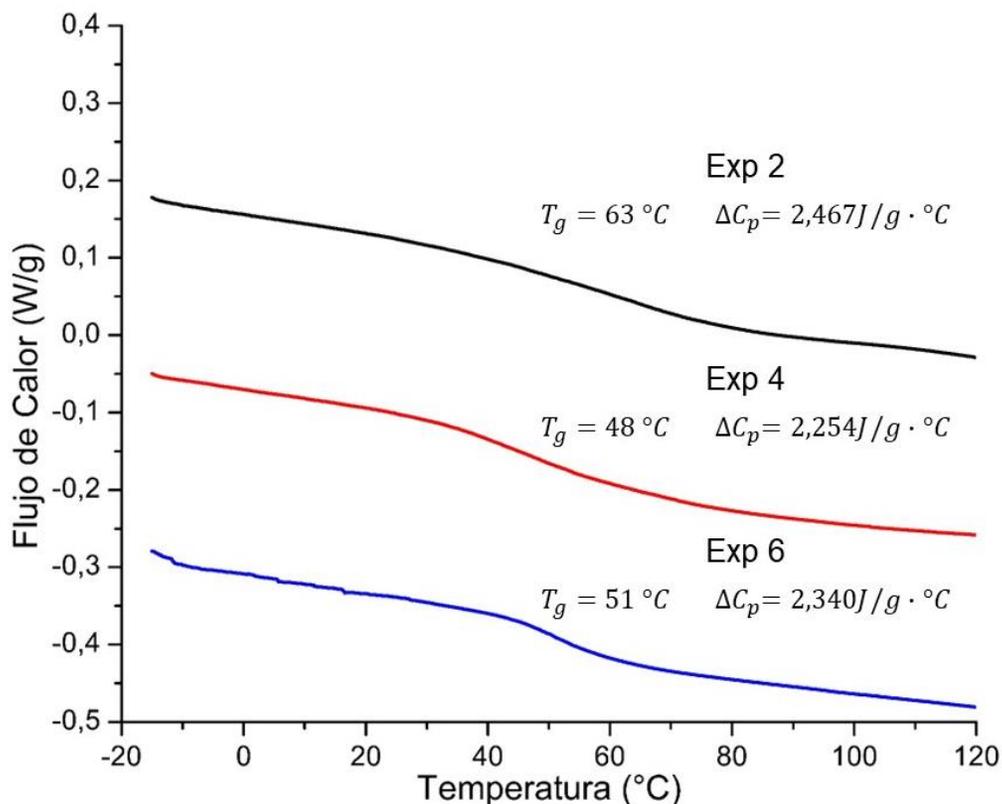


Figura 42. Temperatura de transición vítrea para los polímeros con exceso molar de ácido succínico

Por lo tanto, se puede afirmar que los materiales sintetizados todos presentan la característica de termoestabilidad, adicionalmente los materiales en estado sólido presentan (T_g) y (ΔC_p) altos quiere decir que incrementa las funcionalidades del material, haciendo de este un atractivo dentro de los materiales sintetizados bajo los principios de la química verde.

6.6.3 Estudio térmico por análisis termogravimétrico (TGA)

Para complementar el análisis térmico se realizó una caracterización por análisis termogravimétrico, el cual permite en un termograma observar los valores de temperatura de descomposición del material, evaluados en un rango de temperatura de 0 – 600°C, de igual manera como se hizo para la caracterización por DSC los resultados se agrupan dependiendo de las relaciones estequiométricas que sugiere el diseño experimental. Debido a que el termograma del análisis termogravimétrico no provee la suficiente información para diferenciar comportamientos se procede a trabajar gráficamente con la primera derivada del análisis termogravimétrico (DTGA), debido a que para polímeros esta brinda mayor información, además de que refleja los picos donde se da el porcentaje de degradación mayoritario del material.

En la figura 43 se encuentran consignados los termogramas de los experimentos con relación molar 1,665; en ellos es posible evidenciar tres transiciones térmicas (Experimentos 1 y 7), las dos primeras (entre 230 y 290°C) son atribuibles a cadenas poliméricas de interacciones débiles las cuales sufren esta degradación térmica. En los experimentos 8 y 9 se observa 1 sola transición en esta zona de temperatura lo que indica que las cadenas poliméricas lograron establecer interacciones más estables. Por último, la transición observada entre 370 y 380°C se atribuye a la descomposición de las cadenas que presentaron mayor rigidez en la estructura polimérica. Es conveniente resaltar que los tiempos de reacción elevados disminuyen la uniformidad en las cadenas poliméricas, es por ello que a 40 h horas de reacción se observa la mayor homogeneidad de los polímeros en estado líquido, de ahí que sean innecesarios los tiempos de síntesis extendidos.

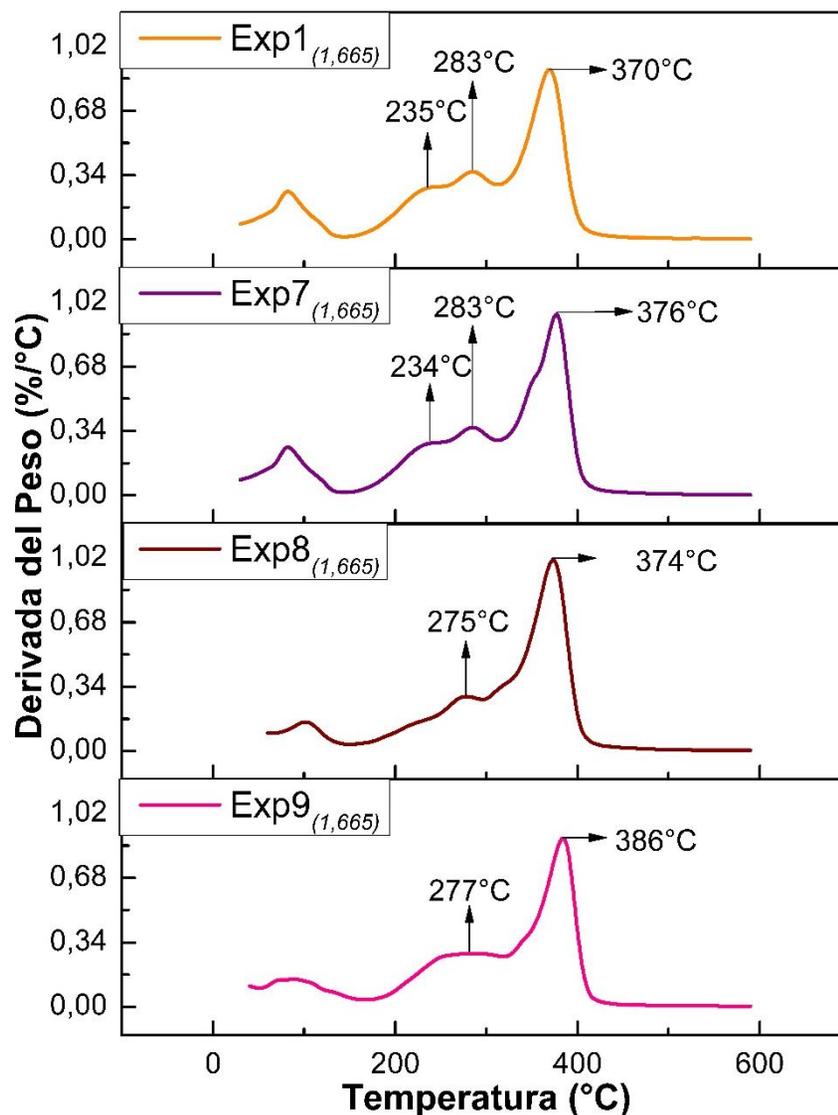


Figura 43. DTGA para los polímeros sintetizados con relación 1,665

En la figura 44 se presentan los DTGA para los polímeros obtenidos del exceso molar de xilitol, en ellos se confirma que el exceso de xilitol genera cadenas poliméricas con interacciones débiles, los cuales son de baja estabilidad; estas cadenas poliméricas están mayoritariamente en la composición del polímero, es por ello que el mayor porcentaje de pérdida de peso se presente en el rango de 210 – 270 °C, esto permite entender de que el material polimérico no presenta redes de cadenas poliméricas entrecruzadas que le confieran estabilidad térmica frente a la degradación, por otra parte, la última señal que aparece en el termograma entre el rango de 350 – 365 °C corresponde al cadenas poliméricas con mayor rigidez en la estructura del polímero, esto confirma que al no ser mayoritario el porcentaje de esta degradación los materiales poliméricos son de una

estabilidad térmica baja, sin perder su característica principal de termoestable a temperatura ambiente.

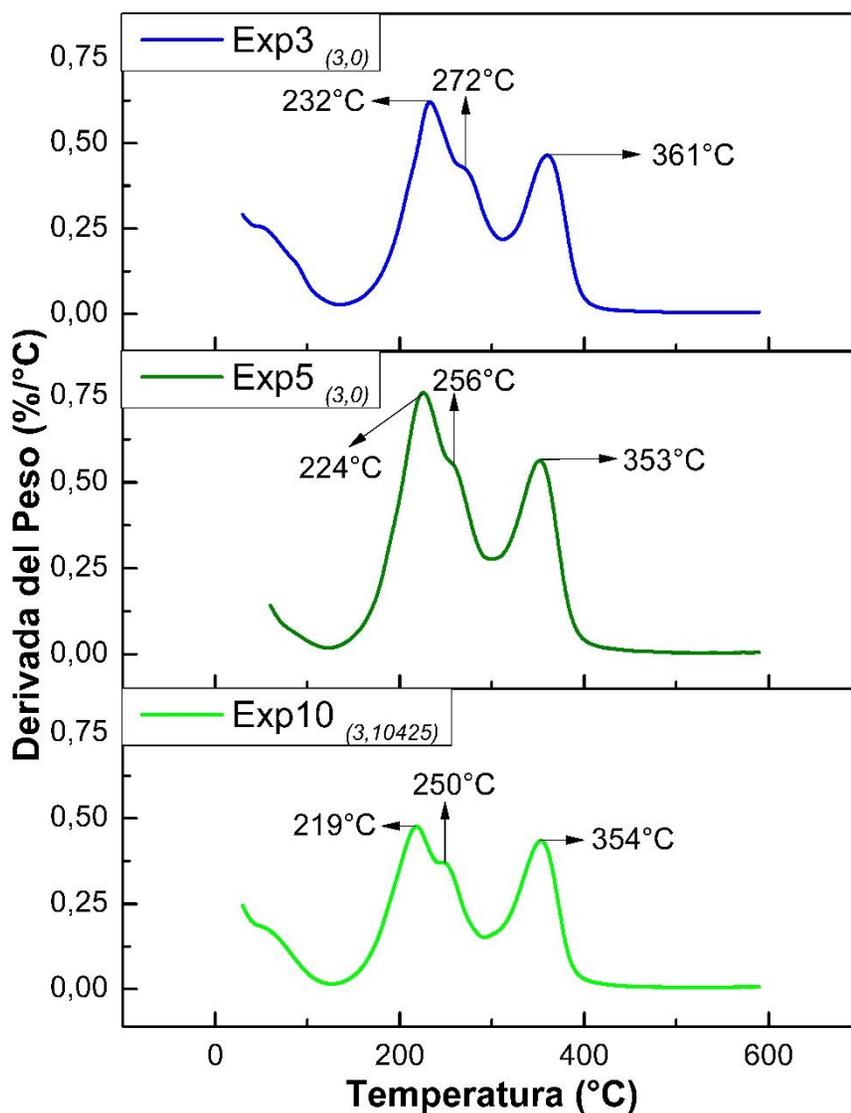


Figura 44. DTGA para los polímeros sintetizados con exceso molar de xilitol

Para las muestras sólidas obtenidas del diseño experimental se observa un comportamiento similar (figura 45), es decir dos transiciones, pero en la primera transición el porcentaje de degradación sufrido en el rango de temperatura entre 245 – 265 °C corresponde a residuales de cadenas poliméricas que no lograron incorporarse efectivamente en la estructura del material polimérico, este porcentaje de degradación es bajo, es decir que en el polímero mayoritariamente se presentaron cadenas poliméricas entrecruzadas, confiriéndole un estado de rigidez alto al material polimérico sintetizado. La última transición

se le atribuye a la descomposición de las cadenas poliméricas de un grado de entrecruzamiento mayor, las cuales al ser regulares hacen del polímero sintetizado un material homogéneo en cuanto a las estructuras poliméricas que este pueda presentar.

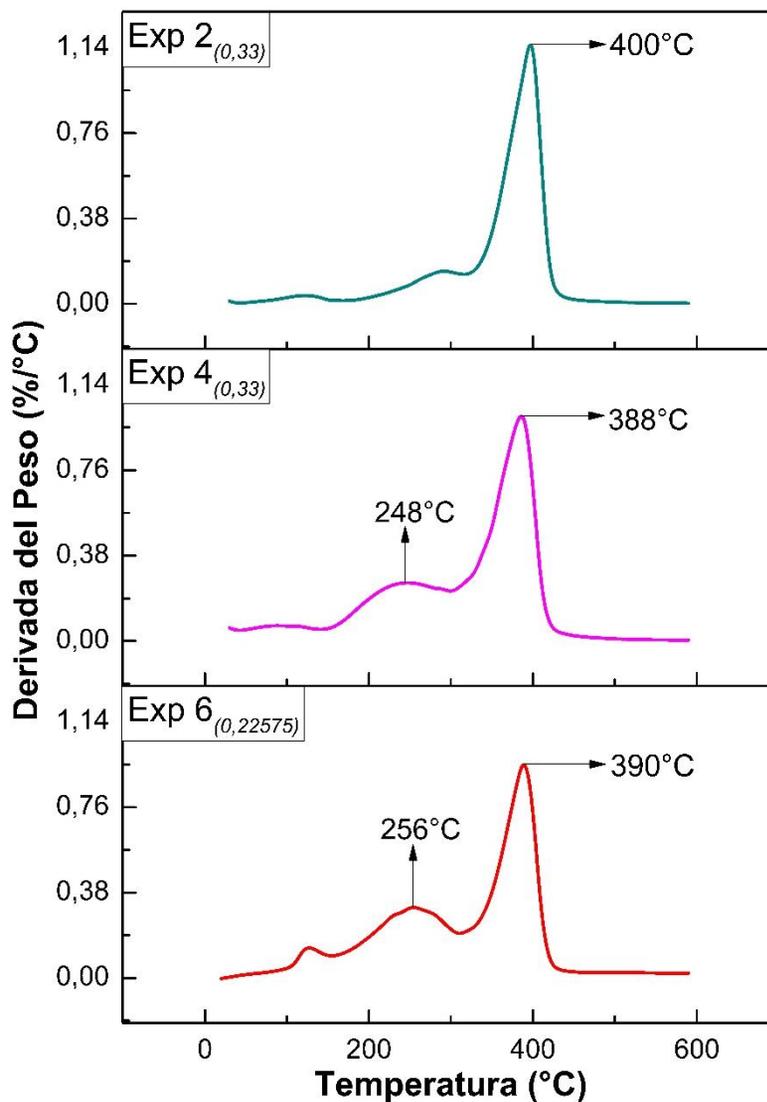


Figura 45. DTGA para los polímeros sintetizados con exceso molar de ácido succínico

En la figura 46 se presentan los termogramas para los polímeros sintetizados a partir de la relación molar xilitol:ácido succínico 1:1; en ellos se observa un comportamiento particular para este tipo de polímeros en estado sólido, presentando notablemente una sola transición térmica, la cual se asocia a la descomposición del material polimérico. La descomposición presentada en el rango de 385 – 405°C se debe a que las cadenas poliméricas presentes en la estructura se encuentran entrecruzadas, de ahí las altas temperaturas de

descomposición, adicionalmente las cadenas poliméricas al ser regulares y homogéneas presentan una única temperatura de descomposición, por lo tanto, se puede afirmar que el experimento B presento la mayor homogeneidad en la estructura polimérica, confiriéndole mayor estabilidad y temperaturas de descomposición superiores a las de los materiales poliméricos de estado líquido.

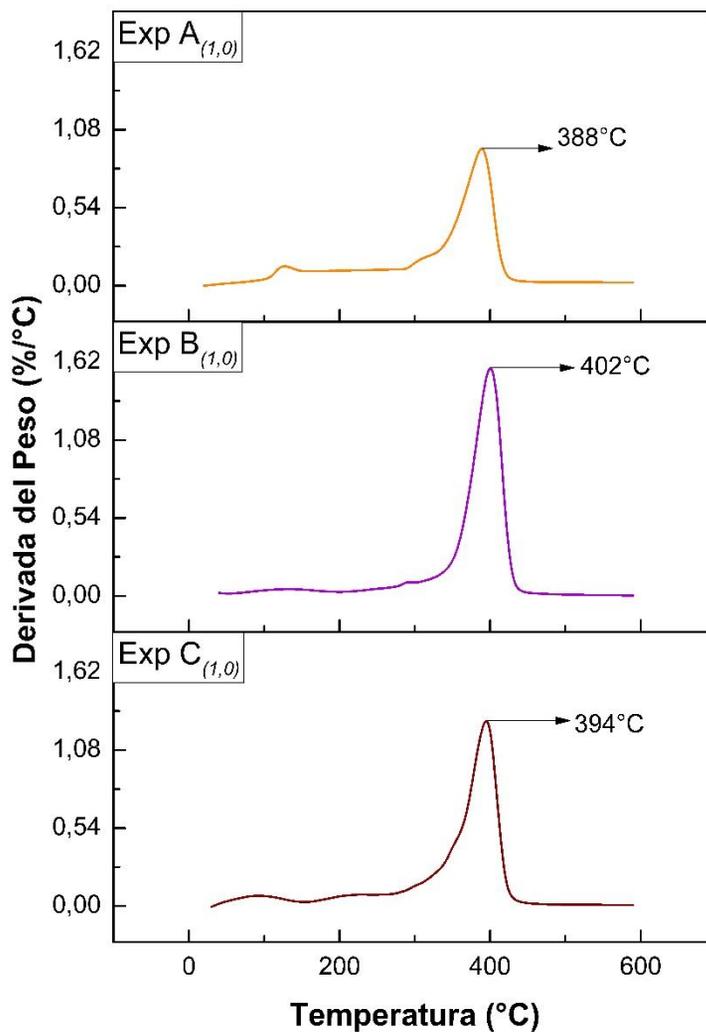


Figura 46. DTGA para los polímeros sintetizados relación molar de reactantes 1:1

Para hablar de una mayor estabilidad térmica en los polímeros sintetizados se deben de buscar valores altos de T_d , por lo tanto a mayor T_d mayor estabilidad en los materiales resultantes; es conveniente mencionar que los materiales en donde se observaron dos o más temperaturas de descomposición presentan diferentes fracciones del material polimérico, adicionalmente como ningún material en los DSC reflejó la temperatura de cristalización estos no presentan una fase cristalina, por lo tanto la aparición de diferentes

temperaturas de descomposición, los únicos polímeros que carecen de dos temperaturas de descomposición son los obtenidos en los experimentos adicionales (A,B,C), esto es atribuible a la uniformidad de las cadenas poliméricas que componen estas estructuras poliméricas. Es importante aclarar que en todos los termogramas las pérdidas de peso previas a los 200°C se atribuyen a solventes incluidos en el polímero (agua y/o limoneno).

De acuerdo a los resultados obtenidos de los análisis térmicos realizados a las muestras de los materiales poliméricos, es claro que ninguno de los polímeros sintetizados presenta temperaturas de fusión y cristalización, además si se tiene en cuenta los valores elevados de las temperaturas de descomposición, se puede afirmar que los polímeros sintetizados son materiales termoestables. Adicionalmente se realizó la tabla 19, en donde se recopila toda la información determinada en los análisis térmicos, permitiendo conocer detalladamente los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g), así como los valores de la capacidad calorífica (ΔC_p) y las temperaturas de descomposición (T_d) de cada uno de los materiales obtenidos.

Tabla 19. Propiedades calorimétricas determinadas para los polímeros sintetizados

EXPERIMENTO	ESTADO FÍSICO	T_g (°C)	ΔC_p (J/g.°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)
1	Líquido viscoso	10	1,943	283	370
2	Sólido	63	2,467	-	400
3	Líquido viscoso	5	2,364	232	361
4	Sólido blando	48	2,254	248	388
5	Líquido viscoso	-9	1,762	224	353
6	Sólido blando	51	2,340	256	390
7	Líquido viscoso	10	2,032	283	376
8	Líquido viscoso	1	2,107	275	374
9	Líquido viscoso	18	2,287	277	386
10	Líquido viscoso	-4	2,419	219	354
A	Sólido blando	-	-	-	388
B	Sólido blando	-	-	-	402
C	Sólido blando	-	-	-	394

6.7 PRUEBAS DE BIODEGRADABILIDAD

La biodegradabilidad es un factor muy importante a determinar en los materiales poliméricos sintetizados, porque de esta característica dependen sus posibles aplicaciones; por lo tanto, esta se determinó mediante diferentes metodologías (figura 47), una de ellas es la inmersión del polímero en suelo y la otra es inmersión del material en agua clean® ACF-SC, metodologías ya reportadas por (Villavicencio Romero, 2018), adicionalmente se realizó un proceso de degradación con lámparas UV (Janorkar et al., 2007), pero con inmersión en suelo, con el fin de observar si el proceso mejora los resultados del porcentaje de biodegradación de los materiales.

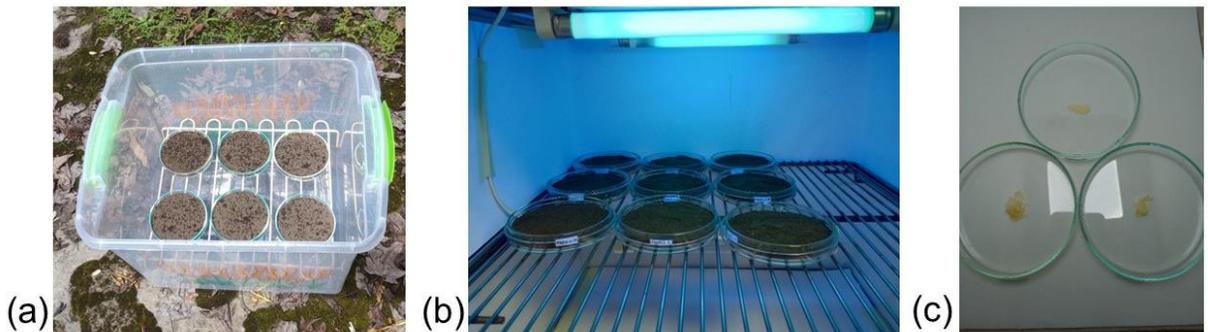


Figura 47. Montajes de las diferentes pruebas de biodegradabilidad a) inmersión en suelo con ambiente natural, b) inmersión en suelo con cámara UV, c) Aqua clean® ACF-SC.

6.7.1 Pruebas de biodegradabilidad en ambiente natural

Las pruebas de biodegradabilidad en ambiente natural se realizaron mediante inmersión en suelo, por lo cual, el grupo de investigación en Agroquímica proporcionó el suelo con las propiedades fisicoquímicas determinadas, en el requerimiento del suelo se realizó una petición específica y era entregar el suelo con mayor contenido de materia orgánica, esto con el fin de observar si esta propiedad tiene influencia directa sobre la biodegradabilidad del material.

De este modo la muestra de suelo proporcionada fue extraída de una de las fincas de la cooperativa SachaTambo situadas en la vereda San Joaquín, municipio de El Tambo, departamento del Cauca, a una altura de 1663 m.s.n.m, las propiedades determinadas de manera experimental se consignan en la tabla 20.

Tabla 20. Propiedades generales del suelo

PROPIEDADES DEL SUELO	
Espesor Horizonte A (cm)	10
Densidad aparente (g/cm³)	0,5242
Contenido de grava (%)	6,4519
Humedad de campo (%)	45,0181
Humedad higroscópica (%)	29,3421
Contenido de arena (%)	72,2996
Contenido de arcilla (%)	7,0350
Contenido de limo (%)	20,6653
Textura del suelo	Franco arenoso
Acidez Activa pasta saturada	5,3
Acidez intercambiable (meq/100g suelo seco)	1,8532
Acidez titulable (meq/100g suelo seco)	75,9647
Contenido de carbono orgánico (%)	17,2643
Contenido de Materia Orgánica (%)	29,7637
Contenido de Nitrógeno total (%)	0,4863
Contenido de Nitrógeno disponible (%)	0,0243
Relación C/N	35,7251

De acuerdo con lo mencionado por el director del grupo de investigación es un suelo con alto contenido de materia orgánica, esto debería de favorecer los procesos de biodegradación del material. Al observar los resultados obtenidos de la prueba de biodegradabilidad mediante inmersión de suelo en ambiente natural (tabla 21) realizada durante 30 días, se puede apreciar que los materiales con mayor porcentaje de biodegradación son los Experimentos 6 y B, esto se puede atribuir a que si bien son polímeros en estado sólido sus redes entrecruzadas no son tan estables frente a la radiación solar, a diferencia de los experimentos 2 y 4 que sus cadenas poliméricas están altamente entrecruzadas, dificultando el fraccionamiento con radiación solar porque sus enlaces son muy estables, esto coincide con los DSC debido a que este tipo de muestras tienen una capacidad calorífica alta, de ahí que sea difícil romper este tipo de enlaces.

Tabla 21. Resultados de pruebas de biodegradabilidad mediante inmersión en suelo con ambiente natural.

PXS (s)	#	Peso Inicial Pol. (g)	Peso Final Pol. (g)	ΔW (g)	Pérdida de peso (%)	%Biodegradación	σ	CV	\pm
Exp 2	A	0,0915	0,0875	0,004	4,3715	4,5266	0,1994	0,0440	0,4953
	B	0,1077	0,1029	0,0048	4,4568				
	C	0,0926	0,0882	0,0044	4,7516				
Exp 4	A	0,0791	0,0739	0,0052	6,5739	6,6156	0,1591	0,0240	0,3954
	B	0,0854	0,0796	0,0058	6,7915				
	C	0,0972	0,0909	0,0063	6,4814				
Exp 6	A	0,1138	0,1033	0,0105	9,2267	9,8367	0,5371	0,0546	1,3343
	B	0,1573	0,1415	0,0158	10,0445				
	C	0,0879	0,0789	0,009	10,2389				
Exp A	A	0,1435	0,1342	0,0093	6,4808	6,1688	0,2749	0,0445	0,6831
	B	0,1258	0,1183	0,0075	5,9618				
	C	0,0973	0,0914	0,0059	6,0637				
Exp B	A	0,2337	0,2047	0,029	12,4090	12,3989	0,2017	0,0162	0,5012
	B	0,0786	0,0687	0,0099	12,5954				
	C	0,0853	0,0749	0,0104	12,1922				
Exp C	A	0,1153	0,1102	0,0051	4,4232	4,3605	0,0688	0,0157	0,1710
	B	0,0915	0,0875	0,004	4,3715				
	C	0,1283	0,1228	0,0055	4,2868				

En la figura 48 se puede apreciar el montaje para la prueba de biodegradación, donde en un recipiente plástico y apoyados en cajas de Petri fue posible determinar la biodegradabilidad de los materiales, adicionalmente se observa el estado de los materiales resultantes de la prueba de biodegradabilidad.

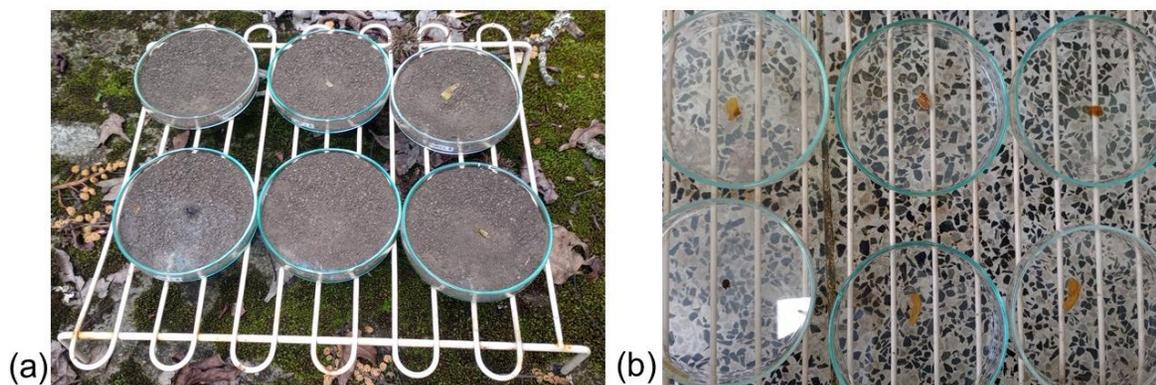


Figura 48. a) Montajes de la prueba de biodegradabilidad de inmersión en suelo con ambiente natural, b) Estado de los materiales poliméricos resultantes de la biodegradación

6.7.2 Pruebas de biodegradabilidad en Cámara UV

Al observar que las pruebas de biodegradabilidad en ambiente natural dejaron como resultado, que los productos obtenidos del proceso de poliesterificación son materiales biodegradables, se procede a buscar mejoras en el proceso de biodegradación, debido a esto se planteó una metodología de degradación del material con inmersión en suelo natural, pero en la presencia prolongada de lámparas UV; sin embargo al no contar con este tipo de equipos se procedió al diseño de una cámara de degradación UV. Adicionalmente se plantea este tipo de metodologías con el fin de acelerar los procesos de degradación, para efectos investigativos y comparativos, este proceso de determinación de la degradación se realizó con radiación continua UV durante 30 días.

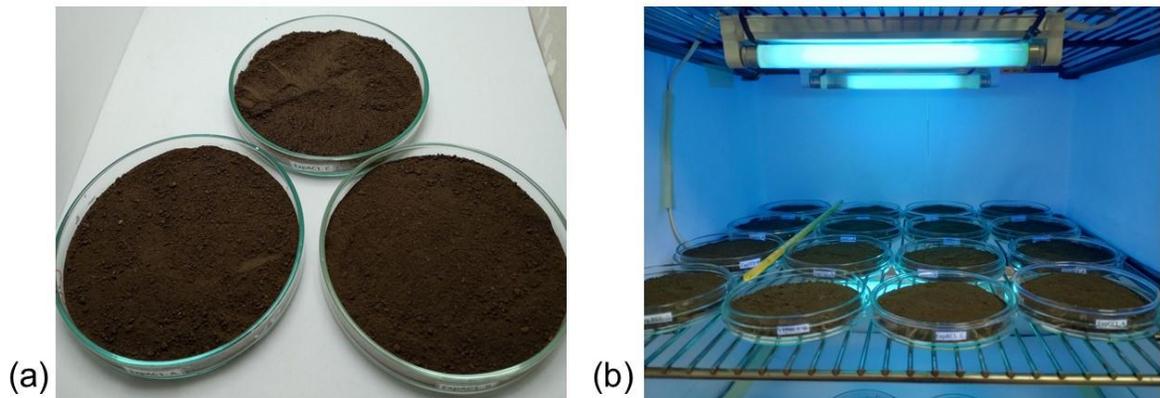


Figura 49. a) Montajes del triplicado en la prueba de biodegradabilidad de inmersión en suelo con lámparas UV, b) Cámara de degradación UV en funcionamiento

Para mayor certeza en los resultados y disminuir el error en el proceso se realizaron triplicados para cada muestra de polímero a analizar, adicionalmente todas las muestras fueron expuestas simultáneamente a la radiación UV (figura 49), por lo tanto, la cámara de degradación fue cerrada y no se abrió hasta que pasaron 30 días, para la manipulación de las muestras se requirió protección ocular con filtros UV.

PXS (s)	#	Peso Inicial Pol. (g)	Peso Final Pol. (g)	ΔW (g)	Pérdida de peso (%)	%Biodegradación	σ	CV	\pm
Exp 2	A	0,1743	0,1694	0,0049	2,8112	3,5923	0,6831	0,1901	1,6970
	B	0,1177	0,1129	0,0048	4,0781				
	C	0,0926	0,089	0,0036	3,8876				
Exp 4	A	0,0797	0,0768	0,0029	3,6386	3,5687	0,3139	0,0879	0,7798
	B	0,0744	0,072	0,0024	3,2258				
	C	0,0911	0,0876	0,0035	3,8419				
Exp 6	A	0,1138	0,0908	0,023	20,2108	20,3441	0,1191	0,0058	0,2959
	B	0,1272	0,1012	0,026	20,4402				
	C	0,0839	0,0668	0,0171	20,3814				
Exp A	A	0,153	0,1332	0,0198	12,9411	13,0303	1,1893	0,0912 7	2,9546
	B	0,1199	0,1028	0,0171	14,2618				
	C	0,1573	0,1386	0,0187	11,8881				
Exp B	A	0,2337	0,1747	0,059	25,2460	25,3279	1,5492	0,0611	3,8485
	B	0,1174	0,0858	0,0316	26,9165				
	C	0,0806	0,0614	0,0192	23,8213				
Exp C	A	0,2335	0,2216	0,0119	5,0963	5,3668	0,4668	0,0869	1,1596
	B	0,2138	0,2029	0,0109	5,0982				
	C	0,1253	0,1179	0,0074	5,9058				

Tabla 22. Resultados de pruebas de biodegradabilidad mediante inmersión en suelo con lámparas UV.

Analizando los resultados consignados en la tabla 22, se puede afirmar que la metodología de degradación con lámparas UV incrementó considerablemente la pérdida de peso de los materiales, esto significa que la radiación UV favorece la ruptura de los enlaces que están formando las redes entrecruzadas entre las cadenas poliméricas, de ahí que los materiales incrementen el valor de degradación con esta metodología, es importante resaltar que los experimentos 6 y B fueron los que mayor degradación presentaron superando valores del 20%, pérdida de peso que es alta si se tiene en cuenta que el periodo de evaluación es de 30 días, por lo tanto el material se puede degradar en tiempos más cortos. Ahora se deben de realizar análisis posteriores para conocer los efectos de este proceso de degradación en el suelo, se sugiere un seguimiento por espectrometría de masas para conocer los compuestos generados post biodegradación.

Adicionalmente se realizó un seguimiento por espectrometría de masas a los polímeros resultantes de este proceso de degradación, dejando como resultado variaciones significativas. Inicialmente los polímeros presentaban diferentes distribuciones de pesos moleculares con formas gaussianas muy definidas (figura 50) , permitiendo entender que existe una regularidad en las cadenas poliméricas, así como una uniformidad en las redes de entrecruzamiento formadas, pero estas distribuciones cambian en los espectros

finalizada la prueba de biodegradabilidad, debido a que se presenta un fraccionamiento de las cadenas poliméricas por lo tanto las distribuciones se ven desplazadas hacia la abundancia de la unidad monomérica.

Algo que se puede plantear aquí es que la degradación del material polimérico se presenta eficientemente, generando directamente unidades monoméricas del polímero, o la otra situación puede ser que el fraccionamiento está generando cadenas poliméricas de bajo peso molecular que con un mayor tiempo de degradación se podrían generar las respectivas unidades monoméricas.

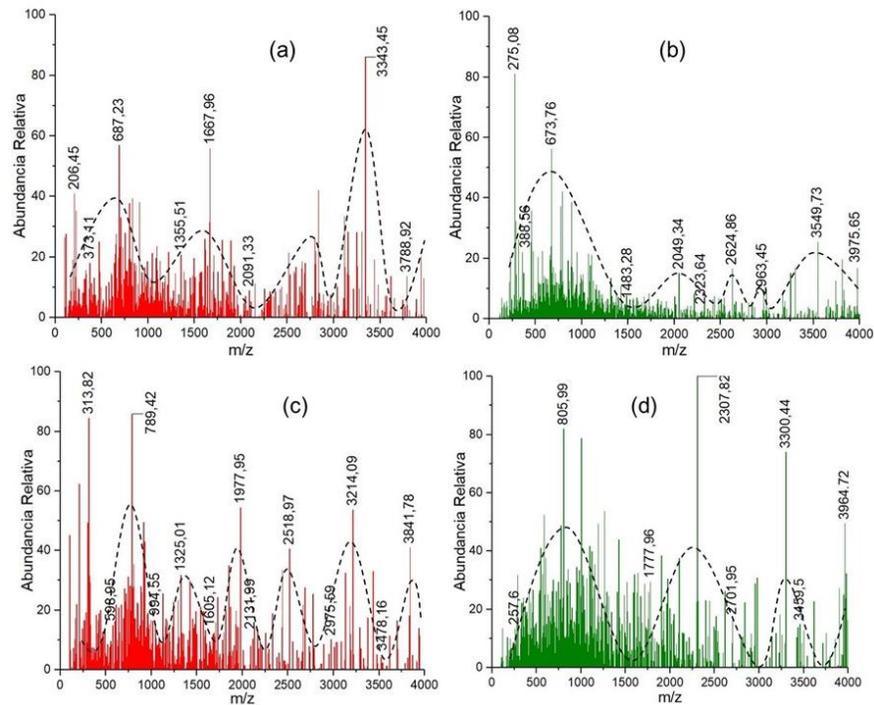


Figura 50. a) Experimento 6 antes de la degradación, b) experimento 6 pasados los 30 días de degradación, c) Experimento B sin degradar, d) experimento B degradado.

6.7.3 Pruebas de biodegradabilidad en aqua clean® ACF-SC

La biodegradabilidad en aqua clean fue estudiada para el polímero que mayor biodegradación presentó en las pruebas (tabla 19), de los resultados presentados el experimento B fue el polímero con mejores características de biodegradabilidad, por tal motivo se realizó la prueba con este material. Teniendo en cuenta el ambiente de degradación el porcentaje de degradación mayoritario se dio en suelo (ambiente natural y cámara UV), a diferencia de la degradación presentada en una solución de 1000 ppm de

Aqua Clean® ACF-SC, esto se puede atribuir a una mayor variedad de especies de microorganismos, es importante mencionar que tanto el suelo como el Aqua clean fueron medios indicados para degradar el material en mayor o menor medida; en el agua se observó también una pérdida de peso superior al valor determinado en las pruebas de solubilidad, esto se atribuye a que las pérdidas de peso no solamente son producto de la hidrólisis y solvatación del material, sino de la disociación de los enlaces a través del tiempo.

	PXS	#	Peso Inicial PXS W_i (g)	Peso Final PXS W_f (g)	ΔW	Pérdida de peso (%)	%Biodegradación	σ	CV	\pm
AQUACLEAN + POLÍMERO	Exp B	A	0,1034	0,0929	0,0105	10,1547	10,0693	0,0834	0,0083	0,2072
		B	0,0924	0,0831	0,0093	10,0649				
		C	0,1682	0,1514	0,0168	9,9881				
AQUACLEAN + SUELO + POLÍMERO	Exp B	A	0,2248	0,1843	0,0405	18,0160	18,0779	0,0709	0,0039	0,1760
		B	0,1218	0,0998	0,022	18,0624				
		C	0,0683	0,0559	0,0124	18,1552				
SUELO + AGUA+ POLÍMERO	Exp B	A	0,1796	0,1556	0,024	13,3630	13,5571	0,2770	0,0204	0,6881
		B	0,1528	0,1316	0,0212	13,8743				
		C	0,1325	0,1147	0,0178	13,4339				
AGUA + POLÍMERO	Exp B	A	0,2547	0,2495	0,0052	2,0416	2,0560	0,0125	0,0061	0,0312
		B	0,1114	0,1091	0,0023	2,0646				
		C	0,1843	0,1805	0,0038	2,0618				

Tabla 23. Resultados de pruebas de biodegradabilidad mediante inmersión en aquaclean

De la tabla 23 es conveniente resaltar que el sistema aquaclean + suelo + polímero es un sistema con resultados muy prometedores, debido a que, al mejorarse la biodegradación por efectos de la humedad del agua y el incremento de microorganismos, hace del sistema un medio de degradación que a futuro se puede estudiar con variables establecidas, mejorando los procesos de biodegradación de este tipo de materiales poliméricos.

6.7.4 Comparación con la biodegradabilidad de los polímeros obtenidos por síntesis enzimática.

Analizando los resultados de biodegradabilidad obtenidos por (Villavicencio Romero, 2018) es posible concluir que los polímeros sintetizados por las diferentes metodologías presentan diferentes propiedades moleculares, sin embargo los polímeros donde el grado de entrecruzamiento es menor y las cadenas poliméricas de la estructura no han formado redes estables, se pueden presentar porcentajes de biodegradación altos, sin embargo, los

materiales con un exceso molar de ácido succínico y tiempos de reacción prolongados, generaron materiales con alta estabilidad a tal punto de formar redes de cadenas poliméricas tan estables que su biodegradación se dificulta al no poder ingresar a la matriz polimérica agua, radiación o microorganismos que faciliten la ruptura de los enlaces estables, ruptura que se ve reflejada en las diferentes pérdidas de peso denominadas biodegradación del material.

6.8 COMPARACIÓN DE METODOLOGÍAS DE SÍNTESIS DE LOS pXS's

Los resultados obtenidos en los dos tipos de metodologías son variados debido a que cada metodología permite la obtención de materiales con características diferentes, la síntesis de polímeros de xilitol y ácido succínico vía enzimática (Villavicencio Romero, 2018) dejó como resultado polímeros de bajo peso molecular pero con una característica particular, una distribución de cadenas poliméricas lineales, esto permite que mediante procesos de co-polimerización se pueda dar una extensión a esas cadenas poliméricas incrementando su peso molecular pero sin afectar la estructura, esto hace que los materiales sintetizados sean termoestables pero que en su mayoría el estado físico sea líquido, de igual manera se obtienen materiales en estado sólido pero con una rigidez alta y solubilidad baja, esto si bien es funcional dificulta la biodegradación de los materiales, por ende su aplicación en diversos campos. Algo positivo para resaltar con respecto al cambio de metodologías es que respecto a la planteada por (Liz-Andela et al., 2017), estas nuevas metodologías son completamente amigables con el medio ambiente, es por ello que la contribución en el campo científico es prominente debido a que de las metodologías empleadas se obtienen materiales completamente biodegradables disminuyendo así la carga contaminante después de su uso y tiempo de vida.

Ahora como el factor a optimizar era el peso molecular de los polímeros de xilitol y ácido succínico vía poliesterificación química, esto se logró cambiando el solvente de reacción, gracias a que el limoneno permitía mayor aplicación de energía en la etapa de poliesterificación, los materiales obtenidos presentaron un peso molecular mayor, para los polímeros en estado líquido oscilaba entre los 4000 – 8500 Daltons y para los materiales poliméricos en estado sólido 15000 – 23000 Daltons, superando por mucho los pesos moleculares obtenidos mediante la metodología enzimática. Ahora si lo que se buscaba eran mejorar las propiedades térmicas, este tipo de materiales sintetizados vía

poliesterificación química presentaron mejores características de termoestabilidad, además de que su temperatura de degradación es mayor y su homogeneidad en la distribución de las cadenas poliméricas es mayor gracias a que se forman redes entrecruzadas de mayor estabilidad confiriéndole propiedades a los materiales como temperaturas de transición vítrea más altas y estabilidad térmica mayor.

Tabla 24. Comparación de los resultados obtenidos en las metodologías de síntesis (enzimática y convencionalmente)

	METODOLOGÍA DE SÍNTESIS	
	ENZIMATICAMENTE	CALENTAMIENTO CONVENCIONAL
ESTADO FÍSICO	Se obtienen polímeros mayoritariamente en estado líquido y algunos en estado sólido	Se obtienen polímeros en estado líquido y sólido, los materiales sólidos tienen apariencia de plástico
COLORACIÓN	Se obtienen polímeros con variación en la tonalidad de marrón (Marrón claro - oscuro).	Los polímeros obtenidos tienen coloración amarilla en diferentes tonalidades al igual que marrón.
SOLUBILIDAD	En agua los polímeros son solubles y parcialmente solubles, la solubilidad depende del estado físico del material	
PESO MOLECULAR	Polímeros líquidos: 1000-1300 Daltons Polímeros sólidos: 1200-1700 Daltons	Polímeros líquidos: 4000-8500 Daltons Polímeros sólidos: 15000-23000 Daltons
ESTRUCTURA	Lineales, ramificados y entrecruzados	
COMPORTAMIENTO TERMICO	Termoestables hasta 350°C	Termoestables hasta 400°C
BIODEGRADACIÓN	Los porcentajes de biodegradabilidad oscilan del 5 – 20 %	Los porcentajes de biodegradabilidad oscilan del 9 – 25 %

6.9 PROPUESTA ESTRUCTURAL Y APLICACIONES POTENCIALES DE LOS pXS's

En la figura 51 se presenta una estructura posible para un polímero ramificado de xilitol y ácido succínico, este tipo de estructuras predominan en los polímeros de estado físico líquido (Experimentos 1,3,5,7,8,9,10), debido a una alta disposición de grupos hidroxilos se presenta una elevada solubilidad en agua, esto se presenta porque las interacciones del agua con los grupos hidroxilos son efectivas, por consiguiente este tipo de polímeros tienen aplicaciones varias en el campo de la medicina, donde pueden ser empleados para conformar cadenas poliméricas de mayor peso molecular que puedan permitir la inserción

y estabilidad mediante enlaces covalentes fármacos de la familia de las aspirinas (grupos carbonilos presentes en sus estructuras), así mismo, podrían permitir una liberación controlada y prolongada del fármaco específico en condiciones fisiológicas normales, esto le confiere al material polimérico sintetizado propiedades de efecto antiinflamatorio (Dasgupta, Movva, Chatterjee, & Madras, 2017)

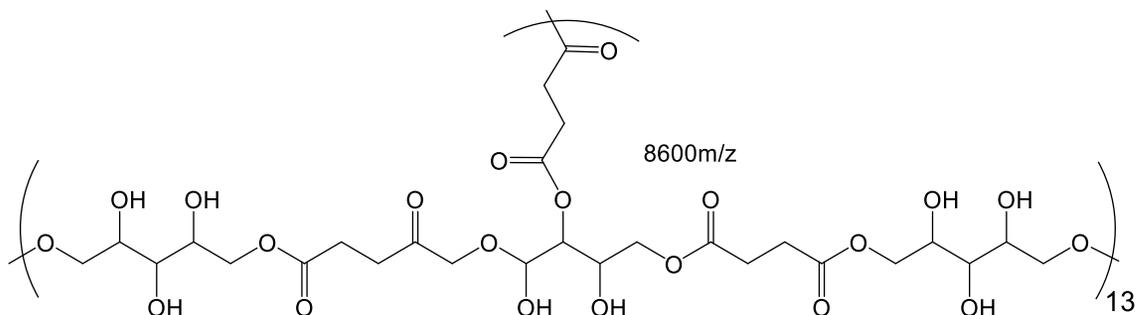


Figura 51. Estructura propuesta para un pXS ramificado de 13 unidades monoméricas el cual presenta un peso molecular de 8600 D

Dentro de los campos que pueden beneficiarse con esta investigación y obtención de nuevos materiales polimérico se encuentra la industria alimenticia, esto es posible porque los oligómeros provenientes de carbohidratos tienen una amplia variedad de aplicaciones, debido a que su solubilidad en agua facilita la biocompatibilidad, inclusive podrían representar una pequeña fracción de aporte calórico como producto alimenticio (Vazques, Alonso, Domínguez, & Parajó, 2001).

Por otra parte, los pXS's 2,4 y 6 se diferencian notablemente de los demás materiales obtenidos, porque presentan características completamente diferentes, puesto que provienen de los mismos monómeros, la misma cantidad de solvente y condiciones de síntesis similares, su variación se debe a que presentan una estructura molecular diferente ya que su distribución de cadenas poliméricas se predispone diferente, formando redes entrecruzadas que le confieren características particulares al material, es posible que la estructura del este tipo de polímeros sea similar a la que se presentada en la Figura 52, el espectro infrarrojo de estos materiales demuestra una disminución bastante notable en la banda que corresponde a los grupos hidroxilos, lo cual evidencia la aparición de ramificaciones que por la cantidad de energía aplicada a la reacción empiezan a entrecruzarse, lo anterior se produce debido a un exceso de ácido succínico en la carga de monómeros (relación xilitol: ácido succínico 1:3). Los pesos moleculares de esos materiales en estado sólido son los más altos del diseño experimental oscilando entre 15000 – 23000 Daltons

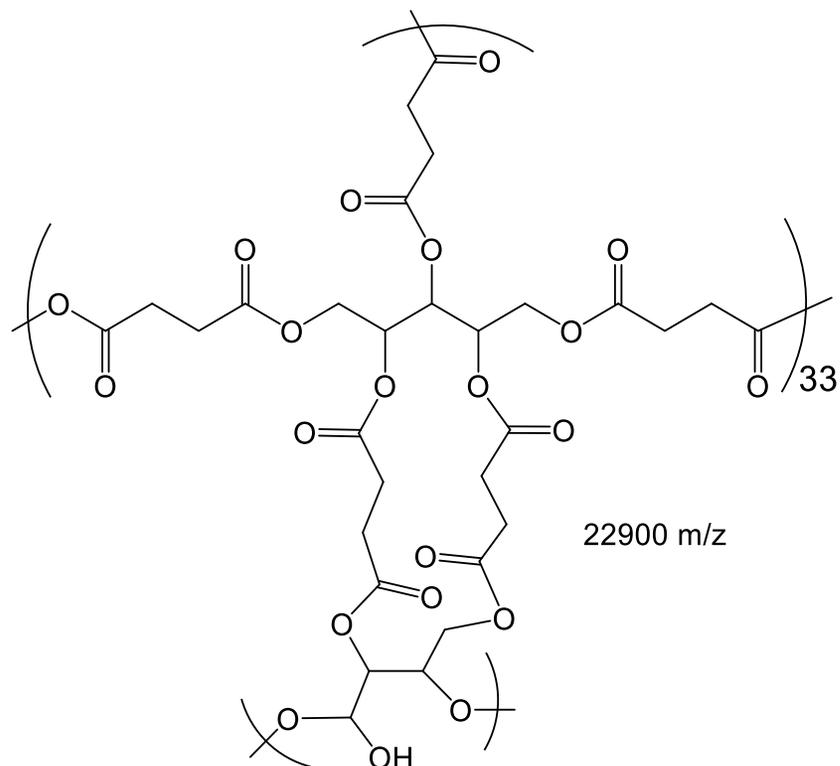


Figura 52. Estructura propuesta para un pXS ramificado de 33 unidades monoméricas el cual presenta un peso molecular de 22900 D

Este tipo de materiales poliméricos se pueden considerar como resinas rígidas, termoestables y de buena estabilidad mecánica, de ahí que la funcionalidad y aplicaciones de los materiales poliméricos sintetizados sea variada, este tipo de materiales pueden ser utilizados en campo de la ingeniería y construcción, porque pueden ser empleados como material de soporte o tuberías, gracias a su elevada rigidez y estabilidad. (Martinelli, Froimowicz, Calderon, & Strumia, 2003). Debido a que son materiales biodegradables su carga contaminante es menor en el medio ambiente, por lo tanto, pueden ser empleados como materiales de un solo uso (Riyajan, 2015), se encuentra reportado que polímeros de galactitol son aptos para uso en ingeniería de tejidos, debido a las diversas propiedades mecánicas que este tipo de materiales presentan, adicionalmente presentan gracias a sus propiedades estructurales procesos de liberación de fármacos de manera controlada (Natarajan et al., 2017)

7. CONCLUSIONES

- Se aprovecharon residuos industriales de la industria azucarera en la formación de polímeros de xilitol y ácido succínico, proporcionando además de una alternativa ambiental positiva, la formación de materiales poliméricos de carácter verde.
- Las características de los materiales poliméricos generados se modularon al variar las condiciones de reacción y las cantidades estequiométricas. De esta manera, cuando hubo exceso molar de xilitol se obtuvo un material líquido y viscoso; por su parte, cuando hubo exceso molar de ácido succínico se obtuvieron materiales sólidos termoestables y biodegradables.
- El reflujo en limoneno como solvente significó un éxito importante porque no sufrió cambios que advirtieran descomposición y tampoco interfirió los procesos de polimerización. El resultado obtenido es comparable con el alcanzado con el tolueno, pero con menor riesgo en cuanto a su manipulación y mayor potencial de biodegradabilidad de los productos obtenidos.
- Emplear solventes verdes, así como materias primas de fuentes renovables, favorece que los materiales sintetizados presenten características de biodegradabilidad.
- El diseño experimental produjo resultados que llevaron a concluir que el tiempo no afecta significativamente el peso molecular de los polímeros sintetizados y que la variable más importante para la obtención de pesos moleculares altos es la relación molar de xilitol y ácido succínico.

8. RECOMENDACIONES

- Continuar con los procesos de poliesterificaciones con relaciones de sustratos donde el exceso sea de ácido succínico para conocer la estabilidad y propiedades térmicas de estos materiales
- Realizar los procesos de biocompatibilidad de los materiales sintetizados, de este modo ampliar la variedad de aplicaciones del polímero.
- Realizar un seguimiento a los procesos de biodegradación con el uso de técnicas específicas como cámaras de ambientes controlados, de este modo conocer las rutas de degradación del material.

9. BIBLIOGRAFIA

- Alder, C. M., Hayler, J. D., Henderson, R. K., Redman, A. M., Shukla, L., Shuster, L. E., & Sneddon, H. F. (2016). Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. *Green Chemistry*, 18(13), 3879–3890. <https://doi.org/10.1039/c6gc00611f>
- Amaral-Zettler, L. A., Zettler, E. R., & Mincer, T. J. (2020). Ecology of the plastisphere. *Nature Reviews Microbiology*, 18(3), 139–151. <https://doi.org/10.1038/s41579-019-0308-0>
- Baekeland, L. H. (1909). Original papers: The synthesis, constitution, and uses of bakelite. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1(3), 149–161. <https://doi.org/10.1021/ie50003a004>
- Baharu, M. N., Kadhum, A. A. H., Al-Amiery, A. A., & Mohamad, A. B. (2015). Synthesis and characterization of polyesters derived from glycerol, azelaic acid, and succinic acid. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8(1), 31–38. <https://doi.org/10.1080/17518253.2014.991810>
- Balaji, A. B., Pakalapati, H., Khalid, M., Walvekar, R., & Siddiqui, H. (2017). Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers. In *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00001-8>
- Brown, M. E. (2004). Introduction to thermal analysis. In *Kluwer Academic Publishers* (Vol. 1). [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87162-x](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87162-x)
- Bruggeman, J. P., Bettinger, C. J., & Langer, R. (2010). Biodegradable xylitol-based elastomers: In vivo behavior and biocompatibility. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 95(1), 92–104. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32733>
- Callister, W., & Rethwish, D. (2009). *Materials Science and Engineering An Introduction*. Wiley.
- Castellanos, F. (2007). *Biotransformación de limoneno, α - pineno y aceites esenciales de naranja y mandarina empleando Aspergillus niger*. 123. Retrieved from <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2007/124114.pdf>
- Chalmers, J. M., & Griffiths, P. R. (2002). Handbook of Vibrational Spectroscopy. In *Wiley* (Vol. 1). [https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(02\)00151-8](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(02)00151-8)
- Cienytech. (2014). Miscibilidades entre disolventes. In *Cienytech Soluciones*.
- Crecelius, A. C., Baumgaertel, A., & Schubert, U. S. (2009). Tandem mass spectrometry of synthetic polymers. *Journal of Mass Spectrometry*, 44(9), 1277–1286. <https://doi.org/10.1002/jms.1623>
- Dasgupta, Q., Movva, S., Chatterjee, K., & Madras, G. (2017). Controlled release from aspirin based linear biodegradable poly(anhydride esters) for anti-inflammatory activity.

International Journal of Pharmaceutics, 528(1–2), 732–740.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.06.065>

Del Rio, A. (2022). La revista del sector Hortofrutícola. *Mercados*.

Dubé, M. A., & Salehpour, S. (2014). Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology. *Macromolecular Reaction Engineering*, 8(1), 7–28.
<https://doi.org/10.1002/mren.201300103>

Durkee, J. B. (2013). Cleaning with Solvents: Science and Technology. In *Cleaning with Solvents: Science and Technology*. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-02161-8>

Fiehn, O. (2008). Extending the breadth of metabolite profiling by gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 27(3), 261–269.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.01.007>

Galbis, J. A., García-Martín, M. D. G., De Paz, M. V., & Galbis, E. (2016). Synthetic Polymers from Sugar-Based Monomers. *Chemical Reviews*, 116(3), 1600–1636.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00242>

Gallard - Schlesinger Chemical . (1979). Determinacion de la viscosidad en polímeros. In *Viscosidad* (p. 20). Retrieved from
<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/4295/Capitulo2.pdf>

Gandini, A., & Lacerda, T. M. (2015). From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Progress in Polymer Science*, 48, 1–39.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002>

Gandini, A., Lacerda, T. M., Carvalho, A. J. F., & Trovatti, E. (2016). Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chemical Reviews*, 116(3), 1637–1669. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00264>

Gaulitz, G., & Vo-Dinh, T. (2003). Handbook of Spectroscopy. In *Wiley* (2nd ed., Vol. 1).
<https://doi.org/10.1021/ja033666c>

Griskey, R. G. (1995). Polymer Process Engineering. In *Springer Science + Business Media*.

Gutiérrez, M. C., & Droguet, M. (2002). La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: Identificación de compuestos causantes de mal olor. *Boletín Intexter Del Instituto de Investigacion Textil y de Cooperacion Industrial (U.P.C.)*, (122), 35–41.

Hester, R., & Harrison, R. (2019). Plastics and the environment. In *Royal Society of Chemistry*. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0571-2_12

Holcapek, M., & Byrdwell, W. C. (2017). Handbook of Advanced Chromatography /mass Spectrometry Techniques. In *Academic Press Inc*. <https://doi.org/10.1016/c2016-0-01418-3>

- Hricovíniová, Z. (2013). Xylans are a valuable alternative resource: Production of d-xylose, d-lyxose and furfural under microwave irradiation. *Carbohydrate Polymers*, 98(2), 1416–1421. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.066>
- International Organization of Standardization. (2012). *International Organization of Standardization ISO 3528* (Vol. 3, p. 9). Vol. 3, p. 9.
- Jahandideh, A., & Muthukumarappan, K. (2016). Synthesis, characterization and curing optimization of a biobased thermosetting resin from xylitol and lactic acid. *European Polymer Journal*, 83, 344–358. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.033>
- Janorkar, A. V., Metters, A. T., & Hirt, D. E. (2007). Degradation of Poly(L-Lactide) Films Under Ultraviolet - Induced Photografting and sterilization conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1042–1047. <https://doi.org/10.1002/app>
- Kariduraganavar, M. Y., Kittur, A. A., & Kamble, R. R. (2014). Polymer Synthesis and Processing. In *Natural and Synthetic Biomedical Polymers* (1st ed.). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396983-5.00001-6>
- Kemp, A. R., & Peters, H. (1941). Viscosity - Molecular Weight of rubber. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1263–1269.
- Kobayashi, S. (2015). Enzymatic ring-opening polymerization and polycondensation for the green synthesis of polyesters. *Polymers for Advanced Technologies*, 26(7), 677–686. <https://doi.org/10.1002/pat.3564>
- Kobayashi, S. (2017). Green polymer chemistry: new methods of polymer synthesis using renewable starting materials. *Structural Chemistry*, 28(2), 461–474. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0861-3>
- Kulicke, W.-M., & Clasen, C. (2004). Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes. In *Springer Laboratory*.
- Lee, M. S. (2012). Mass Spectrometry Handbook. In *Wiley*.
- Liu, Z., Bhandari, B., Prakash, S., Mantihal, S., & Zhang, M. (2019). Linking rheology and printability of a multicomponent gel system of carrageenan-xanthan-starch in extrusion based additive manufacturing. *Food Hydrocolloids*, 87(June 2018), 413–424. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.08.026>
- Liz-Andela, N. I., Benitez, R., Martin-Franco, J., & Rojas, G. (2017). Tunable polyesterification of xylitol: from linear to crosslinked structures. *Polymer International*, 66(4), 532–539. <https://doi.org/10.1002/pi.5301>
- Maloof, K. A., & Tucker, K. R. (2023). Mass Spectrometry Imaging in Food and Environmental Chemistry. In *Handbook of Environmental Chemistry* (Vol. 119). https://doi.org/10.1007/698_2022_884

- Martinelli, M., Froimowicz, P., Calderon, M., & Strumia, Y. M. (2003). Materiales Poliméricos Funcionalizados Parte I: Síntesis y polimerización de monómeros funcionalizados. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(4), 30–47.
- McKie, J. E., & Brandts, J. F. (1972). High Precision Capillary Viscometry. *Methods in Enzymology*, 26(C), 257–288. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(72\)26014-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(72)26014-1)
- Mena Orduz, G. A. (2020). Estudio de la viabilidad técnica y económica para la producción de Xilitol a partir del bagazo de caña de azúcar (Vol. 21). Universidad de los Andes.
- Mosquera Ramirez, M. F. (2019). *Poliesterificación de xilitol y ácido succínico asistida por microondas*. Universidad del Cauca.
- Mosquera, M., Orozco, F., Benítez, R., Martin, J., & Rojas, G. (2021). Controlled branching by step-growth polymerization of xylitol and succinic acid via microwave irradiation. *ACS Omega*, 6(22), 13987–13994. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05875>
- Natarajan, J., Movva, S., Madras, G., & Chatterjee, K. (2017). Biodegradable galactitol based crosslinked polyesters for controlled release and bone tissue engineering. *Materials Science and Engineering C*, 77, 534–547. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.160>
- Nguyen, H., Qi, P., Rostagno, M., Feteha, A., & Miller, S. (2012). The quest for high glass transition temperature bioplastics. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(00), 3–38. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>
- Ramírez Alfonso, S. M., & Reyes Nieto, M. C. (2017). *Aprovechamiento de residuos lignocelulósicos de la Ananas comosus (piña) para la producción de xilitol por hidrólisis enzimática*. Fundación Universidad de América.
- Ramos, O. G. (2005). Caña de azúcar en Colombia. *Revista de Indias*, LXV, 233. Retrieved from www.oscargerdoramos.nom.co
- Reddy, S., & Lau, W. (2021). *Breaking the Plastic Wave: Top Findings for Preventing Plastic Pollution*. 1–78. Retrieved from <https://www.pewtrusts.org/en>
- Riyajan, S. A. (2015). Robust and biodegradable polymer of cassava starch and modified natural rubber. *Carbohydrate Polymers*, 134, 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.038>
- Robinson, J. W. (2017). Practical handbook of spectroscopy. In *Practical Handbook of Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1201/9780203742433>
- Rodríguez, E., & Villegas, E. (2012). Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico. *Métodos y Materiales*, 2(1), 25–32. <https://doi.org/10.15517/mym.v2i1.13470>
- Salma, A., Djelal, H., Abdallah, R., Fourcade, F., & Amrane, A. (2021). Platform molecule from sustainable raw materials; case study succinic acid. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 38(2), 215–239. <https://doi.org/10.1007/s43153-021-00103-8>

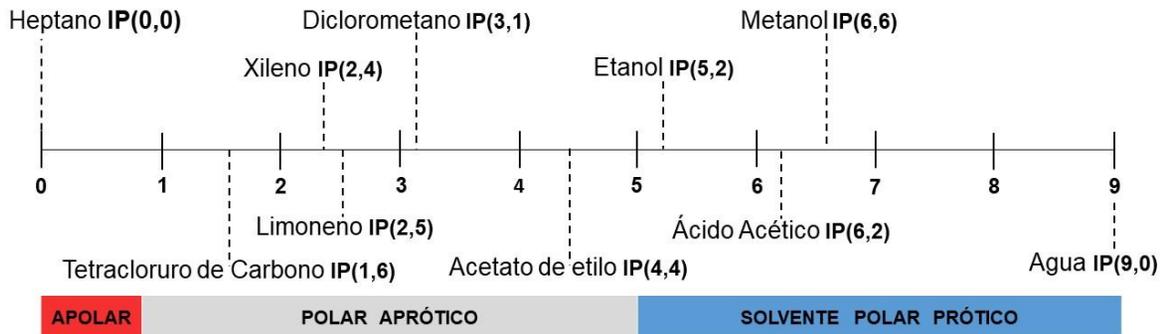
- Santamaría, A. (2005). Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(24), 2530–2530. <https://doi.org/10.1002/macp.200500485>
- Sardon, H., & Dove, A. P. (2018). Plastics recycling with a difference. *Science*, 360(6387), 380–381. <https://doi.org/10.1126/science.aat4997>
- Sarwar, N., Bin Humayoun, U., Nawaz, A., & Yoon, D. H. (2021). Development of sustainable, cost effective foam finishing approach for cellulosic textile employing succinic acid/xylitol crosslinking system. *Sustainable Materials and Technologies*, 30(October), e00350. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00350>
- Saxena, R. K., Saran, S., Isar, J., & Kaushik, R. (2016). Production and Applications of Succinic Acid. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products*, 601–630. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63662-1.00027-0>
- Speyer, R. F. (1994). Thermal Analysis of materials. In *Marcel Dekker Inc.* Marcel Dekker Inc.
- Staudinger, H. (1933). Viscosity investigations for the examination of the constitution of natural products of high molecular weight and of rubber and cellulose. *Transactions of the Faraday Society*, 29(140), 18–32. <https://doi.org/10.1039/TF9332900018>
- Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, 14(3), 71–78. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00280-7](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00280-7)
- Tschan, M. J., Brulé, E., Haquette, P., & Thomas, C. M. (2012). Synthesis of biodegradable polymers from renewable resources. *Polymer Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c2py00452f>
- Universidad de la Amazonia. (2022). *Memorias VCCEQ-VIII SEQUIAMAZ* (Volumen 2).
- Vazques, M. J., Alonso, J. L., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (2001). Xylooligo- saccharides : manufacture and applications. *Trends in Food Science and Technology*, 11(2000), 387–393.
- Villavicencio Romero, J. D. (2018). *Síntesis de polímeros de xilitol y ácido succínico por condensación enzimática con Novozym® 435*.
- Villavicencio Romero, J. D., Orozco, F., Benítez Benítez, R., Martín Franco, J., & Rojas, G. (2021). A Greener Enzymatic Oligoesterification of Biobased Renewable Synthons. *Journal Brazil Chemical Society*, 32(6), 1294–1299. <https://doi.org/10.1080/0013188920340206>

ANEXOS

Anexo 1

Selección de solventes.

En cuanto a la elección de solventes se realizó teniendo en cuenta la polaridad de los mismos, esta se ve reflejada en el índice de polaridad; por lo tanto, es a partir de este factor y los costos de obtención que se seleccionaron los diez solventes, en la siguiente figura se puede observar una escala de polaridad planteada de acuerdo a sus índices de polaridad, es importante mencionar que los valores en negrita corresponden a los valores de índices de polaridad reportados (Cienytech, 2014)

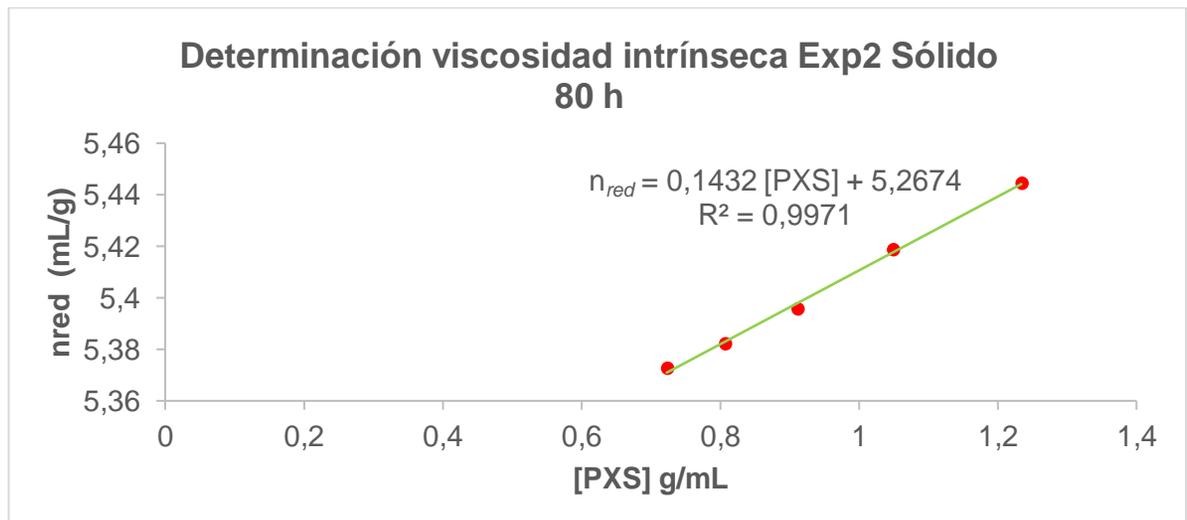


Escala de polaridad elaborada teniendo en cuenta los valores reportados por Cienytech (Ciencia & Tecnología).

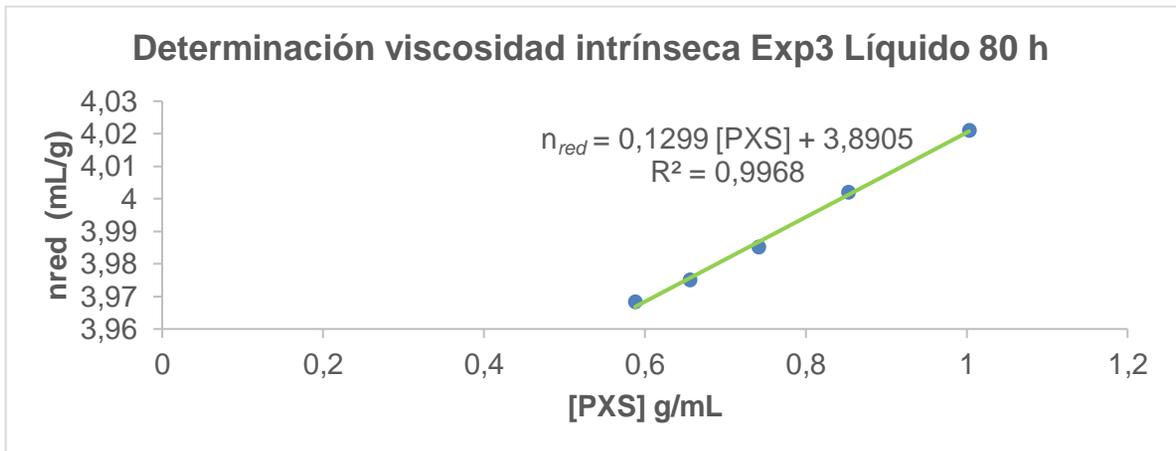
Anexo 2

Determinación de las viscosidades intrínsecas de cada polímero

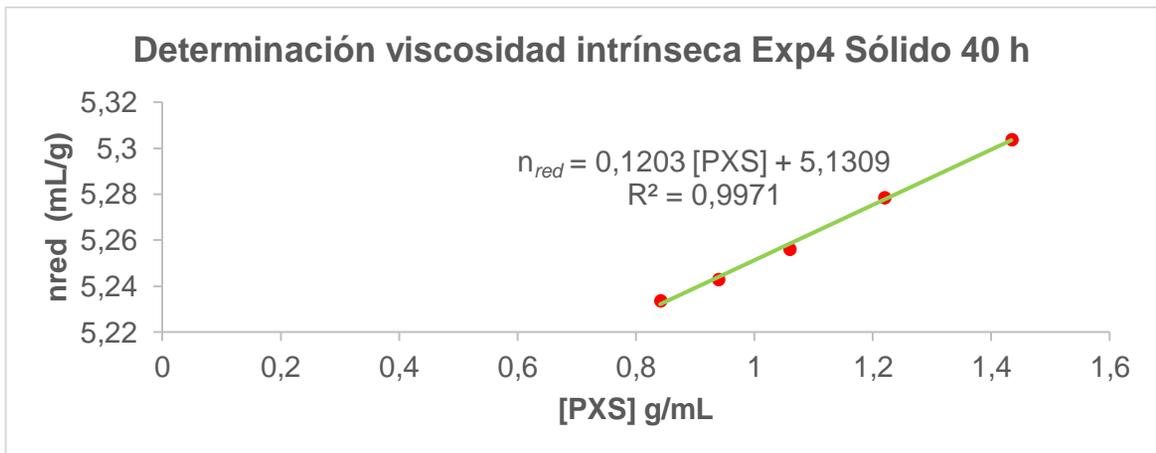
Experimento 2



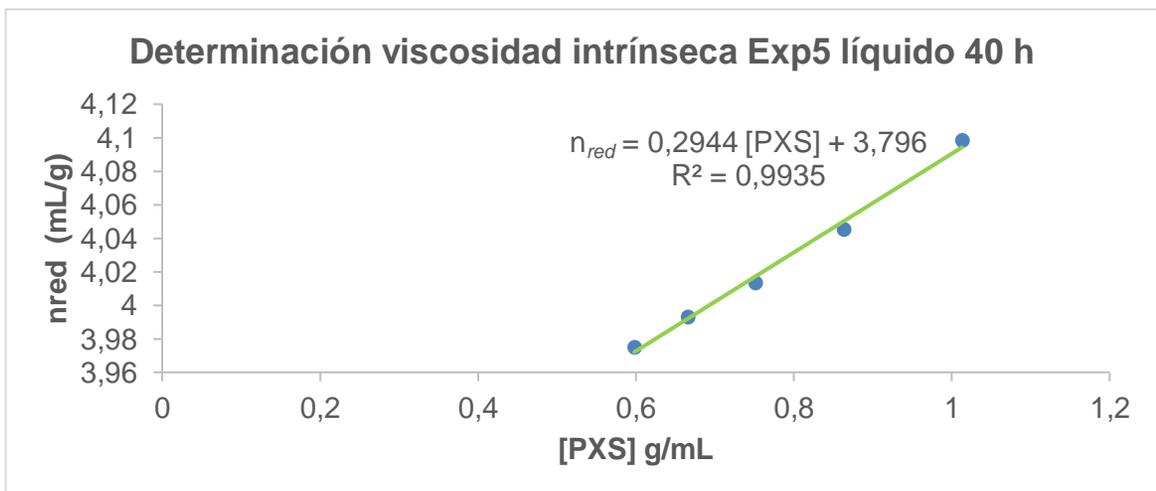
Experimento 3



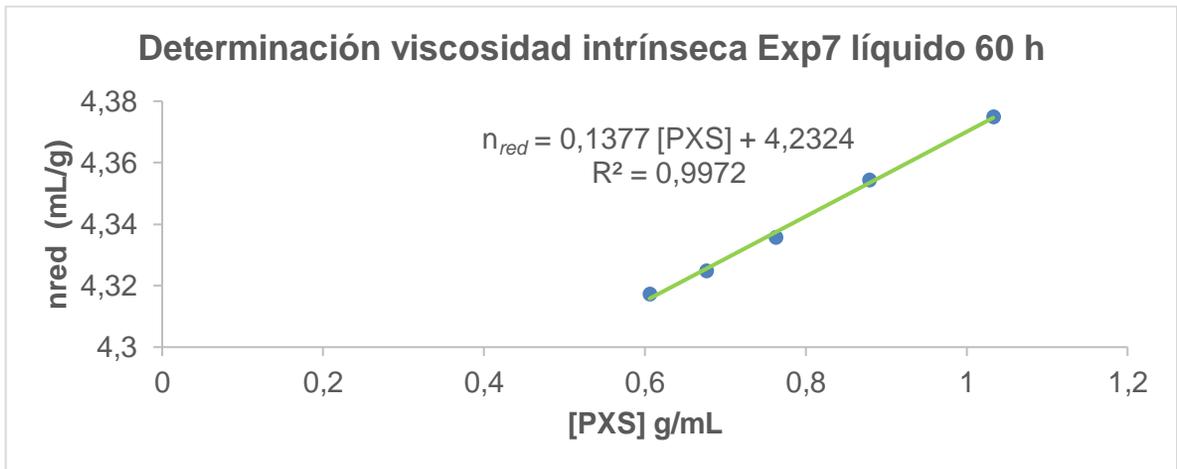
Experimento 4



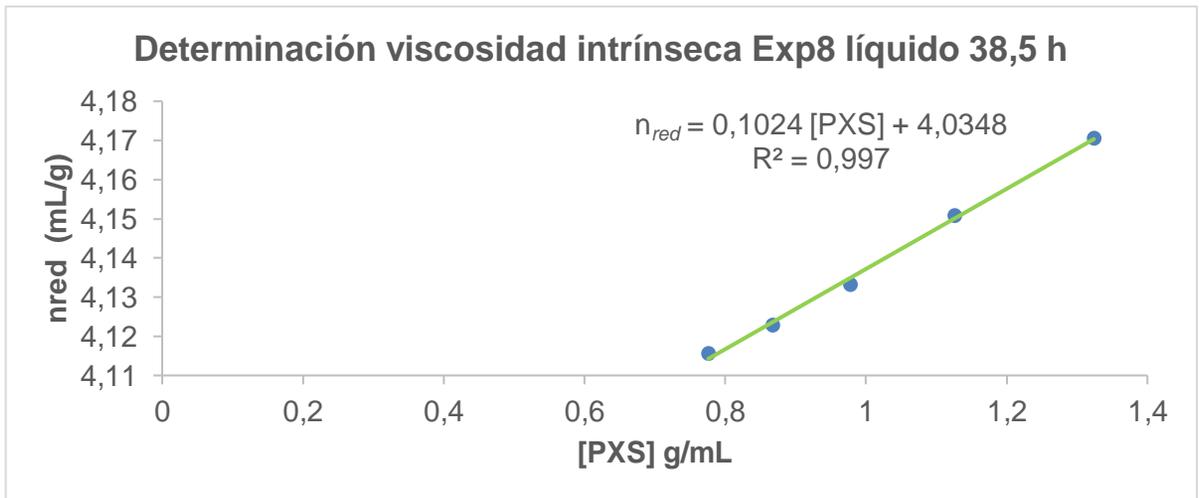
Experimento 5



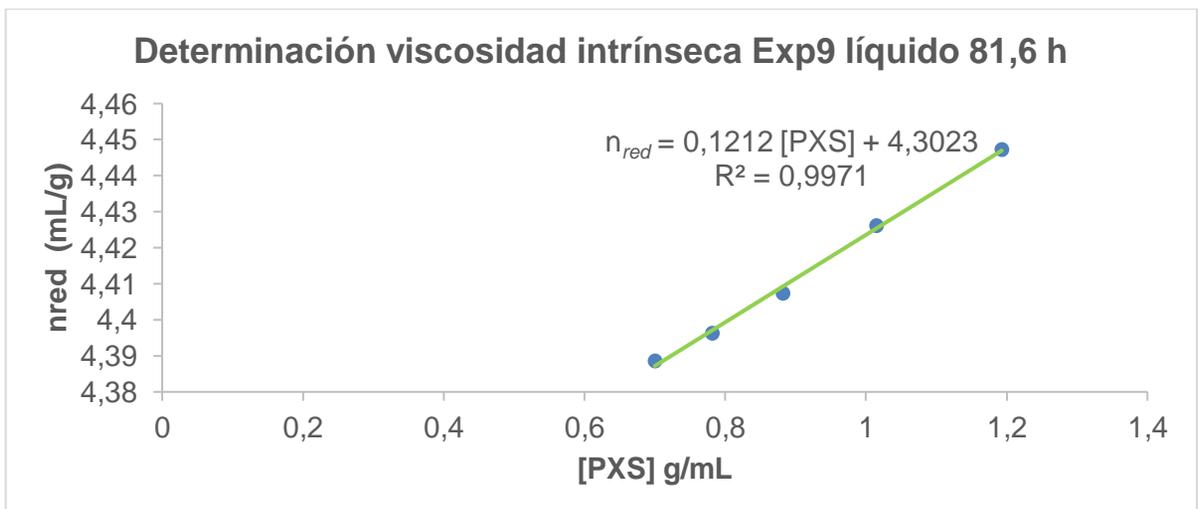
Experimento 7



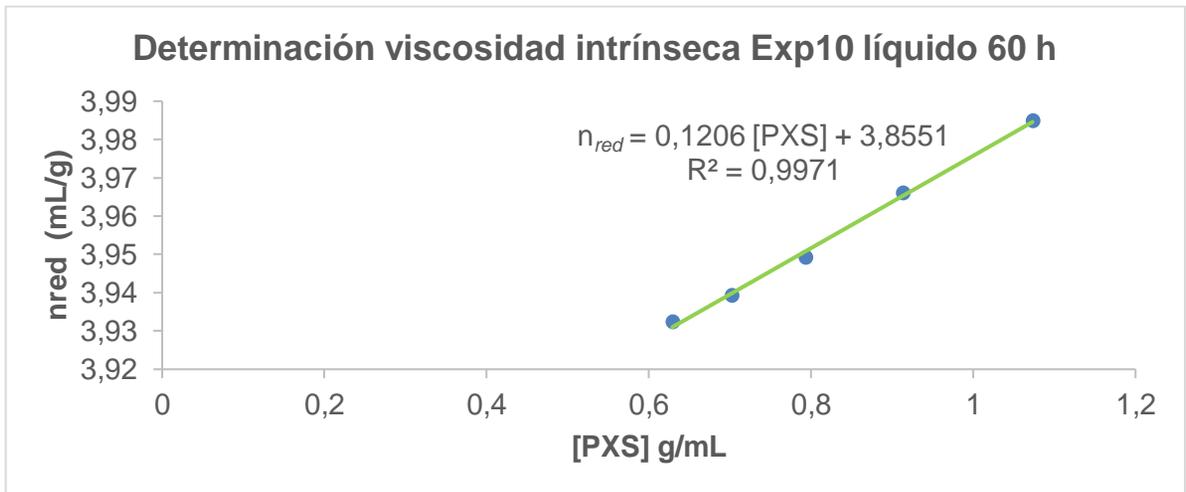
Experimento 8



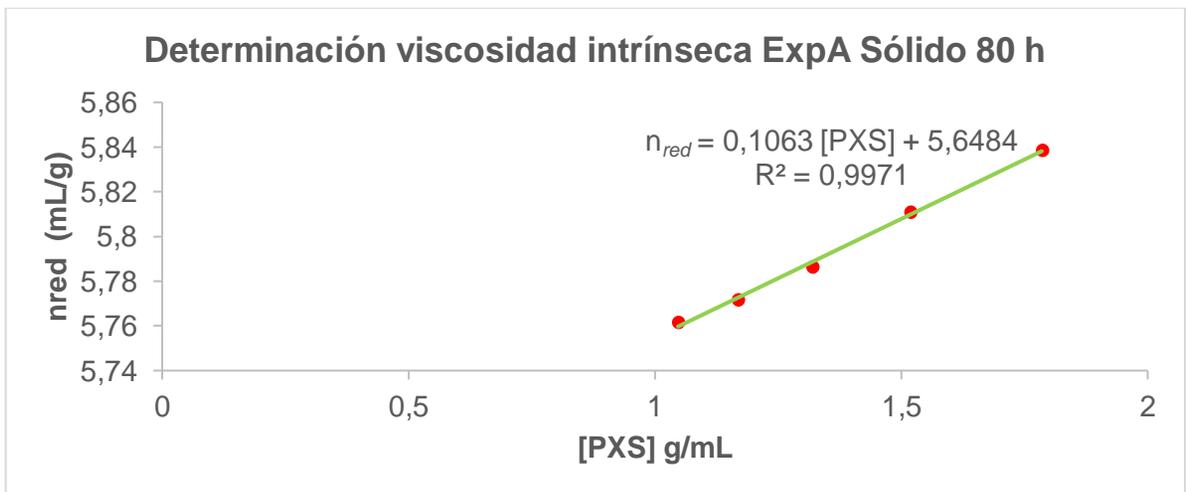
Experimento 9



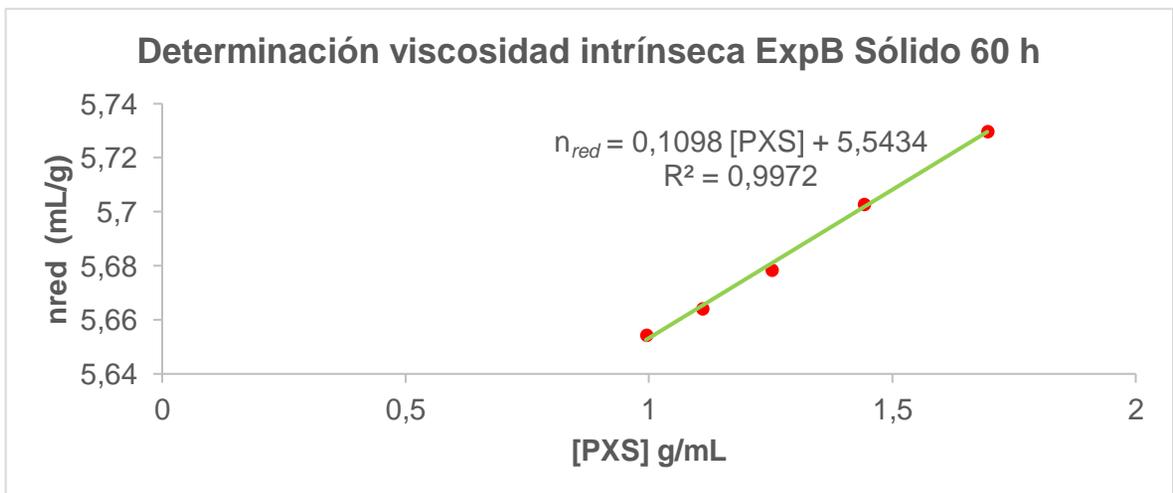
Experimento 10



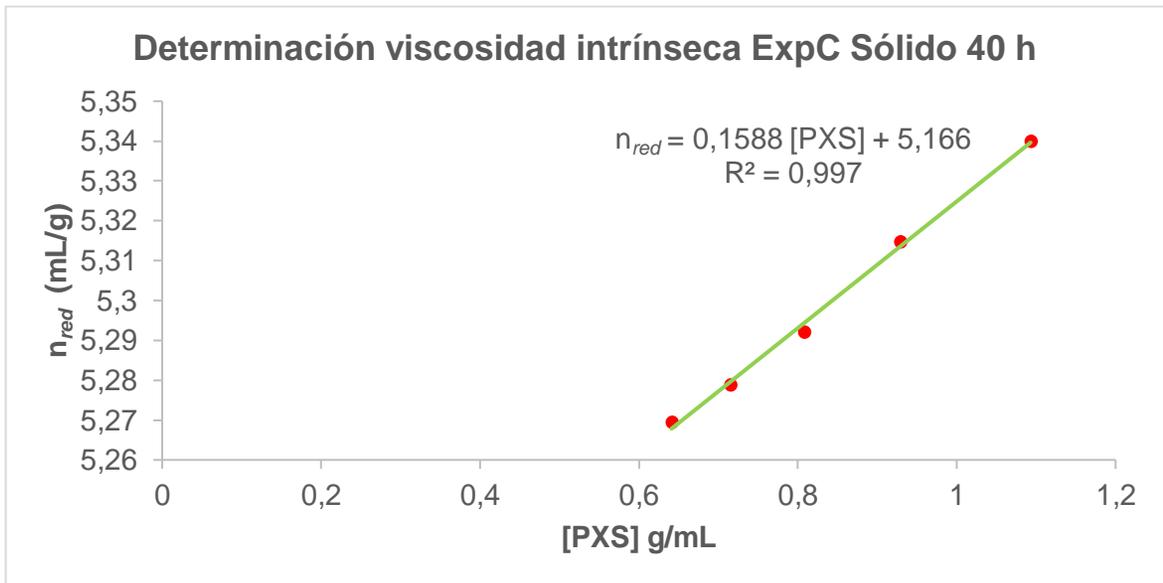
Experimento A



Experimento B



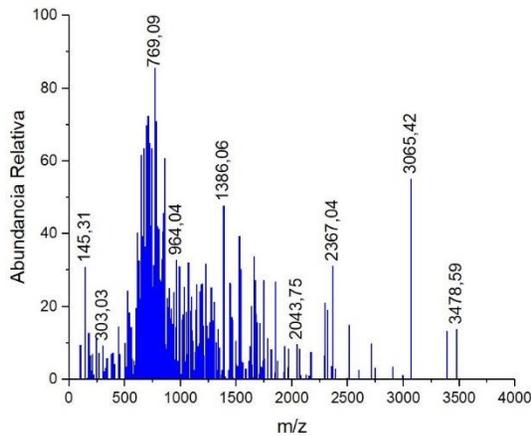
Experimento C



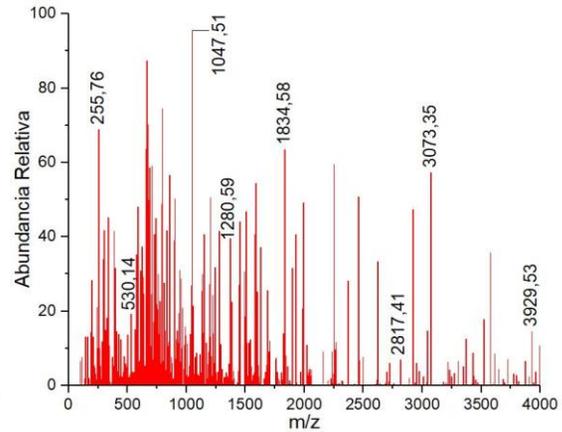
Anexo 3

Espectros de masas para todos los materiales poliméricos sintetizados.

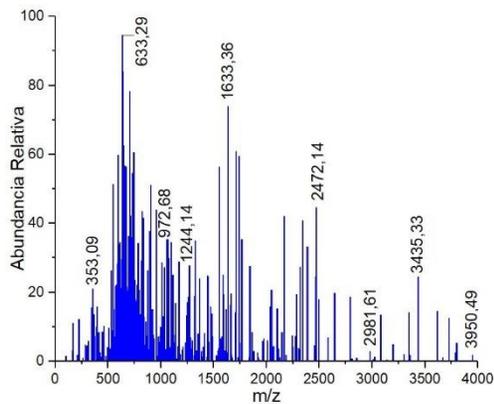
Experimento 1



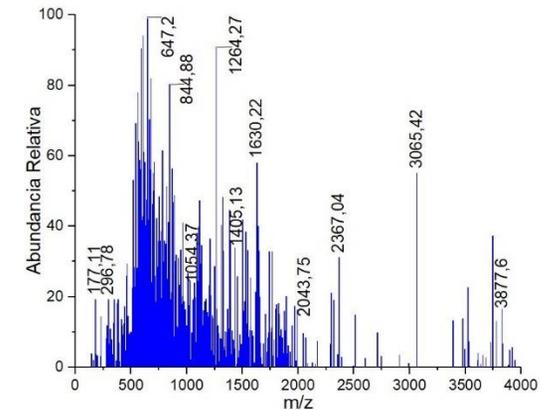
Experimento 4



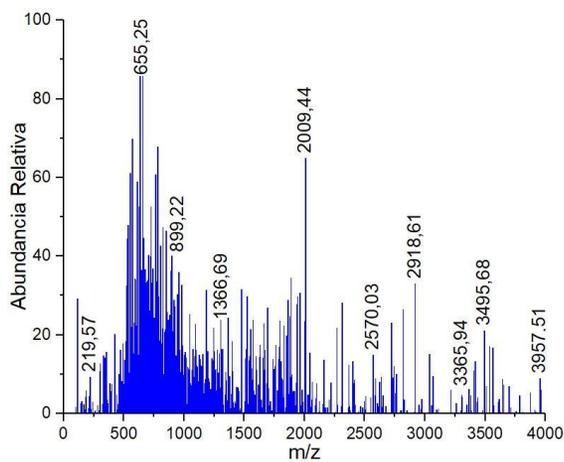
Experimento 5



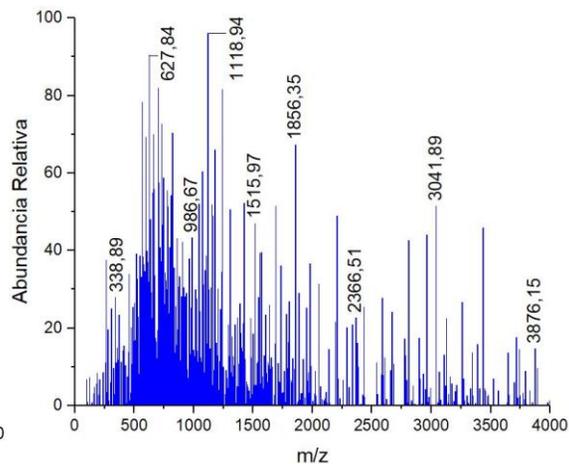
Experimento 7



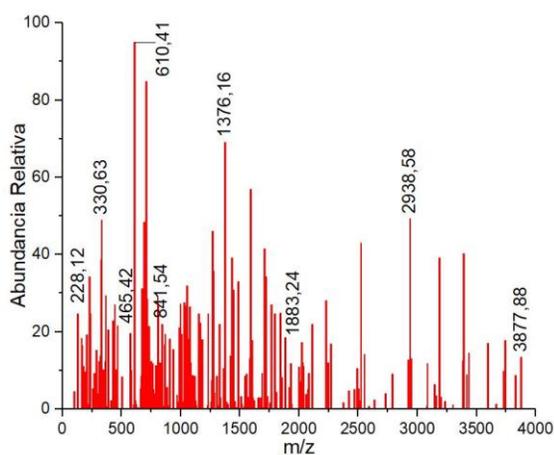
Experimento 8



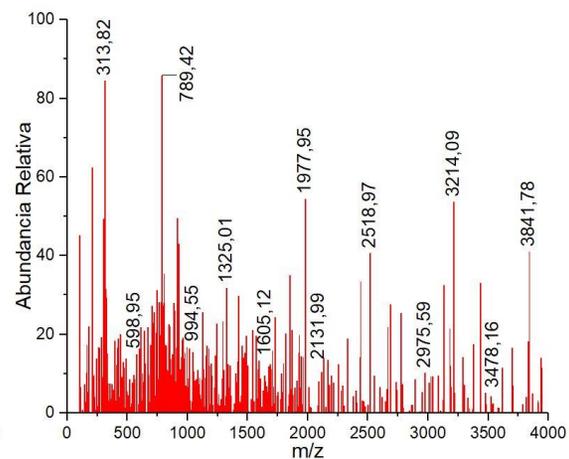
Experimento 9



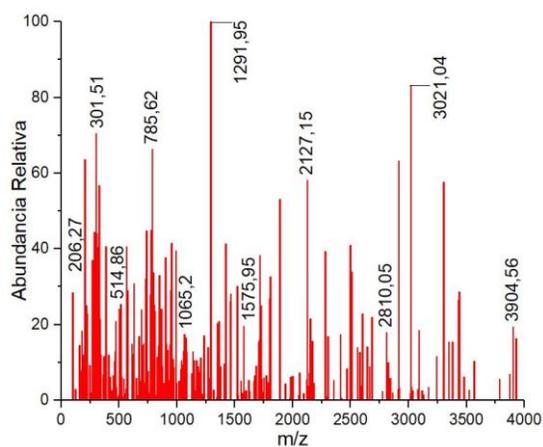
Experimento A



Experimento B



Experimento C



Los resultados obtenidos en el proceso de investigación fueron presentados en diferentes congresos y simposios, de la presentación realizada en el congreso quedó consignada una memoria con los trabajos mas representativos durante la participación.



Otorgan la presente constancia a:

Luis Enríquez-Fernández, Ricardo Benítez Benítez y Jaime Martín Franco

Por su participación con el trabajo de investigación en modalidad póster titulado:

**Síntesis de un polímero verde de xilitol
con alto potencial de biodegradabilidad**

en el VIII Simposio de Materiales Poliméricos, realizado del 2 al 4 de noviembre de 2022

Caroline Perea Cabal
Subdirectora (E)

Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria ASTIN
SENA - Regional Valle



El comité organizador del:
V Congreso Colombiano de Electroquímica - V CCEQ,
VIII Seminario Internacional de Química Aplicada - VIII SEQUIAMAZ,
Workshop Química y Biología de Hongos con Potencial Biotecnológico,
III Escuela Andino - Amazónica de Química - III EAAQ.

Certifica que el trabajo titulado:

Aprovechamiento de residuos industriales en la síntesis de un polímero verde

Fue presentado por:

Luis Enríquez Fernández, Ricardo Benítez Benítez, Jaime Martín Franco

En la modalidad de Ponencia Oral

Llevado a cabo en Florencia Caquetá del 3 al 7 de octubre del 2022.

Dra. Paola villegas Guzmán
Presidenta Comité Organizador

Dr. Jaime Fernando Martínez
Presidente Comité Científico V CCEQ

Dra. Paula Liliana Galeano G.
Presidenta comité científico
VIII SEQUIAMAZ





Número 2
ISSN digital: 2711-4090

MEMORIAS

**V CONGRESO COLOMBIANO DE
ELECTROQUÍMICA**

VIII SEMINARIO INTERNACIONAL DE
QUÍMICA APLICADA

III Escuela Andino-Amazonica de Química
WORKSHOP QUÍMICA Y BIOLOGÍA DE HONGOS CON POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO

3 - 7 OCTUBRE

V CONGRESO COLOMBIANO DE ELECTROQUÍMICA

4 - 7 DE OCTUBRE

VIII SEQUIAMAZ

4 - 7 DE OCTUBRE

III EAAQ

3 DE OCTUBRE

WORKSHOP

"Química y biología de hongos con potencial biotecnológico"
6 DE OCTUBRE



"Gestión e investigación para el desarrollo de la Amazonia"

**FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PROGRAMA DE QUÍMICA**

FLORENCIA - CAQUETÁ



CONGRESO COLOMBIANO DE
VELECTROQUÍMICA
VIII SEMINARIO INTERNACIONAL DE
QUÍMICA APLICADA
III Escuela Andino-Amazonica de Química
WORKSHOP QUÍMICA Y BIOLOGÍA DE HONGOS CON POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO

Aprovechamiento de residuos industriales en la síntesis de un polímero verde

Luis Enriquez Fernández^a, Ricardo Benitez Benitez^a, Jaime Martin Franco^a

*Facultad ciencias naturales, exactas y de la educación, Química, Química de productos naturales
Universidad del Cauca, Cauca-Colombia
E-mail: luisenriquez@unicauca.edu.co*

Resumen

El sector azucarero en Colombia genera un gran impacto en las regiones de Cauca y Valle del Cauca, debido a que en estos lugares se encuentran sembradas grandes extensiones con caña de azúcar y se encuentran asentadas las grandes industrias que realizan la transformación de la materia prima. En el proceso de transformación en la industria azucarera se genera gran cantidad de desechos, tales como el bagazo, hojas y cogollos los cuales tienen un alto potencial de aprovechamiento, esto porque contienen grandes cantidades de D-xilosa, que mediante distintos procesos se genera el xilitol, un polialcohol con cinco grupos hidroxilos, este es empleado como materia prima en la fabricación de productos para diversos usos. El objetivo principal es la síntesis para el aprovechamiento de residuos industriales y su transformación en polímeros a partir de xilitol y ácido succínico. La síntesis se lleva a cabo usando limoneno y cambiando condiciones de reacción como tiempo y cantidad de reactantes, la caracterización del material obtenidos se realizó por espectroscopia IR-ATR y espectroscopia de masas MS, dentro de los resultados obtenidos por espectroscopia IR-ATR se evidencia la banda éster, banda que no se encuentra presente en los reactivos de partida y deja ver un proceso de esterificación entre el xilitol y el ácido succínico, además los espectros de masas dan un aproximado de los pesos moleculares de los materiales obtenidos. El impacto de esta síntesis será indudablemente a largo plazo y en mayor escala sobre la industria azucarera colombiana, en cuanto al aprovechamiento de subproductos asociados a la producción de azúcar para obtención de polímeros verdes; cabe resaltar efecto de este estudio sería de mayor impacto si se demuestra la biodegradabilidad y biocompatibilidad del polímero en estudios complementarios.

Palabras clave: Polímeros, Desechos, Poliesterificación, Xilitol, Ácido Succínico, Solvente verde

Nota de aceptación:

Director
Ricardo Benítez Benítez Ph.D.

Co – Director
Jaime Martin Franco Ph.D.

Jurado
Giovanni Rojas Jiménez Ph.D.

Jurado
Paola Andrea Gómez Buitrago

Popayán _____ de septiembre de 2023