

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**SÍNTESIS DE LA P-DIOXANONA, UTILIZANDO CATALIZADORES DE CROMO
Y COBRE SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA Y POLIMERIZACIÓN DE ESTE
MONÓMERO.**

Trabajo Especial de Grado,
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Janeth
Carolina Mendoza Luengo,
para optar al Título de
Licenciada en Química.

Caracas, Abril de 2009

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“SÍNTESIS DE LA P-DIOXANONA UTILIZANDO CATALIZADORES DE COBRE Y CROMO SOPORTADOS EN ZEOLITA Y POLIMERIZACION DE ESTE MONOMERO”** Presentado por la Br. Janeth Carolina Mendoza Luengo, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al Título de Licenciado en Química

Dr. Guillermo Arribas
(Director)

Dr. Carlos Chinaa
(Jurado)

Dra. Mary Lorena Araujo
(Jurado)

Yo Profesor Guillermo Arribas, Investigador del Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“SINTESIS DE LA P-DIOXANONA UTILIZANDO CATALIZADORES DE COBRE Y CROMO SOPORTADOS EN ZEOLITA Y POLIMERIZACION DE ESTE MONOMERO”.

Que presenta la Br. Janeth Carolina Mendoza Luengo, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Polímeros de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, Abril de 2009

Dr. Guillermo Arribas

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme una familia maravillosa, por darme salud, por meter en mi camino personas tan especiales.

A la Universidad Central de Venezuela por permitirme dentro de sus instalaciones formarme como una profesional.

A mis padres por ser mi inspiración y mi fortaleza para superar los momentos difíciles, por darme su apoyo y todo su cariño, y por ser mi razón de superación, sencillamente los amo.

A mi hermano Titi, por quererme tanto a pesar de ser tan antiparabólico, por alegrarme la vida con solo un chiste a pesar de la distancia, te quiero con toda mi alma.

A mis queridos primos Betsa y Pepen, por estar todo el tiempo pendiente de mi, por ser mis hermanos de corazón, por alegrarse de mis logros y por creer en mí, me enorgullezco enormemente de que sean parte de mi familia.

A mi Cone, mi confidente, mi amiga, gracias por escucharme, por aconsejarme y por compartir conmigo tantas alegrías y tristezas.

A mis amigos, Mariale y Fabi, quienes juntos conmigo forman las "chicas polímeros", por vivir junto a mí en el laboratorio, una etapa muy importante de nuestras vidas, fase final para alcanzar una de nuestras metas más anheladas, gracias por ayudarme y por compartir conmigo tantas experiencias, a Jesús por ser tan ocurrente, por explicarme y estudiar conmigo para tantos exámenes. A ustedes junto con la cone, me alegro mucho de haberlos conocido, y espero que nuestra amistad perdure por muchos años más.

A Luis y a la Sra. Milagros, por tenderme la mano cuando siempre la necesite, por tener en ustedes una segunda familia, un segundo hogar, a ti Luis te quiero muchísimo y espero que sigas formando parte de mi vida.

A mi tutor Dr. Guillermo Arribas por darme la oportunidad de realizar esta investigación bajo su asesoría.

A los profesores Carlos China y María Lupe Márquez por su continua colaboración y a la profesora Mary Lorena Araujo, por ser única, por su gran calidad humana, simpatía y apoyo.

A los chicos polímeros con quienes compartí buenos momentos durante mi permanencia en el laboratorio.

A todas aquellas personas que contribuyeron de una u otra manera a la realización y culminación de este trabajo.

LISTA DE SIMBOLOS

PDO:	p- dioxanona
PPDO:	Poli-(p-dioxanona)
DEG:	Dietilenglicol
Cat :	Catalizador
TFIR:	Infrarrojo por transformada de Fourier
HATR:	Espectroscopia por reflectancia difusa
AA:	Absorción Atómica a la llama
p/p :	peso/peso

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis de tres series de catalizadores soportados en Zeolita Y, en la primera serie se sintetizó catalizadores de óxido de cobre (II), partiendo de la sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en la segunda serie se sintetizó catalizadores de óxido de cobre (II)-óxido de cromo (III), a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, mientras que en la tercera serie se sintetizó catalizadores de cromita de cobre, compuesto que se obtuvo al hacer reaccionar dicromato de amonio y nitrato de cobre.

Se impregnó los catalizadores pertenecientes a cada una de las tres series, sobre la zeolita Y, (la cual se había intercambiado previamente con nitrato de amonio). Posteriormente se produjo la activación de los catalizadores a través de su calcinación, por un tiempo de 3 horas a 300°C , para los de la serie A y B y por un tiempo de una hora a 400°C , para los de la serie C. Los catalizadores fueron caracterizados por la técnica de HATR, y AA.

La síntesis del monómero, se realizó utilizando como compuesto de partida, el dietilenglicol y cada uno de los catalizadores preparados, en reflujo durante seis horas en atmósfera inerte, el producto fue tratado con acetato de etilo.

Con el fin de cuantificar la cantidad de monómero obtenido, cuya identidad fue confirmada por análisis de espectroscopia infrarroja, se realizó una curva de calibración con DEG y γ -Butirolactona en diferentes composiciones, obteniendo que el mejor rendimiento de las pruebas catalíticas fue de 3,43%.

Debido al bajo rendimiento en la obtención del monómero no se pudo realizar las reacciones de polimerización.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
II.1 Biomateriales.....	4
II.1.1 Ventajas de los Biomateriales.....	4
II.1.2 Características de los Biomateriales.....	5
II.1.3 Clasificación de los Polímeros Biodegradables de uso más generalizado.....	6
II.1.4 Aplicaciones Biomédicas.....	8
II.2 Biodegradación	12
II.2.1 Susceptibilidad de los polímeros a la degradación bajo condiciones fisiológicas	12
II.2.2 Polímeros hidrolizables	14
II.3 Estudio de la síntesis y polimerización de la poli- (p-dioxanona) y de otros poliésteres	16
II.4 Método de formación del monómero	19
II.5 Métodos de Polimerización.....	21
II.5.1 Mecanismos propuestos para la polimerización por apertura del anillo	24
II.6 Propiedades Físicas del polímero poli (p-dioxanona).....	26
II.7 Degradabilidad	28
II.8 Zeolitas	29
II.8.1 Composición de la Zeolita	30
II.8.2 Estructura cristalina	32
II.8.4 Clasificación Estructural de las Zeolitas	34
II.8.5 Zeolitas Faujasitas (X e Y).	36
II.8.3 Aplicación de las Zeolitas.....	38

II.9 Catalizadores metálicos soportados en Zeolita.....	42
II.10 Distribuciones de Cationes en Zeolitas Y.....	44
III. OBJETIVOS	48
III.1 Objetivo General	48
III.2 Objetivos Específicos.....	48
IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	49
IV.1 Reactivos empleados	49
IV.2 Generalidades.....	50
IV.3 Síntesis de los catalizadores.....	51
IV.3.1 Intercambio Iónico de la Zeolita. Activación de la Zeolita como soporte de los catalizadores	51
IV.3.2 Impregnación de metales de Cu (II) y Cromo (III) en la zeolita	52
IV.3.3 Activación de los catalizadores.....	55
IV.4 Caracterización de los catalizadores	57
IV.5 Pruebas Catalíticas. Síntesis del monómero	57
V. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	59
V.1 Intercambio Iónico del Soporte del Catalizador	59
V.2 Composición de los Catalizadores	61
V.3 Caracterización de catalizadores por TFIR.....	64
V.4 Análisis de área superficial.....	69
V.5 Espectros de productos de reacción.....	70
V.6 Cuantificación del monómero.....	77
VI. CONCLUSIONES	86
VII. RECOMENDACIONES	87

VIII. BIBLIOGRAFIA	88
IX. APENDICE.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura# 1. Polímeros Biodegradables más utilizados en aplicaciones médicas	7
Figura # 2. Degradación metabólica de algunos polímeros biodegradables.	15
Figura # 3. Reacción para la obtención del monómero p-dioxanona	20
Figura # 4. Representación de la polimerización por apertura de anillo de monómeros cíclicos.	21
Figura # 5. Reacción para la obtención del polímero poli (p-dioxanona).	23
Figura # 6. Mecanismo que muestra la coordinación del monómero al alcóxido metálico..	25
Figura # 7. Posible Mecanismo para la polimerización de p-dioxanona.	25
Figura # 8. Representación de las etapas de degradación de polímeros biodegradables.	28
Figura # 9. Tipos de zeolita mineral	30
Figura # 10. Estructura tetraédrica, tipo TO_4 que conforma las zeolitas.....	31
Figura # 11. Estructura de una zeolita faujasita Y. (b) representación simplificada del cuboctaedro (a), en el que aparecen los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio (•). Estos cuboctaedros unidos forman la celda unitaria de la zeolita Y (c).....	37
Figura # 12. Intercambio de iones Na^+ , por iones Ca^{+2} en una zeolita faujasita	40
Figura # 13. Reacción de obtención de Zeolita Y, en su forma hidrogeno	42
Figura # 14. Ilustración de la conectividad de las cajas en la faujasita junto con las posiciones de los cationes encontradas en estas estructuras señalados en números romanos	45
Figura # 15. Reacción de formación de la cromita de cobre	56

Figura # 16. Equipo empleado para la calcinación de los catalizadores.....	57
Figura # 17. Montaje para destilación a presión reducida	58
Figura # 18. Espectro de IR de catalizadores de la serie A preparados	65
Figura # 19. Espectro de IR de catalizadores de la serie B.....	66
Figura # 20. Espectro de IR de catalizadores Cromita de Cobre preparados	67
Figura # 21. Espectro del catalizador cromita de cobre activado	68
Figura # 22. Espectros de producto de reacción con catalizadores serie A. t= 6h, relación 0,7 mol DEG/ 1 g cat	70
Figura # 23. Espectros de producto de reacción con catalizador serie B. t= 6h, relación 0,7 mol DEG/ 1 g cat	72
Figura # 24. Deconvolución del carbonilo del producto de reacción con catalizador 1:4 Cu-Cr. t=6 h, 0,7 mol DEG/1 g cat	73
Figura # 25. Espectros de producto de reacción con catalizadores serie C. t= 6h, relación 0,7 mol DEG/ 1 g cat	74
Figura # 26. Espectro de producto de reacción con catalizador Cromita de Cobre.....	75
Figura # 27. Estructura de la p-dionanona y la γ -butirolactona	77
Figura # 28. Espectro de DEG	94
Figura # 29. Espectro zeolita.....	94
Figura # 30. Espectros de productos variando la relación moles DEG/g cat de reacción	95
Figura # 31. Espectros de productos variando tiempo de reacción	96
Figura # 32. Espectros de productos variando la relación moles DEG/g cat de reacción	97
Figura # 33. Espectros de productos variando tiempo de reacción	98
Figura # 34. Espectros de productos variando la relación moles DEG/g cat de reacción.....	99
Figura # 35. Espectros de productos variando tiempo de reacción	100
Figura # 36. Espectro del Acetato de etilo	111

Figura # 37. Espectro γ - Butirolactona	112
Figura # 38. Espectro Catalizador Cromita de cobre sin activar	112
Figura # 39. Espectro pastilla KBr	113
Figura # 40. Espectro de Poliestireno	113
Figura # 41. Espectro de Oxido de Cromo (III)	114

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla # 1. Aplicaciones de los Biomateriales en el campo de la Medicina	11
Tabla # 2. Propiedades físicas de la poli (p-dioxanona)	27
Tabla # 3. Características generales de la zeolita	32
Tabla # 4. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros	34
Tabla # 5. Clasificación de las zeolitas por grupos	35
Tabla # 6. Reactivos líquidos y sus agentes desecantes	50
Tabla# 7. Cantidad de Cobre en los catalizadores de Oxido de Cobre (II).....	53
Tabla # 8. Relación molar de Cu: Cr en catalizadores de Oxido de Cobre (II)- Oxido de Cromo (III).....	54
Tabla # 9. Relación en gramos molar de Cromita de Cobre: zeolita de cada catalizador..	55
Tabla # 10. Relación Si/Al de Zeolita sin intercambio cationico y zeolita intercambiada con iones NH_4^+	59
Tabla # 11. Composición porcentual de cobre y cromo del catalizador serie B	62
Tabla # 12. Composición porcentual de cobre, cromo y oxigeno del catalizador cromita de cobre	63
Tabla # 13. Resultados de área y volumen de microporo obtenidos por el método BET..	69
Tabla # 14. Gramos de monómero y rendimiento de reacción con catalizadores de la serie A.....	79

Tabla # 15. Gramos de monómero y rendimiento de reacción con catalizadores de la serie B.....	79
Tabla # 16. Gramos de monómero y rendimiento de reacción con catalizadores de la serie C.....	80
Tabla # 17. Gramos de monómero y rendimiento de reacción con el catalizador cromita de cobre sin soportar.....	80
Tabla # 18. Cantidad de monómero y rendimiento de reacción con el catalizador 0,35 g de cobre de la serie A, para diferentes relaciones mol DEG/ g de cat	81
Tabla # 19. Cantidad de monómero y rendimiento de reacción obtenido con el catalizador 0,35 g Cu, para varios tiempos de reacción	81
Tabla # 20. Cantidad de monómero y rendimiento de reacción obtenido para diferentes relaciones mol DEG/ g de cat 1 mol de Cu: 2,5 mol de Cr.....	82
Tabla # 21. Cantidad de monómero y rendimiento de reacción obtenido para diferentes tiempos de reacción con cat 1 mol de Cu: 2,5 mol de Cr.....	82
Tabla # 22. Cantidad de monómero y rendimiento de reacción obtenido para diferentes relaciones mol DEG/ g de cat 1:1-cromita de cobre: zeolita	83
Tabla # 23. Cantidad de monómero y rendimiento de reacción obtenido para diferentes tiempos de reacción con cat 1:1-cromita de cobre: zeolita	83
Tabla # 24. Cantidad de Nitrato de cobre. Catalizadores de Cobre.....	103
Tabla # 25. Cantidad de Nitrato de cobre y cromo. Catalizadores de Cobre – Cromo.....	103
Tabla # 26. Asignaciones de señales para los grupos funcionales del monómero p-dioxanona.	104
Tabla # 27. Datos de área utilizadas para la realización de la curva de calibración	105
Tabla # 28. Datos de cantidad de moles utilizadas para la realización de la curva de calibración.....	106
Tabla # 29. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con catalizadores de la serie A.....	107
Tabla # 30. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con catalizadores de la serie B.....	108

Tabla # 31. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con catalizadores de la serie C.....	108
Tabla # 32. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con cat 0,35 g Cu variando las relaciones mol DEG / g cat.....	109
Tabla # 33. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con cat 1:2,5-cu:cr variando las relaciones mol DEG / g cat.....	109
Tabla # 34. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con cat 1:2,5- Cu: Cr variando tiempo de reacción	110
Tabla # 35. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con cat 1:1-cromita: zeolita variando las relaciones mol DEG / g cat.....	110
Tabla # 36. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con cat 1:1-cromita: zeolita variando tiempo de reacción	111

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico # 1. Area de la señal del DEG/ area señal carbonilo de la lactona en funcion de moles DEG/ moles de γ - Butirolactona	78
Gráfico# 2. Deconvolución de la señal del carbonilo en la reacción con catalizador 0,4 g de Cu	101
Gráfico # 3. Deconvolución de la señal del carbonilo en la reacción con cat 1:1-Cromita: zeolita.....	101
Gráfico # 4. Deconvolución de la señal del carbonilo en la reacción con cat 1:1,5-Cromita: zeolita.....	102

I. INTRODUCCIÓN

Una gran variedad de materiales poliméricos han sido evaluados como potenciales biomateriales, debido a la diversidad que presentan en cuanto a su composición, estructura y propiedades. Desde el desarrollo del primer polímero sintético absorbible (el ácido poliglicólico), a principios de los años 70, los polímeros biodegradables han ido adquiriendo importancia en el campo de la medicina quirúrgica y es a partir de este descubrimiento, que profesionales de la medicina pensaron que estos materiales podrían ser interesantes para aplicaciones terapéuticas, por lo que desde entonces se ha partido en la búsqueda de encontrar, desarrollar, y utilizar materiales biocompatibles, es decir, materiales que resulten inertes o presenten interacciones mínimas con el medio fisiológico. [1-2-3].

Al trabajar con biomateriales es necesario conocer dos aspectos fundamentales:

- El efecto del implante sobre el organismo
- El efecto del organismo sobre el implante

El mayor problema que se encuentra al utilizar biomateriales es adaptarlos a las diversas y severas condiciones a las cuales el material debe someterse al sustituir funciones muy complejas como las del cuerpo humano. Por lo que se requiere un biomaterial, con propiedades mecánicas que sean acorde con su aplicación, además este debe ser biocompatible, interaccionando con el receptor de manera no tóxica, controlada y predecible.

En los últimos años, el desarrollo de polímeros biodegradables ha sido considerado uno de los más importantes avances en la búsqueda de materiales que puedan ser utilizados en una variedad de aplicaciones médicas y quirúrgicas, tales como suturas, implantes de hueso, reparación temporal y de regeneración de tejido y en sistemas de liberación de drogas. [4].

De la gama de materiales biocompatibles conocidos y estudiados hasta el presente, los poliésteres han sido estudiados con gran interés por ser bioabsorbibles y biodegradables, en especial los poliésteres alifáticos, los cuales, representan el grupo de polímeros más atractivos y útiles, en relación con las exigencias físicas y médicas, que demandan las aplicaciones clínicas eficientemente seguras. Estos materiales se caracterizan por su alto nivel de biocompatibilidad, velocidades de degradación aceptables y versatilidad en cuanto a sus propiedades físicas y químicas se refiere, además son utilizados en diferentes aplicaciones en industrias plásticas y farmacéuticas. Dentro del campo de los poliésteres los polímeros del ácido glicólico, ácido láctico, ϵ - caprolactona, la poli (p-dioxanona) y sus copolímeros han sido los más estudiados y los más eficientemente utilizados en aplicaciones médicas específicas [5]. El método más apropiado para su síntesis, es la polimerización por apertura del anillo de sus respectivos monómeros cíclicos, proceso que permite obtener homopolímeros, copolímeros y terpolímeros de alto peso molecular.

Los polímeros y copolímeros basados en la p-dioxanona pueden alcanzar un uso importante en el campo de la medicina y en el farmacéutico debido a su degradabilidad in vivo, su baja toxicidad y su flexibilidad. El relativamente bajo módulo de Young de la poli (p-dioxanona) y sus copolímeros lo distinguen de los polímeros absorbibles basados en la glicolida y la lactida, que tienen un alto grado de rigidez [4]. Estos

últimos, cuando se utilizan como suturas, deben emplearse en forma de multifilamentos trenzados para alcanzar las características de maniobrabilidad necesarias durante el cosido por el cirujano [6]. La sutura con poli (p-dioxanona), constituye la primera sutura sintética absorbible monofilamento. Esta forma de presentación es la preferida por fabricantes y cirujanos, ya que es más fácil de elaborar, menos propicia a las infecciones y además provoca una inflamación mínima en los tejidos que rodean el implante. [7]

El polímero poli (p-dioxanona), se sintetiza a partir de la homopolimerización del monómero p-dioxanona, el cual se obtiene por deshidrogenación oxidativa catalítica del dietilenglicol, con el uso de catalizadores a base de óxidos metálicos que pueden estar soportados o no, sobre un material inerte como alúmina, sílice, zeolita entre otros. Para efectos de esta investigación los catalizadores son soportados en zeolita de tipo Y, un mineral sintético que posee una estructura cristalina y microporosa, lo cual, le confiere una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta y su estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea, transferencia que se ve limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor, el cual varía de una zeolita a otra.

Dicha propiedad le permita a la zeolita actuar como catalizador o soporte de catalizadores, altamente selectivos debido a la exclusión de reactivos competidores en base al diámetro de la molécula. [8]

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

II.1 Biomateriales

Un Biomaterial puede ser definido, como cualquier sustancia o combinación de sustancias, de origen natural o sintético, diseñados para actuar interfacialmente con sistemas biológicos cuya implantación, por un cierto tiempo (que puede ser predeterminado) tratar de: mejorar, evaluar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del organismo humano. [7]

II.1.1 Ventajas de los Biomateriales

Existen cuatro grupos de materiales sintéticos utilizados para la implantación: metálicos, cerámicos, poliméricos y productos de combinaciones entre ellos [9].

Las ventajas que poseen los biomateriales poliméricos sobre el resto de los materiales son:

- Poseen un menor costo
- No producen rechazo inmunológico
- No hay limitaciones en cuanto a la cantidad disponible de los mismos
- Ofrecen la posibilidad de ser fabricados en una gran variedad de formas y tamaños, con características bien determinadas y con la facilidad de conformarlos en fibras, películas o bloques.[2]

- Con su uso se obtienen buenos resultados estéticos, además de que constituyen una opción para que no se realicen heteroinjertos.
- Pueden ser tanto naturales como sintéticos, y en cualquier caso se pueden encontrar formulaciones bioestables, esto es, con carácter permanente, así como también con carácter temporal. [10]

II.1.2 Características de los Biomateriales

El éxito de un biomaterial o de un implante depende de tres factores principales: propiedades y biocompatibilidad del implante, condiciones de salud del receptor, y habilidad del cirujano que realiza el implante. [10]

Los polímeros estables aplicados a la medicina deben reunir las siguientes cualidades:

- Altos niveles de asepsia.
- Resistencia y estabilidad a los agentes químicos y radiológicos.
- Resistencia y estabilidad físico-mecánicas.
- Excelente comportamiento en contacto con sustancias biológicas.
- Resistencia al calor hasta los niveles de esterilización.
- Comportamiento hidrofóbico o hidrofílico, según sea necesario.

- Sus productos de degradación deben poder ser eliminados por el organismo o metabolizados por este.
- Deben ser Biocompatibles con el sistema receptor.
- Los materiales y sus sub-productos, no deben producir en el organismo reacciones mutagénicas, carcinogénicas, antigénicas ni tóxicas.
- Deben ser de fácil procesado y capaz de conformarse en distintas formas.

Según su aplicación, deben cumplir con las más variadas exigencias, tales como: alta resistencia mecánica para soportar esfuerzos en una prótesis; relativa flexibilidad, tratándose de una articulación; alta tenacidad, resistencia al desgaste y a la fatiga en implantes permanentes; que se degrade de forma paulatina a medida que se forma el nuevo tejido, transfiriendo así las cargas de forma progresiva; ser absorbibles por el organismo en suturas o liberadores de fármacos, entre otras. [7]

En general la mayor parte de los polímeros no satisfacen todas estas condiciones, de manera que los materiales poliméricos utilizados en medicina deben de ser diseñados específicamente para cumplir unas determinadas funciones.

II.1.3 Clasificación de los Polímeros Biodegradables de uso más generalizado

Los polímeros biodegradables atendiendo a su origen pueden ser clasificados tomando en cuenta la figura # 1, de la siguiente manera:

➤ **Naturales:** son materiales complejos, heterogéneos y de difícil caracterización y procesabilidad. Algunos ejemplos son el colágeno purificado, celulosa, almidón, fibras proteicas (seda, lana...), etc.

➤ **Sintéticos:** Los biomateriales sintéticos pueden ser metales, cerámicas o polímeros y comúnmente se denominan materiales biomédicos, para diferenciarlos de los biomateriales de origen natural. En general, esta clase de polímeros, ofrecen mayores ventajas que los naturales, debido a que pueden ser diseñados según las propiedades requeridas, además de que estas pueden ser estimadas o predichas teóricamente. Dentro de este grupo se encuentran los poliésteres, poliuretanos y las poliamidas entre otros.

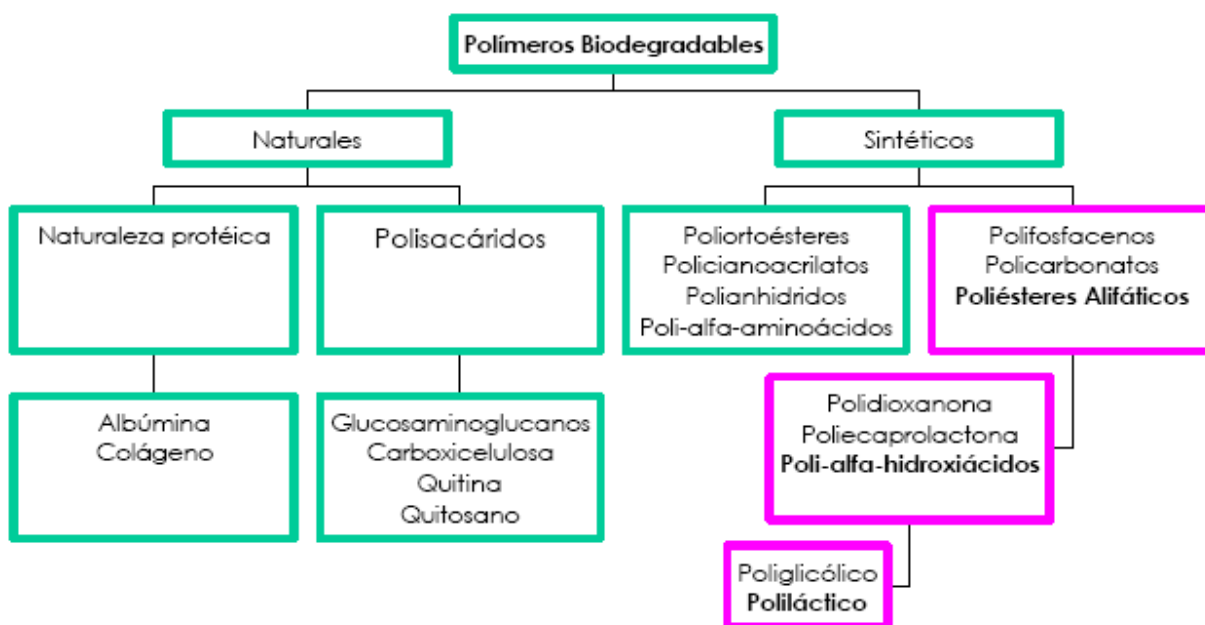


Figura # 1. Polímeros Biodegradables más utilizados en aplicaciones médicas

En el caso particular de los biomateriales poliméricos, se puede hacer una clasificación según el tiempo que deben mantener su funcionalidad cuando se aplican como implantes quirúrgicos:

➤ En el primer grupo se incluyen todos aquellos implantes que deben tener un carácter permanente, como son los sistemas o dispositivos utilizados para sustituir parcial o totalmente a tejidos u órganos destruidos como consecuencia de una enfermedad o trauma.

➤ En el segundo grupo, se incluyen los biomateriales degradables de aplicación temporal, es decir, aquellos que deben mantener una funcionalidad adecuada durante un periodo de tiempo limitado, ya que el organismo humano puede desarrollar mecanismos de curación y regeneración tisular para reparar la zona o el tejido afectado. [10]

II.1.4 Aplicaciones Biomédicas

La posibilidad de que el polímero sea degradado, ofrece la oportunidad de que pueda conseguirse un proceso de curación óptimo, con la recuperación de la funcionalidad del sistema fisiológico y por ende del tejido afectado [10]. Las aplicaciones más importantes que pueden tener estos materiales son las siguientes:

Aplicaciones permanentes dentro del organismo:

Las prótesis o implantes ortopédicos, elementos de fijación óseos, membranas y componentes de órganos artificiales, son ejemplos de este tipo de aplicaciones.

Las prótesis consisten en dispositivos mecánicos diseñados por lo general, para cumplir la función de algún hueso o ligamento. Debido a esto, deben ser elaboradas con materiales con excelentes propiedades mecánicas, capaces de resistir los esfuerzos a los que son sometidos y con bajos coeficientes de fricción para disminuir el desgaste por roce. Comúnmente estas aplicaciones van combinadas con materiales metálicos y otros materiales poliméricos más flexibles que sustituyen a las articulaciones naturales del cuerpo.

Otro de los campos donde los polímeros empiezan a tener una presencia significativa son los dispositivos de fijación ósea y los cementos óseos, que son mezclas de materiales cerámicos con polímeros sintéticos rígidos como el polimetilmetacrilato, los cuales sirven para compatibilizar la unión entre la prótesis polimérica y los huesos del paciente a fin de que se garantice que la misma no se va a desprender

A partir del uso de polímeros biodegradables dentro de estas aplicaciones se han sustituido la mayoría de los materiales metálicos, que se utilizaban para este tipo de aplicaciones, con lo que se reduce el riesgo de corrosión, y a su vez se minimiza el riesgo del paciente a una segunda intervención para extraer el implante

Aplicaciones temporales dentro del organismo:

Para los materiales utilizados en estas aplicaciones la velocidad de degradación y la liberación de los productos de degradación deben ser fisiológicamente tolerables.

Actualmente, las suturas representan el campo de mayor éxito dentro de los materiales quirúrgicos implantables. El principal motivo de este éxito se debe a que estos consisten de materiales biodegradables o bioabsorbibles, de manera que la aplicación dentro del organismo pasa de ser permanente a ser temporal. De esta forma, estos implantes suplantando la función de algún órgano lesionado durante el período de recuperación del mismo, el interés en el desarrollo de estos materiales radica en el hecho que si son adecuadamente diseñados y si se usa el material correcto, evitan que el paciente sea sometido nuevamente a la intervención por parte del médico, bien sea para retirar una sutura o para retirar quirúrgicamente un pin de sujeción de fractura.

Entre las aplicaciones temporales dentro del organismo hay que destacar también los Sistemas de liberación de fármacos. En la actualidad, el interés en la investigación sobre sistemas de transporte y liberación de medicamentos es claramente creciente debido a una serie de razones, entre las cuales destacan la necesidad de desarrollar sistemas para liberar nuevos fármacos genéticamente manipulados y la necesidad de conducir y liberar medicamentos anticancerígenos sobre tumores específicos.

Finalmente, otra aplicación temporal importante es la de matrices en ingeniería de tejidos. Los polímeros, particularmente los biodegradables, se emplean en el campo de la ingeniería de tejidos como andamiajes temporales en los que las células pueden crecer y formar tejidos. Un objetivo de la ingeniería de tejidos es definir estructuras

químicas que mimeticen el ambiente in vivo en el cual las células existen naturalmente, y estimularlas para formar tejido.

Dentro de la ingeniería de tejidos destaca también el desarrollo de piel artificial híbrida. En este caso, se combinan polímeros sintéticos y cultivos celulares para formar un compuesto sintético-biológico.

De manera general, el intervalo de aplicaciones va desde productos de alto consumo (bolsas de sangre, jeringuillas), usos con mayor contacto (catéteres intravasculares y urinarios), alta tecnología en implantes (válvulas de corazón, juntas, injertos vasculares) y sustitución de órganos (corazón artificial). En la tabla #1 se recoge a modo de resumen algunos de los campos de la medicina donde están más extendidas las aplicaciones de biomateriales

Tabla # 1. Aplicaciones de los Biomateriales en el campo de la Medicina

Campo de la Medicina	Aplicación
Oftalmología	Lentes de contacto, lentes intraoculares, implantes de retina
Sistema Cardiovascular	Injertos vasculares, válvulas de corazón , marcapasos, bolsas de sangre
Reconstrucciones	Prótesis de mama, nariz, barbilla, dientes
Ortopedia	Caderas, rodillas, hombros, juntas, dedos

Sistema Respiratorio	Implantes de laringe, tráquea, diafragma, caja torácica
Sistema digestivo	Implantes en el esófago, conductos biliares
Otros	Catéteres, oxigenadores, diálisis renales

II.2 Biodegradación

II.2.1 Susceptibilidad de los polímeros a la degradación bajo condiciones fisiológicas

Todos los polímeros son susceptibles a la degradación, pero las condiciones bajo las cuales ocurre este proceso y la cinética de las reacciones son extremadamente variables. El proceso de degradación puede ser dividido en dos grupos: En primer lugar, están aquellos que implican la absorción de algún tipo de energía, lo que produce la ruptura de los enlaces covalentes primarios para formar radicales libres, originando con esto la propagación de la degradación molecular, a través de reacciones secundarias. En segundo lugar, están los mecanismos hidrolíticos, en donde el proceso de despolimerización puede verse como el proceso inverso a la policondensación.

Las condiciones bajo las cuales el primero de los mecanismos mencionados, toma lugar incluye altas temperaturas, especialmente en presencia de oxígeno para dar

oxidación térmica, radiación electromagnética (rayos X, radiación ultravioleta, etc.), y tensiones mecánicas a elevadas temperaturas, con lo que se obtiene degradaciones termo-mecánicas. Claramente, el ambiente fisiológico dentro del cuerpo humano, no ofrece ninguna de estas condiciones para un polímero que ha sido implantado en él.

La hidrólisis, por otra parte, es bastante factible que se lleve a cabo en los fluidos acuosos extra celulares. Para ello el polímero debe contener enlaces hidrolíticamente inestables, el polímero debe de ser hidrofílico, ya que de no ser así el medio que produce la hidrólisis tiene una oportunidad muy limitada de ganar acceso a los enlaces hidrolizables, la hidrólisis además debe de realizarse a un pH fisiológico (alrededor de 7.4).

Es así como los polímeros pueden ser ordenados de acuerdo a la susceptibilidad que tienen para degradarse in vivo, de la siguiente manera:

- ❖ Sistemas hidrofóbicos con enlaces no hidrolizables (más estables).
- ❖ Sistemas hidrofílicos con enlaces no hidrolizables (en los cuales se produce poco o nada de degradación).
- ❖ Sistemas hidrofóbicos, con enlaces hidrolizables (actividad superficial con degradación restringida y muy lenta).
- ❖ Sistemas hidrofílicos, con enlaces hidrolizables (actividad de todo el sistema polimérico con velocidades muy variables, dependiendo de la naturaleza y morfología del biomaterial). [11]

Se estudiarán por tanto solo los sistemas poliméricos que forman parte del último grupo, debido a que dentro del mismo, se encuentran ubicados los polímeros que pueden ser utilizados como biomateriales dentro del organismo y que son conocidos como polímeros hidrolizables.

II.2.2 Polímeros hidrolizables

Los polímeros formados por heteroátomos en la cadena, particularmente por átomos de oxígeno y/o nitrógeno en la cadena principal, son generalmente susceptibles a la hidrólisis. Los polímeros que han mostrado degradación por hidrólisis in vivo son ciertas poliamidas, incluyendo el nylon y poliaminoácidos, algunos poliuretanos, cianoacrilatos y algunos poliésteres, tanto alifáticos como aromáticos.

El proceso de degradación de los polímeros en el organismo puede describirse en dos etapas: la primera de ellas se produce cuando las moléculas de agua del medio fisiológico atacan los enlaces químicos de la fase amorfa del polímero, regiones en las cuales las cadenas se encuentran en un estado de desorden, disposición tal que permite la penetración de las moléculas de agua con mayor rapidez en estas áreas en comparación con las zonas cristalinas del polímero en donde las moléculas se encuentran ordenadas en tres dimensiones. La penetración del agua en la estructura produce entonces la conversión de las cadenas poliméricas en fragmentos más pequeños solubles en agua, produciéndose la pérdida de propiedades físicas del material cuando se atacan las zonas cristalinas del mismo.

Como segunda fase se tiene el ataque enzimático y la metabolización de los productos de degradación, resultando en una rápida pérdida de masa del polímero, dichos productos se degradan a residuos no tóxicos de bajo peso molecular que pueden ser eliminados del organismo en forma de CO_2 y H_2O , través de vías naturales como: el sudor, la urinaria o por medio del sistema respiratorio [12]

Para el caso específico de los poliésteres biodegradables más utilizados en aplicaciones médicas, la degradación metabólica puede describirse a través del ciclo mostrado a continuación:

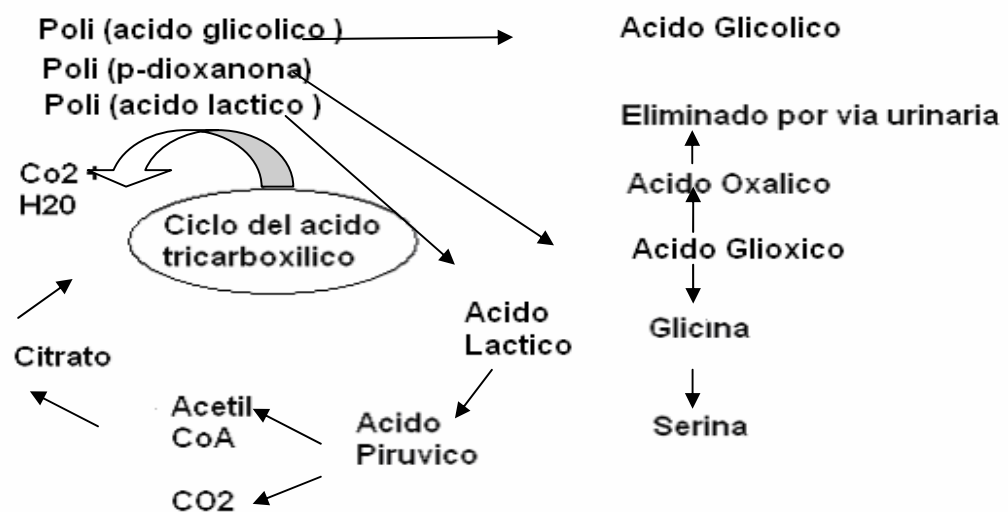


Figura # 2. Degradación metabólica de algunos polímeros biodegradables.

II.3 Estudio de la síntesis y polimerización de la poli- (p-dioxanona) y de otros poliésteres

Los primeros poliésteres utilizados como biomateriales fueron los naturales, hace aproximadamente 160 años y se probaron durante la segunda guerra mundial, el más utilizado se conoce con el nombre de catgut, extraído del estómago de las ovejas, su principal constituyente es el colágeno y fue utilizado durante décadas como único elemento de suturas absorbibles, por su relativo bajo costo.

Kulkarni et al, introdujo en los años 60, el concepto de material bioabsorbible. Los primeros polímeros degradables utilizados fueron los obtenidos a partir del ácido poliglicólico (PGA) y del ácido poliláctico (PLA), los mismos fueron utilizados como material para la fabricación de suturas bioabsorbibles. [13]

En la década de los setenta fue patentado por la compañía Jhonson & Jhonson, un copolímero sintetizado a partir del ácido glicólico y el ácido láctico, se encontró que su comportamiento biológico en términos de la resistencia a la ruptura, la reacción del tejido y la absorción es más uniforme y predecible, que en el uso de polímeros naturales, pero que estos poseían una inherente rigidez, por lo que su uso en el campo de la cirugía se vio limitado, sobretodo en la preparación de monofilamentos para microcirugías y cirugía oftalmológica [14].

En el año 1971, E.J. Frazza y E.E. Schimitt [15]. Estudiaron la polimerización por apertura del anillo en el dímero cíclico glicolida, utilizando para ello catalizadores tales como ácidos de Lewis o sales de estaño, como el dicloruro de estaño dihidratado o el

octanoato de estaño, en presencia de un alcohol ($C_{10} - C_{18}$), que tenía como función acelerar la reacción.

En esta misma década luego de una exhaustiva investigación fue descubierto un nuevo polímero, que podía ser usado como un monofilamento de sutura más flexible, denominado poli- p-dioxanona.

Los primeros trabajos en la síntesis de este polímero fueron hechos por N. Doddi y Col [16], los cuales realizaron estudios de la polimerización por apertura del anillo de p-dioxanona muy pura, en presencia de catalizadores organometalicos como sodio metálico, dietil zinc o acetilacetato de circonio, etilenglicol y ácido cloroacético, este proceso resultó ser muy complejo y de muy bajo rendimiento, de manera que no fue un método rentable para la preparación a escala comercial del monómero.

En el año 1982 Gilding [17], afirmó que la hidrólisis de los polímeros biodegradables toma lugar preferencialmente en las zonas amorfas de estos materiales semi-cristalinos, este investigador argumentó que el agua era capaz de penetrar las áreas amorfas más rápidamente que las áreas cristalinas y que la degradación comenzaba por los segmentos unidos a la cadena en estas regiones.

Harold E. Bellis en el año 1992, sintetizó lactonas de alta pureza por deshidrogenación oxidativa catalítica de dioles alifáticos con $C_3 - C_7$, en presencia de catalizadores de cobre-cromo, calentando a temperaturas entre $150 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, en ausencia de oxígeno, el producto de reacción fue recuperado luego por destilación a presión reducida, obteniéndose un porcentaje de pureza del 99%. [18]

C.X Song, X. M. Cui, A. Schindler. Sintetizaron en el año 1993 el monómero p-dioxanona, con un alto grado de pureza (~99 %), a partir de la reacción de deshidrogenación del dietilenglicol, en presencia de cromita de cobre como catalizador. El producto fue purificado por medio de destilación a vacío y fue cristalizado y caracterizado a través de un estudio de DSC y RMN ¹H. [4]

Richmond en 1994, realizó la misma síntesis propuesta por Song, pero utilizando catalizadores de deshidrogenación altamente selectivos, producidos por la impregnación de Cu y Zn, soportados sobre Alúmina, para mejorar con ello la capacidad del catalizador, este catalizador no contiene cromo por razones ambientales. El dietilenglicol y el catalizador se colocaron en contacto a una temperatura menor a los 300 °C, se produjo con ello p-dioxanona de alta pureza, el catalizador mencionado es además muy efectivo para la deshidrogenación de dialquilenos. [19]

Jiang, Ying en 1995, estudió la producción de p-dioxanona en presencia del catalizador cuprita de cobre, colocó además en contacto el dietilenglicol sin reaccionar con un agente bloqueador, Bromuro de Bencilo, reacción con la que se produjo la protección de los grupos OH, que son los sitios activos por los que comienza la polimerización, a través de esta reacción fue posible la obtención de un monómero más puro; el producto fue recuperado por destilación a presión reducida y purificado a partir de recristalizaciones sucesivas utilizando como solvente acetato de etilo. [20].

Méndez, [21], en el laboratorio de polímeros de la Universidad Central de Venezuela, sintetizó el monómero, empleando un catalizador de cobre-cromo soportado sobre alúmina bajo las siguientes condiciones de síntesis: temperatura

300°C, tiempo de reacción 8 horas y una relación compuesto de partida (DEG)-catalizador de 10%, obteniendo el producto pero con un bajo rendimiento, menor de 6%

En el laboratorio de polímeros de la Facultad de Ciencias UCV Gil [18] en el año 2004 , sintetizo el monómero p-dioxanona, con catalizador Cromita de Cobre, con un rendimiento de 10,7% para una relación DEG/cat de 0,7; y el homopolímero con un rendimiento del 80% con $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y DEG como iniciador.

II.4 Método de formación del monómero

El trabajar con la poli(p-dioxanona) trae algunos inconvenientes entre los cuales los de mayor relevancia son que ; su monómero cíclico la p-dioxanona, no se encuentra a la venta en las casas comerciales que suministran habitualmente productos químicos a los laboratorios de investigación y el segundo de ellos, es que tanto la síntesis del monómero, como la del polímero han sido poco publicadas en revistas científicas y en algunas patentes, en las que las descripciones suelen ser menos minuciosas.

Algunas lactonas, (incluida la p-dioxanona), pueden obtenerse con un alto grado de pureza, por medio de la deshidrogenación oxidativa catalítica y ciclación de dioles alifáticos. En estas reacciones se requiere ausencia de humedad y catalizadores a base de óxidos metálicos, que pueden estar soportados o no, sobre materiales tales como; alúmina, sílice, zeolita etc. En algunos casos, el óxido metálico puede estar recubierto por una pequeña capa de receptor de hidrógeno.

La deshidrogenación se lleva a cabo a altas temperaturas, debido a que este tipo de reacción es endotérmica. Por lo general, en las deshidrogenaciones se hace pasar un gas inerte (nitrógeno) para eliminar el hidrogeno que se forma como producto de la mezcla reaccionante, la disminución del hidrogeno en la reacción y sobre la superficie del catalizador (con lo que se minimiza la sobrerreducción de este), trae como consecuencia un aumento en el rendimiento de la reacción.

La purificación del monómero es un paso muy importante para obtener un polímero de alto peso molecular. Existen dos maneras de purificar la p-dioxanona: destilación a vacío (debido al elevado punto de ebullición del monómero a presión atmosférica), o recristalización utilizando acetato de etilo como disolvente. Generalmente, se obtienen mejores resultados mediante el proceso de destilación. [22]

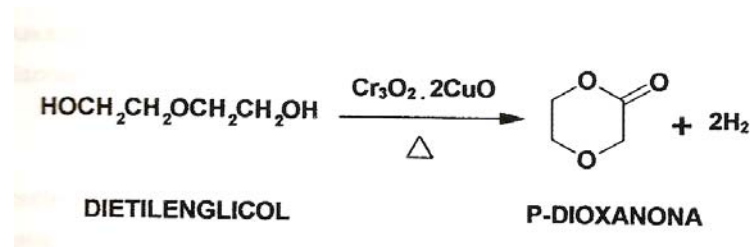


Figura # 3. Reacción para la obtención del monómero p-dioxanona

Algunos autores indican que antes de la destilación del monómero a presión reducida, se deje secar la lactona sobre hidruro de calcio a 24 horas a temperatura ambiente [23]

II.5 Métodos de Polimerización

Los polímeros sintéticos de mayor aplicabilidad como biomateriales son los poliésteres, es por ello que los mecanismos de polimerización expuestos van a estar enfocados a aquellos que se utilizan para la síntesis de los mismos.

Los poliésteres son macromoléculas heterogéneas que contienen grupos ésteres repetidos (-COO-); para sintetizar estos polímeros con un alto peso molecular, se requiere una reacción que ocurra a través del mecanismo de polimerización por apertura del anillo, partiendo de monómeros cíclicos en presencia de un catalizador y un iniciador. [24]

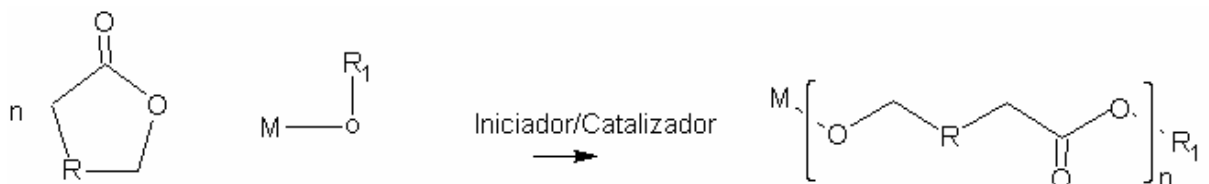


Figura # 4. Representación de la polimerización por apertura de anillo de monómeros cíclicos.

Mediante la polimerización de Lactonas (ésteres cíclicos), es posible sintetizar poliésteres alifáticos, polímeros que pueden obtenerse a través de una reacción de policondensación o de polimerización por apertura del anillo, obteniendo poliésteres con un alto grado de polimerización y en cortos periodos de tiempo exclusivamente con el ultimo de los métodos mencionados, resultando una conversión completa del

monómero, ya que mediante este método no se produce la pérdida de una molécula pequeña en cada paso de la reacción, como ocurre en la policondensación. Además de que las reacciones de policondensación requieren condiciones severas tales como: altas temperaturas, altos vacíos y largos tiempos de reacción para producir cadenas con moderados pesos moleculares, por lo que su aplicación se ve limitada [23].

La reactividad de las lactonas va a depender tanto del tamaño del anillo como del tipo de iniciación, la cual puede producirse vía aniónica, catiónica o por coordinación. La adición de pequeñas cantidades de un alcohol a la reacción, tiene un efecto dual, ya que ellos actúan como agentes de transferencia de cadena e incrementan el grado de reacción, de manera proporcional a su concentración en el medio. [21]

La polimerización se puede realizar en masa o en solución, si se desean productos libres de solventes orgánicos la polimerización en masa es la más utilizada. [11]

En la polimerización en masa, la reacción se lleva a cabo a temperaturas que están comprendidas entre la temperatura de fusión del monómero usado y el punto de fusión o ablandamiento del polímero (en el caso de materiales amorfos). Usualmente este tipo de polimerización es llevada a cabo a temperaturas ligeramente por arriba del punto de fusión de los monómeros, resultando una solidificación de la masa del material en un estado previo de la reacción. Si después de cierto tiempo, la temperatura de la mezcla de reacción alcanza una temperatura mayor que la temperatura de fusión del polímero resultante, la polimerización en masa se convierte en una polimerización en fundido, la cual se caracteriza por la presencia de una masa altamente viscosa.

En la polimerización en solución, el monómero es disuelto en un solvente inerte junto con un catalizador apropiado, así el polímero al terminar la reacción estará en solución. [21]

La poli (p-dioxanona), es un poliéster alifático biodegradable, que se prepara usualmente por la polimerización por apertura del anillo de p-dioxanona. Varios catalizadores han sido empleados para dicha polimerización, incluyendo catalizadores metálicos tales como Sn (Oct)₂, AlEt₃, SnCl₂ · 2H₂O y derivados de Ti, Zr y Hg. Para minimizar los efectos nocivos que los residuos metálicos pueden causar en la poli (p-dioxanona) con aplicaciones medicas, algunos catalizadores no tóxicos también han sido investigados incluyendo Zinc dietílico, lactato de zinc y recientemente catálisis enzimática. [25]

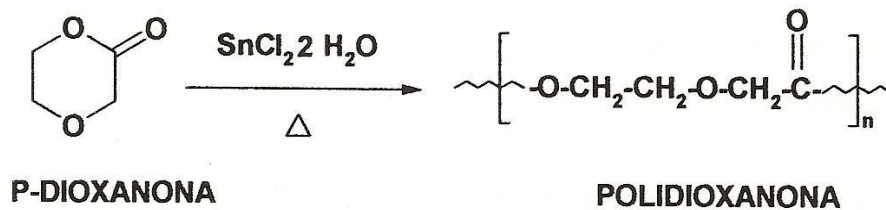


Figura # 5. Reacción para la obtención del polímero poli (p-dioxanona).

II.5.1 Mecanismos propuestos para la polimerización por apertura del anillo

Dos principales mecanismos de polimerización por apertura del anillo han sido propuestos: el primero de ellos un mecanismo de monómero activado y el segundo un mecanismo de coordinación- inserción.

El mecanismo de monómero activado supone que el catalizador, forma un complejo acido-base Lewis con el alcohol, este reacciona con el monómero formando un complejo ternario. Este complejo activa la p-dioxanona hacia el ataque nucleofílico de alcoholes. Una molécula hidroxilica ataca el carbono carbonílico de la p-dioxanona activada produciendo la apertura del anillo.

El inicio y crecimiento de la cadena, procede entonces dentro del complejo con liberación del $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ intacto.

La polimerización por coordinación se inicia generalmente, por compuestos organometálicos, solos o en combinación con co-catalizadores, se ha propuesto que la reacción transcurre mediante un mecanismo de coordinación-inserción, en el que como primer paso se tiene la coordinación del monómero con el átomo metálico del iniciador, por intermedio del átomo de oxígeno del grupo carbonilo, debido a que este átomo de oxígeno es el más básico y mas nucleofílico de la lactona. Como siguiente paso se tiene la apertura del anillo a través de la ruptura del enlace acil-oxígeno ($\text{O}=\text{C}-\text{O}$) de la lactona, con la posterior inserción del monómero dentro del enlace metal-oxígeno, con lo que se produce la formación de un alcóxido con el metal, la reacción termina por hidrólisis del grupo terminal (Figura #6). [21-23].

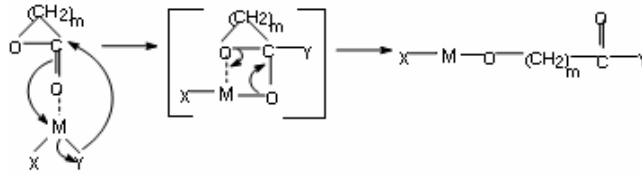


Figura # 6. Mecanismo que muestra la coordinación del monómero al alcóxido metálico.

En este tipo de polimerización además del catalizador (que generalmente es un ácido de Lewis), se emplean alcoholes alifáticos, los cuales actúan como agentes de transferencia de cadena e incrementan el grado de reacción, de una manera proporcional a su concentración en el medio.

Cuando se utiliza SnOct_2 , como catalizador, un compuesto que contiene un grupo hidróxido reacciona con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, para formar el iniciador real, un alcóxido unido covalentemente al Sn, es decir, la especie $-\text{Sn}(\text{OR})$ y la polimerización se lleva a cabo por el enlace $-\text{Sn}-\text{O}-\text{polímero}$ (Figura # 7).

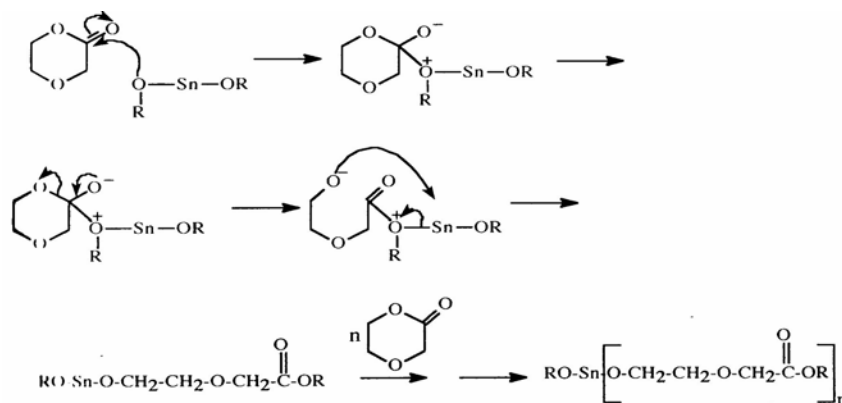


Figura # 7. Posible Mecanismo para la polimerización de p-dioxanona.

El mecanismo de coordinación inserción ha sido soportado por los resultados obtenidos del análisis de la presencia o ausencia de la especie Sn en las películas de poli (p-dioxanona) obtenidas, para lo que puede usarse la técnica de espectroscopia fotoelectronica de rayos x. [25]

II.6 Propiedades Físicas del polímero poli (p-dioxanona)

El monómero de p-dioxanona es un líquido o cristal incoloro con un punto de fusión alrededor de los 24° C.

La poli (p-dioxanona) es un poliéster-éter, que se diferencia estructuralmente del poli (ácido glicólico) en que un grupo éster se sustituye por uno éter. El cambio en la cadena principal de un carbonilo con una cierta deslocalización por un grupo metileno, le confiere una mayor flexibilidad al polímero.

Al disminuir la concentración de grupos éster, la (PPDO) se degrada a menor velocidad (vía hidrólisis) que los poli (α -hidroxiácidos) (PGA y PLA), lo que conduce a una mayor retención de sus propiedades, tales como su resistencia mecánica durante períodos de tiempo mayores.

Este polímero, es soluble en diclorometano, hexafluoroisopropanol, cloroformo y 1, 1, 2,2- cloroetano a temperatura ambiente, pero si es de alto peso molecular, es insoluble en diclorometano y cloroformo. También es soluble en dimetilsulfoxido (DMSO) y en N, N- dimetilformamida a temperatura ambiente; pero es completamente insoluble en tolueno, acetona y tetrahidrofurano.

En cuanto a sus propiedades mecánicas, la más destacada en relación a poliésteres análogos es que la poli (p-dioxanona) es un polímero bastante flexible.

En la tabla # 2, se recogen los valores promedios de las principales características físicas de este polímero:

Tabla # 2. Propiedades físicas de la poli (p-dioxanona)

Temperatura de Fusión (°C)	105 – 110
Temperatura de Transición vítrea (°C)	-15
Temperatura de Descomposición (°C)	>207
Cristalinidad (%)	30 – 35
Resistencia a la rotura (MPa)	450 - 560
Resistencia en el nudo (MPa)	240 - 340
Modulo de elasticidad (GPa)	1.2 – 1.7
Elongación a la rotura (%)	30 – 38
Calor de fusión (J /g)	45

II.7 Degradabilidad

La poli (p-dioxanona) tiene una velocidad de degradación adecuada para su uso en suturas quirúrgicas. Los enlaces éster de cada unidad repetitiva son fáciles de hidrolizar, lo que provoca la ruptura y degradación de las cadenas poliméricas. En comparación con los ácidos poliglicólico y poliláctico, la poli(p-dioxanona) muestra una menor tendencia a la degradación vía hidrólisis, debido a la menor concentración de grupos éster.

El proceso de absorción por los tejidos que sigue a la hidrólisis es lento y se completa en unos 180 días, la absorción es mínima durante los primeros 90 días sin embargo a los 120 días ya es de un 70%. Cameron y col. [26] proponen un mecanismo de degradación en tres etapas:



Figura # 8. Representación de las etapas de degradación de polímeros biodegradables.

I. Hidratación inicial:

- Absorción de agua en las regiones amorfas
- Disminución de la orientación de las fibras
- Plastificación del material.

II. Fase de reposo:

- Rotura de cadenas
- Pérdida de productos de degradación y monómero residual (pequeñas cantidades).

III. Fase activa:

- ❖ Rotura continua de las cadenas
- ❖ Pérdida continua de productos de degradación
- ❖ Aumento de la orientación de las fibras
- ❖ Pérdida de las propiedades mecánicas (a los 50 días las fibras han perdido hasta un 55 % de su fuerza tensil).

Li y col.[27] describen que la estructura cristalina se mantiene prácticamente intacta hasta los 90 días. Tras 120 días, se observa una disminución de la temperatura y del calor de fusión, debido a una pérdida considerable de material cristalino [28].

II.8 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos (Figura #9), altamente cristalinos cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua con gran libertad de movimiento, que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversibles, estas

estructuras al deshidratarse desarrollan en el cristal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 angstroms [8].



Figura # 9. Tipos de zeolita mineral

II.8.1 Composición de la Zeolita

Las zeolitas están constituidas por un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, \dots$) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbentes y sales [29].

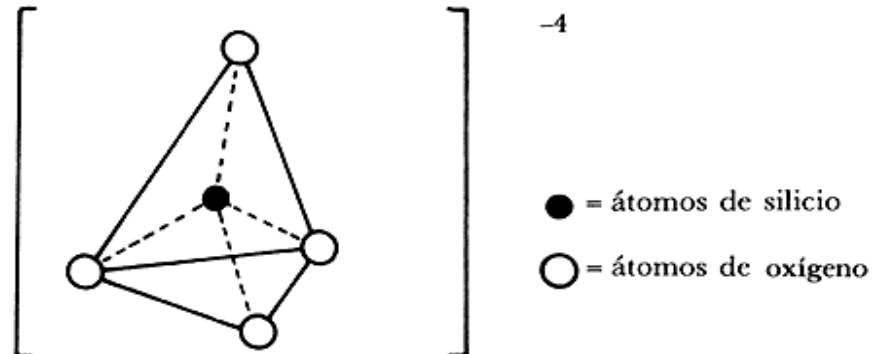
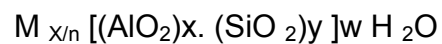


Figura # 10. Estructura tetraédrica, tipo TO_4 que conforma las zeolitas

En las zeolitas más comunes, T representa a los tetraedros de silicio y aluminio siendo el aluminio trivalente, los tetraedros AlO_4 , inducen cargas negativas en la estructura las cuales son neutralizadas por los cationes de compensación intercambiables. Estos cationes junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando el espacio intracrystalino de estos aluminosilicatos, que por lo general contiene tetraedros de tipo $[SiO_4]^{-4}$ y $[AlO_4]^{-5}$. La fórmula química por celda unitaria para estos minerales puede escribirse como:



Donde:

M = Cación de valencia n

W = Número de moléculas de agua en la estructura

x e y = indica el numero de tetraedros de Al y Si, por celda unitaria

Los canales que conforman estas estructuras, son normalmente de diámetro solo un poco mayor que el diámetro de las moléculas de agua, lo que le da a la zeolita características de microporosidad, por otra parte, en la estructura también existe un número de poros mayores, lo que le da, la propiedad de ser meso-porosa. En los meso poros de zeolita se pueden retener partículas en suspensión o coloidales, en estos poros moléculas orgánicas disueltas son igualmente adsorbidas.

Tabla # 3. Características generales de la zeolita

Propiedad	Valor
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500-1000 m ² /g
Capacidad de intercambio cationico	0 a 650 meq/100g
Capacidad de Adsorción	<0.35 cm ³ /g
Estabilidad Térmica	Desde 200°C hasta más de 1000 °C

II.8.2 Estructura cristalina

La zeolita es un cristal ideal, lo que quiere decir que posee grupos idénticos de átomos de tamaño finito, retenidos por fuerzas mutuas en posiciones fijas en el espacio, dichos átomos se encuentran en reposo.

Los átomos de la superficie de un cristal se encuentran dispuestos de manera distinta a la de sus vecinos. En efecto, el entorno de los átomos pertenecientes al

volumen del sólido, es distinto del de los átomos de la superficie. Los del volumen están totalmente rodeados por átomos vecinos y alcanzan el equilibrio eléctrico, al contrario de los de la superficie que, para tender a ese equilibrio, se relajan. Hay entonces en la superficie un desequilibrio que propicia la adsorción de otras moléculas, o sea que los átomos de la superficie retienen moléculas de gas o de sustancias en solución. Cualquier imperfección en esa superficie altera sus propiedades adsorptivas, imperfecciones que pueden ser tanto físicas (aumento de temperatura), como químicas (intercambio iónico).

La zeolita está compuesta de tetraedros que se juntan esquina con esquina hasta formar una red, en la cual se encuentran cavidades, ventanas y túneles y en donde se pueden alojar iones como el sodio (Na^+), el potasio (K^+) o el calcio (Ca^{+2}) y en donde además, puede introducirse un número variable de moléculas de agua. Una vez formados los pequeños núcleos de zeolita, el crecimiento de los cristales se da de manera rápida. Esos tetraedros son las unidades fundamentales de la estructura, los hay con un átomo de silicio en el centro o bien con un aluminio [29].

Esta estructura justifica la capacidad que tienen las zeolitas de desprender agua de manera continua a medida que se les calienta y a temperaturas relativamente bajas, dejando intacta la estructura del mineral. Por otra parte la zeolita deshidratada puede rehidratarse fácilmente simplemente sumergiéndola en agua, a través de un proceso exotérmico [30].

II.8.4 Clasificación Estructural de las Zeolitas

Si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino, las zeolitas se clasifican de la manera como se muestra en la Tabla # 4.

Tabla # 4. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros

Zeolita	Átomos de O que forman la abertura	Diámetro de poro θ (Å)	Ejemplos
Poro extragrande	18	$\theta > 9$	MCM-9, VPI-5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

En la tabla # 5 se muestra la clasificación de las zeolitas y su respectiva fórmula estructural.

Tabla # 5. Clasificación de las zeolitas por grupos

		Volumen de poro*
<i>Grupo de las analcimas</i>		
Analcimas	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.18
Wairakita	$\text{Ca}_8 (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.18
Leucita	$\text{K}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})$	0
<i>Grupo de las natrolitas</i>		
Natrolita	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.21
Edingtonita	$\text{Ba}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) 6\text{H}_2\text{O}$	0.35
Thomsonita	$\text{Na}_4\text{Ca}_8 (\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.32
<i>Grupo de las filipsitas</i>		
Filipsita	$(\text{K},\text{Na})_5 (\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) 10\text{H}_2\text{O}$	0.30
Garronita	$\text{NaCa}_{2.5} (\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) 14\text{H}_2\text{O}$	0.41
Gismondina	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.47
<i>Grupo de las heulanditas</i>		
Heulandita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.35
Clinoptilolita	$\text{Na}_6 (\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.34
Estilbita	$\text{Na}_2\text{Ca}_4 (\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}) 32\text{H}_2\text{O}$	0.38
<i>Grupo de las mordenitas</i>		
Mordenita	$\text{Na}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.26
Ferrierita	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2 (\text{Al}_{5.5}\text{Si}_{30.5}\text{O}_{72}) 18\text{H}_2\text{O}$	0.24
Epistilbita	$\text{Ca}_3 (\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.34
<i>Grupo de las chabasitas</i>		
Chabasita	$\text{Ca}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) 13\text{H}_2\text{O}$	0.48
Erionita	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{Na},\text{K})_{4.5} (\text{Al},\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) 27\text{H}_2\text{O}$	0.36
Zeolita L	$\text{K}_6\text{Na}_3 (\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) 21\text{H}_2\text{O}$	0.28
<i>Grupo de las faujasitas</i>		
Faujasitas (X, Y)	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11} (\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384}) 26\text{H}_2\text{O}$	0.53
Zeolita A	$\text{Na}_{12} (\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) 27\text{H}_2\text{O}$	0.47
Zeolita ZK-5	$\text{Na}_{30} (\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}) 98\text{H}_2\text{O}$	0.45
<i>Grupo de las laumontitas</i>		
Laumontita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.35
Yugawaralita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{20}\text{O}_{56}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.30
<i>Grupo de las pentasil</i>		
Zeolita ZSM-5 } Zeolita ZSM-11 }	$\text{Na}_n (\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.32

* cm^3 de agua/ cm^3 de cristal.

De particular interés para esta investigación son las faujasitas.

II.8.5 Zeolitas Faujasitas (X e Y).

Estas zeolitas topológicamente presentan la misma estructura cristalina. La diferencias entre ellas radican en la relación Si/Al intrarreticular, mientras una zeolita X presenta una relación Si/Al comprendida entre 1 y 1.5, para las zeolitas Y dicha relación es superior a 1.5. Su estructura está formada por:

- Un cubo formado por la unión de dobles anillos de seis tetraedros, que forman prismas hexagonales.
- Un octaedro, mejor conocido como caja sodalítica, que al unirse a los dobles anillos de seis tetraedros forman un poliedro, el cual encierra una gran cavidad.

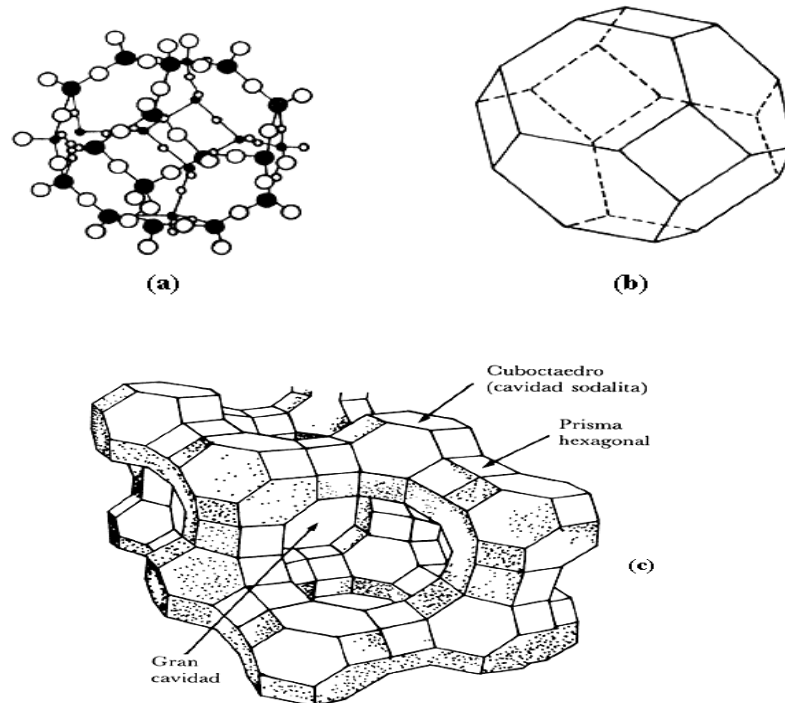
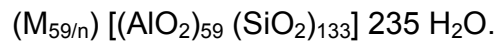


Figura # 11. Estructura de una zeolita faujasita Y. (b) representación simplificada del cuboctaedro (a), en el que aparecen los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio (•). Estos cuboctaedros unidos forman la celda unitaria de la zeolita Y (c).

Las estructuras de las zeolitas X e Y son similares: estructura cúbica constituida por celdas elementales de cerca de 192 tetraedros $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$. Al escribir $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ se quiere decir que son tetraedros de un silicio o de un aluminio combinados con cuatro oxígenos. La estructura es sorprendentemente estable y rígida. De hecho, son las zeolitas más "huecas" de todas pues cerca del 50% del volumen de los cristales deshidratados de las zeolitas faujasitas es espacio vacío. Ese espacio es el que se llena de agua cuando la zeolita se encuentra en contacto aire.

La composición química de las faujasitas está dada por:



En esta fórmula se ponen de relieve los tetraedros AlO_2 y SiO_2 . Aquí hay 59 átomos de Al para 133 de Si. El número x de tetraedros con un aluminio en su centro, en las zeolitas X, varía de 96 a 77. En la zeolita Y, x es de alrededor de 76 a 48 .[8]

II.8.3 Aplicación de las Zeolitas

Las zeolitas en procesos industriales pueden ser utilizadas:

Como adsorbentes:

Puesto que la capacidad de las zeolitas depende del volumen poroso y del diámetro de los poros (propiedad que les permite ejercer un efecto de tamices moleculares), esto permite que ellas puedan ser utilizadas como adsorbentes tanto en procesos de purificación como en procesos de separación y secado, permitiendo la entrada de moléculas de determinado tamaño en sus poros.

Como intercambiadores de iones:

Con este proceso se puede alterar el tamaño de los canales por los que circulan las moléculas y también sustituir los cationes presentes en la estructura por otros de

diferente tamaño o carga; es así como se consigue modificar considerablemente las propiedades de la zeolita, y ajustar la misma a los usos más diversos.

El intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos:

1) Intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso;

2) Intercambio en contacto con una sal fundida. Por ejemplo, una zeolita A, originalmente con calcio, se pone en contacto con nitratos de litio, potasio o rubidio fundidos hacia **350°C**;

3) Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso. Por ejemplo, una zeolita Y, originalmente en su forma sódica, se pone en contacto con HCl anhidro o NH₃, a 250°C.

En general, es el intercambio hidrotérmico el procedimiento más utilizado en el caso de las zeolitas. Este procedimiento se lleva a cabo poniendo en contacto una cierta cantidad de zeolita, con una solución acuosa de la sal del metal que se quiere intercambiar

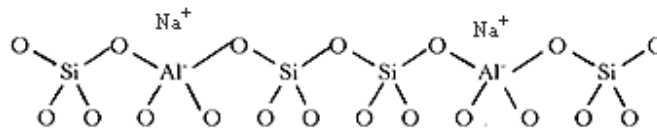
El intercambio de iones en las zeolitas depende de:

1) La naturaleza de las especies catiónicas, como por ejemplo su carga.

2) La temperatura.

3) La concentración de las especies catiónicas en solución.

- 4) Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- 5) El solvente (la mayor parte de los intercambios se efectúan en solución acuosa, aunque también algo se hace con solventes orgánicos).
- 6) Las características estructurales de la zeolita en particular.



Al sustituir el Na^+ por Ca^{+2} la estructura se transforma en:

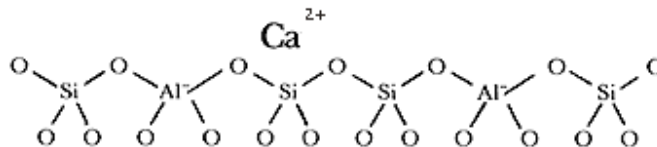


Figura # 12. Intercambio de iones Na^+ , por iones Ca^{+2} en una zeolita faujasita

Como catalizadores o soporte de catalizadores:

El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolita, se ha hecho en numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina, debido a que producen mejoras en la actividad y en la selectividad, ya que presentan una mayor acidez y estructuras cristalinas, que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica o de forma, tanto por la selectividad del estado de transición o por exclusión de reactivos competidores en base al diámetro de las moléculas. Las reacciones tienen lugar dentro de los poros de la zeolita, lo que permite un mayor grado

de control de producto. Entre los usos más destacados de la zeolita en este campo tenemos los siguientes:

- Catalizadores de oxidación
- Pueden ser catalizadores ácidos
- Pueden usarse como soporte para metales activos o reactivos
- Pueden promover una serie de reacciones catalíticas, incluyendo acido-base y reacciones de metal inducido.
- Como catalizadores en muchas reacciones con moléculas orgánicas, las más destacadas son el craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos.

Zeolitas Protónicas

Un caso interesante por sus propiedades acidas, es la obtención de zeolita Y en su forma hidrógeno. Las etapas en las que se lleva a cabo esta reacción son las siguientes:

- ❖ Intercambio de iones Na^+ , por iones NH_4^+
- ❖ Pérdida de agua entre los 150- 250 °C
- ❖ Formación de NH_3 (g), entre los 300-400 °C

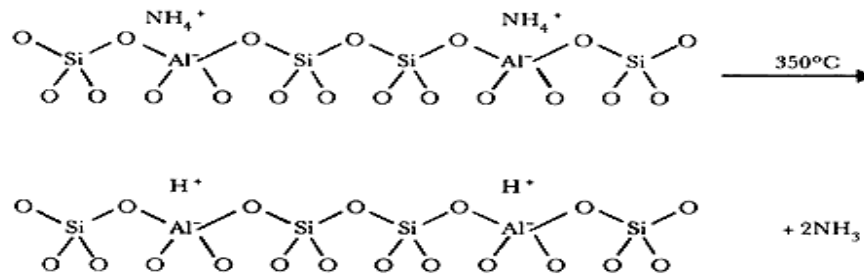


Figura # 13. Reacción de obtención de Zeolita Y, en su forma hidrogeno

II.9 Catalizadores metálicos soportados en Zeolita

Son conocidas dos tipos de catálisis: la homogénea, donde tanto el catalizador como los reactantes se encuentran en la misma fase y la heterogénea que se produce si el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos. Por lo general, una superficie sólida (como zeolita, alúmina o sílice, carbones activados, entre otros), actúa como catalizador, mientras que las sustancias que reaccionan químicamente están en fase líquida o gaseosa, esto con el fin de obtener alta dispersión de la fase activa y mejorar la actividad del agente catalítico. [31]

En Catálisis heterogénea, metales soportados son usados para disminuir la energía de activación favoreciendo la rapidez de una reacción química. Las etapas químicas involucradas, implican: la adsorción de los reactivos, la reacción en la superficie del catalizador y la desorción de los productos de la reacción hacia el medio reaccionante. Por otro lado, las etapas físicas involucran: la difusión de reactivos hacia los poros del catalizador y la salida del producto de los poros del catalizador hacia el medio de

reacción. Las tendencias en actividad y selectividad con variaciones en los parámetros de reacción, tales como: temperatura, presión, permite explicar la adsorción entre reactantes y diferentes productos. [32]

El uso de catalizadores metálicos en fase líquida, sin embargo, algunas veces conduce a la lixiviación de las especies activas de la superficie sólida dentro de la solución, lo que produce una seria disminución de la actividad y contaminación de los productos.

Los metales de transición o sus óxidos presentan actividad catalítica en muchas reacciones químicas [33]. De acuerdo al tipo de catalizador y a los fenómenos asociados a este se pueden obtener de manera selectiva productos específicos, por lo general de mayor valor agregado, que son aplicados en la industria.

La alta selectividad en la obtención de productos sintetizados a partir de compuestos orgánicos catalizados por materiales sólidos ha hecho posible que hoy en día exista una fuerte demanda en la realización de estos procedimientos químicos, debido a que ofrecen las siguientes ventajas: simples procedimientos de trabajo, catalizadores reusables y alta estabilidad térmica.

Diferentes catalizadores compuestos de metales pueden ser soportados en zeolita, con lo que se modifica la estructura de la misma pudiendo actuar como un catalizador heterogéneo en varias reacciones. En teoría las zeolitas podrían combinar las ventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos y minimizar las desventajas de ambos, ya que su actividad debería ser comparable con sistemas homogéneos,

mientras que la selectividad podría mostrar una importante mejoría gracias a la selección estérica derivada de la particular estructura de la zeolita. Se tendría también la oportunidad de operar a temperaturas más elevadas gracias a la estabilización estérica de los complejos [34].

Pero el uso de zeolitas también presentan desventajas como cualquier otro sólido; sus canales pueden obstruirse, pueden sufrir envenenamiento, las moléculas huésped pueden emigrar hacia el exterior de la estructura, produciendo el efecto de liberación y a veces no es fácil la separación de reactivos y productos del catalizador. [8]

Un ejemplo de catalizadores metálicos soportados en zeolita fue el estudio de Ebitani y col en el año 2000, estos investigadores sintetizaron catalizadores heterogéneos soportados en zeolita, para ser usados en la reacción de oxigenación de una variedad de enaminas, para ello se intercambia iones Na^+ , por iones Cu^{+2} , en una Zeolita Na-X, (relación Si/Al =1,23), se trató la zeolita con una solución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El producto fue lavado con agua desionizada, secado y calcinado a 300°C . El contenido de Cu en la muestra fue de 12% p/p, lo que correspondió a un 83% de iones sodio intercambiados [35].

II.10 Distribuciones de Cationes en Zeolitas Y

La distribución de los diferentes cationes en la estructura de la Zeolita, es uno de los aspectos claves para comprender los mecanismos de adsorción y selectividad que pueden darse en ellas. La estructura de los materiales zeolíticos pueden ser caracterizados a través de los métodos siguientes: Cristalografía, difracción de Rayos X (XRD) resonancia magnética nuclear (RMN), y menos frecuentemente usadas;

espectroscopia por reflectancia difusa y espectroscopia infrarroja. En la figura # 14 se propone una esquematización de la red de la zeolita para designar la localización de los cationes de compensación en la estructura.

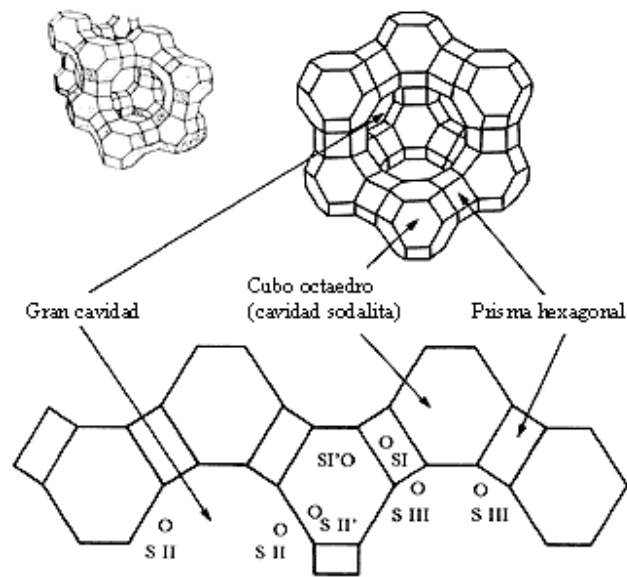


Figura # 14. Ilustración de la conectividad de las cajas en la faujasita junto con las posiciones de los cationes encontradas en estas estructuras señalados en números romanos

Una de las zeolitas más estudiadas es la Na-Y, generalmente los cationes Na^+ se encuentran distribuidos entre los diferentes sitios cristalográficos de la zeolita, pero en su mayoría se ubican en los sitios S II, donde se minimiza las repulsiones electrostáticas que produce la interacción catión-catión y se maximiza la interacción con el esqueleto de oxígenos.

Un gran número de muestras que contienen cationes amonio han sido estudiadas por diferentes autores, que no han sido localizados, al menos no de manera explícita, pero que pueden tener impedida la localización de la totalidad de cationes sodio. Esta puede ser una de las razones por la que hay una distinción clara entre los sitios I y I'.

Para efectos de este trabajo es importante conocer donde se ubican dentro de la estructura de la Zeolita Y, los metales de transición Cromo y Cobre. Se ha comprobado que muestras de cobre soportadas en zeolita, al analizarse contienen un número relativamente reducido de Cromo, lo que se le atribuyó a la posiblemente mayor dificultad para obtener el intercambio de este catión. A pesar de que todas las muestras analizadas fueron deshidratadas, los cationes de cromo no estaban situados en los sitios I, sino en los I', lo que parece ser una indicación del hecho de que el Cr^{+3} , al igual que Li^+ , y el Cu^+ , no es estable en este sitio debido a su particular pequeño radio iónico (0.615Å) o simplemente a que no hay suficientes Cr^{+3} para que puedan ocupar más de un sitio cristalográfico. Para el caso del Cr^{+3} , esto puede ser debido a la baja tasa de intercambio del ion.

Por otra parte solo un equipo de investigadores Maxwell y col, han tenido éxito totalmente al intercambiar cobre en sus muestras de zeolita, pero se obtuvo muy poca cantidad de material.

La ubicación de los iones Cobre intercambiados en faujasita, es relativamente difícil de interpretar debido a que algunas veces se da la presencia simultánea de iones Cu^+ y Cu^{+2} , lo que pareciera ser un indicativo de que el intercambio de iones cobre es

más difícil en comparación con otros cationes. De manera general, se puede decir que los iones cobre tienden a ocupar los sitios I y I', mientras que los iones sodio no intercambiados siguen ocupando los sitios II. Otra conclusión general a la que se puede llegar con los resultados anteriormente descritos es que mientras más moléculas son adsorbidas por celda unitaria, más difícil será localizar todos los cationes.

Para el catión (Cu^+ , Li^+ , ...), que podrían ser asignados a los sitios I', aunque en realidad se encuentran en gran proporción ubicados en los sitios I. Esto podría ser causado especialmente porque a los Cationes monovalentes, como Cu^+ , Li^+ ; pueden ser estabilizados por solo tres átomos de oxígeno en los sitios I'. Esto podría también explicar porque cationes divalentes pequeños como por ejemplo Ni^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} son encontrados en los sitios I: ellos necesitan ser estabilizados por seis átomos de oxígeno o por ligandos hidrofílicos o hidróxidos. [36]

III. OBJETIVOS

III.1 Objetivo General

Sintetizar el monómero p-dioxanona, utilizando Zeolita Y como soporte del catalizador en la reacción y la polimerización del monómero por apertura de anillo.

III.2 Objetivos Específicos

- Preparar diferentes catalizadores, compuestos de oxido de cobre(II) y Oxido de Cromo (III) soportados en Zeolita faujasita .
- Determinar con cual catalizador se obtiene el mayor rendimiento para la reacción de síntesis del monómero p-dioxanona.
- Caracterización del monómero por técnicas de IRFT (Infrarrojo con transformadas de Fourier) y RMN¹ H (Resonancia magnética nuclear de protones).
- Polimerización del monómero empleando para ello el catalizador SnCl₂.2H₂O.
- Caracterización del polímero por técnicas de IRFT, RMN¹ H, DSC (Calorimetría diferencial de barrido), TGA (Análisis termogravimérico) y métodos viscosimétricos.

IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

IV.1 Reactivos empleados

Zeolita Faujasita Y.

Nitrato de Amonio (Scharlau).

Nitrato de Cobre (II) trihidratado (Scharlau).

Nitrato de Cromo (III) nonahidratado (Scharlau).

Dietilenglicol (Aldrich Chemical).

Nitrógeno de alta pureza 99.999%.

Nitrógeno liquido (Escuela de Física, Facultad de Ciencias U.C.V) .

Acetato de etilo

Metanol

Hidróxido de Sodio.

Hidruro de Calcio.

Hidróxido de Potasio.

Dicromato de Amonio.

Hidróxido de Amonio.

Acido Acético (IQE).

IV.2 Generalidades

Las reacciones sensibles al aire y a la humedad, así como la manipulación de reactivos, se realizó en sistemas bajo atmósfera inerte de nitrógeno de alta pureza, conectado a una línea de vacío.

Se seco los reactivos líquidos, destilando a presión reducida en presencia de los agentes desecantes pertinentes, información descrita en la tabla # 6 y conservados en atmósfera inerte de nitrógeno.

Tabla # 6. Reactivos líquidos y sus agentes desecantes

Reactivo	Agente Desecante
Dietilenglicol	Hidróxido de Potasio
Acetato de Etilo	Hidruro de Calcio

IV.3 Síntesis de los catalizadores

Se prepararon tres series de catalizadores A, B y C, soportados en zeolita:

- Serie A: Catalizadores de Oxido de Cobre (II)
- Serie B: Catalizadores de Oxido de Cobre(II)- Cromo (III)
- Serie C: Catalizadores de Cromita de Cobre (CuCrO_4).

Se prepararon los catalizadores de la serie A y B, a partir de Nitrato de Cobre (II) trihidratado y Nitrato de Cromo (III) nonahidratado y los de la serie C mediante la síntesis de la cromita de Cobre. La síntesis de cada serie de catalizadores activos, involucró tres etapas; intercambio iónico de la Zeolita, impregnación del catalizador en la zeolita y activación del catalizador, etapas que se describen detalladamente en los puntos siguientes.

IV.3.1 Intercambio Iónico de la Zeolita. Activación de la Zeolita como soporte de los catalizadores

En un balón de tres bocas de 500 mL, se colocaron 150 g de Zeolita sódica, 125 g de Nitrato de Amonio y suficiente agua destilada, se sometió a agitación mecánica en un baño de silicona por un tiempo de aproximadamente dos horas, culminado dicho tiempo, se dejó reposar, luego se procedió a decantar el agua en exceso. Se realizó posteriormente varios lavados con agua destilada.

Se repitió todo el procedimiento anterior otras dos veces. A la disolución obtenida como producto del último lavado, se le realizó la prueba de ensayo a la llama para descartar la presencia de sodio.

Se procedió a filtrar al vacío la suspensión obtenida, a partir de todos los lavados realizados, luego se colocó en el balón la zeolita recuperada. Se colocó de nuevo bajo agitación en baño de silicona y se realizó varios lavados con agua destilada. Luego del último lavado y de su decantación, se secó con vacío el sólido obtenido.

Tanto a la zeolita original como a la intercambiada, se le realizaron análisis de Espectroscopia por Absorción Atómica a la llama y análisis de Área Superficial a la zeolita intercambiada.

IV.3.2 Impregnación de metales de Cu (II) y Cromo (III) en la zeolita

➤ Catalizadores Serie A

Se mezcló la zeolita Y con Nitrato de Cobre (II) trihidratado en un beacker con agua destilada, se utilizó una cantidad fija de zeolita y se varió la proporción de Cu (NO₃)₂ · H₂O, se calentó la mezcla a sequedad

Tabla# 7. Cantidad de Cobre en los catalizadores de Oxido de Cobre (II)

Zeolita Y± 0,0001 g	Cantidad de Cobre (g)
2,0066	0,25
2,0986	0,35
2,0065	0,40
1,9782	0,50
2,0082	0,70

➤ Catalizadores Serie B

En un beacker se colocó agua destilada y una cantidad fija tanto de zeolita Y, como de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2,7707 \pm 0,0001$ g), se utilizó adicionalmente $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, y se varió la cantidad de este último reactivo. Se calentó luego la mezcla a sequedad.

Tabla # 8. Relación molar de Cu: Cr en catalizadores de Oxido de Cobre (II)-
Oxido de Cromo (III)

Zeolita Y± 0,0001 g	Relación molar Cu: Cr
1,9607	1:1
2,1365	1:1,5
2,0974	1:2
2,1279	1:2,5
2,0222	1:3
2,0366	1:4

➤ Catalizadores Serie C

Se preparó el catalizador bajo el mismo procedimiento utilizado por Gil [18].

Procedimiento: Se preparó una solución de cromato de amonio, para ello se mezcló en un beacker dicromato de amonio ($20,9720 \pm 0,0001$ g), disuelto en agua destilada (60 mL) y una solución acuosa de hidróxido de amonio al 28 %.

En otro beacker se disolvió nitrato de cobre trihidratado ($25,9589 \pm 0,0001$ g) en agua destilada. Luego a esta disolución se le añadió lentamente la solución de cromato

de amonio. El precipitado obtenido se recogió en un embudo Buchner y se seco en una estufa a 120 °C por 12 horas. Se tomó una cantidad fija de este precipitado y se soporto por impregnación en Zeolita Y, variando la cantidad de esta última.

Tabla # 9. Relación en gramos molar de Cromita de Cobre: zeolita de cada catalizador

Cantidad de Cromita de Cobre $\pm 0,0001$ (g)	Relación cromita de cobre: g. zeolita
1,0080	1:1
0,0965	1:2
1,0312	1:3

IV.3.3 Activación de los catalizadores

La activación de los catalizadores se hizo a través de su calcinación expuesta a la atmósfera, luego del soporte del catalizador por impregnación, para ello se calcinó cada uno de los catalizadores preparados en cada serie, en un horno (Hosking), que se conectó a un control de temperatura (Chromalox), (horno que se calibró antes de su uso), mediante el empleo de un termómetro digital y dos termocouplas.

- Para los Catalizadores de la serie A y B, las condiciones de calcinación fueron de 300°C, por un tiempo de 4 horas. Se conservó los catalizadores en atmósfera inerte.

- Para los catalizadores de la serie C: El producto seco impregnado, se calcinó a 400°C, en el horno durante una hora. Posteriormente el sólido obtenido se pulverizó en un mortero, se transfirió a un beacker donde se lavó el sólido con una solución de ácido acético al 10%, para hacer extracciones de oxido de cobre, esta extracción se repitió tres veces, cada 10 minutos. El residuo se lavó luego con agua destilada, el sólido se recogió filtrando por succión en un embudo Buchner, se secó a 120°C, y se pulverizó en un mortero, para obtener un polvo negro fino. En la figura # 15 se muestra las etapas de formación de la reacción de la cromita de cobre

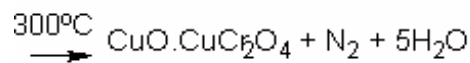
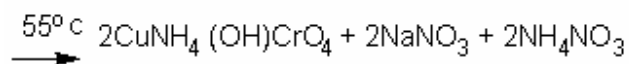
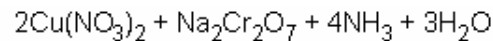


Figura # 15. Reacción de formación de la cromita de cobre

En la figura # 16, se muestra el equipo utilizado para la activación de los catalizadores



Figura # 16. Equipo empleado para la calcinación de los catalizadores

Se secaron los catalizadores activados al vacío y se conservó en atmosfera inerte

IV.4 Caracterización de los catalizadores

Se caracterizaron los catalizadores preparados después de la calcinación a través de Espectroscopia por reflexión total atenuada. La cantidad de Cobre y Cromo se determinó a partir de Espectroscopia de Absorción a la llama.

IV.5 Pruebas Catalíticas. Síntesis del monómero

Se efectuó varias pruebas catalíticas con los catalizadores soportados en zeolita a diferentes composiciones. Para ello se sometió a reflujo el DEG seco, en presencia de

cada uno de los catalizadores preparados, a una temperatura de 245°C, por un tiempo de 6 horas, con una relación Dietilenglicol (DEG)/ catalizador de 0,7 mol Deg/1 g de catalizador.

La mezcla obtenida se filtró con vacío, luego la disolución obtenida se destiló a presión reducida y el producto obtenido se caracterizó a través de espectroscopía Infrarroja.

Se disolvió el producto en acetato de etilo a temperatura ambiente, se colocó en una mezcla criogénica de nitrógeno líquido con metanol por varios minutos y luego se enfrió en el congelador a una temperatura de -6°C .

En la figura # 17, se muestra el equipo de destilación que se empleó para la purificación del producto de reacción



Figura # 17. Montaje para destilación a presión reducida

V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

V.1 Intercambio Iónico del Soporte del Catalizador

En la tabla # 10 se muestra la composición porcentual de silicio y aluminio obtenidos por Espectroscopia Absorción Atómica a la llama, así como la relación Si/Al en la Zeolita Y empleada.

Tabla # 10. Relación Si/Al de Zeolita sin intercambio cationico y zeolita intercambiada con iones NH_4^+

	% Si por AA	% Al por AA	Relación Si/Al
Zeolita Na-Y	22,2 ± 0,3	7,2 ± 0,7	3,1
Zeolita NH_4 .Y	27,9 ± 0,7	6,44 ± 0,03	4,5

En primer término se realizó el intercambio de iones sodio por iones amonio en la zeolita, se requiere eliminar el sodio de la estructura debido a que este es un agente de envenenamiento de los catalizadores, lo cual está en concordancia con las observaciones de baja acidez en la zeolita sódica [37], este proceso se llevo a cabo efectivamente debido a que la zeolita con la que se trabajo estaba constituida por muy poco sodio en su estructura.

En cuanto a la relación Si/Al, la misma se incrementa al intercambiar iones Na^+ por iones NH_4^+ en la zeolita, debido a que se produce la disminución parcial de átomos de aluminio por átomos de silicio en la misma. A través de dicha relación se puede conocer la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita, la cual está directamente relacionada con la cantidad de aluminio que la misma posee, una mayor relación indica que la zeolita tiene menor capacidad de intercambio catiónico, es posiblemente debido a esta razón, que no se haya obtenido los resultados esperados al tratar de intercambiar en la zeolita los iones Cu^{+2} , cuando se trató esta con la sal de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en agua destilada y bajo calentamiento, en estas condiciones, no se produjo la decoloración de la sal de color azul, ni tampoco se observó la coloración de la zeolita, características que son indicativas de que se ha producido el intercambio, a raíz de estos resultados se tomó la decisión de impregnar la zeolita con los nitratos de los metales, esto con el fin de obtener los óxidos soportados a partir del posterior tratamiento térmico.

El aumento de la relación Si/Al en la zeolita intercambiada, también indica que en la misma se favorece la resistencia a los tratamientos térmicos e hidrotermos de la zeolita intercambiada, en comparación con la zeolita original, debido a que esta propiedad está directamente ligada a la estructura de la zeolita. [38]

El incremento de la relación Si/Al también, conlleva a un aumento de la acidez de los grupos oxidrónicos, que alcanzan el máximo en torno a relaciones Si/Al ≈ 7 ; esta relación representa probablemente el valor óptimo para el cual se puede considerar los átomos de aluminio completamente aislados. El valor de Si/Al de 4,5 que se obtuvo indica que la zeolita empleada en el soporte de los catalizadores mantiene átomos de aluminio unidos a la estructura cristalina.

La acidez Brönsted de las zeolitas es siempre superior a la de los aluminosilicatos de la misma composición. Este comportamiento se atribuye a la deslocalización de la carga negativa con formación de una estructura de resonancia en el esqueleto de la zeolita.

Ya que dicha acidez en las zeolitas se asocia con los átomos de aluminio tetra coordinados, su actividad catalítica depende fuertemente de la concentración y de la localización del aluminio en la estructura. Al aumentar el grado de intercambio se incrementa tanto la actividad catalítica, como la concentración de sitios ácidos. [37].

V.2 Composición de los Catalizadores

En las tablas # 11 y 12 se muestra la composición porcentual de Cobre y Cromo en los catalizadores de la serie B y C preparados

Tabla # 11. Composición porcentual de cobre y cromo del catalizador serie B

Catalizador mol Cu: mol Cr	%(p/p)Cu Teórico	%(p/p)Cr Teórico	%(p/p) Cu por AA	%(p/p)Cr por AA
1:1	45.22	54.78	21,0 ± 0,2	17,0 ± 0,1
1:5	44.94	55.06		
1:2	38.31	61.69	19,6 ± 0,3	27,9 ± 0,02
1:2,5	34.02	65.98		
1:3	29.60	70.40	19,1 ± 0,8	39,5 ± 0,1
1:4	23.57	76.43		

Según los resultados obtenidos para el porcentaje de cobre y cromo en los catalizadores de la serie C, se tiene que se mantiene alrededor del mismo valor la cantidad de cobre, mientras se incrementa la cantidad de cromo, resultado consistente con los cálculos teóricos realizados.

Tabla # 12. Composición porcentual de cobre, cromo y oxígeno del catalizador cromita de cobre

% (p/p) de elemento	% (p/p)Teóricos	%(p/p) Experimentales por Absorción Atómica
Cobre	35.4	35,2 ± 0,8
Cromo	29.0	32,0 ± 0,6
Oxígeno	35.6	32,8 ± 0,8

En el caso de los catalizadores de cromita de cobre, se formó por co-precipitación un complejo básico de color marrón rojizo de cromato de cobre-amonio, cuando se adicionó hidróxido de amonio a la solución de la sal que contenía cobre y la sal de cromo, hasta que la solución tuvo un pH ligeramente básico de 9.

Se produce la descomposición del complejo cuando se calienta el mismo, descomposición que culmina cuando se calcina a una temperatura por encima de los 300°C, produciendo el desprendimiento de NH₃(g), mediante una reacción exotérmica espontánea que se produce de manera muy rápida, lo que conlleva a la recuperación del catalizador cromita de cobre el cual tiene una estructura esencialmente amorfa. [39]

En la síntesis de este compuesto que se realizó, efectivamente se obtuvo un precipitado de color negro, que cuando se impregnó en la zeolita y se calcinó, paso a color gris.

El compuesto cromita de cobre calcinado, no se ve afectado por la exposición al aire o a la humedad. Sin embargo, al momento del soporte puede verse afectada las características del mismo, por lo que se secó al vacío y se conservó en atmósfera inerte, antes de su uso en las pruebas catalíticas, además con la exposición a la atmósfera, puede absorber algo de humedad, factor que afectaría negativamente la reacción de formación del monómero.

La cromita de cobre (CuCr_2O_4), al igual que los catalizadores de la serie B, está compuesta por óxido de cromo y cobre, el óxido de cobre en el caso de la cromita de cobre es un contaminante del catalizador final, por lo que se extrae del producto de reacción, a través de lavados con ácido acético. En la cromita de cobre los iones cobre divalentes se encuentran rodeados por cuatro átomos de oxígeno vecinos, ubicados en las esquinas de un tetraedro distorsionado, mientras que los iones cromo trivalentes con seis átomos de oxígeno vecinos que se encuentran en las esquinas de un octaedro distorsionado. [40]

V.3 Caracterización de catalizadores por TFIR

En las figuras # 18,19 y 20, se muestran los análisis espectroscópicos de los diferentes catalizadores preparados, estudio realizado mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa.

➤ Catalizadores Serie A

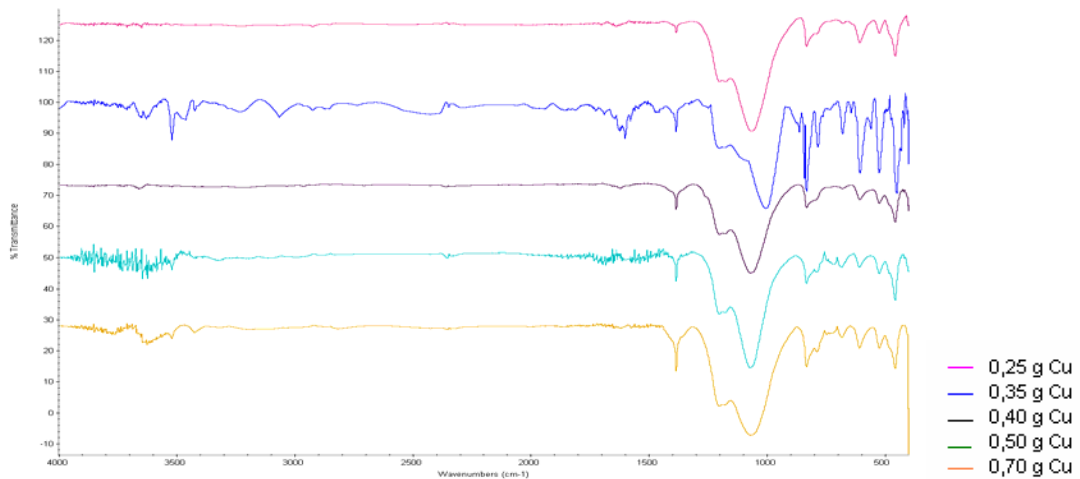


Figura # 18. Espectro de IR de catalizadores de la serie A preparados

Se observa que a medida que se incrementa la cantidad de cobre en los catalizadores la señal en 1384 cm^{-1} se hace más intensa, dicha señal se puede asociar a la vibración del enlace Cu-O.

El espectro de infrarrojo de moléculas que tiene como unidad estructural moléculas tetraédricas (TO) de tipo SiO_4 , como en el caso de la zeolita, presentan las bandas características a tres modos ópticos transversales en 460 , 800 y 1070 cm^{-1} . Esta última banda corresponde a la señal más intensa y está asociada al movimiento de estiramiento asimétrico O-Si-O, en la cual los átomos adyacentes de oxígeno se mueven mutuamente en fase. También es posible encontrar un modo débil alrededor de los 1200 cm^{-1} , el cual ha sido descrito como otro estado vibracional, de los modos principales nombrados anteriormente. [41]

Las señales en 1202, 1069, 830 y 455 cm^{-1} , se pueden asociar a los enlaces O-Si-O de la zeolita Y, dichas señales permanecen constantes, debido a que la cantidad de zeolita, se mantuvo fija en la preparación de estos catalizadores.

➤ Catalizadores Serie B

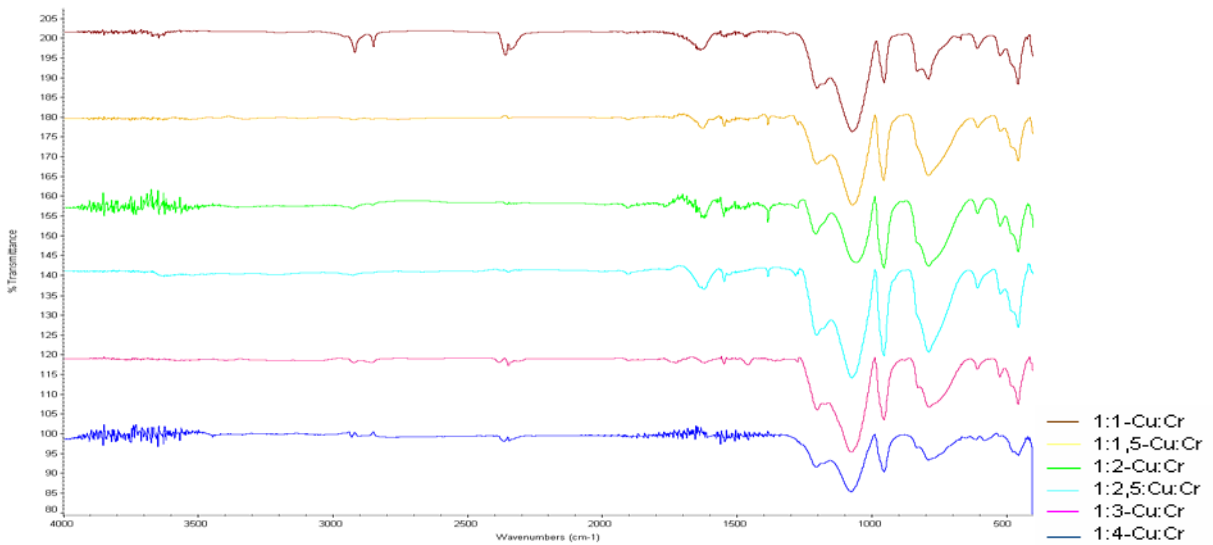


Figura # 19. Espectro de IR de catalizadores de la serie B

Se observa en la figura # 19, la señal del enlace Cu-O en 1384 cm^{-1} . Las señales en 1074, y 455 cm^{-1} , características del enlace Si-O-Si y adicionalmente se observa la señal en 1459 cm^{-1} , características todas del espectro de óxido de cromo (III), (ver apéndice G), ejemplo las señales en 953, 1495 y 2922 cm^{-1} , las cuales se aprecian con mayor intensidad en algunos espectros que en otros, como por ejemplo en el caso del catalizador 1:1-Cu-Cr.

➤ Catalizadores Serie C

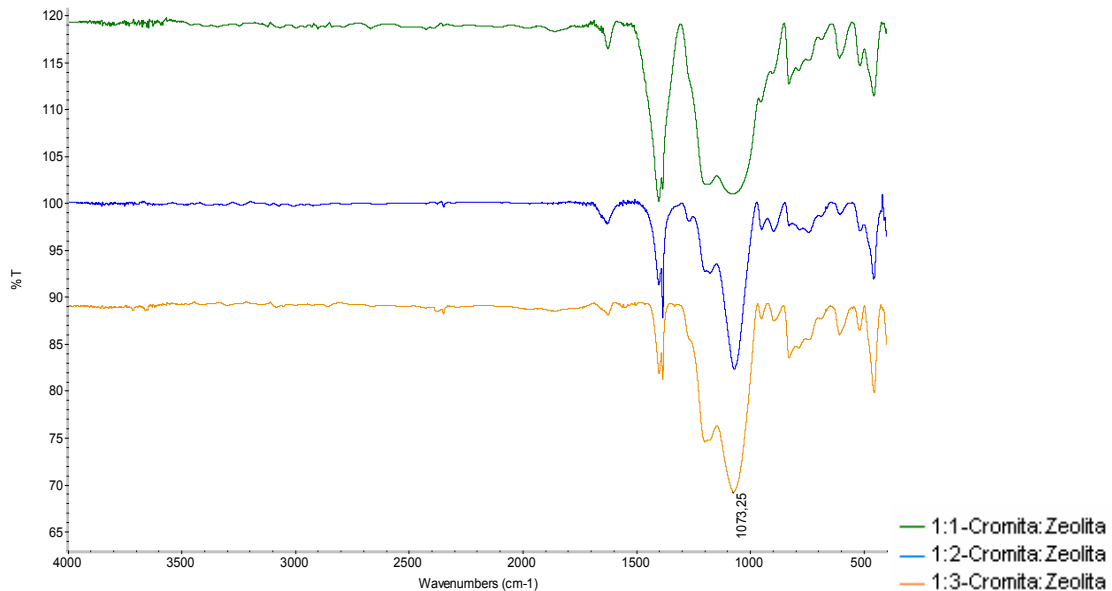


Figura # 20. Espectro de IR de catalizadores Cromita de Cobre preparados

Se observa igualmente la señal características del enlace Cu-O, y un aumento de la relación señal Zeolita ($1073,25 \text{ cm}^{-1}$) / Señal Cu-O, debido a que la cantidad de zeolita en el catalizador varía. Además de señales alrededor de los 1400 y 950 cm^{-1} , señales características en el espectro de óxido de cromo (III) (ver apéndice G).

La zeolita a pesar de que tiene una estructura capaz de permitir la deshidratación reversible, no absorbió agua después de la calcinación, de los catalizadores ya que las señales características del agua no se observan en los análisis de espectroscopia infrarroja (señales en $3650-3200$ y $\approx 1620 \text{ cm}^{-1}$).

En la figura # 21, se muestra el espectro de la cromita de cobre sin soportar.

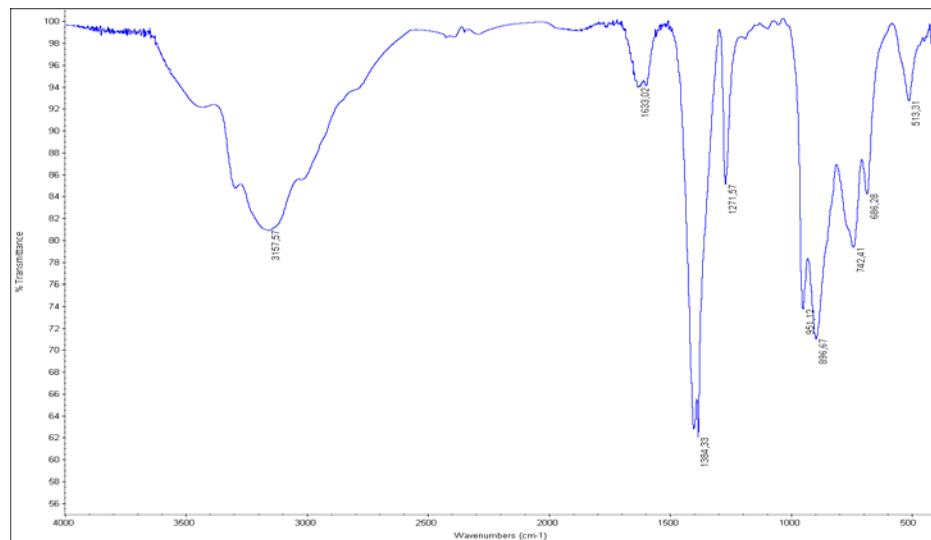


Figura # 21. Espectro del catalizador cromita de cobre activado

El proceso de activación de los catalizadores mediante la calcinación, es uno de los pasos más importantes debido a que con dicho proceso no solamente se elimina el agua residual de los catalizadores, sino que también permite la descomposición de las sales usadas en la impregnación y su transformación en sus óxidos activos.

Se realizó los análisis de espectroscopia infrarrojos de los catalizadores a través de la técnica de HATR, ya que con la misma es posible conocer los componentes que se encuentran en la superficie de sólidos, formados por polvos finos. Cuando el haz de radiación choca con la muestra sólida se produce la reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo como hay múltiples superficies planas y se encuentran

ordenadas en forma aleatoria, la radiación se refleja en todas las direcciones. El resultado de estos análisis comprueba la existencia en la superficie de la zeolita de los metales cobre y cromo, unidos a átomos de oxígeno. [42]

V.4 Análisis de área superficial.

En la tabla # 13 se muestra los resultados obtenidos con los análisis de área superficial de la zeolita intercambiada con iones amonio y para los catalizadores soportados en zeolita compuestos por 1 mol Cu: 2,5 mol de Cr y por 1 g Cromita : 1 g zeolita.

Tabla # 13. Resultados de área y volumen de microporo obtenidos por el método BET.

	Área superficial (m ² / g)	Área microporo (m ² / g)	Área superficie externa (m ² / g)	Volumen microporo (cm ³ / g).
Zeolita intercambiada	651,7	412,3	97,1	0,19
Cat 1:2,5-Cu:Cr	192,2	80,1	33,3	0,05
Cat 1:1- cromita:zeolita	588,1	151,2	87,2	0,16

Se observa una mayor magnitud tanto de área como de volumen de microporo en la zeolita intercambiada , en comparación con los catalizadores que se encuentran soportados en la misma, lo que quiere decir, que al fijar los catalizadores en la estructura cristalina se bloquean los poros de la misma, lo que produce la disminución

del área y del volumen de microporo, este resultado constituye una evidencia de que efectivamente los catalizadores fueron fijados en la zeolitas mediante el método de impregnación.

V.5 Espectros de productos de reacción

Los espectros que se muestran a continuación corresponden a los productos obtenidos, con cada uno de los catalizadores de las series A, B y C, en la reacción de formación del monómero p-dioxanona, en las condiciones de: 6h de reacción en reflujo y relación 0,7 mol DEG/ 1 g cat.

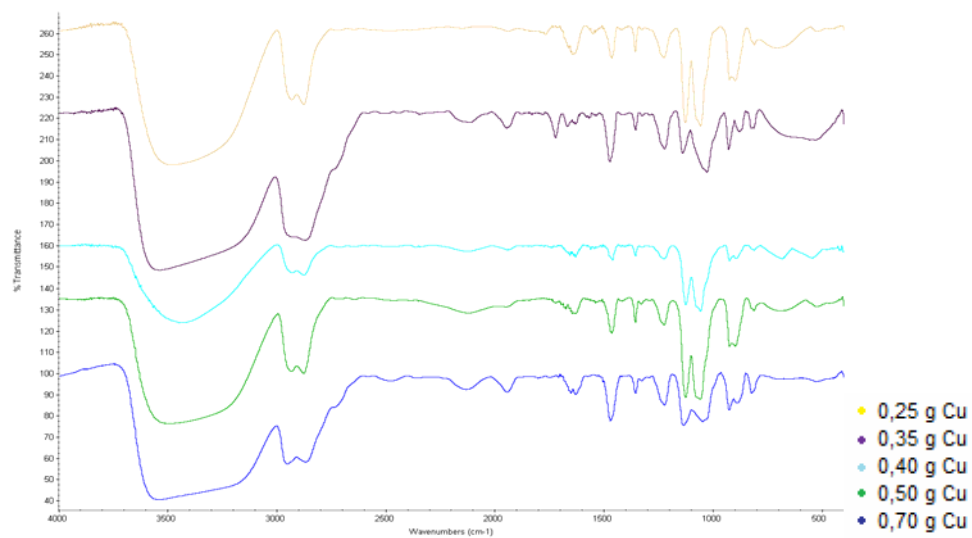


Figura # 22. Espectros de producto de reacción con catalizadores serie A. t= 6h, relación 0,7 mol DEG/ 1 g cat

En la tabla # 26 del apéndice E, se muestran las asignaciones a los diferentes grupos funcionales que se encuentran en el espectro del monómero p-dioxanona.

Solamente se observa la señal del carbonilo, para los productos de reacción obtenidos al utilizar los catalizadores compuestos por 0,35 g de y 0,4 g de cobre, estas señales son de muy baja intensidad, tanto así que fue necesario realizar el procedimiento de deconvolucion (ver apéndice C), con el fin de conocer el área de la misma para el producto obtenido con 0,4 g de cobre, las bajas intensidades se pueden atribuir a la poca cantidad de producto obtenido. Se observa una señal en 1737 cm^{-1} una señal correspondiente al enlace C=O de la lactona, señales entre $1354\text{-}1059\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración -O-C=O , y señales entre $1354\text{-}1125\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a la vibración -C-O-C- . El mejor resultado obtenido con esta serie de catalizadores fue con el uso del catalizador compuesto por 0.35 g de cobre, por lo que se tomó esta cantidad como fija en la preparación de los catalizadores la serie B, con los que se obtuvo los resultados que se muestran en los espectros de la figura # 23 .

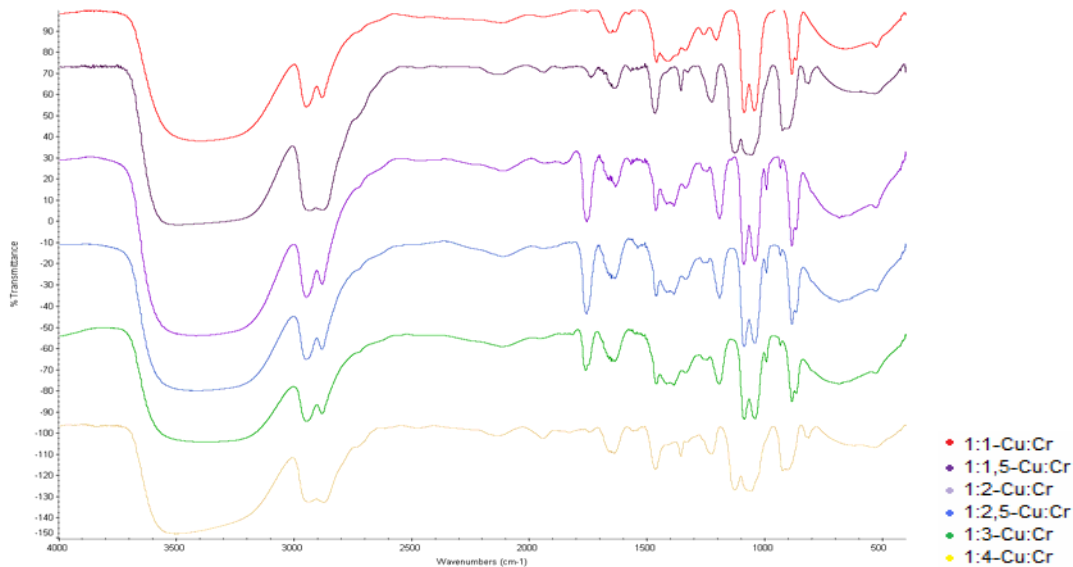


Figura # 23. Espectros de producto de reacción con catalizador serie B. $t = 6\text{h}$, relación 0,7 mol DEG/ 1 g cat

Se observa una señal en 1737 cm^{-1} , correspondiente al enlace C=O de la lactona, señales entre $1354\text{-}1042\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración -O-C=O , y señales entre $1354\text{-}1124\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a la vibración -C-O-C- . La mayor intensidad de la señal del carbonilo se obtuvo en el producto obtenido con el catalizador de relación molar 1:2,5-Cu-Cr. Con el catalizador de relación 1:1, no se observa señal del carbonilo mientras que para el producto obtenido con el catalizador 1:4, la señal del carbonilo de la lactona se encontraba apantallado, por lo que fue necesario hacer una ampliación en la zona correspondiente entre $1550\text{ y }1780\text{ cm}^{-1}$, con el fin de verificar la presencia de la misma. En las figuras se presenta el espectro del producto de reacción con dicho catalizador y la respectiva deconvolución en la zona indicada.

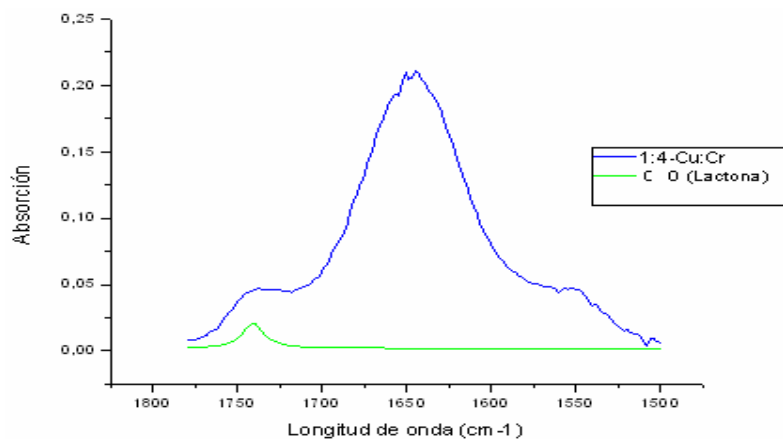


Figura # 24. Deconvolución del carbonilo del producto de reacción con catalizador 1:4 Cu-Cr. t=6 h, 0,7 mol DEG/1 g cat.

En cuanto a los catalizadores de la serie C, en la figura # 25, se muestran los espectros de los productos de reacción, cuando se utilizó estos catalizadores en la reacción de formación del monómero.

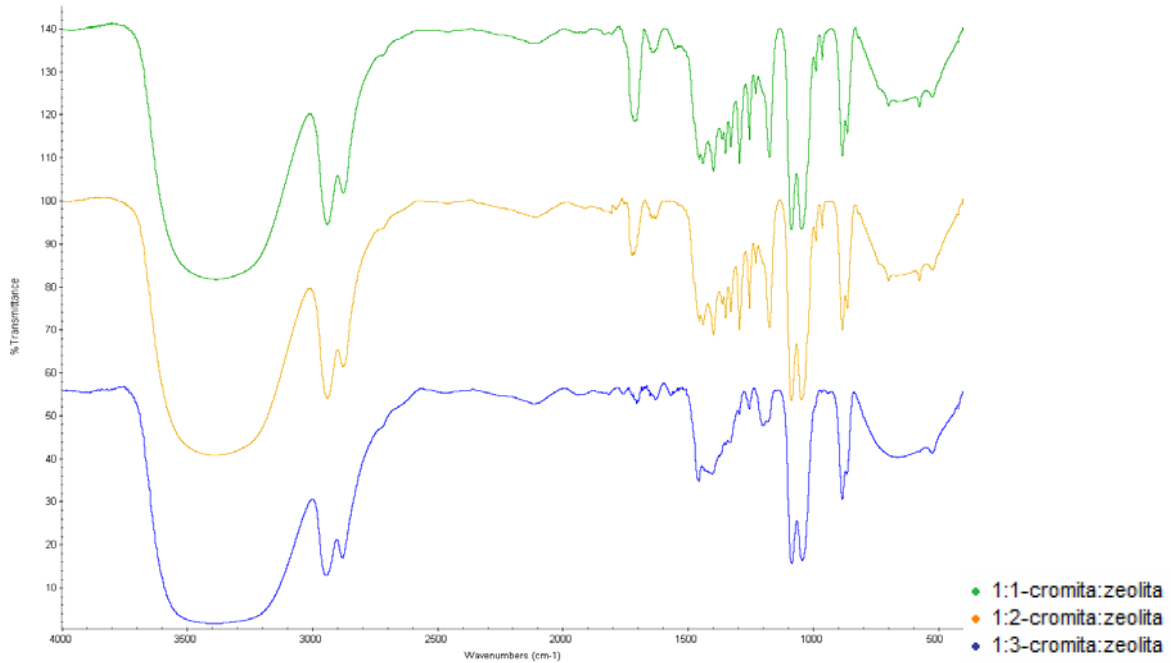


Figura # 25. Espectros de producto de reacción con catalizadores serie C. t= 6h, relación 0,7 mol DEG/ 1 g cat

Se observa una señal en 1737 cm^{-1} , correspondiente al enlace $\text{C}=\text{O}$ de la lactona, señales entre $1354\text{--}1038\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración --O-C=O y señales entre $1354\text{--}1124\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a la vibración --C-O-C- . La mayor intensidad de la señal del carbonilo se obtuvo en el producto obtenido con el catalizador de relación en gramos 1:1-cromita: zeolita.

Con el catalizador de relación 1:3, la señal observada es de muy baja intensidad, fue realizada la deconvolución de este espectro en la zona comprendida entre 1550 y 1800 cm^{-1} .

Se realizó la reacción de formación del monómero, utilizando cromita de cobre sin soportar, en la figura # 26 se muestra el espectro para el producto de reacción obtenido.

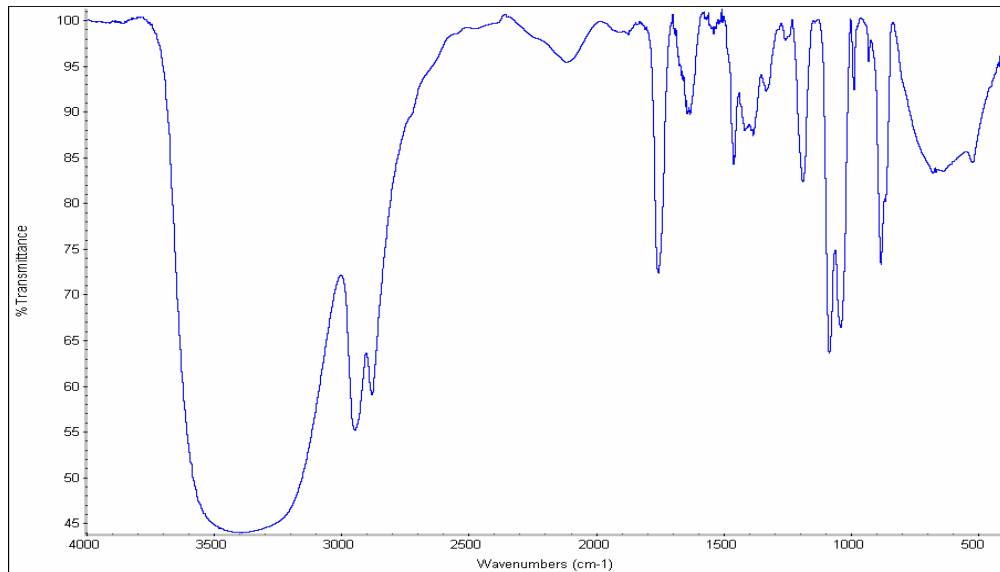


Figura # 26. Espectro de producto de reacción con catalizador Cromita de Cobre

Se observa la señal en 1737 cm^{-1} , correspondiente al enlace C=O de la lactona, señales entre $1355\text{-}1037\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración -O- C=O, y señales entre $1354\text{-}1124\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a la vibración -C-O-C-.

En la reacción de formación del monómero se produce la reducción del catalizador y la oxidación del dietilenglicol, en las primeras horas de reacción se observó una coloración rojiza de la solución, esto debido a la presencia del óxido cúprico (CuO), a medida que transcurre la misma la solución se ennegrece debido a la reducción del cobre, que pasa a óxido cuproso (Cu₂O), a través de la filtración en atmósfera inerte del

producto de reacción, se separa el catalizador del producto crudo, que posee el monómero y dietilenglicol que no ha reaccionado. Luego mediante la destilación al vacío se trato de separar el monómero del DEG, pero como ambos compuestos tienen puntos de ebullición parecidos, el producto destilado contenía también DEG.

En ninguna de las reacciones de formación del monómero que se realizó, se obtuvo producto cristizable, luego de la adición de acetato de etilo, solvente con el que se trató de cristalizar el producto deseado, se observó muy poca cantidad de sólido en los productos de reacción destilados a presión reducida. Al no obtener el producto cristalizado, no se pudo separar el monómero de la mezcla obtenida como producto de reacción.

Debido a esto se realizaron reacciones de formación del monómero, con el catalizador que en cada serie arrojó mejores resultados, en cuanto a la intensidad de la señal del carbonilo se refiere, se realizaron reacciones variando las condiciones de reacción como tiempo de reacción (3h, 10 h) y relación moles DEG/ g catalizador (0,4 mol DEG/ 1 g cat y 1 mol de DEG/ 1 g cat), con fin de experimentar si con las nuevas condiciones establecidas, se podía obtener el producto en una mayor cantidad con respecto al DEG sin reaccionar que permitiera su cristalización. Se mantuvo la temperatura de reflujo (245°C) como variable fija en todos los casos. En el apéndice, se muestran los espectros de los productos de reacción para cada caso.

Tampoco se obtuvo productos cristalizables en este caso.

V.6 Cuantificación del monómero.

Al no obtener productos cristalizables, no se pudo conocer la cantidad de monómero obtenida en cada reacción, por lo que con el objetivo de conocer dicha cantidad, se realizó una curva de calibración, utilizando una mezcla de DEG- γ -butirolactona, lactona que tiene una estructura semejante a la del monómero p-dioxanona, las mezclas se prepararon en diferentes composiciones de γ -butirolactona en DEG. En la figura # 27, se muestra la estructura de la p-dioxanona y la de la γ -butirolactona,

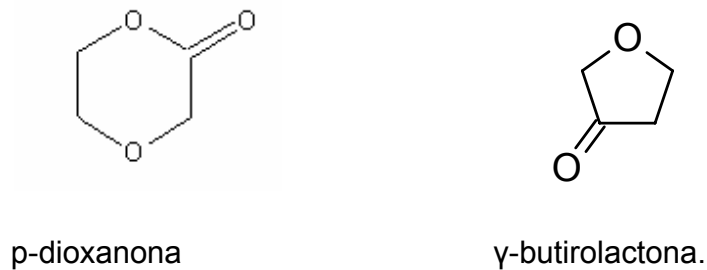


Figura # 27. Estructura de la p-dioxanona y la γ -butirolactona

La curva de calibración se obtuvo al graficar la relación área señal DEG/ área señal carbonilo de la lactona en función de los moles DEG/ moles de lactona, en el gráfico #1, se muestra la curva que se obtuvo.

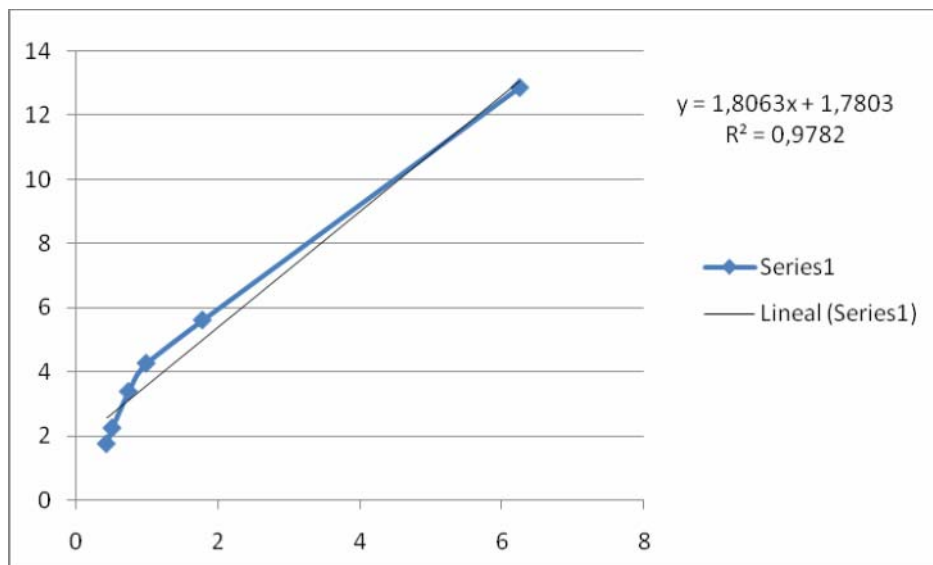


Gráfico # 1. Área de la señal del DEG/ área señal carbonilo de la lactona en función de moles DEG/ moles de γ - Butirolactona

En las tablas siguientes, se muestra la cantidad de producto y el rendimiento de reacción obtenido, al realizar las pruebas catalíticas con cada uno de los catalizadores de cada serie A, B y C, con las condiciones de reacción de 245°C, 6 horas de reflujo y una relación DEG /cat de 0,7 mol / 1 g cat. Se calculó dichas cantidades mediante la ecuación de la recta del gráfico #1.

Tabla # 14. Gramos de monómero y rendimiento de reacción con catalizadores de la serie A

Catalizador	Gramos p-dioxanona	% Rendimiento
0,25 g Cu	-	-
0,35 g Cu	0.28	0,80
0,40 g Cu	0,032	0,074
0,50 g Cu	-	-
0,70 g Cu	-	

Tabla # 15. Gramos de monómero y rendimiento de reacción con catalizadores de la serie B

Catalizador	Gramos p-dioxanona	% Rendimiento
Relación molar Cu-Cr		
1:1		
1:1,5	0,11	0,46
1:2	0,67	1,89
1:2,5	0,96	2,63
1:3	0,46	1,42
1:4	0,10	0,29

Tabla # 16. Gramos de monómero y rendimiento de reacción con catalizadores de la serie C

Catalizador Relación en gramos cromita: zeolita	Gramos p-dioxanona	% Rendimiento
1:1	1,22	3,43
1:2	1,08	2,86
1:3	0,17	0,49

Tabla # 17. Gramos de monómero y rendimiento de reacción con el catalizador cromita de cobre sin soportar

Gramos p-dioxanona	% Rendimiento
1,36	3,71

En las tablas # 18 a # 23, se señala la cantidad de gramos de monómero y el rendimiento de reacción obtenido cuando se varió el tiempo de reacción y la relación mol DEG/ g catalizador, con el uso del catalizador de cada serie, con el que se obtuvo un mejor resultado, bajo las condiciones de 6 h, 245°Cy 0,7mol DEG/ 1 g de catalizador.

Tabla # 18. Cantidad de monómero y rendimiento de reacción con el catalizador 0,35 g de cobre de la serie A, para diferentes relaciones mol DEG/ g de cat

Relación Mol DEG/g cat	g de monómero	Rendimiento de reacción
0,4/1	-	-
0,7/1	0,28	0,80
1/1	-	-

t= 6 h, T= 245°C

Tabla # 19. Cantidad de monómero y rendimiento de reacción obtenido con el catalizador 0,35 g Cu, para varios tiempos de reacción

Tiempo de reacción (h)	g de monómero	Rendimiento de reacción
3	-	-
6	0,28	0,80
10	0,068	0,19

T=245°C, relación 0,7mol DEG/1 g cat

Tabla # 20. Cantidad de monómero y rendimiento de reacción obtenido para diferentes relaciones mol DEG/ g de cat 1 mol de Cu: 2,5 mol de Cr

Relación Mol DEG/g cat	g de monómero	Rendimiento de reacción
0,4/1	0,5	1,4
0,7/1	0,96	2,63
1/1	0,063	0,17

t= 6 h, T= 245°C

Tabla # 21. Cantidad de monómero y rendimiento de reacción obtenido para diferentes tiempos de reacción con cat 1 mol de Cu: 2,5 mol de Cr

Tiempo de reacción (h)	g de monómero	Rendimiento de reacción
3	-	-
6	0,96	2,63
10	0,28	0,8

T=245°C, relación 0,7mol DEG/1 g cat.

Tabla # 22. Cantidad de monómero y rendimiento de reacción obtenido para diferentes relaciones mol DEG/ g de cat 1:1-cromita de cobre: zeolita

Relación Mol DEG/g cat	g de monómero	Rendimiento de reacción
0,4/1	0,84	2,36
0,7/1	1,22	3,43
1/1	0,35	1

t= 6 h, T= 245°C.

Tabla # 23. Cantidad de monómero y rendimiento de reacción obtenido para diferentes tiempos de reacción con cat 1:1-cromita de cobre: zeolita

Tiempo de reacción (h)	g de monómero	Rendimiento de reacción
3	-	-
6	1,22	3,43
10	1,16	3,14

T=245°C, relación 0,7mol DEG/1 g cat.

Los catalizadores preparados presentan baja actividad catalítica en la reacción de formación del monómero. Los catalizadores empleados se caracterizan por reducirse rápidamente en fase líquida, lo que evita que haya una formación mayor del producto de reacción o que no se forme producto de reacción.

Los catalizadores de cobre, son más sensibles al envenenamiento, lo que reduce su selectividad, es posiblemente por esta razón que los resultados menos efectivos se obtuvieron con los catalizadores compuestos por óxido de cobre (II). [43]

Los mejores resultados se obtuvieron con el uso del catalizador cromita de cobre sin soportar, y en cuanto a los catalizadores impregnados en zeolita el mejor resultado en las pruebas catalíticas se obtuvo con el catalizador cromita de cobre soportado en zeolita, en una relación en peso de 1:1-cromita: zeolita bajo las condiciones de 6 horas de reacción, 245°C y una relación 0,7 mol DEG/ 1 g catalizador. A pesar de ello, se obtuvo un bajo rendimiento y producto no cristizable.

Con las reacciones hechas en un tiempo de 3 horas no se obtuvo producto, esto puede ser debido a que en tiempos menores a 6 horas no se completa la ciclización del DEG, debido a que ocurre una rápida reducción del catalizador, por encima de 6 horas, no se observan mejoras importantes en el rendimiento, por lo que se puede considerar dicho tiempo como óptimo para la reacción.

Se varió además, la relación entre la cantidad de DEG y la de catalizador, obteniéndose como resultado, una relación óptima de la reacción de 0,7 mol DEG/ 1 g catalizador.

De manera general, la baja actividad de los catalizadores, puede estar ligada al volumen de poro de la zeolita, si el mismo tiene un valor que es menor al de las moléculas de catalizador este último no se impregna de manera efectiva en las cavidades huecas de la zeolita, las cuales tienen la capacidad de actuar como mini reactores, en donde se pueden llevar a cabo simultáneamente varias reacciones heterogéneas.

Se necesita que los catalizadores sean más selectivos hacia la formación del monómero y que sean más estables, para lograr que la dispersión del catalizador sea más homogénea. Para obtener alta dispersión de la fase activa se podría soportar los catalizadores, en zeolitas que contengan mayor cantidad de aluminio, lo que favorecería el intercambio catiónico, así los iones metálicos de que componen los catalizadores se podrían intercambiar en la zeolita y no impregnarse con lo que se mejoraría su actividad catalítica.

VI. CONCLUSIONES

- Los catalizadores preparados tienen baja actividad catalítica para la reacción de formación del monómero p-dioxanona.

- Con los catalizadores preparados no se obtuvo producto cristizable, por lo que el rendimiento de reacción se obtuvo a partir la ecuación de la recta de una curva de calibración que relaciona las áreas y los moles de las señales del DEG y la γ -Butirolactona.

- La mejor actividad en la reacción de deshidrogenación oxidativa del DEG, se consiguió con el catalizador compuesto por cromita de cobre y zeolita en una relación en peso 1:1, respectivamente y bajo unas condiciones de reacción de 6 horas, en relaciones de 0,7 moles DEG/ g catalizador.

- Con la reacción de referencia utilizando como catalizador cromita de cobre, sin soportar se obtuvo un mayor rendimiento que el obtenido con los catalizadores soportados en zeolita.

- No fue posible la realización de reacciones de polimerización debido a que no se obtuvo monómero cristizable, lo que a su vez impidió su purificación.

VII. RECOMENDACIONES

Con el fin de optimizar las condiciones de reacción en la formación del monómero p-dioxanona utilizando catalizadores de cobre y cromo soportados en zeolita se sugiere:

- Soportar los catalizadores en zeolitas que contenga una menor relación Si/Al, que permita, de una manera más eficiente el intercambio cationico, para así no recurrir al método de impregnación de los catalizadores.

- Optimizar el tiempo de calcinación de los catalizadores, etapa fundamental ya que en la misma se produce su activación.

- Realizar el proceso de activación del catalizador haciendo pasar por el horno donde se calcina una corriente de aire o de oxígeno (seco), con el fin de promover la formación de los óxidos activos.

- Realizar análisis de difracción de rayos X y de TPR a los catalizadores luego de la calcinación ,con el fin de conocer las especies activas que se encuentran formando parte la estructura.

VIII. BIBLIOGRAFIA

[1] Suming, L. "Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids" *Journal of Biomedical Materials Research*. 48.342-353 (1999).

[2] San Román, J. "Polímeros biodegradables de interés en cirugía (I). Síntesis, propiedades y mecanismos biodegradativos". *Revista de Plásticos modernos*. 413.689-701 (1990)

[3] San Román, J. "Polímeros biodegradables de interés en cirugía (II). Comportamiento biodegradativo y aplicaciones biomédicas". *Revista de Plásticos Modernos*. 414. 857-920 (1990).

[4] Song, C. Schindler, A. "Med. & Biol Eng & Comput ", 31, S147-S151 (1993).

[5] Brito, Y., Sabino, Marco., Ronca, Gladys. "Estudio de la miscibilidad, morfología y cristalización de las mezclas poli(pdiioxanona) - poli(ϵ -caprolactana) (PPDX/PCL)" *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 26 (2): 61-75 (2006).

[6] Los Polímeros en Medicina. http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/medicina/polimeros_biodegradables.htm.

[7] Rodríguez, Galán. "Síntesis de copolímeros a partir de glicolida y p-dioxanona" (2007). <https://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/4014> - 27k

[8] Bosh, Pedro., Shifter, Isaac. "Propiedades, usos y síntesis de las Zeolitas". <http://www.omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/zeolita.htm> - 3k.

[9] Vallet. R, Maria. "Biomateriales: Repuestos para el cuerpo humano" . http://www.rai.artmedialabs.com/docs/2007/11/20/22440001_4_8_0.pdf .

[10] D.F. Willians. "Biodegradation of Surgical polymers " Journal of Materials Science 17, 1233-1246 (1982).

[11] Sabino, M.A .,Nuñez, O .,Muller, A.J. " Evidencias espectroscópicas de la degradación hidrolítica de la poli (p-dioxanone)". Rev. LatinAm. Met. Mat. V.22 n.2 (2002).

[12] Arribas, Guillermo "Síntesis y polimerización de p-Dioxanona, copolimerización de α -Hidroxiácidos y catalizadores metallocénicos" Trabajo de Ascenso a la categoría de Titular, Caracas, (2007).

[13] Polímeros biodegradables con aplicaciones en suturas quirúrgicas. <http://www.upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3093/4/34111-4.pdf>

[14] Ray J.A., Doddi N., Willians, J.A. "Polidioxanone (PDS), A Novel Monofilament Synthetic Absorbable Suture". Research and Development Division, Ethicon, Inc., Somerville. (1981).

[15] Frazza, E. and Schmitt, E. "A new Absorbable Suture ". J. Biomed. Mater. Res. Symposium, 1, 43-58 (1971).

[16] Doddi, N.,Versfelt, C.,Wasserman, D. " Synthetic absorbable surgical devices of poly-dioxanone". U.S.Patent (to ethicon Inc). 4,502,988 (1977).

[17] Gilding, D.K. "Biocompatibility of clinical implant materials". Vol. II, 209 (1982).

[18] Gil. C, José A. "Obtención de p-dioxanona mediante diferentes sistemas catalicos" TEG UCV (2004).

[19] Richmond, T. Forschner,Thomas C. "Us Patent 5,310,945" (1994).

[20] Jiang, Y. "process for the purification of dioxanone". U.S. Patent (to United States Surgical Corp.). 5,391,707. (1995).

[21] Méndez, Gustavo A. "Síntesis y polimerización de p-dioxanona" TEG UCV. (2003).

[22] Forschner, T. "Process for preparing paradioxanones " U.S Patent. 5, 310,945 (1994).

[23] Contreras, J., Vivas, M., y Torres, C. "Polimerización de lactonas usando diferentes sistemas difenilcinc- coiniciador " Avances en Química, 2 (2), 33-38 (2007).

[24] Lofgren, A., Albertsson, A., Dubois, P. and Jerome, R. "Recent Advances in ring-openig polymerization of lactones and related compounds". J.M.S Rev. Macromol. Chem Phys. C35 (3).379-418 (1995).

[25] Kuk Ro Yoon y col. "Mechanistic Study on Sn(Oct)₂-catalyzed, Ring-opening polymerization of *p*-Dioxanone by Surface-initiated Polymerization and X-ray Photoelectron Spectroscopy". Journal of polymer Research, Vol II, 265-268 (2004).

[26] Cameron, R., Ping, Ooi. "The hydrolytic degradation of polydioxanone sutures". Journal of Biomedical Materials, vol.63, 280-290.(2002).

[27] Li, S., Dobrzynski, P., Kasperczyk., Ber, M., Gasc, F., Vert, M, "Structure-property relationships of copolymers obtained by ring-opening polymerization of glycolide and ϵ -caprolactone". Influence of composition and chain microstructure on the hydrolytic degradation". Biomacromolecules, vol.6, pag. 489-497. (2005).

[28] "Estudio de copolimeros poli(*p*-dioxanona) / poliglicolico".

[29] Giannetto, Giuseppe, "ZEOLITAS". Características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial Innovación Tecnológica (1990).

[30] Bascuñan C, "Zeolitas y su uso en diferentes ramas de la industria"; Puebla, México.

[31] Farías, Daniel, "Catálisis Heterogénea ", Rev. Ciencia hoy, Vol. 18, Núm. 105, Junio (2008).

[32] Rojas, Hugo y col. " Hidrogenacion de Furfural sobre catalizadores Ir/Nb₂O₅. Estudio Cinético"; Tunga, Colombia, Febrero (2008).

[33] Cárdenas, Agobardo, "Oxido de cromo soportado en carbones activados como catalizador para deshidrogenacion oxidativa de Isobutano" .Rev. Colombiana de Quimica.Vol 38.Num. 1 (2007)."

[34] D.W.Breck, "Zeolite Molecular Sieves"; Wiley, New York (1974).

[35] Ebitani,Kohni y col, " Preparation of a zeolite X-encapsulated copper(II) chloride complex and its catalysis for liquid-phase oxygenation of enamines in the presence of molecular Oxygen", Cambridge,UK (2000).

[36] T.Frising and P.Leflaive, "Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites" *Microporous and Mesoporous Materials* 114, 27-63 (2008).

[37] Ismayel, Alida, "Estudio de la polimerización de etileno con catalizadores de Cr-Zeolita HY. Copolimerización Etileno-Propileno", TEG, (2008).

[38] C.V.Mc.Daniel, P.K.Mather, "Zeolite Chemistry and Catalysis", J.Rabo Ed., ACS Monograph 171, Washington D.C., 285 (1976).

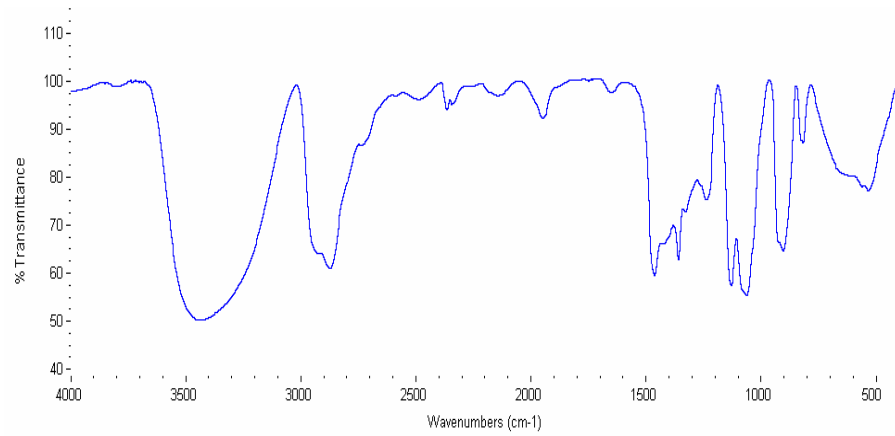
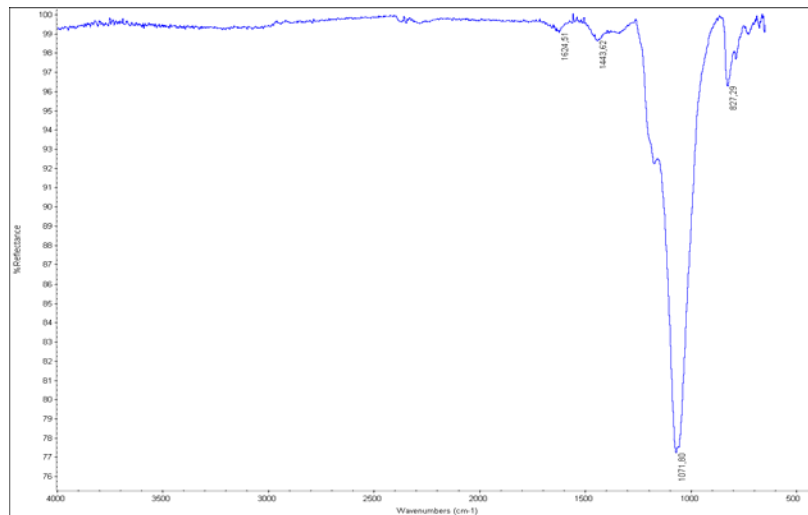
[39] Lazier, A y col. "Catalizador Cromita de Cobre". *Síntesis Orgánicas*. (2002).

[40] E. Prince, "Crystal and magnetic structure of copper chromite" *Acta Cryst.* 10, 554, New Jersey, U.S.A (1957)

[41] J.R. Martinez and F.Ruiz, "Mapeo estructural de silica xerogel utilizando espectroscopia infrarroja", *Rev Mexicana de Física*, 48 (2) ,142-149 (2002).

[42]http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UAB/AVAILABLE/TDX-0214103-224454//nps3de6.pdf.

[43]http://www.mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/castroe04/05.

IX. APENDICE**Apéndice A****Figura # 28. Espectro de DEG****Figura # 29. Espectro zeolita**

Apéndice B

Espectros productos de reacción con catalizador de la serie A, compuesto por 0,35 g Cu, variando condiciones de tiempo y relación moles DEG/g cat

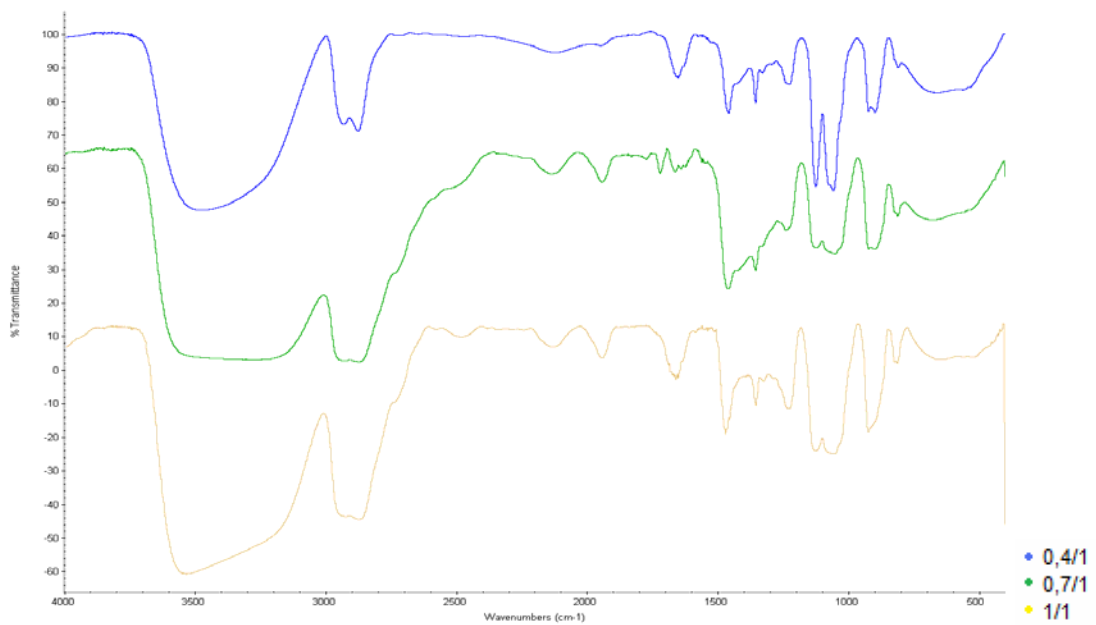


Figura # 30. Espectros de productos variando la relación moles DEG/g cat de reacción

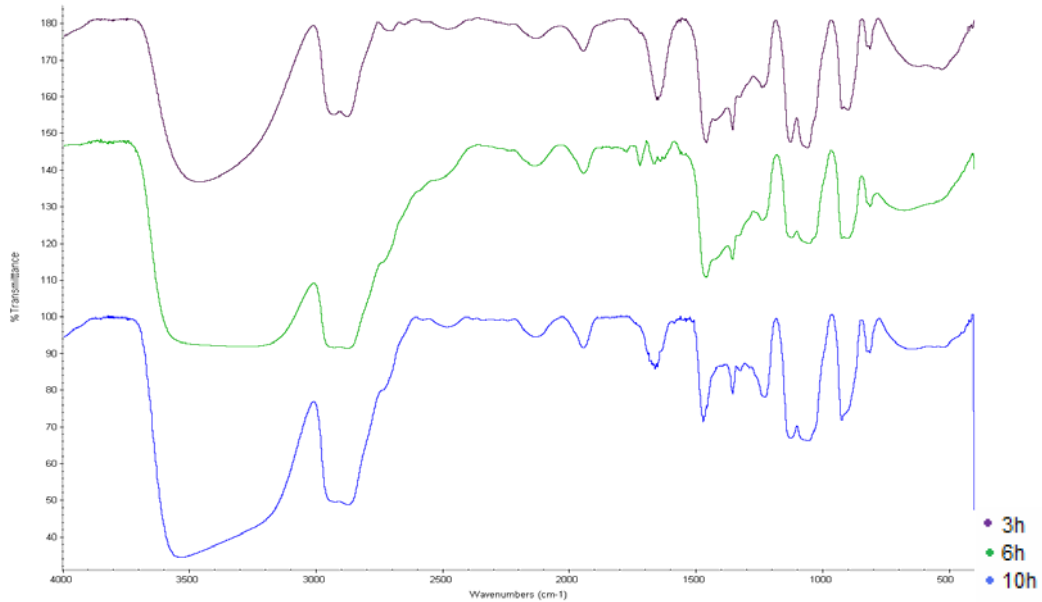


Figura # 31. Espectros de productos variando tiempo de reacción

Espectros productos de Reacción con catalizador de la serie B, compuesto por la relación molar 1:2,5-Cu:Cr, variando condiciones de tiempo y relación moles DEG/g cat.

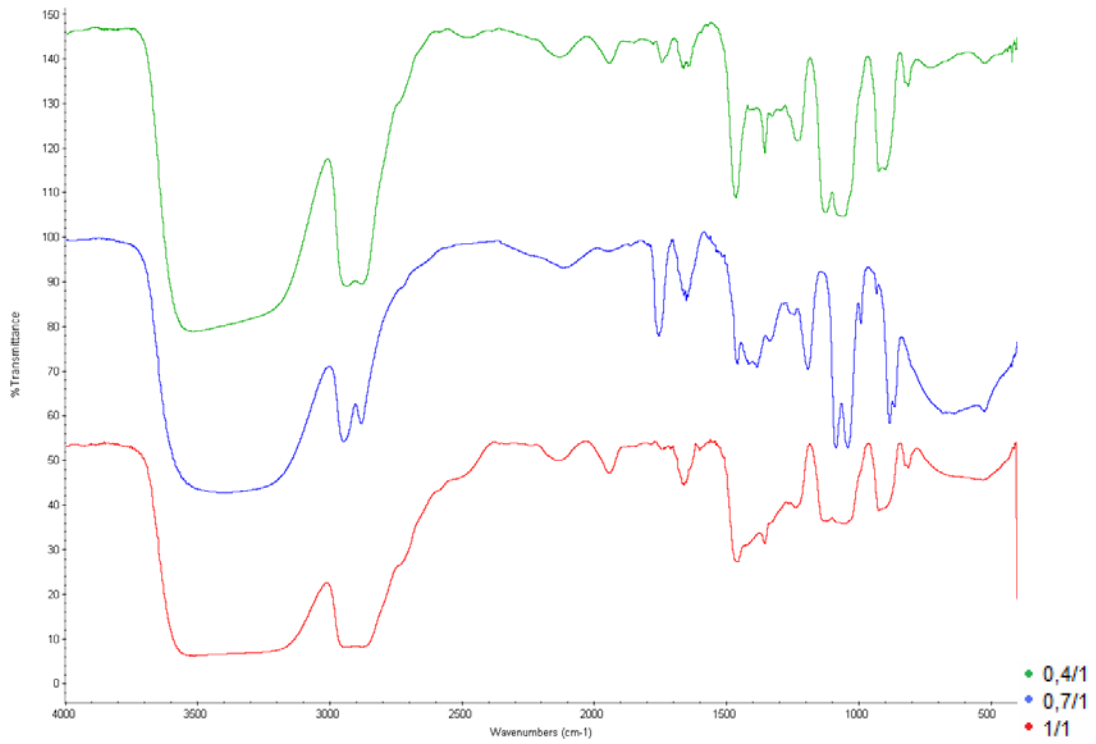


Figura # 32. Espectros de productos variando la relación moles DEG/g cat de reacción

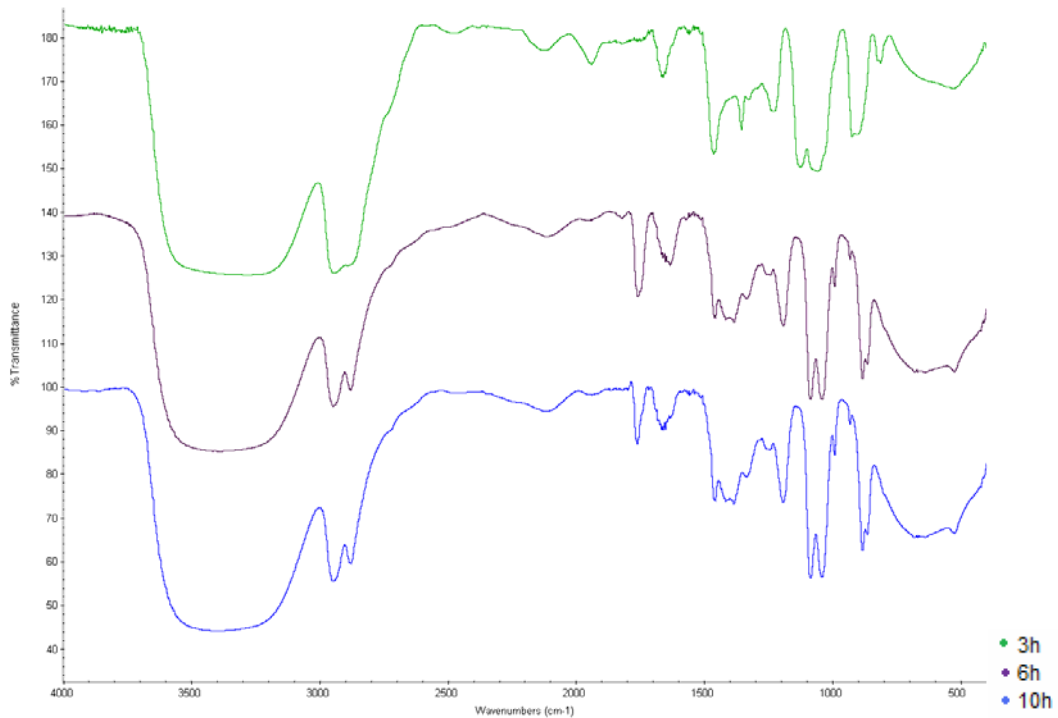


Figura # 33. Espectros de productos variando tiempo de reacción

Espectros productos de Reacción con catalizador de la serie C, compuesto por la relación molar 1:1-cromita de cobre: zeolita, variando condiciones de tiempo y relación moles DEG/g cat.

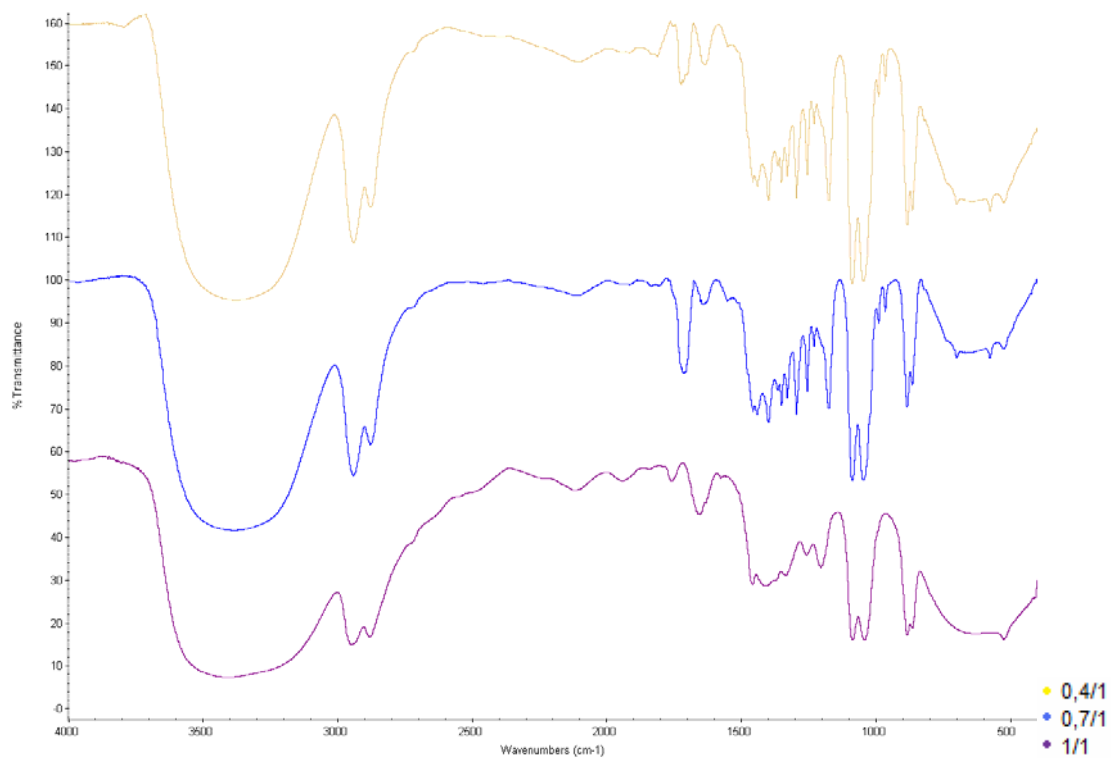


Figura # 34. Espectros de productos variando la relación moles DEG/g cat de reacción

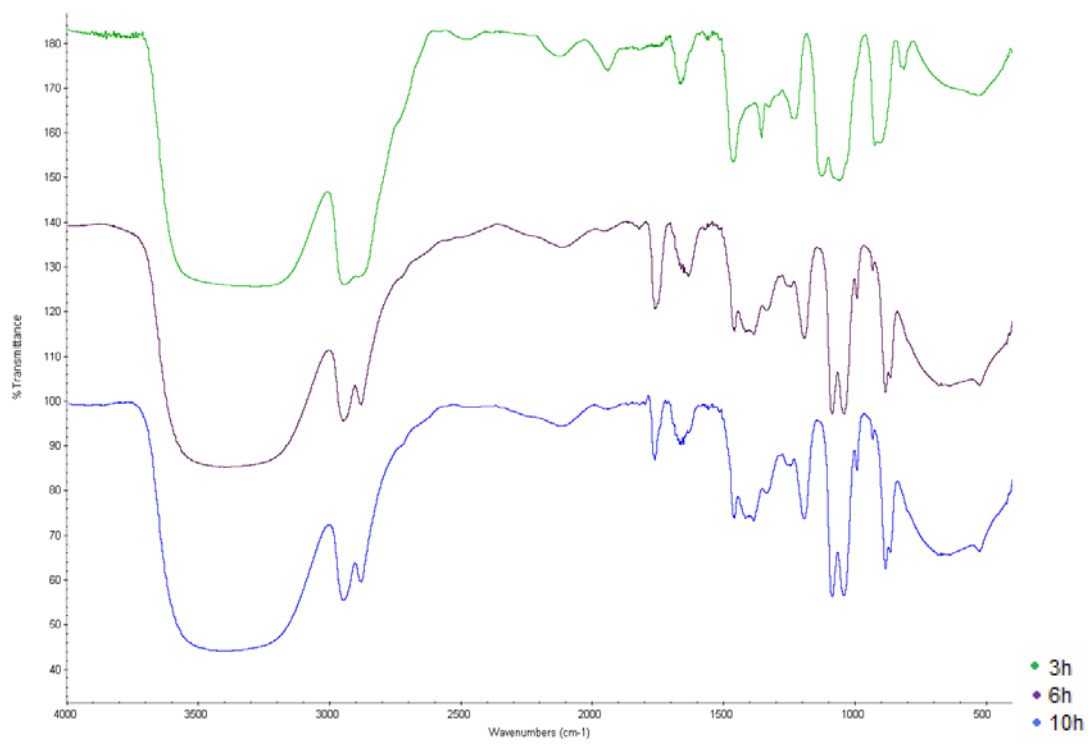
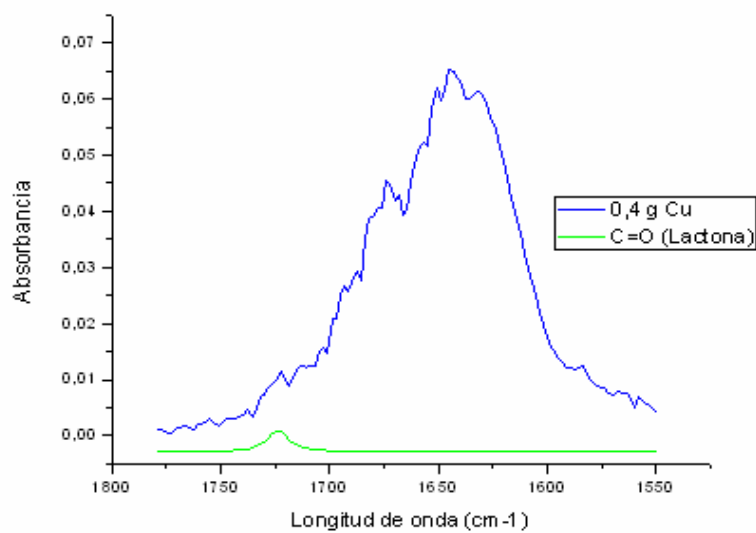


Figura # 35. Espectros de productos variando tiempo de reacción

Apéndice C.



Gráfico# 2. Deconvolución de la señal del carbonilo en la reacción con catalizador 0,4 g de Cu

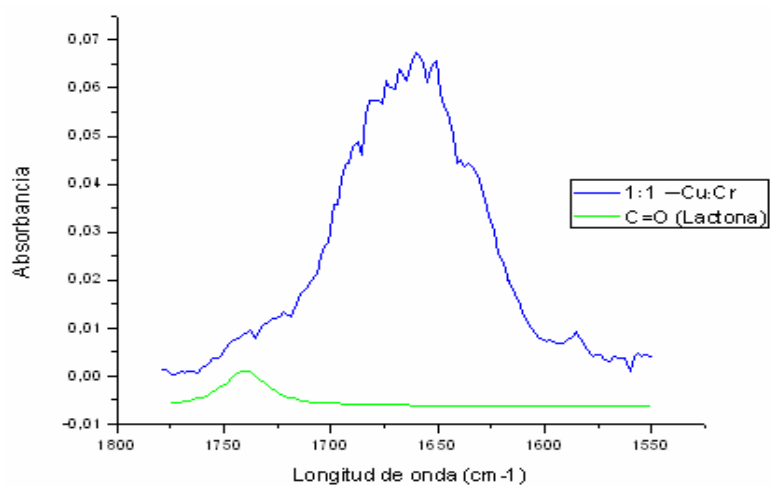


Gráfico # 3. Deconvolución de la señal del carbonilo en la reacción con cat 1:1- Cromita: zeolita

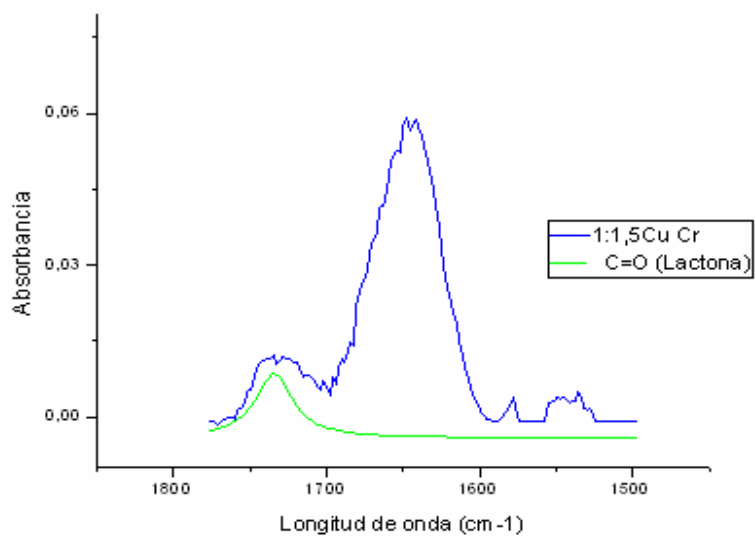


Gráfico # 4. Deconvolución de la señal del carbonilo en la reacción con cat 1:1,5-Cu:Cr

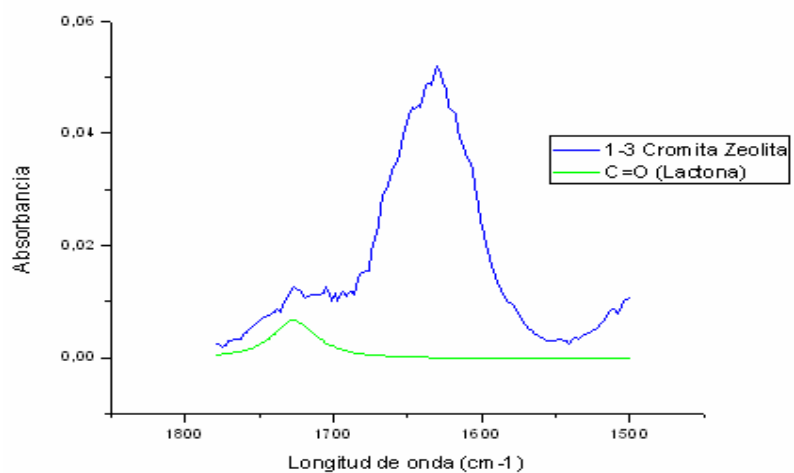


Gráfico # 5. Deconvolución de la señal del carbonilo en la reacción con cat 1:3-Cromita: zeolita

Apéndice D.

Tabla # 24. Cantidad de Nitrato de cobre. Catalizadores de Cobre

Catalizador (g Cu)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \pm 0,0001 \text{ g}$
0,25	2,0109
0,35	2,7770
0,40	3,1390
0,50	4,0290
0,70	5,5121

Tabla # 25. Cantidad de Nitrato de cobre y cromo. Catalizadores de Cobre – Cromo

Relación molar Cu:Cr	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \pm 0,0001 \text{ g}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \pm 0,0001 \text{ g}$
1:1	2,6971	4.5029
1:1,5	2,7584	6.8354
1:2	2,8200	9.1858
1:2,5	2,7980	10,9743
1:3	2,7445	13.2034
1:4	2,7507	18.0463

Apéndice E.

Tabla # 26. Asignaciones de señales para los grupos funcionales del monómero p-dioxanona.

Asignación	Intervalo λ cm^{-1}	Observaciones
-CH ₂ st	3000 - 3200	Intensidad variable a menudo varias bandas
Lactona - C=O	~ 1735	Bandas intensas
-CH ₂	1470-1430	Banda media
-C=O	1790-1650	Banda intensa
-C-O-C-	1310 - 1000	Bandas intensas a veces desdobladas
-C=O st	1790 - 1650	Banda intensa
-C-(CH ₂)n- C	~ 890	Para n < 4 ~ 890

Apéndice F.**Tabla # 27.** Datos de área utilizadas para la realización de la curva de calibración

Punto	Área DEG	Área lactona	Área DEG/Área lactona
1	196,22	15.25	12,86
2	172,88	30.77	5,61
3	285,49	66.97	4,26
4	217,66	64,51	3,38
5	171,93	76,83	2,24
6	157,19	89,70	1,75

Tabla # 28. Datos de cantidad de moles utilizadas para la realización de la curva de calibración

Punto	Moles DEG	Moles γ - Butirolactona	Moles DEG/Moles lactona
1	0,0015	0,00024	6,25
2	0,0014	0,00078	1,79
3	0,0015	0,0015	1,00
4	0,0015	0,0020	0,75
5	0,0015	0,0029	0,52
6	0,0016	0,0036	0,44

Apéndice G.

Tabla # 29. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con catalizadores de la serie A

Catalizador	Área DEG	Área carbonilo	Área DEG/Área carbonilo	Relación moles DEG/Moles p-dioxanona	Moles p-Dioxanona
0,25 g Cu	-	-	-		
0,35 g Cu	125,958	0,545	231,11	126,98	0,0028
0,4 g Cu	138,5363	0,0695	1993,33	1102,74	0,00032
0,5 g Cu	-	-	-		
0,7 g de Cu	-	-	-		

Tabla # 30. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con catalizadores de la serie B

Catalizador	Área señal carbonilo	Área DEG	Área DEG/Área carbonilo	Moles p-Dioxanona
1:1	-----			
1:5	0,3078	184,30	598,79	0,00106
1:2	1,820	177,89	97,74	0,0066
1:2,5	1,965	135,65	69,04	0,0093
1:3	0,859	122,32	142,90	0,0050
1:4	0,4363	270,30	619,53	0,0010

Tabla # 31. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con catalizadores de la serie C

Catalizador mol Cromita : zeolita	Área señal carbonilo	Área señal DEG	Área señal DEG / Área señal carbonilo	Moles p-Dioxanona
1:1	3,0846	160,52	52,04	0,012
1:2	2,5312	156,37	61,78	0,010
1:3	0,3883	148,97	383,68	0,0017

Tabla # 32. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con cat 0,35 g Cu variando las relaciones mol DEG / g cat

Tiempo (h)	Área señal carbonilo	Área DEG	Área DEG/Área carbonilo	Mol monómero
3	-	-	-	-
6	0,545	125,95	231,11	0,0028
10	0,145	135,76	936,33	0,00068

Tabla # 33. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con cat 1:2,5-cu:cr variando las relaciones mol DEG / g cat

Relación	Área señal carbonilo	Área DEG horas	Área DEG/Área carbonilo	Mol monómero
0,4 /1	1,297	169,19	130,45	0,0049
0,7/1	1,965	135,65	69,04	0,0093
1/1	0,376	387,53	1030,68	0,00061

Tabla # 34. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con cat 1:2,5- Cu: Cr variando tiempo de reacción

Tiempo (h)	Área señal carbonilo	Área DEG	Área DEG/Área carbonilo	Mol monómero
3	-	-	-	
6	1,965	135,65	69,04	0,0093
10	1,148	145,0	126,35	0,0028

Tabla # 35. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con cat 1:1-cromita: zeolita variando las relaciones mol DEG / g cat

Relación	Área señal carbonilo	Área DEG	Área DEG/Área carbonilo	Mol monómero
0,4 /1	2,150	168,49	78,37	0,0082
0,7/1	3,0846	160,52	52,04	0,0012
1/1	0,562	101,63	180,84	0,0035

Tabla # 36. Relaciones de área y moles de DEG y p-dioxanona con cat 1:1-cromita: zeolita variando tiempo de reacción

Tiempo (h)	Área señal carbonilo	Área DEG	Área DEG/Área carbonilo	Mol monómero
3	-	-	-	-
6	3,0846	160,52	33,60	0,012
10	2,788	159,68	57,27	0,011

Apéndice H.

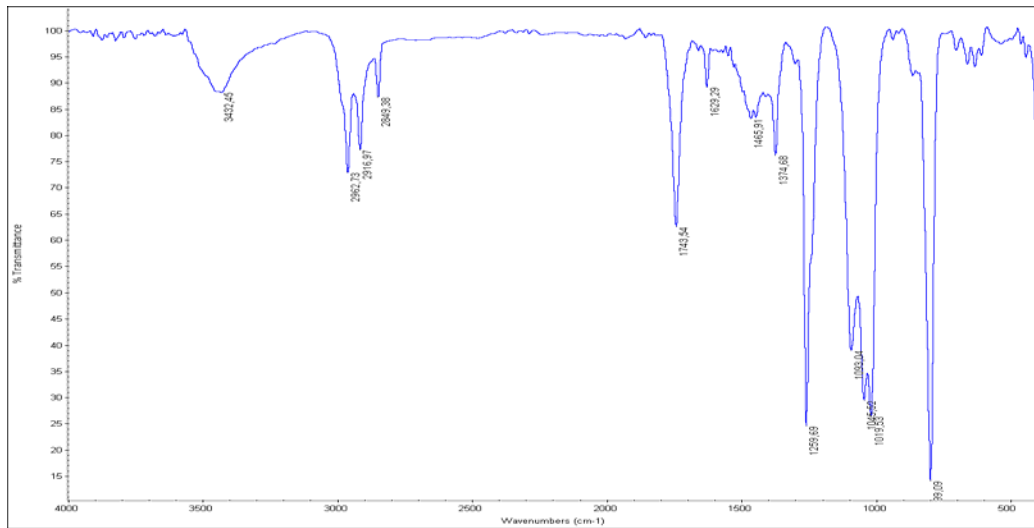


Figura # 36. Espectro del Acetato de etilo

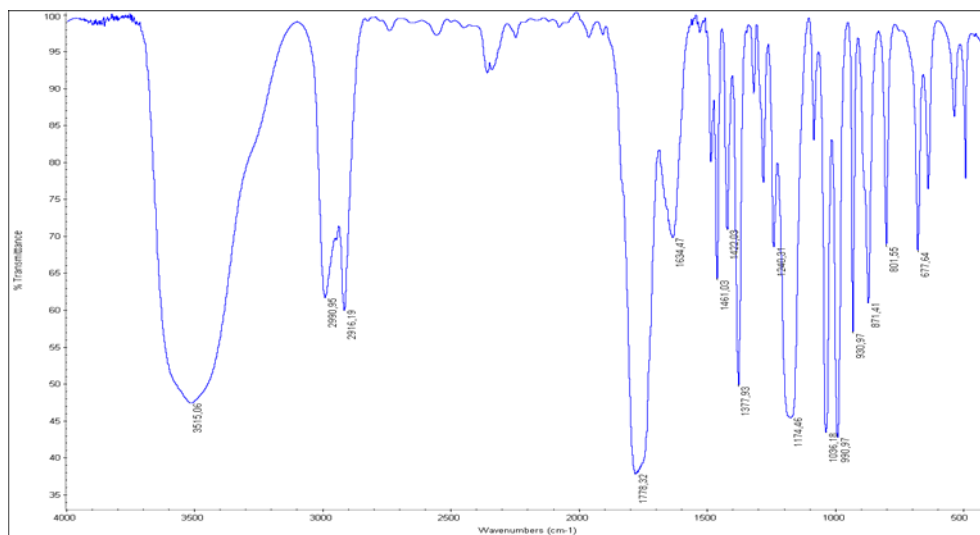


Figura # 37. Espectro γ - Butirolactona

Apéndice G

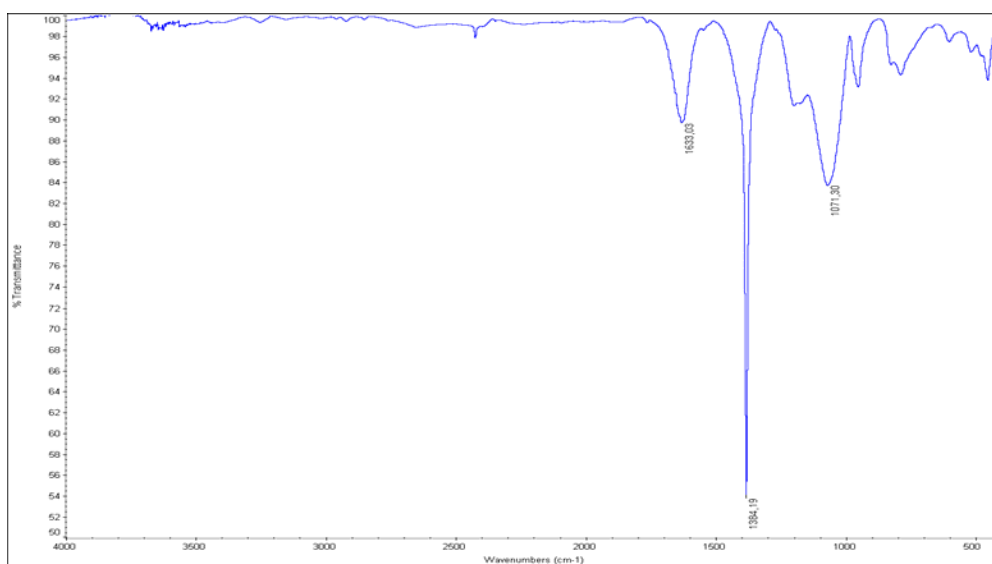


Figura # 38. Espectro Catalizador Cromita de cobre sin activar

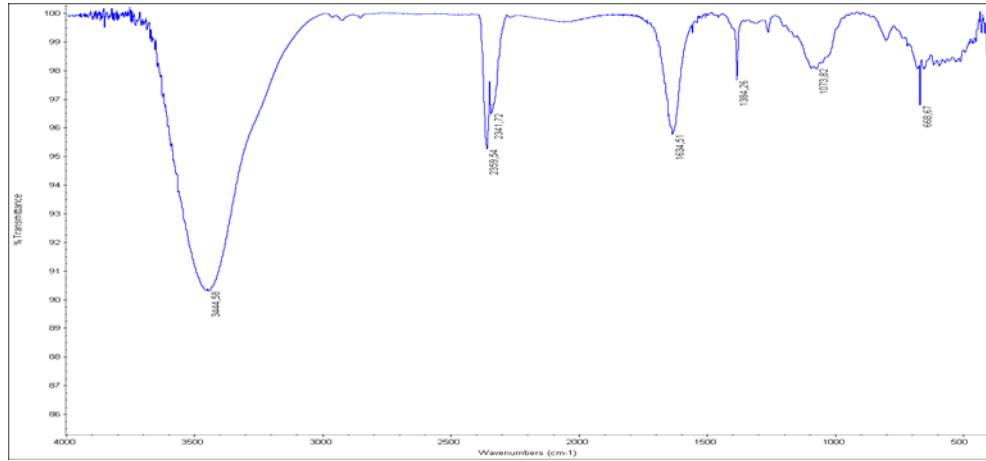


Figura # 39. Espectro pastilla KBr

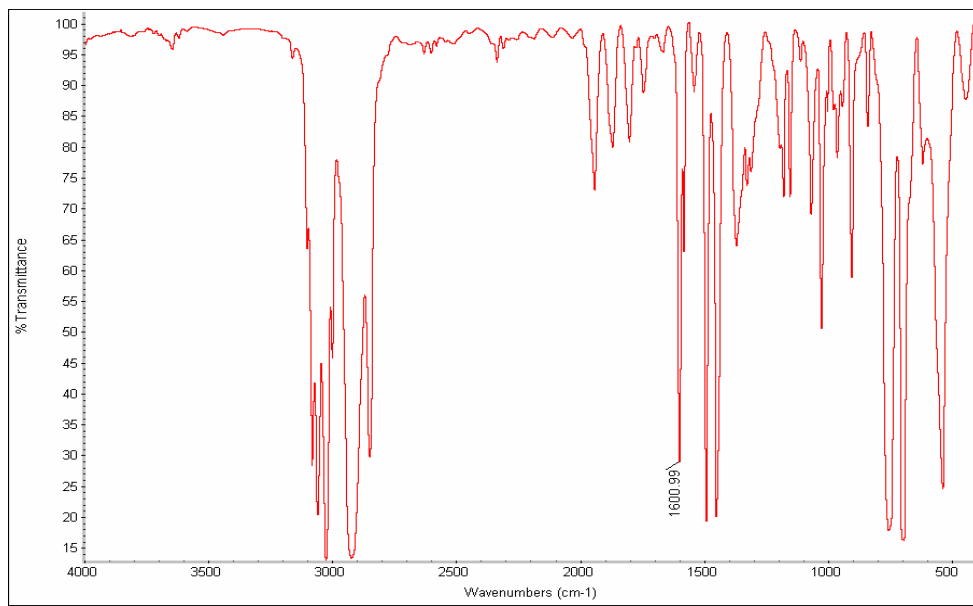


Figura # 40. Espectro de Poliestireno

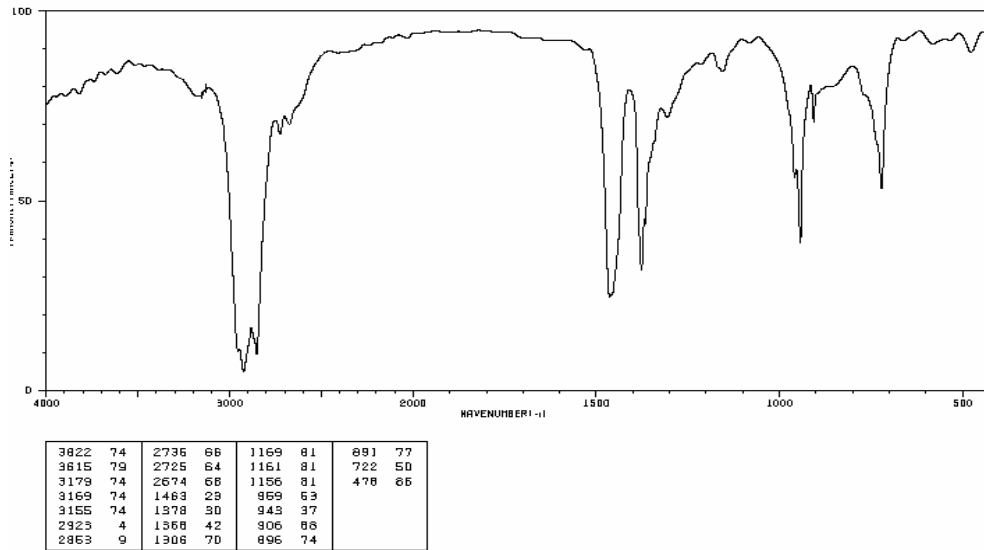


Figura # 41. Espectro de Oxido de Cromo (III)