



Universidad de Jaén

Escuela Politécnica Superior de Linares

Trabajo Fin de Grado

**USO DE UN POLÍMERO
BIODEGRADABLE PARA LA
DIFUSIÓN DE COMPUESTOS
ORGÁNICOS VOLÁTILES (VOC's)**

Alumno: Julia García Hernández

Tutor: Antonio J. Ortiz Hernández

Depto.: Química Inorgánica y Orgánica

Junio, 2016

Escuela Politécnica Superior de Linares

Grado en Ingeniería Química Industrial

TRABAJO FIN DE GRADO

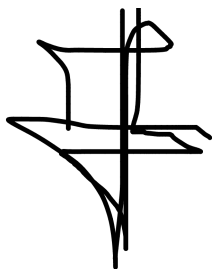
**USO DE UN POLÍMERO BIODEGRADABLE PARA LA
DIFUSIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES
(VOC's)**

Alumno: Julia García Hernández

Tutor: Antonio J. Ortiz Hernández

Dpto.: Química Inorgánica y Orgánica

Firma Alumno:



Firma Tutor:

Junio, 2016

ÍNDICE:

Índice de Figuras	7
Índice de Imágenes	8
Índice de Tablas	10
Índice de Gráficas	13
Resumen	15
Objetivos del Proyecto	15
1. Introducción y Antecedentes	16
2. Glicerina	18
2.1. Clasificación de la glicerina	18
3. Materiales poliméricos	19
3.1. Poliésteres	21
3.2. Biodegradabilidad polimérica	21
3.2.1. Biodegradabilidad	23
3.2.2. Degradación hidrolítica	24
3.3. Interacciones entre la matriz y componentes volátiles	24
4. Materiales y Métodos	25
4.1. Materiales	25

4.1.1. Ácido cítrico	25
4.1.2. Glicerina	26
4.1.3. Terpinoleno	27
4.1.4. Pelargonaldehído	29
4.1.5. 4 – metil – 5 – nonanol	30
4.1.6. Decano	30
4.2. Métodos	31
4.2.1. Reacción polimérica. Reacción ácido cítrico y glicerina. Caracterización	31
4.2.2. Estudio de los compuestos orgánicos volátiles que emiten dichos polímeros	35
4.3. Técnicas de caracterización	42
4.3.1. Preparación de muestras	42
4.3.2. Espectroscopia infrarroja	43
4.3.3. Calorimetría diferencial	44
4.3.4. Espectrometría de masas	44
4.3.5. Termogravimetría	45
4.3.6. Humedad	45
5. Resultados	46

5.1. Síntesis y estudio de los factores influyentes en la polimerización	46
5.1.1. Relación molar 1:1	46
5.1.2. Relación molar 2:1	47
5.2. Caracterización del polímero	48
5.2.1. Espectroscopía infrarroja	49
5.2.2. Calorimetría diferencial	49
5.2.3. Termogravimetría	51
5.2.4. Biodegradabilidad	52
5.2.5. Humedad	53
5.3. Emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC's)	54
5.3.1. Emisión de VOC's en el polímero con 4 – metil – 5 – nonanol	55
5.3.1.1. Emisión de VOC's en el polímero de relación molar 1:1	59
5.3.1.2. Emisión de VOC's en el polímero de relación molar 2:1	61
5.3.1.2.1. Emisión de VOC's en el polímero de relación molar 2:1 en condiciones de congelación	61

5.3.1.2.2. Emisión de VOC's en el polímero de relación molar 2:1 en condiciones no anhidras	64
5.3.2. Emisión de VOC's en el polímero con nonanal	66
5.3.3. Emisión de VOC's en el polímero con terpinoleno	72
5.4. Cuantificación de VOC's por el método del patrón interno	79
5.4.1. Cuantificación de VOC's por el método del patrón interno para el polímero del 4 – metil – 5 – nonanol	80
5.4.2. Cuantificación de VOC's por el método del patrón interno para el polímero del nonanal	82
5.4.3. Cuantificación de VOC's por el método del patrón interno para el polímero del terpinoleno	84
5.5. Discusión de los resultados	87
6. Estudios de campo	88
7. Conclusiones	91
8. Bibliografía	82

Índice de Figuras:

Número	Nombre	Página
1	Estructura del monómero, dímero y poliéster derivados del ácido láctico	17
2	Clasificación de la glicerina	19
3	Diagrama de la degradación de los polímeros	23
4	Estructura del ácido cítrico	26
5	Estructura del terpinoleno	28
6	Estructura del nonanal	29
7	Estructura del 4 – metil – 5 – nonanol	30
8	Reacción polimérica de condensación del polímero biodegradable con base: glicerol y ácido cítrico	34
9	Diagrama esquemático de la jeringa de SPME	38
10	Esquema del proceso de la extracción de volátiles para su posterior uso en el cromatógrafo de gases	39
11	Esquema del proceso del análisis por espectrometría de masas	45

Índice de Imágenes

Número	Nombre	Página
1	Esquema del mecanismo de difusión.	25
2	Apariencia del ácido cítrico	26
3	Glicerina usada para la elaboración del polímero	28
4	Terpinoleno usado	29
5	Nonanal usado en la elaboración del polímero	30
6	Patrón interno empleado	31
7	Montaje del equipo para la elaboración del polímero	32
8	Momento en el que se produce la agitación continua junto al calentamiento homogéneo de la mezcla: glicerina y ácido cítrico	33
9	Mezcla homogénea producida tras un tiempo de agitación y calentamiento homogéneo.	33
10	Apariencia del polímero tras la aparición de agua como subproducto	34
11	Polímero finalizado	36
12	Montaje del equipo para recoger volátiles	37
13	Inyección de la jeringa de SPME en el cromatógrafo de gases	40
14	Jeringa usada para el cromatógrafo de gases	41
15	Calorimétrico diferencial empleado	50

16	Determinación de la humedad presente en los polímeros	53
17	Proceso de recolección de VOC's	54
18	Apreciación de la fibra de SPME	55
19	Picudo rojo	90

Índice de Tablas

Número	Nombre	Página
1	Contenido en glicerol de las distintas glicerinas	19
2	Polímeros típicos de adición y de condensación.	20
3	Proceso de polimerización	43
4	Proceso de polimerización. Relación molar 1:1	47
5	Proceso de polimerización. Relación molar 2:1	48
6	Datos calorimetría diferencial	51
7	Cálculo de la humedad.	53
8	Datos obtenidos en la espectrofotometría de masas	56
9	Datos para la recta de calibrado del 4 – metil – 5 – nonanol	58
10	Emisión de VOC's en el polímero 1:1 del 4 – metil – 5 – nonanol	59
11	Concentración de la emisión de VOC's en el polímero del 4 – metil – 5 – nonanol	61
12	Emisión de VOC's en el polímero 2:1 del 4 – metil – 5 – nonanol en estado congelado	62
13	Concentración de la emisión de VOC's en el polímero del 4 – metil – 5 – nonanol	63
14	Emisión de VOC's en el polímero 2:1 del 4 – metil – 5 – nonanol en condiciones no anhidras	64

15	Concentración de la emisión de VOC's en el polímero del 4 – metil – 5 – nonanol	66
16	Datos obtenidos en la espectrofotometría de masas	67
17	Datos para la curva de calibrado del nonanal	69
18	Emisión de VOC's en el polímero 2:1 del nonanal	70
19	Concentración de la emisión de VOC's en el polímero del nonanal	71
20	Datos obtenidos en la espectrofotometría de masas	73
21	Datos para la curva de calibrado del terpinoleno	75
22	Emisión de VOC's en el polímero 2:1 del terpinoleno	77
23	Concentración de la emisión de VOC's en el polímero del terpinoleno	78
24	Concentración del patrón interno	80
25	Datos para la realizar la recta de calibrado del patrón interno	80
26	Áreas del polímero con el 4 – metil – 5 – nonanol junto al patrón interno	82
27	Concentración de VOC's obtenida	82
28	Datos para la realizar la recta de calibrado con patrón interno	83
29	Áreas del polímero con nonanal junto al patrón interno	84
30	Concentración de VOC's obtenida	84

31	Datos para la realizar la recta de calibrado con patrón interno	85
32	Áreas del polímero con terpinoleno junto al patrón interno	86
33	Concentración de VOC's obtenida	86
34	Capturas de picudos rojos	88

Índice de Gráficas

Número	Nombre	Página
1	Espectroscopia infrarroja	49
2	Calorimetría diferencial en el polímero 1:1	50
3	Calorimetría diferencial en el polímero 2:1	51
4	Análisis termogravimétrico	52
5	Ejemplo de los cromatogramas de los polímeros con 4 – metil – 5 – nonanol	56
6	Espectrometría de masas del polímero con 4 – metil – 5 – nonanol	57
7	Recta de calibrado del 4 – metil – 5 – nonanol	59
8	Emisión de VOC's del 4 – metil – 5 – nonanol a lo largo del tiempo	60
9	Emisión de VOC's del 4 – metil – 5 – nonanol a lo largo del tiempo	63
10	Emisión de VOC's del 4 – metil – 5 – nonanol a lo largo del tiempo	65
11	Ejemplo de los cromatogramas de los polímeros con nonanal	67
12	Espectrometría de masas del polímero con nonanal	68
13	Recta de calibrado del nonanal	69
14	Emisión de VOC's del nonanal a lo largo del tiempo	71

15	Ejemplo de los cromatogramas de los polímeros con terpinoleno	73
16	Espectrometría de masas del polímero con terpinoleno	75
17	Recta de calibrado del terpinoleno	76
18	Emisión de VOC's del terpinoleno a lo largo del tiempo	77
19	Comparación de resultados	79
20	Recta de calibrado del 4 – metil – 5 – nonanol junto al patrón interno	81
21	Recta de calibrado del nonanal junto al patrón interno	83
22	Recta de calibrado del terpinoleno junto al patrón interno	85
23	Comparación entre las distintas formas de captura de picudo rojo	89
24	Cuantitativo de picudo rojo	90

RESUMEN.

Título: *USO DE UN POLÍMERO BIODEGRADABLE PARA LA DIFUSIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (VOC's)*

Autor: **JULIA GARCÍA HERNÁNDEZ.**

La síntesis y desarrollo de biopolímeros es un campo de especial interés en el campo de termopolímeros biodegradables. La investigación desarrollada en este Trabajo de Fin de Grado implica la síntesis de un biomaterial y el estudio de su viabilidad como matriz polimérica para la difusión de compuestos volátiles orgánicos (VOC's). La síntesis de este biopolímero a partir de ácido cítrico y glicerol, mediante la reacción de condensación propuesta, no requiere el uso de ningún catalizador y genera agua como único subproducto. Los compuestos volátiles a estudio, nonanal, terpinoleno y 4-metil-5-nonan-1-ol han sido seleccionados con el objetivo de estudiar el comportamiento de homólogos con distinta polaridad. Los resultados muestran que, para los tres grupos funcionales a estudio, el biopolímero muestra una difusión adecuada a los objetivos propuestos. Por último ensayos de campo, confirman la validez de esta matriz como difusor de atrayentes de insectos.

OBJETIVOS DEL PROYECTO.

Utilizando como base un biopolímero biodegradable resultante de la reacción de glicerina y ácido cítrico, el objetivo de este proyecto es estudiar la difusión de VOC's a través de esta matriz polimérica.

Los objetivos del proyecto son los siguientes:

1. Síntesis del biopolímero.
2. Estudiar los procesos absorción/desorción en este polímero.
3. Determinar que grupos funcionales presentan difusión > 70%.
4. Estudiar la cantidad de VOC's absorbido de forma irreversible.
5. Determinar la cinética de emisión para el caso de los ésteres de cadena corta.

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

La palabra polímero engloba una extensa variedad de materiales tanto naturales como sintéticos. Muchos de ellos han sido y siguen siendo de gran utilidad en nuestra sociedad. Dentro de este término se pueden incluir sustancias tan conocidas como la celulosa, el almidón, las proteínas, el algodón, las pinturas, adhesivos, etc.

La importancia que tienen estos materiales actualmente se aprecia debido al hecho en que la producción mundial en 1995 fue de 110 millones de toneladas, mientras que en el año 2000 se alcanzaron los 180 millones de toneladas. Si nos centramos en España, la producción de plásticos en 1995 fue de 2.6 millones de toneladas, mientras que en el año 2000 se alcanzaron los 2.7 millones de toneladas.

Aunque ha sido en el siglo XX cuando estos materiales han llegado a su apogeo, no significa que anteriormente no se hayan utilizado. La Segunda Guerra Mundial trajo consigo un avance en la investigación de estos materiales. Durante esta Guerra, el descubrimiento más importante fue la obtención del caucho sintético. En los años 80 fueron tomando importancia en el mercado otros tipos de polímeros adecuados a prestaciones más exigentes, como altas temperaturas, resistencia a disolventes, altas propiedades mecánicas, etc. Dando lugar a su uso en áreas como la automoción, la aeronáutica, la medicina, etc. [1]

En los últimos años, la búsqueda de polímeros biodegradables de origen natural ha sido un campo muy demandado ya que existen diversos problemas en el medio ambiente causados por polímeros no biodegradables, como por ejemplo algunos plásticos procedentes del petróleo. [2]

Desde hace varios años se han empleado las propiedades de los polímeros de origen natural, aunque no fue hasta comienzos del siglo XX cuando se elaboraron los primeros polímeros de origen sintéticos, los cuales fueron obtenidos por una modificación química. Posteriormente comenzó el auge del desarrollo de los plásticos sintéticos desde el comienzo de la segunda Guerra Mundial, con el descubrimiento del nylon (polímero sintético).

En la actualidad se crean un gran número de trabajos de investigación orientados a disminuir el número de residuos plásticos y a la fabricación de productos menos agresivos con el medio ambiente. [3]

Los recientes avances tanto en la ciencia como en la tecnología de los materiales, han permitido contar con una amplia gama de métodos de síntesis de polímeros biodegradables. Fue en el año 1997, cuando las empresas “Cargill” y “Dow Chemical” se asociaron y desarrollaron el ácido poliláctico (PLA), el cual es un poliéster biodegradable. Se trata del primer termoplástico biodegradable (PLA) sintetizado a partir de materiales renovables de origen vegetal. Tales como desecho de maíz, almidón, etc. El PLA (Figura 1) tiene unas propiedades mecánicas semejantes al PET, pero con un proceso sintético mucho menos exigente energéticamente. A continuación en la Figura 1 se muestra estas estructuras. [4]

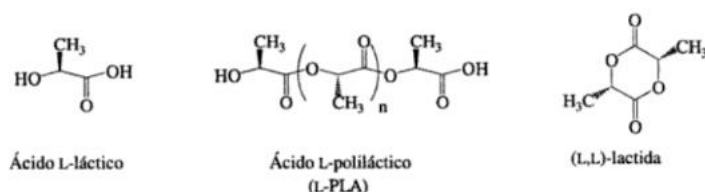


Figura 1: Estructura del monómero, dímero y poliéster derivados del ácido láctico [4]

El poliácido láctico (PLA) es un poliéster alifático termoplástico derivado de recursos renovables. Se pueden biodegradar bajo ciertas condiciones, tales como la presencia de oxígeno, y es difícil de reciclar. Una de las características que ha suscitado gran interés en el PLA es su capacidad de biodegradarse bajo condiciones adecuadas a diferencia del resto de los polímeros. Lo que le confiere una gran ventaja desde el punto de vista ecológico. Además es un polímero obtenido de recursos renovables. Un factor negativo del PLA es que durante su fase de interrupción biológica, el PLA lanza dióxido de carbono y metano durante este proceso, sustancias que participan al efecto invernadero. [5]

Como antecedentes a la realización de un polímero a partir de glicerina y ácido cítrico, tenemos actualmente distintas líneas de investigación en la ingeniería biomédica, en las que se utiliza la glicerina como reactivo para la síntesis de elastómeros biodegradables, creando un polímero a base de ácido cítrico. Esto ha tenido un impacto considerable en campos tan importantes como la ingeniería de tejidos y la administración de fármacos [6]

En el año 2005, Justin R. Barone, contempló que las moléculas que contienen hidrógeno y oxígeno, como el glicerol o sorbitol, reaccionaban con el ácido cítrico para producir polímeros conteniendo grupos ésteres. Las materias formadas eran poliésteres biodegradables. [7]

En el 2007, Vaughn Steven, Holser Ronald, estudiaron las propiedades químicas y físicas de polímeros a base glicerol y ácido cítrico. Observaron que a temperaturas menores a 100° C no hay una polimerización, a mayores temperaturas se crean polímeros porosos, y a temperaturas bajas forman polímeros más densos. En específico, los polímeros a base de ácido cítrico se descomponen en agua. [8]

Un trabajo pionero, realizado en esta Escuela, muestra la utilidad de la glicerina cruda, producto concomitante de la obtención del biodiesel como reactivo para la formación del polímero glicerol/ácido cítrico. [9]

A las ventajas en esta investigación además de obtener un polímero biodegradable hemos trabajado para obtener un polímero biodegradable el cual es capaz de emitir o liberar compuestos orgánicos volátiles. Además, se han comprobado que a medida que transcurre el tiempo, la cantidad recogida de volátiles va disminuyendo de forma progresiva.

2. GLICERINA

La glicerina es el nombre comercial que reciben las mezclas de un alto contenido en glicerol. El glicerol se obtiene principalmente como un coproducto producido en la industria de los biocombustibles. La glicerina se considera una sustancia versátil ya que se utiliza para múltiples usos. Se trata de un componente muy estable y es muy compatible con muchos otros productos químicos. [10]

2.1. Clasificación de la glicerina

Se pueden encontrar tres tipos fundamentales de glicerina según su grado de pureza:

- Glicerina cruda.
- Glicerina en función de su grado de pureza.
- Glicerina refinada.

En la Figura 2 se contempla los tres tipos de glicerina mencionados anteriormente, junto con el tipo de aplicaciones para las cuales se emplean habitualmente.

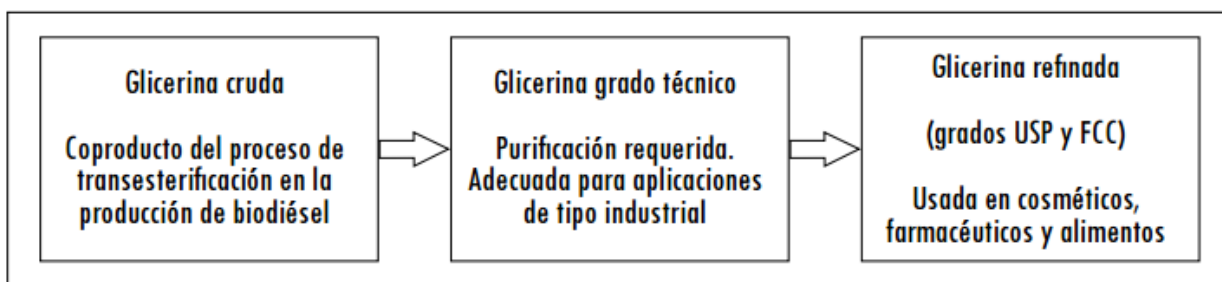


Figura 2: Clasificación de la glicerina. [11]

En la tabla 1, tenemos los diferentes tipos de glicerina existentes con sus respectivas concentraciones de glicerol que cada una posee.

Tabla 1: Contenido en glicerol de las distintas glicerinas. [11]

Propiedades	Glicerina cruda	Glicerina grado técnico	Glicerina refinada grado USP (99,7%)
Contenido de glicerol	40%-88%	98% mín.	99,7%

La glicerina cruda es el coproducto obtenido durante el proceso de producción de biodiésel. La glicerina grado técnico es un producto de alta pureza con la mayoría de sus contaminantes completamente eliminados. La glicerina refinada es un producto de calidad farmacéutica adecuada para usarla en alimentos, cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos y otras aplicaciones especiales.

3. MATERIALES POLIMÉRICOS. POLIÉSTERES

Los polímeros son descritos como unas sustancias las cuales poseen grandes pesos moleculares formados por unas unidades básicas conocidas como monómeros. [12] En la naturaleza nos encontramos con distintos tipos de polímeros centrándonos en su origen, como son:

- Polímeros naturales: son aquellos que provienen directamente de los vegetales o de los animales, como la celulosa, almidón o el caucho natural.
- Polímeros artificiales: son aquellos que se obtienen mediante modificaciones de procesos químicos, como la nitrocelulosa.
- Polímeros sintéticos: son aquellos que se obtienen por procesos de polimerización controlados en el laboratorio a partir de una serie de materias primas de bajo peso molecular, como el nylon, polietileno, cloruro de polivinilo, etc. [13]

Las propiedades y las características de los polímeros van variando dependiendo de la composición de dicho polímero y del método de preparación. [12]

La polimerización es un proceso químico en el cual, mediante calor, luz o un catalizador, se unen múltiples moléculas de un monómero para formar una cadena de múltiples eslabones, con gran peso molecular y con propiedades distintas, llamadas polímeros. Hay muchos mecanismos de polimerización, pero los más habituales son:

- Polimerizaciones de adición: en esta polimerización, todos los átomos del monómero se convierten en partes del polímero. Ocurren por un mecanismo en el que interviene la formación inicial de algunas especies como radicales libres o iones.
- Polimerizaciones de condensación: en esta polimerización, algunos de los átomos del monómero no forman parte del polímero sino que se produce una liberación en forma de agua, CO₂, ROH, etc. [13]

Tanto en un método como en otro, las sustancias de pequeño peso molecular son transformadas en sustancias de mayor peso molecular. [11] En la siguiente tabla, se muestran los diferentes ejemplos de polímeros de adición y polímeros de condensación.

Tabla 2: Polímeros típicos de adición y de condensación [11]

Clasificación de los polímeros	Monómero (s)	Polímero
Adición	Etileno $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	Polietileno $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
	Cloruro de vinilo $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{Cl} \end{array}$	Policloruro de vinilo (PVC) $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
Condensación	Tereftalato de dimetilo $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$ + Etilenglicol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Dacrón (poliéster) $\left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O} \right]_n$
	Acido adípico $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ + Hexametildiamina $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	Nylon 66 (poliamida) $\left[\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH} \right]_n$

Los polímeros presentan diferentes propiedades tales como: estabilidad térmica, propiedades mecánicas y resistencia a la acción química entre otras.

La clasificación de los polímeros según sus propiedades físicas es la siguiente:

- Elastómeros.
- Termoplásticos.
- Termoestables.

Por un lado, los elastómeros y los termoplásticos están formados por moléculas que forman unas largas cadenas con poco entrecruzamiento entre sí. Cuando estas se calientan, se produce un ablandamiento sin que se produzca una descomposición, y de esta forma pueden ser moldeados. [13]

Por otro lado, los termoestables se producen a partir de sustancias semifluidas de peso molecular bajo, las cuales alcanzan, mediante una serie de procesos adecuados, un elevado grado de entrecruzamiento molecular produciéndose de esta forma materiales duros.

3.1. Poliésteres

Los poliésteres forman un grupo muy importante de polímeros y se caracterizan por la presencia de enlaces tipo éster (-CO-O-) en la cadena principal. El especial interés presente, consiste en que los grupos éster son degradables hidrolíticamente de manera que los poliésteres no presentan interacciones intermoleculares fuertes y por lo tanto, sus propiedades son mucho más sensibles a su estructura. [14]

3.2. Biodegradabilidad polimérica

Los polímeros biodegradables representan un campo cada vez mayor. Un gran número de polímeros biodegradables (por ejemplo, celulosa, quitina, almidón, polihidroxialcanoatos, polilactida, poli (ϵ -caprolactona), colágeno, y otros polipéptidos) se han sintetizado o se forman en el ambiente natural durante los ciclos de crecimiento de los organismos. Se han identificado algunos microorganismos y enzimas capaces de degradar tales polímeros. Los polímeros biodegradables se pueden clasificar según su origen en tres clases: los polímeros producidos de forma natural renovable, polímeros sintéticos derivados de recursos renovables, y polímeros sintéticos derivados de los recursos basados en el petróleo.

La peculiaridad esencial con la que pueden rivalizar los polímeros frente a otros materiales (tales como metales o vidrio) es una adecuada relación propiedades-peso. Por un lado, un peso ligero es fundamental por ejemplo para ahorros del coste del transporte o bien para las construcciones en las cuales se requieren materiales ligeros. Por otro lado tenemos las propiedades del polímero, en las que diversos investigadores siempre han ido buscando el aumento de vida de determinados polímeros, realizando mejoras de su resistencia química, física y mecánica. Cabe destacar que la longevidad de los polímeros puede traer consecuencias negativas como la derivación de problemas. Es por esto por lo que los científicos han cambiado el enfoque y lo que se pretende es realizar síntesis de polímeros degradables. Ya sean degradados como consecuencia de la temperatura (mediante degradación térmica), por contacto con el agua (por degradación hidrolítica) o bien por efectos medioambientales como la luz solar (es decir, por fotodegradación) o por los propios microorganismos (biodegradación). [15]

La degradación de un polímero se conoce debido a los cambios que se producen en la estructura química por la acción de determinadas condiciones medioambientales, es decir, se produce la pérdida de uno o varios átomos de carbono. Es decir, para que un polímero sea considerado degradable debe poseer grupos en la cadena principal que se puedan romper de manera sencilla debido a la acción de agentes externos ya sea de naturaleza química o física. Se deben obtener una serie de propiedades durante el tiempo de uso del polímero y posterior a esto, un cambio de estructura química para que se descompongan en componentes que sean concordantes con el medio ambiente. A continuación se muestra en la Figura 3 un pequeño diagrama del mecanismo de degradación de los polímeros:



Figura 3: Diagrama de la degradación de los polímeros [14]

En un polímero pueden existir tanto cambios físicos como cambios químicos por consecuencia de la degradación. Los cambios físicos se basan en la formación de grietas, cambios de color, pérdida de propiedades como resistencia a la tracción y al alargamiento, pérdida del brillo superficial y superficie pegajosa. Sin embargo, los cambios químicos se deben a la rotura de cadenas y a la aparición de reacciones de entrecruzamiento entre otros.

Hay que hacer especial hincapié, en que cuanto más pequeño sea el peso molecular de un polímero, menor tiempo de degradación tendrá, es decir, la degradación será mucho más rápida que la de un polímero con mayor peso molecular.

3.2.1. Biodegradabilidad

La biodegradabilidad hace referencia a la transformación y el deterioro que se produce en el polímero por la acción de enzimas o microorganismos como por ejemplo bacterias, hongos y algas. Existen diferentes tipos de biodegradaciones:

- Biodegradación parcial, consiste en la alteración de la estructura química del material y la pérdida de propiedades específicas.

- Biodegradación total, se da cuando el material es degradado totalmente por la acción de microorganismos y se produce CO₂ (en condiciones aeróbicas) y metano (en condiciones anaeróbicas), agua, sales minerales y biomasa. [14]

3.2.2. Degradación hidrolítica.

La degradación hidrolítica de un polímero se obtiene debido al contacto del material con un medio acuoso. El agua penetra dentro de la matriz y se produce un inflamamiento, lo que conlleva a la ruptura de los puentes de hidrógeno intermoleculares, la hidratación de las moléculas y por último se produce la hidrólisis de los enlaces inestables. La ruptura de los grupos funcionales por la hidrólisis se da tanto en los grupos que se encuentran en la cadena principal como en los sustituyentes laterales.

La degradación hidrolítica implica que se produzca la hidrólisis en los grupos funcionales que se encuentran en la cadena principal, ya que es necesario que la cadena principal se rompa por diferentes puntos. [14]

3.3. Interacciones entre matriz y componentes volátiles

Diversas áreas de la ingeniería química han manifestado en los últimos años un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales ligados a procesos los cuales aprovechan y regulan la permeabilidad de líquidos, gases y vapores a través de los polímeros. Actualmente, se considera que los polímeros se encuentran entre los materiales que más han ayudado a crear y desarrollar tecnologías que se basan en estos fenómenos de transporte. [1]

Cuando nos encontramos con moléculas de un líquido que permean a través del polímero, el proceso global que tenemos es el resultado de dos procesos diferentes, por un lado, la solubilidad del fluido en la cara expuesta por el material polimérico y por otro lado, la posterior difusión de esas moléculas, es decir los compuestos orgánicos volátiles a lo largo de todo el polímero. A ambos fenómenos juntos se les conoce como permeabilidad.

La difusión de los compuestos orgánicos volátiles es un concepto cinético el cual puede ser considerado como un transporte molecular estadístico que es debido al movimiento al azar que tienen las moléculas. El flujo de masa que hay a nivel macroscópico suele darse por la fuerza impulsora que promueve el movimiento de estas moléculas en una determinada dirección. Como observamos en la Imagen 1, si hay más moléculas que tienden a ir hacia un lado que hacia otro, tendremos un flujo neto de gas en un sentido determinado.

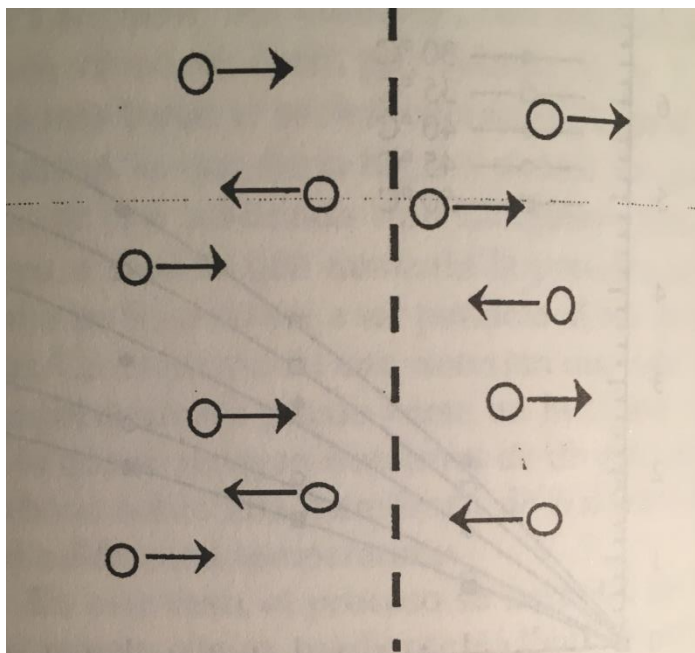


Imagen 1 : Esquema del mecanismo de difusión. [1]

Por lo tanto, la difusión viene definida por un coeficiente de difusión, que describe el área que cubre un penetrante al desplazarse en un determinado tiempo. También se puede definir como la resistencia que posee el medio, es decir, el polímero al movimiento penetrante. Por lo que, cuanto mayor sea la resistencia que ofrece el medio, menos área tendrá, y por lo tanto, el coeficiente de difusión valdrá menos. El coeficiente de difusión es un parámetro muy sensible y se encuentra íntimamente ligado al tamaño molecular del compuesto orgánico, y a la naturaleza y condiciones del medio en el que se muevan las moléculas, de tal forma que cualquier pequeño cambio que afecte a las condiciones a las que ha sido sometido, puede hacer que se produzca un cambio en el valor sumamente grande. Por lo que para que se produzca una difusión buena, las condiciones a las que se han de someter estos polímeros deben de ser las mismas.

4. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS CARACTERIZACIÓN.

4.1 Materiales.

4.1.1 Ácido Cítrico.

Se trata de un triácido con un grupo hidroxilo en 3, que se encuentra presente en la mayoría de las los cítricos tales como el limón y la naranja o la lima. Su fórmula química es $C_6H_8O_7$ y su estructura:

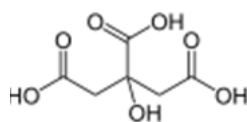


Figura 4: Estructura del ácido cítrico

Es un polvo cristalino blanco, como se puede ver en la Imagen 2. Puede existir en forma anhidra, o como monohidrato que contenga una molécula de agua por cada molécula de ácido cítrico. La forma anhidra se cristaliza en presencia con agua caliente, mientras que en la forma monohidrato se produce la cristalización del ácido cítrico con el agua fría. [16]



Imagen 2: Apariencia del ácido cítrico. [16]

Las características típicas de un ácido cítrico anhidro comercial son:

- Peso molecular: 192,13 g / mol
- Solubilidad en agua: 162 g / 100 ml a 25 ° C.
- Pureza: 99%
- Humedad: 0,3% máx.
- Punto de fusión: 153 ° C
- Color blanco.
- Apariencia: Cristales.

Es muy soluble en agua y alcohol. Debe ser almacenado en recipientes herméticos lejos del calor y la humedad (a 24°C y 55% de humedad relativa). [17]

Químicamente, el ácido cítrico comparte las características con otros ácidos carboxílicos. Se produce la descomposición cuando se calienta a más de 175 ° C y se produce dióxido de carbono y agua. [18]

Las aplicaciones en la industria son múltiples, se emplean tanto en la industria alimenticia, como en la industria farmacéutica entre otros, y como en nuestro caso, puede ser usado para la elaboración del polímero biodegradable.

4.1.2 Glicerina.

Es también conocida como Glicerol, se trata de un triol en el cual se encuentran presentes tres hidroxilos. [19]

La glicerina se obtiene principalmente de aceites y grasas como producto intermedio en la fabricación de jabones y ácidos grasos. Puede ser obtenida de fuentes naturales por fermentación, o por ejemplo melaza de remolacha azucarera en la presencia de grandes cantidades de sulfito de sodio. Sintéticamente, la glicerina se puede preparar mediante la cloración y saponificación de propileno. [18]

Es importante destacar la obtención de glicerina como subproducto de la elaboración de biodiesel con aceite vegetal. La glicerina se emplea para productos como cosméticos, lubricantes, pinturas, productos alimentarios, surfactantes y fibras sintéticas entre otros. [19]

Tiene una consistencia líquida y la capacidad de atraer agua del entorno. Es inodora y posee un alto coeficiente de viscosidad. Se puede disolver en agua y en otros alcoholes, pero no se puede disolver en aceites. [16]

Las características típicas de la glicerina son:

- Estado físico: líquido denso.
- Color: incoloro.
- Punto de ebullición: 290 ° C
- Punto de fusión: 18 ° C
- pH: Neutro.
- Densidad relativa: 1.25 g/cm³.
- Solubilidad: soluble en agua y alcohol. Insolubles en éter, benceno, cloroformo y volátiles aceites.
- Masa molecular: 92.09 g / mol. [17]

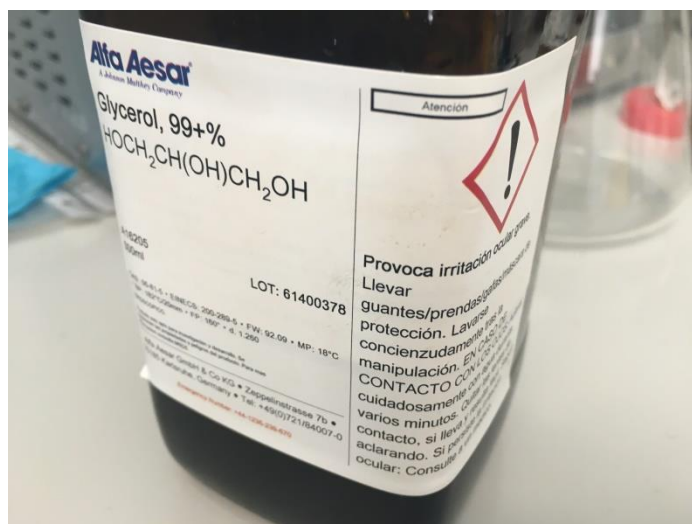


Imagen 3: Glicerina usada para la elaboración del polímero

4.1.3 Terpinoleno.

El terpinoleno es un grupo de isómeros de hidrocarburos que se clasifican como terpenos. Sus propiedades físicas son las siguientes:

- Punto de fusión: -213 °C.
- Masa molecular: 136.23 g/mol.
- Punto de ebullición: -100°C.

Su estructura química se puede ver en la figura 4: [20]

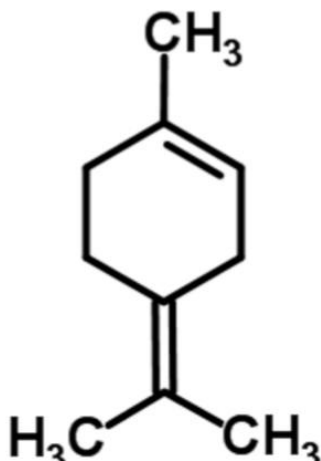


Figura 5: Estructura del terpinoleno [30]

Se ha encontrado que el terpinoleno es el componente principal de la secreción cefálica del “Australian termite *Amitermes herbertensis*” y además es la feromona que atrae al escarabajo de la corteza. [21]



Imagen 4: Terpinoleno usado

4.1.4 Pelargonaldehído (nonanal)

El pelargonaldehído, más comúnmente conocido como nonanal, es un aldehído. Su estructura es la siguiente:

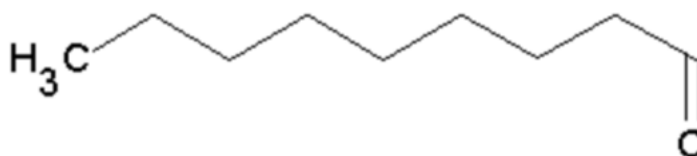


Figura 6: Estructura del nonanal [22]

Los aldehídos están muy implicados en la polimerización de las reacciones químicas. Estas reacciones son exotérmicas y suelen ser catalizadas por un ácido. Los aldehídos son oxidables fácilmente y dan lugar a ácidos carboxílicos. [23]

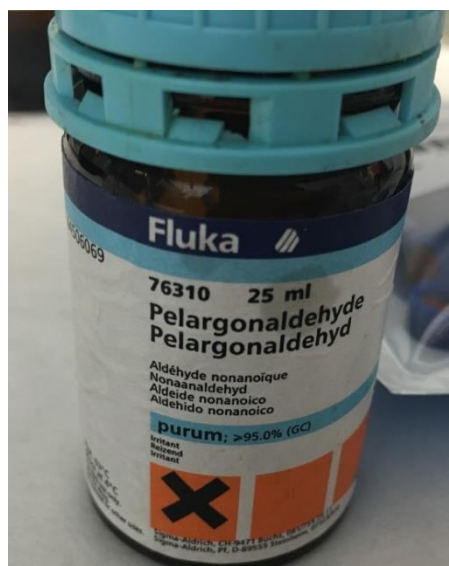


Imagen 5: Nonanal usado en la elaboración del polímero

4.1.5 4-metil-5-nonanol

La estructura de este compuesto es la siguiente:

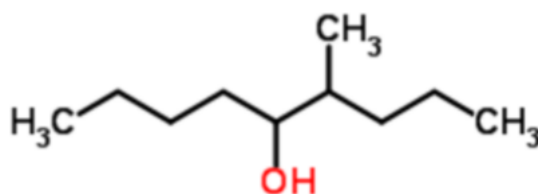


Figura 7: Estructura del 4 - metil - 5 – nonanol [24]

Este producto es usado como feromona de agregación del picudo rojo, de manera que, atrae a ambos sexos de esta especie [11]. Esta feromona es muy útil debido a los diversos problemas que están ocasionando actualmente estos insectos sobre las palmeras de nuestro país.

4.1.6 Decano

Un decano (o n-decano) es un alcano, cuya fórmula molecular es la siguiente: $C_{10}H_{22}$. Posee 75 isómeros y todos ellos son líquidos inflamables. Se trata de un compuesto no polar, y por lo tanto, este no se disuelve en agua. [25]

Usamos este compuesto para realizar el patrón interno. Más adelante se hablará sobre esto.

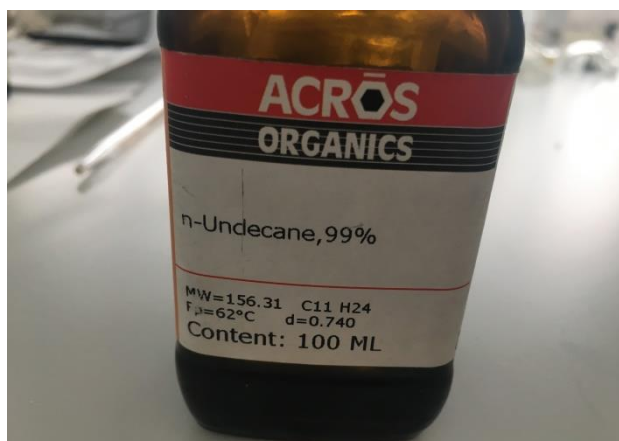


Imagen 6: Patrón interno empleado

4.2. Métodos. Procedimiento experimental

4.2.1. Reacción polimérica. Reacción ácido cítrico y glicerina. Caracterización.

El notable incremento mundial en el consumo de plásticos y su largo tiempo residencia en el ambiente muestran la gran necesidad de productos con características biodegradables. La idea es realizar un polímero biodegradable a base de glicerina y de ácido cítrico. [26]

Tanto el ácido cítrico como la glicerina son reactivos renovables y no son productos tóxicos. Se produce la reacción de polimerización a unas temperaturas entre 90-150 °C, a temperaturas superiores a 150 °C comienza a degradarse. [17]

Inicialmente establecemos la relación entre los reactivos, ya que esto determinará las características del polímero. Variando la cantidad de glicerina podemos llegar a controlar las propiedades físicas, el grado de reticulación y la biodegradabilidad.

Utilizaremos las siguientes relaciones molares: 1:1 y 1:2, siendo esta última la más usada debido a que la relación 1:1 presenta una dureza mayor y nos es más difícil trabajar con ella.

Se realizaron relaciones molares 1:1, en las que se emplearon 0.1 moles de relación. Esta cantidad se multiplicaba por el peso molecular tanto del glicerol como del ácido cítrico y obteníamos las cantidades necesarias de cada compuesto. Se realizaron diferentes relaciones molares como 0.6 moles entre otras. Una vez que tenemos las cantidades necesarias del ácido cítrico y de la glicerina en una placa de Petri, se comienza a calentar homogéneamente la mezcla, controlando constantemente la temperatura del polímero con ayuda de un termómetro, hasta una

temperatura de 140 °C, agitándose continuamente con una velocidad constante [20]. Hay que tener especial precaución para que la placa de Petri no toque el agitador magnético, ya que este alcanza unas temperaturas muy grandes, se puede quedar pegada al agitador. El montaje del equipo se puede ver en la Imagen 7:

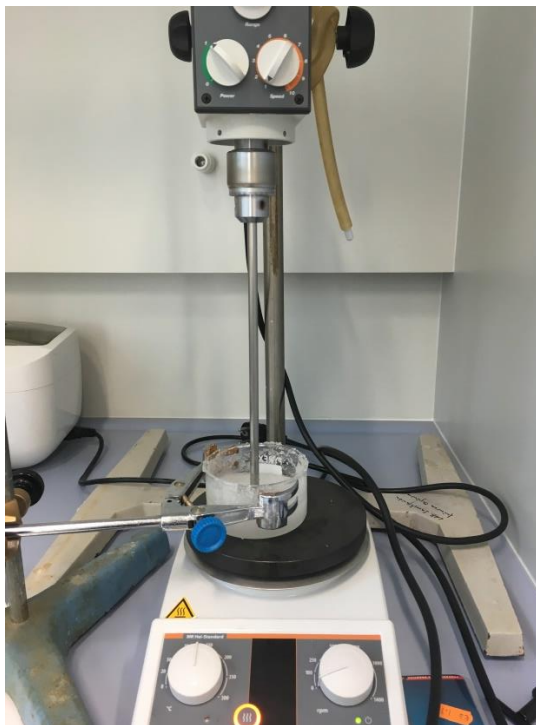


Imagen 7: Montaje del equipo para la realización del polímero.

A continuación se muestra el aspecto que presenta el polímero justo en el momento en el que se comienza a agitar y a calentar los reactivos, lo podemos ver en la Imagen 8:

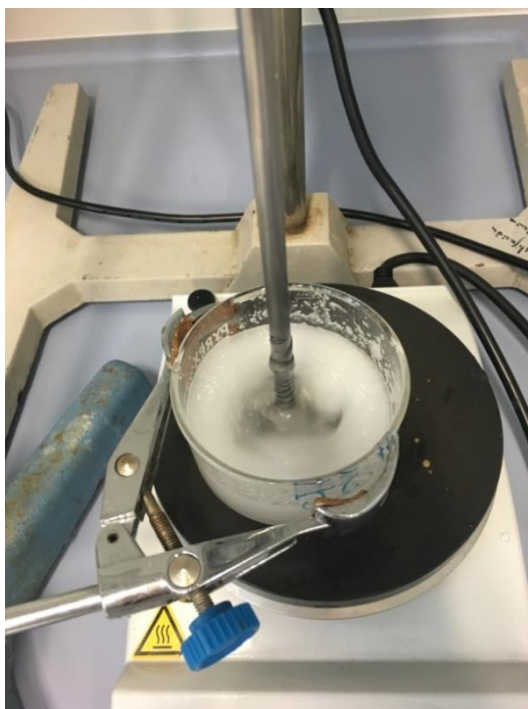


Imagen 8: Momento en el que se produce la agitación continua junto al calentamiento homogéneo de la mezcla: ácido cítrico y glicerina

Aproximadamente media hora después de comenzar la reacción, se puede apreciar un cambio de color de la mezcla, como consecuencia de la constante agitación y al aumento de la temperatura, pasando de un color claramente blanco como se aprecia en la Imagen 8 a un color aparentemente transparente, como podemos apreciar en la Imagen 9:

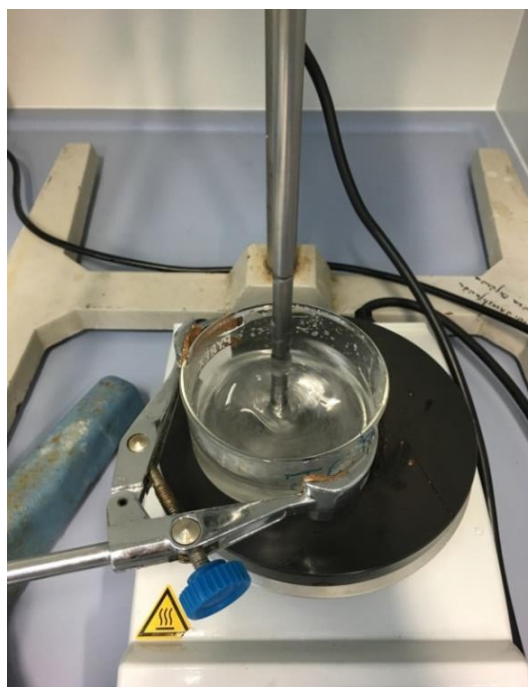


Imagen 9: Mezcla homogénea producida tras un tiempo de agitación y calentamiento homogéneo.

La reticulación está determinada por las condiciones de reacción, incluyendo la temperatura, tiempo de reacción, y la relación entre el glicerol y ácido cítrico. Además esta, es inversamente proporcional a la velocidad de degradación [19]. A continuación se muestra la reacción de polimerización del polímero biodegradable, en la Figura 7:

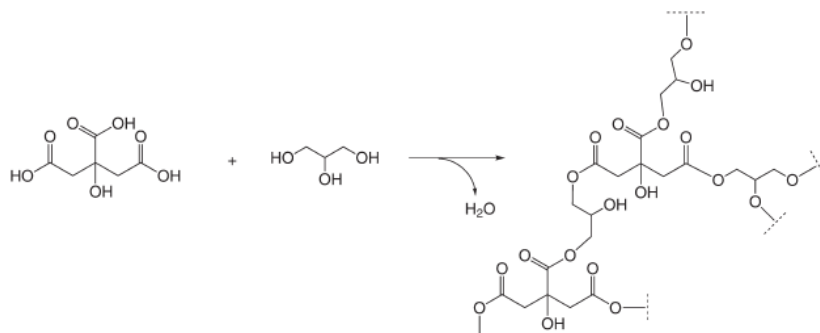


Figura 8: Reacción polimérica de condensación en la síntesis del polímero biodegradable con base glicerol y ácido cítrico [17]

Hora y media después de dar comienzo a la reacción, se comienza a generar vapor de agua, debido principalmente a que el agua es el subproducto que se genera en esta reacción de condensación del polímero. De igual forma que ocurría anteriormente, se produce un cambio en la apariencia del polímero (se puede apreciar en la Imagen 10), pasa de tener una apariencia casi transparente, a tener un aspecto más blanquecino debido a la aparición de espuma obtenida por la generación de agua que se está produciendo.

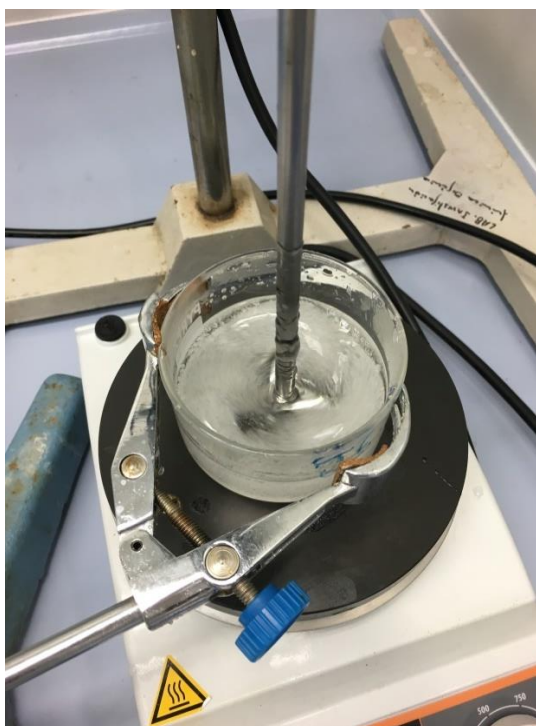


Imagen 10: Apariencia del polímero tras la aparición de agua como subproducto.

Cuando apreciamos que desaparece la producción de agua como subproducto bajamos la temperatura del polímero, y cuando se encuentre aproximadamente a una temperatura de 60-70 °C, podemos proceder a añadir la cantidad correspondiente de compuesto orgánico. Una vez añadido el compuesto orgánico, se deja en agitación el polímero durante al menos 30 minutos y se deja enfriar a temperatura ambiente.

En cuanto a la caracterización del polímero se realizarán los siguientes métodos:

- Espectrografía infrarroja.
- Espectroscopia de masas.
- Ensayo calorimétrico.
- Ensayo termogravimétrico.
- Biodegradabilidad del polímero.
- Humedad.

4.2.2. Estudio de compuestos orgánicos volátiles que emiten dichos polímeros.

Como se ha mencionado anteriormente, hay que añadir una cierta cantidad de un compuesto orgánico. En nuestro caso, se elaboraron tres polímeros idénticos con relación molar 2:1, es decir, unos polímeros elaborados a partir de ácido cítrico y de glicerina pero, en lo referente a los compuestos orgánicos se usaron tres compuestos diferentes, en primer lugar se empleó un 10% de 4 – metil - 5 nonanol, en segundo lugar se hizo otro polímero con un 10 % de nonanal, y por último se realizó un polímero con un 10% de terpinoleno. A continuación se puede apreciar en la Imagen 11 uno de los polímeros acabado y enfriado, listo para ser usado:

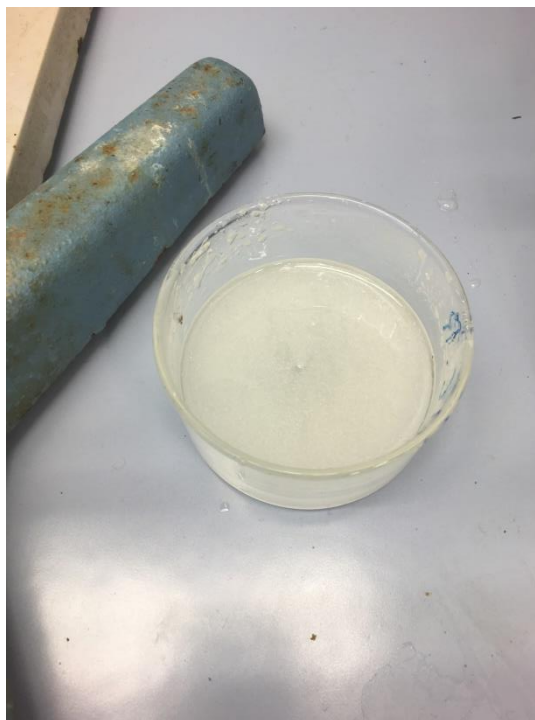


Imagen 11: Polímero finalizado

En el caso del 4 – metil – 5 – nonanol, se realizaron dos relaciones molares diferentes: 1:1 y 2:1. En el caso del 1:1 se comprobó que era un polímero mucho más duro y más difícil para trabajar que con el 2:1, por lo tanto se decidió que los dos compuestos restantes (nonanal y terpinoleno) tendrían una relación molar de 2:1.

No obstante, para el caso del 4 – metil – 5 – nonanol hemos realizado los ensayos (que más adelante se explicaran) tanto para la relación molar 1:1 como para la relación molar 2:1. El de la relación molar 1:1 se ha mantenido en un desecador en condiciones anhidras, mientras que el resultante de la relación molar 2:1 se ha mantenido tanto en el congelador, como a temperatura ambiente, es decir en condiciones no anhidras.

Una vez realizamos los tres polímeros con distintos compuestos orgánicos (4 – metil – 5 – nonanol, nonanal y terpinoleno) cogemos aproximadamente unos 10 gramos de cada compuesto y lo introducimos en unos tubos de ensayo y tal y como se ha mencionado anteriormente, para el polímero que contiene 4 – metil – 5 – nonanol, hacemos ensayos para someterlos a tres distintas condiciones y ver la emisión de compuestos orgánicos volátiles en estas tres condiciones: condiciones anhidras, condiciones no anhidras y en el congelador.

Como el polímero del 4 – metil – 5 – nonanol es el primero que se realiza, y se observan buenos resultados en las tres condiciones citadas anteriormente, los siguientes polímeros con nonanal y con terpinoleno, se realizan solamente en condiciones no anhidras, ya que lo que nos interesa es ver como estos compuestos se comportan a temperatura ambiente.

El interés de este trabajo es comprobar si los compuestos orgánicos que se introducen dentro del polímero, emiten dicho compuesto orgánico en unas determinadas condiciones. Para ello, se recogen los volátiles en las mismas condiciones para todos los compuestos. Estas condiciones son, recogida de volátiles durante 30 minutos, introduciendo dichos tubos de ensayo en un baño a unos 50 °C. En la Imagen 12 podemos ver el montaje del equipo que hay que realizar:

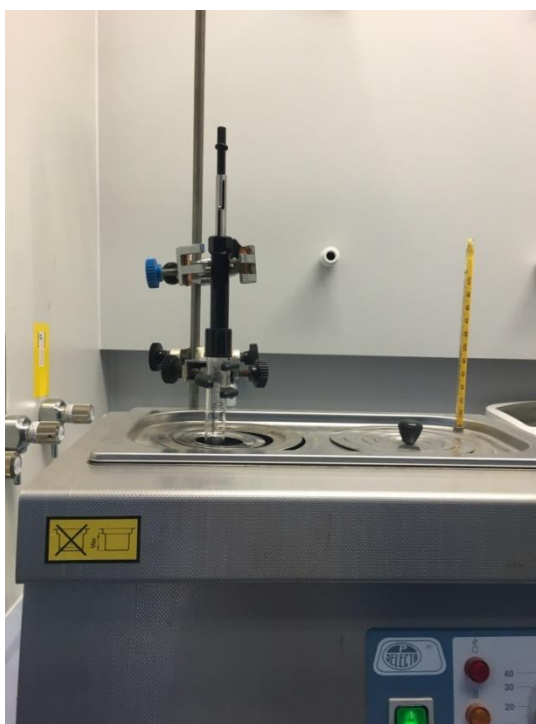


Imagen 12: Montaje del equipo para recoger los volátiles

Para recoger los volátiles se emplea lo que se conoce como microextracción en fase sólida (SPME). A continuación se explica en que consiste esta técnica.

La microextracción en fase sólida (SPME) es un método muy sencillo y eficaz, para preparar muestras que están exentas de disolvente. Fue inventado por Pawliszyn en 1989. La técnica de SPME ha sido muy usada en diferentes campos de la química analítica tales como el análisis ambiental o el análisis alimentario. Podemos ver esta aguja de SPME en la Figura 8 de forma más detallada. [27]

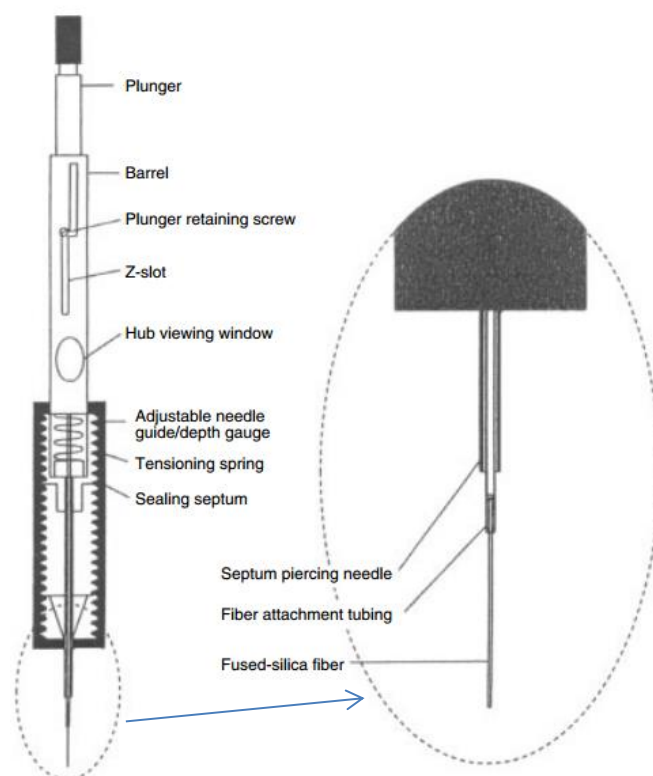


Figura 9: Diagrama esquemático de la jeringa de SPME. [27]

Se emplea una fibra de sílice fundida que está recubierta en el exterior con una fase estacionaria adecuada. Los analitos de la muestra se extraen directamente del revestimiento de la fibra. La técnica de SPME se emplea para la cromatografía de gases y para la espectrometría de masas entre otras aplicaciones. Es una técnica muy útil, ya que reduce el tiempo necesario para la preparación de la muestra y disminuye los costos de compra y el tener que eliminar los disolventes.

Se trata de un dispositivo muy simple, que consiste como se ha dicho anteriormente, en un soporte de fibra y un ensamblaje de fibra, midiendo este último sobre 1 – 2 cm de fibra de SPME. La fibra de SPME es una fina fibra de sílice fundida la cual se encuentra recubierta con una delgada película de polímero el cual se utiliza como revestimiento en la cromatografía. La aguja SPME se inserta en la posición adecuada, una vez en la posición idónea, se retrae la protección de la fibra, quedando la fibra expuesta al medio ambiente y concentrándose los analitos en ella. Después del muestreo, la fibra se retrae dentro de la aguja de metal (para que se produzca la protección mecánica) y el siguiente paso es la transferencia del analito de la fibra al cromatógrafo. En la Figura 9 podemos ver con detalle los pasos que hay que seguir en esta técnica.

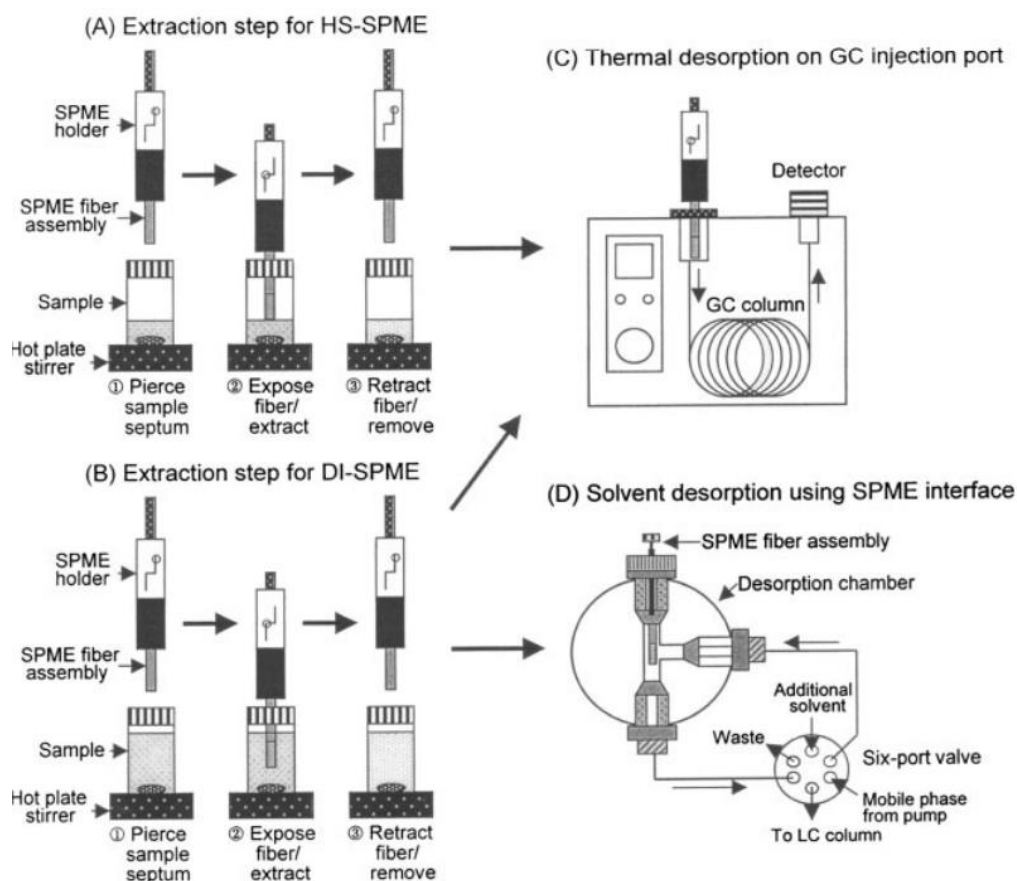


Figura 10: Esquema del proceso de la extracción de volátiles para su posterior uso en el cromatógrafo de gases [28]

La cromatografía de gases es una de las técnicas más empleadas. En este caso, la desorción térmica del analito se lleva a cabo en el inyector del cromatógrafo. Después de inyectar la aguja en el inyector, la fibra se empuja fuera de la aguja de metal. Una vez que la fibra se encuentra fuera y en contacto con el cromatógrafo, se deja puesta unos tres minutos y posteriormente pasado este tiempo, se procede a retraer la fibra dentro de la aguja del metal y a sacar la jeringa de SPME del cromatógrafo. En la Imagen 13 podemos ver la inyección de la jeringa de SPME en el cromatógrafo.



Imagen 13: Inyección de la jeringa de SPME en el cromatógrafo de gases.

El cromatógrafo trabajaba con un programa en el que en el primer minuto alcanzaba los 60°C, y posteriormente iba aumentando 5°C por cada minuto, hasta llegar a los 250 °C. Una vez que realizaba este proceso se obtenía un cromatograma (es la representación gráfica de la señal que da el detector al pasar los distintos analitos en función del tiempo) en el que se observa una serie de picos que corresponden con los analitos que han sido detectados, lo que nos interesa es obtener el área que nos da de compuesto orgánico, para después realizar una recta de calibrado y poder obtener la concentración de compuesto orgánico volátil que se obtiene cada vez que realizamos una cromatografía de gases. Para obtener el área se realiza una integración mediante el software. Es importante decir que cada día que se realizaba la cromatografía de uno de los polímeros, en lugar de hacer todo el proceso una vez, se ha realizado todo el proceso tres veces y hemos obtenido tres datos para posteriormente en los resultados poder realizar la media de cada uno, obtener la desviación estándar y con estos datos poder realizar límites de confianza y rechazar valores que se salen de los parámetros.

Como lo que nos interesa conocer es la concentración de compuesto orgánico que se emite, necesito realizar un patrón interno. Para realizar el método de patrón interno, hay que realizar los siguientes pasos: [29]

- Se prepara una serie de disoluciones de concentraciones crecientes, del patrón correspondiente al compuesto a cuantificar. El intervalo de concentraciones ha de ser similar a la concentración del analito en la muestra problema.

- Añadir a cada uno de los patrones y a la muestra una misma cantidad o concentración de patrón interno. El patrón interno ha de ser un compuesto de naturaleza similar al analito a determinar, pero no puede estar presente en la muestra.
- Inyectar el mismo volumen en el cromatógrafo de cada una de las disoluciones patrón que contienen el patrón interno, así como del extracto de la muestra que también contiene patrón interno.

Para saber en el rango de concentraciones en el que estábamos, se realizaron distintas concentraciones del patrón interno, que en nuestro caso es un decano, ya que es el más similar a los tres compuestos orgánicos (4 – metil – 5 nonanol, nonanal y terpinoleno). Sabiendo las concentraciones, obteníamos los gramos de decano que teníamos que coger y se llevaban a un matraz aforado de 10 mL enrasado con hexano. Estas concentraciones fueron: 3 M, 0.3 M, $3 \cdot 10^{-3}$ M, $3 \cdot 10^{-5}$ M, $3 \cdot 10^{-7}$ M, $3 \cdot 10^{-9}$ M.

Una vez preparadas estas concentraciones, se cogen 1 μ L de cada una de ellas con una jeringa como la que se puede ver en la Imagen 14 y se lleva al cromatógrafo de gases para obtener su cromatograma y ver en el área en el que nos movemos con cada concentración.

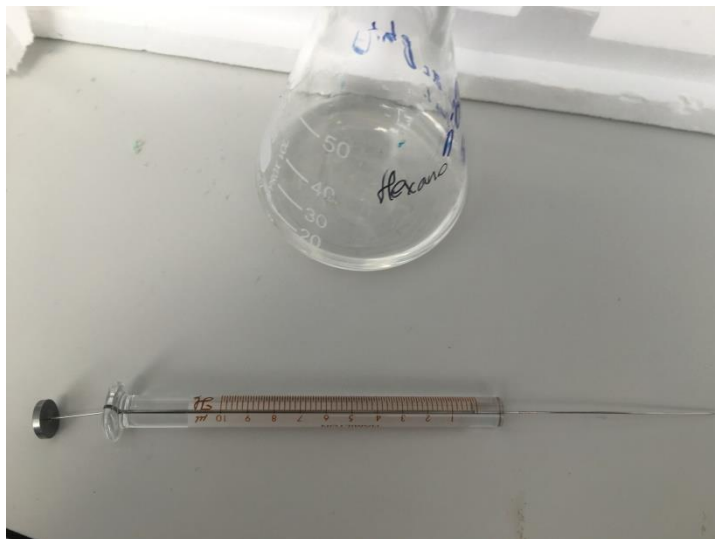


Imagen 14: Jeringa usada para el cromatógrafo de gases.

Cuando tenemos las áreas del patrón interno, se comprueba que concentración del patrón interno posee su área más similar a las concentraciones de los compuestos orgánicos.

Se pudo observar que tanto en nonanal como el terpinoleno coincidían en semejanza con el área de la concentración del patrón interno de concentración 0.3 M, mientras que el 4 – metil – 5 – nonanol poseía mayor semejanza con el área de la concentración del patrón interno de concentración 3 M.

Una vez conocido esto, se preparan 3 tubos de ensayo, en los cuales se introducen aproximadamente 5 gramos de cada uno de los polímeros con los distintos compuestos orgánicos junto, con 1 μ L del patrón interno de concentración más similar. Con esto, volvemos a realizar la recogida de volátiles durante 30 minutos, introduciendo dichos tubos de ensayo en un baño a unos 50 °C. Posteriormente se llevan al cromatógrafo de gases como se ha explicado anteriormente. Igualmente no nos quedamos con una sola repetición de la muestra, sino que repetimos con el mismo polímero para obtener más datos de la misma muestra y poder obtener su media.

Nos interesa obtener la concentración de volátiles que obtenemos de cada compuesto, para ello preparamos diferentes viales con diferentes concentraciones en los cuales se introducen 1 mL de hexano, 1 μ L de patrón interno, es decir, de decano y según la concentración que queramos obtener vamos añadiendo distintas cantidades de 4 – metil – 5 – nonanol, de nonanal y de terpinoleno.

Cogemos 1 μ L de cada una de estas concentraciones preparadas y se inyectan en el cromatógrafo de gases para obtener su área. De tal forma, que obtengo una recta de calibrado dónde represento Área frente a Concentración y puedo ir interpolando con las distintas áreas que he ido obteniendo e ir sacando la concentración de volátiles que se han ido obteniendo.

4.3. Técnicas de caracterización.

4.3.1. Preparación de muestras.

Tras las síntesis poliméricas se establecieron unas condiciones generales de reacción óptimas para la caracterización (Tabla 3). De esta manera, creamos dos rangos de polímeros con diferentes proporciones de reactivo que nos permitan realizar unos ensayos de caracterización menos sujetos a posibles variaciones, acotando así las posibles desviaciones producidas.

Tabla 3: Proceso de polimerización

Tiempo (minutos)	Observaciones
0	Comienzo de la reacción
50	T=130 °C
70	T=140 °C
101	T=140 °C → Aparición de burbujas
130	Fin de la reacción

4.3.2. Espectroscopia infrarroja.

El dispositivo utilizado en un espectrómetro infrarrojo de la marca ThermoNicolet IR200 [29]. La espectroscopia de infrarrojos, es un tipo de espectroscopia de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. La espectroscopia infrarroja se basa en que los enlaces químicos de las sustancias poseen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula.

Por medio de esta técnica determinamos los grupos funcionales presentes en nuestras muestras de forma cualitativa.

Esta técnica funciona de la siguiente manera, se hace pasar un rayo monocromático de luz infrarroja a través de la muestra, de tal forma que queda registrada la cantidad de energía que absorbe la muestra. [31]

En este caso la muestra se prepara mezclando una pequeña cantidad de polímero 1:1 previamente secado, con bromuro de potasio. La mezcla se tritura y finalmente se prensa para poder formar una delgada pastilla por la cual pueda pasar la luz.

4.3.3. *Calorimetría diferencial.*

El equipo utilizado es un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC 822e de Mettler Toledo [30]. La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, como la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, entre otras. En general, en la calorimetría diferencial de barrido se puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros. Por esta razón, el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de estos materiales. [32]

4.3.4. *Espectrometría de masas (MS).*

El equipo usado es el Cromatógrafo de Gases Trace GC Ultra (Thermo Electron Corporation) acoplado a Espectrómetro de Masas de cuadrupolo DSQ (Thermo Electron Corporation) y automuestreador Triplus AS [30]. La espectrometría de masas es una técnica analítica que proporciona información tanto cualitativa (es decir sobre la estructura o composición), como cuantitativa (es decir sobre la concentración o la masa molecular), de las moléculas analizadas previamente convertidas en iones. Las moléculas de interés por lo general forman parte de una mezcla heterogénea que no requiere previamente una separación, y esta mezcla es sometida a una fuente de ionización donde se ionizan adquiriendo una carga negativa o positiva. Los iones atraviesan el analizador de masas hasta que estos alcanzan diferentes partes del detector según su relación masa/carga. Una vez que se encuentra en contacto con el detector, se generan señales que son registradas en el sistema informático y a su vez, representadas en el espectro de masas.

De esta forma, en un análisis de las muestras por espectrometría de masas se producen tres procesos básicos, (podemos ver un esquema simple de este análisis en la Figura 10) estos son:

- Ionización de la muestra.
- Análisis de la muestra ionizada.
- Detección de los compuestos formados.



Figura 11: Esquema del proceso del análisis por espectrometría de masas. [33]

4.3.5. Termogravimetría

El equipo utilizado es un sistema de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial simultáneo (sDTA) modelo TGA/sDTA 851e de Mettler Toledo. [30] Esta técnica se define como la técnica la cual mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado y los gases más habituales son N_2 , aire, Ar, CO_2 . Una característica fundamental de la termogravimetría es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción y absorción entre otros. [34]

4.3.6. Humedad.

Conocer la cantidad de humedad que absorbe un polímero dado es muy importante en la industria, pues cuando se va procesar un material polimérico, si este presenta humedad puede traer problemas al producto final como defectos, etc, [35]

Para conocer la humedad, tomamos tres muestras con pesos conocidos para poder realizar la media y la desviación estándar, y se introduce en la estufa durante 24 horas a 80 °C.

La humedad la podemos obtener con la siguiente ecuación:

$$\% Humedad = \frac{P_1 - P_3}{P_1 - P_0} \cdot 100$$

(Ec . 4.3.1)

Siendo:

- P_0 , el peso del vaso de precipitado vacío.
- P_1 , el peso del vaso de precipitado más el polímero.
- P_3 , el peso del vaso de precipitado más el polímero tras 24 h en la estufa a 80 °C

5. RESULTADOS

En este apartado se incluyen todos los resultados que se han ido obteniendo durante estos meses de trabajo.

5.1. Síntesis y estudio de los factores influyentes en la polimerización.

Un factor determinante en el proceso de la reacción de polimerización es la proporción de reactivos que se añade.

En este estudio como se indica anteriormente se han realizado dos relaciones molares distintas, una relación molar 1:1 que nos indica que existe la misma cantidad molar de glicerina que de ácido cítrico y una relación molar 2:1 que nos indica que existe el doble de la cantidad molar de glicerina que de ácido cítrico. Hay que indicar que para ambas relaciones molares se empleó el mismo montaje, el montaje es el que se ha podido ver anteriormente en la Imagen 7. A continuación se explica con detalle cada una de las relaciones molares que se han estudiado:

5.1.1. Relación molar 1:1

Para esta relación, se utilizan las siguientes cantidades de reactivos, 64.04 gramos de ácido cítrico y 30.70 gramos de glicerina. Se añaden ambos reactivos a una placa de Petri y se agita con una varilla de vidrio, hasta tener una mezcla casi homogénea. Después se lleva a realizar el montaje de la Imagen 7 y se agita la mezcla y se calienta hasta una temperatura como máximo de 140 °C, ya que una vez que se supera esta temperatura, se comienza a descomponer los componentes en forma de dióxido de carbono. Mantenemos la temperatura de 140 °C hasta que pare la emisión

de agua. Una vez que no expulse más agua se baja la temperatura y sobre unos 60°C, añadimos un 10 % de 4 – metil – 5 – nonanol.

La optimización del proceso la podemos ver en la tabla 4:

Tabla 4: Proceso de polimerización. Relación molar 1:1

Tiempo (minutos)	Observaciones
0	Comienzo de la reacción
10	T= 55 °C Mezcla homogénea
45	T= 140 °C
90	T= 140 °C → Aparición de burbujas
105	Corto la calefacción
130	T=63° C → Añado 2.60 g de 4 – metil – 5 – nonanol

Como se ha comentado en numerosas ocasiones, este polímero una vez frío presenta un aspecto sólido y una dureza muy grande, y precisamos de una mayor fuerza para poder sacar cantidades de este polímero para su estudio como difusor de compuestos orgánicos.

5.1.2. Relación molar 2:1

Para esta relación, se utilizan las siguientes cantidades de reactivos, 30.74 gramos de ácido cítrico y 46.80 gramos de glicerina. Al igual que se hacía con la relación 1:1, se añaden ambos reactivos a una placa de Petri y se agita con una varilla de vidrio, hasta tener una mezcla casi homogénea. Después se lleva a realizar el montaje de la Imagen 7 y se agita la mezcla para posteriormente calentarla hasta una temperatura como máximo de 140 °C, ya que una vez que se supera esta temperatura, se comienza a descomponer los componentes en forma de dióxido de carbono. Mantenemos la temperatura de 140 °C hasta que pare la emisión de agua. Una vez que no expulse más agua se baja la temperatura y sobre unos 60 °C, añadimos un 10 % de 4 – metil – 5 – nonanol.

La optimización del proceso la podemos ver en la tabla 5:

Tabla 5: Proceso de polimerización. Relación molar 2:1

Tiempo (minutos)	Observaciones
0	Comienzo de la reacción
18	T= 60 °C Mezcla homogénea
75	T= 134 °C
80	T= 140 °C → Aparición de burbujas
105	Corto la calefacción
129	T=58° C → Añado 2.21 g de 4 – metil – 5 – nonanol

Aquí ocurre lo contrario a lo ocurrido con la relación molar 1:1, este polímero presenta un aspecto gelatinoso y una dureza mucho menor que la anterior, por lo que nos es más cómodo trabajar con relaciones molares de 2:1.

Como conclusión de estas dos relaciones molares, el resto de polímeros que se realizan a continuación van a llevar una relación molar 2:1 ya que es más sencillo a la hora de trabajar con ellos.

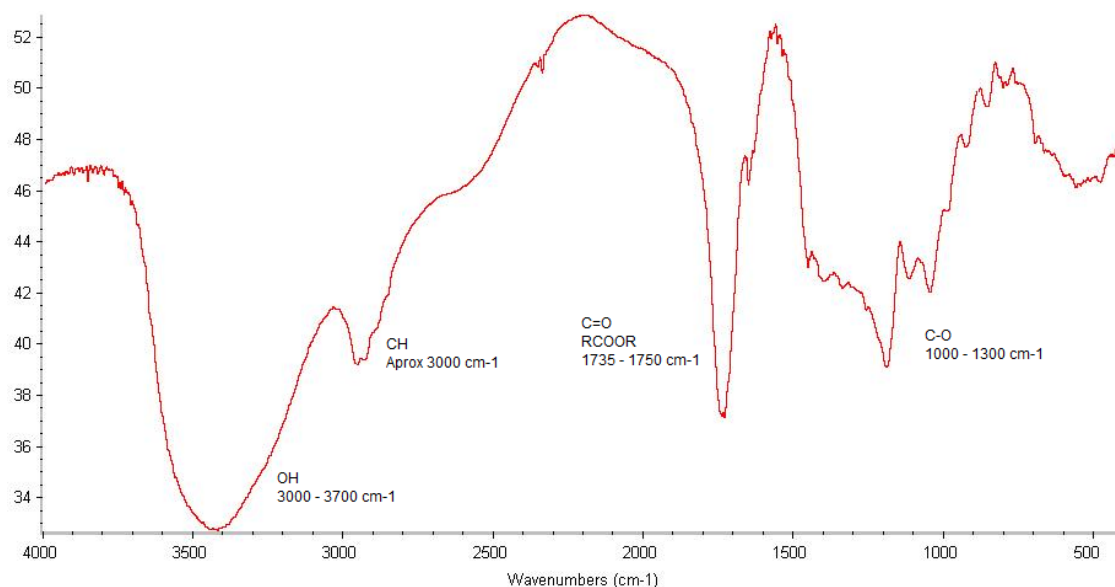
Para la realización de los polímeros con nonanal y terpinoleno, el procedimiento es idéntico al indicado en la relación molar 2:1, lo único que varía son los gramos de compuesto orgánico que se añaden de nonanal y de terpinoleno, ya que dependen de sus respectivos pesos moleculares, la cantidad que hay que añadir es respectivamente 2.31 g y 2.18 g

5.2. Caracterización del polímero.

En este apartado van a aparecer todas las pruebas que se le han realizado a los polímeros durante estos meses.

5.2.1. Espectroscopia infrarroja.

Con esta técnica podemos realizar un análisis cualitativo de los grupos funcionales que se encuentran en la muestra. A continuación en la gráfica 1 se muestra el resultado que se obtuvo al realizarle el infrarrojo:



Gráfica 1: Espectroscopia infrarroja

IR (KBr, cm^{-1}): 3450 (νOH), 2980(νCH), 1720(νCOOR), 1200 (νCO).

Como se puede observar, el polímero contiene grupos funcionales característicos de los poliésteres tales como CH, O, C=O, RCOOR y C-O principalmente.

Los grupos OH también pueden ser un indicio de la presencia de agua en el polímero ya que el agua es un subproducto en nuestra reacción y esto podría estar reflejado en el espectro.

5.2.2. Calorimetría diferencial.

El equipo utilizado es un calorímetro diferencial de barrido modelo que permite el estudio de procesos térmicos que implican cambios de energía (procesos exotérmicos y endotérmicos) que tienen lugar en una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura controlado en una atmósfera de gas definida.

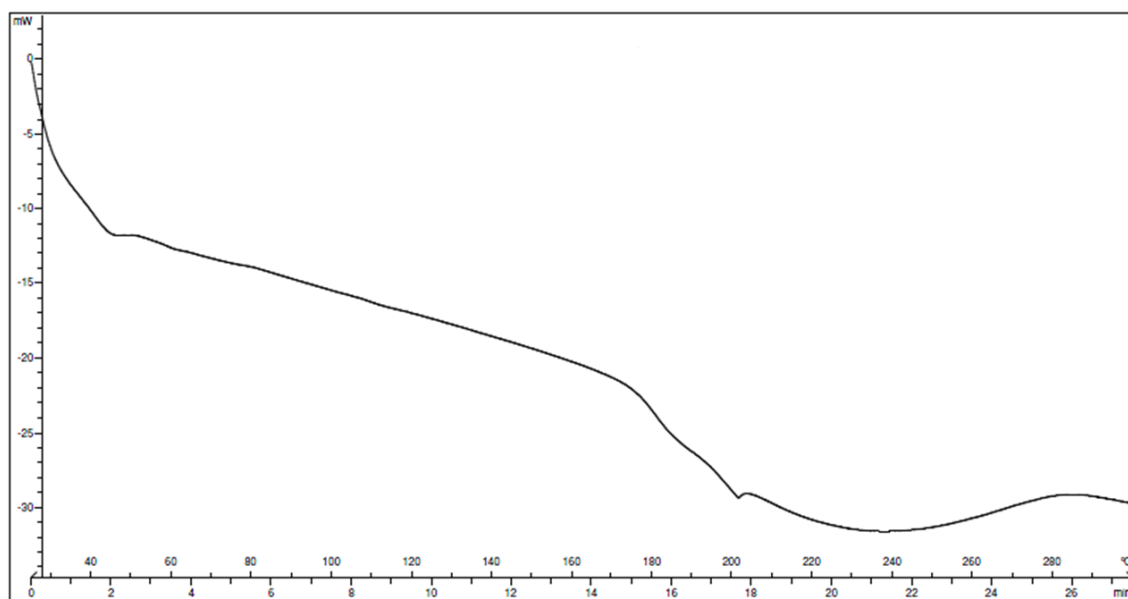
El equipo usado (Imagen 15) posee un horno de plata refrigerado por aire, con sensor Pt100 para medir la temperatura. El intervalo de trabajo comprende desde

temperatura ambiente hasta 700 °C con una velocidad máxima de calentamiento de 100 °C/min, en incrementos de 0,01°C. [29]

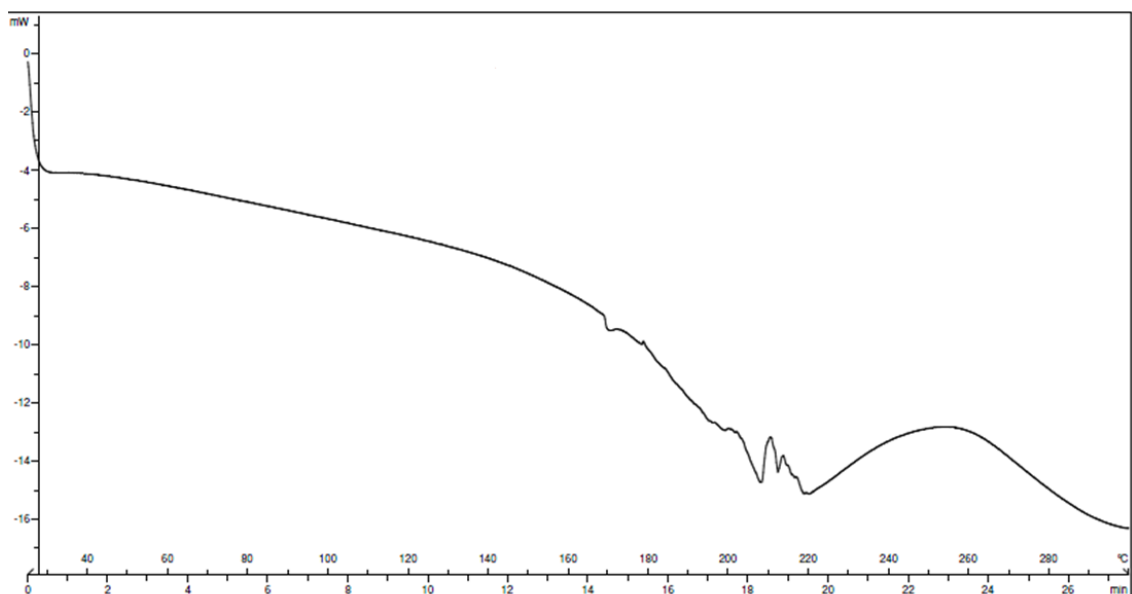


Imagen 15: Calorímetro diferencial empleado

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:



Gráfica 2: Calorimetría diferencial en el polímero 1:1



Gráfica 3: Calorimetría diferencial en el polímero 2:1

A la vista de las dos gráficas anteriores, se produce una fusión y posteriormente una descomposición a temperaturas próximas a las temperaturas de descomposición de los reactivos, es decir, de la glicerina (250 °C) y del ácido cítrico (175 °C). Aunque esto varía en función de la composición del polímero.

En la Tabla 6 se muestran las temperaturas de fusión/descomposición de los polímeros:

Tabla 6: Datos calorimetría diferencial

Polímero	Temperatura de fusión / descomposición
1:1	240 °C
2:1	220 °C

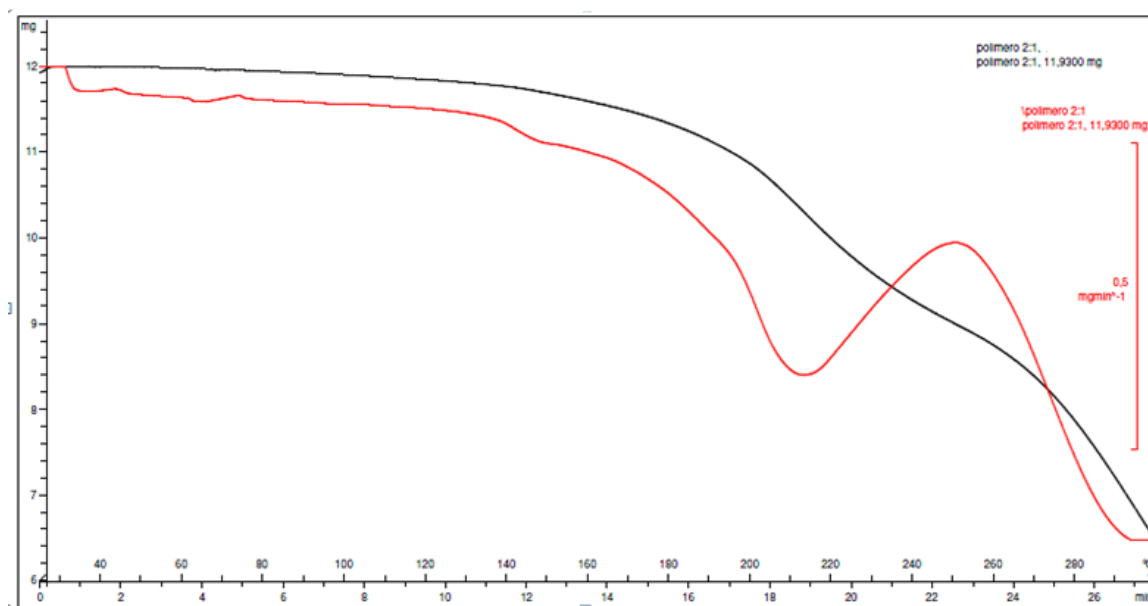
Como observación en lo referente a la descomposición hay que mencionar que es un proceso más exotérmico mediante mayor es la proporción de glicerina.

5.2.3. Termogravimetría.

El equipo empleado es un sistema de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial simultáneo (SDTA) que nos permite el estudio de procesos térmicos que supongan cambios de peso y/o cambios de temperatura en la muestra cuando es sometida a un programa de temperatura controlado, en una atmósfera de gas definida.

El equipo está provisto de un horno horizontal de cerámica con intervalo de medida desde temperatura ambiente hasta 1600 °C en incrementos de temperatura variable en función del rango de temperatura de trabajo seleccionado. Para TGA el equipo está provisto de una balanza MT1 con capacidad hasta 1 gramo y resolución de 1 µgr; para sDTA el equipo está provisto de un sensor de medida de temperatura de la muestra situado bajo el plato de la balanza con resolución de 0,005 °C. El equipo dispone además de un muestreador de 34 posiciones para introducción automática de muestras. [29]

El resultado obtenido fue el siguiente (Gráfica 4):



Gráfica 4: Análisis termogravimétrico

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

5.2.4. Biodegradabilidad

El proceso de biodegradación del polímero está totalmente influenciado por la humedad. Esto se produce debido a una rotura de los enlaces existentes ya que la red molecular que forma el polímero se hidrata y por lo tanto se reduce la dureza hasta que termina disolviéndose por completo. La temperatura también influye en el proceso de biodegradabilidad polimérica, ya que disminuye el tiempo de disolución en 10

minutos con una temperatura del agua de aproximadamente unos 60 °C. Sin embargo, bajo condiciones climáticas con variaciones estándar, el polímero presenta una durabilidad superior a la anterior ya que la hidratación tiene lugar más lentamente.

5.2.5. Humedad.

La humedad la determinamos pesando el polímero antes y después de dejarla secar en la estufa durante un tiempo de 24 horas a unos 80 °C.

Para conseguir una humedad en la que se haga referencia a ambas relaciones molares tomamos tres muestras, una de ellas perteneciente al polímero de relación molar 1:1 y las dos restantes del polímero de relación molar 2:1. De esta forma, podemos calcular su media y su desviación estándar. En la imagen 16 se puede ver los polímeros a los cuales se les determinó la humedad.



Imagen 16: Determinación de la humedad presente en los polímeros

Para verlo de una forma más clara, vamos a representar los datos obtenidos en la Tabla 7 en la cual: P_0 es el peso de la placa de Petri vacía, P_1 es el peso de la placa de Petri más el polímero y P_2 es el peso de la placa de Petri más el polímero después de estar a 80 °C durante 24 horas. La humedad ha sido calculada con la ecuación 4.3.1.

Tabla 7: Cálculo de la humedad

Polímero	P0	P1	P2	Humedad
Relación molar 1:1	52.25	130.1	129.75	0.45 %
Relación molar 2:1	42.89	90.46	86.48	8.37 %

Relación molar 2:1	22.8	54.8	53.78	3.19 %
Desviación estándar				4.02
Media				4.00 %

Obtenemos un 4% de humedad. Como se puede observar, la humedad del polímero con relación molar 1:1 es mucho más pequeña que la humedad de los polímeros con relación molar 2:1. Es por esto por lo que la desviación estándar nos sale con ese valor.

5.3. Emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC's)

Una vez que se tiene preparado el polímero con el compuesto orgánico podemos comenzar a observar si se produce la emisión de compuestos orgánicos volátiles. Como se ha dicho anteriormente, se recogen volátiles en las mismas condiciones para todos los compuestos, durante media hora en un baño de agua a 50 °C. Este proceso se puede observar en la Imagen 17.



Imagen 17: Proceso de recolección de VOC's

En la Imagen 18 se puede apreciar la fibra de SPME donde se quedan los compuestos orgánicos volátiles.

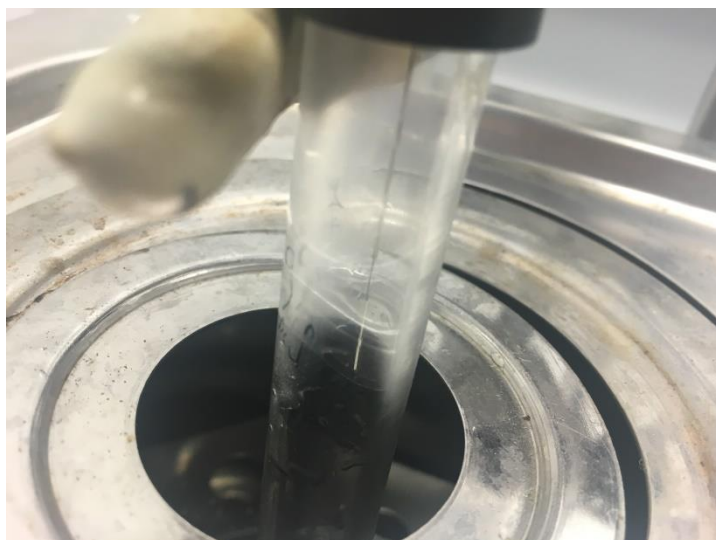


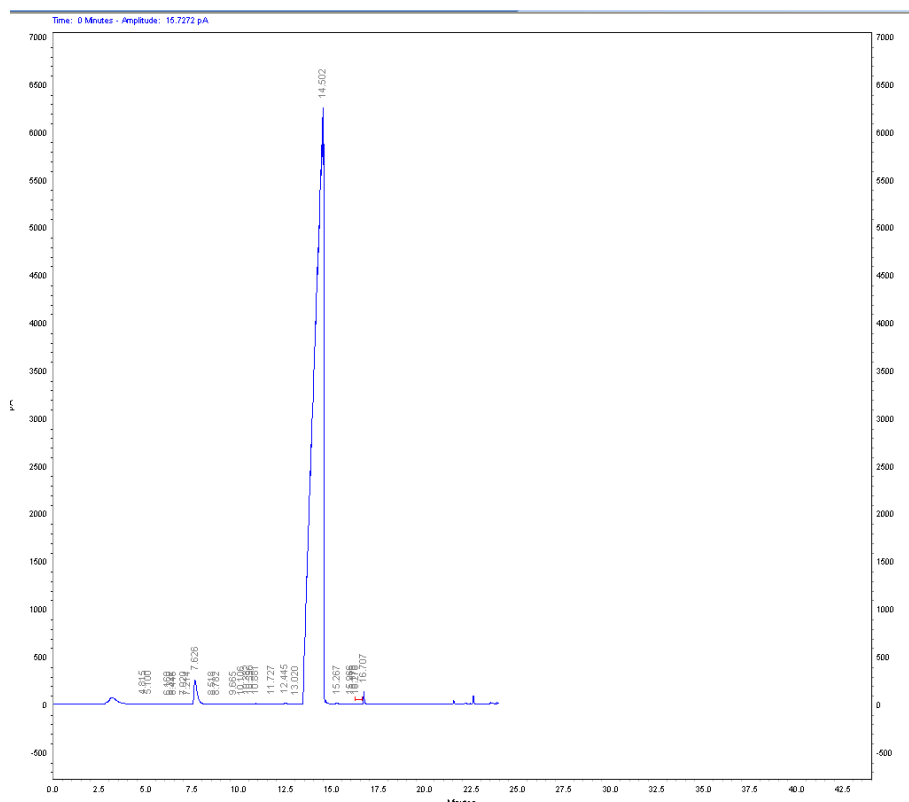
Imagen 18: Apreciación de la fibra de SPME

Una vez que han sido recogidos en la jeringa de SPME la muestra es llevada a un cromatógrafo de gases donde se inyecta y podemos ver en los diferentes cromatogramas la emisión producida durante los 30 minutos que ha estado la jeringa SPME recogiendo volátiles.

A partir de ahora vamos a hablar de la emisión producida en cada uno de los distintos polímeros en función del compuesto orgánico que cada uno lleva.

5.3.1. Emisión de VOC's en el polímero con 4 – metil – 5 – nonanol.

El cromatograma típico de este polímero se puede ver en la siguiente gráfica:



Gráfica 5: Ejemplo de los cromatogramas de los polímeros con 4 – metil – 5 – nonanol.

En el cual, el pico que nos sale a los 13 minutos, es el que pertenece al compuesto 4 – metil – 5 – nonanol. Por lo tanto, al salirnos este pico en el cromatógrafo de gases podemos concluir con que este compuesto junto con el polímero emite VOC's.

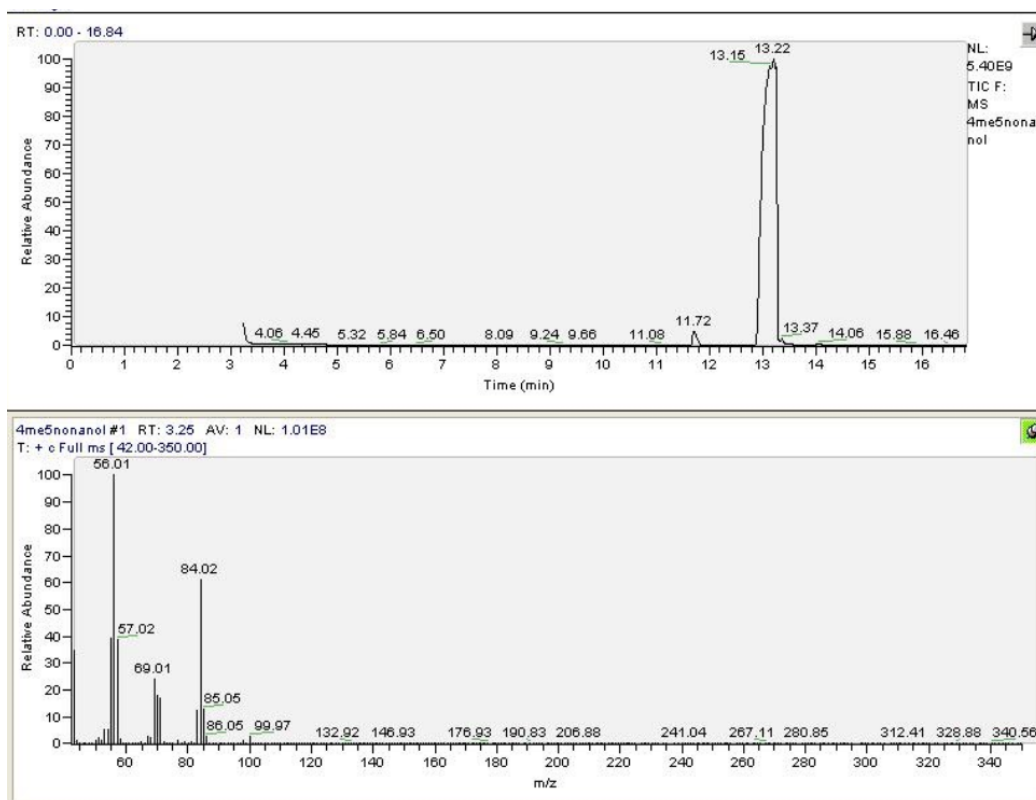
Para asegurarnos más de ello, además de esta técnica se le realizó una espectrofotometría de masas, en la cual nos dice que compuesto se está inyectando. A continuación se muestra una tabla con los datos obtenidos en la espectrofotometría de masas:

Tabla 8: Datos obtenidos en la espectrofotometría de masas.

Área (%)	Compuesto
0.03	1-Hexanol,3,5,5-trimethyl
0.03	Hexane
0.01	Pentane, 3-methyl
0.01	1-Pentadecene,2-methyl
0.01	1-Pentanol,4-methyl-2-propyl
0.02	1-Hexanol,3,5,5-trimethyl
0.03	N-Nitroso-2,4,4-trimethyloxazolidine

0.01	Octane,2,6-dimethyl
0.04	3-Heptanol,2,2-dimethyl
1.48	(+)-(S)-5-Ethyl-octane-4-one
0.08	Decane,5-propyl
0.12	2-Propyltetrahydropyran
97.71	4-Nonanol,2-methyl
0.30	trans-Caryophyllene
0.06	1-Hexadecanol,2-methyl
0.01	1-Tetradecanol
0.01	1-Dodecanol,3,7,11-trimethyl
0.02	á-Selinene

El espectro que nos dio fue el siguiente:



Gráfica 6: Espectrometría de masas del polímero con 4 – metil – 5 – nonanol

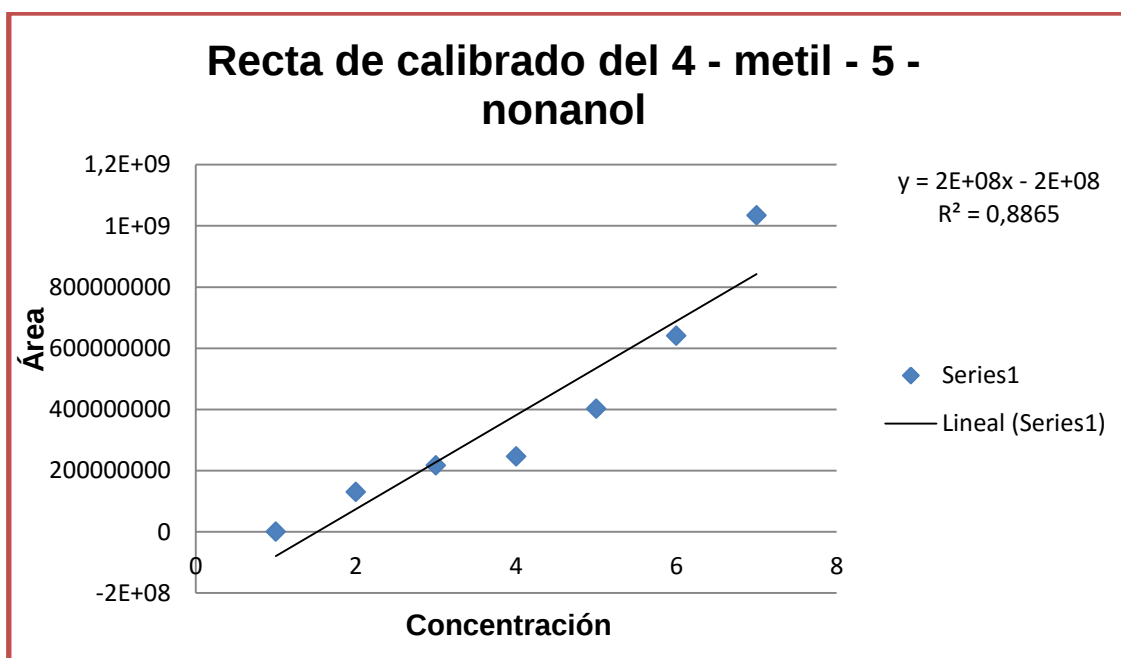
Una vez que tenemos comprobado que el polímero emite VOC's, ya que como se puede ver en la tabla 8, la mayoría de lo obtenido es 4 – metil – 5 – nonanol, comenzamos a medir las áreas de los picos (mediante integración) que obtenemos en el cromatógrafo de gases para posteriormente poder obtener la concentración exacta que emite por medio de un patrón interno.

Para ello, preparamos distintas concentraciones de 4 – metil – 5 – nonanol, añadiendo en el vial 1 ml de hexano, 1 μL de patrón interno que como se ha dicho anteriormente es un decano y la cantidad necesaria de 4 – metil – 5 – nonanol para obtener la concentración deseada. Inyectamos 1 μL de cada concentración en el cromatografo de gases y medimos el área que nos sale, para posteriormente con estos datos realizar una curva de calibrado. Nuestras concentraciones preparadas y sus respectivas áreas se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 9: Datos para recta de calibrado del 4 – metil – 5 – nonanol

Concentración	Área
0.05	9.78×10^5
0.5	1.31×10^6
1	2.17×10^6
3	2.46×10^6
5	4.02×10^8
10	6.41×10^8
15	1.03×10^9

Una vez obtenidos estos datos, puedo representar la recta de calibrado como se muestra en la siguiente gráfica:



Gráfica 7: Recta de calibrado del 4 - metil - 5 – nonanol

Podemos observar que nos sale un valor de R^2 bastante aceptable.

Como se ha comentado en apartados anteriores, con este compuesto orgánico se han realizado dos polímeros distintos en función de su relación molar, la curva de calibrado es válida para las dos relaciones molares. Las diferentes relaciones molares son:

5.3.1.1. Emisión de VOC's en el polímero de relación molar 1:1

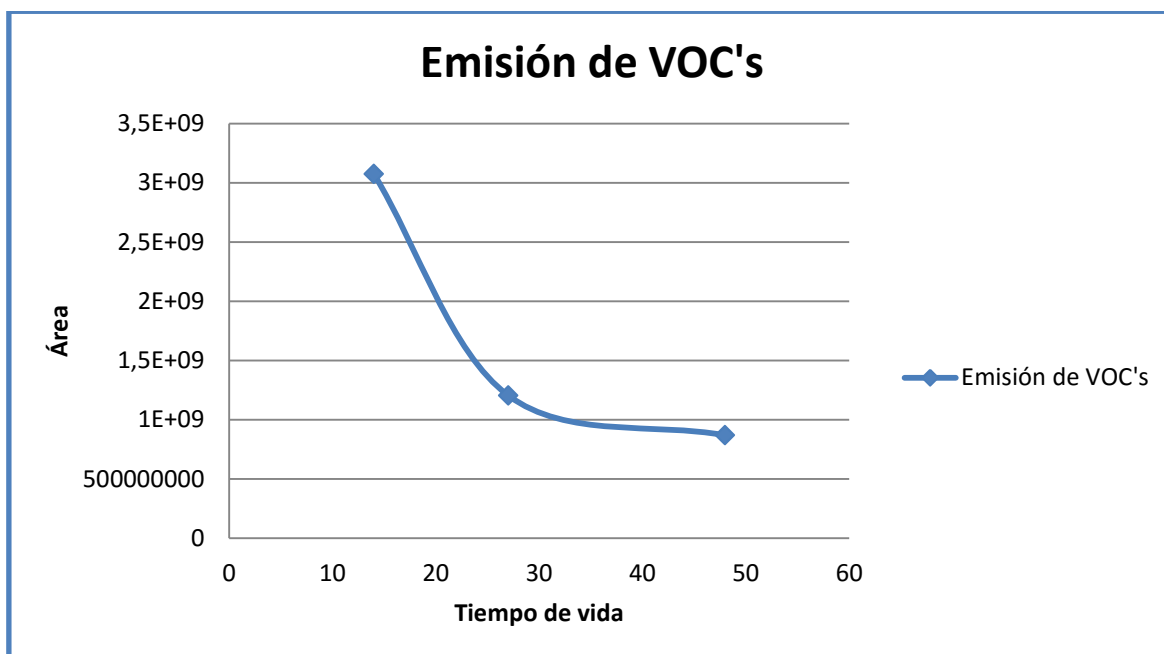
Este polímero durante todos los días en los que se estuvo midiendo la emisión de VOC's se mantuvo en un desecador en condiciones anhidras. A continuación se muestra una tabla en la que se observa las medidas de área de los picos de 4 – metil – 5 – nonanol, con el criterio de rechazo aplicado por el método de límites de confianza.

Tabla 10: Emisión de VOC's en el polímero 1:1 del 4 - metil - 5 – nonanol

Tiempo de vida (días)	Áreas				
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Desviación estándar	Media

14	4.68×10^9 Valor rechazado	3.24×10^9	2.907×10^9	2.35×10^8	3.07×10^9
27	1.22×10^9	1.255×10^9	1.135×10^9	6.2×10^7	1.20×10^9
48	8.12×10^8	9.23×10^8	6.88×10^8 Valor rechazado	7.77×10^7	8.68×10^8

Conociendo la media de las áreas y el tiempo de vida del polímero podemos realizar una gráfica en la cual se ve la emisión que ha tenido este polímero. La gráfica es la siguiente:



Gráfica 8: Emisión de VOC's a lo largo del tiempo

Como se puede apreciar, la primera medida tiene una emisión mucho mayor que dos últimas. En las dos últimas medidas se observa una emisión casi constante debido a que solo se añadió un 10% de 4 – metil – 5 – nonanol y con el tiempo esa cantidad se va agotando.

Como nos interesa sacar la concentración exacta de compuesto que se emite, nos vamos a la Gráfica 7 y observamos una ecuación en ella. Como nosotros tenemos valores de áreas pero no de concentración, lo que nos interesa es despejar de esa ecuación “x” y de este modo podemos obtener la concentración emitida. De tal forma que obtenemos la siguiente tabla:

Tabla 11: Concentración de la emisión de VOC's en el polímero del 4 - metil - 5 – nonanol

Tiempo de vida (días)	Áreas					
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Desviación estándar	Media	Concentración (w/w)
14	4.68x10 ⁹ Valor rechazado	3.24x10 ⁹	2.907x10 ⁹	2.35x10 ⁸	3.07x10 ⁹	16.37
27	1.22x10 ⁹	1.255x10 ⁹	1.135x10 ⁹	6.2x10 ⁷	1.20x10 ⁹	7.02
48	8.12x10 ⁸	9.23x10 ⁸	6.88x10 ⁸ Valor rechazado	7.77x10 ⁷	8.68x10 ⁸	5.34

Como bien se apreciaba en la gráfica 8, la concentración de la primera muestra es mayor que las demás. Esto tiene lógica, ya que al principio es normal que se emita más VOC's y conforme pase el tiempo la concentración vaya disminuyendo como ha ocurrido.

5.3.1.2. Emisión de VOC's en el polímero de relación molar 2:1

Con este polímero se ha trabajado en dos condiciones diferentes: la primera de ellas es con el polímero dentro del congelador y por último a temperatura ambiente con condiciones no anhidras. A continuación se muestran unas tablas en la que se observa las medidas de áreas de los picos de 4 – metil – 5 – nonanol en función del tiempo para cada una de estas dos condiciones.

5.3.1.2.1. Emisión de VOC's en el polímero de relación molar 2:1 en condiciones de congelación.

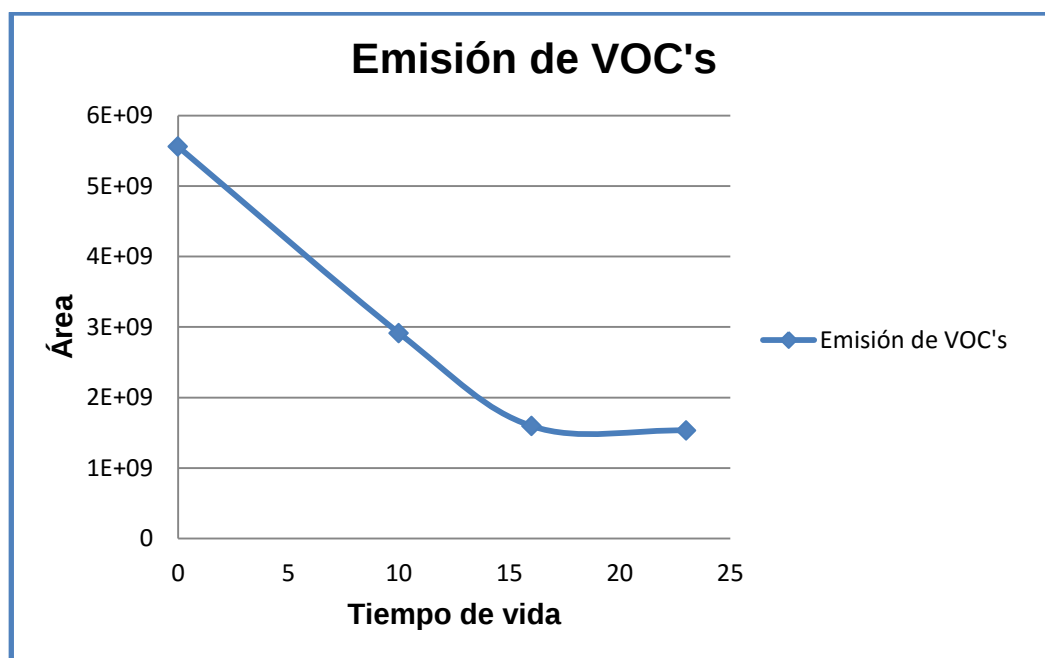
En la siguiente tabla se representan todos los datos obtenidos en este polímero, junto a la desviación estándar de los datos, su respectiva media y la realización del criterio de rechazo aplicando límites de confianza:

Tabla 12: Emisión de VOC's en el polímero 2:1 del 4 - metil - 5 – nonanol en estado congelado

Tiempo de vida (días)	Áreas				
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Desviación estándar	Media
0	5.59x10 ⁹	--	--		5.59x10 ⁹
10	7.79x10 ⁹ Valor rechazado	2.38x10 ⁹	3.45x10 ⁹	7.57x10 ⁸	2.91x10 ⁹
16	4.71x10 ⁹ Valor rechazado	1.45x10 ⁹	1.74x10 ⁹	2.04x10 ⁸	1.60x10 ⁹
23	1.36x10 ⁹	1.70x10 ⁹	--	2.37 x10 ⁷	1.53 x10 ⁹

Comentar que el tiempo de vida de 0 días, tan solo se tomó una muestra porque estábamos determinando si el compuesto verdaderamente emitía VOC's o no.

A continuación vamos a representar una gráfica en la cual podemos ver en función del tiempo como se ha ido comportando el polímero respecto a la emisión de VOC's.



Gráfica 9: Emisión de VOC's a lo largo del tiempo.

Como se puede apreciar en la gráfica 9, según aumenta el tiempo de vida del polímero cada vez va emitiendo menos cantidad de VOC's, incluso llega un punto en el que la emisión permanece casi constante. Esto tiene su lógica ya que a medida que transcurre el tiempo el 4 – metil – 5 – nonanol se va agotando.

Como anteriormente, lo que nos interesa obtener es la concentración exacta de compuesto que se emite, para ello hacemos uso de la Gráfica 7 y en la ecuación despejamos “x” para obtener la concentración emitida. El resultado está expresado en la Tabla 12:

Tabla 13: Concentración de la emisión de VOC's en el polímero del 4 - metil - 5 – nonanol

Tiempo de vida (días)	Áreas					
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Desviación estándar	Media	Concentración (w/w)
0	5.59x10 ⁹	--	--		5.59x10 ⁹	28.79
10	7.79x10 ⁹ Valor	2.379x10 ⁹	3.450x10 ⁹	7.57x10 ⁸	2.91x10 ⁹	15.57

	rechazado					
16	4.71x10 ⁹ Valor rechazado	1.452x10 ⁹	1.74x10 ⁹	2.043x10 ⁸	2.60x10 ⁹	8.98
23	1.36x10 ⁹	1.70x10 ⁹	--	2.37x10 ⁷	1.53x10 ⁹	8.66

Como bien se apreciaba en la gráfica 9, la concentración de la primera muestra es mayor que las otras. Por otro lado, si comparamos la emisión de un polímero el cual ha estado congelado con otro polímero que se ha encontrado en condiciones anhidras hay que decir, que el polímero que se ha estado congelado emite más VOC's ya que al estar congelado no se encuentra constantemente emitiendo VOC's a la atmosfera.

5.3.1.2.2. Emisión de VOC's en el polímero de relación molar 2:1 en condiciones no anhidras.

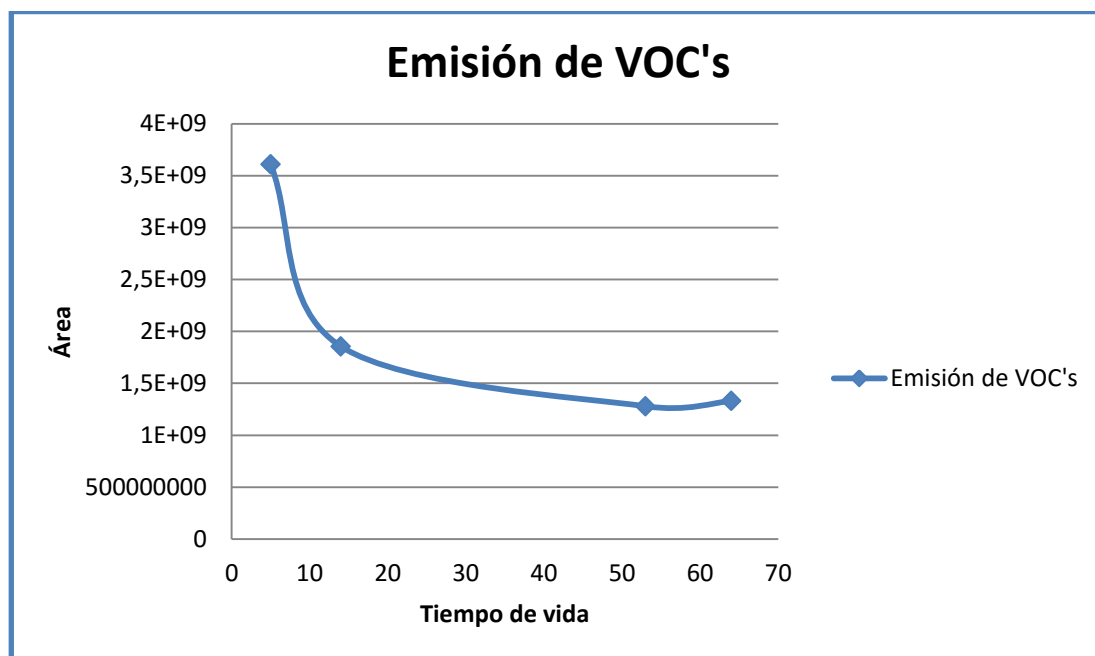
En la siguiente tabla se representan todos los datos obtenidos en este polímero, junto a la desviación estándar de los datos, su respectiva media y los valores rechazados por el método de límites de confianza:

Tabla 14: Emisión de VOC's en el polímero 2:1 del 4 - metil - 5 – nonanol en condiciones no anhidras

Tiempo de vida (días)	Áreas				
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Desviación estándar	Media
5	4.68x10 ⁹	3.24 x10 ⁹	2.91 x10 ⁹	9.43 x10 ⁸	3.61 x10 ⁹
14	1.72x10 ⁹	1.99x10 ⁹	1.26x10 ⁹ Valor rechazado	1.91x10 ⁸	1.85x10 ⁹
53	9.88x10 ⁸	2.20x10 ⁹ Valor rechazado	1.57x10 ⁹	4.11x10 ⁸	1.28x10 ⁹

64	9.01×10^8	1.75×10^9	1.34×10^9	4.23×10^8	1.33×10^9
----	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

Ahora vamos a representar una gráfica en la cual podemos ver en función del tiempo como se ha ido comportando el polímero respecto a la emisión de VOC's.



Gráfica 10: Emisión de VOC's a lo largo del tiempo.

Como se puede apreciar en la gráfica 10, en los últimos dos puntos se observa una línea casi constante a pesar de que hay entre ambos puntos 9 días de diferencia en la medida. Con esto, podemos concluir que según va pasando el tiempo, se produce una emisión de VOC's constante ya que a pesar de llevar 64 días expuesto a temperatura ambiente continua emitiendo 4 – metil – 5 – nonanol, que como se ha dicho anteriormente es la feromona del picudo rojo.

Al igual que en los dos casos anteriores, lo que nos interesa obtener es la concentración exacta de compuesto que se emite, para ello volvemos a hacer uso de la Gráfica 7 y en la ecuación despejamos “x” para obtener la concentración emitida. El resultado está expreso en la Tabla 15:

Tabla 15: Concentración de la emisión de VOC's en el polímero del 4 - metil - 5 – nonanol

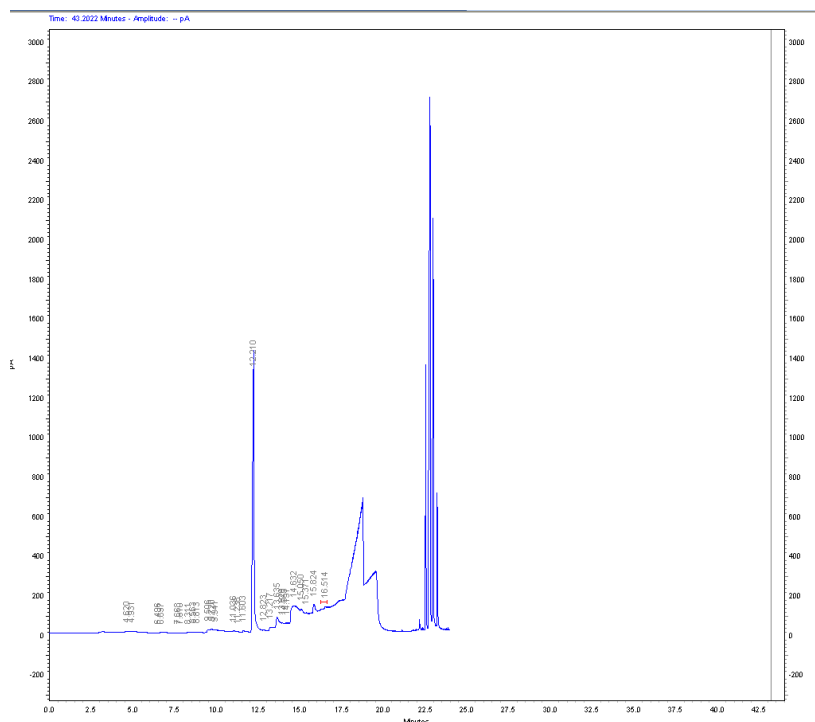
Tiempo de vida (días)	Áreas					
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Desviación estándar	Media	Concentración (w/w)
5	4.68×10^9	3.24×10^9	2.91×10^9	9.43×10^8	3.61×10^9	19.05
14	1.719×10^9	1.99×10^9	1.26×10^9 Valor rechazado	1.91×10^8	1.85×10^9	10.27
53	9.88×10^9	2.20×10^9 Valor rechazado	1.57×10^9	4.11×10^8	1.28×10^9	7.39
64	9.01×10^8	1.75×10^9	1.34×10^9	4.23×10^8	1.33×10^9	7.65

Como conclusión de este estudio se obtiene que el compuesto orgánico usado junto con el polímero es un excelente emisor de VOC's.

Si a nosotros nos interesase el polímero que mayor concentración es capaz de emitir, usaríamos el polímero que se encuentra congelado, pero como lo que nos interesa obtener es un polímero que emita bien en condiciones ambientales, es conveniente usar el polímero sometido a condiciones no anhidras.

5.3.2. Emisión de VOC's en el polímero con nonanal.

El cromatograma típico de este polímero se puede ver en la siguiente gráfica:



Gráfica 11: Ejemplo de los cromatogramas de los polímeros con nonanal

En el cual, el pico que nos sale a los 12.5 minutos, es el que pertenece al compuesto del nonanal. Por lo tanto, al salirnos este pico en el cromatógrafo de gases podemos concluir que este compuesto junto con el polímero emite VOC's.

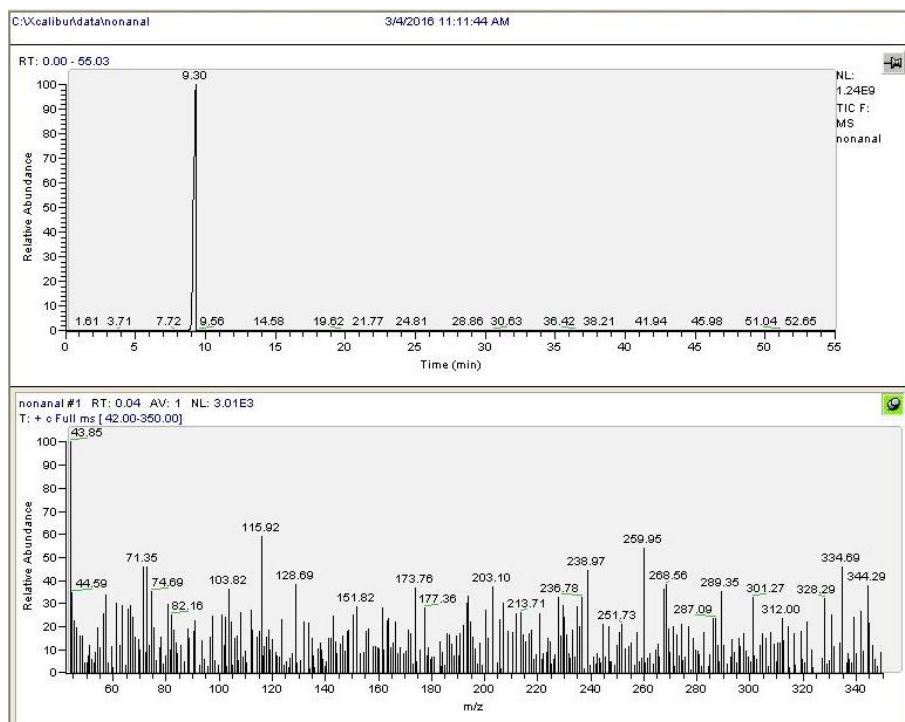
Para asegurarnos más de ello, además de esta técnica se le realizó una espectrofotometría de masas, en la cual nos dice que compuesto se está inyectando. A continuación se muestra una tabla con los datos obtenidos en la espectrofotometría de masas:

Tabla 16: Datos obtenidos en la espectrofotometría de masas

Área (%)	Compuesto
0.03	Docosane
98.76	Nonanal
0.04	1-Octanol
0.01	1,2,3-Propanetriol
0.01	1,2,3-Propanetriol,monoacetate
0.02	1,2,3-Propanetriol,monoacetate
0.51	Nonanoic acid
0.08	Hexadecanoic acid,3-hydroxy-,methyl ester
0.29	1,1-Diethoxy-2-ethylhexane

0.20	Hexadecanoic acid, 3-hydroxy-,methyl ester
0.03	Hexadecanoic acid,3-hydroxy-methyl ester
0.01	1,3-Dioxolane-4-methanol,2-pentadecyl-,acetate,cis
0.01	1,3-Dioxolane-4-methanol,2-pentadecyl,acetate,cis

El espectro que nos dio fue el siguiente:



Gráfica 12: Espectrometría de masas del polímero con nonanal

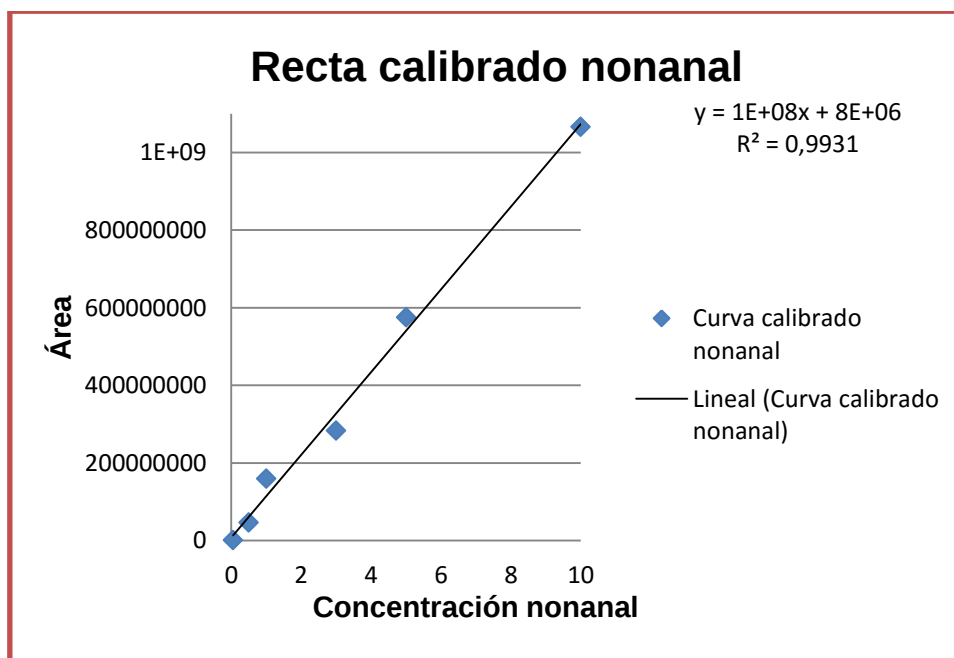
Una vez que tenemos del todo claro que el polímero emite VOC's, ya que como podemos apreciar en la tabla 16, casi todo lo obtenido es nonanal, comenzamos a medir las áreas de los picos que obtenemos en el cromatógrafo de gases para posteriormente poder obtener la concentración exacta que emite por medio de un patrón interno.

Para ello, preparamos distintas concentraciones de nonanal, añadiendo en el vial 1 ml de hexano, 1 μ L de decano y la cantidad necesaria de nonanal para obtener la concentración deseada. Inyectamos 1 μ L de cada concentración en el cromatógrafo de gases y medimos el área que nos sale, para posteriormente con estos datos realizar una curva de calibrado. Nuestras concentraciones preparadas y sus respectivas áreas se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 17: Datos para la curva de calibrado del nonanal.

Concentración	Área
0.05	9.92×10^5
0.5	4.71×10^7
1	1.60×10^8
3	2.83×10^8
5	5.76×10^8
10	1.07×10^9

Una vez obtenidos estos datos, puedo representar la recta de calibrado como se muestra en la siguiente gráfica:



Gráfica 13: Recta de calibrado del nonanal

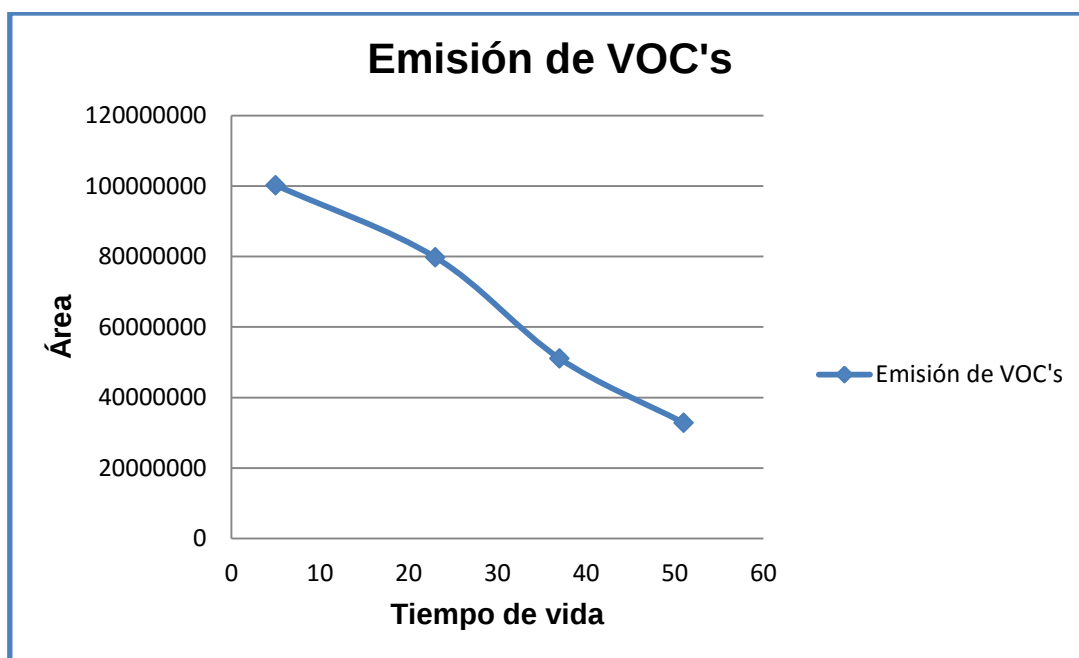
Podemos observar que nos sale un valor de R^2 bastante bueno, ya que está muy próximo al valor de 1.

Este polímero durante todos los días en los que se ha estado midiendo la emisión de VOC's se ha mantenido en condiciones no anhidras a temperatura ambiente. A continuación se muestra una tabla en la que se observa las medidas de área de los picos de nonanal en función del tiempo. Al igual que para el compuesto orgánico anterior, se le aplica criterios de rechazo mediante los límites de confianza:

Tabla 18: Emisión de VOC's en el polímero 1:2 del nonanal

Tiempo de vida (días)	Áreas				
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Desviación estándar	Media
5	1.36×10^8	1.39×10^8	2.54×10^8	6.48×10^7	1.00×10^8
23	7.18×10^7 Valor rechazado	8.10×10^7	7.85×10^7	1.75×10^6	7.98×10^7
37	4.01×10^7 Valor rechazado	5.36×10^7	4.86×10^7	3.57×10^6	5.11×10^7
51	3.25×10^7	3.15×10^7 Valor rechazado	3.32×10^7	5.11×10^5	3.28×10^7

Conociendo la media de las áreas y el tiempo de vida del polímero podemos realizar una gráfica en la cual se ve la emisión que ha tenido este polímero. La gráfica es la siguiente:



Gráfica 14: Emisión de VOC's a lo largo del tiempo

Como se puede apreciar en la gráfica, conforme aumenta el tiempo del polímero, disminuye notablemente la emisión de este.

Al igual que se ha hecho para el polímero anterior, nos interesa sacar la concentración de VOC's que ha emitido el polímero. Para ello nos vamos a la ecuación de la gráfica 13 y despejamos el valor de "x" para así poder obtener la concentración de VOC's que ha sido emitido.

En la tabla siguiente, se expresan los resultados de las concentraciones obtenidas al despejar "x" de la ecuación de la gráfica 13:

Tabla 19: Concentración de la emisión de VOC's en el polímero del nonanal.

Tiempo de vida (días)	Áreas					
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Desviación estándar	Media	Concentración (w/w)
5	1.36×10^8	1.39×10^8	2.54×10^8	6.48×10^7	1.00×10^8	0.92
23	7.18×10^7 Valor	8.10×10^7	7.85×10^7	1.75×10^6	7.97×10^7	0.72

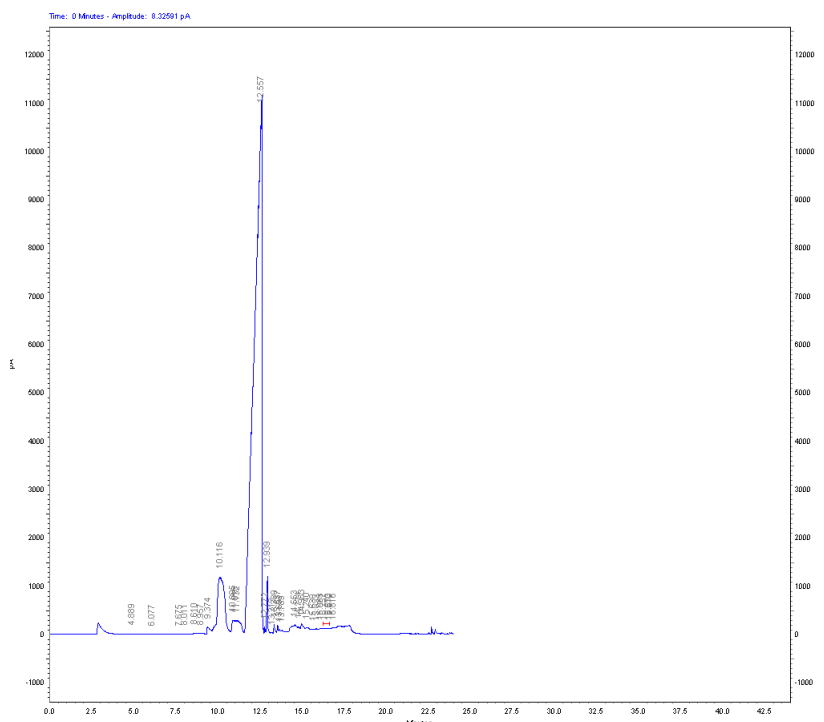
	rechazado					
37	4.01×10^7 Valor rechazado	5.36×10^7	4.86×10^7	3.57×10^6	5.11×10^7	0.43
51	3.25×10^7	3.15×10^7 Valor rechazado	3.32×10^7	5.11×10^5	3.28×10^7	0.25

Como puede observarse la concentración va disminuyendo progresivamente con respecto al tiempo. En 14 días de diferencia varía la concentración entre ambas muestras relativamente poco.

Es curioso que se haya añadido exactamente el mismo porcentaje de compuesto orgánico en este caso y en el del anterior polímero y las cantidades de emisión del anterior polímero con respecto a este no tienen nada que ver. Este compuesto emite VOC's pero en el caso del anterior compuesto se obtenía una concentración mucho más elevada de VOC's.

5.3.3. Emisión de VOC's en el polímero con terpinoleno.

El cromatograma típico de este polímero se puede ver en la siguiente gráfica:



Gráfica 15: Ejemplo de los cromatogramas de los polímeros con terpinoleno

En el cual, el pico que nos sale a los 12.557 minutos, es el que pertenece al compuesto del terpinoleno. Por lo tanto, al salirnos este pico en el cromatógrafo de gases podemos concluir que este compuesto junto con el polímero emite VOC's.

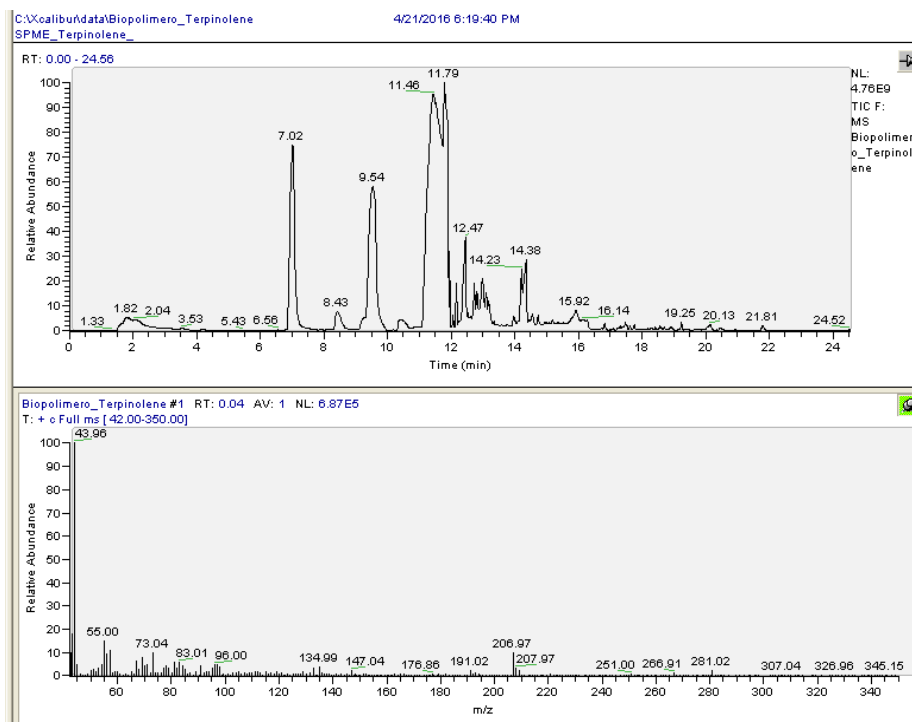
Para asegurarnos más de ello vamos a hacer como en los casos anteriores, además de utilizar esta técnica se le realizó una espectrofotometría de masas, en la cual nos dice que compuesto se está inyectando. A continuación se muestra una tabla con los datos obtenidos en la espectrofotometría de masas:

Tabla 20: Datos obtenidos en la espectrofotometría de masas

Área (%)	Compuesto
10.65	DELTA. 3 Carene
1.58	3-Methyl-3-cyclohexen-1-one
13.40	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)
1.04	ç-Terpinene
35.34	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)
14.45	Benzene,methyl(1-methylethenyl)
0.80	Trans-3-Caren-2-ol
3.74	Fenchol,exo
1.23	Trans-3-caren-2-ol

1.10	Terpinolene 1-ol
4.25	Liminene
0.25	1,2,3-Propanetriol
0.33	1,2,3-Propanetriol
0.56	1,5,7-Octatrien-3-ol,2,6-dimethyl
1.68	p-mentha-3,6-dien-2-ylhydroperoxide
2.56	Para-cymen-8-ol
0.65	2,2-Dimethyl-octa-3,4-dienal
0.55	Hydroperoxide,1-methyl-1-phenylethyl
0.43	1,2,3-Propanetriol
0.18	1,2,3-Propanetriol
0.47	2,6-Dimethyl-3,5,7-octatriene-2-ol
0.38	1,2,3-Propanetriol
0.33	1,2,3-Propanetriol
1.99	1,2,3-Propanetriol
0.85	1,2,3-Propanetriol
0.25	3,6-Octadecadienoil acid, methyl ester
0.18	Cyclohexanone,2-(2-butynyl)
0.30	5-Isopropenyl-2-methyl-7-oxa-bicycloheptanol
0.19	(-)-nepetalactol
0.31	5-Isopropenyl-2-methyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ol

El espectro que obtuvimos fue el siguiente:



Gráfica 16: Espectrometría de masas del polímero con terpinoleno

Una vez que tenemos del todo claro que el polímero emite VOC's, comenzamos a medir las áreas de los picos que obtenemos en el cromatógrafo de gases para posteriormente poder obtener la concentración exacta que emite por medio de un patrón interno.

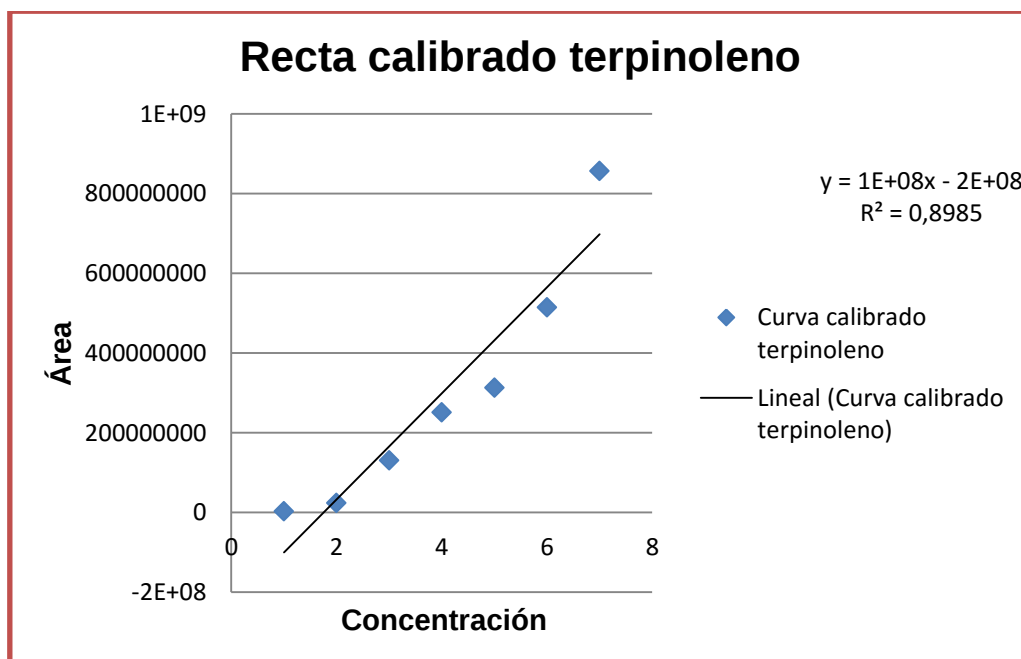
Para ello, preparamos distintas concentraciones de terpinoleno, añadiendo en el vial 1 ml de hexano, 1 μ L de decano y la cantidad necesaria de terpinoleno para obtener la concentración deseada. Inyectamos 1 μ L de cada concentración en el cromatografo de gases y medimos el área que nos sale, para posteriormente con estos datos realizar una curva de calibrado. Nuestras concentraciones preparadas y sus respectivas áreas se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 21: Datos para la curva de calibrado del terpinoleno.

Concentración	Área
0.005	2.89×10^6
0.05	2.39×10^7

0.5	1.31×10^8
1	2.52×10^8
3	3.13×10^8
5	5.15×10^8
10	8.57×10^8

Una vez obtenidos estos datos, puedo representar la recta de calibrado como se muestra en la siguiente gráfica:



Gráfica 17: Recta de calibrado del terpinoleno

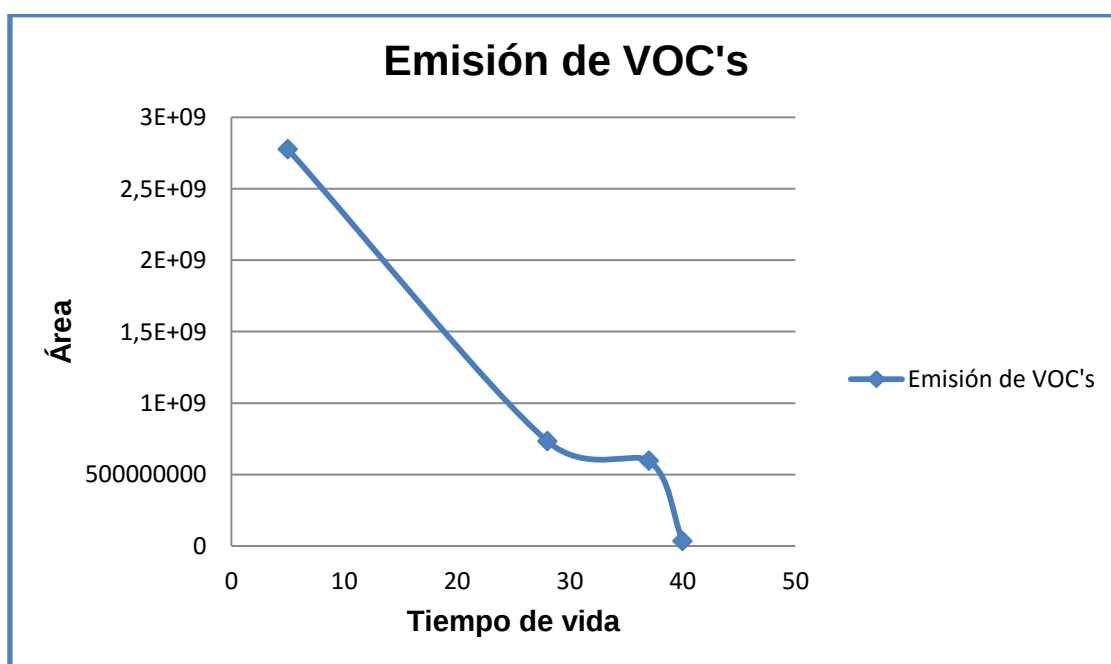
Podemos observar que nos sale un valor de R^2 bastante aceptable.

Este polímero durante todos los días en los que se ha estado midiendo la emisión de VOC's se ha mantenido en condiciones no anhidras a temperatura ambiente. A continuación se muestra una tabla en la que se observa las medidas de área de los picos de terpinoleno en función del tiempo. Al igual que anteriormente, aplicamos criterios de rechazo mediante límites de confianza:

Tabla 22: Emisión de VOC's en el polímero 1:2 del terpinoleno

Tiempo de vida (días)	Áreas				
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Desviación estándar	Media
5	2.78×10^9	2.69×10^9	2.86×10^9	8.75×10^7	2.78×10^9
28	7.72×10^8	9.62×10^8 Valor rechazado	6.94×10^8	5.58×10^7	7.33×10^8
37	3.28×10^8 Valor rechazado	5.50×10^8	6.42×10^8	6.50×10^7	5.96×10^8
40	3.35×10^7	3.15×10^7 Valor rechazado	3.46×10^7	7.91×10^5	3.40×10^7

Conociendo la media de las áreas y el tiempo de vida del polímero podemos realizar una gráfica en la cual se ve la emisión que ha ido teniendo este polímero. La gráfica es la siguiente:



Gráfica 18: Emisión de VOC's a lo largo del tiempo

Como se puede apreciar en la gráfica, conforme aumenta el tiempo del polímero, se produce un descenso de la emisión de este.

Al igual que se ha hecho para los polímeros anteriores, nos interesa sacar la concentración de VOC's que ha emitido el polímero. Para ello nos vamos a la ecuación de la Gráfica 16 y despejamos el valor de "x" para así poder obtener la concentración de VOC's que ha sido emitido.

En la tabla siguiente, se expresan los resultados de las concentraciones obtenidas al despejar "x" de la ecuación de la gráfica 17:

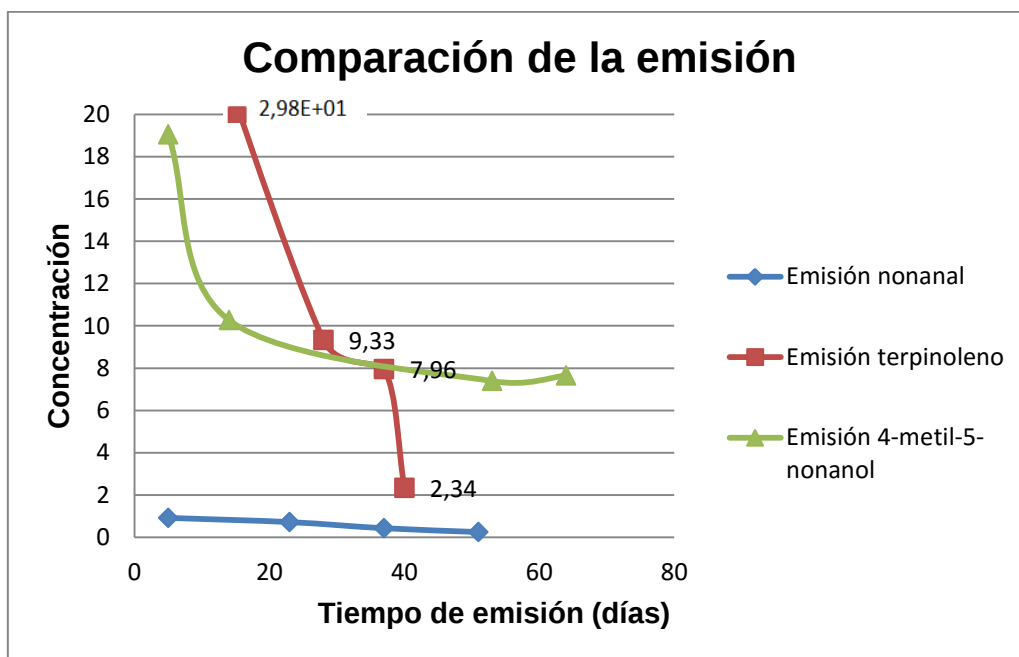
Tabla 23: Concentración de la emisión de VOC's en el polímero del terpinoleno.

Tiempo de vida (días)	Áreas					
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Desviación estándar	Media	Concentración (w/w)
5	2.58×10^9	2.69×10^9	2.86×10^9	1.41×10^8	2.71×10^9	29.77
28	7.72×10^8	9.62×10^8 Valor rechazado	6.94×10^8	5.58×10^7	7.33×10^8	9.33
37	3.28×10^8 Valor rechazado	5.50×10^8	6.42×10^8	6.50×10^7	5.96×10^8	7.96
40	3.35×10^7	3.15×10^7 Valor rechazado	3.46×10^7	7.91×10^5	3.40×10^7	2.34

Como puede observarse la concentración va disminuyendo progresivamente con respecto al tiempo. Se produce un descenso notable de la concentración, ya que a los 5 días se obtiene una concentración de 29.77, y la última medida realizada a los 40 días se obtiene una concentración de 2.34. Pasa de emitir mucho a obtener una emisión moderada.

Con respecto a los dos anteriores polímeros al que más se asemeja es al polímero del 4 – metil – 5 – nonanal, ya que tiene las concentraciones de emisión más similares.

A continuación se incluye una gráfica donde se puede observar la emisión de VOC's en función del tiempo para cada uno de los tres compuestos estudiados:



Gráfica 19: Comparación de resultados

Como conclusión se obtiene que en función del tiempo el polímero que más aguanta emitiendo VOC's es el polímero que contiene la feromona del picudo, es decir, el del 4 – metil – 5 – nonanol.

5.4. Cuantificación de VOC's por el método del patrón interno.

Para cuantificar la emisión de VOC's por el método del patrón interno hay que hacer unas disoluciones con una concentración conocida de decano, que como se ha dicho ya en numerosas ocasiones es el patrón interno que vamos a usar, debido a que es el más similar a los tres compuestos orgánicos empleados.

Se elige la concentración de decano que se va a emplear y se coge dicha cantidad y se lleva a un matraz aforado de 10 mL que es enrasado con hexano. Para cada concentración, se coge 1µL y se inyecta en el cromatógrafo de gases. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 24: Concentración del patrón interno

Concentración (M)	Área		
	Muestra 1	Muestra 2	Media
3	7.39×10^9	3.15×10^9	5.27×10^9
0.3	1.5×10^8	2.82×10^8	2.16×10^8
3×10^{-3}	1.06×10^7	--	1.06×10^7
3×10^{-5}	1.33×10^6	--	1.33×10^6
3×10^{-7}	2.93×10^5	--	2.93×10^5

Se realizan dos muestras del patrón interno de concentraciones 3M y 0.3M debido a que sus áreas son las que más se asemejan a las áreas de las emisiones de VOC's de los tres compuestos orgánicos. El resto de concentraciones tienen unas áreas muy pequeñas, por lo que vamos a usar sólo el patrón interno de concentración 3M y el patrón interno de concentración 0.3M.

5.4.1. Cuantificación de VOC's por el método del patrón interno para el polímero del 4 – metil – 5 – nonanol.

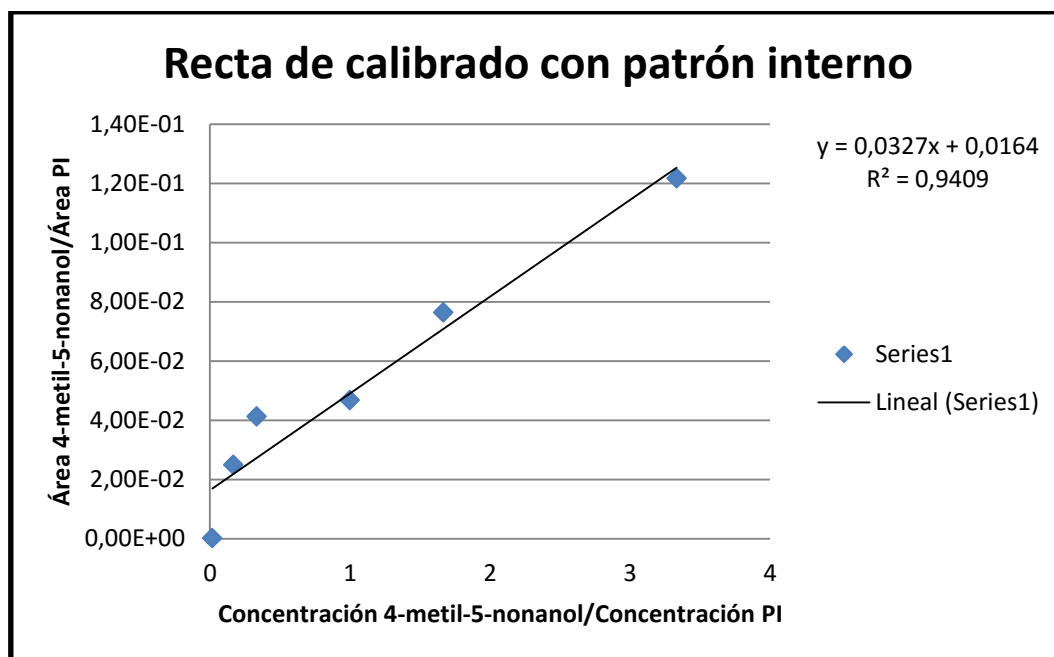
Para este compuesto se observó que las áreas más próximas de emisión correspondían con la concentración 3M del patrón interno. Lo primero de todo, vamos a realizar una tabla para poder realizar la curva de calibrado:

Tabla 25: Datos para realizar recta de calibrado con patrón interno

Concentración del analito	Concentración del patrón interno	Área del analito	Área patrón interno	Conc. del analito/Conc. del patrón interno	Área del analito/Área del patrón interno
0.05	3	9.78×10^5	$5,27 \times 10^9$	0,017	$1,86 \times 10^{-4}$
0.5	3	1.31×10^8	$5,27 \times 10^9$	0,17	0,025
1	3	2.17×10^8	$5,27 \times 10^9$	0,33	0,041

3	3	2.46×10^8	$5,27 \times 10^9$	1	0,047
5	3	4.02×10^8	$5,27 \times 10^9$	1,67	0,076
10	3	6.41×10^8	$5,27 \times 10^9$	3,33	0,12

A continuación se realiza la curva de calibrado representando Área del 4-metil-5-nonanol / Área del patrón interno frente a Concentración del 4-metil-5-nonanol / Concentración del patrón interno:



Gráfica 20: Recta de calibrado del 4-metil-5-nonanol junto al patrón interno

Podemos observar en la gráfica 19 una R^2 bastante buena, por lo que esta recta es representativa.

Después de realizar esto, se introdujo en un tubo de ensayo aproximadamente 5 gramos del polímero con 4 – metil – 5 – nonanol junto con 1 μ L de patrón interno con la concentración escogida. Una vez que se consideró que se había asentado la mezcla, se preparó la misma técnica de recogida de volátiles que se había usado anteriormente y una vez recogidos, fueron llevados al cromatógrafo de gases para obtener su área.

Los datos obtenidos (incluidos criterio de rechazo) corresponden a la siguiente tabla:

Tabla 26: Áreas del polímero con 4 - metil - 5 - nonanol junto al patrón interno

Muestras tomadas	Día realizado	Áreas				
		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Media	Desviación estándar
1	19-Mayo	2.59×10^9	2.25×10^9	7.60×10^8	1.87×10^9	9.74×10^8
2	26-Mayo	2.27×10^6	2.98×10^6	--	2.63×10^6	4.94×10^5

Una vez que tengo los datos de las dos muestras procesados, puedo obtener la concentración de VOC's que se emite, despejando "x" de la gráfica 19 y obtengo la concentración de analito/concentración de patrón interno. Para obtener la concentración de analito, es decir la concentración de VOC's obtenidos, tengo que multiplicar el valor de "x" obtenido por la concentración de patrón interno.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 27: Concentración de VOC's obtenida

Día realizado	Área de 4-metil-5-nonanol	Área patrón interno	Área 4-metil-5-nonanol/Área del patrón interno	"x" de la gráfica	Concentración de VOC's (w/w)
19-Mayo	1.87×10^9	$5,27 \times 10^9$	3.54×10^{-1}	11.24	3.37
26-Mayo	2.63×10^6	$5,27 \times 10^9$	4.98×10^{-4}	-0.80	-0.24

Hay que destacar que el polímero que se cogió para añadirle el patrón interno era el que se encontraba en condiciones no anhidras, de ahí su baja concentración emitida, ya que llevaba 109 días en esas condiciones. Con respecto al segundo dato en el que la concentración nos sale negativa se debe a que, al llevar 7 días junto al patrón interno en condiciones no anhidras ha perdido bastante emisión y se podría necesitar un patrón interno de concentración inferior al usado.

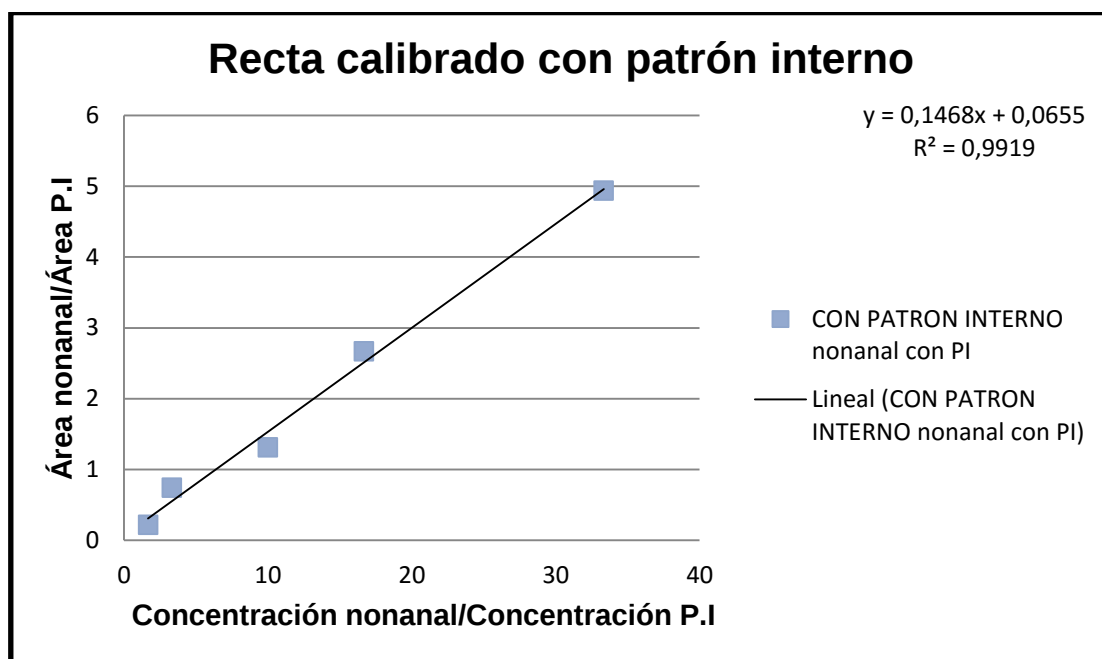
5.4.2. Cuantificación de VOC's por el método del patrón interno para el polímero del nonanal.

Para este compuesto se observó que las áreas más próximas de emisión correspondían con la concentración 0.3M del patrón interno. Lo primero de todo, vamos a realizar una tabla para poder realizar la recta de calibrado de este polímero junto al patrón interno (P.I.):

Tabla 28: Datos para realizar recta de calibrado con patrón interno

Concentración del analito	Concentración del patrón interno	Área del analito	Área patrón interno	Conc. del analito/Conc. del patrón interno	Área del analito/Área del patrón interno
0.5	0.3	4.71×10^7	2.16×10^8	1.67	0,22
1	0.3	1.60×10^8	2.16×10^8	3.33	0,74
3	0.3	2.83×10^8	2.16×10^8	10	1.31
5	0.3	5.76×10^8	2.16×10^8	16.67	2.66
10	0.3	1.07×10^9	2.16×10^8	33,33	4.93

A continuación se realiza la curva de calibrado representando Área del nonanal / Área del patrón interno frente a Concentración del nonanal / Concentración del patrón interno:



Gráfica 21: Recta de calibrado del nonanal junto al patrón interno

Podemos observar en la gráfica 21 una R^2 bastante buena ya que está muy próxima a 1, por lo que esta recta es representativa.

Después de realizar esto, se introdujo en un tubo de ensayo aproximadamente 5 gramos del polímero con nonanal junto con 1 μL de patrón interno con la concentración escogida. Una vez que se consideró que se había asentado la mezcla, se preparó la misma técnica de recogida de volátiles que se había usado

anteriormente y una vez recogidos, fueron llevados al cromatógrafo de gases para obtener su área.

Los datos obtenidos después de realizar los límites de confianza, corresponden a la siguiente tabla:

Tabla 29: Áreas del polímero con nonanal junto al patrón interno

Muestras tomadas	Día realizado	Áreas				
		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Media	Desviación estándar
1	19-Mayo	2.83x10 ⁸ Valor rechazado	1.75x10 ⁸	7.85x10 ⁷	1.27x10 ⁸	6.84x10 ⁷
2	25-Mayo	9.54x10 ⁷	1.27x10 ⁸	--	1.11x10 ⁸	2.25x10 ⁷

Una vez que tengo los datos de las dos muestras procesados, puedo obtener la concentración de VOC's que se emite, despejando "x" de la gráfica obtengo la concentración de analito/concentración de patrón interno. Para obtener la concentración de analito, es decir la concentración de VOC's obtenidos, tengo que multiplicar el valor de "x" obtenido por la concentración de patrón interno.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 30: Concentración de VOC's obtenida

Día realizado	Área de nonanal	Área patrón interno	Área nonanal/Área del patrón interno	"x" de la gráfica	Concentración de VOC's (w/w)
19-Mayo	1.27x10 ⁸	2.16x10 ⁸	0.59	3.93	1.18
26-Mayo	1.11x10 ⁸	2.16x10 ⁸	0.52	3.44	1.03

Hay que destacar que el polímero que se cogió para añadirle el patrón interno se encontraba congelado, por lo que no perdió se perdió anteriormente emisión de VOC's. Debido a eso nos sale tan parecida la concentración de VOC's de este compuesto con patrón interno y sin él.

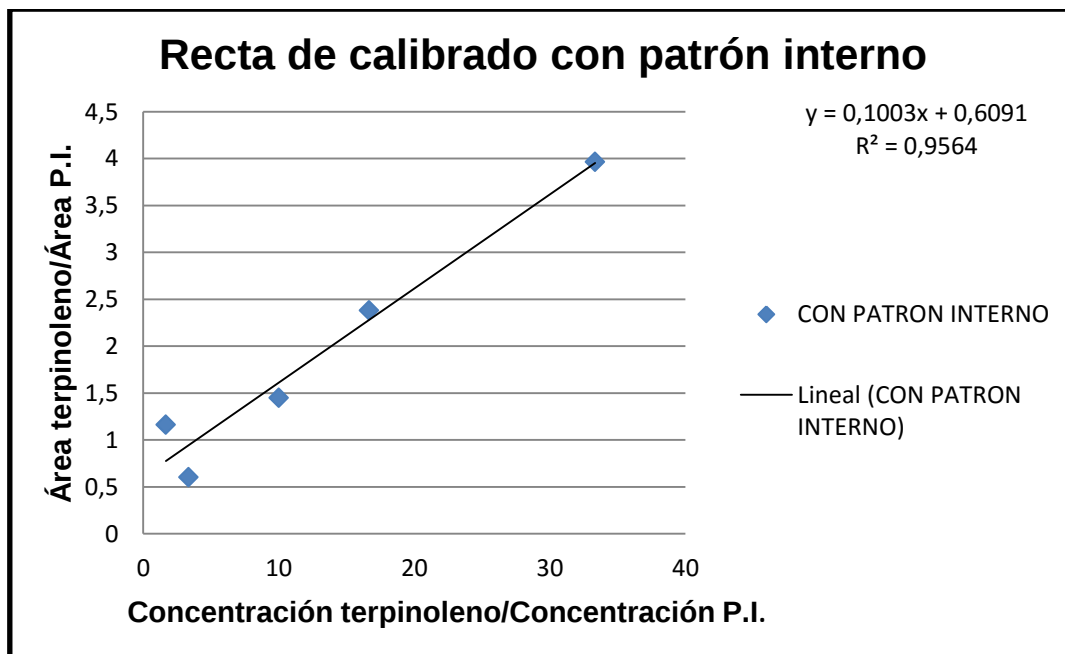
5.4.3. Cuantificación de VOC's por el método del patrón interno para el polímero del terpinoleno.

Para este compuesto se observó que las áreas más próximas de emisión correspondían con la concentración 0.3M del patrón interno. Vamos a realizar una tabla para poder realizar la recta de calibrado:

Tabla 31: Datos para realizar recta de calibrado con patrón interno

Concentración del analito	Concentración del patrón interno	Área del analito	Área patrón interno	Conc. del analito/Conc. del patrón interno	Área del analito/Área del patrón interno
0.5	0.3	2.51×10^8	2.16×10^8	1.67	1.16
1	0.3	1.30×10^8	2.16×10^8	3.33	0.60
3	0.3	3.13×10^8	2.16×10^8	10	1.45
5	0.3	5.15×10^8	2.16×10^8	16.67	2.38
10	0.3	8.57×10^8	2.16×10^8	33,33	3.97

A continuación se realiza la curva de calibrado representando área del terpinoleno / área del patrón interno frente a concentración del terpinoleno / concentración del patrón interno:



Gráfica 22: Recta de calibrado del terpinoleno junto al patrón interno

Podemos observar en la gráfica 22 una R^2 muy buena, por lo que esta recta es representativa.

Después de realizar esto, se introdujo en un tubo de ensayo aproximadamente 5 gramos del polímero con terpinoleno junto con 1 µL de patrón interno con la concentración escogida. Una vez que se consideró que se había asentado la mezcla, se preparó la misma técnica de recogida de volátiles que se había usado anteriormente y una vez recogidos, fueron llevados al cromatógrafo de gases para obtener su área.

Los datos obtenidos después de realizar criterio de rechazo, corresponden a la siguiente tabla:

Tabla 32: Áreas del polímero con terpinoleno junto al patrón interno

Muestras tomadas	Día realizado	Áreas				
		Muestra1	Muestra2	Muestra3	Media	Desviación estándar
1	19-Mayo	2.95x10 ⁹ <i>Valor rechazado</i>	3.28x10 ⁹	3.19x10 ⁹	3.24x10 ⁹	6.75x10 ⁷
2	25-Mayo	2.81x10 ⁸	2.77x10 ⁸	--	2.79x10 ⁸	2.58x10 ⁶

Una vez que tengo los datos de las dos muestras procesados, puedo obtener la concentración de VOC's que se emite, despejando "x" de la gráfica obtengo la concentración de analito/concentración de patrón interno. Para obtener la concentración de analito, es decir la concentración de VOC's obtenidos, tengo que multiplicar el valor de "x" obtenido por la concentración de patrón interno.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 33: Concentración de VOC's obtenida

Día realizado	Área del terpinoleno	Área patrón interno	Área terpinoleno/Área del patrón interno	"x" de la gráfica	Concentración de VOC's
19-Mayo	3.24x10 ⁹	2.16x10 ⁸	15	143.22	42.97
26-Mayo	2.79x10 ⁸	2.16x10 ⁸	1.29	6.79	2.04

Hay que decir que el polímero que se cogió para añadirle el patrón interno se encontraba congelado, por lo que no perdió emisión de VOC's. En la primera emisión

de volátiles obtenemos una concentración muy elevada ya que al encontrarse congelado no se liberó anteriormente esta emisión de VOC's.

5.5. Discusión de los resultados

El biopolímero sintetizado por condensación de glicerol y ácido cítrico, constituye una novedosa matriz biodegradable para su uso como difusor de compuestos volátiles.

A la temperatura de 140°C visualmente observamos la descarboxilación y formación de burbujas de agua que se generan durante la formación del nuevo grupo funciona éster. La generación del éster, genera el reticulado y cambio de transparencia en el polímero debido a la reticulación, aumentando la estabilidad térmica.

Según los resultados obtenidos, podemos ver que el polímero realizado con nonanal es el polímero que menos VOC's emite, la propuesta a este comportamiento es que el polímero adsorbe gran parte de este compuesto orgánico, y esto es debido a la estructura que presenta el nonanal.

Por otro lado, el polímero realizado con la feromona del picudo rojo, es el polímero que mayor VOC's emite, esto es debido principalmente a la posición en la que se encuentra el grupo -OH de este compuesto.

En general se puede decir, que se obtienen unos resultados más que aceptables ya que todos estos compuestos orgánicos elegidos, en mayor o en menor concentración emiten VOC's, y esto era lo que se pretendía al realizar este Trabajo Fin de Grado.

También se puede observar que la cinética de emisión para los tres compuestos orgánicos comienza con una grande emisión de VOC's y al pasar una media de 20-25 días comienza una emisión constante con respecto al tiempo. Siendo la emisión más constante la del polímero que contiene la feromona del picudo rojo, debiéndose esto a la estructura de este compuesto.

A sí mismo, el polímero de la feromona del picudo rojo presenta una difusión superior al 70%, siendo una fuente de emisión que perdura mucho en el tiempo, ya que se han realizado mediciones en el cromatógrafo de gases durante 3 meses y siempre se ha obtenido una mayor concentración de VOC's que en el caso de los otros dos compuestos orgánicos.

6. ESTUDIOS DE CAMPO

El picudo rojo (conocido como *Rhynchophorus ferrugineus*), es originario de las regiones tropicales del Sureste Asiático y es en la actualidad uno de los insectos más dañinos para las palmeras, ya que provoca la muerte de las palmeras en todo el mundo. Ya que provoca la muerte de las palmeras hay que actuar para que esto no ocurra, pero hay un gran número de problemas asociados con el uso de pesticidas sintéticos en las últimas décadas. Por esto se toma como alternativa los métodos de control de insectos, para ello se emplea feromonas sintéticas de estos insectos para realizar un programa de confusión sexual. Estas feromonas son relativamente no tóxicas, son biodegradables y se emplean en pequeñas cantidades,

Debido al gran éxito que se obtuvo en la emisión de VOC's del polímero del 4 – metil – 5 – nonanol, se cogió de este polímero y se introdujeron aproximadamente unos 700 mg de este polímero en unos viales de HDPE de plástico. Por otro lado se introdujo en otros viales de plástico una pequeña cantidad de 4 – metil – 5 – nonanol. Ambos viales se colocaron en trampas tipo pitfall (Semiotrap SL) en el campo con el objeto de estudiar la viabilidad de este polímero como emisor de feromona en condiciones ambientales. Tanto la feromona como el polímero con feromona se difunden lentamente a través de los viales en un periodo de 2 – 3 meses. Se ha podido observar que la feromona presente en el biopolímero se va difundiendo progresivamente en el tiempo.

Se comparó las características de emisión del material del soporte de la feromona (biopolímero) y el de la feromona sola. Para ello cada 3 – 4 días se iban cambiando al azar la posición de estos viales para que los datos no tuviesen que ver con características como la temperatura, humedad y luz entre otros, de tal forma que ambos viales estuviesen en igualdad de condiciones.

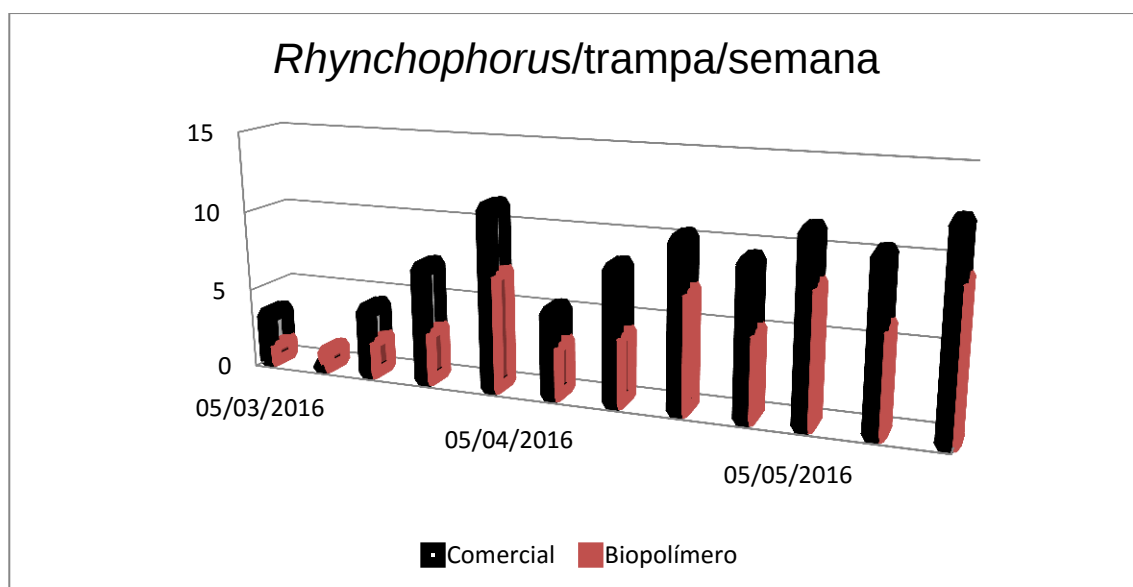
A continuación en la siguiente tabla, se puede ver los datos correspondientes a las capturas de picudo rojo con el uso del biopolímero y con el empleo de la feromona comercial.

Tabla 34: Captura de picudos rojos

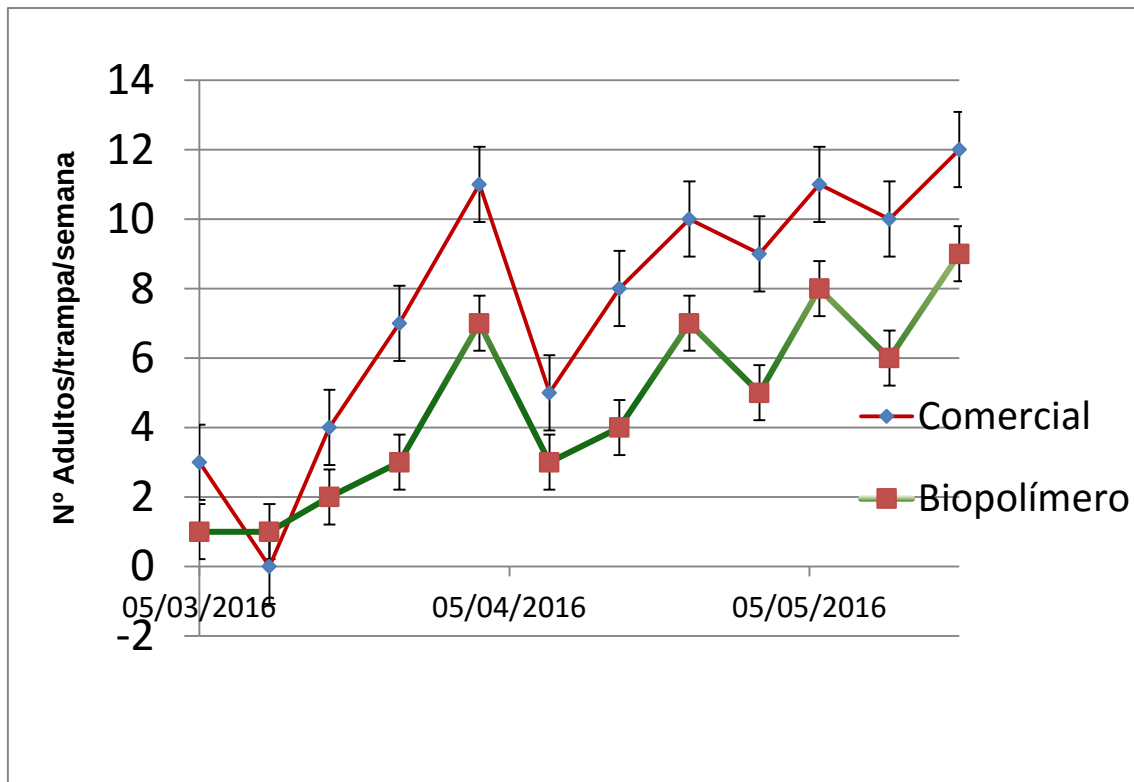
Fecha de recogida	Comercial	Biopolímero	Desviación estándar
05/03/2016	3	1	1.41
12/03/2016	0	1	0.71
18/03/2016	4	2	1.41

25/03/2016	7	3	2.83
02/04/2016	11	7	2.83
09/04/2016	5	3	1.41
16/04/2016	8	4	2.83
23/04/2016	10	7	2.12
30/04/2016	9	5	2.83
06/05/2016	11	8	2.12
13/05/2016	10	6	2.83
20/05/2016	12	9	2.12
TOTALES	90	56	2.55

A continuación se muestran dos gráficas, en una de ellas podemos ver una comparación entre las capturas obtenidas con la feromona comercial y con la feromona en el biopolímero y en la segunda vemos el cuantitativo de picudos obtenidos durante estos meses:



Gráfica 23: Comparación entre las distintas formas de captura de picudo rojo



Gráfica 24: Cuantitativo de picudos obtenidos

Aun teniendo menos cantidad de feromona en el vial del biopolímero, los datos obtenidos son realmente buenos, ya que con una pequeña cantidad de feromona que es introducida dentro del biopolímero se consiguen atraer por agregación a estos insectos y la durabilidad de la emisión de feromona en el biopolímero es superior a dos meses. En la siguiente imagen se puede ver uno de los picudos rojos atrapados en el vial del biopolímero con feromona:



Imagen 19: Picudo rojo

Aun después de 4 meses con el biopolímero de feromona, se consiguen hoy en día capturar picudos rojos. Por el contrario, el vial que solo contiene feromona, después de ese tiempo no se consiguen capturar picudos rojos.

Como conclusión de esto, el biopolímero nos da mejores resultados que la feromona sola, ya que nos supone un ahorro en costes de la feromona debido a que se necesita muchísima menor cantidad de feromona para el biopolímero, y además de esto, nos da unos mejores resultados de captura de estos insectos.

Como una futura idea para intentar salvar a las palmeras sería, realizar este biopolímero con la feromona del picudo rojo, y colocar varios viales en una palmera, que llamaremos palmera cebo. De esta forma, los picudos rojos irán a esta palmera atraídos por confusión sexual y depositarán sus larvas en esta palmera cebo. De esta forma solo las palmeras cebo morirán, mientras que las demás palmeras se salvarían de este insecto.

7. CONCLUSIONES

Se ha puesto a punto un nuevo método para obtener poliésteres a base de ácido cítrico y glicerina, sin necesidad de catalizadores.

La consistencia del polímero viene terminada por la proporción molar entre glicerol y ácido cítrico.

Los ensayos de biodegradación nos indican que el polímero es un polímero biodegradable, que presenta propiedades hidrolíticas, por lo que se degrada rápidamente en presencia de agua. Esto es muy bueno, ya que por ejemplo para realizar estudios en el campo con estos biopolímeros biodegradables, no suponen un impacto medioambiental, ya que esto presenta un menor consumo de energía con respecto por ejemplo a los plásticos convencionales.

El compuesto que mejor emisión ha sido obtenida ha sido el del 4 – metil – 5 – nonanol, ya que desde los 5 días de vida hasta los 64 días de vida se pudo observar como progresivamente va perdiendo emisión con el paso del tiempo.

Proponemos a los grupos OH, y el 4 – metil – 5 – nonanol contiene un grupo OH intermedio, concretamente en el quinto carbono del compuesto orgánico. La hipótesis es que el uso de alcoholes primarios hubiesen mejorado la emisión obtenida de VOC's.

En el caso de los alcanos, como el terpinoleno, se observa una buena emisión durante los primeros días, pero posteriormente no presenta una buena difusión, ya que como se puede ver en la gráfica se produce un brusco descenso de la concentración de VOC's recogidos. Esto se podría subsanar con la adicción de un tensioactivo (como el TWEEN20) al polímero, con lo que se formaría la aparición de miscelas y se podría lograr una mayor difusión de VOC's.

Por otro lado en el caso del nonanal, se produce una pequeña concentración de emisión en comparación con el 4 – metil – 5 – nonanol, pero se produce una emisión de forma progresiva. Las concentraciones obtenidas varían entorno a los 0.92-0.25 (w/w). Con lo que no se produce una variación brusca como en el caso del terpinoleno.

Los datos parecen indicar que aquellos compuestos que son aceptores de puentes de hidrógeno son aquellos que mejor difusión de VOC's presentan, por lo que los compuestos que presentan mayor afinidad de puentes de hidrógeno son aquellos que mejor interaccionan con la matriz y por lo tanto, son los que mejor se difunden posteriormente.

Como se ha dicho anteriormente, el 4 – metil – 5 – nonanol, es la feromona de agregación de *Rhynchophorus ferrugineus* (Oliver) conocido como el picudo rojo. Esta feromona, introducida dentro del biopolímero nos da unos resultados óptimos, ya que la feromona junto al biopolímero emite mejor los VOC's, que la feromona sola. Esto es debido a que interaccionan muy bien con la matriz y por lo tanto va liberando los VOC's a lo largo del tiempo de forma progresiva. Sin embargo, la feromona sola como emisor de VOC's se acaba agotando antes que la del biopolímero y además se gasta una mayor cantidad de feromona que la empleada para la creación del biopolímero.

Con relación a lo anterior, a la hora de realizar estudios de campo, nos supone un menor coste económico debido a que se precisa una menor cantidad de compuesto químico orgánico.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] AREIZAGA, J., MILAGROS CORTÁZAR, M., ELORZA, J.M., IRUIN, J.J. *Polímeros*. San Sebastián (Donostia): Síntesis.
- [2] MERÉ MARCOS, J. *Estudio del procesado de un polímero termoplástico basado en almidón de patata amigable con el medio ambiente*. Universidad Carlos III de Madrid.

- [3] POLÍMEROS BIODEGRADABLES DE USO COMERCIAL. Recuperado el 27 de Abril del 2016 de www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6425/03INTRODUCCION.pdf?sequence=3
- [4] FONTES MONTEIRO, J.L, et al. *Química sustentable*. Santa Fe (Argentina): Norma Nudelman Editora, 2004.
- [5] TECNOLOGÍA DE PLÁSTICOS. Recuperado el 05 de junio de 2016 de <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/08/poliacido-lactico-pla.html>
- [6] TRAN, R. TRAN, YI ZHANG, DIPENDRA GYAWALI & JIAN YANG Recent developments on citric acid derived biodegradable elastomers. Dallas, USA: Department of Bioengineering, The University of Texas, 2009.
- [7] BARONE, J. R. (2005). Citric Acid Rejuvenates Glycerol. Chemical Engineering Progress.
- [8] HOLSER, R., & VAUGHN, S. (2007). Formulation and Applications of Glycerol Polymers. Association for the Advancement of Industrial Crops Conference.
- [9] MONTORO GARCÍA. F.J. *Poliésteres biodegradables aprovechando el glicerol concomitante en la producción de biodiesel*. Escuela politécnica Superior de Linares, 2015.
- [10] POSADA-DUQUE, J. A. & CARDONA-ALZATE, C. A. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel. Universidad de Bogotá (Colombia), 2010.
- [11] SEDQ. Sociedad Española de Desarrollos Químicos. Recuperado el 27 de mayo del 2016 de <http://www.sedq.es/pdfs/es/77/fitxa1455007839.pdf>
- [12] AGUDELO AGUIRRE, FERNANDO. *Síntesis orgánica*. Universidad del Quindío, Facultad de ciencias básicas y tecnologías. Ediciones Elizcom, 2011.
- [13] YSACURA, M; LABRADOR, D; CRESPO, M. *Polímeros y biomolécula*. El Cid Editor, 2000.
- [14] GONZALEZ, C. (2004). Anexo C: Polímeros biodegradables con aplicaciones en suturas quirúrgicas.
- [15] CIUDAD CENDÁN, A. *Desarrollo de polímeros biodegradables compuestos para aplicaciones en la industria electrónica*. Universidad de La Coruña, 2013.

- [16] QUIMINET. Usos y aplicaciones fundamentales del ácido cítrico. Recuperado el 22 de mayo del 2016 de <http://www.quiminet.com/articulos/los-usos-y-aplicaciones-principales-del-acido-citrico-3440588.htm>
- [17] HALPERN J.M., URBANSKI R., WEINSTOCK A.K., IWIG D.F., MATHERS R.T., VON RECUM H.A. (2014) *A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol*. J Biomed Mater Res Part A 2014:102A:1467–1477.
- [18] ACOFARMA. Recuperado el 22 de mayo de 2016 de <http://www.acofarma.com/admin/uploads/descarga/4056-ad0f6747fbffc2ee07d82de08097bdd043f5e5ba/main/files/Glicerina.pdf>
- [19] QUÍMICO GLOBAL S.A. Glicerina, usos y aplicaciones en la industria. Recuperado el 22 de mayo de 2016 de <http://quimicoglobal.mx/glicerina-usos-y-aplicaciones-en-la-industria/>
- [20] CHEMSPIDER. Recuperado el 03 de junio de 2016 de <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10979.html>
- [21] *Terpinolene*. Food and Cosmetics Toxicology, 1976, 14, 877-878.
- [22] RD CHEMICALS. Recuperado el 03 de junio de 2016 de http://www.rdchemicals.com/chemicals.php?mode=details&mol_id=8126
- [23] CHEMICAL BOOK. Recuperado el 23 de mayo de 2016 de http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2667328.htm
- [24] CHEMSPIDER. Recuperado el 03 de junio de 2016 de <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2291508.html>
- [25] WIKIWAND. Recuperado el 25 de mayo de 2016 de [http://www.wikiwand.com/es/Decano_\(qu%C3%ADmica\)](http://www.wikiwand.com/es/Decano_(qu%C3%ADmica))
- [26] MARIANO TORRES, J.A., LOPEZ MARURE, A., DOMINGUEZ SÁNCHEZ, A. Synthesis and characterization of polymers based on citric and glycerol: Its application in non-biodegradable polymers. *DINA*, 2014, 82(190), 53-59.
- [27] GYÖRGY VAS, KÁROLY VÉKEY. Solid – phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *Journal Of Mass J3spectrometry*, 2004, 39, 233-254.

- [28] KATAOKA H., LORD L.H., PAWLISZYN J,. Applications of solid – phase microextraction in food analysis. *Journal of Chromatography*, 2000, 880, 40 Fig 3.
- [29] FERNÁNDEZ SEGOVIA, I., GARCÍA MARTÍNEZ, E. Cuantificación de compuestos por cromatografía: Método del patrón interno. *Universitat Politècnica de València*.
- [30] CICT, Catálogo servicios y Tarifas del Centro de Instrumentación Científico-Técnica de la Universidad de Jaén. DSC y TGA.
- [31] ESPECTROSCOPIA INFRARROJA. Recuperado el 30 de mayo de 2016 de http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja
- [32] UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID. Recuperado el 30 de mayo de 2016 de http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/practicas-2/Practicas_de_DSC.pdf
- [33] COCHO DE JUAN, J.A. *Desarrollo de un método por espectrometría de masas en tándem para la determinación de acilcarnitinas y la detección neonatal de alteraciones del metabolismo de ácidos orgánicos y ácidos grasos*. Santiago de Compostela: Universidad Santiago de Compostela, 2008.
- [34] Termogravimetría. Universidad Politécnica de Cartagena. Recuperado el 30 de mayo de 2016 de http://www.upct.es/~minaees/analisis_termogravimetrico.pdf
- [35] Determinación de la humedad en polímeros. Universidad Pontificia Bolivariana. Ingeniería Industrial.