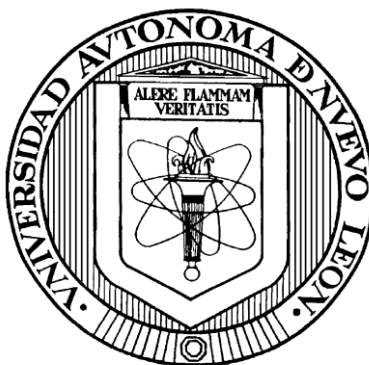


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DEGRADACIÓN QUÍMICA DE MADERA Y PET RECICLADO Y SU
APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE RESINAS POLIÉSTER**

Presentada por

L.Q.I. SALVADOR REQUEJO LEAL

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Química Analítica Ambiental**

Junio, 2011

**DEGRADACIÓN QUÍMICA DE MADERA Y PET RECICLADO Y SU
APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE RESINAS POLIÉSTER**

Aprobación de la Tesis:

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano
Asesor

M.C. Nancy Adriana Pérez Rodríguez
Co-asesor

Dra. Perla Elizondo Martínez
Comité Tutorial

Dr. Eugenio Hernández Fernández
Comité Tutorial

Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Comité Tutorial

Dra. María Teresa Garza González
Subdirector de Estudios de Postgrado

DEDICATORIA

A mis padres, que han sido siempre un apoyo incondicional
y gracias por todo su esfuerzo y sacrificio

A mis hermanos, que sé que siempre me apoyan
en todos mis proyectos

A mi esposa Yadira, por darme siempre todo su amor,
la espera valió la pena

AGRADECIMIENTOS

A Dios, ya que en sus manos me encomiendo día a día

A mi padre Salvador y a mi madre Minerva

A mis hermanos Bernardo y Berenice

A mi esposa Yadira

A mi familia, por siempre estar ahí

A la **Dra. Ma. Guadalupe Sánchez Anguiano**, por asesorarme en este proyecto y por darme la oportunidad de estar en su equipo de trabajo

Al **CIQA** en particular al **Dr. Ernesto Elizalde, Dr. Alfredo Rosales** y a la **M.C. Hortensia Maldonado** por todo su apoyo a lo largo de la maestría

A la **Dra. Sofía Vázquez**, por compartir conmigo su conocimiento y su experiencia

A mis **compañeros de generación**, por compartir conmigo su amistad así como el inicio de nuestras vidas profesionales

A mis **compañeros del grupo de investigación**, por brindar apoyo y solidaridad en momentos tensos

RESUMEN

L.Q.I. Salvador Requejo Leal

Fecha de graduación: Junio 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Degradación química de madera y PET reciclado y su aplicación en la síntesis de resinas poliéster

Número de páginas: 62

Candidato para el grado de
Maestría en Ciencias con
especialidad en Química
Analítica Ambiental

Área de Estudio: Química Analítica Ambiental

Propósito y Método de estudio: El presente trabajo consistió en obtener celulosa y derivados partiendo de la degradación química de madera, bajo condiciones de reacción que involucraron la obtención de estos componentes al degradar la madera solo parcialmente; enseguida se separaron mediante extracciones con diversos disolventes, se caracterizaron con diversas técnicas analíticas, y después se hicieron reaccionar con oligoéster obtenidos al degradar químicamente polietilentereftalato (PET). En la primera etapa del proceso se hicieron reaccionar madera molida (aserrín), dietilenglicol (DEG) y ácido sulfúrico como catalizador, a 150 °C durante dos horas, se eliminó el DEG del medio mediante extracciones con agua, obteniéndose residuos celulósicos que fueron purificados y analizados mediante espectroscopia Infrarrojo (FT-IR), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Por otro lado, se llevó a cabo degradación química del PET en presencia de DEG y una mezcla de Cloruro de estaño/Estearato de zinc como catalizador, calentando a 210°C y agitando constantemente. En la etapa final del proceso, los residuos celulósicos obtenidos de la madera y el oligoéster obtenido del PET se pusieron a reaccionar durante dos horas a 120 °C; el producto obtenido se analizó por FT-IR, DSC y Resonancia Magnética Nuclear (H^1 -RMN).

Conclusiones y contribuciones: Se realizó la síntesis de la resina con el oligómero y el residuo celulósico. El producto presentó 73.44% de entrecruzamiento y distribución de masa molecular de 1718 g/mol. Las técnicas analíticas utilizadas demostraron que se obtuvo una resina poliéster entrecruzada; además presentó en su estructura la inclusión de unidades monoméricas provenientes de la celulosa. Las propiedades del producto obtenido sugieren su potencial uso como recubrimiento para exteriores.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades de la madera	1
1.2 Generalidades del PET	5
1.3 Antecedentes.....	8
1.4 Aportación Científica.....	14
1.5 Hipótesis.....	14
1.6 Objetivo General.....	15
1.7 Objetivos Específicos	15
FUNDAMENTO TEÓRICO.....	16
2.1 Generalidades de las resinas poliéster	16
2.2 Técnicas de análisis.....	17
MATERIALES Y MÉTODOS	25
3.1 Equipo y reactivos.....	25
3.2 Metodología Experimental.....	26
3.2.2.1 Procedimiento general de glicólisis.....	28
3.3 Caracterización de los productos	30
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
4.1 Degradación química de madera	32
4.2 Degradación química de PET	46
4.3 Síntesis de Resina Poliéster	54
CONCLUSIONES.....	61
REFERENCIAS.....	63

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Métodos para la determinación de masa molecular	17
Tabla 2. Condiciones experimentales para la síntesis de resina poliéster.	29
Tabla 3. Principales bandas del espectro de FT-IR del residuo celulósico.	34
Tabla 4. Porcentaje de sustancias solubles extraídas de la madera.	36
Tabla 5. Resultados obtenidos en porcentaje de celulosa y lignina.	37
Tabla 6. Principales bandas del espectro de FT-IR de celulosa obtenida	40
Tabla 7. Principales bandas del espectro de FT-IR de lignina extraída de aserrín.....	41
Tabla 8. Principales bandas del espectro FT-IR del oligómero.	48
Tabla 9. Distribución de masa molecular de los oligómeros a diferente tiempo de reacción de glicólisis.....	50
Tabla 10. Señales de ¹ H-RMN del oligómero.....	53
Tabla 11. Distribución de masa molecular de la resina obtenida con residuo celulósico.....	56

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estructura de la celulosa	3
Figura 2. Unidades y monómeros básicos de la lignina.....	4
Figura 3. Estructura de la lignina.....	5
Figura 4. Viscosímetro Ubbelohde.....	18
Figura 5. Espectro FT-IR del producto obtenido por el método Organosolv.....	33
Figura 6. Espectro FT-IR de celulosa estándar.....	33
Figura 7. Termograma del residuo celulósico.....	35
Figura 8. Termograma de celulosa estándar.....	35
Figura 9. Aspecto durante el tratamiento.....	37
Figura 10. Espectro FT-IR de celulosa obtenida por el método Kurschner – Höffer..	39
Figura 11. Espectro FT-IR de celulosa estándar.....	39
Figura 12. Espectro FT-IR de lignina extraída de aserrín.....	40
Figura 13. Espectro FT-IR de lignina estándar	41
Figura 14. Termograma de celulosa proveniente de la degradación de aserrín	43
Figura 15. Termograma de celulosa estándar.....	43
Figura 16. Difractogramas de celulosa proveniente del aserrín (a) y celulosa estándar (b).....	44
Figura 17. Termogramas de celulosa proveniente del aserrín (a) y celulosa estándar (b).....	45
Figura 18. Espectro FT-IR del oligómero	47
Figura 19. Espectro FT-IR de PET reciclado sin degradar	48
Figura 20. Termograma del oligómero obtenido del PET degradado.....	51
Figura 21. Termograma de PET reciclado sin degradar.....	51
Figura 22. Espectro ¹ H-RMN del oligómero obtenido del PET degradado.....	52
Figura 23. Espectro FT-IR de la resina poliéster obtenida con residuo celulósico y oligómero.....	55
Figura 24. Termograma de la resina poliéster obtenida con residuo celulósico y oligómero.....	57
Figura 25. Espectro FT-IR de la resina poliéster obtenida con celulosa y oligómero.	58
Figura 26. Termograma de la resina poliéster obtenida con celulosa y oligómero....	59

LISTA DE ESQUEMAS

	Página
Esquema 1. Reacción entre la celulosa y PET degradado para formar la resina poliéster.....	7
Esquema 2. Metodología experimental	26

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Cp: Capacidad Calorífica

Tg: Transición Vítrea

Tm: Temperatura de Fusión

Tc: Temperatura de Cristalización

Tox: Temperatura de Oxidación

t_{ox}: Tiempo de Inducción a la Oxidación

ΔH: Entalpías o calores involucrados

Δ°: Calor

Mn: Masa molecular promedio en número

Mw: Masa molecular promedio en peso

PD: Polidispersidad

P_f: Punto de fusión

cm⁻¹: Número de onda

mW: Miliwatts

PET: Polietilentereftalato

EG: Etilenglicol

DEG: Dietilenglicol

TEG: Trietilenglicol

BHET: Bis-2-hidroxietilentereftalato

TAPPI: Technical Association for the Pulp and Paper Industries

FT-IR: Espectroscopia de Infrarojo con Transformada de Fourier

GPC: Cromatografía de Permeación en Gel

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido

H¹-RMN : Resonancia Magnética Nuclear de protón

TGA: Análisis Termogravimétrico

XRD: Difracción de Rayos X

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades de la madera

A lo largo de la historia, la madera ha sido utilizada como un material para fabricar artefactos que satisfagan las necesidades de la sociedad; por ejemplo casas, muebles, comedores, bases de recámaras, etc., dejando como resultado una gran cantidad de material de desecho, como el aserrín. Uno de los usos del aserrín, es mezclarlo con resinas del mismo tipo que las usadas en el pegamento del tipo vinílico para hacer aglomerados, con éstos se fabrican los mismos artículos que los que se hacen con madera virgen, pero obviamente con un menor valor comercial.

Debido al crecimiento acelerado de la población, los artículos hechos de madera se han vuelto más demandados, y por consiguiente hay un incremento de aserrín sobrante de la fabricación de muebles en la industria maderera. El aserrín residual no puede ser quemado por cuestiones legales, ya que las emisiones de CO y CO₂ representan una amenaza para el ambiente.

Por otro lado, es técnicamente factible convertir la madera en los productos químicos que la constituyen para ser reutilizados en otros procesos. Si los costos del petróleo crudo continúan subiendo más rápido que los costos de la madera, la posibilidad de obtener de este material los componentes que la constituyen podría ser una vía más económica, ya que estos componentes representan una fuente alternativa de carbono.

La madera está compuesta por tres grupos de sustancias que conforman la pared celular, donde se encuentran las principales macromoléculas: celulosa, hemicelulosa y lignina; la proporción de cada uno de estos componentes varía de acuerdo al tipo de madera. El otro grupo lo conforman las sustancias de baja masa molar conocidas también como sustancias extraíbles que se encuentran en menor cantidad, y finalmente las sustancias minerales. La proporción de estos componentes varía entre la madera de árboles de la misma especie y en diferentes partes del propio árbol.¹

En las siguientes secciones se describirá brevemente cada uno de los componentes principales de la madera:

1.1.1 Celulosa

La celulosa es un biopolímero de cadena larga conformado por unidades de glucosa, que únicamente se diferencia del almidón por la configuración de las moléculas glucósicas. En la Figura 1 se muestra la estructura de la celulosa, la cual confiere un carácter fibroso a las células debido a que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas de glucosa yuxtapuestas, lo que hace que sea insoluble en agua, y originando fibras compactas que constituyen del 40% al 45% de su composición en la pared celular de las células vegetales.²

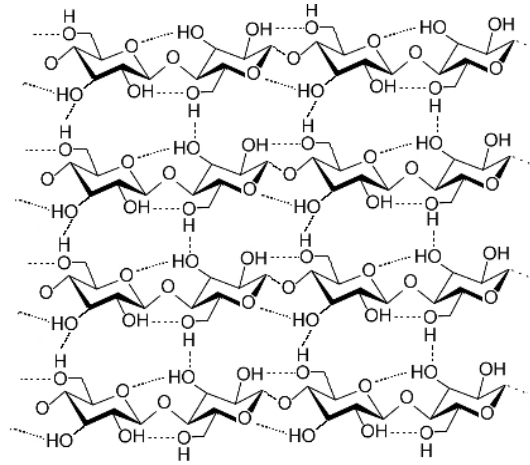


Figura 1. Estructura de la celulosa

1.1.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa es un heteropolisacárido de alta masa molar, que se encuentra constituida por diferentes unidades de monosacáridos: pentosas, hexosas y ácidos urónicos, enlazados entre sí por enlaces glicosídicos, formando estructuras ramificadas y en general amorfas. La hemicelulosa se encuentra alrededor de 29% formando parte de la composición en la madera, su función es actuar como aglutinante entre la celulosa y lignina.

1.1.3 Lignina

Después de la celulosa, la lignina se considera como el material orgánico de origen natural más abundante en el planeta. El contenido de la misma depende del origen de la especie vegetal. En la madera, su contenido varía entre 19 y 35 %.³ La lignina se define como un material polifenólico amorfo, generado por la copolimerización de tres monómeros fenil-propánicos denominados alcohol coniferílico, alcohol sinapílico,

y alcohol *p*-cumarílico (Figura 2), que se han desarrollado de manera aleatoria formando una molécula grande y compleja, con diferentes clases de ligamentos entre los bloques estructurales altamente ramificados con una gran variedad de grupos funcionales, los cuales proporcionan centros activos para interacciones químicas y biológicas. La lignina disponible comercialmente procede principalmente de una serie de procesos de extracción del papel. Los principales grupos funcionales en la lignina incluyen los hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos.

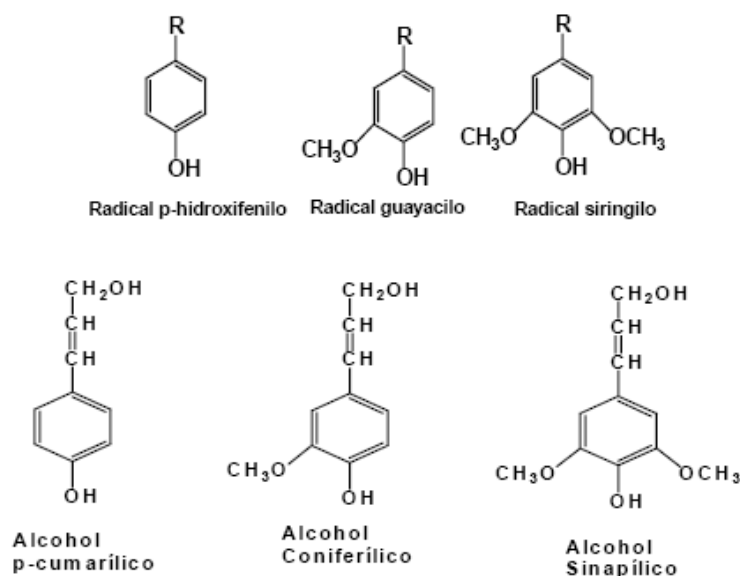


Figura 2. Unidades y monómeros básicos de la lignina

En la Figura 3 se muestra la estructura de la lignina, dicha estructura varía según se trate de una especie frondosa o conífera. Los grupos fenilos de la lignina de frondosas se sustituyen más con grupos metoxilos que los de lignina proveniente de coníferas. Una de las consecuencias de esta diferencia es que las ligninas de

especies frondosas están menos reticuladas y son más fáciles de disolver durante la conversión a pasta.^{4,5}

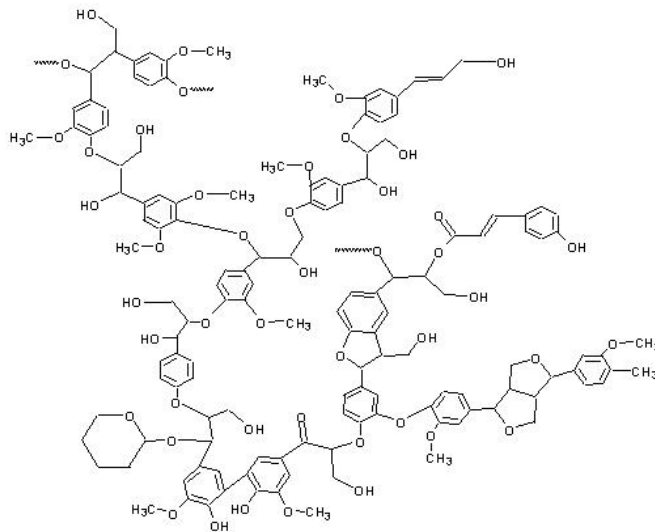


Figura 3. Estructura de la lignina

1.2 Generalidades del PET

Con respecto a los plásticos sintéticos, el polietilentereftalato (PET) es un polímero termoplástico que presenta excelentes propiedades térmicas y mecánicas. Es uno de los polímeros más versátiles, se utiliza principalmente en la industria textil, en la manufactura de películas fotográficas y en la fabricación de envases de bebidas carbonatadas. El PET que se usa en envases de bebidas se procesa con una distribución de masa molecular de 28,000 g/mol, la producción anual de PET en el mundo aumenta continuamente, alcanzando una producción de aproximadamente 20 millones de toneladas anuales.⁶

El consumo principal de PET en los últimos 20 años se debe a la expansión del mercado de botellas para bebidas carbonatadas, y en general a la industria alimenticia. Este crecimiento convierte al reciclado de PET en una actividad prioritaria, con el fin de disminuir su acumulación en el ambiente.

Cuando el plástico cumple su ciclo de vida útil se presentan problemas de almacenamiento, ya que la relación peso/volumen de este material es baja y la disponibilidad de rellenos es cada vez menor.

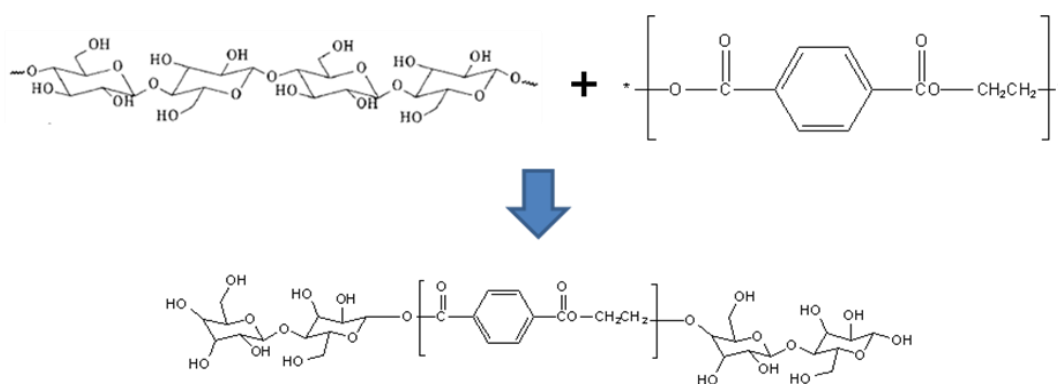
Actualmente, a los residuos plásticos se les pueden aplicar los mismos métodos de tratamiento utilizados para otro tipo de residuos sólidos, sin embargo, estos métodos no están exentos de inconvenientes cuando se aplican a los residuos plásticos.⁷

La mayor parte de los residuos plásticos se eliminan mediante incineración o disposición en rellenos sanitarios, lo que representa un problema ambiental por su escasa biodegradabilidad. Tomando en cuenta que el PET es un polímero con propiedades mecánicas estables, lo convierte en un contaminante potencial, no por el riesgo a la salud, sino por la acumulación del mismo, ya que sólo del 20% al 25% se recicla para obtener productos plásticos.⁷

El PET, debido a su naturaleza poliéster, se puede degradar químicamente mediante ataque de un grupo nucleófilo en presencia de un catalizador, ocasionando la ruptura de la cadena polimérica en unidades de menor masa molecular, con la consecuente formación de compuestos oligoméricos de naturaleza poliéster; de acuerdo a la estructura química de dichos oligómeros, es factible que reaccionen con

la celulosa obtenida de la degradación química de aserrín, formando resinas poliéster con celulosa y/o lignina injertadas entre las cadenas de oligoéster.

En el Esquema 1 se representa la reacción que se propone ocurre entre la celulosa proveniente de la madera y el oligoéster proveniente del PET, ambos degradados químicamente.



Esquema 1. Reacción entre la celulosa y PET degradado para formar la resina poliéster.

Por este motivo se llegó al planteamiento del presente proyecto, el cual consistió en degradar madera y PET, mezclar los productos obtenidos de ambos materiales bajo condiciones de reacción similares a las de la degradación, con la finalidad de investigar la posibilidad de obtener materiales poliméricos cuyas principales características sean resinas base poliéster, y de esta manera contribuir a la disminución de desechos sólidos que tengan impacto ambiental generando la producción de nuevos materiales poliméricos con potencial aplicación a nivel industrial.

1.3 Antecedentes

Con base a la importancia que existe en reciclar materiales de desecho, como madera y PET por mencionar algunos, diferentes grupos de investigación se han dado a la tarea de desarrollar nuevos métodos para este propósito. Entre estos trabajos se encuentran los siguientes:

1.3.1 Degradación de Madera

En el 2003, Papinutti y cols.⁸ trabajaron con el hongo *Fomes sclerodermeus* para llevar a cabo la degradación de madera por la producción de enzimas ligninolíticas en aserrín de álamo y cedro. Incubaron muestras de madera a 28 °C durante seis meses, observaron que la celulosa y lignina fueron atacadas por igual, obteniendo valores de hasta 58 y 56% de degradación para celulosa y lignina respectivamente. Esto demostró que el ataque a los distintos componentes de la madera fue simultáneo, ocasionando un aumento en sustancias hidrosolubles debido a productos de degradación provenientes de la celulosa y lignina.

En el 2006 Cruz y cols.⁹ llevaron a cabo experimentos de degradación de la vaina de frijol, utilizaron ácido sulfúrico al 0.4% (v/v), calentaron durante una hora a 100 °C con agitación constante, posteriormente blanquearon con NaOCl al 35% (v/v), enseguida degradaron con NaOH al 1% (v/v), se blanqueó una vez más y se lavó con agua potable, obteniendo un rendimiento de celulosa del 48%, similar al reportado por Alor (2000) cuyo valor fue 42.2%,¹⁰ esto hace suponer que los subproductos de leguminosas representan una fuente potencial de celulosa.

En el 2007, Meléndez y Sánchez,¹¹ realizaron degradación de madera utilizando ácido acético glacial, ácido sulfúrico y ZnOAc/SnCl₂ como catalizadores, dietilenglicol y 1-butanol como disolventes, como resultado obtuvieron una mezcla de celulosa y lignina. Observaron que los productos resultantes de la degradación con una mezcla de ácido acético y ácido sulfúrico (así como cuando se usó dietilenglicol/ácido sulfúrico) eran inservibles, ya que los productos se descomponían o simplemente no se podían recuperar, siendo la reacción en la que se utilizó 1-butanol como disolvente la que presentaba los mejores resultados, obteniéndose rendimientos del 16% de celulosa, pero no lograron separarla ni purificarla.

En 2009, Giraldo y cols.¹² obtuvieron celulosa proveniente de residuos de la industria maderera, purificándolos por digestión ácido-básica de acuerdo con los procedimientos descritos en el *Technical Association for the Pulp and Paper Industries (TAPPI)*^{13,14} y caracterizándola por métodos instrumentales, ellos reportan un rendimiento de celulosa de 46%, similar al reportado en las normas TAPPI para especies maderables y de acuerdo a las técnicas instrumentales para la caracterización, observaron un alto valor de pureza de celulosa en la muestra extraída.

1.3.2 Degradación de PET

Con respecto a los trabajos referentes a la degradación química del PET se han reportado los siguientes: En el 2003, Cheng y cols.¹⁵ estudiaron la etapa de glicólisis de PET utilizando un exceso de etilenglicol (EG) como medio de reacción, y acetato de magnesio como catalizador. La temperatura óptima fue 190 °C, con tiempo de

reacción de 1.5 horas. El producto obtenido fue bis-2-hidroxietiltereftalato (BHET). Después de una hora de reacción de glicólisis, se obtuvo 99.7 % de conversión. En este trabajo se llevó a cabo la reacción en menor tiempo obteniendo un alto grado de conversión, pero utiliza exceso de EG, lo cual para algunos procesos de recuperación el producto resultante podría ser inconveniente.

En el 2005 Shukla y cols.¹⁶ realizaron un estudio de glicólisis para la degradación del PET también con exceso de EG como medio de reacción, y diversos catalizadores de compuestos simples como: ácido acético, hidróxido del litio y sulfato de sodio, para después compararlos con otros catalizadores como el acetato de plomo y de zinc. Las características del monómero obtenido en la glicólisis, usando los catalizadores más simples fueron comparables a los resultados obtenidos con los catalizadores que contienen metales pesados. Sin embargo, el hecho de utilizar los primeros catalizadores tiene la ventaja de dañar menos al ambiente y no son tan costosos. En este estudio no se especifica la temperatura a la cual se llevó a cabo la glicólisis; por otra parte, el tiempo de reacción es alto (8 horas) y el rendimiento obtenido es de 65.4%, menor que aquellos obtenidos con catalizadores de metales pesados.

En el 2005, Sánchez y Rosales.¹⁷ realizaron estudios de glicólisis para la degradación de PET usando diferentes glicoles, como trietilenglicol (TEG), 1,8-octanodiol (OG) y pentaeritritol (PE), utilizaron tolueno como medio de reacción. Esta reacción fue catalizada con una mezcla de SnCl_2 /estearato de zinc en relación 1:1, utilizando 0.04 g de este catalizador. En este estudio la temperatura de reacción fue

175 °C, el tiempo de reacción fue dos horas, llevándose a cabo la reacción con agitación constante. Los resultados demostraron que a 120 minutos de reacción se obtuvo mayor porcentaje de degradación al utilizar TEG, con un valor de 98% de PET degradado, comparado con 70% obtenido usando 1,8-octanodiol. Por otro lado, cuando se llevó a cabo la reacción con pentaeritritol hubo formación de resinas entrecruzadas durante el proceso, por lo cual se llegó a la conclusión de que el pentaeritritol no es efectivo como agente nucleófilo en la reacción de glicólisis del PET. En la glicólisis con TEG se obtuvieron oligómeros con masa molecular promedio en número (Mn) de 1,032 g/mol, masa molecular promedio en peso (Mw) de 1,710 g/mol y polidispersidad (Mw/Mn) de 1.65, estos oligómeros se hicieron reaccionar con anhídrido maléico, manteniendo las mismas condiciones de reacción que en la glicólisis, con el fin de obtener resinas poliéster insaturadas que tuvieran propiedades fotocurables.

En el 2006, Villa y cols.¹⁸ estudiaron el comportamiento catalítico del acetato de zinc para la degradación de PET en un medio de reacción con tolueno. Utilizando un intervalo de temperatura de 170 a 180 °C, 1% p/p de catalizador con respecto al PET, con dos horas como tiempo de reacción. Los resultados obtenidos indicaron que en este tiempo se degradó 82% de PET. En este estudio también se utilizó tolueno como medio de reacción, el cual es tóxico y por lo tanto de uso restringido, en el presente trabajo de tesis se eliminó el uso de tolueno como medio de reacción y se reemplazó por DEG, que puede recuperarse del medio después de la reacción y volver a utilizarse en posteriores degradaciones.

En el 2008, Vitkauskien y cols.¹⁹ reciclaron PET de desecho industrial mediante glicólisis con etilenglicol (EG) orientado a la producción de BHET; además llevaron a cabo esta misma reacción con dietilenglicol (DEG) en presencia de aditivos para obtener polioles poliésteres aromáticos. La reacción de degradación se llevó a cabo con una relación molar de PET a EG de 1:10 y 0.5% de acetato de cobalto como catalizador de transesterificación, a temperatura de 190 °C durante cuatro horas. El análisis de las características de los productos glicolizados evidenció que la glicólisis estuvo casi completa después de tres horas del proceso, obteniéndose un rendimiento de BHET entre 81 y 82%, de lo cual se infirió que los productos glicolizados contenían principalmente BHET. Por otra parte, la síntesis de polioles poliésteres aromáticos se realizó partiendo de desechos de PET y DEG (1:1.8, mol/mol) en presencia de glicerol y ácido adípico, junto con el catalizador organometálico: dilaurato de dibutilestaño (DBTL), 2-etilhexanoato de estaño (TEH), tetrabutyl titanato (TBT), cuya concentración varió en un intervalo de 15 a 30 ppm. Demostraron que el tipo de catalizador y su concentración son factores importantes en la viscosidad y estabilidad frente a la cristalización de los polioles poliésteres aromáticos.

1.3.3 Mezclas

Entre las múltiples aplicaciones que tienen el PET y el aserrín, en este trabajo interesan principalmente aquellas que se refieren a la preparación de resinas poliéster a partir de estos materiales de desecho. Entre estos trabajos se encuentran los siguientes:

En el 2004, González y cols.²⁰ estudiaron comparativamente la degradación térmica de mezclas de aserrín de álamo y residuos de PET en proporción 1:1 con la de sus componentes individuales, en un reactor tubular operado bajo atmósfera inerte a temperatura en intervalo de 400 a 600 °C, observaron que los productos resultantes de la pirólisis de la mezcla PET-aserrín presentaba un mayor potencial para su empleo como combustible, que los obtenidos a partir del aserrín. Por consiguiente, el co-procesamiento de aserrín con PET resultaría conveniente, ya que permitiría alcanzar rendimientos superiores de productos con mayor potencial energético; además, el compuesto preparado a 500 °C a partir de la mezcla álamo/PET presentaba un área superficial Brunauer-Emmet-Teller (BET) relativamente grande (~400 m²/g), que le confiere un interesante potencial para su uso directo como material adsorbente, o para su posterior conversión en carbón activado mediante gasificación parcial, empleando como agente activante vapor de agua o CO₂.

En el 2008, Krácalík y cols.²¹ observaron que al incluir fibras de basalto en una matriz polimérica de PET reciclado, las propiedades de dicho material se veían mejoradas con respecto a las de sus componentes individuales, presentando una mejor resistencia mecánica, mejor adhesión interfacial y una buena relación esfuerzo-deformación.

En ese mismo año, Jo y cols.²² realizaron mezclas de concreto con PET reciclado para aprovechar los desperdicios de este polímero y al evaluar las propiedades mecánicas de dichos concretos poliméricos, observaron que la resistencia a ataques

ácidos y álcali incrementaba al aumentar la proporción de los componentes, así como su resistencia mecánica y su relación esfuerzo-deformación.

Como se puede observar, en ninguno de los trabajos anteriormente descritos se hace alusión a la producción de compuestos poliméricos a partir de la degradación química de madera, principalmente celulosa y lignina, para posteriormente hacerlos reaccionar con oligómeros poliéster derivados del PET reciclado, estos trabajos se basan principalmente en mezclas físicas de PET y madera; es por eso que en el presente proyecto de investigación se investigó la posibilidad de sintetizar compuestos poliméricos partiendo de residuos obtenidos de la degradación química de materiales de desecho, tales como madera y PET reciclado para propósitos de aplicación en materiales, con el fin de ayudar un poco a disminuir la problemática de la contaminación provocada por la acumulación de estos materiales en el ambiente.

1.4 Aportación Científica

Obtener nuevos materiales poliméricos, cuyas principales características sean resinas con base poliéster con celulosa y/o lignina, establecer las condiciones de reacción para la síntesis de estos compuestos poliméricos a nivel laboratorio.

1.5 Hipótesis

Mediante una reacción de polimerización entre residuos celulósicos derivados de madera y oligoéster derivados de PET se obtienen resinas poliéster.

1.6 Objetivo General

Sintetizar resinas poliéster partiendo de residuos poliméricos obtenidos de la degradación química de madera y oligoéster obtenidos de la degradación del PET reciclado.

1.7 Objetivos Específicos

- Establecer las condiciones óptimas de degradación de madera a nivel laboratorio; tal como catalizador, tiempo y temperatura de reacción.
- Purificar y caracterizar los productos obtenidos mediante Espectroscopia Infrarroja (IR), Resonancia Magnética Nuclear de protones (^1H -RMN), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Obtener oligoésteres a partir de la degradación de PET y caracterizar el producto obtenido mediante Espectroscopia Infrarroja (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y Difracción de Rayos X en polvos.
- Establecer las condiciones de reacción entre los residuos celulósicos y los oligoésteres con el fin de obtener una resina poliéster.
- Purificar y caracterizar la resina poliéster mediante técnicas de Espectroscopia Infrarroja (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Generalidades de las resinas poliéster

Las resinas poliéster son una categoría de polímeros que contiene el grupo funcional éster en su cadena principal. Los poliésteres que existen en la naturaleza son conocidos desde 1830, pero el término poliéster generalmente se refiere a los poliésteres sintéticos, provenientes de fracciones pesadas del petróleo.

Las resinas en general pueden ser clasificadas en termoplásticas y termoestables. Las termoplásticas se presentan sólidas a temperatura ambiente siendo procesadas por calentamiento, fusión y enfriamiento en un molde apropiado. Este proceso puede ser ejecutado más de una vez, de modo que estas resinas pueden ser recicladas. Las resinas termoestables, una vez moldeadas no pueden ser reprocesadas, siendo estas últimas empleadas como matriz para la construcción de equipos, tuberías anticorrosivas y fabricación de pinturas. Para dar mayor resistencia mecánica suelen ir reforzadas con endurecedor o catalizador. Un punto muy importante es conocer la masa molecular de la resina poliéster, debido a que esta tiene una influencia directa en las propiedades mecánicas, físicas y químicas exhibidas por el material.

2.2 Técnicas de análisis

Determinación de masa molecular

Debido a la naturaleza misma de los mecanismos de polimerización, en los cuales existen variaciones estadísticas durante el proceso de síntesis, se generan moléculas poliméricas de diferente tamaño y por lo tanto de diferente masa molecular; conociéndose esta diferencia como polidispersidad. La distribución de masa molecular es un parámetro importante en la caracterización de polímeros, ya que nos indica la diferencia entre la masa molecular más alta y la más baja, así como el promedio de la mayoría de las moléculas. Existen diferentes métodos experimentales para determinar este parámetro en un polímero, los cuales se clasifican en absolutos y relativos. En la Tabla 1 se presenta la clasificación de los métodos para la determinación de masa molecular.²³

Tabla 1. Métodos para la determinación de masa molecular

Métodos absolutos	<ul style="list-style-type: none">• Titulación de grupos funcionales• Osmometría• Dispersión de luz• Ultracentrifugación
Métodos relativos	<ul style="list-style-type: none">• Viscosimetría• Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Viscosimetría

Esta técnica se basa en la capacidad de las moléculas poliméricas para incrementar de forma considerable la viscosidad del líquido en el cual se encuentran disueltas,

aún a concentraciones muy bajas, siendo esto una manifestación del carácter voluminoso de los polímeros en solución.

Existen diversos métodos para determinar la viscosidad de un líquido ó de soluciones poliméricas. Sin embargo, el más útil por simplicidad, exactitud y costo está basado en la medición del tiempo de flujo del líquido ó de las soluciones poliméricas a través de un capilar utilizando el viscosímetro Ubbelohde (Figura 4).²⁴

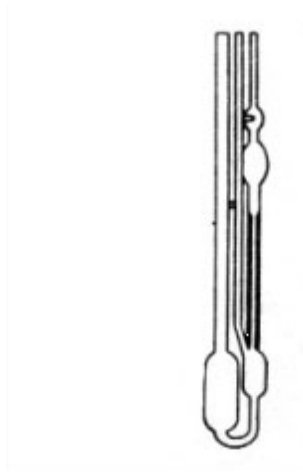


Figura 4. Viscosímetro Ubbelohde.

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel es especialmente útil en la separación de especies de masa molecular elevada, permite estimar la masa molecular o la distribución de masa molecular de polímeros. Se fundamenta en la separación por diferencia de tamaño de las cadenas poliméricas, cuando estas son forzadas a pasar a través de una columna cromatográfica empacada con una resina en forma de gel. Las cadenas de mayor tamaño salen de la columna primero y las de menor tamaño permanecen más tiempo, el tiempo de elución depende de las condiciones cromatográficas, y el mismo proporciona un valor de la distribución de masa

molecular. En estos casos, los volúmenes de elución de la muestra se comparan con los de una serie de compuestos patrón de características químicas semejantes.

Mediante esta técnica se determinó la distribución de masa molecular de los productos obtenidos en la reacción de glicólisis y en la resina poliéster sintetizada durante el presente trabajo de investigación.

Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR)

Técnica analítica que proporciona información acerca de la naturaleza química de los compuestos, de la existencia de grupos funcionales y de la estructura de las moléculas. Tiene menos aplicación en el análisis cuantitativo, pero primordial en el análisis cualitativo. Se fundamenta en la absorción de la radiación del intervalo infrarrojo por las moléculas en vibración.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O₂ y Br₂) tienen algunas vibraciones que al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.²⁵

Mediante esta técnica se analizaron los productos finales de la reacción de glicólisis del PET, así como los productos de la degradación de madera, para identificar los grupos funcionales formados durante ambas degradaciones. De igual manera en los productos obtenidos de la síntesis de resina poliéster se identificaron los grupos funcionales formados durante la esterificación.

Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN)

Es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos. Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran éstos. Para que se pueda emplear la técnica los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y número atómico par. Se prefieren los núcleos de número cuántico de espín nuclear igual a $1/2$, ya que carecen de un momento cuadrupolar eléctrico que produce un ensanchamiento de las señales de RMN. También es mejor que el isótopo sea abundante en la naturaleza, ya que la intensidad de la señal dependerá de la concentración de esos núcleos activos. Por eso, uno de los más útiles en la elucidación de estructuras es el ^1H , dando lugar a la Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón.²⁶

Mediante esta técnica se determinó la estructura del oligómero obtenido después de la reacción de glicólisis.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica que mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia como una función de la temperatura.

Esta técnica detecta cambios térmicos que ocurren durante el calentamiento o enfriamiento de los materiales. Estos cambios son consecuencia de cambios físicos como transiciones de fase, o cambios químicos como degradación, reticulación, etc. En esta técnica la muestra y la referencia son calentadas o enfriadas programadamente y los cambios térmicos que sufre la muestra son registrados en función de la temperatura o el tiempo.

El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura.

Mediante la técnica de DSC se puede obtener información importante tal como:

- Capacidad Calorífica (C_p)
- Transición Vítreo (T_g)
- Temperatura de Fusión (T_m)
- Temperatura de Cristalización (T_c)

- Temperatura de Oxidación (T_{ox})
- Tiempo de Inducción a la Oxidación (t_{ox})
- Entalpías o calores involucrados (ΔH)

Esta técnica de análisis se empleó para caracterizar las transiciones térmicas en los productos obtenidos provenientes de la degradación química de madera y PET, así como en la formación de las resinas.

Determinación del índice de cristalinidad mediante la técnica de DRX

Evans y cols.²⁷ consideran que aunque existe un gran número de métodos que han sido utilizados para la determinación de la cristalinidad, son pocos los adecuados para determinar la cristalinidad de celulosas de madera. De acuerdo a la literatura, únicamente la difracción de rayos X, la espectroscopia IR y la espectroscopia RMN han sido utilizadas para la determinación de la cristalinidad de celulosas en madera y pastas. Estos tres métodos son sensibles a diferentes aspectos de orden y desorden, pero no debe sorprender el hecho de que den lugar a valores diferentes de celulosa ordenada y no ordenada para la misma muestra, ya que tienen sensibilidades distintas. Según Evans, otros métodos que no sean estos, no son aptos para la medida de la cristalinidad debido a la interferencia de hemicelulosa y lignina.

La estructura de la celulosa presenta tres tipos de organización. Han sido propuestas dos conformaciones moleculares ordenadas y estables, lo que justifica la

existencia de dos formas cristalinas, celulosa I y celulosa II. La forma predominante en la celulosa de madera y pasta es la celulosa I.²⁸

Para determinar el porcentaje de cristalinidad de la muestra, han sido propuestos en bibliografía diferentes métodos y aproximaciones.^{29,30} Una aproximación simple y utilizada por muchos autores consiste en tomar del difractograma la intensidad de un máximo y de un mínimo apropiados para dar un índice de cristalinidad (I_c) definido como:

$$I_c = \left[\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right] \times 100$$

donde:

I_{002} : Es la intensidad del pico cristalino en el máximo a 2θ entre 22° y 23° para celulosa I (entre 18° y 22° para celulosa II).

I_{am} : Es la intensidad en el mínimo a 2θ entre 18° y 19° para celulosa I (entre 13° y 15° para celulosa II).

Determinación de contenido de Gel

El contenido de gel se obtuvo mediante el método convencional de extracción en un equipo soxhlet y posterior cuantificación del material insoluble.³¹ El contenido de gel es una medida del comportamiento de entrecruzamiento y en base a los porcentajes obtenidos, se puede dar una idea aproximada en cuanto al comportamiento del material en las propiedades mecánicas que se esperan. Se considera un 40% como una cantidad aceptable para esperar un buen desempeño del material. Aunque cabe

hacer notar que hay otras pruebas que se le tienen que hacer al material según la aplicación a la cual se quiera destinar.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Equipo y reactivos

Equipo:

- Estufa de secado marca Thelco.
- Rotavapor marca Yamato.
- Espectrofotómetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet IR 200.
- Cromatógrafo de líquidos con software para permeación en gel Thermo Electron Corporation Finnigan Surveyor con detector UV- Visible y LC Pump Plus.
- Espectrofotómetro de Resonancia Magnética Nuclear modelo JEOL Eclipse 300, de 300 MHz.
- Calorímetro diferencial de barrido TA Instrument modelo MDSC 2920.
- Analizador Termogravimétrico simultáneo (Shimadzu TGA-DTG 50).
- Difractómetro de Rayos X modelo Philips PW1710.

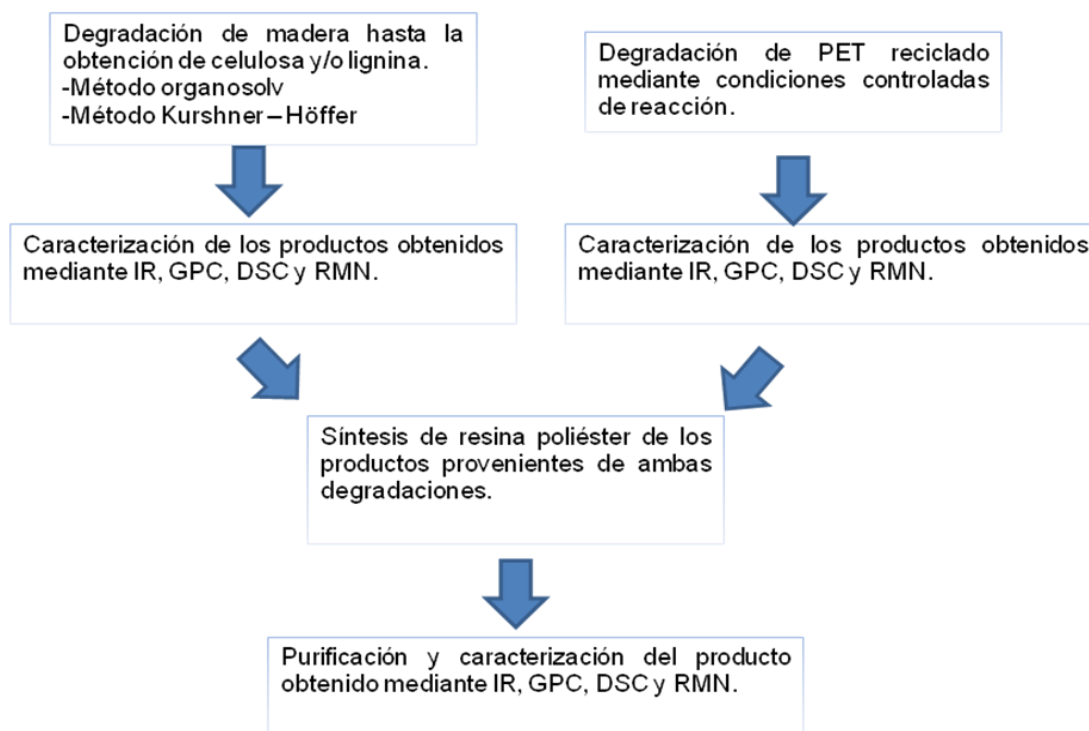
Reactivos:

Se utilizó Polietilentereftalato grado botella en forma de pellet, proveniente de Química Carat, con distribución de masa molecular de 28,000 g/mol, Madera en forma de aserrín proporcionado por una maderera local, Dietilenglicol (99 %, J.T. Baker), H₂SO₄ (DEQ), Tolueno (99.5%, DEQ), Xileno (99%, Aldrich), Hexano (99.95%, CTR Scientific), Etanol (99.8%, DEQ), Metanol (99.8%, DEQ), KOH (Aldrich), NaOH (Fermont), HNO₃ (Fermont), Acetona (99.5%, Tedia), SnCl₂

(Aldrich), Estereato de zinc (Aldrich), Piridina (99%, ACS Merck), THF (99%, Tedia), Anhídrido acético (Aldrich), Butanol (99.9%, Aldrich), Fenolftaleína (Aldrich), Cloroformo (99.9%, CTR Scientific), DMSO (99.9%, Fisher-Scientific) y Decalina (99%, Productos Químicos Monterrey). Todos los reactivos fueron utilizados tal como fueron recibidos, sin previa purificación.

3.2 Metodología Experimental

En el Esquema 2 se muestra la metodología general que se siguió para la realización de los experimentos.



Esquema 2. Metodología experimental

3.2.1 Degradación química de madera

La degradación química de madera se llevó a cabo siguiendo dos metodologías diferentes:

- Método Organosolv
- Método Kurschner – Höffer³²

3.2.1.1 Método Organosolv

En un matraz de tres bocas se colocaron 2.0 g de aserrín previamente secado en estufa a 105 °C durante 24 horas, se añadió 20 mL de Dietilenglicol (DEG) y 0.2 mL de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se dejó reaccionar durante dos horas a 150 °C. El residuo se trató mediante extracciones líquido-líquido con diversos disolventes (hexano, tolueno y xileno) para la separación y purificación de los componentes de la madera, obteniendo de esta manera el residuo lignocelulósico, dicho producto fue analizado por FT-IR y DSC.

3.2.1.2 Método Kurschner – Höffer³¹

A 4.0 g de aserrín libre de sustancias extraíbles se le adicionó una mezcla etanol-ácido nítrico en relación 4:1, se sometió a reflujo durante 1.5 horas, se filtró y se lavó con H₂O desionizada, luego nuevamente se sometió a reflujo en agua durante una hora. Posteriormente se adicionó NaOH 0.4N y se continuó en el reflujo durante una hora, se filtró, se lavó con H₂O desionizada y después se le agregó NaClO al 3% p/v. El producto final se filtró, lavó y secó a 105 °C. Se cuantificó el producto obtenido, así como el porcentaje de lignina para su posterior caracterización.

3.2.2 Degradación química de PET

3.2.2.1 Procedimiento general de glicólisis.

Las reacciones de glicólisis se llevaron a cabo en un matraz bola de dos bocas con capacidad de 100 mL, provisto de un condensador; para lo cual se hicieron reaccionar 4.0 g de PET grado botella con masa molecular de 28,000 g/mol, 0.04 g de catalizador (SnCl_2 :esterato de zinc, 1:1) y 8.0 g de DEG a una temperatura de reacción de 210 – 215 °C durante una hora, al producto obtenido se le denominó oligómero.

Concluido el tiempo de reacción, se realizaron al oligómero tres extracciones con agua a 60 °C, con el fin de extraer el DEG remanente de la reacción. Concluido el proceso de extracción con agua, el oligómero se secó en estufa a 110 °C durante 24 horas para eliminar las trazas de agua y posteriormente se analizó mediante Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN), además de determinar su distribución de masa molecular mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

3.2.3 Síntesis de la Resina Poliéster

Las condiciones de trabajo empleadas para la síntesis de la resina se variaron de acuerdo al tipo de producto obtenido de la degradación de madera por los métodos Organosolv y Kurschner – Höffer. Las condiciones experimentales utilizadas de acuerdo al tipo de obtención del aserrín degradado se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales para la síntesis de resina poliéster.

Método	Producto de degradación de madera (g)	Oligómero (g)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Método Organosolv	10.0	2.0	120	2
Método Kurschner – Höffer	1.0	2.0	180	2

Se llevó a cabo la síntesis de las resinas poliéster utilizando los productos obtenidos de las etapas anteriores: degradación de madera y degradación de PET.

En un matraz se mezclaron los productos de ambas degradaciones (de acuerdo a la Tabla 2), la mezcla se hizo reaccionar durante dos horas a la temperatura correspondiente para cada experimento. Al finalizar el tiempo de reacción, se realizaron extracciones con agua y Metanol con el fin de purificarlo y analizarlo mediante FT-IR y DSC.

A los productos obtenidos por las diferentes condiciones experimentales para la síntesis de resina poliéster se les determinó el contenido de gel, por el método convencional de extracción en un equipo soxhlet, se realizó extracción con xileno durante 8 horas, establecido en la Norma ASTM D2765-95.³³ Para la determinación de la cantidad de material insoluble (contenido de gel) se empleó la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Gel} = \frac{\text{peso del gel}}{\text{peso}_0 \text{ muestra}} \times 100$$

3.3 Caracterización de los productos

- Espectroscopía Infrarrojo (FT-IR)

La determinación de los espectros de FT-IR se realizaron bajo las siguientes condiciones: Equipo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) con cristal de SeZn, barridos de 650 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , con 64 barridos por análisis. Mediante FT-IR se determinó la presencia de grupos funcionales presentes en los productos obtenidos.

- Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

La determinación de la distribución de peso molecular se realizó bajo las siguientes condiciones: Columnas PL Gel de $10^6\text{ A}^\circ 10\mu\text{m}$ (400K-40M), $10^5\text{ A}^\circ 5\mu\text{m}$ (40K-4M), $10^3\text{ A}^\circ 5\mu\text{m}$ (1K-40K); guarda columna de $5\mu\text{m}$, termostato: $40\text{ }^\circ\text{C}$, Flujo: 1 mL/min , detector: UV con arreglo de diodos. La muestra se disolvió en THF grado HPLC. Se realizó este análisis para determinar la distribución de peso molecular del producto obtenido.

- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las condiciones del análisis de DSC fueron: programa de temperatura controlada de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$; velocidad de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C/min}$. y flujo de N_2 a 50 mL/min . Mediante este análisis se determinó la temperatura de transición vítrea del producto de la glicólisis, así como cambios entálpicos asociados a cambios de fase.

- Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN)

Para el análisis de Resonancia Magnética Nuclear las muestras se disolvieron en cloroformo o acetona deuterados, en un equipo JEOL de 300 MHz, a temperatura ambiente. ^1H -RMN: (CDCl_3 , ppm, TMS). Mediante la ^1H -RMN fue posible determinar la estructura del oligómero obtenido después de la reacción de glicólisis.

- Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las condiciones del análisis de TGA fueron: programa de temperatura controlada de 25 °C a 300 °C; velocidad de calentamiento de 10 °C/ min. bajo atmósfera de nitrógeno para prevenir reacciones termo-oxidativas. El análisis termogravimétrico permitió estudiar la descomposición de la celulosa obtenida.

- Difracción de Rayos X (XRD)

En el análisis de Difracción de Rayos X de muestras de celulosa en polvo, se analizaron ángulos 2Θ desde 5° hasta 90° a una velocidad de 1°/min. Mediante la XRD fue posible determinar el índice de cristalinidad de la celulosa.

3.4 Disposición de Residuos

Los residuos resultantes de cada etapa de las degradaciones (madera y PET) fueron tratados si estos así lo requerían (neutralización), y se almacenaron en los contenedores correspondientes ubicados en las instalaciones del laboratorio de síntesis orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Degradación química de madera

4.1.1 Método Organosolv

El producto obtenido de la degradación de madera utilizando el método organosolv, es un líquido café oscuro libre de sustancias extraíbles (taninos, ceras, gomas y resinas entre otros), se obtuvieron 40 g, dicho producto fue analizado mediante FT-IR y DSC.

4.1.1.1 Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 5 se muestra el espectro FT-IR del producto de degradación de la madera obtenido mediante el método Organosolv. Se puede apreciar las bandas características del estiramiento del enlace O-H a $3,353\text{ cm}^{-1}$ y del enlace C-O a $1,052\text{ cm}^{-1}$, dichas bandas las presenta también el espectro de la celulosa estándar, presentado en la Figura 6, lo cual indica la presencia de grupos funcionales correspondientes a la celulosa en el producto de degradación de la madera.

En la Tabla 3 se presentan las bandas obtenidas en el residuo celulósico, al igual que los grupos funcionales a los cuales se les atribuyen.

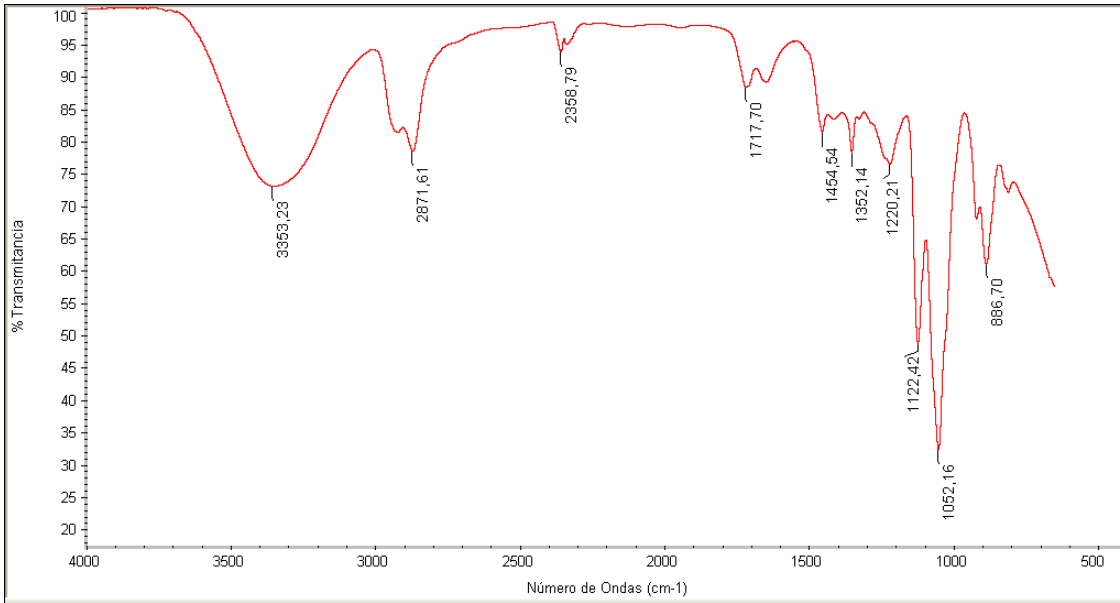


Figura 5. Espectro FT-IR del producto obtenido por el método Organosolv.

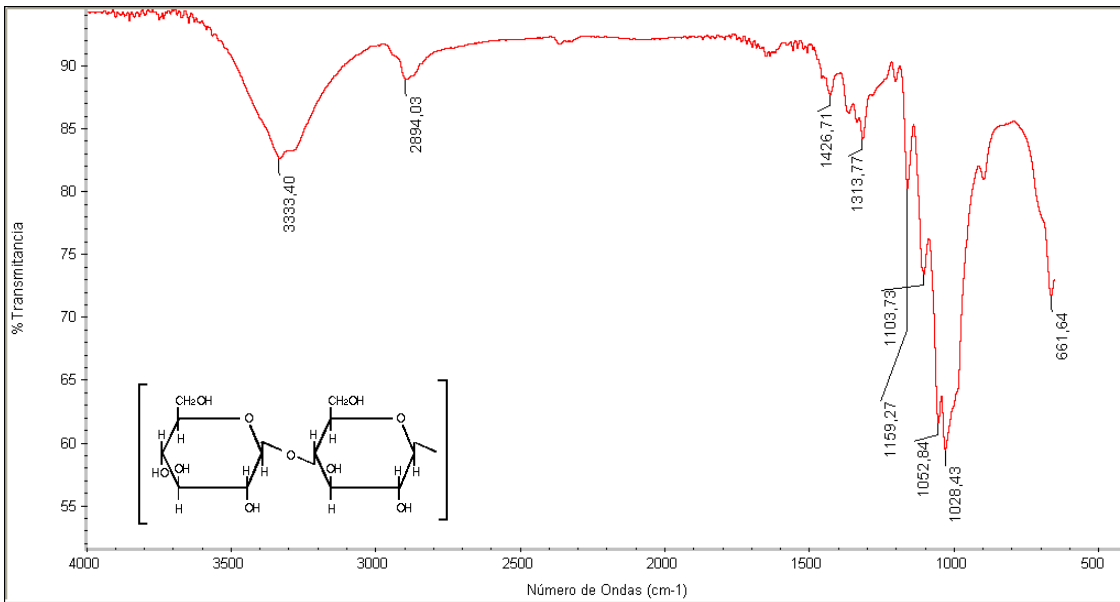


Figura 6. Espectro FT-IR de celulosa estándar.

Tabla 3. Principales bandas del espectro de FT-IR del residuo celulósico.

Grupo funcional	Número de onda, (cm⁻¹)
O-H	3,353
Tensión C-H	2,871
C-H (metilenos)	1,454
C-O	1,052

Por el método organosolv no fue posible obtener los componentes de la madera separados y purificados; por el contrario, se obtuvo una mezcla de celulosa, lignina y probablemente hemicelulosa, los dos últimos componentes están presentes en la mezcla en una cantidad no determinada experimentalmente, debido a la insolubilidad que presentó el producto obtenido del aserrín después de sufrir la degradación química. Sin embargo, esta mezcla de componentes, que de acuerdo al espectro infrarrojo está compuesta principalmente por celulosa, es suficiente para llevar a cabo reacciones de poliesterificación con el oligómero obtenido del PET degradado, ya que el interés primordial del presente trabajo es hacer reaccionar el residuo poliéster con los grupos funcionales de la celulosa, lignina y/o hemicelulosa provenientes de la madera, independientemente de la proporción en que éstos se encuentren en el aserrín degradado.

4.1.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En las Figuras 7 y 8 se presentan dos termogramas endotérmicos comparativos del producto celulósico obtenido al degradar aserrín y de la celulosa estándar respectivamente. El termograma obtenido del producto de degradación no muestra ninguna transición térmica en el intervalo de trabajo, el cual fue desde temperatura ambiente hasta 300 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min. lo cual

indica que este producto no presenta cambios entálpicos asociados a un cambio de fase o de temperatura de fusión, la temperatura de descomposición reportada de la celulosa es alrededor de 265 °C, sin embargo, estos cambios energéticos no son detectables en el termograma ya que no están asociados a cambios de fase.

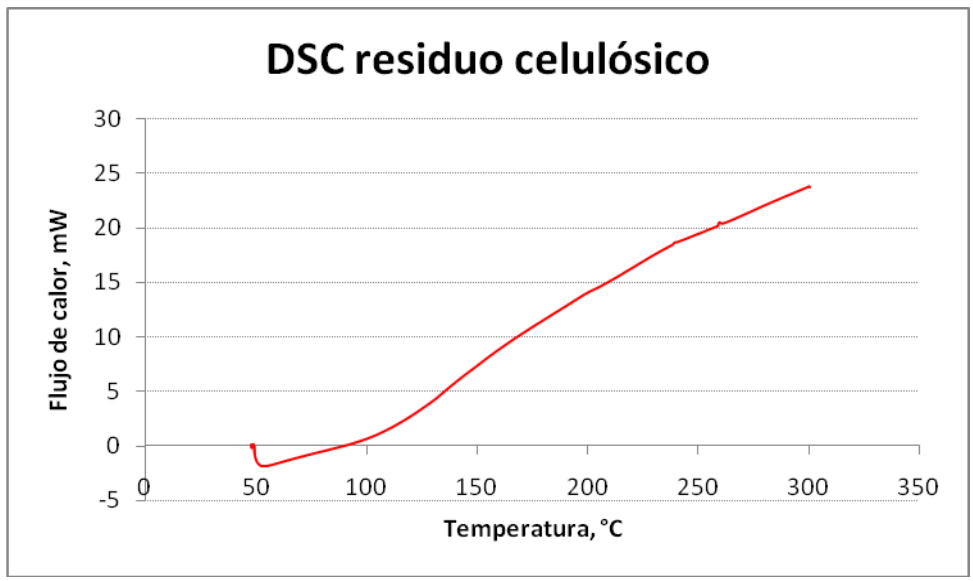


Figura 7. Termograma del residuo celulósico.

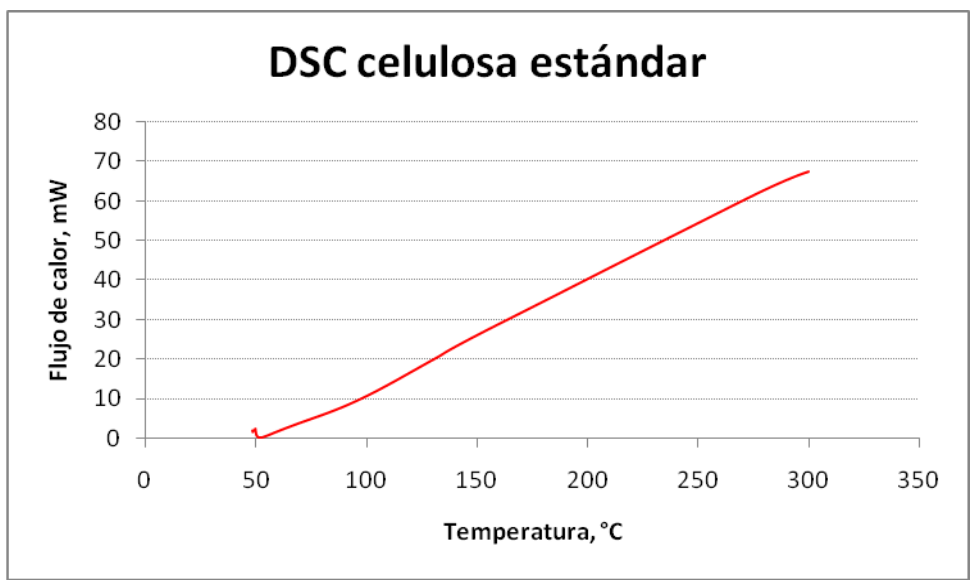


Figura 8. Termograma de celulosa estándar.

4.1.2 Método Kurschner – Höffer

El producto obtenido de la degradación de madera utilizando el método Kurschner – Höffer, es un sólido blanco en polvo, se obtuvieron 20 g y dicho producto fue analizado mediante FT-IR, DSC, DRX y TGA.

En la Tabla 4 se muestra la cantidad de compuestos solubles extraídos con mezcla de tolueno-etanol y en etanol al 95 % del residuo obtenido de la degradación de aserrín, en la tabla se especifica el resultado por triplicado en porcentaje de las sustancias extraídas.

Tabla 4. Porcentaje de sustancias solubles extraídas de la madera.

Determinación	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Compuestos solubles en tolueno-etanol	3.45%	4.52%	5.15%
Compuestos solubles en etanol.	1.67%	0.4%	1.16%

De acuerdo a los resultados obtenidos, se obtuvo mayor cantidad de los compuestos solubles en mezcla tolueno-etanol, estos resultados concuerdan con los reportados por Zarate y Torres³⁴, ya que ellos obtuvieron para los solubles en tolueno-etanol aumento en el índice de solubilidad de 27%, con respecto al incremento del tiempo de almacenamiento; resultado similar obtuvo Wendt³⁵, registrando aumentos significativos en la determinación de los compuestos solubles.

En la imagen de la Figura 9 se muestra el producto obtenido después de los diferentes tratamientos que involucra el Método Kurschner – Höffer, en la fracción de la digestión ácida (inciso b) existe mezcla de lignina y celulosa, mientras que en la fracción con digestión alcalina y blanqueamiento se ha separado la lignina, de tal manera que el residuo corresponde a la celulosa pura.



a) Muestra sin tratar b) Digestión ácida c) Digestión alcalina y blanqueamiento

Figura 9. Aspecto durante el tratamiento

Al cuantificar dichos componentes, se obtuvo alrededor de 46 % de celulosa y 36 % de lignina, en la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos en experimentos realizados por triplicado.

Tabla 5. Resultados obtenidos en porcentaje de celulosa y lignina.

Muestra	Celulosa (%)	Lignina (%)
1	47.88	38.67
2	44.41	35.45
3	44.50	34.01
Promedio	45.60	36.04

Los valores obtenidos en cada una de las determinaciones son similares a los reportados en las normas TAPPI para especies maderables en cuanto al contenido

de celulosa, los cuales están reportados entre el 38% y el 51% respectivamente. En cuanto al valor obtenido del contenido de lignina en este estudio, se registró un aumento significativo a los reportados en las normas TAPPI, ya que en dicha Norma se reporta entre 16% y 30%.³⁵ Estas variaciones entre los resultados obtenidos para la celulosa y lignina con respecto a los reportados en las normas TAPPI, se deben a que al mantener la madera almacenada por un tiempo prolongado, se producen cambios químicos en su composición; producto de este almacenamiento y del ataque de microorganismos. Como consecuencia de esto, el contenido de celulosa se reduce a medida que se incrementa el tiempo de almacenamiento producto del ataque de microorganismos. La degradación que la celulosa sufre por parte de estos microorganismos durante el tiempo de almacenamiento, explicaría también porqué se presenta un contenido de lignina ligeramente más alto que los reportados.³⁶

Un incremento en el tiempo de almacenamiento ocasiona aumento en la presencia de lignina en la madera. Así, como se describe anteriormente, la reducción en la cantidad de celulosa implica necesariamente que se registre un incremento en la cantidad de lignina, lo que reafirma el ataque de los microorganismos hacia la degradación de celulosa, siendo este un ataque de tipo pudrición café (color característico de la lignina), por lo expuesto anteriormente.³⁵

4.1.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 10 se muestra el espectro FT-IR de uno de los compuestos obtenidos mediante el método Kurschner–Höffer, se pueden apreciar las bandas características del estiramiento del enlace O-H a $3,327\text{ cm}^{-1}$ y del enlace C-O a

1,023 cm^{-1} , las cuales se encuentran en el espectro del estándar de celulosa, presentado en la Figura 11, estas bandas indican la presencia de grupos funcionales correspondientes a la celulosa. En la Tabla 6 se enlistan las bandas obtenidas en el producto obtenido, al igual que los grupos funcionales a los cuales se les atribuyen.

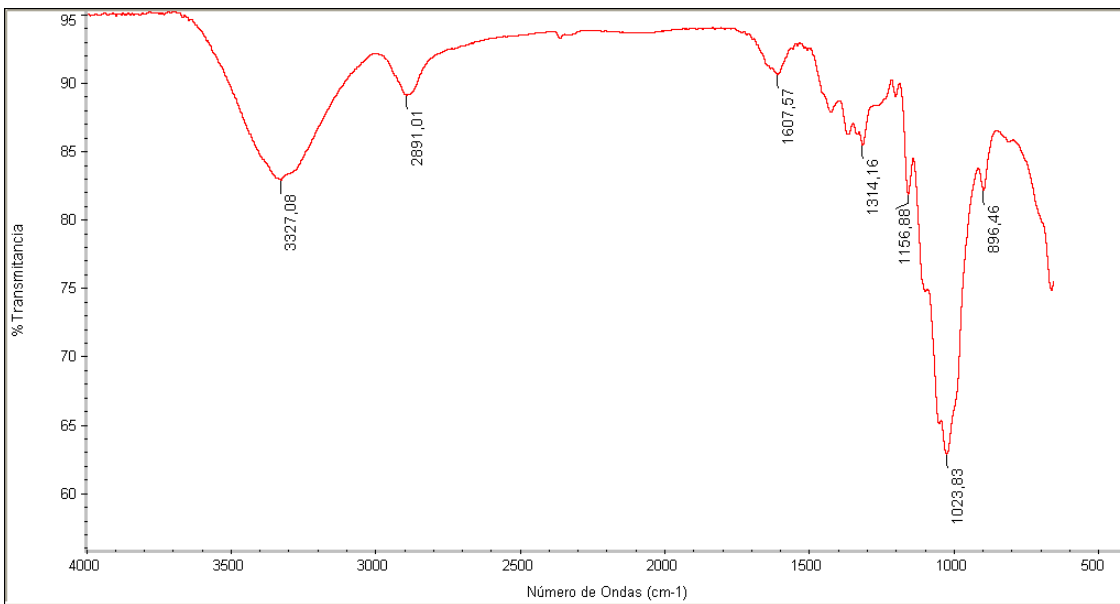


Figura 10. Espectro FT-IR de celulosa obtenida por el método Kurschner – Höffer.

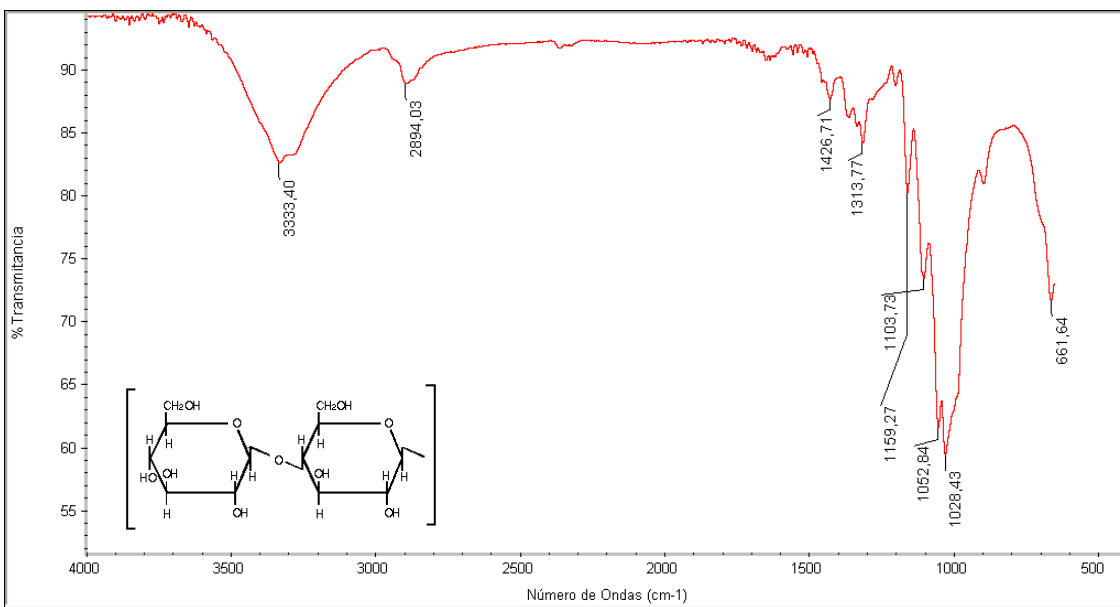


Figura 11. Espectro FT-IR de celulosa estándar.

Tabla 6. Principales bandas del espectro de FT-IR de celulosa obtenida por el método Kurschner-Höffer.

Grupo funcional	Número de onda, (cm ⁻¹)
O-H	3,327
Tensión C-H	2,891
C-H (metilenos)	1,426
C-O	1,023

Como se puede apreciar, no se observan diferencias significativas entre ambos espectros, por lo que se sugiere que el producto obtenido corresponde a la celulosa extraída y purificada de la madera degradada, solamente se observa en el espectro una señal cerca de 1600 cm⁻¹, relacionada a hemicelulosa y pectinas, resultado similar al obtenido por Giraldo.¹²

En las Figuras 12 y 13 se presentan dos espectros FT-IR comparativos del producto separado y purificado como posible lignina y de la lignina estándar respectivamente.

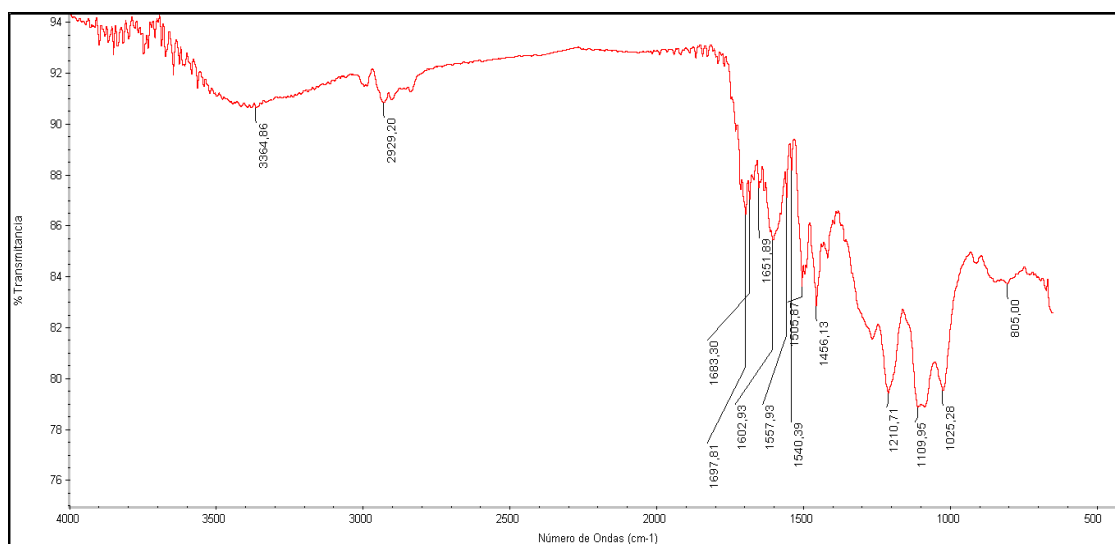


Figura 12. Espectro FT-IR de lignina extraída de aserrín.

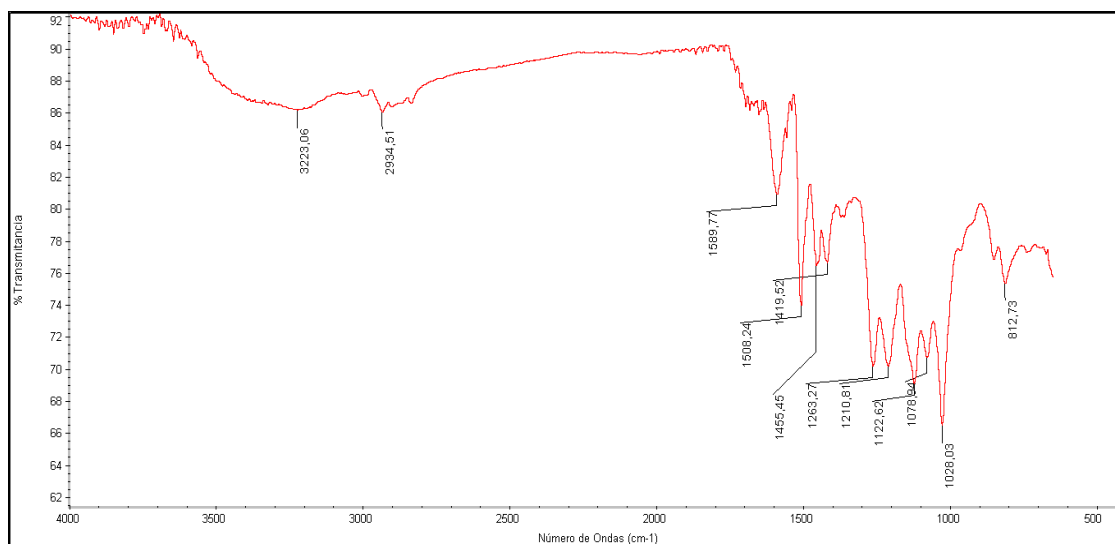


Figura 13. Espectro FT-IR de lignina estándar.

En la Tabla 7 se presentan las bandas obtenidas de la lignina extraída del aserrín, al igual que los grupos funcionales a los cuales se les atribuyen. Las bandas características asignadas se pueden clasificar como absorciones características de los grupos funcionales presentes en la estructura de la lignina.³⁷

Tabla 7. Principales bandas del espectro de FT-IR de lignina extraída de aserrín.

Grupo funcional	Número de onda, (cm ⁻¹)
O-H	3,300
C-H (aromáticos)	2,929
C-H (metilenos)	1,426
C=C aromático	1602
C=C aromático (guaiacil-siringil)	1505
C-O	1,109

Las bandas que muestran los espectros FT-IR corresponden con las estructuras “guaiacil-siringílicas”, presentes en todos los tipos de lignina.³⁸ En el espectro no se aprecian bandas de grupos funcionales de hemicelulosa, de estar presente este

compuesto su concentración es muy baja comparada con la lignina, lo cual se atribuye al método empleado para la separación de la lignina, que tentativamente hidroliza las hemicelulosas presentes en la estructura de la madera. Entre los espectros mostrados en las Figuras 12 y 13 no hay diferencias significativas, por lo que se sugiere que el producto purificado de la mezcla degradada de la madera corresponde a la lignina.

4.1.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la Figura 14 se presenta el termograma correspondiente al compuesto extraído del aserrín degradado, que previamente se ha propuesto que es celulosa; mientras que en la Figura 15 se presenta el termograma obtenido de la celulosa estándar, ambos corridos bajo las mismas condiciones. Como se puede observar, en la muestra proveniente de la degradación de aserrín no se presenta ninguna transición térmica en el intervalo de trabajo ya que no hay picos endotérmicos, lo cual indica que este producto no presenta cambios entálpicos asociados a un cambio de fase o de temperatura de fusión; sin embargo, se observa que la celulosa sufre un cambio, debido tal vez a posibles trazas de impurezas presentes en la muestra. La temperatura de descomposición reportada de la celulosa es alrededor de 265 °C, sin embargo, estos cambios energéticos no son detectables en el termograma ya que no están asociados a cambios de fase.

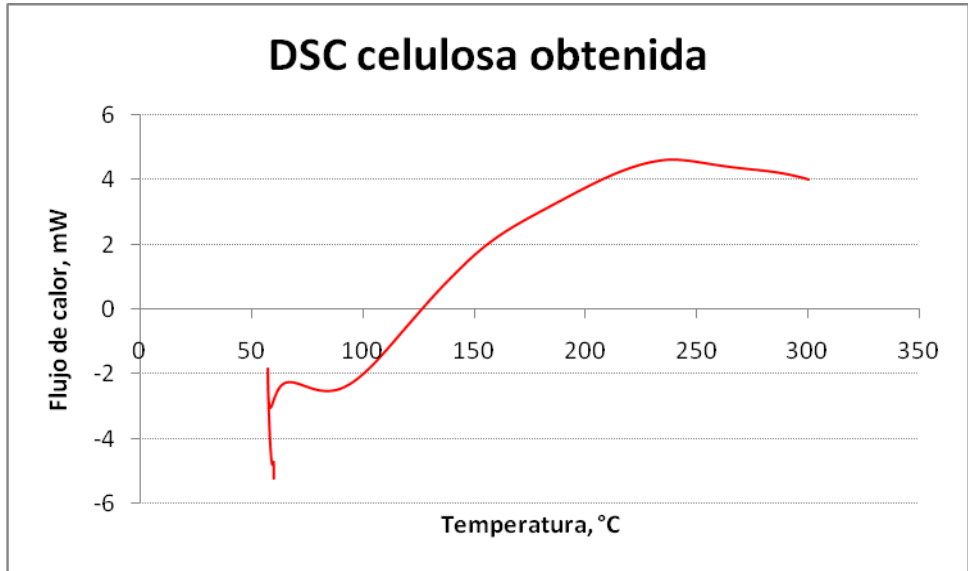


Figura 14. Termograma de celulosa proveniente de la degradación de aserrín.

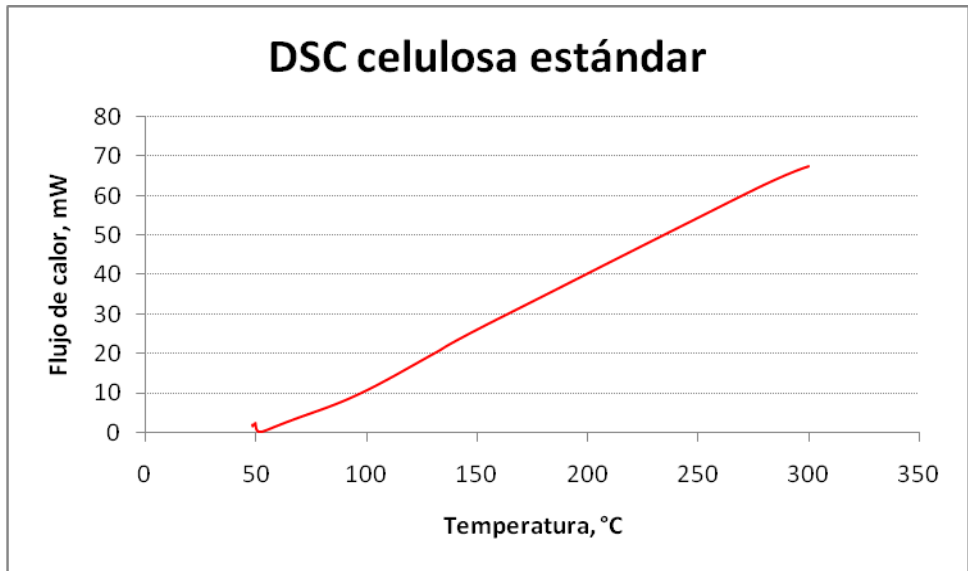


Figura 15. Termograma de celulosa estándar.

De la misma manera, el termograma de la celulosa estándar no presenta ningún cambio entálpico asociado cambios de fase y como ya se mencionó anteriormente la temperatura de descomposición de la celulosa es 265 °C; sin embargo, estos

cambios energéticos no son detectables mediante DSC ya que no están asociados a cambios de fase.

4.1.2.3 Determinación del índice de cristalinidad mediante DRX

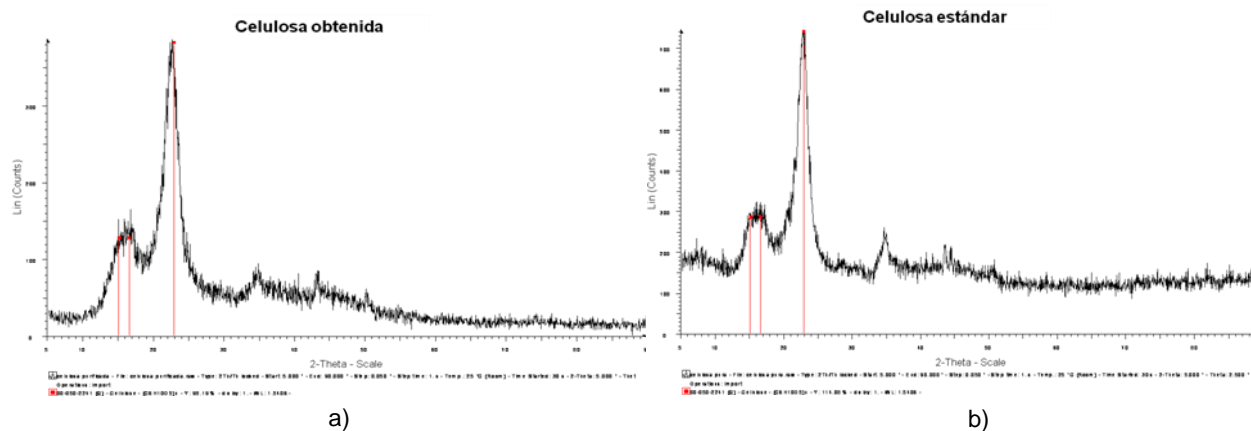


Figura 16. Difractogramas de celulosa proveniente del aserrín (a) y celulosa estándar (b).

Los difractogramas de difracción de rayos X (Figura 16) revelan que no hay diferencia significativa en cuanto a la muestra y al estándar de celulosa, todo indica de manera cualitativa, que la celulosa extraída posee una estructura cristalina de tipo I, sin presencia de celulosa tipo II. Esto se deduce a partir de la ausencia de un desdoblamiento del pico principal (2θ a 23°) y a los patrones de difracción obtenidos que son muy similares a los de la celulosa estándar, la cual posee una estructura cristalina de tipo I. Por otro lado, se determinó el índice de cristalinidad (I_c) para ambas celulosas, dando como resultado un $I_c= 70.27\%$ correspondiente a la celulosa estándar y 73.68% correspondiente a la celulosa extraída del aserrín, por lo que la cristalinidad resultó similar para las dos celulosas estudiadas, estos resultados

concuerdan con los reportados en la literatura en cuanto a los valores reportados, que son desde 70% hasta 85%.³⁹

4.1.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

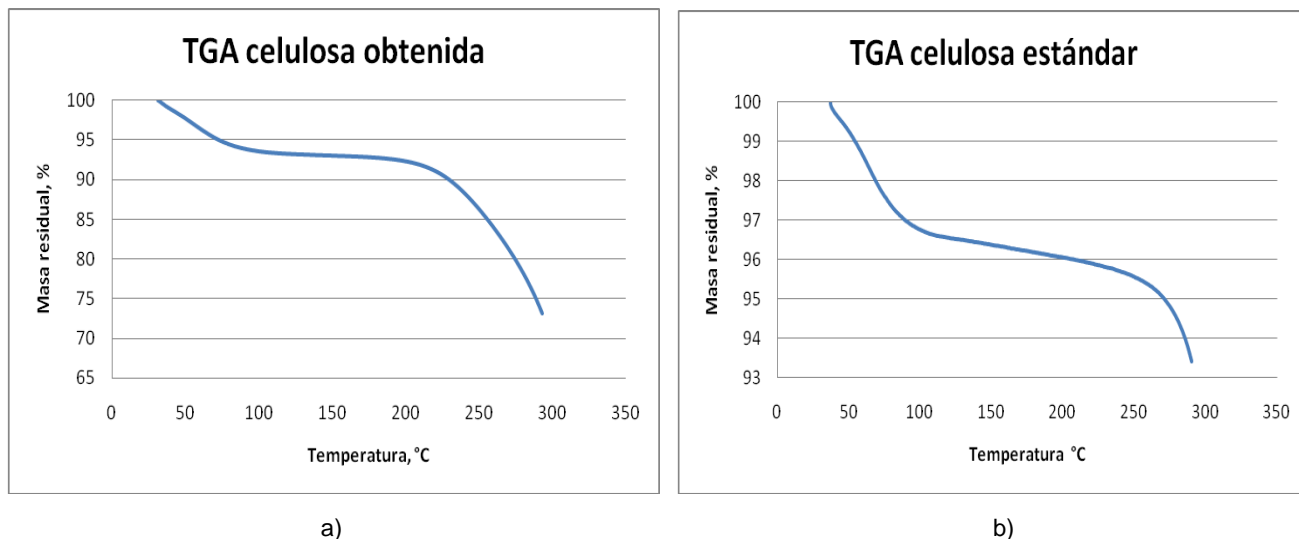


Figura 17. Termogramas de celulosa proveniente del aserrín (a) y celulosa estándar (b).

El análisis termogravimétrico permitió estudiar la descomposición de la celulosa extraída del aserrín y la celulosa estándar. Los termogramas de la Figura 17 muestran la masa residual en función de la temperatura correspondientes a la celulosa extraída del aserrín (inciso a) y celulosa estándar (inciso b). En ambos casos se encontró una pérdida en peso en el intervalo de 25-150°C, correspondiente a la evaporación de humedad presente en los materiales, así como a la descomposición de compuestos de baja masa molecular remanentes de los procedimientos de extracción.

La descomposición de la celulosa extraída del aserrín inició alrededor de 235 °C, lo cual indica la presencia de diversos componentes de hemicelulosa o lignina remanentes. La descomposición térmica de la celulosa se produce entre 260 °C y 280 °C, la hemicelulosa se descompone entre 220 °C y 315 °C, con la mayor pérdida de peso alrededor de 270 °C, la descomposición de la lignina se produce desde 200 °C y continúa hasta 700 °C.^{40,41} Por el contrario, la celulosa estándar presentó únicamente una pérdida de peso a partir de 260 °C. Además, las diferencias en el peso residual son producto de los procedimientos de extracción empleados y de un contenido de hemicelulosa y/o lignina remanente, los cuales podrían inducir la formación de mayor cantidad de residuos de carbono.⁴²

4.2 Degradación química de PET

En todos los experimentos realizados los productos obtenidos de la degradación de PET tienen aspecto de cera color café claro. El oligómero con el cual se trabajó se encuentra libre de humedad debido a un secado previo antes de su caracterización, se obtuvieron 40 g de dicho producto fue analizado mediante las técnicas de FT-IR, DSC, GPC y ¹H-RMN.

4.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 18 se muestra el espectro FT-IR del producto de degradación de PET (oligómero) obtenido de las condiciones experimentales mencionadas en el capítulo anterior.

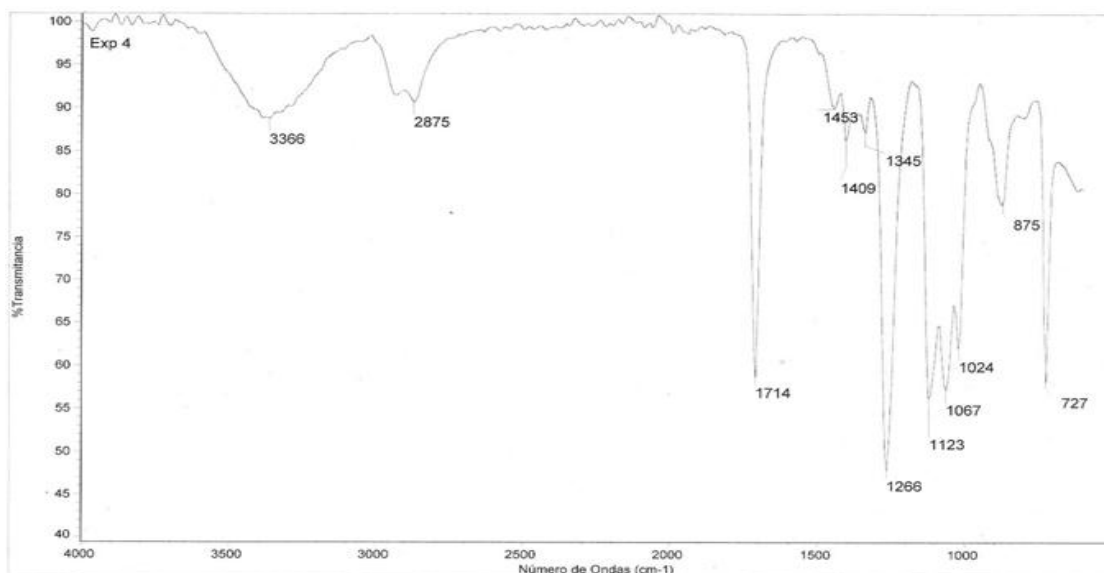


Figura 18. Espectro FT-IR del PET degradado (oligómero).

Se puede apreciar un incremento en la banda característica del enlace C-H a 2875 cm^{-1} , la cual aparece también en el espectro del PET sin degradar pero en menor intensidad, el incremento de grupos C-H se debe posiblemente a la ruptura de enlaces de la cadena polimérica del PET por la reacción que se da con el nucleófilo (DEG), es razonable pensar que al estar rompiendo la cadena y entrar en ella el DEG se daría un incremento en la banda característica del grupo hidroxilo como se aprecia en la Figura 18, que es la más importante ya que evidencia la ruptura del enlace éster en la cadena de PET, obteniéndose cadenas con grupos hidroxilo terminales.

En la Figura 19 se presenta el espectro IR del PET virgen sin degradar, el cual presenta a su vez las bandas características de los grupos funcionales de los

poliésteres en general. En la tabla 8 se presentan las bandas obtenidas en el oligómero, al igual que los grupos funcionales a los cuales se les atribuyen.

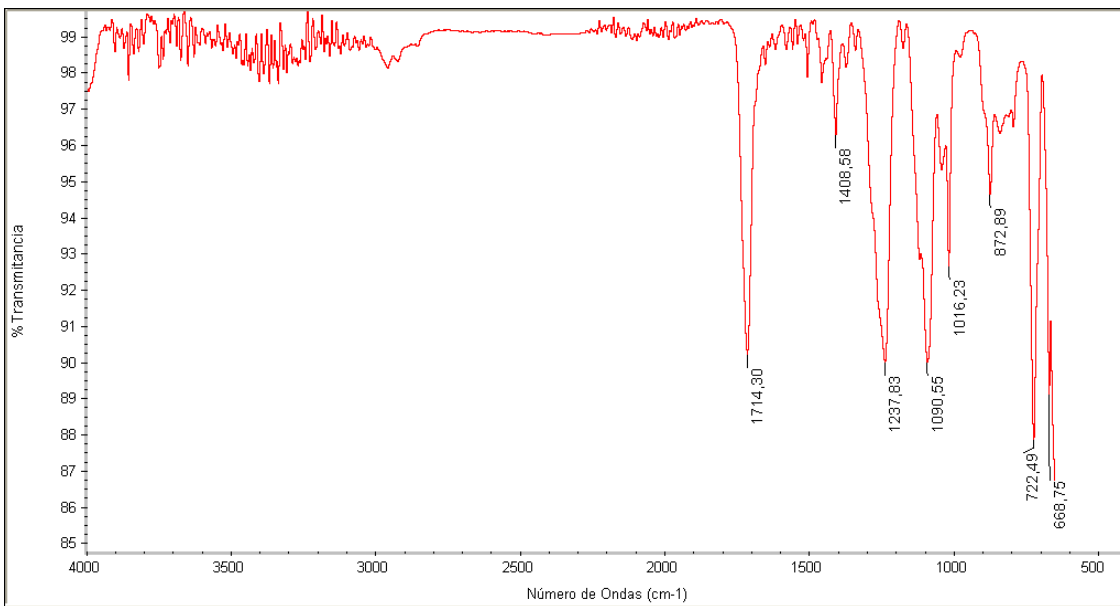


Figura 19. Espectro FT-IR de PET reciclado sin degradar.

Tabla 8. Principales bandas del espectro FT-IR del oligómero.

Grupo funcional	Número de onda, (cm ⁻¹)
O-H	3,366
Tensión C-H	2,875
C-H (metilenos)	1,453
C=O	1,714
C-O	1050-1300
Ar	873
C-H (aromaticos)	722

4.2.2 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

En la degradación de PET se realizaron varios experimentos que consistieron en variar el tiempo de reacción de glicólisis, con el fin de observar si hay efecto sobre la distribución de masa molecular del oligómero cuando se continúa calentando aún después de completarse la degradación de los *pellets*; el PET del cual se partió para la degradación tenía distribución de masa molecular de 28,000 g/mol. En la Tabla 9 se muestran algunos de los resultados obtenidos, la masa molecular del producto de la degradación oscila entre 1200 y 2700 g/mol dependiendo del tiempo de reacción. Se puede apreciar que si la reacción se continúa calentando, la distribución de masa molecular aumenta hasta 2779 g/mol. El efecto que se desea destacar, es que al continuar el calentamiento ocurre recombinación de las cadenas poliméricas formadas durante la degradación debido a la presencia de DEG en el medio, este comportamiento está reportado por Sánchez y Rosales.¹⁷ De los tres experimentos realizados, de acuerdo al resultado de polidispersidad, el mejor es cuando la glicólisis se lleva a cabo calentando a una hora; ya que a menor polidispersidad las cadenas poliméricas tienen tamaño más homogéneo, lo cual repercute en subsecuentes reacciones entre el oligómero y otros compuestos, como por ejemplo la celulosa y/o derivados. Todos los experimentos se realizaron por triplicado, específicamente el de una hora de reacción se llevó a cabo en una escala mayor (20 gramos de PET) con el fin de ver su reproducibilidad con mayor cantidad de reactivos.

Tabla 9. Distribución de masa molecular de los oligómeros a diferente tiempo de reacción de glicólisis.

Parámetro	4g PET – 1hora	4g PET – 1.5 horas	4g PET – 2horas	20g PET – 1hora
Mp	901	597	581	659
Mn	1047	1118	1437	1030
Mw	1246	1564	2779	1369
PD	1.190	1.398	1.933	1.329

4.2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En las Figuras 20 y 21 se presentan los termogramas endotérmicos comparativos del oligómero y del PET respectivamente. Como puede apreciarse, en la muestra de oligómero la señal correspondiente a la transición vítrea se presenta debajo de 50 °C, es apenas perceptible en el termograma, mientras que la temperatura de fusión la presenta alrededor de 160 °C. Por otro lado, el PET presenta temperatura de fusión alrededor de 250 °C y temperatura de transición vítrea en 84 °C. Estos datos demuestran por un lado, la evidente degradación química del PET para formar compuestos de naturaleza oligoéster y por otro lado, que estos oligómeros pueden ser procesables a temperatura ambiente ya que presentan Tg muy baja, estas características los hacen adecuados para posterior reacción entre los grupos funcionales terminales de sus cadenas y los grupos de la celulosa y/o derivados que se obtienen de la madera degradada.

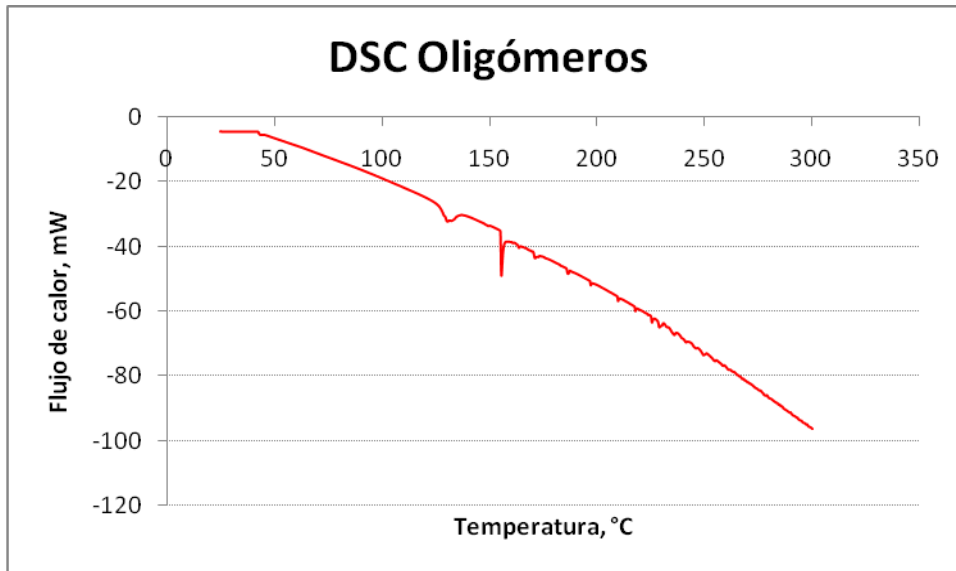


Figura 20. Termograma del oligómero obtenido del PET degradado.

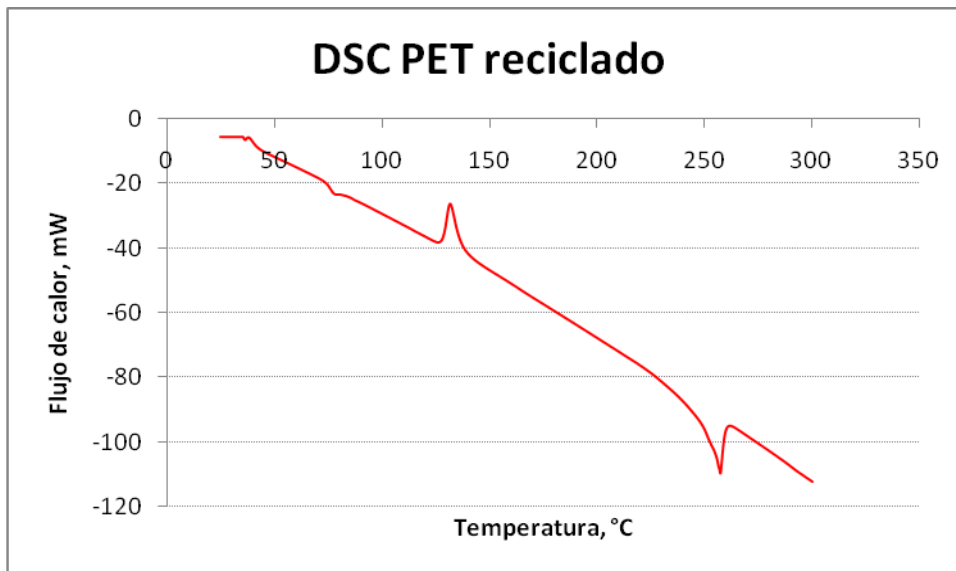


Figura 21. Termograma de PET reciclado sin degradar.

4.2.4 Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN)

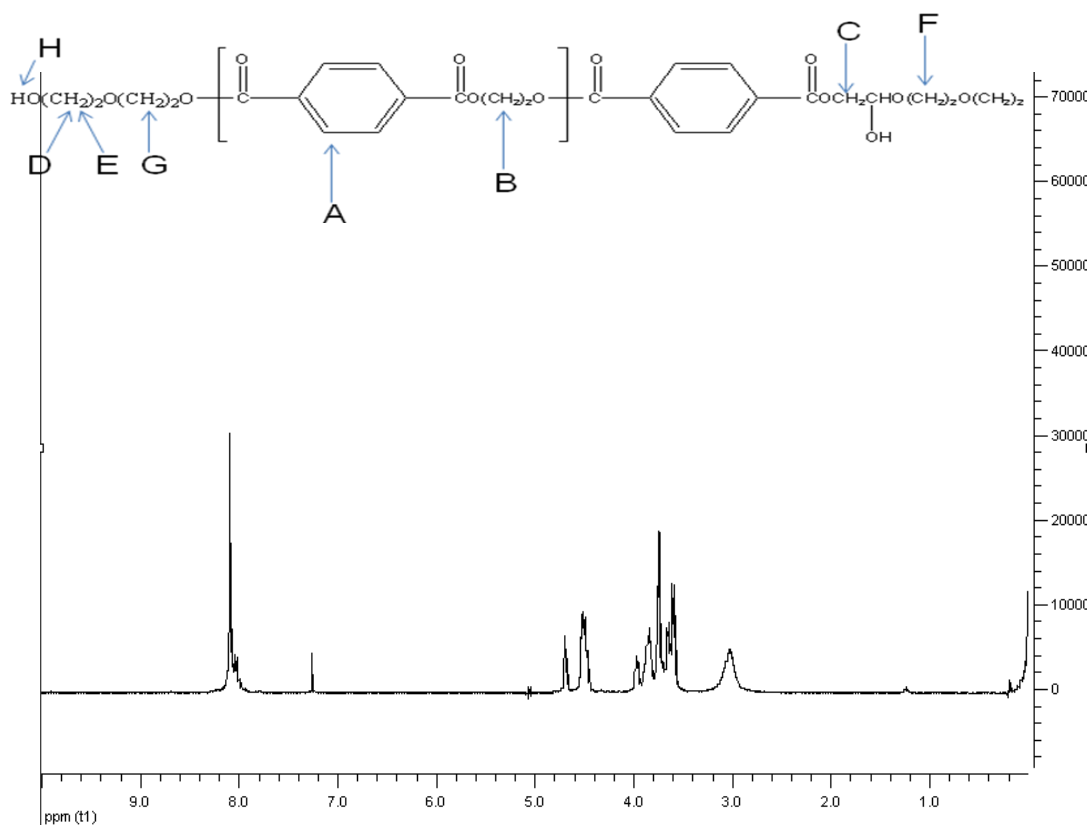


Figura 22. Espectro ^1H -RMN del oligómero obtenido del PET degradado.

En la Figura 22 se presenta el espectro de ^1H -RMN del oligómero, en él es posible apreciar una señal múltiple a 8.1 ppm correspondiente a los átomos de hidrógeno aromáticos, mientras que en 4.7 ppm se aprecia una señal atribuida a los protones del par de metilenos ubicados entre dos grupos éster en la cadena. También, en 4.5 ppm se observa otro pico causado por protones de metileno adyacente a un grupo éster y en cuyo otro extremo se encuentra un grupo éter en posición β . Por otra parte, la señal observada en 3.9 ppm se debe a los protones de metilenos terminales de las distintas cadenas. Además, en 3.8 ppm se observa la señal correspondiente

al metileno del grupo éter en posición γ (gamma) al grupo éster. Finalmente, la señal en 3.5 ppm es originada por el H de metilenos ubicados entre dos grupos éter. En la Tabla 10 se condensan las principales señales observadas en el espectro, junto con el origen que se les atribuye.

Las señales resultantes de RMN de protones, indican de manera cualitativa que el oligómero contiene en su estructura la unidad repetitiva correspondiente al dímero bis(hidroxiethyltereftalato), el grado en que este dímero está enlazado se deriva de la masa molecular del oligómero, que en este experimento fue 1246 g/mol, lo cual quiere decir que las cadenas de oligómero formado están constituidas por un promedio de tres unidades repetitivas (UR). Tomando en cuenta además que la polidispersidad es de 1.19, se espera que este promedio de tres UR tenga una homogeneidad relativamente alta, por otro lado, esto derivará a su vez en la formación de resinas poliéster de cadenas también con tamaño homogéneo cuando sean reaccionadas con la celulosa proveniente de la madera degradada.

Tabla 10. Señales de ^1H -RMN del oligómero.

Señal	Origen del H	δ , ppm
A	Ar	8.1
B	C(=O)OCH ₂ (simétricos)	4.7
C	C(=O)OCH ₂ (asimétrico)	4.5
D	C(=O)OCH ₂ CH ₂ O (no simétricos)	4.0
E	C(=O)OCH ₂ CH ₂ (terminal)	3.9
F	C(=O)OCH ₂ CH ₂ (terminal)	3.8
G	OCH ₂ CH ₂ O	3.5
H	-OH	3.0

4.3 Síntesis de Resina Poliéster

Las condiciones de síntesis de resina poliéster se variaron de acuerdo al tipo de producto obtenido de la degradación de madera, al producto obtenido al hacer reaccionar residuo proveniente del método Organosolv con oligómero se le denominará en adelante residuo celulósico, mientras que al producto obtenido al hacer reaccionar residuo proveniente del método Kurschner – Höffer con oligómero se le denominará celulosa. Ambos productos presentaron apariencia física diferente, por lo que se supuso que tendrían propiedades diferentes, por esta causa se discute la caracterización de ellos en secciones separadas.

4.3.1 Caracterización de Resina Poliéster sintetizada a partir del residuo celulósico proveniente del método Organosolv y oligómero.

4.3.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

Al hacer reaccionar el residuo celulósico resultante de la degradación de madera mediante el método Organosolv y el oligómero, se obtuvo un producto con apariencia de resina color café. En el espectro FT-IR de la Figura 23 se puede apreciar las bandas características de los grupos funcionales de resinas poliéster, presentando además aumento en la intensidad alrededor de 3000 y 2600 cm^{-1} , correspondientes a los grupos hidroxilo y metileno que forman parte de la estructura de la celulosa. Esta información no confirma que haya existido reacción química entre los dos componentes, solamente indica que el compuesto formado pertenece

al grupo de los poliésteres, ya que el espectro es típico de una resina poliéster, lo que a su vez es confirmado por la biblioteca del equipo Infrarrojo.

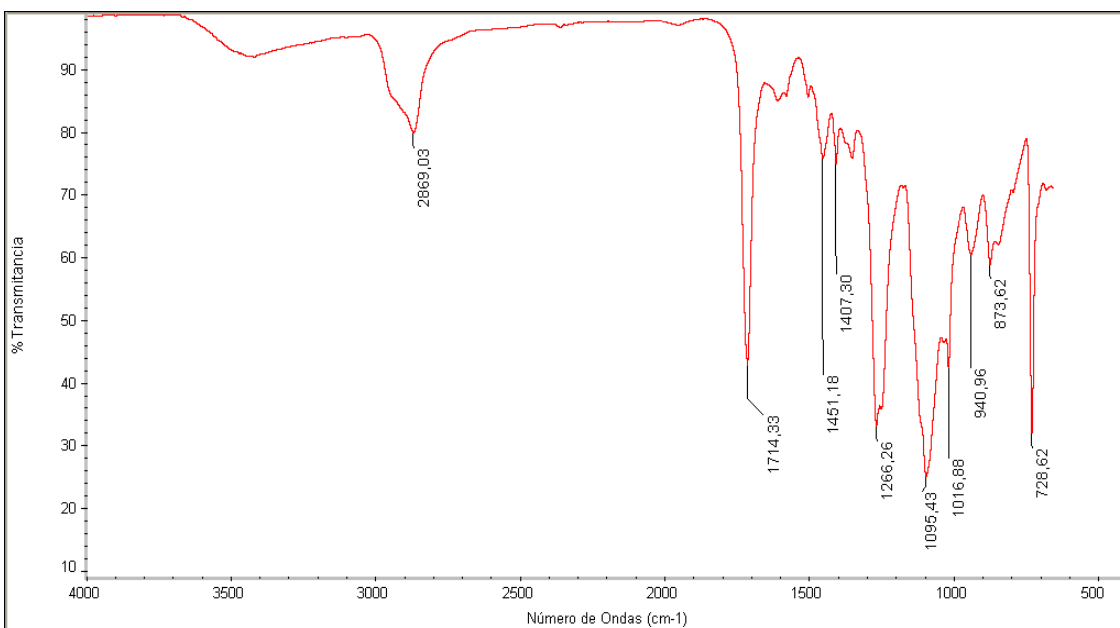


Figura 23. Espectro FT-IR de la resina poliéster sintetizada con residuo celulósico y oligómero.

4.3.1.2 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

En la Tabla 11 se condensa el resultado de la distribución de masa molecular en el producto resultante de la reacción entre el residuo celulósico y el oligómero, el cual resultó 1718 g/mol, en relación a la masa molecular del oligómero antes de la reacción (1,200 g/mol), esto no representa un aumento significativo; en primera instancia indica que no fue propiamente una reacción de poliesterificación, sino una esterificación simple lo que ocurrió entre el residuo celulósico y el oligómero, tomando en cuenta que la masa molecular de la unidad repetitiva de la celulosa es 162 g/mol, en promedio se unieron tres UR al oligómero. Por otro lado, la

polidispersidad del producto es menor de 1.5, sugiriendo que la mayoría de las cadenas de oligómero sufrieron reacción de esterificación.

Tabla 11. Distribución de masa molecular de la resina obtenida con residuo celulósico.

Mp	Mn	Mw	PD
623	1244	1718	1.381

4.3.1.3 Determinación del contenido de gel en la resina poliéster.

Como se describió en la parte experimental, se determinó el contenido de gel a la resina, el cual resultó de 73.44 % de gel, lo que indica que la mayor parte de las cadenas de la resina se encuentran de forma entrecruzada,^{43,44,45}. Este resultado es congruente con la estructura esperada del producto y se confirma con el resultado obtenido mediante Calorimetría Diferencial de Barrido. Es de suponer que una cadena de oligómero tendrá en ambos lados una molécula de la UR de la celulosa, lo que aumenta la funcionalidad y por lo tanto el grado de entrecruzamiento.

4.3.1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la Figura 24 se presenta el termograma de la resina poliéster, como puede apreciarse, la resina no muestra ninguna transición en el intervalo del análisis, el cual fue desde temperatura ambiente hasta 300 °C. Lo cual indica que este producto no presenta cambios entálpicos debido a que la resina presenta un alto grado de entrecruzamiento.⁴². Además de que no presentó temperatura de fusión antes de 300 °C.

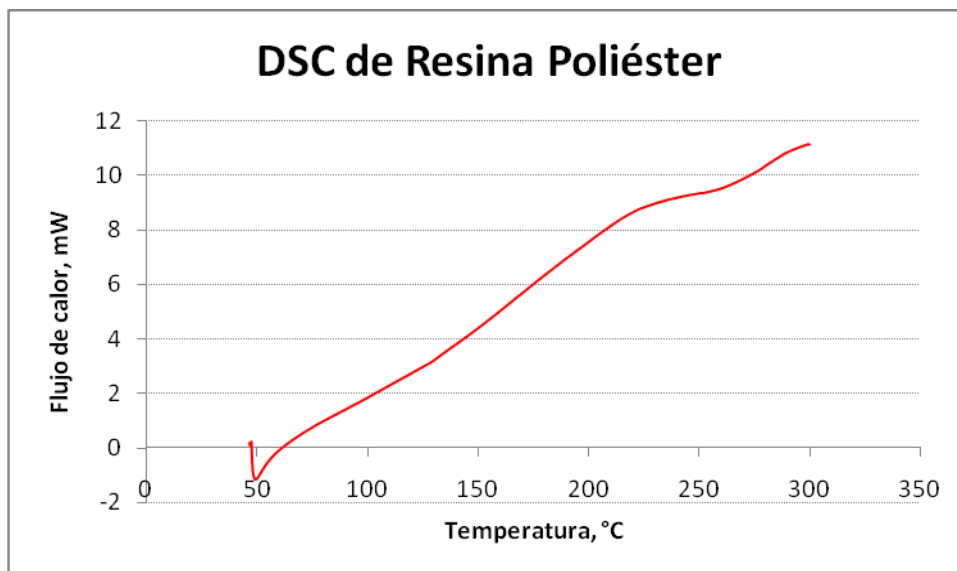


Figura 24. Termograma de la resina poliéster obtenida con residuo celulósico y oligómero.

4.3.2 Caracterización de Resina Poliéster sintetizada a partir de celulosa proveniente del método Kurschner – Höffer y oligómero

4.3.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

De la síntesis de resina usando la celulosa degradada de la madera por el método Kurschner – Höffer y oligómero, resultó un producto de consistencia granular color café, en el espectro de la Figura 25 se observa que el producto presenta las bandas características de grupos funcionales correspondientes a resinas poliéster, presenta además aumento en la intensidad de las bandas alrededor de 3000 y 2600 cm^{-1} , que corresponden a grupos hidroxilo y metileno, los cuales forman parte de la estructura de la celulosa, estas señales dan indicio de que el compuesto sintetizado tiene inclusión en su estructura de las unidades repetitivas que forman la celulosa.

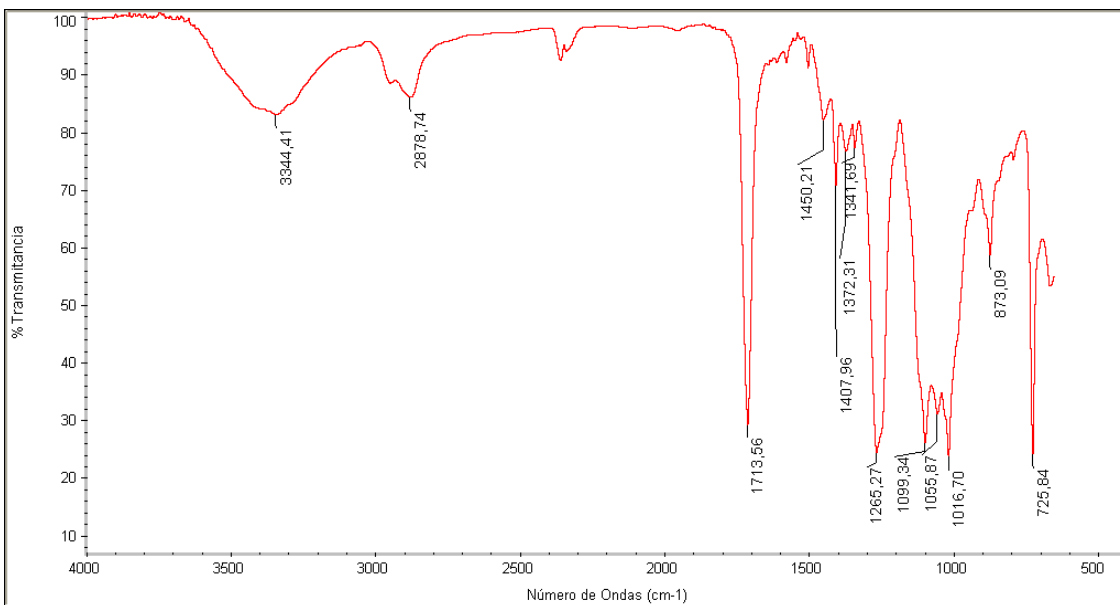


Figura 25. Espectro FT-IR de la resina poliéster sintetizada con celulosa y oligómero.

4.3.2.2 Determinación de gel en la resina poliéster.

La cantidad de gel del compuesto formado entre celulosa y oligómero resultó en 65.30 %, lo que indica que la mayor parte de las cadenas del compuesto se encuentran de forma entrecruzada, al igual que en la resina sintetizada con mezcla de residuos celulósicos y aserrín degradado (sección 4.3.1.3), este comportamiento está reportado por Fierro,⁴² información que se también se confirmó con el resultado de Calorimetría Diferencial de Barrido.

4.3.2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la Figura 26 se presenta el termograma de la resina poliéster sintetizada con celulosa y oligómero, como puede apreciarse no aparece ninguna transición térmica en el intervalo de análisis, mismo caso que la resina sintetizada con residuo

celulósico, indicando también que el producto no presenta cambios entálpicos debido a que tiene un alto grado de entrecruzamiento.

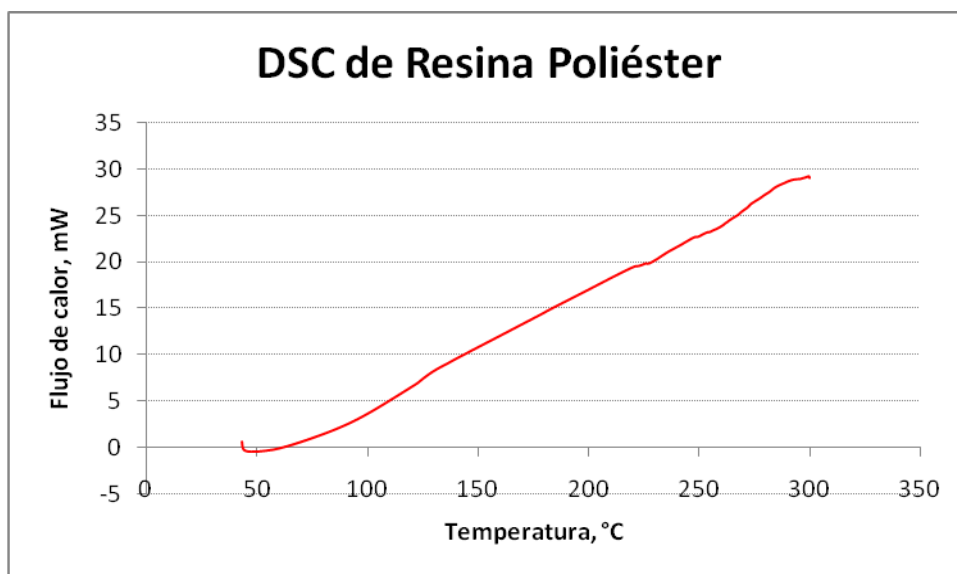


Figura 26. Termograma de la resina poliéster obtenida con celulosa y oligómero.

Como puede apreciarse en los resultados anteriores, ambos materiales presentan similares propiedades y por lo tanto se presume que tienen similar estructura, en estudios posteriores se determinará la estructura de estos materiales. Lo que se puede adelantar en el presente trabajo, es que la resina obtenida al hacer reaccionar celulosa proveniente del método Kurschner – Höffer y oligómero, es diferente en cuanto al grado de entrecruzamiento ya que fue insoluble en todos los disolventes disponibles: tolueno, THF, DMSO, hexano, cloroformo y cloruro de metileno; por lo tanto no fue posible determinar otros estudios tal como GPC y RMN. Con este material, en cambio se realizaron otras pruebas: dureza Shore D, adherencia a diferentes sustratos y resistencia al ataque con diversos disolventes.

La dureza Shore presentada fue 42, en la escala D. El producto se adhiere fuertemente a sustratos de tipos cerámicos y es resistente a pases con acetona, THF, metanol y tolueno.

Dichas características serán evaluadas en un trabajo a continuación de éste, junto con las propiedades mecánicas, debido a que estas evaluaciones ya no forman parte de la presente investigación.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Degradación de madera

La degradación química de la madera en forma de aserrín se llevó a cabo a nivel laboratorio utilizando dos métodos: Organosolv y Kurschner – Höffer, el producto obtenido por el método Organosolv es un líquido café oscuro que consta de celulosa, lignina y hemicelulosa, a este producto se le extrajeron los compuestos de menor masa molecular. Por el método Kurschner – Höffer fue posible extraer la celulosa (46 %) y lignina (34 %) purificadas, lo anterior fue corroborado con diversos análisis como FTIR, DSC, GPC y TGA. Los patrones de difracción de rayos X permitieron confirmar que la celulosa presente era de tipo I y que posee una estructura cristalina, ya que el índice de cristalinidad obtenido de 73.68% es similar a la celulosa estándar de 70.27%.

Degradación de PET

Durante la glicólisis de PET se obtienen oligómeros de naturaleza poliéster con grupos funcionales OH terminales, adecuados para la reacción de esterificación con la celulosa y/o derivados de la misma. El oligómero está formado por un promedio de seis unidades de etilenoftalato y su estructura es amorfa, de acuerdo a los resultados mostrados por GPC y DSC respectivamente.

Síntesis de Resina Poliéster

Mediante la reacción de esterificación entre los residuos de madera obtenidos por degradación química a través de dos métodos diferentes, y el oligómero obtenido de la degradación química del PET, se obtiene la formación de dos tipos de material; una resina poliéster cuya masa molecular indica que está formada por un trímero de BHET y tres unidades repetitivas de la celulosa en promedio y una resina cuya masa molecular no se determinó debido a su insolubilidad. Ambas resinas son de naturaleza poliéster, altamente entrecruzadas y presentan propiedades de adherencia a diferentes sustratos, resistencia al rayado, impermeabilidad al agua y alta dureza, determinada con un durómetro Shore escala D.

Trabajo a Futuro

La presente investigación sentó las bases para continuar con otros estudios con el fin de ampliar la información encontrada hasta el momento. La sucesión del trabajo incluirá el estudio de propiedades mecánicas de la resina sintetizada con el residuo obtenido por el método Organosolv, para la probable aplicación comercial como impermeabilizante. Por otro lado, en el producto sintetizado con el residuo de la madera obtenido por el método Kurschner – Höffer, se estudiará la posibilidad de obtener resinas biodegradables, esto debido a que presenta en su estructura inclusión de unidades repetitivas de celulosa, la cual se sabe que es un material biodegradable.

REFERENCIAS

¹ L. M. García, F. Márquez, L. Aguiar; Rendimiento de los productos de la descomposición térmica de la madera de *Eucalyptus saligna* Smith a diferentes alturas del fuste comercial; Revista Chapingo, Serie ciencias forestales y del ambiente, Vol. 15, Núm. 2, Pp. 147-154, 2009.

² Empresas CMPC

<http://www.papelnet.cl/celulosa/fase3.htm>. Dirección electrónica consultada el 16 de Febrero de 2009 a las 6:45pm

³ Lin, S.Y., Dence, Chen, C.I., Determination of total and aliphatic hydroxyl groups. Methods in Lignin Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 409-422, 1992.

⁴ I. Goldstein; Productos químicos derivados de la madera; Productos químicos de la madera; Unasyuva, 1979.

⁵ Instituto Nacional de Ecología

<http://www.ine.gob.mx/publicaciones/gacetas/422/envases.html>. Dirección electrónica consultada el 7 de Abril de 2009 a las 10:11am.

⁶ Instituto Nacional de Ecología

Análisis de los Mercados de Diversos Materiales Vírgenes y Reciclados para la Producción de Envases. 2002.

⁷ Biblioteca Digital de la Universidad EAFIT

bdigital.eafit.edu.co/bdigital/PROYECTO/P668.4192E775/marcoTeorico.pdf. Dirección electrónica consultada el 14 de Abril 2009 a las 5:14pm

⁸ V. Papinutti, L. A. Diorio, F. Forchiassin; Degradación de madera de álamo por *Fomes sclerodermeus*: producción de enzimas ligninolíticas en aserrín de álamo y cedro; Revista Iberoamericana en Micología; Facultad de ciencias Exactas y Naturales; Buenos Aires, Argentina, 2004.

⁹ C. Cruz, V. Pérez, R. Domínguez, T. Madera; Extracción y caracterización e la celulosa extraída de la vaina de frijol pelón (*Vigna unguiculata* L. WALP); Extensión Universitaria de los Ríos, 2006.

¹⁰ Alor, M.J; Caracterización química de la fibra dietética de subproductos obtenidos de la leguminosa *Vigna unguiculata* L. Walp. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería Química-UADY. Mérida, Yucatán, México. Pp. 28-30, 2000.

¹¹ J. Melendez y M. Sánchez; Degradación de Madera para la obtención de celulosa y derivados; Trabajo de investigación de laboratorio químico integrado, 2007.

-
- ¹² G. Giraldo; Cuantificación de celulosa proveniente de residuos de la industria del mueble; revista EIDENAR; Universidad del Valle; Cali, Colombia, 2009.
- ¹³ *Technical Association for the Pulp and Paper Industries.* (1999). Acid insoluble in wood and pulp. TAPPI Test Method T 222 om-98. TAPPI PRESS, Atlanta.
- ¹⁴ *Technical Association for the Pulp and Paper Industries.* (1999). Preparation of extractive free-wood. TAPPI Test Method T 264 om-97. TAPPI PRESS, Atlanta.
- ¹⁵ S. J. Chiu; W. H. Cheng; "Thermal degradation and catalytic cracking of poly(ethylene terephthalate)"; *Polymer Degradation and Stability*; 63, Pp. 407-12, 2003.
- ¹⁶ S. R. Shukla; A. M. Harad; Glycolysis of polyethylene terephthalate waste fibers; *J. Appl. Polym.*; 97, Pp. 513-517, 2005.
- ¹⁷ M. G. Sánchez; A. Rosales; Tesis Doctoral: Reciclado de PET para la obtención de recubrimientos fotocurables; Centro de Investigación en Química Aplicada; Saltillo, México, 2005.
- ¹⁸ J. C. Villa; F. Fuentes; Desempeño del acetato de plomo y de zinc en la degradación de PET reciclado; Centro de Laboratorios Especializados; San Nicolás, México, 2006.
- ¹⁹ J. Vitkauskien; G. Macijauskas; R. Lygaitis; "Polyethylene terephthalate waste recycling and application possibilities: a review"; *Material Science*; 14, Pp. 119-127, 2008.
- ²⁰ J. D. González, M. R. Kim, P. R. Bonelli, A. L. Cukierman; Comportamiento de mezcla de plástico post-consumo y biomasa lignocelulósica sometida a degradación térmica; *Avances en energías renovables y medio ambiente*; Vol. 8, N° 1, 2004.
- ²¹ M. Krácalík, L. Pospíšil, M. Slouf, J. Mikesová, A. Sikora, J. Simoník, I. Fortelný; Recycled poly(ethylene terephthalate) reinforced with basalt fibres: Rheology, structure, and utility properties; *Polymer Composites*; Volume 29, Issue 4, p437- 442, 2008.
- ²² B. Jo, S. Park, J. Park; Mechanical properties of polymer concrete made with recycled PET and recycled concrete aggregates; *Construction & Building Materials*; Vol. 22, Issue 12, p2281-2291, 2008.
- ²³ G. Odian; Principles of polymerization, Wiley Interscience, New York, E.U.A, Pp. 410-420, 3ª. Edición, 1991.
- ²⁴ M. G. Sánchez; N. A. Pérez; M. de la Fuente; J. M. Alfaro; Manual de laboratorio de polímeros; Facultad de Ciencias Químicas, Nuevo León, México; Pp. 40-46, Edición 2009.

-
- ²⁵ D. Skoog; J. Holler; T. Nieman; Principios de Análisis Instrumental; Mc Graw Hill, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, Pp. 409-461, Quinta Edición.
- ²⁶ D. Skoog; J. Holler; T. Nieman; Principios de Análisis Instrumental; Mc Graw Hill, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, Pp. 481-536, Quinta Edición.
- ²⁷ R. Evans, R. H. Newman, U. C. Roick; Changes in cellulose crystallinity during kraft pulping. Comparison of infrared, X-ray diffraction and solid state NMR results; *Holzforschung*, Vol. 49, Núm. 6, Pp. 498-504, 1995.
- ²⁸ R. H. Atalla, D. L. VanderHart; Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms; *Science*, Núm. 223, Pp. 283-285, 1984.
- ²⁹ B. L. Browning; *Methods of Wood Chemistry*, Chapter 24: Crystallinity and accessibility; Wiley Interscience, Interprice Publishers, Pp. 499-518, 1967.
- ³⁰ G. Buschle-Diller, S. H. Zeronian; Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers; *Journal of Applied Polymer Science*, Núm. 45, Pp 967-979, 1992.
- ³¹ M. Běhal; V. Ducháček; Crosslinking of poly(vinyl chloride) with metal oxides, sulfur, and organo sulfur compounds; *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 37, Issue 2, Pp. 429–442, 1989.
- ³² L. R. Carballo, U. Orea, E. Cordero; Composición química de tres maderas en la provincia de Pinar del Río, Cuba a tres alturas del fuste comercial. Parte 1: *Corymbia citriodora* Smith; *Revista Chapingo, Serie ciencias forestales y del ambiente*, Vol. 10, Núm. 1, Pp. 57-62, 2004.
- ³³ American Society for Testing Materials, ASTM D2765-95. Standard test methods for determination of gel and swell ratio of cross linked.
- ³⁴ M. Zárate, M. Torres; Influencia del estado sanitario de la madera en el pulpaje Kraft; *II Jornadas Técnicas de la Celulosa y el Papel*, Universidad de Concepción, Concepción, 1985.
- ³⁵ S. Wendt; Efectos del almacenamiento de madera en rollizos en el rendimiento y resistencia de pulpa Kraft de pino insigne; Tesis de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, 1983.
- ³⁶ J. Toledo; Efecto del almacenamiento prolongado en la madera de *Pinus radiata* D. Don sobre el proceso kraft; Facultad de Ciencias Forestales, Universidad Austral de Chile, 2005.
- ³⁷ Nour-Edinne El Mansouri; Tesis Doctoral: Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas; ISBN: 978-84-690-7626-2 DL: T.1416-2007, Universitat Rovira I Virgili, Terragona, 2006.

-
- ³⁸ U. Orea, L. R. Carballo, E. Cordero; Composición química de tres maderas en la provincia de Pinar del Río, Cuba a tres alturas del fuste comercial. Parte 3: *Eucalyptus saligna* Smith; Revista Chapingo, Serie ciencias forestales y del ambiente, Vol. 10, Núm. 2, Pp. 71-75, 2004.
- ³⁹ P. Sunkyu, J. O. Baker, M. E. Himmel; Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance; Biotechnology for Biofuels, Vol. 3, Núm. 10, Pp. 1-10, 2010.
- ⁴⁰ H. Yang, R. Yan, H. Chen; Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuels. 2007.
- ⁴¹ J. Morán, A. Vázquez, V.P. Cyras; Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra de sisal-caracterización; Asociación Argentina de Materiales, Universidad Nacional de Mar de Plata, Mar de Plata, Argentina, 2008.
- ⁴² X.F. Sun, R.C. Sun, Y. Su, J.X. Sun; Comparative study of crude and purified cellulose from wheat Straw; Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol. 52, Núm. 8, 2004.
- ⁴³ M. H. Fierro; Tesis Doctoral: Polímeros entrecruzados a base de PVC: Síntesis, caracterización y propiedades; Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 1997.
- ⁴⁴ D. A. Morales, H. F. Zuluaga; Estudio de propiedades térmicas y mecánicas en espumas de mezclas poliméricas entre copolímero de etileno-acetato de vinilo (EAV) y Caucho natural (CN); Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, Universidad de Antioquia, Núm. 37, Pp. 82-92, Medellín, Colombia, 2006.
- ⁴⁵ R. N. Brandalise; Degradación abiótica de muestras de polietileno de alta densidad post-consumo con alcohol polivinílico por radiación UV; Revista Iberoamericana del Polímero, Vol. 9, Núm. 4, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brazil, 2008.