

CONTENIDO

Estudio del efecto sinérgico de catalizadores en la degradación de polietilentereftalato mediante glicólisis. .... 632

Ámbar de Simojovel Chiapas: un acercamiento a la naturaleza química de una resina ancestral ..... 636

Evaluación de la degradación de un recubrimiento de poliéster tipo coil coating mediante SEM y FTIR ..... 638

Estado del arte en la aplicación de la energía de microondas para el secado de poliéster grado botella (PET) ..... 641

Síntesis de un composito a base de quitosano-metilpiridina y óxido de hierro para la remoción de Pb<sup>2+</sup> 645

Síntesis de nueva resina Uretano-Acrilato derivada de una fuente natural y su evaluación como material restaurativo dental ..... 647

Synthetic amination routes of polymeric surfaces by utilization of ionizing radiation. .... 650

Polimerización en Emulsión de Acetato de Vinilo a Contenido de Sólidos Bajo Empleando PVA como Estabilizante ..... 651

Similarities between homopolymers and triblock copolymers derived from poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) macrodiols (HOPCL-E-PCLOH and HOPCL-PEG-PCLOH) and their poly(ester-ether-urethanes): synthesis and characterization ..... 656

Modificación Química de Lignina Kraft para su utilización en la síntesis de materiales poliméricos ..... 660



SOCIEDAD QUÍMICA  
DE MÉXICO, A.C.  
*“La química nos une”*

## Estudio del efecto sinérgico de catalizadores en la degradación de polietilentereftalato mediante glicólisis.

**Eduardo Luna-Flores<sup>1\*</sup>**, María C. García-López<sup>2\*\*</sup>, Ma. Guadalupe-Sánchez<sup>1</sup>, Perla Elizondo<sup>1</sup>, Rodrigo Chan-Navarro<sup>1</sup>, Nancy Pérez<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, Av. Universidad s/n. C. P. 66451, Nuevo León, México.

<sup>2</sup>CONACYT-Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, Av. Universidad s/n. C. P. 66451, Nuevo León, México.

\* [eduardoluna1919@hotmail.com](mailto:eduardoluna1919@hotmail.com); \*\* [mcgarcia@conacyt.mx](mailto:mcgarcia@conacyt.mx)

En el presente trabajo, se reporta el estudio del efecto sinérgico de dos catalizadores basados en zinc en la degradación de polietilentereftalato (PET) mediante glicólisis. Con el propósito de realizar un estudio comparativo y establecer la presencia de un efecto sinérgico entre ambos catalizadores, se llevó a cabo la evaluación individual y simultánea de ambos catalizadores en la degradación de PET. Además, el efecto de la concentración porcentual de ambos catalizadores sobre el porcentaje de degradación del PET también es reportada. Finalmente, los subproductos obtenidos de la glicólisis catalizada del PET, se caracterizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), y cromatografía por permeación en gel (GPC).

### Introducción

El polietilentereftalato (PET) es un material termoplástico no tóxico ampliamente usado en aplicaciones industriales tales como empaques y materiales para la construcción debido a sus excelentes propiedades mecánicas y elevada resistencia. Sin embargo, existen problemas ambientales involucrados a su excesiva acumulación y no biodegradabilidad [1]. Por lo tanto, es imperativo encontrar un uso sustentable a los residuos de PET. El reuso de los residuos de PET. Actualmente, los métodos de reciclaje se basan principalmente en el reciclaje mecánico y así como el reciclaje químico, en donde el primero involucra un cambio sólo en el estado físico del material y por lo tanto el polímero termoplástico mantiene sus características físicas y químicas. Mientras que por su parte, el reciclaje químico implica reacciones de degradación, resultando en la obtención de nuevos materiales con un menor costo con potenciales aplicaciones. Entre los métodos de reciclaje destaca el método de degradación basado en la glicólisis, el cual es una alternativa versátil, simple y más utilizada comercialmente para la degradación de PET [2]. Este método, se lleva a cabo mediante la tran-esterificación del PET en presencia de trietilenglicol (TEG). Actualmente existen numerosos estudios que describen el uso de diversos catalizadores con centros metálico, los cuales favorecen la reacciones de despolimerización del PET, dicho comportamiento ha sido descrito por Zhu *et al.* donde los autores demostraron que el uso de catalizadores basados en sales de zinc incrementan la degradación del PET [3]. En el presente trabajo de investigación se llevó al cabo el estudio del efecto sinérgico de dos catalizadores en la degradación de PET mediante glicólisis. Las interacciones entre los dos catalizadores se determinaron utilizando un diseño de experimento (DOE) factorial completo 2<sup>2</sup> con un punto central debido a que este método permite optimizar el efecto de las variables con un número mínimo de experimentos y analizar las interacciones entre las variables. También se analizó el efecto de cada uno de los catalizadores de manera individual y simultánea, con el fin de hacer un análisis comparativo y establecer la presencia del efecto sinérgico. Finalmente, el subproducto de la degradación se caracterizó mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN <sup>1</sup>H), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) así como Cromatografía por Permeación de Gel (GPC).

### Materiales y métodos

El polietilentereftalato (PET), trietilenglicol (TEG), estearato y acetato de zinc se adquirieron de la casa comercial Aldrich y se utilizaron sin previa purificación. El análisis de espectroscopia de infrarrojo se realizó en un espectrofotómetro VarianCary 100. Se utilizó un espectrómetro Bruker Avance DPX-400

MHz, para el análisis por RMN  $^1\text{H}$ . Las masas moleculares promedio en peso (Mw) y el factor de dispersidad (D) se midieron en un sistema GPC YL9100 con un detector de índice de refracción YL9170 usando una columna PLgel 5  $\mu\text{m}$  MIXED-C (7.5 x 300 mm) como fase estacionaria y tetrahidrofurano (THF) como fase móvil a una temperatura de 40 °C con una velocidad de flujo de 1.0 mL min $^{-1}$ .

### **Degradación de PET**

La degradación química del PET se realizó mediante glicólisis catalizada a una temperatura constante de 180 °C y agitación constante por 2 horas, en todos los casos se utilizaron 4 gramos de PET y 6 gramos de TEG. Cada una de las reacciones se llevó a cabo precalentando la mezcla de TEG y catalizador hasta que se estabilizó la temperatura a 180 °C, después se agregó el PET dando inicio a la reacción. Pasadas las 2 horas, se dejó enfriar la mezcla de reacción y se separó el PET NO Degradado del degradado, para lo cual se utilizó acetona grado reactivo. El porcentaje de degradación se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de degradación} = \frac{A - B}{A} \times 100 \quad (1)$$

En donde A son los gramos de PET inicial y B son los gramos de PET NO Degradado o remanente.

### **Extracción de oligómeros**

Del PET degradado se obtuvo la mezcla de oligómeros a la cual se agregó 50 mL de agua destilada y se filtró para retirar el TEG remanente en la reacción, la mezcla de oligómeros de PET se secó y posteriormente se agregó 50 mL de metanol (MOH) grado reactivo con el fin de extraer fracciones de los oligómeros, el MOH se filtró y se dejó evaporar hasta obtener una resina amarilla con una consistencia viscosa, la mezcla de oligómeros de PET que no se extrajeron con el MOH se dejaron secar y se agregó 50 mL de tolueno para extraer una segunda parte de los oligómeros, el tolueno se filtró y se dejó evaporar hasta obtener una resina blanca opaca y mucho más consistente que la extraída con MOH. De cada una de las resinas obtenidas se tomó 0.1 gramos y cada una se disolvió en 5 mL de Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC y se analizó posteriormente en el equipo de GPCYL9100 que determinó Mn, Mw y D de los oligómeros de cada una de las resinas extraídas de la mezcla, las cuales son descritas en la tabla 2.

### **Diseño de experimentos**

Para analizar el efecto sinérgico de la mezcla de catalizadores se realizó un DOE factorial completo 2 $^2$  con un punto central en donde los dos factores corresponden a los dos catalizadores utilizados: el Zn(OAc) $_2$ •2H $_2$ O y el ZnSt, en el cual se varió el porcentaje en peso (% p/p) de catalizador con relación al PET inicial, siendo el 1 % el nivel bajo, 3% el punto central y 5 % el nivel alto. Para analizar el efecto individual del el Acetato de Zinc di hidratado (Zn(OAc) $_2$ •2H $_2$ O) y Estearato de Zinc (ZnSt) en la reacción, se realizó el experimento utilizando cada uno de los catalizadores de forma individual al 1%, 3%, 5% y sin catalizador, con el fin de tener un punto de comparación y evaluar el efecto de cada uno de los catalizadores individualmente.

### **Resultados y discusión**

#### *Glicólisis catalizada*

La reacción de despolimerización del PET se llevó a cabo bajo condiciones de glicólisis en presencia de una mezcla de estearato de ZnSt/Zn(OAc) $_2$ •2H $_2$ O a diferentes concentraciones en % p/p, obteniéndose una resina amarilla como producto final de la degradación, la Fig. 1 muestra la reacción general de la glicólisis catalizada de PET, en donde se utiliza el TEG como agente nucleófilo, el cual ataca el carbono carbonílico del grupo éster presente en la cadena de PET. La Tabla 1 muestra las diferentes proporciones en % p/p de ZnSt/Zn(OAc) $_2$ •2H $_2$ O usadas en las reacciones de despolimerización. Como se puede observar en la Tabla 1, en el experimento 3 la mezcla de catalizadores se utiliza en una relación 5/5 corresponde al mayor porcentaje de degradación siendo esta igual al 100%. Mientras que cuando los catalizadores son evaluados individualmente estos presentan porcentajes menores de degradación en un rango de 62.5-64.5% al

evaluarlos a las concentraciones más altas. Cabe mencionar que haciendo uso de los catalizadores de manera individual se obtienen mayores porcentajes de degradación cuando se utiliza el  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  en comparación a cuando se utiliza el ZnSt. Sin embargo, al utilizar las distintas mezclas de  $ZnSt/Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  en la reacción se presentan porcentajes de degradación mayores que al utilizar estos catalizadores individualmente, esto último opone en evidencia la existencia de un efecto sinérgico entre ambos catalizadores en la degradación del PET mediante glicólisis. Un comportamiento similar ha sido descrito por Wang *et al.* para la degradación de PET mediante glicólisis en donde los autores encontraron que la reacción con la mezcla  $ZnCl_2/urea$  genera un mayor porcentaje de degradación en comparación con los catalizadores evaluados individualmente [4].

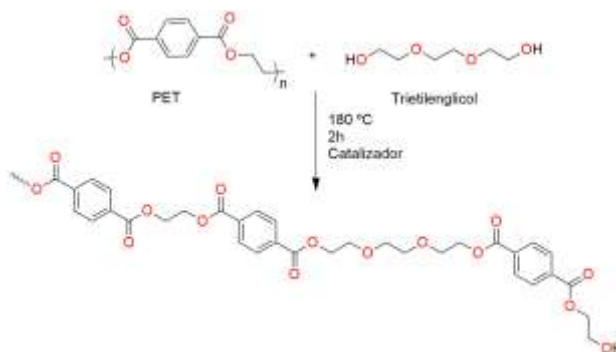


Fig. 1 Reacción de glicólisis catalizada de PET

Tabla 1 Degradación de polietilentereftalato bajo condiciones de glicólisis catalizada			
Catalizador	Experimento	Concentration (%p/p)	Degradación PET (%)
<b>ZnSt/Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	1	1/1	58.7
	2	3/3	68.5
	3	5/5	100.0
	4	1/5	80.2
	5	5/1	71.3
<b>ZnOAc</b>	6	1	55.9
	7	3	62.9
	8	5	64.5
<b>ZnSt</b>	9	1	40.0
	10	3	60.0
	11	5	62.5
<b>No catalizada</b>	12	-	17.5

Temperatura de reacción=180 °C, Tiempo de reacción=2 horas, PET=4 gramos, TEG=6 gramos

### Caracterización estructural

La formación de los oligómeros de PET fue evidenciado en primera instancia por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (Fig. 1a). Las señales resonantes en el rango de 4.13 a 3.50 ppm confirman la incorporación del TEG en las cadenas principales de los oligómeros de PET, los cuales son desplazados a frecuencias más bajas con respecto a las unidades de EG (4.41 ppm) eliminadas durante la glicólisis catalítica del PET. El espectro de infrarrojo de los oligómeros de PET mostró una banda ancha a  $3426\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo hidroxilo terminal de las unidades de TEG la cual no aparece en el PET (Fig. 1b). Además, el incremento en la intensidad de estas bandas de estiramiento confirma la efectiva glicólisis catalítica de PET. El análisis de GPC del PET a partir una mezcla de catalizadores al 5% p/p revela la formación de oligómeros con un peso molecular promedio de  $884\text{ g mol}^{-1}$  y un promedio de 4 unidades repetitivas presentes en la fracción alcohólica (Tabla 2). Además se puede observar que los oligómeros resultantes de la fracción metanólica presenta una baja polidispersidad en comparación con la fracción de

tolueno la cual muestra un factor de dispersidad con un valor mayor a 2 unidades.

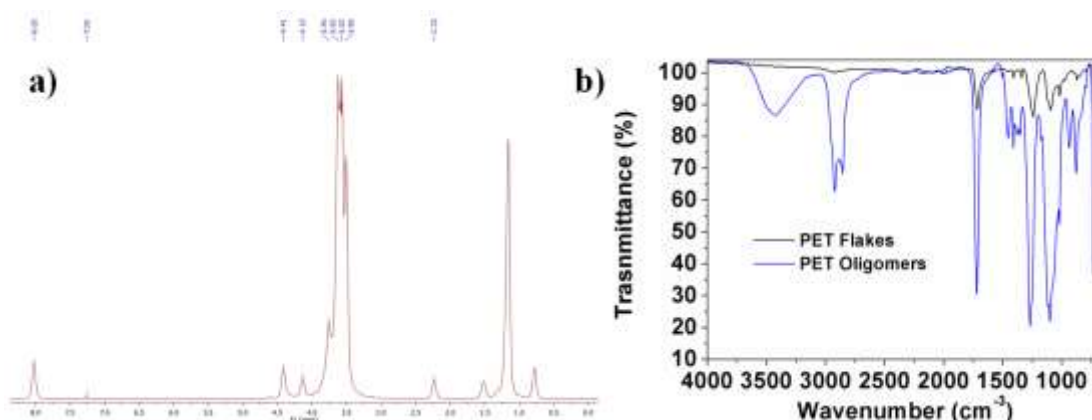


Fig. 1 a) Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de oligómeros de PET en  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz and b) Espectro de FT-IR de los oligómeros obtenidos apartir de la glicólisis catalizada de PET.

Tabla 2 Análisis de GPC de los productos obtenidos de la glicólisis catalizada de PET			
Catalizador	Concentration (%p/p)	$M_w^{a(b)}$	$D^{a(b)}$
ZnSt/Zn(OAc) $_2$ ·2H $_2$ O	1/1	1169(1716)	1.79(3.17)
	3/3	1070(2024)	2.14(3.22)
	5/5	883(1636)	1.87(2.69)
	1/5	1701(2443)	2.79(3.28)
	5/1	1005(2869)	2.28(3.45)
ZnOAc	1	1113(1285)	1.97(2.43)
	3	1046(1820)	1.99(2.54)
	5	1153(1554)	1.93(2.56)
ZnSt	1	2716(4166)	2.13(3.59)
	3	4366(4851)	1.55(2.53)
	5	4362(4309)	1.83(2.41)
No catalizada	-	487(781)	1.77(2.15)

<sup>a</sup>Fraccion metanol; <sup>b</sup>fracción tolueno

## Conclusiones

La efectiva degradación del PET y la formación de los oligómeros se corroboraron mediante resonancia magnética nuclear, espectroscopia de infrarrojo así como cromatografía de permeación en gel. Además, la presencia de acetato de zinc y de estearato de zinc en la degradación de PET de forma individual genera un aumento en el porcentaje de degradación, sin embargo, conforme se aumenta la cantidad de catalizador, el aumento del porcentaje de degradación tiende a incrementarse cada vez menos. Respecto a la mezcla de catalizadores, los porcentajes de degradación obtenidos revelaron la presencia de un efecto sinérgico, ya que en presencia de los dos catalizadores se obtiene un mayor porcentaje de degradación comparado con la actividad individual de ambos catalizadores.

## Bibliografía

- [1] Atta, A. M.; Abdel-Raouf, M. E.; Elsaheed, S. M.; Abdel-Azim, A. A. J. Prog. Org. Coat. **2006**, 12, 50–55; [2] George, N. and Kurian, T. Ind. Eng. Chem. Res. **2014**, 53, 14185-14198; [3] Zhu, M., Li; Wang Q.; Zhou, X.; Lu, X. Ind. Eng. Chem. Res. **2012**, 51, 11659–11666; [4] Wang, Q., Yao, X., Geng, Y., Zhou, Q., Lu, Z., Zhan g, S. Green. Chem. 2015, 17, 2473–2479.



## Ámbar de Simojovel Chiapas: un acercamiento a la naturaleza química de una resina ancestral

Vanessa Vargas Alfaro<sup>1</sup> y José Eduardo Báez García<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, Gto. e-mail: v.vargasalfaro@ugto.mx, jebaez@ugto.mx

### Resumen

Cuatro diferentes muestras de ámbar de chiapas de la población de simojovel fueron caracterizadas por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). Las muestras tuvieron distintas tonalidades como amarillo translucido, amarillo lechoso, negro y rojo. El análisis por FT-IR mostró que las muestras tienen espectros muy similares de hasta el 98 % entre ellos, lo anterior demuestra que la coloración de un ámbar no significa una diferenciación dramática de su espectro de infrarrojo. En este sentido, las similitudes entre los espectros infrarrojos evidencian que efectivamente las cuatro muestras proceden de la misma zona geográfica.

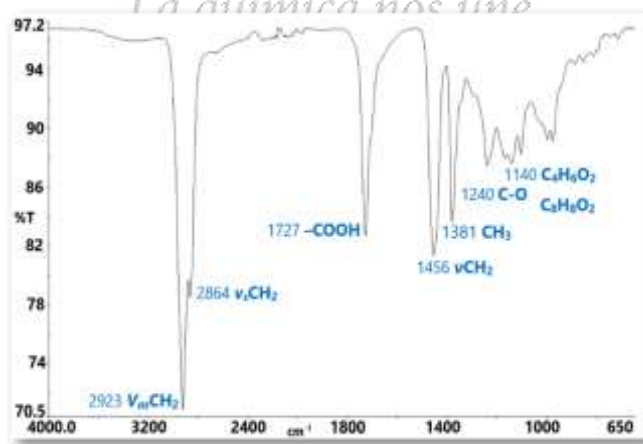
### Introducción

El ámbar es una resina que está compuesta de una serie de mezclas de terpenos que se han polimerizado por un lapso grande de tiempo<sup>1</sup> utilizando una polimerización por radicales libres y por condensación. El ámbar tiene la particularidad de ser un medio de conservación de un número significativo de especies biológicas<sup>2-4</sup>.

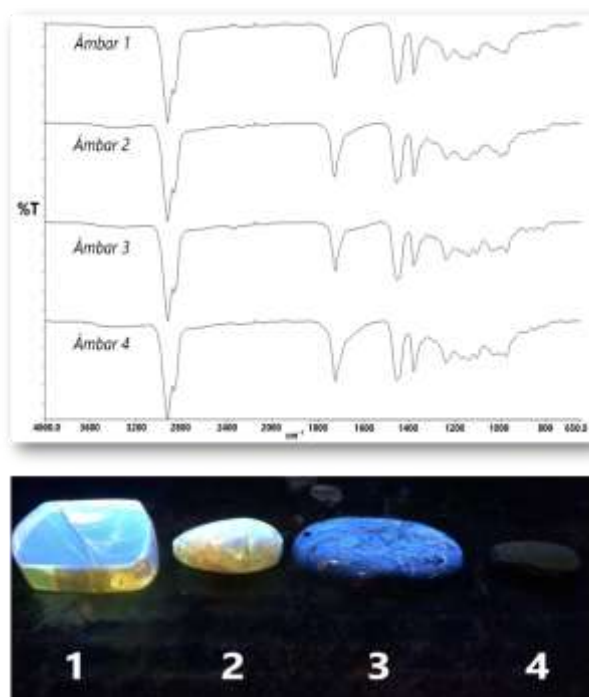
En este trabajo, se hizo una caracterización del ámbar que se encuentra en Chiapas México mediante la técnica analítica de espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR) para obtener un diagnóstico de los grupos funcionales presentes en la resina, así como sus similitudes.

### Resultados y Discusión

El análisis de muestras del ámbar fue mediante el estudio de cuatro diferentes muestras procedentes de Simojovel Chiapas con una diversidad de colores, como amarillo transparente, amarillo lechoso, negro y rojo. Las muestras después de ser pulverizadas fueron analizadas por espectroscopía infrarrojo con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). En la Figura 1 se muestran las señales características de algunos grupos funcionales que presentó el ámbar. Complementariamente, en la Figura 2a, se ilustra las similitudes en términos de los espectros infrarrojos de cuatro muestras que presentan diferentes tipos de coloración (Figura 2b).



**Figura 1.** Espectro Infrarrojo de un ámbar de Simojovel Chiapas, las señales de grupos funcionales característicos son ilustradas.



**Figura 2.** a) Espectros de infrarrojo de cuatro diferentes muestras de ámbar (arriba) y b) muestras de ámbar analizadas y bajo radiación de luz ultravioleta (abajo).

### Conclusión

Una resina antigua como el ámbar pudo ser analizada por su espectro de infrarrojo, evidenciando diferentes grupos funcionales que son característicos de productos naturales llamados terpenos. Además, debido a la similitud entre los espectros de cuatro muestras de diferente coloración de ámbar se puede concluir que 1) las muestras proceden de la misma zona geográfica y 2) la coloración del ámbar no es un signo de patrones dramáticamente diferentes en los espectros de infrarrojo.

### Referencias

- Georgiana I. Truică, Eugenia D. Teodor, Simona C. Litescu, Gabriel L. Radu (2012). LC-MS and FT-IR characterization of amber artefacts. *Central European Journal of Chemistry*, 10(6), 1882-1889.
- Langenheim J. H. (1969). Amber: A botanical inquiry. *Science*, 163, 1157-1169.
- Lynneth S. Lowe (2012). Amber from Chiapas a gem with history, 49-53.
- Francisco Riquelme et al. (2016). Ámbar y copal de México.

## Evaluación de la degradación de un recubrimiento de poliéster tipo coil coating mediante SEM y FTIR

X.I. Suárez Corrales<sup>1</sup>, I.E. Pech-Pech<sup>2</sup>, F. Corvo<sup>2</sup>, W. Talavera<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>-Centro de Tecnología y Calidad Industrial. Laboratorio de Ensayos de Tropicalización, Cuba. Email: xenia@labet.ctec.cu

<sup>2</sup>-Centro de Investigación en Corrosión (CICORR), Universidad Autónoma de Campeche, Av. Agustín Melgar s/n, Col. Buenavista, San Francisco de Campeche, CP. 24039, e-mail: frecorvo@uacam.mx

Se expusieron probetas durante 200, 400, 600, 800 y 1000 horas en cámara de niebla salina neutra de acuerdo a la Norma ISO 9227 (ensayo acelerado diseñado para determinar la resistencia al ambiente agresivo salino) y durante 6, 12 y 40 meses en una atmósfera costera tropical. Imágenes de SEM revelaron una superficie lisa en la probeta control y en la que fue sometida en la atmósfera artificial. La presencia de microdefectos, sobre todo rajaduras, fue evidente en las probetas sometidas a atmósfera costera natural. El ensanchamiento de la banda C=O en los espectros FTIR corrobora la degradación del recubrimiento. Se observa una importante diferencia entre la degradación en atmósfera acelerada con respecto a la natural, para lograr una mejor correlación se propone la adición de un ensayo acelerado en cámara de intemperismo (luz UV).

### Introducción

Los recubrimientos poliméricos se utilizan para la protección de los metales contra la corrosión. Las atmósferas costeras tienen una agresividad corrosiva muy alta, por lo que resulta necesario conocer la resistencia de dichos recubrimientos en este tipo de atmósfera. La fotodegradación se puede estudiar mediante espectroscopia IR, mientras que los cambios superficiales se pueden determinar mediante SEM [1].

Los recubrimientos coil coating, conocidos también como recubrimientos de banda en continuo, se producen de forma muy automatizada y continua sobre rollos de metal que se extienden para aplicar el recubrimiento polimérico y se vuelven a enrollar después de su aplicación para su comercialización. El metal base es normalmente aluminio, acero o acero galvanizado [2].

En el presente trabajo se evalúa el comportamiento de aluminio lacado expuesto en condiciones aceleradas (cámara de niebla salina neutra-NSS) de acuerdo a la Norma ISO 9227:2012 "Corrosion tests in artificial atmospheres". Esta norma está diseñada para representar la agresividad del ambiente salino y determinar la resistencia de pinturas y otros materiales a dicho ambiente, en particular permite determinar la presencia de defectos tales como poros, rajaduras y discontinuidades después de que las probetas han sido sometidas al ensayo. Este ensayo permite controlar la calidad de productos a utilizarse en atmósferas salinas. Paralelamente se expusieron probetas en una atmósfera costera natural de alta salinidad (Cojimar) a 150 m del mar situada al oeste de la Ciudad de la Habana, Cuba. La exposición a la atmósfera costera natural se realizó a períodos de 6, 12 y 42 meses, mientras que el ensayo en NSS se realizó durante períodos de 200, 400, 600, 800 y 1000 horas.

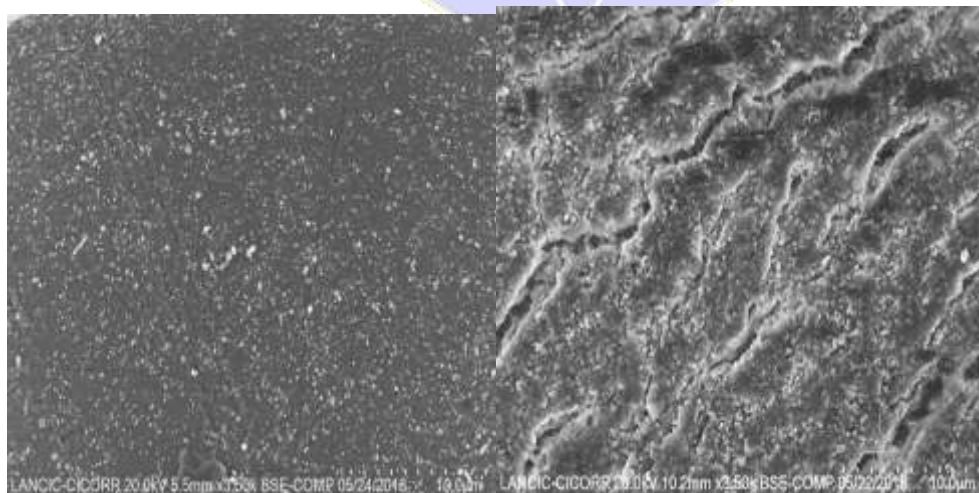
La caracterización física de la superficie y el análisis químico elemental de las distintas muestras se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido con el equipo FlexSem-1000 de Hitachi acoplado al detector de energía dispersiva (EDS) Quantax de Bruker. La caracterización física fue llevada a cabo a 15kV mediante electrones retrodispersados; previo a este análisis, el recubrimiento fue separado cuidadosamente de la superficie del metal, para evitar los efectos de carga superficial durante la caracterización. La caracterización químico elemental fue realizado a 15kV sobre la superficie de la muestra, sin ningún tipo de tratamiento previo.



Los cambios en grupos funcionales fueron estudiados a partir de los valores espectrales (cercano-normal) de reflectancia direccional/hemisférica  $R(\lambda)$ , fueron obtenidos con un espectrofotómetro comercial equipado con una esfera de integración, en la que el ángulo de incidencia de la luz es cercano-normal a la superficie de la muestra. Los valores de  $R(\lambda)$  en el intervalo de 2 a 15  $\mu\text{m}$  fueron obtenidos con un espectrofotómetro FTIR (Frontier NIR/MIR) equipado con una esfera de integración (IntegratIR). Los datos obtenidos de  $R(\lambda)$  fueron convertidos a valores de absorbancia según la ley de Beer-Lambert, mientras que el intervalo espectral es presentado en valores de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Las imágenes de SEM muestran una diferencia significativa en el tipo de degradación que tiene el recubrimiento en atmósfera artificial (Figura 1A) y natural costera (Figura 1B). Es de notar que en la atmósfera acelerada las probetas son sometidas a una niebla salina continua sin presencia de radiación solar ni otros factores meteorológicos, a una temperatura de 35°C. La superficie relativamente homogénea y libre de imperfecciones que presentó la muestra sometida en un ambiente artificial demuestra que el recubrimiento es estable bajo condiciones salinas. Contrariamente a lo anterior, las muestras sometidas a un ambiente natural revelaron la presencia de rajaduras, atribuidas principalmente al fenómeno de fotodegradación del polímero, éstas muestran que la radiación solar tiene una influencia significativa sobre el deterioro del recubrimiento y, por lo tanto, sobre el proceso de corrosión del metal base.

En concordancia con lo observado en las micrografías obtenidas mediante SEM, los resultados del análisis FTIR difieren entre las muestras sometidas a la cámara de niebla salina y las expuestas a condiciones ambientales. Como se observa en la figura 3, las muestras expuestas a los ensayos NSS no presentan cambios en su estructura y mantienen invariables sus picos característicos de grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) a 1760  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a ésteres. Este comportamiento es debido a que, al no estar expuestas a radiación solar, no presentan fotooxidación. A diferencia de estos resultados, las muestras sometidas a condiciones ambientales naturales presentan un ensanchamiento del pico característico de los grupos carbonilo (marcado con una flecha, Figura 4), el cual se ha atribuido a reacciones de fotooxidación llevando a la formación de diversas especies foto oxidadas como lo son aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, los cuales también presentan grupos carbonilo, pero absorben a diferentes números de onda causando el ensanchamiento de la banda.



A

B

Figura 1. (A) Degradación observada a 3500X sobre la superficie de una probeta de aluminio lacado expuesta durante 1000 h en NSS. (B). Degradación observada a 3500X sobre la superficie de una probeta de aluminio lacado expuesta durante 42 meses en atmósfera costera natural.

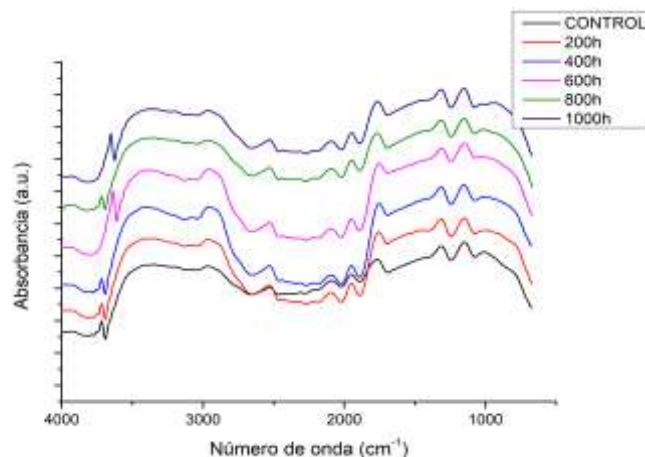


Figura 3. Espectro FTIR de las muestras sometidas a ensayos acelerados en cámara de niebla salina

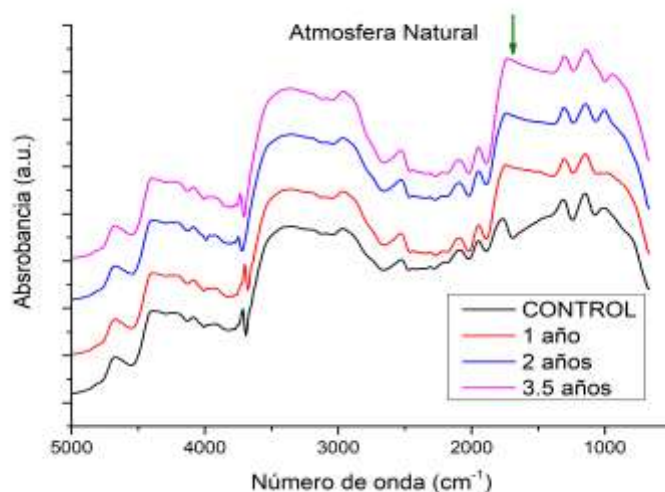


Figura 4. Espectro FTIR de las muestras sometidas a una atmosfera costera natural.

Conclusiones. Existe una diferencia importante entre la degradación del recubrimiento polimérico en cámara de niebla salina neutra y una atmósfera costera natural, causada sobre todo por la ausencia de radiación solar en la primera. Se propone incluir el método de ensayo de intemperismo acelerado junto a NSS para lograr resultados más cercanos a la degradación en atmósfera costera natural.

#### Referencias.

- 1- F.X. Perrin, C. Merlatti, E. Aragon, A. Margailan, Degradation study of polymer coating: Improvement in coating weatherability testing and coating failure prediction, Progress in Organic Coatings 64 (2009) 466–473.
- 2- W.R. Zhang, S.J. Hinder, R. Smith, C. Lowe, J.F. Watts, An investigation of the effect of pigment on the degradation of a naturally weathered polyester coating, J. Coat. Technol. Res., 8 (3) 329–342, 2011.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al laboratorio LANCIC del CICORR de la UACAM por el análisis de SEM y al CINVESTAV-Mérida por el análisis de FTIR.

## Estado del arte en la aplicación de la energía de microondas para el secado de poliéster grado botella (PET)

Cosme Zamorano<sup>1</sup>, CJoquin Palacios<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Formación Básica, E.S.I.Q.I.E., I.P.N., Ciudad de México.

<sup>2</sup>Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Química, U.N.A.M., Ciudad de México.

### Resumen

Se realizó una revisión del estado del arte en el uso de la Energía de Microondas como medio de calentamiento en el proceso de secado de poliéster grado botella (PET). El principal enfoque en el desarrollo de nuevas tecnologías de manufactura y procesamiento de materiales es la reducción en los costos en consumo de energía y los tiempos de proceso. El uso de microondas en comparación con el proceso convencional de secado, que usa aire caliente, ofrece ventajas económicas en términos de ahorro de energía y tiempos de proceso. El presente trabajo se enfoca principalmente en desarrollos globales, organizando de manera cronológica la información de investigaciones y patentes publicadas desde la década de los sesentas del siglo pasado y compara la información considerando las variables de temperatura, tiempo y consumo de energía.

### Introducción.

En la mayoría de las operaciones de secado industrial, el calor es suministrado externamente hacia el material por medio de aire caliente y así proporcionar la energía para la evaporación de la humedad. El calor transferido está en dirección opuesta a la dirección de la migración de la humedad. Consecuentemente, nuevos métodos son dirigidos para reducir el tiempo y consumo de energía, como el uso de microondas que interactúan directamente con la humedad y generan calentamiento volumétrico, lo cual elimina la necesidad de transportar el calor desde la superficie hasta donde se encuentra la humedad. En el sistema que usa microondas, la transferencia de masa es debido al gradiente de presión generado por la rápida producción de vapor dentro del material; la mayor parte de la humedad se vaporiza antes de salir del material.

Las microondas son una forma de energía electromagnética que causa movimiento molecular por rotación de dipolos; pero no causa cambio en la estructura molecular, ocupan una parte del espectro electromagnético, y se caracterizan por estar situadas en el intervalo de longitud de onda entre 1 mm hasta 1 m, y un intervalo de frecuencia entre 300 MHz y 300 GHz. Son usadas normalmente para procesos industriales entre 915 MHz y 2450 MHz, generadas por un equipo conocido con el nombre comercial de magnetron.

El calentamiento efectivo de materiales usando microondas depende principalmente de las propiedades que causan la absorción de microondas, la permitividad, la constante dieléctrica y el factor de pérdida; es decir, a una determinada frecuencia y temperatura, la energía electromagnética se convierte en energía calorífica. Esta relación está dada por el factor de disipación. En general, los materiales se clasifican en tres grupos: los materiales que no absorben las microondas, que son materiales transparentes a las microondas; los materiales conductores, opacos, que reflejan las microondas; y los que absorben las microondas, dieléctricos, los cuales convierten esta radiación en calor.

Para calcular la potencia volumétrica absorbida por un dieléctrico, podemos usar la siguiente ecuación:

$$P_a = 55.6 \times 10^{-8} f E^2 \epsilon''$$

Donde ( $P_a$ ) es la potencia volumétrica en  $W/m^3$ , ( $f$ ) es la frecuencia en Hz, ( $\epsilon''$ ) el factor de pérdida y ( $E$ ) es la intensidad del campo eléctrico en V/m. La intensidad del campo eléctrico para un horno de microondas con una potencia de 800W a 2450 MHz es de 17.53 V/m, (Kumar, 1979).

Ahora, si queremos determinar la cantidad de energía de microondas que absorbe un Kilogramo de agua, tendremos:

$$Pa = \frac{55.6 \times 10^{-8} E^2 f \epsilon''}{\rho}$$

Pa es la energía absorbida por el agua en [W/Kg]; f es la frecuencia de trabajo, 2450 000 000 Hz; E es la intensidad del campo eléctrico, 17.53 V/m;  $\epsilon''$  es el factor de pérdida, 12.5 y  $\rho$  es la densidad del agua, 1 000 Kg/m<sup>3</sup>. Entonces tendremos:

$$Pa = \frac{55.6 \times 10^{-8} (17.53)(17.53)(2450000000)(12.5)}{1000} = 5230 \text{ W/Kg}$$

### Exposición.

El secado es un proceso térmico que busca reducir el contenido de humedad de los materiales, y es un proceso de gran consumo de energía y tiempo en la industria de procesamiento de polímeros.

Los parámetros generales considerados para el diseño de equipos industriales utilizados para el secado del PET son: Operación por lotes o en forma continua, la temperatura utilizada en el secador, el tiempo óptimo para obtener un material seco y el consumo de energía eléctrica aprovechada para obtener materiales poliméricos secos.

La forma en que las microondas generadas en el magnetrón son aplicadas al material a secar puede ser en tres tipos: 1) transportadas al lugar de aplicación, donde se encuentra el material que las recibirá, por medio de una guía de ondas (Astigarraga, 1998); 2) cuando el magnetrón está colocado en el cuerpo del secador, no existe guía de ondas (Astigarraga, 1998); 3) cuando el magnetrón está colocado dentro del secador (Cattapan, 2008).

Los primeros trabajos para el secado de plásticos aplicando microondas se realizaron en la década de los 60's del siglo pasado por Tooby (1966), al utilizar un aplicador tipo túnel por el que pasa el material sobre una banda. Posteriormente los desarrollos se enfocan en la utilización de microondas en equipos típicos de secado de plásticos: Smith (1970) y Doelling (1990) usan microondas en secadores de lecho fluidizado; Muranaka (1973), Courneya (1982), Soulier (1983), Leconte (1995) y Pagotto (1995) consideraron el uso de microondas en secadores continuos con transportador de tipo tornillo; Janda (1977), Sugisawa (1986), Anjos (1994), Tu (2004), Pittari y Zoppas (2012) desarrollaron el uso de microondas en secadores de lecho fijo; Mahan (1982), Nakagomi (1991) y Petri (2005) aplicaron las microondas en secadores rotatorios; Wear, Durant y McKinney (1982), Tran (1986), Haagensen (1987) y Cattapan (2008) evaluaron la energía de microondas en secadores por gravedad.

Para mejorar el desempeño de los secadores que usan microondas, los investigadores buscaron incrementar la velocidad para retirar la humedad del secador utilizando diferentes mecanismos: a) Uso de vacío; Janda (1974) inicia el uso de vacío, 20" de agua; Courneya (1982) incrementa el vacío hasta 500mmHg y Sugisawa (1982) mejora este proceso al utilizar dos compartimientos, para evitar la generación de un arco eléctrico cuando los magnetrones trabajan al alto vacío, uno al vacío, para el material a secar, y otro, a presión atmosférica, para los magnetrones; Sugisawa (1986) coloca fibra de carbón en las paredes del secador para evitar la condensación de humedad; b) Sistema de agitación mecánica; De Vries (1984) y Oess (1993) utilizan un tornillo sin fin para agitar el material dentro de un secador de lecho fijo; Nakagomi (1988) y Pagotto (2012) mantienen en movimiento el material usando un agitador de paletas; c) Arrastre de la humedad por medio de aire deshumidificado; Muranaka (1973), Mahan (1985), Nakagomi (1988), Hein (2008), Pittari y Zoppas (2012) y Pagotto (2012) mejoran el tiempo de secado aplicando una corriente de aire deshumidificado en secadores de tipo por gravedad, lecho fijo y de transporte por tornillo sin fin; d) Tipo híbrido que utiliza aire deshumidificado caliente y energía de microondas; Janda (1977), Anjos (1994) y Cattapan (2008) reducen de manera significativa el consumo de energía y el tiempo de proceso.

### Discusión de resultados.



Los resultados obtenidos por Nakagomi y Anjos al realizar pruebas de secado con PET grado botella se muestran en la tabla no.1

Parámetro	Microondas	Convencional
Tiempo [hr]	0.5 – 1.5	4 – 6
Temperatura [°C]	75 - 100	170 – 175
Humedad final [%w]	0.003 – 0.004	0.003 – 0.004
Energía consumida[KWh]	1.98	8

Tabla No.1 Valores comparativos entre el secado con microondas y el secado convencional con aire caliente de una muestra de PET grado botella.

El trabajo de Nakagomi (1988) reporta que el PET puede ser secado por medio de microondas a los niveles de 0.003% de humedad en un tiempo de una hora y media; en comparación con el tiempo de 4 a 6 horas de secado por el método convencional. La investigación realizada por Anjos (1994) sugiere el calentamiento híbrido microondas – aire, concluye que el tiempo de secado de PET para alcanzar un nivel de 0.004% de humedad es entre 30 y 60 minutos.

#### Conclusiones.

El calentamiento por medio de microondas reduce drásticamente el consumo de energía durante el proceso de secado de PET, comparado con el método convencional. El secado de PET, usando microondas está ganando popularidad por sus características de ahorro de energía y reducción en los tiempos de proceso. El proceso de secado con calentamiento híbrido, microondas – aire seco, reporta los mejores resultados para tener los niveles de humedad y reducción de tiempos que se desean alcanzar. La tecnología de calentamiento por microondas ha sido aplicada exitosamente en el proceso de secado de PET.

#### Referencias.

Anjos, C., Faria, J., and Marsaioli, A., *Continuous microwave drying of Polyethylene Terephthalate (PET)*; John Wiley and Sons: Hoboken, NJ, USA, 1994; pp.796-798.

Astigarraga, J., Hornos de alta frecuencia y microondas, Ed. Nomos S.A., Santa Fé de Bogotá, Colombia, 1998.

Cattapan, G. *Process for drying plastic material in granule form with the use of microwaves and drying system operating according to the process*. US Patent 2008/0060212 A1, 2008.

Courneya, C., *High efficiency material drying*. US Patent 4330946, 1982.

De Vries, J., *A process and apparatus for drying and homogenisation of material containing liquids*. EP 0187173 A1, 1984.

Doelling, M., *Microwave assisted fluidized bed processor*. US Patent 4967486, 1990.

Forster, E., *Microwave drying process for synthetic polymers*. US Patent 3434220, 1969.

Haagensen, D., Moses, D. and Smith, L., *Apparatus and method for processing dielectric materials with microwave energy*. US Patent 4714812, 1987.

Janda, R., *Method for drying moldable resins*. US Patent 3834038, 1974.

Kumar, A., *Complex permittivity and microwave heating of pure water, tap water and salt solution*, International Journal Electronics, vol.47, No.6, 1979, pp. 531-536.



- Lam, K., Microwave dryer and microwave drying method. US Patent 2013/0091722 A1, 2013.
- Mahan, D., *Horizontal axis tumbler type microwave drying mechanism*. US Patent 4510361, 1985.
- Muranaka, T. *Microwave heating apparatus*. US Patent 3777095, 1973.
- Nakagomi, M., Dryer of plastic pellet. JPS 63231909 A, 1988.
- Nonhebel, G., Moss, A.A.H., (1971), *Drying of solids in the chemical industry*, Butterworth and Co. Publishers LTD, London.
- Pagotto, A., *Drying, dehumidifying apparatus of microwave type for the rapid and continuous drying of plastic material, e.g. granules, pellets or flakes, for feeding an injection or extrusion moulding system*. European Patent Application EP 2511635 A1, 2012.
- Pittari, G. and Zoppas, M., Apparatus and process for drying plastic material for a machine used to produce plastic containers. US Patent 8286366 B2, 2012.
- Smith, F., *Microwave fluidized bed dryer*. US Patent 3528179, 1970.
- Soulier, J., *Microwave device for the heat treatment of powdery or granular materials*. US Patent 4406937, 1983.
- Sugisawa, K., Matsumura, Y., Taga, K. and Hattori, R., Low pressure microwave drying apparatus. US Patent 4637145, 1987.
- Tooby, G., *Method and apparatus for drying*. US Patent 3277580, 1966.
- Treybal, R.E., *Operaciones de transferencia de masa*, Mc Graw Hill/Interamericana, México D.F., 2003.
- Tu, Ch., Tsao, Ch., and Liu, Y. *Plastic dryer*. US Patent 2004/0200090 A1, 2004.



SOCIEDAD QUÍMICA  
DE MÉXICO, A.C.  
"La química nos une"

## Síntesis de un composito a base de quitosano-metilpiridina y óxido de hierro para la remoción de $Pb^{2+}$

Carolina López-Correa,<sup>a</sup> Mario Almada,<sup>a\*</sup> Luis Hernández-García,<sup>a</sup> Diana Alonso-Segura,<sup>a</sup> Edgar Mora-Palacio.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, del Instituto Tecnológico de Nuevo León, Av. de la Alianza No. 507, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, Km. 10, Apodaca, NL 66628, México.

<sup>b</sup>Departamento de Ciencias Químico Biológicas y Agropecuarias, Universidad de Sonora Unidad Regional Sur. Navojoa, Sonora, Código Postal 85390 C. P. 67170, México. Email: [mario.almada@itnl.edu.mx](mailto:mario.almada@itnl.edu.mx)

En los últimos años la contaminación del agua por metales pesados se ha vuelto una problemática a nivel internacional por sus consecuencias irreversibles a la salud y al medio ambiente. Existen métodos para la remoción de metales como electrolisis, intercambio iónico, adsorción etc. En este trabajo de investigación se presentan los avances para la síntesis de materiales hechos a base de quitosano funcionalizado con metilpiridina y óxido de hierro para la remoción de metales pesados en medio acuoso.

### Introducción

La contaminación del agua por metales pesados es una preocupación ambiental muy importante debido a que tales sustancias son altamente tóxicas, no se degradan y, además, pueden incorporarse fácilmente en la cadena alimenticia. Se han utilizado diferentes técnicas con el objetivo de remover los metales pesados y purificar el agua, entre ellas se puede mencionar la precipitación química, la filtración, la reducción u oxidación química, tratamientos electroquímicos, osmosis inversa e intercambio iónico y la adsorción.

La adsorción es una alternativa muy versátil, además de simple, efectiva y económica, por lo que se han realizado una gran cantidad de investigaciones para desarrollar sistemas de adsorción eficientes para la remoción de metales pesados. Los biopolímeros han atraído mucha atención en este respecto debido a su estabilidad química y sus características fisicoquímicas, además de sus propiedades quelantes debido a la presencia de una gran cantidad de grupos funcionales a lo largo de su cadena. En este sentido, el quitosano ha sido ampliamente estudiado como agente adsorbente, además, el quitosano es susceptible de ser modificado químicamente para mejorar su capacidad de adsorción, en este trabajo el quitosano fue funcionalizado con metilpiridina.

Por otro lado, se ha propuesto el uso de nanopartículas de óxido de hierro (magnetita y maghemita) para la separación magnética en los procesos de tratamiento de agua debido a que se comportan como una especie de interruptores magnéticos "encendido-apagado": sin magnetización cuando se dispersa en toda la matriz de agua para la adsorción (para evitar la agregación magnética), pero que puede magnetizarse fácil y fuertemente con un campo magnético externo después de la adsorción de los metales y proveer un mecanismo de separación, y luego puede ser desmagnetizada al eliminar el campo magnético externo, por lo que puede ser aprovechada en ciclos de tratamiento posteriores. Además, se ha observado que los óxidos de hierro también tienen la capacidad de adsorber diversos metales.

### Objetivos

Evaluar la capacidad de adsorción de  $Pb^{2+}$  usando perlas de quitosano-metilpiridina, quitosano-óxido de hierro y quitosano- metilpiridina-óxido de hierro.

### Metodología

#### Funcionalización del quitosano con metilpiridina.

Para la síntesis del quitosano funcionalizado con metilpiridina se agregaron 1.5 g de bromometilpiridina a 1 g de quitosano suspendido en 5 ml de NaOH 5 N, la suspensión se colocó a reflujo con agitación constante por 24 horas.

Preparación de los compositos de quitosano-metilpiridina, quitosano-óxido de hierro y quitosano-metilpiridina-óxido de hierro.

Una solución de quitosano o quitosano-metilpiridina al 2 % en ácido acético (50 ml) se añadió gota a gota sobre 100 ml de una solución de NaOH (1.2 N) y ácido cítrico (0.1 M), el pH alto de la segunda solución promovía la precipitación del quitosano insoluble en forma de esferas mientras que el ácido cítrico actuaba como entrecruzante para estabilizar las perlitas formadas. Para la síntesis de las perlitas con óxido de hierro el procedimiento fue el mismo solo que en este caso se agregaron 710 mg de  $\text{FeCl}_3$  y 280 mg de  $\text{FeCl}_2$  a la solución de quitosano antes de la formación de las perlitas, el pH alto de la solución de NaOH y ácido cítrico promovía la formación del óxido de hierro.

Evaluación de la capacidad de adsorción de los compositos de quitosano.

Se realizaron cinéticas de adsorción en un intervalo de 24 h y los datos se ajustaron con diferentes modelos matemáticos para obtener parámetros fisicoquímicos que describen adecuadamente el proceso de adsorción de los metales por parte de los compositos de quitosano funcionalizado. Para ello se colocaron 100 ml de una solución de  $\text{Pb}^{2+}$  a una concentración de 100 ppm y luego se le agregaron 150 mg de perlitas secas, esta se colocó en agitación constante y se tomaron alícuotas de la solución en determinados intervalos de tiempo, finalmente se midió la concentración del metal en las alícuotas utilizando un espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES).

**Resultados**

La figura 1 muestra algunos resultados del trabajo realizado, se logró funcionalizar el quitosano con metilpiridina, se lograron sintetizar perlitas relativamente uniformes tanto con los quitosanos (quitosano y quitosano-metilpiridina) como con los quitosanos y el óxido de hierro. Tanto el óxido de hierro como la metilpiridina promovieron un mejoramiento en la capacidad de adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  del composito.

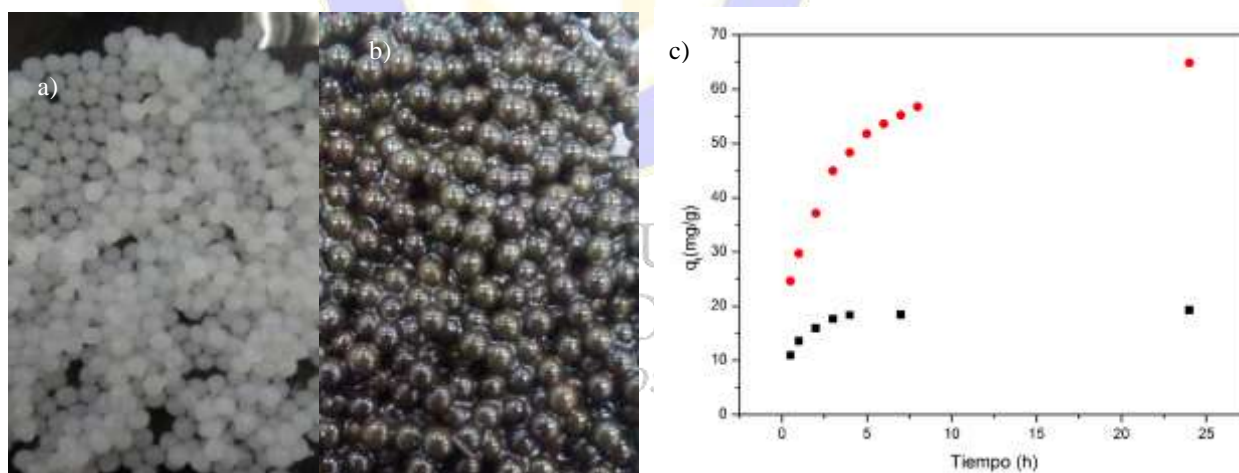


Figura 1. a) Perlitas de quitosano entrecruzadas con ácido cítrico, b) perlitas de quitosano-ácido cítrico y óxido de hierro, c) cinética de adsorción de plomo usando perlitas de quitosano con ácido cítrico (negro) y quitosano con óxido de hierro (rojo).

**Referencias.**

- SEMARNAT, Informe de la situación del medio ambiente en México (2012), México.  
 López, F. (2014). Fundamentos de Polimeros. 1st ed. Merida, Venezuela, pp.1-7.  
 a) V. Iyengar and J. Wolttlez, Clin. Chem. (Washington, D. C.), 1988, 34, 474. b) A. T. Townsend, K. A. Miller, S. Mc and S. Aldous, J. Anal. At. Spectrom., 1998, 13, 1213.  
 Pu, S.; Ma, H.; Zinchenko, A. Chu, W. Novel highly porous magnetic hydrogel beads composed of chitosan and sodium citrate: an effective adsorbents for the removal of heavy metal from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 19, 16520-16530.

## Síntesis de nueva resina Uretano-Acrilato derivada de una fuente natural y su evaluación como material restaurativo dental

**María Lydia Berlanga Duarte**, Luis Alberto Reyna Medina, Laura Marissa González Arredondo. Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna No. 140 Saltillo Coahuila; México 25294.

[lydia.berlanga@ciqua.edu.mx](mailto:lydia.berlanga@ciqua.edu.mx)

### Introducción

Las resinas dentales han evolucionado con el paso de los años y actualmente lo que se busca es mejorar las propiedades físico-mecánicas y además que sea un material biocompatible. Para lograrlo, es necesario realizar modificaciones o cambiar componentes de la composición básica de la resina dental, que está conformada principalmente por: fotoiniciadores, un agente de unión, relleno inorgánico y una matriz orgánica. En el caso de los compósitos de resina dental, están conformadas a base de metacrilatos, como el Bis-GMA, TEGDMA y el UDMA. De éstos, el que más uso tiene es el Bis-GMA, ya que desde su introducción en el mercado de las resinas dentales, está presente como matriz orgánica desde un 70 a 90 % de las formulaciones.<sup>1</sup> Sin embargo los compósitos de resina dental basados en formulaciones con Bis-GMA, presentan algunos problemas que incluyen: encogimiento durante la polimerización, conversiones incompletas de los monómeros cuando son polimerizados, así como alta toxicidad, ya que deja durante el curado monómero sin polimerizar, otros inconveniente en su uso son la alta absorción y solubilidad de agua y cuando son utilizados también presentan microfiltración en los órganos dentales, debido al encogimiento o contracción que presenta cuando se cura la resina y que además puede provocar una serie de problemas como filtraciones, microfracturas, desprendimientos, caries secundarias, entre otros. Por estos motivos en las últimas décadas se han llevado a cabo diversos estudios enfocados a eliminar parte de estos problemas y en especial la sustitución del Bis-GMA por otros monómeros que posean características de biocompatibilidad y disminuir la toxicidad que lo caracteriza, en especial por preparar nuevos compuestos que igualen o superen las propiedades de rigidez y otras, que hacen que el Bis-GMA sea usado en la actualidad.<sup>2-5</sup>

### Metodología

2.1 Sintetizar y caracterizar una nueva matriz acrílica dental biobasada fotocurable, derivada del Isosorbide, 2-metacrilato isocianato y 4,4-ciclohexyl isocianato, para obtener el nuevo monómero acrílico Bis (Is-CHex)-UDMA, la síntesis se llevó a cabo en 2 etapas, obteniendo primero el intermediario isosorbide mono-acrilato y en la segunda etapa se adiciona el 4,4-ciclohexylisocianato al intermediario, en relación equimolar de 2:1, obteniendo así el nuevo monómero acrílico biobasado Bis (Is-CHex)-UDMA que se muestra en Figura 1.

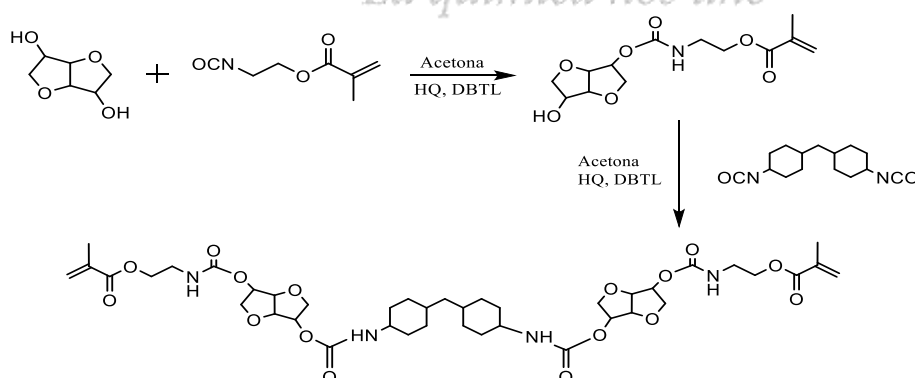


Figura 2. Síntesis del monómero acrílico biobasado Bis (Is-CHex)-UDMA

2.2 Formular la resina dental a base del monómero Bis (Is-CHex)-UDMA como nueva matriz acrílica dental biobasada de fácil manipulación para su aplicación clínica, mezclando homogéneamente los diferentes



componentes de una formulación dental, para después ser fotopolimerizados con una lámpara dental BluePhase, similar a la utilizada por los odontólogos y cuya mezcla es evaluada posteriormente para determinar su efectividad. Así mismo es preparada otra formulación con el Bis-GMA como referencia a las mismas condiciones del nuevo monómero biobasado.

2.3 Evaluación de la resina dental biobasada por diferentes pruebas como: fuerza de flexión, absorción y solubilidad en agua, de acuerdo a los estándares marcados en la ISO 4049:2009. Otra prueba es microfiltración en base a la Norma ISO 11405 para esta, son utilizados órganos dentales obtenidos de tratamientos ortodónticos. Así mismo se lleva a cabo la prueba de contracción o encogimiento donde fue utilizado un equipo Proto Tech, tal como se muestra en la Figura 2. Toda la evaluación se lleva a cabo comparando con una resina a base de Bis-GMA como referencia, las diferentes pruebas son esenciales para determinar la eficiencia como material restaurativo dental



Figura 2. Prueba de contracción en equipo Proto-Tech

2.4 Evaluación de la Citotoxicidad del Bis(Is-CHex)-UDMA tomando como comparación la resina matriz Bis-GMA. Para esta prueba de citotoxicidad se utilizó la línea celular HeLa, y se usaron placas de 96 pozos. Las células se incubaron con diferentes concentraciones de Bis (Is-CHex) UDMA en medio de cultivo RPMI (del inglés: Roswell Park Memorial Institute) más antibiótico y 10 % de suero bovino fetal (FBS, Gibco), glutamina, piruvato de sodio (Gibco) y bromuro de etiltiazolil difenil tetrazolil (MTT, Sigma-Aldrich), para determinar los valores de la dosis letal media (LD-50). Después de 24 horas se midió la viabilidad celular mediante un ensayo MTT.

### Resultados

La nueva formulación biobasada, para la prueba de flexión, la nueva formulación con Bis (Is-CHex) UDMA resulta con una fuerza de flexión de 89MPa y un módulo elástico 4,730MPa, cuyos valores son más altos que la referencia BisGMA con 75MPa en flexión y con un módulo de 3026MPa. La solubilidad y absorción en agua mostró un 2.32 y 26.26  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$  cuyos valores son ligeramente mayores a los que presentó la resina Bis-GMA (3.13 y 36  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ ), sin embargo, la norma ISO 4049 establece como valores máximos permisibles son de 7 y 40  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$  respectivamente, por lo tanto, las formulaciones con el monómero biobasado, están dentro de los valores permitidos por la Norma. Respecto a la prueba de microfiltración en los órganos dentales, las resinas que presentaron menor grado de microfiltración fueron aquellas a base de resina biobasada, con relación al Bis-GMA. La contracción arrojó un valor de 7.6 Newtons, en ambas formulaciones (biobasado y Bis-GMA) al polimerizar. La prueba de citotoxicidad da un 98% de viabilidad, es decir no presenta ningún tipo de toxicidad ni riesgo a la salud, mientras que los compositos con Bis-GMA presentaron un 80% de viabilidad, cuyo valor es permisible para su uso.

### Conclusiones

La nueva formulación a base de una matriz orgánica de Bis(Is-CHex)-UDMA aplicada como material restaurativo dental mostró tener buenas propiedades. Por lo que esta nueva matriz biobasada de origen natural tiene un alto potencial para poder sustituir al Bis-GMA comercial.

### Referencias

Anusavice KJ, Phillip RW. *Phillips Ciencia de Los Materiales Dentales.*; 2004. libro-phillips-ciencia-de-los-materiales-dentales-11-ed/9788481747461/975000. Accessed June 22, 2017.



Fu J, Liu W, Hao Z. Characterization of a low shrinkage dental composite containing bismethylene spiroorthocarbonate expanding monomer. *Int J Mol Sci.* **2014**;15(2):2400-2412. doi:10.3390/ijms15022400.

Villegas ÁM, Naranjo E, Gómez DM. Pruebas de biocompatibilidad de los materiales de uso odontológico:Revisión de la literatura. Tests of biocompatibility for dental materials. Review of the literature. <http://estomatologia.univalle.edu.co/index.php/estomatol/article/viewFile/281/280>. Accessed April 5, **2017**.

Gandini A, Rodríguez H, Rahman M. The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chem.* **2011**;13(5):1061. doi:10.1039/c0gc00789g.

Zhu Y, Durand M, Molinier V. Isosorbide as a novel polar head derived from renewable resources. Application to the design of short-chain amphiphiles with hydrotropic properties. *Green Chem.* **2008**;10(5):532. doi:10.1039/b717203f.

Toledano M, Osorio R, Osorio E, Fuentes V, Prati C, García-Godoy F. Sorption and solubility of resin-based restorative dental materials. <http://hera.ugr.es/doi/14978568.pdf>. Accessed May 24, **2017**.

Grobler SR, Olivier A, Moodley D, van W Kotze TW. "Cytotoxicity of two concentrations of a dentine bonding agent on mouse 3T3 and human pulp fibroblast cell-lines". *SADJ.* **2004**;59(9):368-370, 372. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15624873>. Accessed May 31, 2017.

ISO 4049 : Dentistry - Polymer-Based Restorative Materials. Accessed May 24, 2017.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT por el apoyo brindado al proyecto 222230. Así mismo se agradece por el apoyo técnico en análisis de muestras a Guadalupe Méndez, Julieta Sánchez, Silvia Torres, Miriam Lozano, Ma Concepción González, Judith Cabello y Jesús Ángel Cepeda G.

Synthetic amination routes of polymeric surfaces by utilization of ionizing radiation.

Guillermina Burillo. Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, Ciudad universitaria, Av Universidad #3000. CDMX CP 04510.

Cell Attachment on surfaces are critical for biomedical and biotechnological applications like the development of biomaterials for tissue engineering. Primary amine grafting polymers are useful surfaces for cell colonization; they are usually prepared by plasma polymerization of alkyl amine monomers with some disadvantages. In this research area, the ICN UNAM and external collaborators, synthesized and characterized graft copolymers modified with amino groups by different methods, to overcome usual disadvantages. This project was financial supported by DGAPA UNAM IN200116.

## Synthetic amination routes of polymeric surfaces by utilization of ionizing radiation.

**Guillermina Burillo.** Instituto de Ciencias Nucleares UNAM, Ciudad Universitaria, Av. Universidad #3000. CP 04510, CDMX, México.

Cell Attachment on surfaces and cell adhesion are critical for biomedical and biotechnological applications like the development of biomaterials for tissue engineering. Primary amine grafting polymers can be useful surfaces for cell colonization: They are usually prepared by plasma polymerization of alkyl amine monomers. But in a plasma reaction, there is considerable fragmentation of the original compound and a wide range of different functional groups are incorporated in the system; the entrapment of radicals into plasma polymers leads to the reactive incorporation of oxygen on subsequent exposure to air and therefore, primary amine groups decrease with time, and the oxygen/carbon ratio observed by XPS determination increase considerably with time.

### Aknowledgments.

The authors thanks to Francisco G, Benjamin Leal, Luz Maria Moya and Luis Miguel Valdez, from ICN UNAM for technical assistance and DGAPA UNAM, grant IN200116 for financial support.



SOCIEDAD QUÍMICA  
DE MÉXICO, A.C.  
*“La química nos une”*

## Polimerización en Emulsión de Acetato de Vinilo a Contenido de Sólidos Bajo Empleando PVA como Estabilizante

Gabriela Rocha Botello<sup>1</sup>, Roberto Olvera Guillén<sup>1</sup>, **Jorge Herrera Ordóñez<sup>2\*</sup>**, Kevin Pérez Zaragoza<sup>1</sup>, Martha Cruz Soto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad del Valle de México Campus Querétaro, Blvd. Juriquilla 3000, Juriquilla, Querétaro, Mexico

<sup>2</sup>Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM Campus Juriquilla, Blvd. Juriquilla 3001, Juriquilla, Querétaro, Qro.

\*Email: jorge\_ho67@hotmail.com

**Resumen:** En este trabajo se estudia la cinética de la polimerización en emulsión de acetato de vinilo por lotes a 60°C, a bajas concentraciones iniciales de monómero  $M_0$ , con la finalidad de conocer mejor las condiciones que permitan obtener tamaños de partícula de unas cuantas decenas de nanómetros. Se observó que existe una diferencia muy importante en tamaño y número de partículas dependiendo de si se está bajo condiciones de avidez o inundación de monómero. Se discute el efecto de estos escenarios en el tamaño de partícula así como también las implicaciones de la consistencia de las predicciones de la ecuación de Smith y Ewart con los datos experimentales, que usualmente no ocurre para este monómero.

### Introducción

La polimerización en emulsión es un método de polimerización vía radicales libres muy empleado para la producción de partículas submicroscópicas. Puesto que la dispersión obtenida (látex) emplea como fase continua agua, este tipo de productos son ambientalmente más deseables que aquellos que emplean solventes orgánicos. Sus usos son diversos: en la formulación de pinturas y recubrimientos, adhesivos, aditivos en productos para la industria de la construcción como concreto, estucos, pegazulejo, etc. Los principios científicos para producir toneladas de látex de estos productos industriales son los mismos que para producir látex a menor escala, pero de mayor valor agregado y de utilidad en aplicaciones biomédicas *in vitro* e *in vivo*, aunque claro en estos casos se emplean condiciones de reacción más controladas y para el caso de aplicaciones *in vivo* se está restringido a materiales biocompatibles y, deseablemente, también biodegradables. El poli-acetato de vinilo (poli-VAc) y el poli-alcohol vinílico (PVA) cumplen con estas características, de aquí la motivación para estudiar la cinética de la polimerización del VAc empleando como estabilizante PVA y persulfato de amonio (APS) como iniciador. El objetivo es tener un grado mejor de conocimiento del efecto de las concentraciones iniciales de monómero, tensoactivo e iniciador en la evolución y valor final de la conversión de monómero, número y tamaño de partículas. Esta última característica es clave para el tipo de aplicación biomédica en la que se utilizarán las nanopartículas obtenidas. El presente estudio se enfoca a la obtención de partículas nanométricas, razón por la cual se eligió una concentración global de monómero baja que diera lugar a un látex de bajo contenido de sólidos y tamaños de partícula del orden de  $10^1$  nm. Existen reportes en la literatura de este sistema de polimerización, pero emplean concentraciones elevadas de monómero que dan lugar a tamaños mayores de partícula.

### Materiales y métodos

**Reactivos:** se emplearon VAc ( $\geq 99\%$ ), PVA ( $M_w=13,000$  a  $23,000$ ; grado de hidrólisis=87 a 89%) y APS ( $\geq 98\%$ ) como monómero, estabilizante e iniciador, respectivamente, todos del proveedor Sigma-Aldrich. Se empleó una columna empacada (Sigma-Aldrich, #Catálogo 306312) para eliminar el inhibidor (hidroquinona) del monómero.

**Mediciones de tensión interfacial** ( $\square$ ): se realizaron estas mediciones a 60 °C a diferentes concentraciones de PVA para determinar la concentración micelar crítica (CMC) del PVA. Se utilizó el método del anillo de Du Nouy empleando un tensiómetro digital manual Sigma 703 de KSV Instruments. Como fase orgánica (la fase superior) se empleó acetato de etilo, la cual es la molécula saturada análoga a la molécula de VAc,

ya que si se emplea la segunda puede ocurrir polimerización alterando las mediciones. Para la fase acuosa (la fase inferior) se utilizó agua destilada.

*Polimerizaciones:* se realizaron en un reactor automático Atlas-Syrris con control de temperatura (60 °C) y velocidad de agitación (200 rpm) por computadora. Se estudio el efecto de la concentración inicial de monómero ( $M_0$ ). El procedimiento es el convencional para este tipo de polimerizaciones, ver por ejemplo (Carro et al., 2010); el volumen de la mezcla de reacción fue de 1 l. Se tomaron muestras de reacción a intervalos de tiempo convenientes para cubrir todo el intervalo de conversión, que se emplearon para la determinación gravimétrica de la conversión y distribución de tamaño de partícula (DTP) por dispersión de luz. A partir de la DTP se calcula el tamaño promedio en número y el número de partículas ( $N$ ) como lo reportan Carro et al. (2010).

### Resultados y discusión

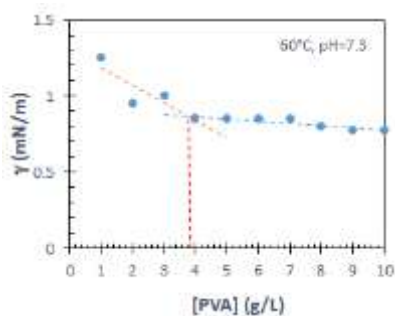
En la Figura 1 se muestran los resultados de las mediciones de  $\gamma$  en función de la concentración de PVA. La intersección de las rectas muestra que el valor de la concentración micelar crítica (CMC) del tensoactivo es de 3.9 g/l.

El valor de  $S_0$  empleado en las polimerizaciones fue de 10 g/l, por lo que se está por arriba de la CMC del tensoactivo; es decir, se tiene presencia de micelas al inicio de todas las polimerizaciones estudiadas en este trabajo.

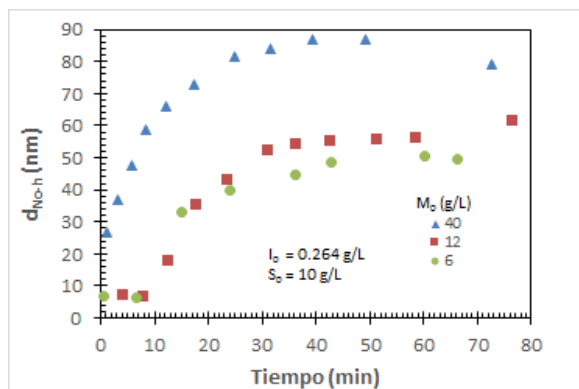
En las Figuras 2 y 3, se muestra el efecto de  $M_0$  en la evolución del diámetro no-hinchado ( $d_{No-h}$ ) y del número ( $N$ ) de partículas, respectivamente. Se emplearon tres valores de  $M_0$ : 6, 12 y 40 g/L<sub>agua</sub>. Como puede observarse en la Figura 2, para las menores concentraciones de monómero ( $M_0=6$  y 12 g/L<sub>agua</sub>), el valor del diámetro se mantiene inicialmente en valores que son un orden de magnitud por abajo de los valores de la corrida efectuada con  $M_0=40$  g/L<sub>agua</sub>. Después de unos 10 minutos aproximadamente se dispara el diámetro llegando a valores que, aunque siguen siendo menores que los diámetros obtenidos en la otra corrida ( $M_0=40$  g/L<sub>agua</sub>), son del mismo orden de magnitud. Las correspondientes evoluciones de  $N$  para esas dos corridas (ver Figura 3), muestran que el valor de este parámetro se incrementa inicialmente en un orden de magnitud por encima de los valores de la corrida con  $M_0=40$  g/L<sub>agua</sub>, llega a un máximo y después disminuye hasta un valor del mismo orden de magnitud que esta última. La disminución de  $N$  nos indica que el disparo del diámetro antes referido es causado por coagulación limitada. Puesto que  $N$  crece a valores relativamente elevados y que la coagulación de partículas es proporcional a  $N^2$ , entonces era de esperarse que haya ocurrido coagulación limitada. Lo que falta por explicar es porque la nucleación de partículas es tan marcada en esas dos corridas con el menor contenido inicial de monómero.

De acuerdo con Smith y Ewart (1948), para el caso de nucleación micelar el valor de  $N$  al final de la etapa de nucleación en un sistema de polimerización en emulsión coloidalmente estable (es decir, si no existe coagulación de partículas) está dado por:

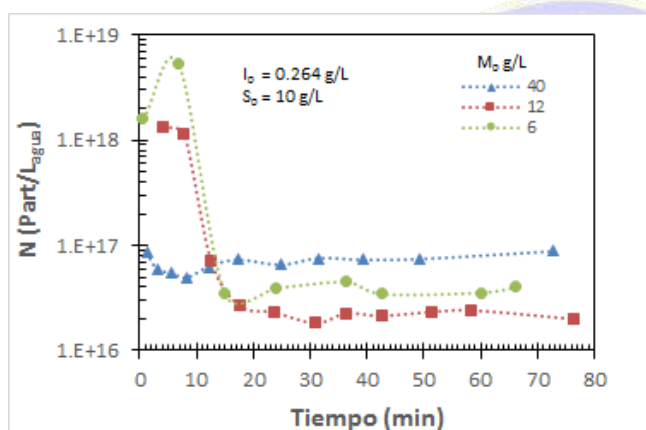
$$N = 0.37 \left( \frac{\rho_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S_0)^{3/5} \quad (1)$$



**Figura 1.** Tensión interfacial ( $\gamma$ ) agua-acetato de etilo en función de la concentración de tensoactivo ( $S$ ), a la temperatura y pH indicados. Tensoactivo: poli-alcohol vínicico (PVA).



**Figura 2.** Efecto de la concentración inicial de monómero ( $[M]_0$ ) en la evolución del diámetro no-hinchado ( $d_{No-h}$ ) de partículas a  $60^\circ\text{C}$ , para las concentraciones iniciales de tensoactivo ( $S_0$ ) e iniciador ( $I_0$ ) indicados. Todas las concentraciones son en  $\text{g/l}_{\text{agua}}$ . Monómero: acetato de vinilo, tensoactivo: PVA; iniciador: persulfato de amonio.



**Figura 3.** Efecto de la concentración inicial de monómero ( $M_0$ ) en la evolución del número de partículas ( $N$ ) a  $60^\circ\text{C}$ , para las concentraciones iniciales de tensoactivo ( $S_0$ ) e iniciador ( $I_0$ ) indicados. Todas las concentraciones son en  $\text{g/l}_{\text{agua}}$ . Monómero: acetato de vinilo, tensoactivo: PVA; iniciador: persulfato de amonio.

Donde  $\mu$ ,  $\rho$ , y  $a_s$  son la velocidad de crecimiento volumétrico de una partícula, la rapidez de generación de radicales por descomposición del iniciador y el área específica del tensoactivo. Como puede verse en la ecuación, el valor de  $N$  es proporcional a  $[I]_0^{2/3}$  y  $[S]_0^{5/3}$ . La dependencia de  $N$  con  $[M]_0$  está implícita en  $\mu$ , que se calcula con la siguiente expresión

$$\mu = \frac{dv}{dt} = \frac{k_p \phi_m}{(1-\phi_m)} \left( \frac{\bar{n}}{N_A} \right) \left( \frac{d_{mon}}{d_{pol}} \right) \quad (2)$$

Donde  $k_p$ ,  $\phi_m$  y  $\bar{n}$ , son el coeficiente de propagación, la fracción volumen de monómero local y el número promedio de radicales en las partículas.  $N_A$  es el número de Avogadro. Las densidades de polímero y monómero son, respectivamente,  $d_p$  y  $d_m$ . Mientras haya suficiente monómero en el medio, el valor de  $\phi_m$  corresponderá a su valor de saturación  $\phi_m^{sat}$ , esto es,  $\phi_m = \phi_m^{sat}$ , lo que se conoce como condiciones de inundación de monómero en la que una parte de éste se encuentra saturando el agua, otra se encuentra hinchando las partículas de polímero y micelas hasta su valor de saturación, y el resto del monómero (el exceso) se encuentra en forma de gotas cuyo tamaño, normalmente micrométrico, depende de la velocidad de agitación en el reactor. En ausencia de agitación el exceso de monómero da lugar a separación de fases.

Cuando no existe suficiente monómero en el medio para saturar las partículas y micelas, entonces  $\phi_m < \phi_m^{sat}$ , lo que se conoce como condiciones de avidez de monómero. Resulta obvio entonces que, de acuerdo a la ec.(2),  $\mu$  tiende a ser menor bajo condiciones de avidez que bajo condiciones de inundación y por lo tanto,



de acuerdo a la ec.(1), se obtienen más partículas bajo condiciones de avidez que bajo condiciones de inundación. Este comportamiento ha sido verificado experimentalmente por Sajjadi et al. (2001). Puesto que las polimerizaciones en las que  $N$  es un orden de magnitud mayor se realizaron con concentraciones de monómero ( $M_0=6$  y  $12$  g/L<sub>agua</sub>) que son menores que la solubilidad del VAc en agua ( $18$  g/L), es claro que dichas polimerizaciones se efectuaron bajo condiciones de avidez y la corrida para  $M_0=40$  g/L<sub>agua</sub>, se efectuó bajo condiciones de inundación. Las condiciones de avidez iniciales, en este caso corresponden a sistema en microemulsión en el que no hay presencia de gotas de monómero micrométricas, solo micelas nanométricas hinchadas con VAc; esto corrobora porque al inicio de la polimerización la mezcla era traslúcida.

Por otra parte, es bien sabido que las micelas en un sistema de polimerización en emulsión convencional desaparecen principalmente porque el tensoactivo que las forma migra a las partículas en crecimiento. Pero al disgregarse las micelas no solo liberan tensoactivo sino también monómero, por lo que no solo actúan como sitios de nucleación y reserva de tensoactivo, como actúan como reserva de monómero de tal manera que al menos durante corto lapso al inicio de la polimerización pueden mantener saturadas a las partículas. Con base en esta consideración, se estimó  $\phi_m$  con la conocida ecuación de Morton empleando el tamaño inicial de partícula.

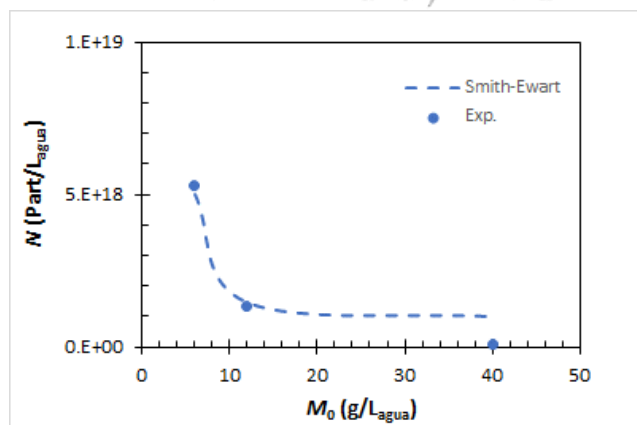
El valor de  $\bar{n}$  se estimó a partir de la expresión de la rapidez de polimerización,

$$M_0 \frac{dx}{dt} = k_p [M]_p \bar{n} N (PM)_{mon} / N_{Avog} \quad (3)$$

Donde  $x$  es la conversión,  $[M]_p$  la concentración molar de monómero en el interior de las partículas y  $PM_{mon}$  el peso molecular del monómero. El valor de  $\bar{n}$  se obtiene despejándolo de la ec.(3). El valor de  $dx/dt$  se obtiene derivando los datos iniciales de la curva experimental  $x$  vs  $t$ , el valor de  $[M]_p$  se calcula del valor de  $\phi_m$  estimado con la ec. de Morton; los demás parámetros son conocidos. En la Tabla 1 se muestran los valores de  $\phi_m$  y  $\bar{n}$  obtenidos este trabajo y que se sustituyeron en la ec.(1) para estimar  $N$  cuyos resultados se muestran en la Figura 4, donde puede apreciarse la consistencia entre la ecuación de Smith y Ewart y los resultados experimentales.

Tabla 1. Valores de  $\phi_m$  y  $\bar{n}$  obtenidos este trabajo

$M_0$ (g/l <sub>agua</sub> )	$\phi_m^{sat}$	$\bar{n}_{prom}$
6	0.325	0.00243
12	0.471	0.02825
40	0.688	0.02934



**Figura 4.** Efecto de la concentración inicial de monómero  $M_0$  en el número de partículas. Línea discontinua: estimación teórica empleando la ecuación de Smith y Ewart. Símbolo: resultados experimentales.

Con estos resultados es posible plantear una explicación al alto valor de  $N$  obtenido para las menores concentraciones de monómero ( $M_0=6$  y  $12$  g/L<sub>agua</sub>). Como se mencionó anteriormente, las micelas

desaparecen principalmente porque el tensoactivo que las forma migra la superficie de las partículas que crecen en número y tamaño. Por lo tanto, cuanto más rápido crezcan las partículas, más rápido desaparecen las micelas y entonces el valor de  $N$  es relativamente menor, como es el caso de la corrida con  $M_0=40$  g/L<sub>agua</sub>, en el que la fracción volumen de monómero  $\phi_m$  y número promedio de radicales en las partículas es mayor. Por el contrario, si las partículas crecen lentamente porque  $\phi_m$  y  $\bar{n}$  son menores, entonces las micelas tardan más en desaparecer quedando disponibles para formar más partículas.

Llama la atención la mencionada consistencia entre la ecuación de Smith y Ewart y los resultados experimentales obtenidos en este trabajo ya que se acepta ampliamente que existen diferencias muy significativas cuando se emplean monómeros con mucho mayor solubilidad en agua que el estireno, como es el caso del VAc. Probablemente la clave sea que aquí se tomaron los valores de  $N$  aproximadamente al final de la etapa de nucleación, que ocurre a etapas tempranas de la polimerización, en contraste con los trabajos reportados en la literatura en los que basan su análisis en valores de  $N$  al final de la polimerización, que no necesariamente corresponde al valor de  $N$  al final de la nucleación ya que puede ocurrir coagulación limitada. Concomitantemente, en este trabajo se emplean concentraciones bajas de monómero, lo que favorece la estabilidad coloidal del sistema. Será necesario un estudio experimental más extenso para validar esta hipótesis.

### Conclusiones

Se estudio el efecto de la concentración inicial de monómero  $M_0$  en la cinética de la polimerización en emulsión de acetato de vinilo. Se encontró que al limitar (reducir)  $M_0$  hasta valores por debajo de la solubilidad del monómero en agua se está (obviamente) bajo condiciones de avidez que favorecen la obtención de partículas de tan solo unas cuantas decenas de nanómetros. Sorprende la consistencia de las estimaciones del número de partículas  $N$  con los datos experimentales para VAc, considerando que para este monómero se reportan diferencias muy importantes. Se propone que probablemente un factor clave tiene que ver con elegir datos de  $N$  a etapas tempranas de la polimerización en lugar del final de la misma, como comúnmente se reporta en la literatura.

### Agradecimientos

Se agradece el financiamiento de este proyecto por parte de la Universidad Nacional Autónoma de México a través del proyecto PAPIIT IA103717.

### Referencias

- Carro S., Herrera-Ordóñez J., Castillo-Tejas J.; (2010); *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 48, 3152-3160.
- Sajjadi S.; (2001); *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 39, 3940-3962.
- Smith W.V., Ewart R.H.; (1948); *J Chem Phys*, 16, 592-599.

## Similarities between homopolymers and triblock copolymers derived from poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) macrodiols (HOPCL-E-PCLOH and HOPCL-PEG-PCLOH) and their poly(ester-ether-urethanes): synthesis and characterization

José Eduardo Báez<sup>1\*</sup>, Ángel Marcos-Fernández<sup>2</sup> and Rodrigo Navarro<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Guanajuato, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, Gto. México. e-mail: [jebaez@ugto.mx](mailto:jebaez@ugto.mx).

<sup>2</sup> Department of Polymer Physics, Elastomers and Applications Energy, Institute of Polymer Science and Technology, CSIC, C/Juan de la Cierva, 28006 Madrid, Spain.

### Abstract

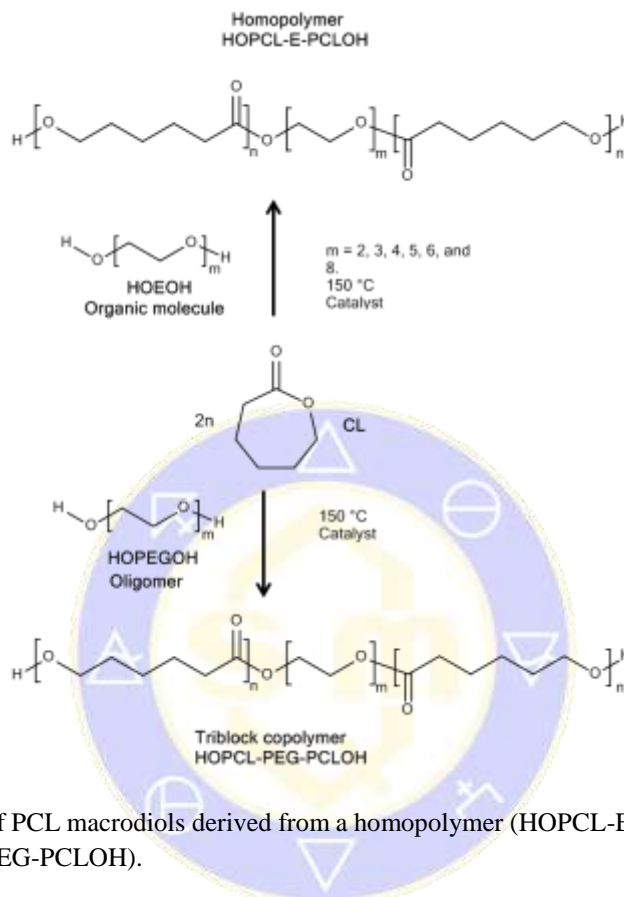
Ether group (E) diols [HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OH, m = 2, 3, 4, 5, 6, and 8] and polyethylene glycol (PEG) [HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OH] were used as initiators in the ring-opening polymerization (ROP) of the  $\epsilon$ -caprolactone (CL) catalyzed by ammonium decamolybdate to synthesize the poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) macrodiols such as HOPCL-E-PCLOH and HOPCL-PEG-PCLOH, respectively. The effect of the ether group (E) or PEG on the crystallinity of the PCL segments ( $x_{PCL}$ ) in the HOPCL-E-PCLOH homopolymer and HOPCL-PEG-PCLOH triblock copolymer was evidenced, respectively, where a weight percent of E or PEG was inversely proportional to the  $x_{PCL}$ ; this effect was explained due to the ether segments are causing a partial disruption of the crystalline domain of the PCL. A couple of species of poly(ester-ether-urethanes) (PEU) derived from HOPCL-E-PCLOH and HOPCL-PEG-PCLOH with 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) were prepared and showed an elastomeric behavior.

### Introduction

Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) is a biodegradable aliphatic polyester that is preferentially synthesized by ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone (CL) (Scribanti et al. 2016 and Yao et al. 2014). The ingredients involved in the ROP of CL are a monomer (CL), initiator, and catalyst (Báez et al. 2013). One important characteristic during the synthesis of the PCL is that the use of a solvent can be avoided (green chemistry) by bulk polymerization at elevated temperatures upper of the regular melting point of PCL (> 60 °C) (Báez et al. 2011 and Erdagi et al. 2016). In the ROP of CL the initiator is the responsible of the functionality of the PCL, it means alcohol [ROH] (Báez et al. 2011 and Erdagi et al. 2016), diol [HOROH] (Báez et al. 2006), triol [HOR(OH)<sub>2</sub>] (Meier et al. 2004), and tetraol [(HO)<sub>2</sub>R(OH)<sub>2</sub>] (Choi et al. 2005) can produce  $\alpha$ -hydroxy PCL (Báez et al. 2011 and Erdagi et al. 2016),  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic PCL (or PCL diol) (Báez et al. 2006), PCL triol (Meier et al. 2004 and Brzeska et al. 2017), and PCL tetraol (Choi et al. 2005), respectively. Important functionality is the PCL diol (HOPCLOH), PCL diol is the precursor of a family called poly(ester-urethanes) (PEU) that can be used potentially in a biomedical area (Lin et al. 2015 and Ma et al. 2011). One route to synthesize the PCL diol is using an ether diol (E) as an initiator, such as ethylene glycol [HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH] (Ping et al. 2005), diethylene glycol [HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH] (Lin et al. 2015), etc. obtaining the PCL diol with an ether group in the main chain (HOPCL-E-PCLOH) (Lin et al. 2015).

The significance of this work is to understand the effect of the ether groups on the macrodiols derived from HOPCL-E-PCLOH and HOPCL-PEG-PCLOH (that usually had been synthesized and reported in different potentials applications (Hlaváč et al. 2018 and Yin, et al. 2015)) due to their similarities regarding ether functional groups and polyethylene glycol segment. Recently, in our research we explored the differences and similarities between homopolymers and diblock copolymers (Báez et al. 2017). The topic of this work is a comparison between two different polymeric species with one factor in common, the ether segment: 1) ether group (E) diols as initiators HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>H (where x = 2, 3, 4, 5, 6, and 8) in the synthesis of the HOPCL-E-PCLOH homopolymer and 2) polyethylene glycol (PEG) as macroinitiators HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>H in the preparation HOPCL-PEG-PCLOH triblock copolymer. In this sense, a simple question can illustrate our interest in this contribution: How is the effect of the E or PEG segment on the homopolymer (HOPCL-

E-PCLOH) or triblock copolymer (HOPCL-PEG-PCLOH)? (Scheme 1) To our knowledge, a comparison between homopolymers and triblock copolymers derived from PCL and ether groups (or PEG) has not been reported. Additionally, all polymeric species were characterized using different analytical techniques such as  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR, GPC, and DSC.



**Scheme 1.** Synthesis of PCL macrodiols derived from a homopolymer (HOPCL-E-PCLOH) and a triblock copolymer (HOPCL-PEG-PCLOH).

### Results and discussion

A family of six different molecules derived from ether group (E) diols such as ethylene glycol  $[\text{HO}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m\text{H}]$ , where  $m = 2, 3, 4, 5, 6, \text{ and } 8$ ] (HOEOH) were used as initiators in the ring-opening polymerization (ROP) of  $\epsilon$ -caprolactone (CL) in the presence of decamolybdate anion as catalyst under bulk polymerization at 150 °C for 30 min (Scheme 1). After the reaction time, a high conversion (99 %) was obtained (Table 1). Therefore, the values of the degree of polymerization (DP) calculated by end-group analysis ( $^1\text{H}$  NMR)  $[\text{DP}_{(\text{NMR})}]$  were similar to  $\text{DP}(\text{calcd})$  (obtained by monomer and initiator feed), so, this is evidence of control of polymerization. In the same way, the number average molecular weight ( $M_n$ )  $M_n(\text{NMR})$  is close to  $M_n(\text{calcd})$ . Thus, all the initiators acted as transfer agent during the polymerization. It is well known that in the ROP of CL different types of alcohol or diol are transfer agents in the presence of a metallic catalyst (Báez et al. 2006 and Erdagi et al. 2016). To have a better perspective of the effect of ether groups (E) substituents (with low MW) on the  $\alpha,\omega$ -hydroxy telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) (HOPCL-E $_{4-16}$ -PCLOH), a low value of DP  $\sim 10$  was synthesized, where  $\text{DP}(\text{calcd}) = \text{CL}/\text{initiator}$ . From HOPCL-E $_4$ -PCLOH to HOPCL-E $_{16}$ -PCLOH the weight percent (wt. %) of the E inserted in the PCL main chain was from 8 to 24 %, these percentages are important due to involving a factor to compare with polyethylene glycol (PEG) segment in triblock copolymers (HOPCL-PEG-PCLOH). The values of  $M_n(\text{GPC})$  are visualized, it is evident that the  $M_n(\text{GPC})$  is higher than  $M_n(\text{calcd})$  or  $M_n(\text{NMR})$ ; approximately, with the double value of the  $M_n(\text{calcd})$ , which is attributed to the polystyrene standards used in the calibration curve, additionally, the polydispersity of the HOPCL-E-PCLOH ( $M_w/M_n = 1.27\text{-}1.47$ ) was moderate.



## Conclusions

Oligomers of the poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) macrodiols derived from homopolymers (HOPCL-E-PCLOH) and triblock copolymers (HOPCL-PEG-PCLOH) with two distinct types of substitution such as ether group (E), and polyethylene glycol (PEG) were synthesized to understand the effect of the ether substituents on their physical properties. Similarities between HOPCL-E-PCLOH and HOPCL-PEG-PCLOH in the NMR spectra and thermal properties were found. An evident effect of the E on the HOPCL-E-PCLOH was observed decreasing the crystallinity of the PCL segments at similar value of the degree of polymerization ( $DP \sim 10$ ), the same effect for the PEG on the HOPCL-PEG-PCLOH was observed, this effect was explained due to the ether segments are causing a partial disruption of the crystalline domain of the PCL. Both types of macrodiols were used to synthesize poly(ester-ether-urethanes) (PEU) derived from 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI), where the films of PEU showed a similar elastomeric behavior for the two species.

## References

- Báez JE, Marcos-Fernández A, Galindo-Iranzo P (2011) On the effect of alkyl end group in poly( $\epsilon$ -caprolactone) oligomers: preparation and characterization. *Polym Plast Technol Eng* 50: 839-850.
- Báez JE, Marcos-Fernández A, Lebrón-Aguilar R, Martínez-Richa A (2006) A novel route to  $\alpha,\omega$ -telechelic poly( $\epsilon$ -caprolactone) diols, precursors of biodegradable polyurethanes, using catalysis by decamolybdate anion. *Polymer* 47:8420-8429.
- Báez JE, Marcos-Fernández A, Martínez-Richa A, Galindo-Iranzo P (2017) Poly( $\epsilon$ -caprolactone) diols (HOPCLOH) and their poly(ester-urethanes) (PEUs): the effect of linear aliphatic diols [HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH] as initiators. *Polym Plast Technol Eng* 56: 889-898.
- Báez JE, Martínez-Rosales M, Martínez-Richa A (2003) Ring-opening polymerization of lactones catalyzed by decamolybdate anion. *Polymer* 44: 6767-6772.
- Báez JE, Ramírez-Hernández A, Marcos-Fernández A (2011) The effect of trifluoroacetic anhydride on poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) oligomers. *Int J Polym Anal Charact* 16:377-389.
- Báez JE, Zhao R, Shea KJ (2017) Synthesis of poly(methylene-*b*- $\epsilon$ -caprolactone) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) with linear alkyl end groups: synthesis, characterization, phase behavior, and compatibilization efficacy. *Ind Eng Chem Res* 56:10366-10383.
- Bai J, Wu N, Wang Y, Li Q, Wang X, Zhang L (2016) Triblock and pentablock copolymerizations of  $\epsilon$ -caprolactone with L-lactide catalyzed by N-heterocyclic carbene. *RSC Advances* 6: 108045-108050.
- Brzeska J, Morawska M, Sikorska W, Tercjak A, Kowalczyk M, Rutkowska M (2017) Degradability of cross-linked polyurethanes based on synthetic polyhydroxybutyrate and modified with polylactide. *Chem Pap* 71: 2243-2251.
- Choi J, Kim IK, Kwak SY (2005) Synthesis and characterization of a series of star-branched poly( $\epsilon$ -caprolactone)s with the variation in arm numbers and lengths. *Polymer* 46: 9725-9735.
- Crescenzi V, Manzini G, Calzolari G, Borri C (1972) Thermodynamics of fusion of poly- $\beta$ -propiolactone and poly- $\epsilon$ -caprolactone. Comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains. *Eur Polym J* 8:449-463.
- Erdagi SI, Doganci E, Uyanik C, Yilmaz F (2016) Heterobifunctional poly( $\epsilon$ -caprolactone): synthesis of  $\alpha$ -cholesterol- $\omega$ -pyrene PCL via combination of ring-opening polymerization and "click" chemistry. *React Funct Polym* 99: 49-58.
- Guo F, Guo D, Zhang W, Yan Q, Yang Y, Hong W, Yang G (2017) Preparation of curcumin-loaded PCL-PEG-PCL triblock copolymeric nanoparticles by a microchannel technology. *Eur J Pharma Sci* 99:328-327.

Hlaváč D, Klushina D, Tokarský J (2018) Interaction of antitumoral drug erlotinid with biodegradable triblock copolymers: a molecular modeling study. *Chem Pap* 72:2023-2034.

Lin C-Y, Hsu S-H (2015) Fabrication of biodegradable polyurethane microspheres by a facile and green process. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 103B:878-887.

Ma Z, Hong Y, Nelson DM, Pichamuthu JE, Leeson CE, Wagner WR (2011) Biodegradable polyurethane ureas with variable polyester or polycarbonate soft segments: effects of crystallinity, molecular weight, and composition on mechanical properties. *Biomacromolecules* 12:3265-3274.

Meier MM, Kanis LA, de Lima JC, Pires ATN, Soldi V (2004) Poly(caprolactone triol) as plasticizer agent for cellulose acetate films: influence of the preparation procedure and plasticizer content on the physico-chemical properties. *Polym Adv Technol* 15:593-600.

Ping P, Wang W, Chen X, Jing X (2005) Poly( $\epsilon$ -caprolactone) polyurethanes and its shape-memory property. *Biomacromolecules* 6:587-592.

Scribanti A, Bortoluzzi M, Gatto M (2016) New heteroscorpionate lanthanide complexes for ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and rac-lactide. *Chem Pap* 70:53-60.

Yao L-H, Shao S-X, Jiang L, Tang N, Wu J-C (2014) Ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone catalyzed by Brønsted acids. *Chem Pap* 68:1381-1389.

Yin G, Zhao D, Wang X, Ren Y, Zhang L, Wu X, Nie S, Li Q (2015) Bio-compatible poly(ester-urethane)s based on PEG-PCL-PLLA copolymer with tunable crystallization and biodegradation properties. *RSC Advances* 5: 79070-79080.

You JH, Choi S-W, Kim J-H, Kwak Y-T (2008) Synthesis and microphase separation of biodegradable poly( $\epsilon$ -caprolactone)-poly(ethylene glycol)-poly( $\epsilon$ -caprolactone) multiblock copolymer films. *Macromol Res* 16: 609-613.



SOCIEDAD QUÍMICA  
DE MÉXICO, A.C.  
"La química nos une"

## Modificación Química de Lignina Kraft para su utilización en la síntesis de materiales poliméricos

Saira Lizette Hernández Olmos<sup>1</sup>, **Diana Rico García**<sup>1</sup>, Luis Guillermo Guerrero Ramírez<sup>1</sup>, José Miguel Velázquez López<sup>1</sup>, Sandra Fabiola Velasco Ramírez<sup>1</sup> y Gilberto Velázquez Juárez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Departamento de Química, Guadalajara, Jalisco, México.

saira.hernandez.olmos@gmail.com, diana\_dequirolga@hotmail.com

### Resumen

La lignina es un material biopolimérico muy abundante, que constituye junto con la celulosa uno de los principales componentes de la estructura de las paredes celulares de las plantas. Gracias a su abundancia y a su carácter altamente funcional, puede ser un excelente candidato para llevar a cabo diversas modificaciones en su estructura y poder realizar infinidad de reacciones químicas. En este trabajo se propone la modificación química de la lignina a través de los grupos hidroxilo por medio de una sustitución nucleofílica acídica. La lignina modificada ha sido caracterizada por FTIR, RMN y por DSC; así como también se comprobó su eficacia en la síntesis de hidrogeles poliméricos, siendo utilizada como agente de entrecruzamiento.

### Introducción

La lignina es un material biopolimérico muy abundante, que constituye junto con la celulosa uno de los principales componentes de la estructura de las paredes celulares de las plantas; es considerada un desecho industrial, debido a que las industrias papeleras la extraen a partir de numerosos procesos de despulpado, por lo que grandes cantidades de ella se encuentran disponibles. Gracias a su abundancia y a su carácter altamente funcional (presenta grupos hidroxilo fenólicos y alifáticos) puede ser un excelente candidato para llevar a cabo diversas modificaciones en su estructura y poder realizar infinidad de reacciones químicas.

Anteriormente, la lignina ha sido sometida a una gran variedad de modificaciones, las cuales se han clasificado dentro de tres categorías principales: a) fragmentación o despolimerización (con el objetivo de utilizar a la lignina como fuente de carbono o para dividir la estructura en macromonómeros aromáticos; b) modificación mediante la creación de nuevos sitios activos químicos y c) modificación química de los grupos hidroxilo.

Varios estudios han investigado la incorporación de lignina en una matriz polimérica, como los termoplásticos industriales (poliésteres, poliamidas, policaprolactona y polihidroxibutirato) para reducir los costos de producción de polímeros [1-3]; para fines para los que se requieren propiedades activas de polielectrolito o superficie o se desea la tendencia a la reacción de autocondensación [4,5]. Por ejemplo, los lignosulfonatos proporcionan plasticidad y una mejor fluidez a algunos polímeros, y promueven una mayor resistencia a la compresión, durabilidad y mejor uniformidad al material final [6,7]. Aunque la lignina presenta posibles aplicaciones directas en la industria de polímeros, sólo puede incorporarse en pequeñas cantidades, teniendo en cuenta su degradación térmica y sus propiedades mecánicas. La modificación de la lignina parece ser la mejor manera de utilizar este producto renovable como material de partida para la síntesis de polímeros y productos químicos.

En este trabajo se propone una metodología para la modificación química de la lignina Kraft a través de los grupos hidroxilo por medio de una sustitución nucleofílica acídica, con el objetivo de utilizarla como agente de entrecruzamiento en hidrogeles poliméricos.

La lignina modificada ha sido caracterizada por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear de protón y de carbono (RMN) y por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); así como también se comprobó su eficacia como entrecruzante en la síntesis de hidrogeles por medio de la polimerización en solución.

### Metodología

#### I. Reactivos y materiales

- Modificación química de la lignina: se utilizó Lignina Alkali Kraft con un peso molecular aproximando de 1839 gr/mol y 95% de pureza proveniente de Sigma Aldrich, Cloruro de acrililo con peso molecular de 90.51 gr/mol y con una pureza de 97% proveniente de Sigma Aldrich y Tetrahidrofurano (THF) con una pureza de 99.9% proveniente de Sigma Aldrich.

- b) Síntesis del hidrogel: se utilizó agua bidestilada, lignina modificada, ácido acrílico con peso molecular de 72.06 gr/mol y 99% de pureza proveniente de Sigma Aldrich, n-metilenbisacrilamida con un peso molecular de 154.17 gr/mol con una pureza de 99% proveniente de Sigma Aldrich, bisulfito de sodio con peso molecular de 104.061 gr/mol y pureza de 99.95% proveniente de Sigma Aldrich y persulfato de potasio con un peso molecular de 270.32 gr/mol y 99% de pureza proveniente de Sigma Aldrich.

## II. Experimentación

- a) Modificación química de la lignina: se colocó en un vaso de precipitado (25 ml) la lignina con agua bidestilada y se mantuvo en agitación constante hasta la completa homogeneización de la solución. Posteriormente esta solución se pasó a un tubo de ensayo y se colocó en un baño con hielo para mantener temperatura baja durante el proceso de funcionalización. En seguida se agregó el cloruro de acrililoilo y se mantuvo en agitación por 30 min, después se sacó el tubo de ensayo del baño con hielo y se le adicionó THF (tetrahidrofurano), se dejó reposar hasta que precipitara la lignina que se logró modificar. Por último se decantó la lignina modificada y se llevó a secar en una estufa a 50°C.
- b) Síntesis del hidrogel: se preparó en un tubo de ensayo una solución acuosa de lignina modificada y ácido acrílico, utilizando agua bidestilada como disolvente. Posteriormente se agregó un burbujeo ligero de Nitrógeno por 5 minutos y después se agregaron los iniciadores previamente diluidos en agua bidestilada en seguida se dejó polimerizar en un baño de agua a 50°C. Después de polimerizar por completo se extrajo el hidrogel del tubo y se cortaron discos de aproximadamente 2 milímetros de ancho, en seguida se llevaron a secar en una estufa a 50°C para obtener el xerogel que posteriormente sería utilizado para realizar las pruebas de cinética de hinchamiento.

## Resultados y discusiones

### I. Modificación química de la lignina

La modificación química propuesta para la lignina Kraft utilizada se llevó a cabo a través de los grupos hidroxilo terminales, por medio de una sustitución nucleofílica acílica. La reacción propuesta se presenta a continuación en la figura 1:

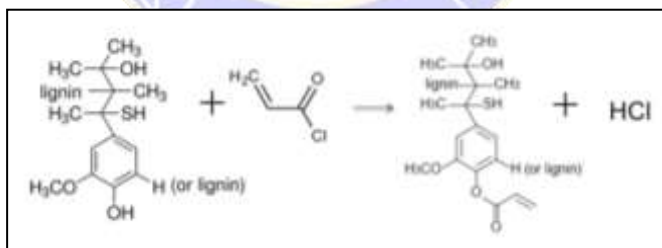


Figura 1. Esquema de reacción propuesto para la modificación química de la lignina Kraft

### II. Pruebas de caracterización de la lignina Kraft modificada

#### a) Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La Figura 2 presenta el espectro FTIR obtenido para la lignina Kraft pura y la lignina modificada; se muestra una comparación entre ambos espectros (lignina pura (espectro en rojo) y lignina modificada (espectro en azul)). En dicha figura puede observarse una disminución en la banda característica de los OH alrededor de 3400cm<sup>-1</sup>, esto puede ser debido a que algunos grupos OH son sustituidos por los grupos vinilo durante la reacción de modificación; por otra parte también se puede observar la aparición de una nueva banda en la zona característica de los grupo carbonilos (C=O) alrededor de los 1600cm<sup>-1</sup>.



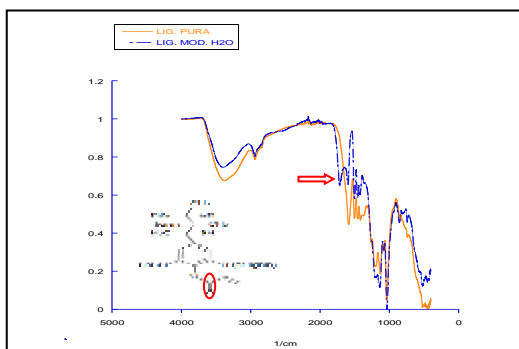


Figura 2. Espectros de absorción de la lignina Kraft pura y modificada

b) Resonancia Magnética Nuclear de H<sup>1</sup>

En la Figura 3 se muestra el análisis obtenido de resonancia magnética nuclear de H<sup>1</sup>. Debido a que la lignina es una macromolécula compleja, resulta sumamente difícil asignar todos los desplazamientos que aparecen en una caracterización por RMN de H<sup>1</sup>, sin embargo de manera general podemos observar la aparición de la señal A (1.7 ppm) que se corresponde con los protones metílicos genéricos de la lignina tipo Kraft así como las señales B (3.61 ppm), D (6.8 ppm) y E (8.32 ppm) que se corresponden también a una lignina tipo Kraft. En este sentido cobra relevancia la aparición de la señal C (5.91 ppm) que se corresponde a un multipletes en la zona el cual corresponden al desplazamiento químico de los protones vinílicos derivados de la modificación química realizada en la lignina.

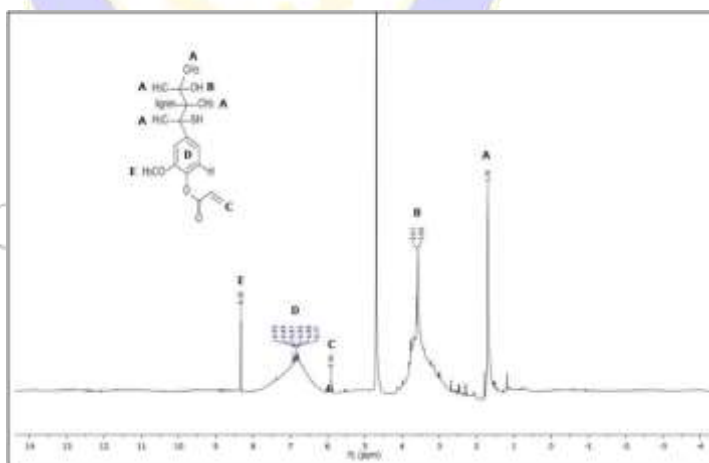


Figura 3. Análisis de RMN para la lignina Kraft pura y modificada

c) Calorimetría Diferencial de barrido DSC

La calorimetría diferencial de barrido fue utilizada para determinar las temperaturas de transiciones vítreas de la lignina antes y después de la reacción de modificación. La figura 4 muestra que hubo un cambio de 4 grados centígrados en la T<sub>g</sub>. Este cambio de temperatura nos sugiere que se llevó a cabo la modificación química propuesta.

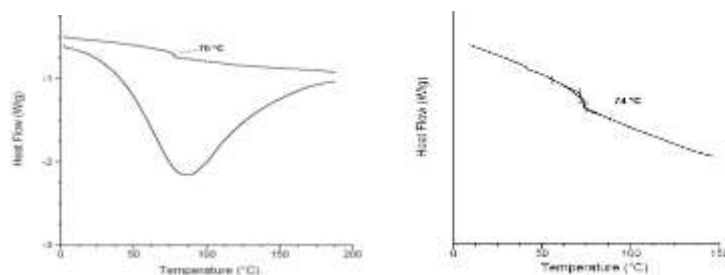


Figura 4. Termogramas obtenidos para la lignina pura (izquierda) y lignina modificada (derecha).

### III. Síntesis del Hidrogel

Por último, para comprobar que la reacción de modificación se había realizado con éxito, se procedió a sintetizar un hidrogel utilizando la lignina modificada como único agente de entrecruzamiento, por medio de una reacción de polimerización en solución, vía radicales libres.

La síntesis fue exitosa, y la lignina funcionó como agente de entrecruzamiento. La figura 5 muestra el hidrogel sintetizado en estado hinchado. El color café del material es debido a la coloración que le brinda la lignina.



Figura 5. Hidrogel sintetizado (en estado hinchado) utilizando como agente de entrecruzamiento a la lignina Kraft modificada.

### Conclusiones

La reacción de sustitución nucleofílica acílica propuesta en este trabajo para la modificación química de la lignina Kraft fue llevada a cabo con éxito; esto se demostró por medio de diversas técnicas de caracterización como lo fueron la Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), la Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN) y la calorimetría Diferencial de barrido (DSC). Por último, se comprobó la eficacia de la reacción al haber logrado sintetizar un hidrogel de ácido acrílico utilizando la lignina modificada como único agente de entrecruzamiento. Este tipo de materiales podrían tener una aplicación en la remoción de iones de metales pesados.

### Bibliografía

- [1] Yu L, Dean K, Li L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Prog Polym Sci* 2006;31:576–602.
- [2] Bismarck A, Baltazar-Y-Jimenez A, Sarikakis K. Green composites as Panacea? Socio-economic aspects of green materials. *Environ Dev Sustain* 2006;8:445–63.
- [3] Pouteau C, Baumberger S, Cathala B, Dole P. Lignin-polymer blends: evaluation of compatibility by image analysis. *C R Biol* 2004;327:935–43.
- [4] Myrvoid BO. A new model for the structure of lignosulphonates, part 1. Behaviour in dilute solutions. *Ind Crops Prod* 2008;27:214–9.

- [5] Myrvold BO. The polyelectrolyte behavior of randomly branched lignosulfonates. Tappi J 2007;6:10–5.
- [6] Lin N, Fan D, Chang PR, Yu J, Cheng X, Huang J. Structure and properties of poly(butylene succinate) filled with lignin: a case of lignosulfonate. J Appl Polym Sci 2011;121:1717–24.
- [7] Li XF. Preparation and properties of biodegradable sodium lignosulfonate/poly(vinyl alcohol) blend films. Adv Mater Res 2011;160-162::676–81.



SOCIEDAD QUÍMICA  
DE MÉXICO, A.C.  
*“La química nos une”*