

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL POLIMÉRICO A PARTIR
DEL ÁCIDO TRANS-ACONÍTICO**

ESTEFANIA VÁSQUEZ VÁSQUEZ

**UNIVERSIDAD ICESI
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES
PROGRAMA DE QUÍMICA FARMACÉUTICA Y QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI, VALLE
2014**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL POLIMÉRICO A PARTIR
DEL ÁCIDO TRANS-ACONÍTICO**

ESTEFANIA VÁSQUEZ VÁSQUEZ


**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE PREGRADO EN
QUÍMICA FARMACÉUTICA Y QUÍMICA**

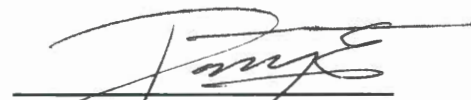
**DIRECTOR: NORA ELENA VALDERRUTEN POSSO Ph.D
CO-DIRECTOR: GUILLERMO LEÓN MONTOYA Ph.D**

**SANTIAGO DE CALI, VALLE
2014**

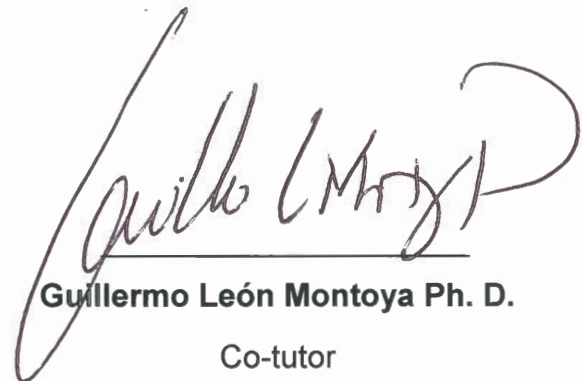


PROYECTO APROBADO POR:


Giovanni Rojas Ph.D.
Evaluador


Aram/Joel Panay Ph.D.
Evaluador

Nora E. Valderruten
Nora Elena Valderruten Ph.D.
Tutor


Guillermo León Montoya Ph. D.
Co-tutor

Santiago de Cali
Miércoles 18 de Febrero del 2015

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por siempre estar a mi lado, por su amor incondicional, principal motivación para cumplir todas mis metas.

Agradezco a la profesora Nora E. Valderruten y al profesor Guillermo Montoya por su constante apoyo, conocimiento y acompañamiento durante este proceso.

Al personal de la Universidad Icesi y Universidad del Valle que permitió que todos los análisis se realizaran a tiempo y de manera adecuada.

Amigos y compañeros de carrera por tantas experiencias compartidas. A los integrantes del grupo de investigación: Juan Sebastián Valencia, Gilson Muñoz, Julián García, Viviana Moreno, Eillen Asprilla y Juan Carlos Vallejo.

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	1
LISTA DE FIGURAS	2
LISTA DE ESQUEMAS.....	3
1. RESUMEN DEL PROYECTO.....	4
2. ABSTRACT.....	5
3. INTRODUCCIÓN.....	6
4. DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO	7
4.1. Planteamiento del problema de investigación y justificación	7
4.2. Marco Teórico y estado del arte	9
4.3. Objetivos.....	21
4.3.2 Objetivos Específicos.....	21
4.4. Materiales y Métodos.....	22
4.4.1. Reactivos	22
4.4.2. Materiales y equipos	22
4.4.3. Procedimiento para la síntesis del polímero.....	22
4.4.4. Separación del producto	22
4.4.5. Caracterización del polímero.....	22
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
5.1. Síntesis del material polimérico	25
5.2. Análisis del material por Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	28
5.2.1. Espectro IR del Ácido Trans-Aconítico.....	28
5.2.2. Espectro IR del Producto Obtenido.....	30
5.3. Análisis del material por espectroscopia ¹ H-RMN	33
5.4. Análisis del material por calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	36

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Promedio de la composición química en los tallos de la caña (Meade y Chen 1977)	10
Tabla 2 Promedio de la composición química en los jugos de la caña (Meade y Chen 1977)	10
Tabla 3 Regiones del espectro infrarrojo (Skoog, Holler & Crouch, 2008).....	17
Tabla 4 Nombre, casa comercial y pureza de los reactivos empleados para el desarrollo del trabajo de investigación.....	22
Tabla 6 Datos de los reactivos y producto de la síntesis	26
Tabla 7 Resultados de las pruebas de solubilidad en diferentes solventes y constante dieléctrica (Anslyn & Dougherty, 2006)	27
Tabla 8 Absorciones del grupo carbonilo en espectros IR (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).....	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estructura del ácido trans-aconítico.....	11
Figura 2 Reacción de condensación para la formación de una poliamida (Bruice, 2008).....	14
Figura 3 Reacción de síntesis del Nylon 6 (Bruice, 2008)	14
Figura 4 Reacción de síntesis del Nylon 66. (Bruice, 2008)	14
Figura 5 Estructura de la EDC	15
Figura 6 Imágenes del polímero obtenido.....	25
Figura 7 Formación de la poliamida a partir del TAA y 1,6 Diaminohexano	25
Figura 8 Formación de dímeros entre ácidos carboxílicos (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).....	28
Figura 9 Espectro IR obtenido para el Ácido Trans-Aconítico	29
Figura 10 Espectro IR del Producto Obtenido	30
Figura 11 (a) Efecto inductivo y (b) Efecto de resonancia donde G es el heteroátomo que acompaña al carbonilo.....	31
Figura 12 Comparación entre los espectros IR del ácido trans-aconítico y el producto obtenido	32
Figura 13 Espectro ¹ H RMN del producto sintetizado.....	34
Figura 14 Señal del 1H-RMN a 10,5 ppm correspondiente al protón del ácido carboxílico.....	36
Figura 15 termograma DSC del material sintetizado	37

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 Formación de amidas utilizando EDC y sus potenciales productos (Bailén M. Á, 2001).	16
Esquema 2 Formación de amidas utilizando EDC/ NHS. Adaptada de Wang et al, 2011	16
Esquema 5 Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de una poliamida utilizando EDC y NHS.....	26
Esquema 1 Mecanismo propuesto de formación del cloruro de adipoílo, a partir de ácido adípico y cloruro de tionilo.....	46
Esquema 2 Mecanismo de condensación, adición de la amina al cloruro de adipoilo con la posterior eliminación de un cloro y pérdida de un protón para formar la amida (Wade LG, 2012).....	46

1. RESUMEN DEL PROYECTO

En el contexto colombiano, la caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) ha venido siendo por décadas el cultivo más importante del departamento del Valle del Cauca. El ácido trans-aconítico (TAA) es el ácido orgánico predominante en el jugo de caña y se considera un producto de desecho de los procesos industriales del sector azucarero; es un ácido tricarbóxico que cuenta con un doble enlace C-C, estos grupos funcionales y su reactividad lo convierten en un buen candidato para emplearlo en la síntesis de materiales poliméricos. En el presente proyecto se llevó a cabo la síntesis de una poliamida a partir del TAA y el 1,6 diaminohexano, utilizando 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) y N-hidroxisuccinimida (NHS) como activadores de los grupos ácidos. De esta forma se buscó fomentar el uso de fuentes renovables para la síntesis de polímeros y el aprovechamiento de desechos de los ingenios azucareros, generando productos con valor agregado que se pueden emplear en otros procesos o comercializarse diversificando el mercado del sector azucarero. Por otra parte, se espera favorecer al medio ambiente mediante la transformación de los residuos de la industria azucarera en materiales poliméricos biodegradables. El producto obtenido fue un material sólido, insoluble en agua, soluble en DMSO y ácido fórmico. La caracterización del material polimérico se realizó por medio de espectroscopia FTIR, permitiendo confirmar la formación de enlaces amida por la aparición de dos bandas correspondientes al estiramiento del enlace N-H, una a $3325,67\text{ cm}^{-1}$ y otra a $3292,52\text{ cm}^{-1}$, así como la presencia de la banda amida I a $1635,38\text{ cm}^{-1}$ y la banda amida II a $1543,30\text{ cm}^{-1}$. Para confirmar los resultados del análisis por FTIR se realizó un análisis por espectroscopia $^1\text{H-RMN}$ que reveló la presencia de dos tripletes correspondientes a protones de amida por dos tripletes con desplazamientos químicos de 8,30 y 7,87 ppm, cada señal integró para un protón. Se analizaron las propiedades térmicas del material obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Únicamente se pudo determinar la temperatura de transición vítrea T_g del polímero a $14,34^\circ\text{C}$, indicando su naturaleza amorfa.

Palabras Clave: Ácido trans-aconítico, Poliamida, Recursos Renovables, Biomateriales

2. ABSTRACT

Sugarcane (*Saccharum officinarum*) has been the most important crop in the department of Valle del Cauca for decades. Trans-aconitic acid (TAA) is the most abundant organic acid in sugarcane juice and is considered a waste byproduct of the sugar related industrial processes. TAA is a tricarboxylic acid with a double C-C bond, this functional groups and their reactivity makes the molecule a good candidate for using in polymer material synthesis. In this project, the synthesis of a polyamide was carried out from TAA and 1,6 diaminohexane using 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide (EDC) and N-Hydroxysuccinimide (NHS) as activators of the carboxylic acid group. This synthesis promotes the usage of renewable sources for polymer synthesis and of sugar cane industrial waste, generating value-added products that can be used in other processes or commercialized. It is expected to favor the environment by means of transforming sugar cane industry wastes in biodegradable polymeric materials. The synthesis resulted in a solid material, soluble in DMSO and formic acid. The material was characterized by FT-IT spectroscopy, which allowed identifying the formation of amide bonds by the apparition of two bans corresponding to the N-H stretching at $3325,67\text{ cm}^{-1}$ and $3292,52\text{ cm}^{-1}$, also the presence of the amide I band at 1635.38 cm^{-1} and the amide II band at 1543.30 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ spectroscopy was carried out in order to confirm the FTIR results. It was found the presence of two triplets of amide protons with chemical shifts at 8,30 y 7,87 ppm, each signal integrating for one proton. Thermic properties of the material were analyzed by differential scan calorimetry (DSC). The glass transition T_g of the polymer was determined as $14,34^\circ\text{C}$, indicating an amorphous structure.

Keywords: Trans-aconitic acid, polyamide, renewable materials, biomaterials.

3. INTRODUCCIÓN

La caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) es el cultivo más abundante en el departamento del Valle del Cauca. En el 2012 fueron sembradas 227.748 hectáreas para abastecer a los diez ingenios de la región (Asocaña, 2012). El tallo de la planta es la parte de mayor importancia económica porque de este se extraen los carbohidratos para la producción de azúcar de mesa y sus derivados. El porcentaje de ácidos orgánicos en los jugos de caña se encuentra entre el 1 y 3%, el ácido trans-aconítico (TAA) es el más abundante con un porcentaje del 1,54% (Martin et al, 1960). El TAA se encuentra acumulado en las hojas y en la melaza resultante del proceso de cristalización del azúcar (porcentajes del 0,9 a 5,5% en peso sólido seco) (Kanitkar, Aitaa, & Madsen, 2013). La concentración de ácido trans-aconítico en las hojas de caña es de tres a seis veces mayor a la que se encuentra en los tallos. Esta parte de la planta es considerada como material de desecho y la imposición de leyes ambientales que prohíben la quema de las hojas antes de su cosecha lleva a considerar su utilización en otros procesos.

Buscando nuevos usos para el ácido trans-aconítico se planteó su utilización en la síntesis de materiales poliméricos. Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de unidades simples repetidas llamadas monómeros. Estos materiales muestran ventajas frente a otros por su variedad estructural y diferentes propiedades. Los polímeros de condensación se forman a partir de monómeros bifuncionales y la eliminación de moléculas pequeñas. Las poliamidas son polímeros de condensación muy utilizados debido a sus propiedades mecánicas y versatilidad. La mayoría de polímeros se sintetizan a partir de derivados del petróleo y muchos han mostrado resistencia a la degradación. Estos materiales no degradables se han convertido en una de las principales fuentes de contaminación (Karak, 2012), por esto, en los últimos años ha surgido la necesidad de buscar la generación de materiales biodegradables para solucionar su acumulación en el medio ambiente a partir de fuentes renovables.

El TAA es un ácido tricarboxílico que cuenta con un doble enlace C-C, estos grupos funcionales y su reactividad lo convierten en un buen candidato para emplearlo en la síntesis de polímeros. Se ha reportado la síntesis de poliésteres hiperramificados a partir de ácido trans-aconítico y dietilenglicol (Cao et al, 2010). En el presente proyecto se llevó a cabo la síntesis de una poliamida a partir del ácido trans-aconítico y 1,6 diaminohexano mediante una reacción de condensación, utilizando 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) y N-hidroxisuccinimida, posteriormente se llevó a cabo la caracterización del polímero. Para elucidar la estructura de la macromolécula se analizaron muestras por Espectroscopia FTIR y RMN-¹H. El estudio de las propiedades térmicas se realizó por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

4. DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

4.1. Planteamiento del problema de investigación y justificación

El azúcar ha sido el principal producto obtenido de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum*), sin embargo, ha surgido la necesidad de diversificar los productos tradicionales obtenidos a partir de esta porque el azúcar ha sido sustituida en el mercado por edulcorantes bajos en calorías, además ha enfrentado campañas publicitarias sobre los peligros a la salud derivados de su consumo (Aguilar, Rodríguez & Herrera, 2012). La variedad en composición química y subproductos de la caña de azúcar permiten su transformación a través de procesos químicos o biotecnológicos en productos de valor agregado, brindando la posibilidad de aumentar la rentabilidad y asegurar la conservación del sector azucarero a través del tiempo. Por ejemplo, desde 2005, cinco de los diez ingenios del valle geográfico del río Cauca tienen destilerías para la producción de alcohol a partir de la caña de azúcar (Asocaña, 2012).

El ácido trans-aconítico es el ácido orgánico predominante en los jugos obtenidos de las hojas de caña (cane leaf matter CLM), su concentración es de tres a seis veces mayor a la que se encuentra en los tallos (Gil Zapata, 2007). El material por encima del punto de corte natural de la caña, se ha considerado material de desecho debido a su efecto negativo en el procesamiento la caña para la producción de azúcar. La creación de leyes ambientales que prohíben la quema de la caña antes de la cosecha (Hassuani, 2001; Briceno et al, 2001) ha servido como incentivo para evaluar potenciales usos que conduzcan la utilización de la materia de hoja de caña. Por otra parte, el ácido trans-aconítico se encuentra en la melaza resultante del proceso de producción de azúcar en cantidades que van desde 0,9% a 5,5% (peso sólido seco) (Kanitkar, Aitaa, & Madsen, 2013). Otros autores que determinaron la concentración de TAA en diferentes etapas del procesamiento de la caña en la producción de azúcar, reportaron que la concentración del ácido en melazas es de 6110.05 ± 139.5 mg/L y en jarabe es de 3363.6 ± 589.3 mg/L (Montoya, Londono, Cortes, & Izquierdo, 2014).

Este proyecto busca realizar la síntesis de materiales poliméricos a partir del ácido trans-aconítico, con el fin de examinar posibles usos para este desecho resultante de los procesos agroindustriales de la caña de azúcar. En los últimos años, el desarrollo de una gran variedad de polímeros ha aumentado en casi todas las áreas de aplicación para satisfacer las necesidades de las personas. Inicialmente se buscaba la generación de materiales que proporcionaran durabilidad y resistencia a diversas formas de degradación, muchos de ellos aún se sintetizan a partir de derivados del petróleo. Estos polímeros se han convertido en una fuente de contaminación y representan una amenaza para el medio ambiente (Karak, 2012). Por esta razón, la química de polímeros en los últimos años ha estado orientada a la síntesis de nuevos materiales a partir de fuentes renovables que, además de evitar el uso de derivados del petróleo, generen productos biodegradables y de baja toxicidad.

Se pretende promover a futuro el uso del ácido trans-aconítico presente en desechos agroindustriales para la síntesis de materiales poliméricos, generando productos con valor agregado que se puedan utilizar en otros procesos e industrias. Además, se quiere favorecer al medio ambiente disminuyendo la quema de las hojas de la caña de azúcar y su disposición en terrenos agrícolas, contribuyendo a la búsqueda de fuentes renovables para la síntesis de polímeros, con características biodegradables que resulten amables con el medio ambiente.

4.2. Marco Teórico y estado del arte

4.2.1. Caña de azúcar y sector azucarero colombiano

El sector azucarero colombiano se encuentra ubicado en el valle geográfico del río Cauca, está comprendido por 47 municipios que van desde el norte del departamento del Cauca, pasando por el Valle del Cauca hasta el sur del departamento de Risaralda. Durante 2012, el área sembrada en caña de azúcar en el valle geográfico del río Cauca llegó a 227.748 hectáreas para abastecer a los diez ingenios de la región. En este mismo año la molienda de caña de azúcar en los ingenios azucareros colombianos fue de 20,82 millones de toneladas (Londoño Capurro, 2013). La región cuenta con un clima privilegiado, y a diferencia de otras regiones del país y del mundo, se puede sembrar caña durante todos los meses del año (Asocaña, 2012).

La caña de azúcar pertenece a la familia de las gramíneas, género *Saccharum*. Las variedades cultivadas son híbridos de la especie *officinarum* y otras afines. A nivel mundial es un cultivo muy importante, ya que alrededor del 50% del azúcar que se consume en el mundo procede de la caña. La caña de azúcar tiene un tallo macizo de 2 a 5 m de altura con 5 a 6 cm de diámetro. El sistema radicular está constituido por un robusto rizoma subterráneo y puede propagarse por estos rizomas y trozos de tallo (Guerrero, 1999). El tallo es la parte de mayor importancia desde el punto de vista económico, en él se almacenan los carbohidratos y por medio del proceso industrial se obtienen la sacarosa y otros derivados como la melaza, bagazo y cachaza (Subirós, 1995).

La melaza es el residuo de la cristalización del azúcar del cual no se puede obtener más producto por métodos físicos. La norma técnica colombiana NTC 587 del ICONTEC define melaza como jarabe o líquido denso y viscoso separado de la masa cocida final, del cual no es posible cristalizar más azúcar por los métodos usuales (ICONTEC, 1994). La composición de las melazas puede variar dependiendo de la variedad de caña de azúcar, suelo, clima, etc. Contiene azúcares, como sacarosa (en mayor proporción), glucosa y fructosa; sustancias inorgánicas, como iones Fe^{3+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , SO_4^{2-} , compuestos nitrogenados y ácidos orgánicos: El ácido trans-aconítico es el más abundante de los ácidos orgánicos presentes en la caña acumulado en las melazas, representando aproximadamente el 6% del peso de sólidos en la melaza (Chen & Chou, 1993). La cantidad de melaza producida normalmente está en el rango de 3 a 4.5 toneladas por cada 100 toneladas de caña (Rein, 2007).

La materia de hoja de caña (cane leaf matter CLM) se refiere a la parte alta de la caña, aquella que está por encima del punto natural de corte. También puede incluir las hojas verdes y secas adheridas a tallo de la caña (Gil Zapata, 2007). En los estudios sobre la altura óptima de corte, en caña se ha encontrado que la planta alcanza su maduración cerca al punto natural de quiebre. Por esta razón, si se desea alcanzar la máxima calidad y rendimiento, el material que se desecha en

el momento del corte debe medir entre 55 y 70 cm (Larrahondo J.E, 1995). El ácido trans-aconítico es el ácido orgánico predominante en los jugos obtenidos de la materia de hoja de caña (cane leaf matter CLM), su concentración es de tres a seis veces mayor a la que se encuentra en los tallos (Gil Zapata, 2007).

4.2.2. Ácido Trans-Aconítico (TAA)

El ácido aconítico (C₆H₆O₆) (ácido 1-propeno-1,2,3-tricarboxílico) es el ácido orgánico más abundante encontrado en la caña de azúcar. Es un ácido orgánico insaturado (Ver Figura 1) con tres grupos ácidos que existe como dos isómeros (trans y cis) siendo la forma trans la más abundante. En la caña de azúcar, la cantidad de ácido aconítico (libre o como sal de Ca²⁺ / Mg²⁺) es muy variable.

Tabla 1 Promedio de la composición química en los tallos de la caña (Meade y Chen 1977)

En los tallos	Porcentaje
Agua	73-76%
Sólidos	24-27%
Sólidos solubles (Brix)	10-16%
Fibra (Seca)	11-16%

Tabla 2 Promedio de la composición química en los jugos de la caña (Meade y Chen 1977)

En el jugo			
Azúcares			
Sacarosa			75-92%
Glucosa			70-88%
Fructosa			2-4%
No azúcares		Sales	
Proteína	0,5-0,6%	Inorgánicas	3-3,4%
Almidones	0,001-0,050%	Orgánicas	1,5-4,5%
Gomas	0,3-0,6%	Ácidos Orgánicos	1-3%
Ceras-Grasas	0,15-0,50%	Aminoácidos	1,5-5,5%

En la Tabla 1 y Tabla 2 se muestra el promedio de la composición de los tallos y jugos de la caña de azúcar. Es posible apreciar que el porcentaje de ácidos orgánicos en los jugos de caña se encuentra entre el 1y 3%, cerca del 1,54% corresponde a ácido trans-aconítico (Martin et al, 1960). Se ha encontrado que la melaza derivada del proceso de producción de azúcar puede contener cantidades de ácido aconítico que van desde 0,9 a 5,5% (peso sólido seco). Otros autores que

determinaron la concentración de TAA en diferentes etapas del procesamiento de la caña en la producción de azúcar, reportaron que la concentración del ácido en melazas es de 6110.05 ± 139.5 mg/L y en jarabe es de 3363.6 ± 589.3 mg/L (Montoya, Londono, Cortes, & Izquierdo, 2014)

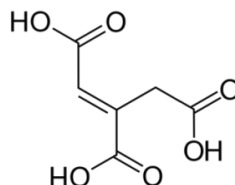


Figura 1 Estructura del ácido trans-aconítico

El TAA se utiliza en la industria de procesamiento de alimentos como un acidulante y se puede utilizar en la síntesis de plastificantes (Kanitkar, Aitaa, & Madsen, 2013). El Policloruro de vinilo (PVC) es la resina polimérica más usada en el mundo (después del polietileno), es rígida en su estado natural, pero la adición de un plastificante puede convertirla en un material más gomoso y manejable. Los plastificantes utilizados para modificar PVC son en su mayoría derivados de ácido ftálico, pero estos se han clasificado como tóxicos y han sido prohibidos en juguetes y dispositivos médicos. Por esta razón, se debieron reemplazar por plastificantes de base biológica. En esta categoría están los ésteres derivados de ácido cítrico tales como citrato de tributilo (TBC) y citrato de acetil tributilo (ATBC). Ambos se utilizan actualmente a nivel comercial en pequeñas cantidades. Se ha estudiado el uso de nuevos plastificantes obtenidos a partir de TAA como el aconitato de tributilo (TBA) un plastificante del PVC (Gil Zapata, 2007).

4.2.3. Formas de obtención del TAA

El ácido trans-aconítico se puede sintetizar mediante deshidratación catalítica de ácido cítrico utilizando ácido sulfúrico, pero el proceso no es energéticamente favorable. Varios estudios se han llevado a cabo para buscar técnicas que permitan recuperar el ácido aconítico a partir de productos de desecho resultantes de la cristalización de la caña de azúcar (Malmay et al, 1995). El aislamiento industrialmente viable de ácido aconítico mediante precipitación de una sal, de Ca^{2+} o Mg^{2+} , se hizo comercial en Louisiana Raceland Raw Sugar Corp, pero la falta de demanda para el producto químico llevó a la industria a abandonar la práctica (Haines & Joyner, 1955). La extracción de ácido aconítico a partir de melaza a través de la extracción líquido-líquido e intercambio iónico también se ha estudiado, pero la vida útil de la resina y el coste de regeneración de la misma se consideran una desventaja. La extracción de ácido aconítico a partir de melaza con disolventes ha sido estudiada por varios investigadores. Varios disolventes tales como la metil-isobutil cetona (MIBK), metil etil cetona (MEK), acetato de etilo (EtOAc), fosfato de tributilo (tBOP) (Malmay et al, 1995) y diversos alcoholes han sido probados. El ácido aconítico fue aislado a partir de melaza de caña de azúcar

a través de la extracción líquido-líquido con acetato de etilo, obteniendo rendimientos del 69% y una pureza del 99.9% (Kanitkar, Aitaa, & Madsen, 2013).

El ácido aconítico también se puede obtener por fermentación utilizando una cepa que acumule ácido aconítico en condiciones aerobias y un medio rico en carbohidratos. Se encontró que ciertas cepas mutantes de *Aspergillus terreus* y *Aspergillus itaconicus* son capaces de producir ácido aconítico dando buenos rendimientos mediante la fermentación de sustratos como sacarosa o glucosa (Winskill & Holdorn, 1988). Como ya se mencionó, el ácido aconítico tiene dos isómeros, cis y trans, ambas formas se producen naturalmente en las plantas en proporciones variables. A pesar de que es el isómero cis el que se forma en el ciclo de Krebs durante la isomerización de citrato a isocitrato (proceso mediado por la enzima aconitasa) (Stryer, 2008), el isómero trans es el más estable y en condiciones adecuadas de temperatura y pH, el isómero cis se isomeriza y forma una mezcla en equilibrio en la que predomina el isómero trans.

La cinética de isomerización de trans a cis fue estudiada por Walford. Él llegó a la conclusión de que la tasa de isomerización se incrementa a altas temperaturas (70 - 90 ° C) y un pH bajo. La presencia de cationes divalentes tales como calcio y magnesio disminuyen la tasa de isomerización y la descarboxilación del isómero TAA en ácido itacónico (Walford, 1998). Por lo tanto, las condiciones de fermentación y recuperación pueden influir en las proporciones de isómeros cis y trans que se producen.

4.2.4. Polímeros Biodegradables

Los polímeros son moléculas de alto peso molecular, están formadas por enlaces covalentes entre un gran número de unidades simples repetidas que se llaman monómeros. Los monómeros reaccionan generalmente en presencia de un catalizador o iniciador para formar el polímero, el número de unidades repetidas presentes en cada cadena de polímero se conoce como el grado de polimerización (DP). Los polímeros presentan ventajas frente a otros materiales como los metales y la cerámica, ya que exhiben versatilidad en su estructura y por lo tanto también en sus propiedades. Los polímeros se pueden modificar con relativa facilidad debido a su naturaleza orgánica y a la presencia de un gran número de sitios para modificación en sus estructuras (Karak, 2012).

Los polímeros se pueden clasificar basados en su origen en polímeros naturales o biopolímeros, polímeros semi-sintéticos y sintéticos. Los biopolímeros se obtienen a partir de fuentes naturales como la flora y la fauna, como ejemplos están el caucho natural (NR), la celulosa y la seda. Los polímeros semi-sintéticos son polímeros naturales que han sido modificados químicamente, por ejemplo, el caucho natural epoxidado (ENR), la nitrocelulosa y la carboximetil celulosa (CMC). Los polímeros sintéticos se obtienen de su respectivo monómero o reactivos por reacciones químicas en el laboratorio, algunos ejemplos son el polietileno y el polipropileno. (Karak, 2012)

En el pasado, la mayoría de los materiales poliméricos se desarrollaron para proporcionar durabilidad y resistencia a diversas formas de degradación, incluyendo la fotodegradación (el efecto de la luz solar) y la de los agentes microbianos. Sin embargo, estos polímeros no degradables constituyen una de las principales fuentes de contaminación. Aunque el reciclaje es una solución atractiva, sólo un pequeño porcentaje de polímeros son reciclables y la mayoría de los objetos hechos a partir de estos terminan en los vertederos. La biodegradación es el medio más aceptable para resolver estos problemas, ya que es rentable y ecológico. Los polímeros biodegradables son, por tanto, una alternativa para el problema de acumulación en los rellenos sanitarios (Karak, 2012).

En la norma ASTM D6400-99 de la American Society for Testing and Materials, se definen los polímeros biodegradables como aquellos que se degradan a productos compostables bajo condiciones ambientales normales dentro de un plazo razonable de tiempo, también por la acción de microorganismos tales como hongos y bacterias (Karak, 2012). Los polímeros compostables son aquellos que sufren degradación por procesos biológicos durante el proceso de compostaje y se transforman en CO₂, H₂O, compuestos inorgánicos y biomasa a una tasa consistente con otros materiales compostables y no dejan residuos tóxicos distinguibles en el medio ambiente. Los polímeros biodegradables han sido ampliamente utilizados en diversos campos debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad, en la industria biomédica y textil (Huayu, Tang, Zhuang, & Chen, 2012), por ejemplo, polímeros hidrolíticamente degradables como los poli alfa esterés o el poliglicólido, uno de los primeros materiales sintéticos biodegradables investigado para aplicaciones biomédicas (Lakshmi & Cato, 2007).

4.2.5. Poliamidas

Los polímeros también pueden clasificarse de acuerdo a su estructura (composición y los monómeros de los cuales están sintetizados) en dos categorías: Polímeros de condensación y de adición, que de acuerdo al mecanismo de reacción seguido durante la polimerización, se pueden clasificar en polímeros de crecimiento en etapas y de crecimiento de cadena (O'dian, 2004).

Los polímeros de adición comúnmente se sintetizan por reacciones en cadena, es decir, por la adición de monómeros al extremo de una cadena en crecimiento. El extremo de la cadena es reactivo porque es un radical, un catión o un anión y se da sin la pérdida de una molécula pequeña. La mayoría de polímeros de adición son formados por polimerización de monómeros que contienen dobles enlaces carbono-carbono (etileno y etilenos sustituidos) (Bruice, 2008).

Los polímeros de condensación generalmente se forman a partir de monómeros multifuncionales por varias reacciones de condensación, con la eliminación de alguna molécula pequeña (H₂O, NH₃, HCl), por ejemplo, los poliésteres. Se ha reportado la síntesis de poliésteres hiperramificados a partir de ácido trans-aconítico y dietilenglicol. Los polímeros hiperramificados se sintetizan principalmente por reacciones de policondensación utilizando monómeros del tipo

AB_x (x ≥ 2). En este método, A y B representan dos grupos funcionales diferentes, que pueden reaccionar unos con otros sin auto-reaccionar (Cao et al, 2010).

Otro ejemplo de polímeros de condensación son las poliamidas formadas a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos con la liberación de agua (Ver Figura 2).

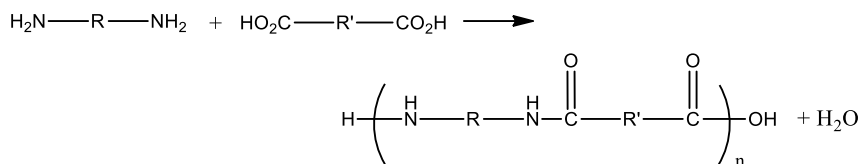


Figura 2 Reacción de condensación para la formación de una poliamida (Bruice, 2008)

Además de la reacción entre un ácido dicarboxílico y una diamina, las poliamidas pueden ser sintetizadas por polimerización entre aminoácidos (aunque puede dar lugar a ciclación) y la polimerización por apertura de anillo de lactamas (Odian, 2004). La poliamida más común es el nylon. Originalmente fue conocido como nylon 6 y es un ejemplo de polímero de condensación formado por un monómero con dos grupos funcionales diferentes como el ácido 6-aminohexanoico (Ver Figura 3). El grupo ácido de un monómero reacciona con el grupo amino del otro monómero para formar grupos amida:

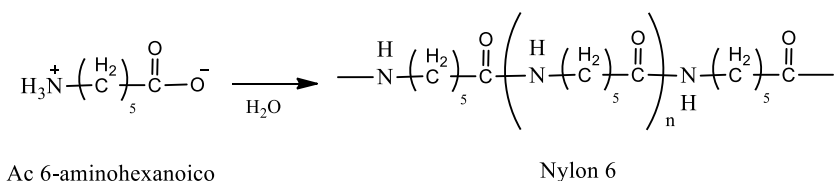


Figura 3 Reacción de síntesis del Nylon 6 (Bruice, 2008)

Se llamó nylon 6 porque se forma por la polimerización de un compuesto con seis carbonos. Una poliamida similar es el nylon 6,6, este se forma por dos monómeros bifuncionales diferentes: el ácido adípico y el 1,6 diaminohexano, ambos compuestos de 6 carbonos (Ver Figura 4).

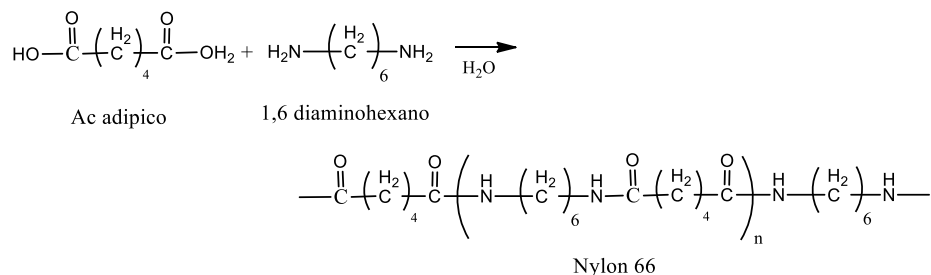


Figura 4 Reacción de síntesis del Nylon 66. (Bruice, 2008)

Esta reacción se da en dos pasos, el primero es la formación del cloruro de adipoilo a partir del ácido adípico y cloruro de tionilo, de esta forma se sustituye al grupo hidroxilo del ácido carboxílico por el cloro, un halógeno que es un mejor grupo saliente, así se asegura que se lleve a cabo la reacción con la amina (Esquema 4 en anexos). El segundo paso consiste en la adición nucleofílica de la amina al carbonilo del cloruro de adipoilo, seguido por la eliminación de un cloruro. La amina es una base más fuerte que el cloro, este recibirá el protón de la amida que se está formando (L.G Wade, 2012) (Esquema 5 en anexos).

4.2.6. Síntesis de poliamidas con EDC y NHS

Las carbodiimidas son diimidias derivadas del dióxido de carbono, se caracterizan por el grupo funcional $RN=C=NR$, El sustituyente R puede ser alquilo, arilo, acilo, imidoilo o sulfunilo. Las carbodiimidas son muy usadas en síntesis orgánica ya que actúan como agentes deshidratantes en la síntesis de antibióticos beta-lactámicos, en la síntesis de nucleótidos y en la activación de ácidos carboxílicos para formar enlaces amida en la síntesis de péptidos (Ulrich, 2007).

Las carbodiimidas proporcionan un método muy versátil para la activación y entrecruzamiento de ácidos carboxílicos. Una de las más utilizadas corresponde a la 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) (Ver Figura 5) la cual es soluble en agua y obtenida comúnmente en forma de clorhidrato.

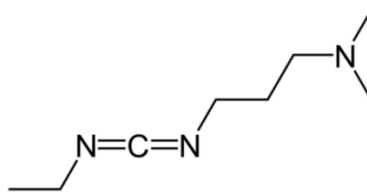


Figura 5 Estructura de la EDC

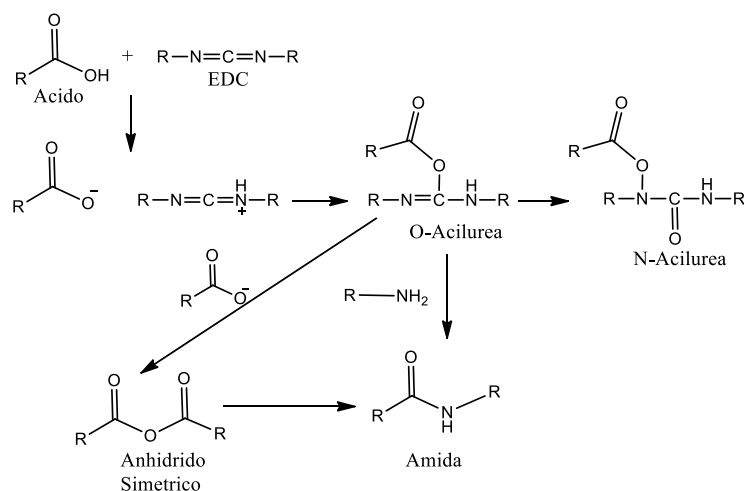
Las carbodiimidas reaccionan con ácidos carboxílicos para formar un intermediario O-acilurea activo que es desplazado fácilmente por el ataque nucleofílico de los grupos amino primarios del reactivo empleado. La amina primaria forma un enlace amida con el grupo carboxilo y un producto secundario se libera como un derivado de urea soluble (Ver Esquema 1). La formación de la O-acilurea ocurre a un pH óptimo de 4 a 5. El grupo amino primario del nucleófilo es protonado a este pH bajo tendiendo a ser poco reactivo. Estas limitaciones pueden restringir severamente el rendimiento del producto. Sin embargo, la EDC resulta más favorable que otras carbodiimidas por su alta solubilidad en medios acuosos y una fácil extracción del exceso de reactivo y la urea correspondiente por lavado del producto con agua y ácido diluido (Sehgal & Vijay, 1994).

La O-acilurea intermediaria es inestable en soluciones acuosas, puede sufrir varios procesos (Ver Esquema 2 en anexos).

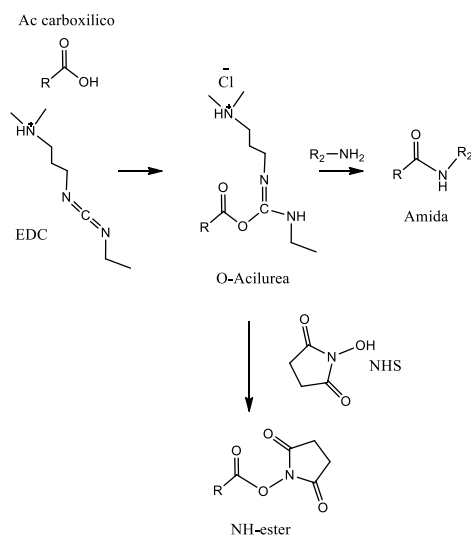
- 1) El ataque de una amina para formar la amida correspondiente

- 2) Reordenamiento para formar una N-acilurea que no es reactiva
- 3) Reacción con otra molécula de ácido carboxílico lo que conduce a la formación del anhídrido simétrico.

La N-hidroxisuccinimida (NHS) se usa a menudo con la EDC para mejorar la eficiencia de la reacción. Primero se forma la O-acilurea intermediaria, mediante la adición del ácido carboxílico a la EDC, a continuación, se forma el éster de NHS por ataque nucleófilo a la O-acilurea (Ver Esquema 2). Esta reacción presenta un alto rendimiento en condiciones óptimas de reacción. El éster de NHS es considerablemente más estable que la O-acilurea intermediaria, favoreciendo la reacción con la amina primaria (Wang et al, 2001).



Esquema 1 Formación de amidas utilizando EDC y sus potenciales productos (Bailén M. Á, 2001).



Esquema 2 Formación de amidas utilizando EDC/ NHS. Adaptada de Wang et al, 2011

4.2.7. Técnicas para la caracterización de materiales

4.2.7.1 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La Espectroscopia infrarroja así como otras técnicas espectroscópicas se utiliza para identificar un compuesto o definir la composición de una muestra. La región infrarroja (IR) del espectro comprende radiación con número de onda entre 12800 y 10 cm^{-1} . Las aplicaciones de la Espectroscopia infrarroja se dividen en tres regiones, infrarrojo cercano, medio y lejano (Ver Tabla 3). La Espectroscopia en el infrarrojo medio es la principal técnica utilizada para determinar la estructura de especies orgánicas y bioquímicas.

Tabla 3 Regiones del espectro infrarrojo (Skoog, Holler & Crouch, 2008)

Región	Longitud de Onda (λ), μm	Número de Onda, cm^{-1}	Frecuencias, Hz
Cercana	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Media	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Lejana	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{14}$ - $3,0 \times 10^{12}$

La Espectroscopia infrarroja se basa en que los enlaces químicos de las moléculas tienen frecuencias de vibración específicas. Si la molécula recibe radiación con la misma energía de la vibración, entonces la radiación será absorbida. Aunque el espectro IR es característico de toda la molécula, ciertos grupos funcionales dan lugar a bandas cerca o en la misma frecuencia, independientemente de la estructura del resto de la molécula. Es la aparición de estas bandas características lo que permite obtener información estructural por simple inspección de frecuencias (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). Esta técnica puede ser utilizada para caracterizar la estructura de polímeros debido a que los grupos presentes a lo largo de la cadena son activos en el infrarrojo y absorben como si se tratara de una molécula simple. La espectroscopia infrarroja es muy útil en la identificación de muestras poliméricas, es muy poco probable que un polímero muestre el mismo espectro que otro material en la región de la huella dactilar (Cowie & Arrighi, 2008).

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra para que el campo eléctrico de la radiación pueda interactuar con la molécula y modificar la amplitud de sus movimientos. El momento dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia entre los centros de carga. Si la frecuencia de la radiación coincide

con la frecuencia de la vibración de la molécula, tiene lugar la absorción de la radiación, originando un cambio en la amplitud de la vibración molecular (Skoog, Holler & Crouch, 2008).

Las posiciones de los átomos en una molécula no son fijas, si no que varían debido a las vibraciones y rotaciones alrededor de los enlaces en la molécula. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: estiramiento y flexión. En una vibración de estiramiento hay un cambio continuo en la distancia entre átomos a lo largo del eje del enlace. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y existen cuatro tipos: tijereteo, balanceo, aleteo y torsión. En una molécula con más de dos átomos son posibles todos los tipos de vibraciones y puede producirse su acoplamiento si estas influyen sobre enlaces con un mismo átomo central produciendo cambios en las características de las vibraciones (Skoog, Holler & Crouch, 2008).

4.2.7.2. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear protónica (RMN-¹H)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz. A diferencia de la absorción ultravioleta, visible e infrarroja, en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos en vez de los electrones (Skoog, Holler, & Crouch, 2008). Los núcleos que tienen una cantidad impar de protones o un número impar de neutrones (o ambas) tienen propiedades magnéticas indicadas por su número cuántico de espín diferente de cero. Núcleos como el ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F se pueden estudiar con RMN. Los núcleos de hidrógeno fueron los primeros que se estudiaron con esta técnica recibiendo el nombre de resonancia magnética de protón o RMN-¹H. Un núcleo que gira con propiedades magnéticas genera un campo magnético. En ausencia de un campo magnético aplicado, los momentos magnéticos asociados con los espines nucleares tienen orientación aleatoria. Cuando se aplica un campo, los momentos magnéticos nucleares se alinean ya sea a favor o en contra del campo magnético aplicado. Los que están a favor del campo están en estado de espín α (que corresponde al estado de menor energía) y los que se alinean en contra están en el estado de espín β de mayor energía (Bruice, 2008).

La diferencia de energías entre los dos estados depende de la intensidad del campo magnético aplicado (B_0), a mayor intensidad del campo, la diferencia de energías entre los dos estados es mayor. Cuando la muestra se somete a un impulso de radiación cuya energía corresponde a la diferencia de energías (ΔE) entre los estados de espín α y β , los núcleos en estado de espín α pasan al estado de espín β (Inversión de espín). La radiación usada para suministrar esta energía está en la región de radiofrecuencia (rf) del espectro electromagnético. Si un núcleo absorbe radiación rf invierte su espín y genera una señal cuya frecuencia depende de la diferencia de energías entre los dos estados de espín α y β , el espectrómetro de RMN detecta esas señales y las muestra en forma de una

gráfica de frecuencia de señal contra intensidad. Se dice que los núcleos están en resonancia con la radiación rf, resonancia se refiere a la inversión rápida una y otra vez de los núcleos entre los estados de espín α y β (Bruice, 2008).

La diferencia de energías entre los estados de espín (ΔE) depende de la frecuencia de operación (ν) del espectrómetro, que depende del campo magnético expresado en teslas (T) y de la razón giromagnética (γ , constante que depende del momento magnético del núcleo), se relacionan en la ecuación 1 donde h es la constante de Planck. En la ecuación se evidencia que la fuerza del campo magnético es proporcional a la frecuencia con una constante de proporcionalidad $\gamma/2\pi$ (Skoog, Holler, & Crouch, 2008). Entre más potente sea el magneto del equipo, este debe contar con una frecuencia mayor de operación, entre mayores sean estas variables, mayor será la resolución del espectro de RMN

$$\Delta E = h\nu = h \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \text{ (Ecuación 1)}$$

Es importante resaltar que dentro de un compuesto orgánico no todos los hidrógenos experimentan el mismo campo magnético aplicado, ya que cada núcleo estará rodeado por una nube de electrones que lo protege parcialmente contra el campo magnético aplicado. Los electrones que rodean al núcleo inducen un campo magnético local que se opone al campo magnético aplicado. El campo que realmente perciben los núcleos es llamado campo magnético efectivo, que es menor que el campo aplicado. Mientras mayor sea la densidad electrónica del ambiente en el que se encuentra el protón el campo local es mayor y el protón estará más protegido contra el campo aplicado, esto se conoce como protección diamagnética. Los protones en ambientes densos en electrones experimentan un campo efectivo menor requiriendo menos frecuencia para entrar en resonancia porque el ΔE es menor, aparecen en el lado derecho del espectro. Los protones en ambientes con pocos electrones experimentan un campo efectivo mayor y necesitan una mayor frecuencia para entrar en resonancia porque ΔE es mayor, aparecen en el lado izquierdo del espectro (Bruice, 2008).

4.2.7.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades de los materiales pueden variar al ser sometidos al cambio en la temperatura. Un incremento en la temperatura lleva a un aumento del movimiento molecular, generando cambios dentro de la estructura y a su vez la modificación de propiedades como la densidad, conductividad térmica, propiedades eléctricas, mecánicas y reológicas (Mano, 2003).

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor suministrado a un compuesto de interés y a una referencia, en función de la temperatura de la muestra cuando las dos son sometidas a un programa de calentamiento controlado (Hohne, Hemminger, & Flammersheim, 2003).

En la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido se cuenta con dos cápsulas: una contiene la muestra a analizar y la otra, generalmente vacía, recibe el nombre de cápsula de referencia. Se usan fuentes de calor individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta una diferencia, los calefactores individuales se corrigen para que la temperatura se mantenga igual en ambas cápsulas. Cuando se da un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener las dos cápsulas a la misma temperatura de esta forma se puede realizar la caracterización térmica de los materiales, determinando las temperaturas de fusión, de transición vítrea, los grados de cristalinidad y seguir cinéticas de reacción (Surinach, Baro, Bordas, & Clavaguera, 1992).

Para obtener los datos en DSC se utilizan dos tipos de métodos. En DSC de potencia compensada, la muestra y el material de referencia se calientan por calentadores separados, aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas cambian linealmente. En DSC de flujo de calor, se mide la diferencia en la cantidad de calor que fluye hacia la muestra y hacia la referencia cuando la temperatura de la muestra cambia linealmente. Aunque los dos métodos proporcionan la misma información, la instrumentación es diferente (Skoog, Holler, & Crouch, 2008).

4.3. Objetivos

4.3.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar un material polimérico a partir del ácido trans-aconítico.

4.3.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar un material polimérico a partir del ácido trans-aconítico mediante una reacción de condensación con 1,6 diaminohexano.
2. Identificar el producto de la reacción de polimerización mediante Espectroscopia infrarroja y RMN-¹H.
3. Determinar las propiedades térmicas del polímero sintetizado mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

4.4. Materiales y Métodos

4.4.1. Reactivos

Tabla 4 Nombre, casa comercial y pureza de los reactivos empleados para el desarrollo del trabajo de investigación.

Reactivo	Casa Comercial	Pureza
Ácido trans-aconítico (TAA)	Sigma-Aldrich	98%
1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC)	Carbosynth	98%
N-Hidroxisuccinimida (NHS)	Sigma-Aldrich	98%
1,6 diaminohexano	Merck Millipore	98%

4.4.2. Materiales y equipos

Baño termostático Thomas Scientific, Horno Binder, Cabina de extracción Frontier Marca ESCO, Balanza analítica METTLER TOLEDO, FTIR thermoscientific modelo Nicolet 6700, DSC TA Instruments modelo Q2000, espectrómetro RMN Bruker Ultrashield 400 MHz.

4.4.3. Procedimiento para la síntesis del polímero

Para la formación de la amida se requirió la previa activación del TAA con EDC y NHS. Las proporciones TAA:EDC:NHS utilizadas fueron 1:3:3 para activar los ácidos carboxílicos del TAA. En un vaso de precipitados se adicionó agua destilada a 4 °C, la EDC y la NHS (Sam et al, 2009), se agitó hasta completa disolución. En un tubo de ensayo con TAA diluido en agua y dentro de un baño termostático a 4°C, se adicionó la mezcla de EDC con NHS lentamente y con agitación del tubo. Después se agregó el 1,6 diaminohexano previamente disuelto en agua a 4°C y se agitó. La reacción se dejó en el baño termostático durante 24 horas.

4.4.4. Separación del producto

Aprovechando la solubilidad en agua de todos los reactivos, se lavó el producto tres veces con agua y se recuperó por medio de centrifugación a 5000 rpm durante 15 minutos. Se decantó el agua de lavado. El sólido se secó en un horno Binder a 60°C durante 24 horas.

4.4.5. Caracterización del polímero

Se realizaron pruebas de solubilidad al polímero en diferentes solventes de diferente naturaleza, polar y apolar: DMSO, acetona, hexano, cloroformo, etanol, metanol, tolueno, acetato de etilo y ácido fórmico.

4.4.5.1. Espectroscopia infrarroja

El análisis por Espectroscopia infrarroja se realizó en un FTIR Thermoscientific, modelo Nicolet 6700 utilizando pastilla de KBr. Se mezcló la muestra con bromuro de potasio (KBr) desecado, se presionó la mezcla en un troquel hasta obtener un disco transparente. El disco se colocó en la trayectoria del haz del instrumento para el ensayo espectroscópico. Por ser iónico, el KBr transmite a lo largo de la mayor parte de la región del infrarrojo hasta alrededor de 400 cm^{-1} (Skoog, Holler & Crouch, 2008). De esta forma se obtuvieron espectros IR del producto sintetizado y del TAA.

4.4.5.2. Análisis RMN-¹H

Para elucidar la estructura del polímero se realizó un análisis por RMN-¹H. Se realizó en un espectrómetro RMN Bruker Ultrashield 400 MHz, con sonda directa equipada de triples gradientes (BBFO) y ajustes automáticos. Los experimentos de RMN para polímeros implican disolver el material de alto peso molecular en un solvente apropiado y la introducción de la solución en un tubo de muestra de RMN. Dos puntos importantes son la selección de un solvente apropiado y la eliminación de polvo en suspensión. En ¹H RMN las señales de disolvente pueden oscurecer ciertas regiones del espectro, los disolventes total o parcialmente deuterados se utilizan normalmente para evitar esta complicación (Hatada & Kitayama, 2004). Se utilizó como solvente DMSO deuterado, en la literatura se han reportado análisis en este mismo compuesto para otras poliamidas (Gachard, Coutin, & Sekiguchi, 1997). Este solvente aparece en los espectros resultantes como una señal con una multiplicidad de 5 a un desplazamiento químico de 2,50 ppm (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., 2014).

4.4.5.3. Análisis térmico

Se realizó un análisis térmico del material obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los estudios se realizaron usando un DSC TA Instruments modelo Q2000, a una muestra de 4,5000 mg se le realizaron tres barridos en un rango de temperaturas de -50 a 200°C, se realizaron dos ciclos de calentamiento y uno de enfriamiento a una velocidad de 10 °C/min.

4.4.6. Matriz de Marco Lógico

Objetivo General			
Sintetizar y caracterizar un material polimérico a partir del ácido trans-aconítico			
Objetivos Específicos	Actividades	Supuestos	Indicador
Sintetizar un material polimérico a partir del ácido trans-aconítico mediante una reacción de condensación con 1,6 diaminohexano	<ul style="list-style-type: none"> -Realizar la activación del ácido trans-aconítico mediante el uso de una carbodiimida y N-hidroxisuccinimida, llevando a cabo la posterior polimerización con 1,6 diaminohexano a 4°C durante 24 horas. -Separar el producto obtenido mediante centrifugación. -Secar el producto en estufa a 50°C. 	<ul style="list-style-type: none"> -Disponibilidad de materiales y reactivos -Condiciones de almacenamiento adecuados de los reactivos a utilizar -Obtener un producto sólido después de la reacción. 	Evidencia de la obtención de un producto sólido, como aparición de turbidez o precipitado en el balón de reacción.
Identificar el producto de la reacción de polimerización mediante espectroscopia infrarroja y RMN- ¹ H	<ul style="list-style-type: none"> -Tomar el espectro infrarrojo del producto obtenido y de los reactivos utilizados en la síntesis. -Tomar el espectro RMN-¹H del producto obtenido. -Analizar los espectros obtenidos, compararlos y determinar la estructura del producto. 	<ul style="list-style-type: none"> -Disponibilidad del FTIR con ATR -Disponibilidad del RMN-¹H (Mediante contacto con la Universidad del Valle) 	Espectros de resonancia magnética nuclear (RMN- ¹ H) y espectros IR de los reactivos utilizados y el producto obtenido.
Determinar las propiedades térmicas del polímero sintetizado mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).	<ul style="list-style-type: none"> - Aplicar la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) al material polimérico obtenido -Analizar el termograma obtenido y determinar las propiedades térmicas del polímero 	<ul style="list-style-type: none"> -Disponibilidad del DSC 	Obtener un termograma que permita el análisis de las propiedades térmicas del polímero sintetizado.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Síntesis del material polimérico

Se realizó la síntesis del material polimérico a partir del ácido trans-aconítico y 1,6 diaminohexano siguiendo el proceso descrito en la sección de metodología. Tras 24 horas de reacción con EDC y NHS se dio la formación de un sólido en las paredes y el fondo del tubo de reacción (Ver Figura 6A). Después de centrifugar el producto para separarlo del solvente y secarlo en el horno durante 24 horas a 40°C se obtuvo el material mostrado en la Figura 6B. En la Figura 7 se muestra el esquema general de reacción y en el Esquema 3 se encuentra el mecanismo de reacción.

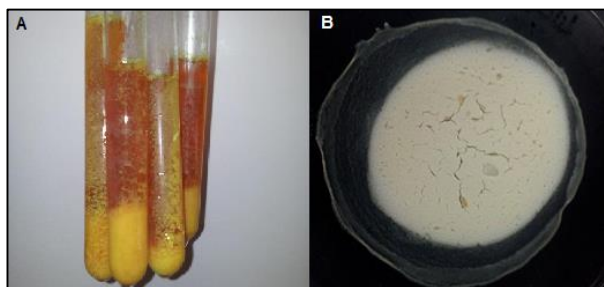


Figura 6 Imágenes del polímero obtenido

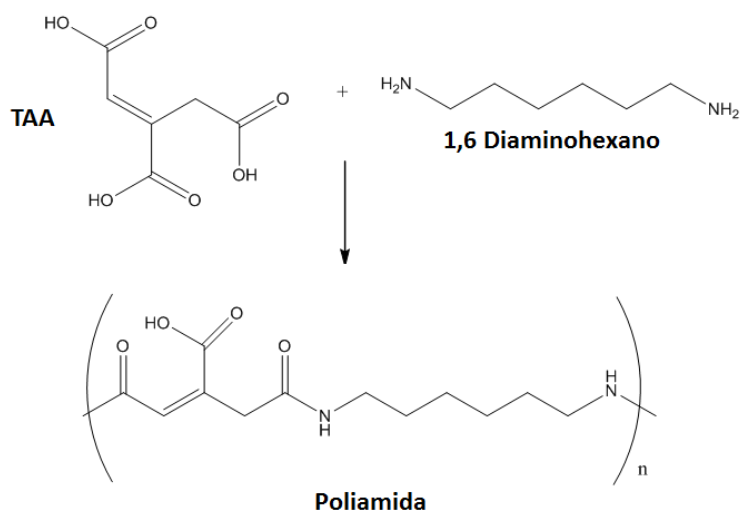
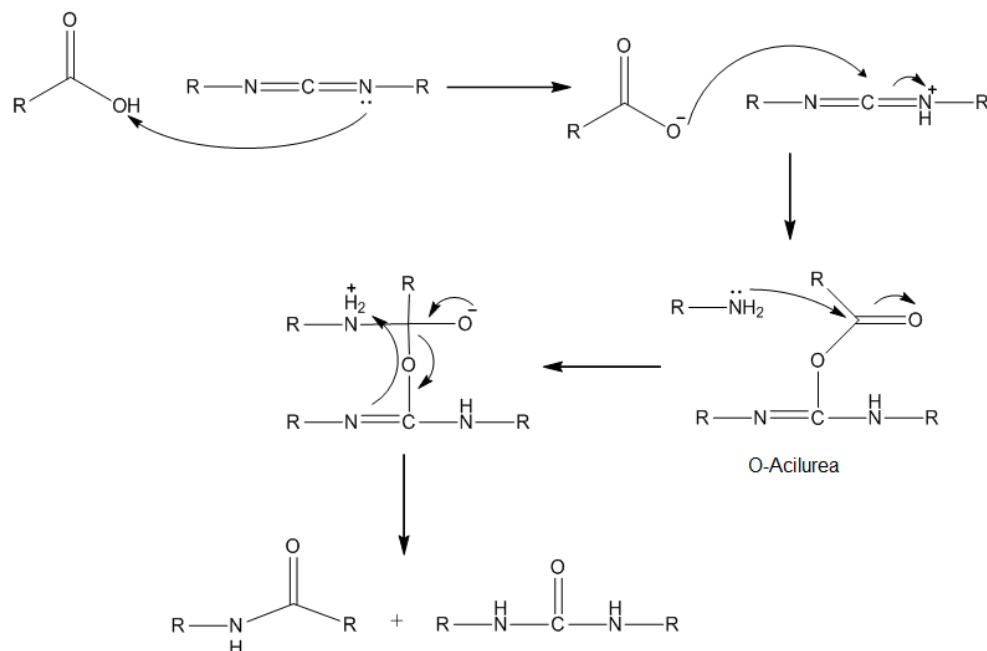


Figura 7 Formación de la poliamida a partir del TAA y 1,6 Diaminohexano



Esquema 3 Mecanismo general de reacción propuesto para la síntesis de una poliamida utilizando EDC y NHS

El experimento se realizó por triplicado para obtener el promedio del peso del producto obtenido. En la Tabla 5 se muestran las cantidades utilizadas de reactivos y la cantidad promedio de polímero obtenida en los tres ensayos. Es importante mencionar que es difícil establecer con exactitud el porcentaje de rendimiento de la síntesis ya que no se conoce el peso molecular del polímero.

Tabla 5 Datos de los reactivos y producto de la síntesis para calcular rendimiento

Moles de cada reactivo	Peso Molecular	Cantidad utilizada
2 mmol TAA	174,11 g	0,3482 g
2 mmol 1,6 Diaminohexano	115,09 g	0,2302 g
Promedio del peso de producto obtenido		
Promedio peso experimental		0,1411 g

Se realizaron pruebas de solubilidad cualitativas al polímero, los solventes utilizados y los resultados de cada ensayo se muestran en la Tabla 6

Tabla 6 Resultados de las pruebas de solubilidad en diferentes solventes y constante dieléctrica (Anslyn & Dougherty, 2006)

Solvente	Resultado	Constante dieléctrica
Agua	Insoluble	78
Metanol	Insoluble	33
Etanol	Insoluble	25
Acetona	Insoluble	21
Hexano	Insoluble	2
Acetato de Etilo	Insoluble	6
Cloroformo	Insoluble	5
Tetrahidrofurano (THF)	Parcialmente Soluble	8
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Soluble	47
Ácido Fórmico	Soluble	58

Para concluir sobre el resultado de las pruebas de solubilidad es necesario analizar la estructura molecular del producto sintetizado (Ver Figura 7). Dentro de los grupos polares se encuentran los grupos amida, ácido carboxílico y aminas sin reaccionar. El compuesto también presenta una cadena alquílica de 6 carbonos, la presencia de estos grupos le confiere un carácter apolar.

La constante dieléctrica (ϵ) es una medida de la polaridad de una sustancia, entre mayor sea su valor más polar será. Matemáticamente es definida como una relación entre la permitividad del medio y la permitividad del vacío $\epsilon = \epsilon/\epsilon_0$, da una idea de qué tan bien un solvente apantalla fuerzas electrostáticas. Solventes con una alta constante dieléctrica harán un apantallamiento más efectivo de las fuerzas atractivas o repulsivas entre los iones o dipolos. La constante dieléctrica está influenciada por la polarizabilidad de la molécula, la presencia de dipolos y los sitios de formación de puentes de hidrógeno. Los solventes polares pueden definirse como aquellos que pueden solubilizar sales o moléculas con dipolos permanentes, mientras que los apolares no lo hacen (Anslyn & Dougherty, 2006).

El THF es un solvente es un solvente aprótico con una constante dieléctrica de 8, indicando su baja polaridad, la parcial solubilidad del polímero en este compuesto puede atribuirse a fuerzas de dispersión de London entre la cadena alquílica y los carbonos presentes en el anillo del THF.

El DMSO es un solvente aprótico polar con una constante dieléctrica de 47, bastante alta si se compara con los otros solventes utilizados para las pruebas de solubilidad. El polímero sintetizado presentó solubilidad completa en este solvente, la interacción entre ellos pudo darse principalmente por fuerzas del tipo dipolo-dipolo entre los carbonilos del producto y fuerzas de dispersión (Por ejemplo, dipolos inducidos) entre sus grupos metileno y la cadena alquílica.

El ácido fórmico es un solvente prótico con una constante dieléctrica de 48, más alta que la del DMSO. Este compuesto posee un grupo ácido carboxílico, que

además de conferirle un dipolo a la molécula le da la propiedad de ser un donador de puentes de hidrógeno, estas son las dos interacciones que puede establecer con el material polimérico. Además al tratarse de un ácido con un pKa de 3,74 tiene la propiedad de protonar a los nitrógenos del grupo amida, lo que mejora su solubilidad por interacciones del tipo ion-dipolo con el solvente.

En general, puede observarse que el producto sintetizado presenta completa solubilidad en solventes con constantes dieléctricas altas, pero no tan elevadas como la del agua ya que esta no presenta interacciones favorables con el componente apolar de la molécula. Los resultados encontrados en el estudio van de acuerdo a lo encontrado en la literatura, donde se encontraron reportadas poliamidas lineales sintetizadas a partir de ácido tartárico y alquildiaminas de 6 carbonos que también presentaron solubilidad en DMSO y en ácido fórmico (Bou, Rodriguez-Galin, & Muñoz-Guerra, 1993).

5.2. Análisis del material por Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Se llevó a cabo el análisis del material utilizando un equipo FTIR Thermoscientific, modelo Nicolet 6700 utilizando pastilla de KBr. Se obtuvo dos espectros, uno para el ácido trans-aconítico y otro para el producto obtenido.

5.2.1. Espectro IR del Ácido Trans-Aconítico

Como se mencionó anteriormente, el ácido trans-aconítico (TAA) es un ácido tricarbónico con una insaturación. En estado sólido los ácidos carboxílicos existen como dímeros debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre sus moléculas. La fuerza del enlace de hidrógeno se explica basándose en la contribución de la estructura de resonancia iónica (Ver Figura 8). Los dímeros de ácidos carboxílicos muestran bandas de O-H anchas e intensas entre $3000-2500\text{ cm}^{-1}$. Las bandas más débiles de estiramiento C-H se superponen con la banda del O-H (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

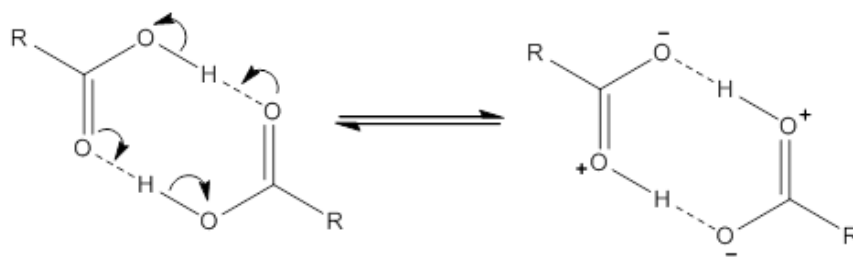


Figura 8 Formación de dímeros entre ácidos carboxílicos (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005)

Al analizar el espectro IR obtenido del TAA (Ver Figura 9), la primera banda que resulta evidente es el estiramiento del O-H que aparece a $2935,32\text{ cm}^{-1}$. También se observa a 2500 cm^{-1} la banda correspondiente al estiramiento C-H.

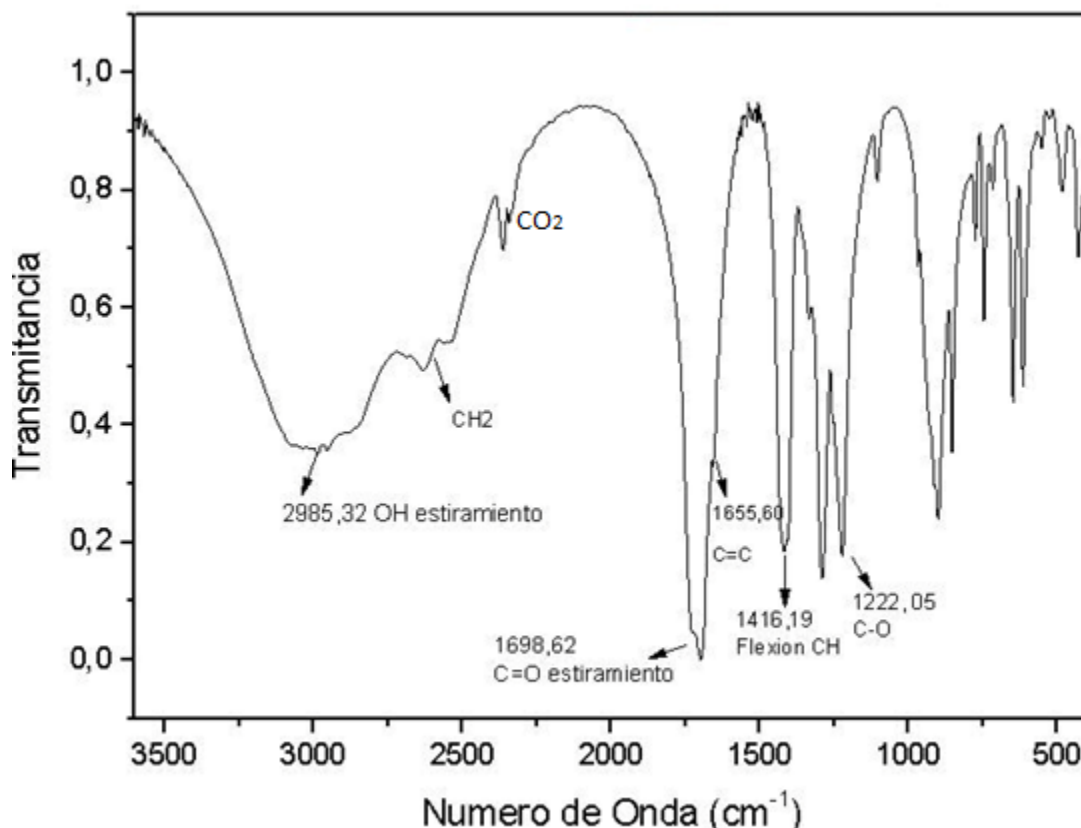


Figura 9 Espectro IR obtenido para el Ácido Trans-Aconítico

Un carbonilo de un ácido carboxílico conjugado con una insaturación disminuye la frecuencia de absorción, tanto de los monómeros como los dímeros, y muestran absorciones entre 1710 y 1680 cm⁻¹ (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). En la Figura 9 se evidencia la aparición de esta banda a 1698,62 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del enlace C=O. El estiramiento del enlace C-O está reportado entre 1320-1210 cm⁻¹ (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005), en el espectro se observa la banda a 1222,05 cm⁻¹. La banda de flexión C-O-H aparece entre 1440-1395 cm⁻¹, es de intensidad moderada y puede aparecer en la misma región de vibraciones de flexión CH₂ adyacentes al carbonilo. En el espectro a 1416,19 cm⁻¹ aparece una banda que puede corresponder a la flexión C-H o de C-O-H.

En los alquenos el estiramiento C=C se reporta entre 1667 y 1640 cm⁻¹ y el estiramiento C-H en valores por encima de 3000 cm⁻¹ (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). En el espectro obtenido, se puede ver una banda a 1655,60 cm⁻¹ debida al estiramiento C=C, se encuentra solapada con la banda del carbonilo C=O. Es posible que no se vea claramente la banda del estiramiento C-H del doble enlace por superposición con la banda del O-H que es muy ancha.

5.2.2. Espectro IR del Producto Obtenido

Teniendo en cuenta que el producto esperado corresponde a una poliamida, las bandas del grupo funcional amida son las primeras que deben buscarse en el espectro obtenido (Ver Figura 10).

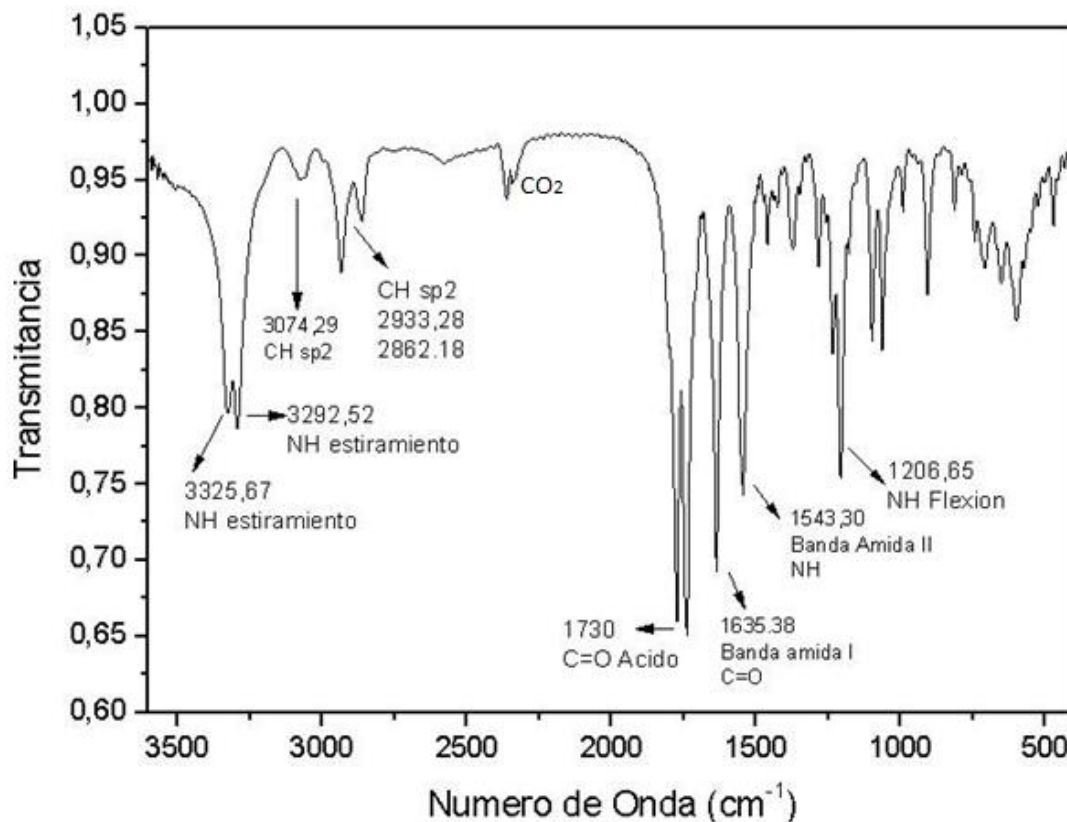


Figura 10 Espectro IR del Producto Obtenido

Las amidas muestran una banda de absorción debida al estiramiento del carbonilo (C=O) conocida como banda amida I. La frecuencia de absorción de un enlace C=O para otros grupos funcionales como las cetonas, aparece en valores cercanos a 1715 cm^{-1} . Cuando el carbonilo tiene como vecino un heteroátomo se da un desplazamiento de su señal, la dirección de este desplazamiento va a depender del efecto que predomine, ya sea un efecto inductivo o de resonancia (Ver Figura 11). El efecto inductivo reduce la longitud del enlace C=O aumentando la frecuencia de absorción. El efecto de resonancia incrementa la longitud del enlace C=O reduciendo la frecuencia de absorción (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

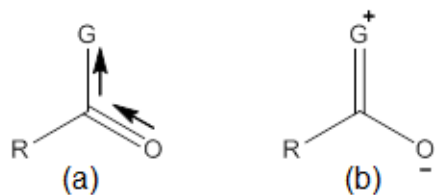


Figura 11 (a) Efecto inductivo y (b) Efecto de resonancia donde G es el heteroátomo que acompaña al carbonilo

En la Tabla 7 se resumen las absorciones del grupo carbonilo al variar el heteroátomo vecino de acuerdo al efecto que se presente.

Tabla 7 Absorciones del grupo carbonilo en espectros IR (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005)

Heteroátomos con los que predomina Efecto Inductivo	
G	Número de onda (cm⁻¹)
Cl	1815-1785
F	1869
Br	1812
OH	1760
OR	1750-1735
Heteroátomos con los que predomina Efecto de Resonancia	
G	Número de onda (cm⁻¹)
NH ₂	1695-1650
SR	1720-1690

En el caso de las amidas, junto al carbonilo se encuentra un átomo de nitrógeno que disminuye la frecuencia de su banda absorción por un efecto de resonancia. Las amidas secundarias absorben cerca de 1640 cm⁻¹ cuando son examinadas en estado sólido. En el espectro obtenido se evidencia la aparición de una banda a 1635,38 cm⁻¹ correspondiente a la banda amida I.

Otra banda esperada en el producto es la banda amida II, que corresponde a la flexión del enlace N-H. Las amidas secundarias acíclicas en estado sólido muestran esta banda entre 1570-1515 cm⁻¹. En el espectro aparece esta banda en 1543,30 cm⁻¹. También es posible observar dos bandas cerca de 1730 cm⁻¹ que son características del enlace C=O de grupos ácido carboxílico terminales sin reaccionar. Se reporta también la posible aparición de una banda cerca de 1250 cm⁻¹ resultante de la interacción entre la flexión del enlace N-H y el estiramiento del enlace C-N (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005), en el espectro IR obtenido experimentalmente aparece esta banda a 1206,65 cm⁻¹.

El estiramiento del enlace N-H de amidas en estado sólido, exhiben dos bandas características entre 3300 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} , esto se da por la formación de puentes de hidrógeno entre el hidrógeno y el oxígeno (Miyazawa, 1960). Se evidencia la aparición de dos bandas a $3325,67$ y $3292,52\text{ cm}^{-1}$ en el espectro obtenido experimentalmente que corresponden a este estiramiento. La banda del enlace C-H del hidrógeno sp^2 aparece a $3074,29\text{ cm}^{-1}$.

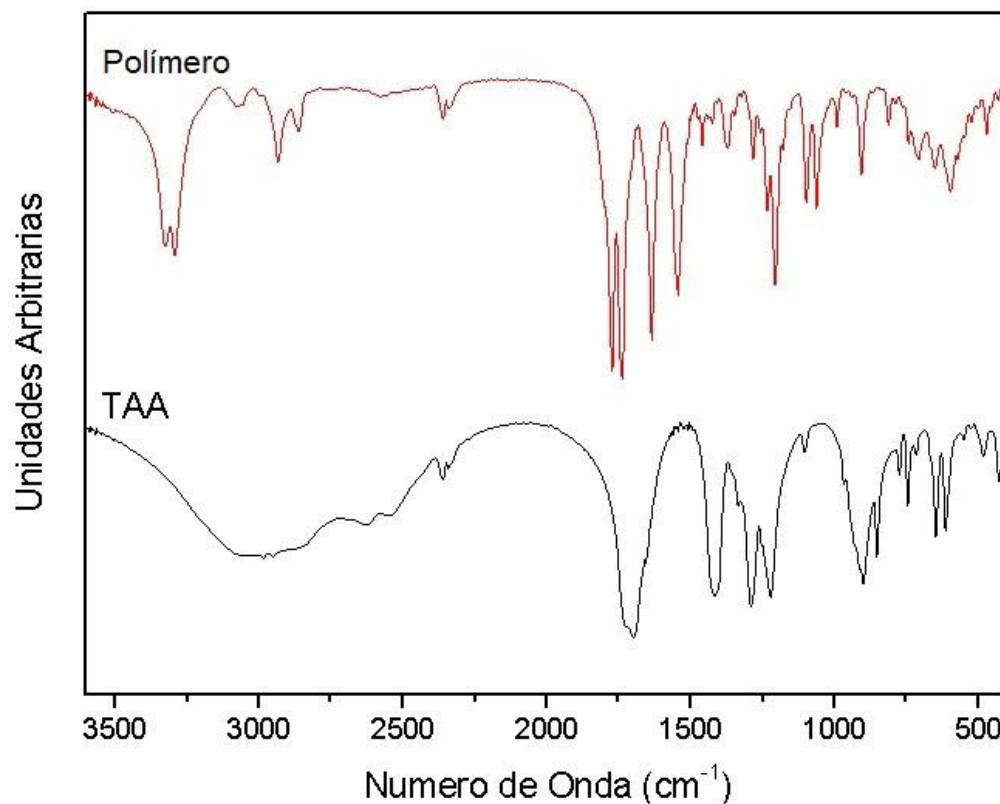


Figura 12 Comparación entre los espectros IR del ácido trans-aconítico y el producto obtenido

En la Figura 12 se muestra la comparación de los espectros obtenidos para el ácido trans-aconítico y el producto. Se puede confirmar la formación de enlaces amida por la desaparición de la banda del O-H del ácido trans-aconítico a $2935,32\text{ cm}^{-1}$ para dar lugar a la aparición de dos bandas correspondientes al estiramiento del enlace N-H de la amida a $3325,67$ y $3292,52\text{ cm}^{-1}$. En el espectro del TAA no era muy clara la banda correspondiente al estiramiento del protón vinílico por la superposición con la señal del O-H, esta señal si aparece claramente en el espectro del producto a $3074,29\text{ cm}^{-1}$. Otro indicio de la formación del enlace amida es el desplazamiento de la banda del carbonilo desde $1698,62\text{ cm}^{-1}$ en el TAA hasta $1635,38\text{ cm}^{-1}$ en la banda amida I, así como la aparición de la banda amida II a $1543,30\text{ cm}^{-1}$. La banda del carbonilo del ácido carboxílico permanece en valores cercanos a 1700 cm^{-1} en ambos espectros, indicando la presencia de grupos ácidos que seguramente no reaccionaron, pero no aparece la banda correspondiente al O-H debido a la posible formación de dímeros entre estos

grupos (Ver Figura 8). En el espectro IR del ácido trans aconítico se puede observar que la banda del carbonilo presenta una pequeña división que se hace mucho más evidente en el de la amida en el cual aparecen dos bandas, esto puede deberse a que los ácidos carboxílicos en la molécula no son equivalentes entre sí, ya que de los tres grupos ácidos hay dos cuyos carbonilos son conjugados al doble enlace, mientras el tercero no lo es, porque cuenta con un metileno entre el carbonilo y la insaturación (Ver figura 7).

5.3. Análisis del material por espectroscopia $^1\text{H-RMN}$

Se llevó a cabo el análisis del material sintetizado por espectroscopia $^1\text{H-RMN}$ utilizando como solvente DMSO deuterado. En el espectro obtenido los protones unidos a carbonos fueron rotulados con letras y los unidos a nitrógenos con números.

El espectro $^1\text{H-RMN}$ obtenido se muestra en la Figura 13. En primer lugar se evidencia la presencia de dos protones unidos a los nitrógenos de amidas no equivalentes, el protón 2 a 8,30 ppm y el protón 1 a 7,87 ppm, cada señal integra para un protón y corresponden a tripletes. En la literatura se reporta que los protones de las amidas absorben entre 5,0 y 8,5 ppm (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). El desdoblamiento se debe a protones unidos a carbonos adyacentes y se describe con la regla de N+1, donde N es el número de protones unidos a carbonos adyacentes (Bruice, 2008). En el caso de las señales 1 y 2, la señal equivale a la del protón unido a la amida más dos protones presentes en el CH_2 vecino, que corresponde a la señal a. En el caso de los pirroles, índoles, amidas secundarias y primarias es posible observar el acoplamiento del protón NH a los protones adyacentes, por lo cual su señal influye en la de los vecinos (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

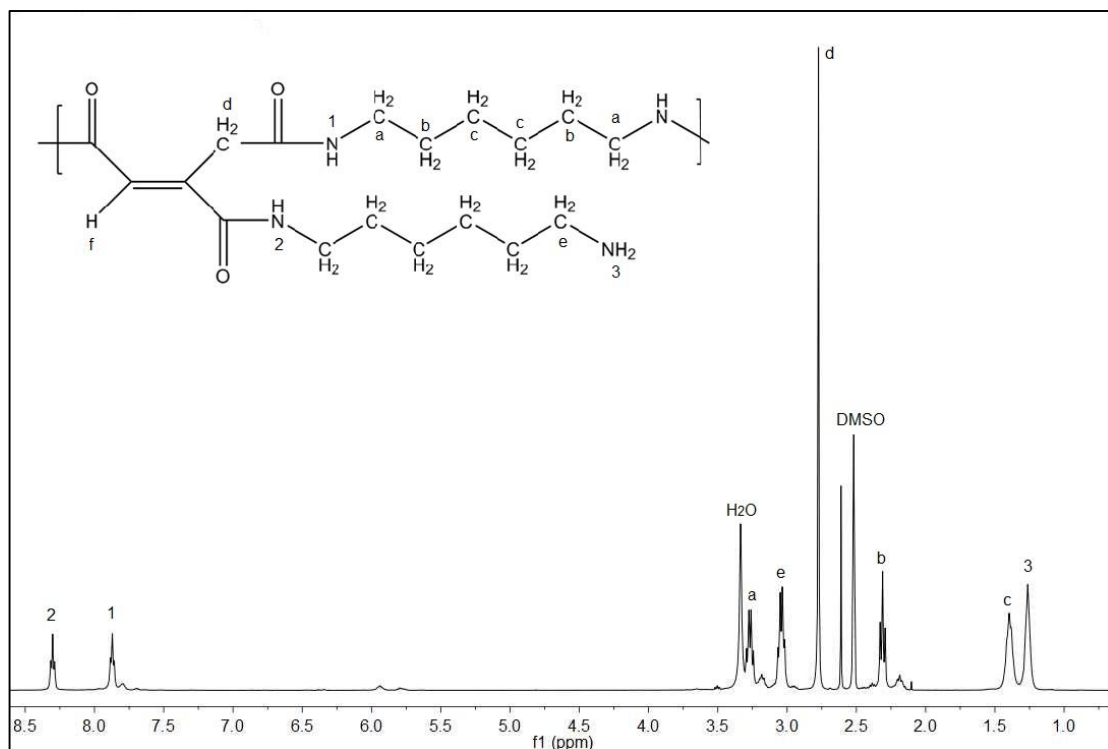


Figura 13 Espectro ¹H RMN del producto sintetizado

Señales: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ señal 2, 8.30 (t, *J* = 5.6 Hz, 1H), señal 1, 7.87 (t, *J* = 5.6 Hz, 1H), señal a, 3.27 (q, *J* = 7.3, 5.6 Hz, 2H), señal e, 3.04 (q, *J* = 6.5 Hz, 2H), señal d, 2.77 (s, 3H), 2.61 (s, 1H), señal b, 2.31 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), señal c, 1.40 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), señal 3, 1.27 (m, *J* = 7.2, 3.4 Hz, 2H).

La señal a corresponde a un cuadruplete a un desplazamiento químico de 3,27 ppm, su señal integra para dos protones porque son dos protones unidos a un mismo carbono y su multiplicidad corresponde a su señal más los dos protones del CH₂ vecino y el protón de la amida. En la literatura se encontró reportado un espectro ¹H-RMN de una poliamida lineal sintetizada a partir de ácido tartárico y alquildiaminas de 5 carbonos, esta misma señal se encontró a un desplazamiento de 3,31 ppm (Bou, Rodríguez-Galin, & Muñoz-Guerra, 1993).

La señal 2 (8,30 ppm) y la señal 1 (7,87 ppm) correspondientes a los protones de las amidas están acopladas a la señal a correspondiente a los protones del CH₂ vecino a las amidas, las tres señales poseen la misma constante de acoplamiento *J*=5,6. A su vez la señal a presenta otra constante de acoplamiento, *J*=7,3 igual a la de la señal b (2.31 ppm), evidenciando el acoplamiento entre los protones vecinos a y b.

La señal b y la señal c corresponden al resto de metilenos de la cadena alquílica de la diamina utilizada para la polimerización. La señal b aparece a 2,31 ppm y la señal c a 1,40 ppm. Se podría pensar que la señal c aparece a un menor desplazamiento químico porque estos protones están en la parte más interna de la

cadena, lo que les confiere una mayor protección ante el campo magnético aplicado. Para la poliamida reportada por Bou, Rodríguez-Galin, & Muñoz-Guerra el protón más interno en la cadena alquílica se reportó un desplazamiento de 1,37 ppm (Bou, Rodríguez-Galin, & Muñoz-Guerra, 1993).

La señal *d* corresponde a un singulete muy bien definido a un desplazamiento químico de 2,77 ppm, corresponde al CH₂ proveniente del TAA que no tiene ningún protón vecino. A pesar de que la integración calculada para este pico es igual a 3H, no existe la posibilidad de encontrar dentro del producto ni los reactivos algún grupo que integre para tres protones, lo que lleva a considerar que esta señal corresponde al CH₂ mencionado anteriormente. La señal *e* con un desplazamiento de 3.04 ppm es un cuádruplete que integra para dos protones, corresponde a los dos protones del CH₂ que se encuentran junto a los grupos amina que no reaccionaron. La señal 3, encontrada en el espectro experimental (1,27 ppm) corresponde a los dos protones unidos al nitrógeno de los grupos amina que no reaccionaron y que probablemente corresponden a grupos terminales, los protones de las aminas alifáticas absorben de 0,5 a 3,0 ppm (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). Los protones unidos a un nitrógeno pueden someterse a intercambio rápido, intermedio o lento. Si el intercambio es rápido, el protón NH se desacopla del átomo de nitrógeno y de los protones en átomos de carbono adyacentes, por tanto, el pico de protones NH es un singulete agudo y no se ven afectados los protones vecinos (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). Esto no es precisamente lo que ocurre en los datos expuestos anteriormente, ya que se ve cómo la señal de los protones de la amina (Señal 3, J=7,2) se desdobla por el efecto de los protones del CH₂ vecino (Señal *e*, J=6,5) y viceversa, las constantes de acoplamiento son cercanas, pero sería necesario realizar un ensayo bidimensional como una espectroscopia de desplazamientos ¹H-¹H correlacionados (COSY) para comprobar el acoplamiento entre estos dos tipos de protones (Bruice, 2008).

Los protones vinílicos aparecen entre 4,5 y 6,5 ppm, debido a la anisotropía diamagnética, efecto en el que los electrones π se mueven en una trayectoria circular que induce un campo magnético local pequeño que se orienta en la misma dirección que el campo aplicado, de esta forma los protones experimentan un campo mayor, produciendo señales a mayores frecuencias que las que resultarían si los electrones π no introdujeran un campo (Bruice, 2008). En el espectro ¹H-RMN obtenido se observa un pico muy débil entre 5,5 y 6,0 ppm que podría corresponder al protón vinílico *f*, para confirmar esta hipótesis podría realizarse un análisis por espectroscopia de RMN que muestre correlaciones de desplazamientos entre ¹³C y ¹H (HETCOR) que permita definir el acoplamiento entre este protón y el carbono al que está unido.

En el espectro IR de producto obtenido (Ver Figura 10) se evidencia la presencia de un enlace C=O de ácido carboxílico, por lo que se llegó a la conclusión de que pueden existir en la molécula algunos de estos grupos sin reaccionar. Los ácidos carboxílicos pueden existir como dímeros formando puentes de hidrógeno (Ver Figura 8), por esto pueden absorber a un δ de 10,0 a 13,2 ppm en la

espectroscopia de ^1H -RMN, este proceso se puede ver afectado por la concentración de la muestra. Los disolventes polares pueden interrumpir parcialmente los dímeros y cambiar el pico, puede ser delgado o amplio dependiendo del intercambio del protón. En el espectro ^1H -RMN obtenido aparece una señal muy débil y ancha cerca de 10,5 ppm, fue necesario ampliar la escala para poder apreciarla bien (Ver Figura 14) que podría corresponder al protón los grupos ácidos carboxílico sin reaccionar, también se debe tener en cuenta que los protones de ácidos carboxílicos intercambian rápidamente con protones de agua y alcoholes para dar un solo pico, y en el espectro aparece una señal correspondiente al agua a 3,34 ppm (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

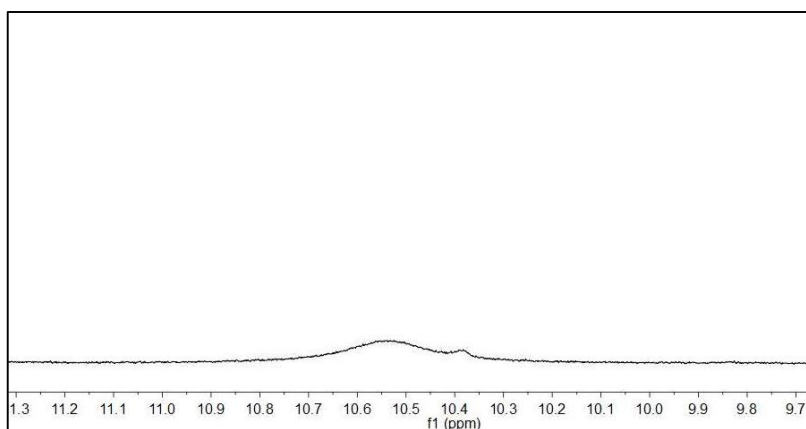


Figura 14 Señal del ^1H -RMN a 10,5 ppm correspondiente al protón del ácido carboxílico

La señal que aparece a un desplazamiento químico de 2,61 ppm aún no se ha podido asignar, corresponde a un singulete que integra para un protón. Se realizó una revisión del espectro ^1H -RMN obtenido para la L-tartaramida de 5 carbonos reportada por Bou y colaboradores (Bou, Rodríguez-Galin, & Muñoz-Guerra, 1993) y no se encontró una señal similar en estos valores de desplazamiento químico. Es posible que con otros espectros como un ^{13}C -RMN o un análisis por RMN bidimensional que correlacione desplazamientos ^{13}C - ^1H (HETCOR) se logre definir el acoplamiento entre ese protón y el carbono al que están unido (Bruice, 2008) para poder asignar la señal de forma adecuada.

5.4. Análisis del material por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con el fin de determinar las propiedades térmicas del polímero se realizó un análisis por calorimetría diferencial de barrido, en el primer ciclo de calentamiento se buscó eliminar el agua presente en el material y la historia térmica del mismo. En la Figura 15 se muestra el termograma obtenido durante el segundo calentamiento del material sintetizado. Se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) a 14,34° C, detectable como un salto en una dirección positiva del flujo de calor indicando que el proceso es endotérmico (Mano, 2003). Se encontró además que el cambio en la capacidad calorífica específica $\Delta C_p=1,6350 \text{ J/g}^\circ\text{C}$.

Los materiales en estado sólido se clasifican en cristalinos, amorfos o semi cristalinos. En los cristalinos los átomos adoptan posiciones ordenadas y arreglos repetitivos formando estructuras tridimensionales periódicas, en los amorfos no existe ordenamiento periódico. Los semicristalinos, como su nombre lo indica, presentan ambos comportamientos. La fusión es una transición que se manifiesta en los polímeros semicristalinos, se da cuando las cadenas poliméricas dejan de formar estructuras cristalinas y se transforman en un líquido. La transición vítrea es una transición que se da en los polímeros amorfos (Reyes & Hinojosa, 2000). Antes de definir la temperatura de transición vítrea es necesario explicar la diferencia entre el estado amorfo y el estado vítreo. En el estado amorfo la distribución de las cadenas poliméricas es completamente aleatoria, no existen posiciones impuestas por el ordenamiento molecular, esto permite que se pueda dar el movimiento de las mismas. En el estado vítreo las cadenas se encuentran inmóviles, el material se encuentra rígido y quebradizo. A medida que el movimiento molecular aumenta en el polímero amorfo, la muestra pasa de un estado vítreo a un estado similar al caucho, esto se conoce como transición vítrea (Cowie & Arrighi, 2008). El proceso de calentamiento durante el análisis DSC se realizó desde -50°C hasta 200°C , la única transición observada es la transición vítrea del material, por medio del programa TA Universal Analysis se determinó que la T_g es $14,34^{\circ}\text{C}$.

Cuando el polímero se encuentra por debajo de la temperatura de transición vítrea, sus cadenas poseen muy poco movimiento, a medida que se aplica energía térmica las cadenas pueden empezar a moverse y se empieza a dar la transición de estado vítreo a gomoso. Aún existe restricción de movimiento, pero a medida que la temperatura aumenta, las cadenas empiezan a moverse con más libertad. La transición de estado vítreo a gomoso es reversible, es función del movimiento molecular no de la estructura del polímero (Cowie & Arrighi, 2008).

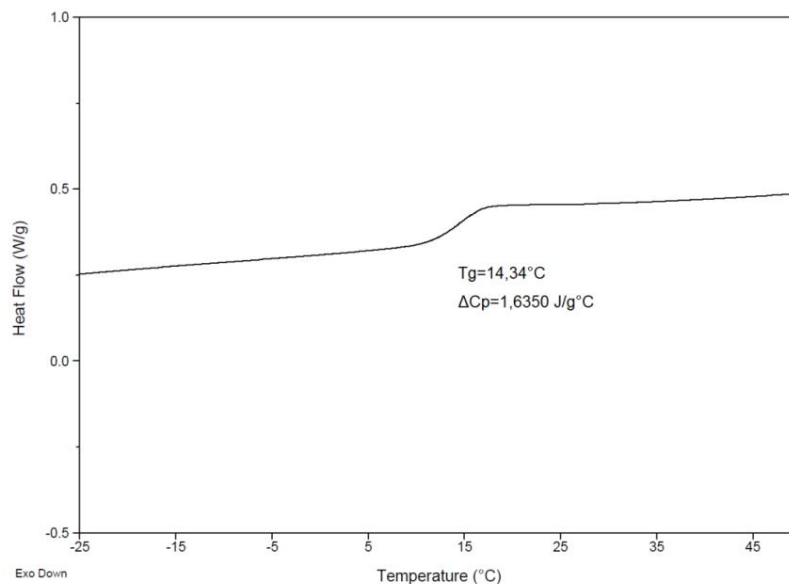


Figura 15 Termograma DSC del material sintetizado

Bou y colaboradores sintetizaron poliamidas utilizando ácido tartárico y varias n-alquildiaminas (L-tartaramidas), con unidades de 2 a 12 carbonos (Bou, Rodriguez-Galin, & Muñoz-Guerra, 1993). A estas poliamidas también se les realizó un análisis por DSC, con la diferencia de que las muestras fueron preparadas por precipitación del polímero en cloroformo con etanol o éter, de esta forma sí fue posible determinar temperaturas de fusión debido a que estos materiales contaban con cierto grado de cristalinidad. Fue posible observar que los polímeros que poseían menor tamaño en la cadena alquílica fueron aquellos que presentaron mayores temperaturas de fusión ($n=2$ donde n es el número de carbonos, $T_m=311,5\text{ }^\circ\text{C}$) y a su vez presentaron mayores temperaturas de transición vítrea ($n=3$, $T_g=123^\circ\text{C}$). Por el contrario, los polímeros que poseían un mayor tamaño de cadena alquílica presentaron menores temperaturas de fusión y de transición vítrea ($n=12$, $T_m=230,2^\circ\text{C}$ y $T_g=84^\circ\text{C}$). Estos resultados van de acuerdo a lo esperado ya que la T_g puede variar por la flexibilidad de la cadena polimérica, una cadena flexible tiene una baja T_g mientras que una cadena rígida tiene una alta T_g . La flexibilidad se logra cuando las cadenas están constituidas por secuencias de enlaces que rotan fácilmente, por ejemplo, enlaces $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ (Cowie & Arrighi, 2008), de ahí el resultado encontrado donde disminuye la T_g a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica.

En el caso de la L-tartaramida con una cadena alquílica de 6 carbonos, se determinó una T_g de 106°C (Bou, Rodriguez-Galin, & Muñoz-Guerra, 1993). Las poliamidas reportadas en ese estudio son completamente lineales puesto que el ácido tartárico es dicarboxílico y posee dos O-H que fueron protegidos en el momento de la polimerización. Si se compara el valor reportado de T_g para la L-tartaramida de 6 carbonos con la T_g determinada para el producto obtenido en el presente proyecto a partir de 1,6 diaminohexano, es un valor bastante alto. La poliamida obtenida a partir del TAA muy probablemente es ramificada porque proviene de un ácido tricarboxílico y la formación de enlaces amida puede ocurrir por cualquiera de los tres grupos funcionales. Las ramificaciones tienen un efecto sobre el movimiento de la cadena polimérica: Al aumentar el grado de ramificación, los movimientos locales se reducen debido a la reducción de la longitud del segmento lineal y simultáneamente aumenta el número de extremos de cadena, aumentando la cantidad de volumen libre, lo que mejora la movilidad segmentaria. En polímeros con capacidad de formar puentes de hidrógeno este efecto se puede ver disminuido por la influencia de este tipo de enlaces (Khalyavina, Häußler, & Lederer, 2013). La presencia de posibles ramificaciones en el material obtenido explicaría su tendencia amorfa y la falta de temperatura de fusión T_m que únicamente aparece en polímeros semicristalinos.

Para el material sintetizado en el presente proyecto se determinó un cambio en la capacidad calorífica específica ($\Delta C_p=1,6350\text{ J/g}^\circ\text{C}$) durante la transición vítrea, indicando que es mayor en el estado final (gomoso) que en el inicial (vítrea). La capacidad calorífica específica se refiere a la energía térmica que necesita un cuerpo para generar un cambio en su temperatura, es una propiedad extensiva porque depende del tamaño o su masa. La capacidad calorífica específica de los polímeros se relaciona con el cambio en los grados de libertad de las moléculas a

medida que la temperatura del sistema aumenta porque se genera un aumento en los grados de libertad de las moléculas. Las contribuciones a la capacidad calorífica específica incluyen vibraciones en la red polimérica y movimiento rotacional de la cadena. La energía cinética de la rotación de la cadena polimérica requiere de una contribución de la energía aplicada y a su vez esta no aporta al incremento de la temperatura, de esta forma, se requiere más energía térmica para generar dicho incremento (Lampman, 2003). Es en la Tg donde se da un cambio marcado en la capacidad calorífica, siendo mayor en el estado gomoso (donde hay más grados de libertad) que en el estado vítreo.

6. CONCLUSIONES

A partir del proceso de síntesis con ácido trans-aconítico y 1,6 diaminohexano utilizando EDC y NHS se obtuvo un producto sólido, insoluble en agua que se separó por centrifugación y se secó en un horno para ser analizado por diferentes técnicas. El producto presentó una completa solubilidad en solventes polares como el dimetilsulfóxido (DMSO) y ácido fórmico.

Se confirmó por medio del análisis de FTIR la formación de la poliamida debido a la aparición de las señales correspondientes a este grupo funcional, dos bandas asignadas al estiramiento del enlace N-H a $3325,67\text{ cm}^{-1}$ y $3292,52\text{ cm}^{-1}$, la banda amida I a $1635,38\text{ cm}^{-1}$ y la banda amida II a $1543,30\text{ cm}^{-1}$.

Se confirmó en el análisis por $^1\text{H-RMN}$ la presencia de dos protones unidos a nitrógenos de amidas no equivalentes, el protón 2 a 8,30 ppm y el protón 1 a 7,87 ppm, cada señal integró para un protón y correspondieron a tripletes por el efecto de los metilenos adyacentes.

Se identificó la presencia de grupos amino del 1,6 diaminohexano y grupos ácido carboxílico sin reaccionar del TAA por medio de las dos técnicas analíticas, estos grupos pueden hacer parte de cadenas terminales o ramificaciones del polímero.

Se determinó por medio de un análisis DSC la temperatura de transición vítrea, T_g , del polímero a $14,34^\circ\text{C}$, el cambio en la capacidad calorífica específica en el proceso ΔC_p fue de $1,6350\text{ J/g}^\circ\text{C}$. Se puede concluir que el polímero obtenido es amorfo y por su baja T_g se puede pensar que es ramificado, a temperatura ambiente no se encuentra en estado vítreo.

7. RECOMENDACIONES

En primer lugar, se hace necesario verificar que la estructura del polímero sintetizado corresponde a la que se encuentra propuesta en este documento. Para elucidar la estructura molecular se recomienda un análisis por ^{13}C -RMN y ^{14}N -RMN o ^{15}N -NMR para identificar las clases de carbonos y nitrógenos presentes en la molécula, de esta forma comprobar si coinciden con los grupos funcionales planteados por el análisis ^1H -RMN.

Se podrían realizar análisis de espectroscopia de RMN bidimensional (RMN 2-D). Uno que implique correlaciones de desplazamiento ^1H - ^1H (COSY) que permita identificar los protones que se encuentren acoplados dentro del polímero y otro que muestre correlaciones de desplazamientos entre ^{13}C y ^1H (HETCOR) que permita definir el acoplamiento entre protones y el carbono al que están unidos.

Se recomienda realizar al polímero pruebas de solubilidad en ácido trifluoroacético y acetonitrilo para definir si se puede analizar por espectrometría de masas. En este caso se puede aplicar una técnica de ionización suave como desorción/ionización láser asistida por matriz y un detector de tiempo de vuelo (MALDI-TOF), con el fin de determinar el peso molecular de la macromolécula y determinar de forma exacta el rendimiento de la reacción de polimerización.

Por último se sugiere realizar al polímero pruebas de degradación con enzimas con capacidad de hidrolizar enlaces o microorganismos capaces de producirlas. Se han reportado cepas de hongos como *Phanerochaete chrysosporium* y *Trametes versicolor* capaces de degradar poliamidas como el nylon 66 bajo condiciones ligninolíticas por medio de procesos oxidativos (Deguchi, Kitaoka, & Kakezawa, 1998)

8. BIBLIOGRAFÍA

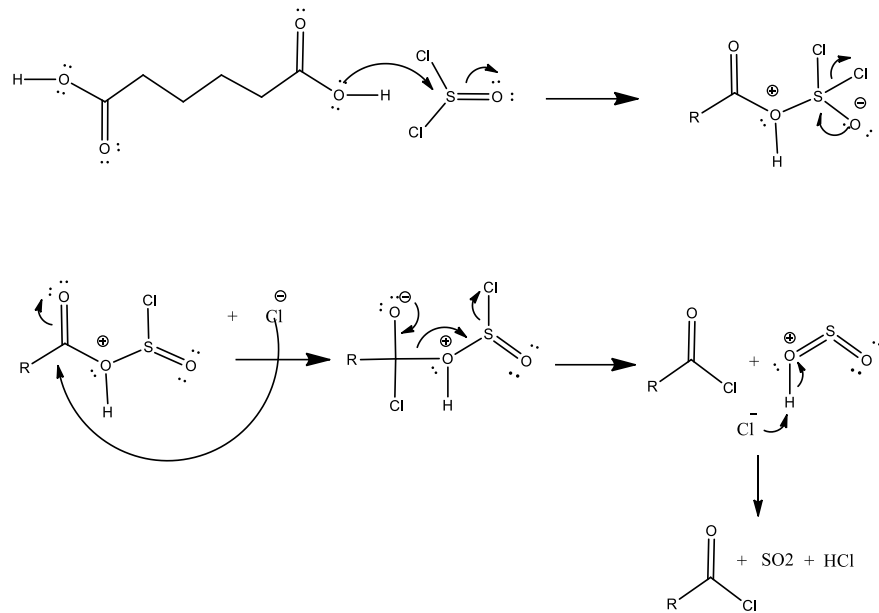
1. Aguilar, N. , Rodríguez, D., Castillo, A. & Herrera, A. (2012). Sucroquímica, alternativa de diversificación de la agroindustria de la caña de azúcar. *Multiciencias*, Vol 12, N 1, (7-15).
2. Asocaña. (2012). *El sector azucarero colombiano en la actualidad*. Recuperado el 14 de Abril de 2014, de <http://www.asocana.org/publico/info.aspx?Cid=215>
3. Anslyn, E., & Dougherty, D. (2006). *Modern Physical Organic Chemistry*. United States of America: University Science Books.
4. Bailén Latorre, M. Á. (2001). Nuevos reactivos de acoplamiento peptídico amínicos derivados de 1-óxido de 2-mercaptopiridina, 1, 1, 3, 3-tetrametilurea y 1, 3-dimetilpropilenurea.
5. Bou, J., Rodriguez-Galin, A., & Muñoz-Guerra, S. (1993). Optically Active Polyamides Derived from L-Tartaric Acid. *Macromolecules*, 26, 5664-5670.
6. Bruice, P.Y (2008). *Química Orgánica*. México: Pearson.
7. Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (26 de 10 de 2014). *NMR Solvent Data Chart*. Obtenido de http://www2.chem.umd.edu/nmr/reference/isotope_solvent.pdf
8. Cao, H., Zheng, Y., Zhou, J., & Wang, W. (2011). A novel hyperbranched polyester made from aconitic acid (B3) and di(ethyleneglycol) (A2). *Polym Int* , 60: 630–634.
9. Chen, J., & Chou, C. (1993). *Cane Sugar Handbook: A Manual for cane sugar manufacturers and their chemists*. Canada: John Wiley and sons, pg 408-411.
10. Cowie, J., & Arrighi, V. (2008). *Polymers: Chemistry and physics of modern materials*. Third edition, CRC Press.
11. Deguchi, T, Kitaoka, Y, & Kakezawa, M. (1998). Purification and Characterization of a Nylon Degrading Enzyme. *APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY*, Vol 64 No 4 p. 1366–1371.
12. Esquivel, D., Bou, J., & Muñoz-Guerra, S. (2003). Synthesis, characterization and degradability of polyamides derived from tartaric acid and diaminoethers. *Polymer* , 44, 6169–6177.
13. Gachard, I., Coutin, B., & Sekiguchi, H. (1997). Synthesis and characterization of polyamides based on natural monomers: L-lysine and L-aspartic acid . *Polymer Bulletin*, 38,643-649.

14. Gil Zapata, N. J. (2007). Aconitic Acid From Sugarcane: Production and Industrial Application. *Tesis Doctoral, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College*.
15. Guerrero, A. (1999). *Cultivos Herbáceos Extensivos*. Madrid, España: Mundi Prensa Libros S.A, pg 349.
16. Haines, H., & Joyner, L. (1955). Calcium magnesium aconitate. *J Ind Eng Chem*, 47:178–186.
17. Hatada, K., & Kitayama, T. (2004). *NMR Spectroscopy of Polymers*. Berlin: Springer.
18. Hohne, G., Hemminger, W., & Flammersheim, H. (2003). *Differential Scanning Calorimetry*. Berlin: Springer.
19. Huayu, T., Tang, Z., Zhuang, X., & Chen, X. (2012). Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science*, 37:237– 280.
20. ICONTEC. (1994). *NTC 587 INDUSTRIAS ALIMENTARIAS E INDUSTRIAS DE BEBIDAS MELAZA DE CAÑA*. Bogotá.
21. Kanitkar, A., Aitaa, G., & Madsen, L. (2013). The recovery of polymerization grade aconitic acid from sugarcane molasses. *J Chem Technol Biotechnol*, 88:2188–2192.
22. Khalyavina, A., Häußler, L., & Lederer, A. (2013). Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters. *Polymer*, 1049-1053.
23. Karak, N. (2012). *Vegetable oil-based polymers: Properties, Processing and Applications*. Woodhead Publishing.
24. Lakshmi, L., & Cato, T. (2007). Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in polymer science*, 32, 762–798.
25. Lampman, S. (2003). *Characterization and failure Analysis of plastics*. United States : ASM international.
26. Larrahondo, J. (1995). *Calidad de la caña de azúcar. En: CENICAÑA. El cultivo de la caña en la zona azucarera de Colombia*. Cali: CENICAÑA.
27. Londoño Capurro, L. F. (2013). Aspectos generales y estadísticas del Sector Azucarero Colombiano. *Informe anual de Asocaña 2012-2013*, 130-133.

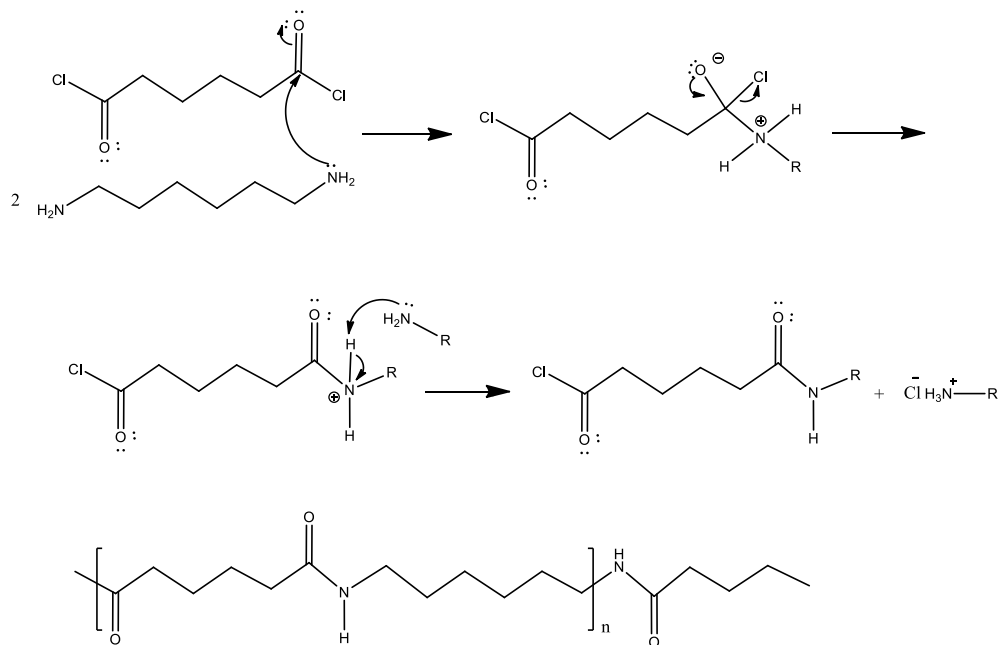
28. Malmay, G., Monteil, F., & Molinier, J. (1995). Recovery of aconitic acid from simulated aqueous effluents of the sugar-cane industry through liquid-liquid extraction. *Bioresource Technology*, 33-36.
29. Mano, J. F. (2003). Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la ciencia de materiales e ingeniería-Estudios DSC sobre politereftalato de etileno. *Journal of Materials Education*, Vol 25 (4-6) 155-170.
30. Martin, L.F, Guilbeau, C.A., Fort, E.J., Roberts, B.A., Smith, E.E., Coll, J.T., Jackson, J.J., Friloux, and Cashen, N.A. (1960) A decade of sugarcane processing research. *Sugar Journal*, V.22, No. 11:11-20.
31. Meade, G.P y Chen J.P. 1977. *Sugar cane handbook*. 10 ed. Willey-Interscience publication. John Wiley and Sons, New York. 947 p
32. Miyazawa, T. (1960). The characteristic band of secondary amides at 3100 cm⁻¹. *Journal of molecular spectroscopy* , 168-172.
33. Montoya, G, Londono, J, Cortes, P, & Izquierdo, O. (2014). Quantitation of trans-Aconitic Acid in Different Stages of the Sugar-Manufacturing Process. *J. Agric. Food Chem*, 62, 8314–8318.
34. Odian, G. (2004). *Principles of Polimerization*. New Jersey: John Wiley & Sons.
35. Rein Peter, *Cane Sugar Engineering*, 2007. Verlag DI. Albert Bartens KG, Berlín. Pg 499
36. Reyes, M., & Hinojosa, M. (2000). Estructura de sólidos amorfos. *Ingenierías*, Vol III, No 9.
37. Sam, S., Touahir, L., Allongue, P., & Chazalviel, J.-N. (2009). Semiquantitative Study of the EDC/NHS Activation of Acid Terminal Groups at Modified Porous Silicon Surfaces. *Langmuir*, 26(2), 809–814.
38. Schirmer, R. (2000). *Moderns Methods Of Pharmaceutical Analysis*. Florida: CRC press.
39. Sehgal, D., & Vijay, I. (1994). A method for the high efficiency of water-soluble carbodiimide-mediated amidation. *Analytical Biochemistry*, 218:87-91.
40. Silverstein, R., Webster, F., & Kiemle, D. (2005). *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley and Sons.
41. Skoog, D., Holler, F., & Crouch, R. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. Sexta Edición: Cengage Learning.

42. Stryer, L. (2008). *Bioquímica*. Barcelona-España: Editorial Reverté, pg 484.
43. Subirós, F. (1995). *El Cultivo de la Caña de Azúcar*. San José, Costa Rica: Editorial Universidad Estatal a Distancia, pg 19-23.
44. Surinach, S., Baro, M., Bordas, S., & Clavaguera, N. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR*, II,1-17.
45. Ulrich, H. (2007). *Chemistry and Technology of Carbodiimides*. Wiley, pg 1-3.
46. Walford, S. (1998). A laboratory Investigation of Aconitic Acid Isomerisation and some observations on isomerisation in factory processing. *Proceeding of South African Sugar Technologist Ass*, 72:234-241.
47. Wang, C., Yan, Q., Liu, H.-B., Zhou, X.-H., & Xiao, S.-J. (2011). Different EDC/NHS Activation Mechanisms between PAA and PMAA Brushes and the Following Amidation Reactions. *Langmuir*, 27, 12058–12068.
48. Winskill, N., & Holdorn, K. (1988). *Patente nº 4,740,464*. Pfizer Inc, United States.
49. Wade, L.G (2012). *Química Orgánica Volumen 2*. México: Pearson.

9. ANEXOS



Esquema 4 Mecanismo propuesto de formación del cloruro de adipoilo, a partir de ácido adípico y cloruro de tionilo.



Esquema 5 Mecanismo de condensación, adición de la amina al cloruro de adipoilo con la posterior eliminación de un cloro y pérdida de un protón para formar la amida (Wade LG, 2012)