



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Y METALURGIA

**“PREPARACIÓN DE PELICULAS EXTRUIDAS
DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) Y QUITOSANO
CON REPROCESAMIENTO”**

TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

Presenta

ARELY MARGARITA GUTIERREZ RAMÍREZ

GUSTAVO EDUARDO SANCHÉZ ORTEGA

HERMOSILLO, SONORA

JUNIO 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Polímeros del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, bajo la dirección de la Dra. Dora Evelia Rodríguez Félix.

AGRADECIMIENTOS GENERALES

A la Dra. Dora Evelia Rodríguez Félix por brindarnos su apoyo en todo el trayecto de esta tesis. Muchas gracias, por todo lo que hizo por nosotros.

A nuestros compañeros de laboratorio.

Fernando Carrasco por su guía y apoyo en la investigación, por ayudarnos con todas las dudas, en especial lo referente a la interpretación de los datos. A Irela, Lauren y Ramón por su apoyo brindado en las distintas caracterizaciones de nuestras muestras, aprendimos mucho de ustedes, y su ayuda fue muy importante para poder terminar este trabajo.

Al ingeniero Ignacio Morales, quien nos asesoró y ayudo en la molienda de las películas en las instalaciones del DIPA.

AGRADECIMIENTO

GUSTAVO SANCHEZ

A mis compañeros, a esas personas que estuvieron en las buenas y las malas, a ese pequeño grupo autodenominado AC, sin ustedes la carrera no hubiese sido la misma, a todos y cada uno gracias por los días enteros y esas extenuantes sesiones de estudio que nos hacían entrar en discusiones y a la vez unirnos más como amigos.

A mi familia, por estar conmigo en las buenas y las malas, por haber estado presentes a lo largo de esta meta superada la cual simboliza un gran logro y un gran punto de partida en mi vida, por esos hermanos que siempre te hacen la vida a cuadros y sin los cuales no tendría sentido la niñez. Para mis pequeños hermanitos Alex, Carlos y Lirio.

A mi padre, que siempre ha estado pendiente de mí, por esa persona que me vio nacer y ha hecho grandes sacrificios con tal de hacernos salir adelante.

A mi madre, por ti que siempre estás ahí, sin esos regaños ni castigos, nunca hubiera llegado a ser ni la sombra de lo que soy hoy, te agradezco por todos esos sacrificios que has hecho por mí y mis hermanos. Nos diste la vida y vivirás en nosotros. Gracias mamá.

Para ti, mi persona favorita. No tengo forma de describir y agradecerte por el apoyo que me has dado en tantos momentos juntos, siempre ahí sin importar lo que suceda o lo que nos espere, a ti mi compañera de tesis, mi amiga y novia, la vida sería un corredor oscuro sin ti. Contigo mis días se llenan de color y las noches se vuelven más llevaderas. A ti mi corazón, la personita que mejor me conoce en este mundo, a mi ingeniera química, a ti que con orgullo puedo decirte mi novia, logramos esto juntos y lograremos más. Gracias por todo.

La vida me parece corta, los segundos insignificantes, pero contigo todo tiende a infinito.

AGRADECIMIENTO

ARELY GUTIERREZ

A mis compañeros de carrera, Adriana, Adilene, Angel, Andrea, Alexis, Alicia, Marisol, Rodolfo y muchos más, que me acompañaron durante estos cuatro años y medio de carrera, las estudiadas juntos fueron lo mejor, sus casas se volvieron mi segundo hogar. Nunca los olvidaré.

Un agradecimiento a mi familia, por su apoyo constante en esta larga trayectoria, Reyna Gutiérrez otra mamá para mí, siempre que pudiste me ayudaste, espero en algún momento poder regresarte el favor, gracias por todo lo que hiciste por mí.

A mi padre, que gracias a él logre este logro, por su apoyo constante e inculcarme que solo estudiando se logra ser grande.

Gustavo Sánchez, por todas las desveladas, corajes, tardes completas en este trabajo, por dejar un poco de lado nuestra vida por lograr esto, por ayudarme siempre. Por estar ahí cuando más te necesitaba. Por integrarme a este proyecto, por todo, esto es gracias a ti. Te amo.

Este agradecimiento es especialmente para mi madre, Margarita Ramírez, por todo su apoyo, sin ti no sería quien soy ahora, este logro es tanto mío como tuyo, por todas tus desveladas, tus madrugadas, por cuidarme, por estar siempre ahí. No podría estar aquí sin ti.

¡GRACIAS A TODOS!

**“Los científicos hacen que se conozcan las cosas,
los ingenieros hacen que las cosas funcionen”**

Urich, G.D.

Dedicado a esa persona que me brindo
su apoyo desde el inicio hasta el final.
Mi corazón es tuyo, hoy y siempre.

"El amor halla sus caminos, aunque sea a través de senderos
por donde ni los lobos se atreverían a seguir su presa."

Lord Byron

CONTENIDO

ABREVIATURAS	1
LISTA DE FIGURAS	2
LISTA DE TABLAS.....	4
RESUMEN.....	5
I. INTRODUCCIÓN	7
I.1 OBJETIVO GENERAL	11
II. ANTECEDENTES	12
II.1 POLÍMEROS	13
II.1.1 Historia de los polímeros.....	14
II.1.2 Propiedades de los polímeros	15
II.1.3 Situación actual, plásticos en el mundo.....	17
II.1.4 Clasificación de los polímeros	17
II.2 QUITOSANO	21
II.2.1 Obtención.....	22
II.2.2 Propiedades fisicoquímicas	25
II.2.3 Aplicaciones	28
II.3 POLI (ÁCIDO LÁCTICO)	30
II.3.1 Obtención.....	30
II.3.2 Propiedades físicas.....	33
II.3.3 Características térmicas	34
II.3.4 Aplicaciones	34
II.4 MÉTODOS PARA LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS.....	36
II.4.1 Evaporación por solventes (Casting).....	36
II.4.2 Extrusión	37
II.5. PLASTIFICANTES	38
II.6. COMPATIBILIZANTES	39
III. EXPERIMENTAL	41
III.1 REACTIVOS Y EQUIPOS.....	42
III.2.1. Preparación de películas de PLA y Quitosano con reprocesamiento.....	43
III.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo.....	45
III.2.3 Prueba de resistencia a la tensión.....	45

III.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido	46
III.2.5 Estudios de las Propiedades Térmicas.....	47
IV. RESULTADOS.....	48
IV.1 PELÍCULAS DE PLA/QUITOSANO	49
IV.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	49
IV.3 PROPIEDADES TÉRMICAS	53
IV.3.1 Análisis Termogravimétrico	54
IV.3.2 Calorimetría diferencial de barrido	57
IV.4 PROPIEDADES MECÁNICAS.....	58
IV.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	63
V. CONCLUSIONES.....	68
VI.REFERENCIAS	70
VII. ANEXOS.....	74
VII.1 Fundamentos.....	75

ABREVIATURAS

PLA	Poli (ácido láctico)
MA	Anhídrido maleico
SEM	Microscopia electrónica de barrido
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
TGA	Análisis termo gravimétrico
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tc	Temperatura de cristalización
Tm	Temperatura de fusión
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja con transformada de fourier

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura jerárquica de la cutícula de crustáceos que muestra la estructura ordenada de la quitina.	21
Figura 2. Diagrama de bloques de la producción de quitosano.....	23
Figura 3. Quitina, quitosano y quitano.	24
Figura 4. Estructura química del PLA	30
Figura 5. Polimerización del ácido láctico.....	32
Figura 6. Isómeros del ácido láctico	34
Figura 7. Esquema básico de extrusión a nivel laboratorio.	37
Figura 8. Estructura química del anhídrido maleico.....	40
Figura 9. Obtención de películas mediante extrusión.....	44
Figura 10. Probetas utilizadas para el ensayo de tensión.	46
Figura 11. Espectros de Infrarrojo de los componentes puros (A) Poli (ácido láctico) (B) Quitosano y (C) Anhídrido maleico.....	50
Figura 12. Comparación de los espectros infrarrojos de (A) PLAQ3, (B)PLAQ5, (C) PLAQ10 y (D)PLAQ12.....	51
Figura 13. Comparación de los espectros infrarrojos de (A) PLAQ12C, (B) PLAQ10C, (C) PLAQ5C, (D) PLAQ3C y (E) PLAC.	51
Figura 14. Comparación de los espectros infrarrojos de (A) PLAQ3, (B) PLAQ3C, (C) PLAQ12 y (D) PLAQ12C.	52
Figura 15. Comparación de termogramas de (A) PLA, (B) PLAQ3, (C) Quitosano y (D) PLAQ12.....	55
Figura 16. Comparacion de termogramas de (A) PLAC, (B) PLAQ3C, (C) Quitosano y (D) PLAQ12C.	55
Figura 17. Comparación de termogramas de (A) PLAQ3, (B) PLAQ3C, (C) PLAQ12 y (D)PLAQ12C.	56
Figura 18. Comparación de termogramas de las películas sin procesar con las reprocesadas (R)......	57
Figura 19. Curvas de DSC de (A) PLA, (B) PLAQ3 , (C)PLAQ3C , (D) PLAQ12 y (E)PLAQ12C	58
Figura 20. Resultados comparativos del Modulo de Young (A) Películas con compatibilizante (B) Peliculas sin compatibilizante.....	60

Figura 21. Comparación de las películas. Esfuerzo a la tensión de (A) Películas sin compatibilizante (B) Películas con compatibilizante.....	61
Figura 22. Comparación de películas. Deformación a la fractura (A) Películas sin compatibilizante (B) Películas con compatibilizante.	61
Figura 23. Comparación de las películas. Deformación al punto de fluencia. (A) Películas sin compatibilizante (B) Películas con compatibilizante.	62
Figura 24. Micrografías a 1000x superficial de (A) PLA, (B) PLAC, (C) PLAQ3, (D) PLAQ3C, (E) PLAQ12 y (F) PLAQ12C.....	65
Figura 25. Micrografías a 1000x superficial de (A) PLAQ12C, (B) PLAQ12CR....	65
Figura 26. Micrografías a 50x del corte transversal de películas con reprocesamiento (A) PLAQ5 y (C) PLAQ5C. Microfotografías a 35x del corte transversal de películas sin reprocesamiento (B) PLAQ5 y (D) PLAQ5C.	67

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Composición de las películas extruidas de PLA y quitosano.	45
Tabla II. Comparación de la integral de la banda de hidroxilo y carbonilo.	53
Tabla III. Temperaturas obtenidas por DSC de las películas con reprocesamiento más representativas.	58

RESUMEN

Los polímeros sintéticos a base de petroquímicos han traído grandes beneficios a la humanidad, pero el ecosistema y el medio ambiente se han visto perturbados y contaminados como resultado de la acumulación de residuos. Los materiales biodegradables podrían disminuir la contaminación del medio ambiente y reducir la dependencia de los recursos fósiles.

El poli (ácido láctico) es el poliéster y termoplástico biodegradable más ampliamente investigado y utilizado, con potencial para reemplazar los polímeros basados en petroquímicos convencionales. En tiempos recientes, varias tecnologías basadas en PLA han surgido con un énfasis en el logro de las propiedades químicas, biológicas, mecánicas equivalentes o superiores a los polímeros convencionales. Por otro lado, el quitosano es un polisacárido natural derivado de la quitina, que se encuentra en las conchas de los crustáceos, la cutícula de insectos y la pared celular de los hongos; posee propiedades antimicrobianas y filmógenas, además de ser biocompatible y biodegradable. Las películas de quitosano se han sondeado con éxito a un nivel experimental en alimentos; donde ha sido observado que el quitosano ofrece protección contra la contaminación y el deterioro microbiano, aumentando la calidad de vida útil de los alimentos.

En el presente trabajo se prepararon películas de PLA y quitosano por el método de extrusión con reprocesamiento, siendo este un método viable a nivel industrial desde el punto de vista operacional. Las películas fueron preparadas con diferentes proporciones de quitosano, así como la adición de anhídrido maleico, como compatibilizante y glicerol como plastificante; buscando mejorar las propiedades mecánicas del compuesto.

Las películas se caracterizaron mediante ensayo de tensión, FT-IR, SEM, DSC y TGA.

Las películas re-procesadas de PLA con quitosano mostraron propiedades mecánicas inferiores a la película de PLA puro, además que el módulo de Young

va disminuyendo conforme mayor sea la cantidad de quitosano. No obstante, el análisis térmico demuestra que la presencia de quitosano no afecta las propiedades térmicas de PLA. Esto es consistente con los resultados obtenidos anteriormente sin que las películas sean reprocesadas.

Las muestras con reprocesamiento mostraron una mayor homogeneidad, que es lo esperado, ya que al tener un segundo tratamiento se espera una mejor mezcla de los componentes.

I. INTRODUCCIÓN

Los polímeros, abarcan materiales tan diversos como los plásticos, el hule o caucho y los adhesivos. Son moléculas orgánicas gigantes conformadas por cadenas, con pesos moleculares que van desde 10,000 hasta 1,000,000 g mol^{-1} . La polimerización es el proceso químico mediante el cual moléculas pequeñas (monómeros) se unen para crear macro moléculas.

Los plásticos pueden dividirse en termoplásticos y termoestables, dependiendo de la estructura química de su enlace.

Los polímeros termoestables poseen una estructura molecular de cadenas entrelazadas a base de uniones covalentes. Algunos de estos polímeros se entrecruzan transversalmente por el calor o una combinación de calor y presión. Los plásticos termoestables no pueden ser recalentados y refundidos como los termoplásticos. Esto es una desventaja de estos materiales toda vez que fragmentos producidos durante el proceso no pueden ser reciclados y reutilizados. Los polímeros termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil reprocesarlos una vez ocurrida su formación.

Los termoplásticos necesitan calor para hacerlos deformables y después de enfriarse mantienen la forma a la que fueron moldeados. Estos materiales pueden calentarse y volver a moldearlos cierto número de veces sin cambio significativo de sus propiedades. La mayoría de los termoplásticos consisten en cadenas principales muy largas de átomos de carbono enlazados entre sí. Puede suceder que átomos o grupos de átomos se enlacen de forma covalente a la cadena principal de átomos.

Los polímeros comerciales o estándar son materiales ligeros, resistentes a la corrosión, de baja resistencia y rigidez; y no son adecuados para uso a temperaturas altas. Sin embargo, son materiales económicos y fácilmente conformables en una diversidad de formas que van desde bolsas de plástico hasta engranes y tinas de baño; de esta manera, los polímeros se utilizan en un número sorprendente de aplicaciones, incluyendo juguetes, aparatos domésticos, elementos estructurales y decorativos; recubrimientos, pinturas, adhesivos, llantas de automóvil, utensilios domésticos desechables, etc. Sin embargo, muchos de

estos productos después de su uso son desechados y la acumulación de estos desechos provoca grandes problemas de contaminación ambiental; con la finalidad de reducir éste problema de contaminación, en la actualidad ha cobrado auge el estudio basado en la preparación de nuevos materiales a base de polímeros naturales, donde el objetivo es obtener un material con propiedades mecánicas y térmicas aceptables y menores tiempos de degradación [1].

El poli (ácido láctico) es un poliéster alifático termoplástico derivado de recursos renovables, como almidón de maíz, tapioca o caña de azúcar. El PLA tiene propiedades mecánicas similares al PET, pero tiene una temperatura máxima de uso continuo significativamente más baja. Su mayor ventaja es la biodegradabilidad que se da en presencia de luz, agua y dióxido de carbono para convertirse en almidón y reintegrarse al medio ambiente [6].

Por estas razones es ampliamente investigado y utilizado, con potencial para reemplazar los polímeros basados en petroquímicos convencionales.

Entre las moléculas poliméricas más abundantes en la naturaleza se hallan la celulosa, que se encuentra en la mayoría de los vegetales; y la quitina que es un componente del exoesqueleto de invertebrados y las paredes celulares de algunos hongos y algas. La quitina se produce por biosíntesis en los organismos antes indicados y presenta una tasa de reposición tan alta en la biosfera que se estima duplica a la de la celulosa [3].

Los desechos crustáceos producidos por la industria pesquera son la materia prima para la industrialización de la quitina. El procedimiento para obtenerla consiste en aislarla de proteínas; minerales, generalmente calcáreos; y pigmentos. Las etapas de este procedimiento se denominan procesos de desproteínización y desmineralización.

El quitosano, principal derivado de la quitina, se obtiene industrialmente mediante tratamiento de desacetilación químico o enzimático. Dependiendo de las condiciones de reacción, se obtiene quitosano de diferente peso molecular y grado de desacetilación. Estas variaciones en el polímero lo hacen útil para diversas aplicaciones.

Actualmente, el quitosano, es usado como producto alternativo en el ámbito de las tecnologías agrícolas como bioestimulante en el control de plagas y en la protección de semillas y frutos. Así mismo se utiliza en cosmetología, dadas sus propiedades regenerativas de los tejidos y su potente acción bactericida; y en alimentación por ser flocculantes de proteínas y lípidos, entre otras [3].

Con base en lo que se mencionó anteriormente, la preparación de materiales a base de mezclas de PLA y Quitosano puede ser un camino muy prometedor para la obtención de materiales con un amplio potencial de aplicaciones y además amigables con el medio ambiente.

Los materiales plásticos cuentan con varias rutas para su preparación; de esta manera, un método muy reportado para la preparación de películas de quitosano es el método de casting en donde se utilizan solventes, y posteriormente la mezcla es colocada entre dos placas donde se espera su evaporación para apreciar la aparición de la membrana.[5] Sin embargo este método tiene la desventaja de generar vapores tóxicos de los solventes utilizados, además de que no es un método conveniente para su utilización a nivel industrial.

Un método de procesamiento de polímeros muy utilizado a nivel industrial es el método de moldeo por extrusión. Por lo que en el presente trabajo se decidió estudiar la preparación de películas de PLA y Quitosano utilizando el método de extrusión el cual consiste en verter la mezcla sólida de los polímeros en una tolva, la cual es presionada y es expulsada a través de un tornillo sin fin, en donde el polímero se funde, mientras se mezcla obteniéndose una película [1]. Por otra parte, con la finalidad de mejorar la homogeneidad de las películas extruidas de PLA y quitosano, en el presente trabajo se realizó un reprocesamiento del material mediante el mismo método de extrusión.

I.I OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto del reprocesamiento sobre las películas de PLA y quitosano, sobre su homogeneidad y propiedades fisicoquímicas.

- **Objetivos Específicos**
 - ✓ Preparar películas de PLA y quitosano con diferente composición utilizando reprocesamiento.
 - ✓ Preparar películas de PLA y quitosano con diferente composición y con anhídrido maleico como compatibilizante utilizando reprocesamiento.
 - ✓ Estudiar las características físico-químicas y mecánicas de las películas obtenidas mediante FT-IR, SEM, DSC, TGA y resistencia a la tensión.
 - ✓ Comparar el comportamiento del material al de uno con procesamiento sencillo.

II. ANTECEDENTES

II.1 POLÍMEROS

El término "polímero" se deriva de la antigua palabra griega "polus", que significa "muchos" y "meros", que significa "partes", y se refiere a una molécula cuya estructura está compuesta por varias unidades de repetición, las cuales se caracterizan por una alta masa molecular relativa y propiedades únicas. El término fue acuñado en 1833 por el químico sueco Jöns Jacob Berzelius, aunque con una definición distinta de la definición moderna [8].

Se consideran materiales poliméricos a aquellos materiales que contienen muchas unidades de monómeros enlazadas entre sí químicamente. Son cadenas gigantes con pesos moleculares desde 10,000 hasta más de 1,000,000 g mol^{-1} [1].

La reacción mediante la cual se sintetiza un polímero a partir de sus monómeros permitiendo el acoplamiento de sus estructuras se denomina polimerización [7].

Los polímeros son utilizados en distintas aplicaciones, las cuales van desde juguetes, aparatos domésticos, elementos estructurales y decorativos, pinturas, adhesivos, llantas y empaques.

Los polímeros comerciales son materiales ligeros, resistentes a la corrosión, de baja resistencia y rigidez, y no son adecuados para uso a temperaturas altas. Sin embargo son relativamente económicos y fácilmente conformables en una diversidad de formas, desde bolsas de plástico hasta engranes metálicos y tinas de baño. En cambio los polímeros ingenieriles están diseñados para dar una mejor resistencia a temperaturas elevadas. Siendo muy costosos y son producidos en pequeñas cantidades. Algunos de estos polímeros pueden soportar temperaturas tan altas como 350 °C, otros en forma de fibras son tan resistentes como el acero, se utilizan como aislantes eléctricos, sirven como antiadherentes en el caso del teflón [1].

II.1.1 Historia de los polímeros

Los polímeros naturales como la seda o la celulosa han tenido mucha importancia a lo largo de la historia. El desarrollo de los primeros polímeros creados por el hombre fue inducido a través de las modificaciones de polímeros naturales con el fin de mejorar sus propiedades físicas [7].

Los hombres primitivos emplearon técnicas rudimentarias para curtir las proteínas de las pieles animales para hacer cuero y para modelar caparazones de tortuga mediante calor, utilizaron alquitranes de origen natural como materiales de calafateado así como lacas extraídas a partir de excrementos de un pequeño insecto denominado cochinilla. Las primeras civilizaciones como la Azteca utilizaban caucho para fabricar artículos elásticos o impermeabilizar tejidos.

En 1839, Charles Goodyear modificó el caucho natural a través del calentamiento con azufre (vulcanización), ya que era frágil a bajas temperaturas y pegajoso a altas; mediante la vulcanización el caucho se convirtió en una sustancia resistente a un amplio intervalo de temperaturas. Otro acontecimiento importante fue la modificación de la celulosa, dando origen a la fibra sintética llamada rayón. Posteriormente, Leo Baekeland instauró el primer polímero totalmente sintético al que llamo baquelita; este se caracterizó por ser un material muy duradero y por provenir de otros materiales de bajo costo como el fenol y el formaldehído.

A pesar de los avances en la aplicación de los polímeros, no se tenía mucha información en cuanto a la estructura de estos. En la década de 1920, el químico alemán Hermann Staudinger fue el primero en instituir que los polímeros eran compuestos de gran peso molecular que se encontraban unidos mediante la formación de enlaces covalentes.

Para los años 30 los expertos concordaban que los polímeros eran moléculas de cadenas largas y que la viscosidad de las disoluciones dependía del tamaño y la forma en su disolución. Tal idea fue apoyada años más tarde por Wallace Carothers, los cuales llegaron a establecer concepciones similares. Estos conceptos dieron paso al desarrollo de la química de los polímeros tanto sintéticos

como naturales. Posteriormente, Paul John Flory ampliaría el estudio sobre los mecanismos de polimerización [8].

En los años 50's Karl Ziegler y Giulio Natta desarrollaron catalizadores que permitieron la polimerización estereoespecífica de alquenos [7].

Si ignoramos a los metales y a los compuestos inorgánicos, podemos decir que prácticamente todo lo demás en este mundo son materiales poliméricos, incluyendo proteínas, ácidos nucleicos, fibras para vestirnos, elastómeros, pinturas, espumas, platos, muebles, tubos y demás objetos [8].

II.1.2 Propiedades de los polímeros

Un aspecto de vital importancia es el grado de polimerización, siendo este la longitud promedio de un polímero lineal, y se define como el número de unidades de repetición dentro de la cadena.

$$(Ec.1) \textit{Grado de polimerizacion} = \frac{\textit{Peso molecular del polímero}}{\textit{Peso molecular de la unidad de repetición}}$$

La longitud promedio varía considerablemente, ya que en algunos polímeros puede ser muy corta mientras otras pueden ser excepcionalmente largas [1].

Las reacciones de polimerización producen polímeros con pesos moleculares heterogéneos; es decir, la distribución de los pesos puede ser variada en las diferentes partes del polímero. Ya que los polímeros no tienen un peso molecular definido, se utilizan correlaciones para determinar un peso molecular promedio, se define como el producto del número medio de unidades representadas y el peso molecular de dichas unidades [8].

El peso molecular promedio en peso se obtiene dividiendo las cadenas en rangos de tamaño y determinando que fracción de las cadenas tienen pesos moleculares dentro de dichos rangos [9].

También se cuenta con el peso molecular promedio en número (\bar{M}_n) que se basa en la fracción numérica en vez de la fracción de peso, este siempre resulta más pequeño en comparación a \bar{M}_w .

$$(Ec.2) \quad \bar{M}_w = \sum f_i M_i$$

$$(Ec.3) \quad \bar{M}_n = \sum x_i M_i$$

Donde M_i es el peso molecular promedio de cada rango

Para f_i es la fracción en peso del polímero que tiene cadenas en este rango

Se designa x_i como la fracción del número total de cadenas dentro de cada rango

Para el caso del cálculo del grado de polimerización se puede utilizar indistintamente \bar{M}_n o \bar{M}_w [1].

El peso molecular es de suma importancia ya que, este confiere mejores propiedades físicas a los polímeros dependiendo del tamaño que tenga.

Otro aspecto de suma importancia para los polímeros es su estructura ya que la distribución y la magnitud de la cristalinidad, la distribución de longitudes de cadena, la naturaleza y cantidades de aditivos, repercuten directamente en la dureza, la resistencia al desgarrar, la inflamabilidad, resistencia química, etc.

El ensayo de polímeros puede basarse en la existencia o no, de cambios químicos en el material. Los ensayos no destructivos son aquellos que no dan un cambio químico en el material. Dentro de estos ensayos se encuentran la determinación de propiedades eléctricas, análisis de espectro infra rojo, ultravioleta, determinaciones de puntos de fusión, color y densidad. Los destructivos son en donde se realizan cambios en la estructura química, donde se pueden englobar las determinaciones de propiedades de inflamabilidad, ensayos de resistencia química, análisis termogravimétricos [8].

Una aplicación de los polímeros es ser utilizados como plásticos o recubrimientos. Las propiedades ópticas de los polímeros están relacionadas con el grado de cristalinidad y con la estructura real del polímero. Siendo la mayoría transparentes e incoloros [10].

II.1.3 Situación actual, plásticos en el mundo

En la actualidad existe una problemática por la contaminación del agua, aire y suelo, ocasionada por los grandes volúmenes de residuos que se generan diariamente. Esta situación se agrava porque la basura, que está conformada por residuos de composición muy variada, generalmente se junta y mezcla durante las labores de recolección lo que dificulta su manejo final. Si bien por sus características la mayoría de los plásticos sintéticos representan un riesgo ambiental ya que estos demoran prolongados tiempos para degradarse, afectando los ecosistemas donde se están acumulando. Esto representa aproximadamente 2.7 millones de toneladas diarias de basura.

Pese a la opción del reciclaje y los rellenos sanitarios, no se cuenta con la infraestructura ni las herramientas para lidiar con la gran cantidad de residuos producidos día con día [27].

La problemática generada por el uso indiscriminado de plásticos sintéticos y su persistencia en el ambiente cercana a medio siglo, ha estimulado la investigación para el desarrollo de nuevos materiales y métodos de producción que permitan generar plásticos que presenten las mismas propiedades pero que tengan un periodo de degradación más corto [28].

II.1.4 Clasificación de los polímeros

Los polímeros se clasifican de varias formas, por la manera en que las moléculas son sintetizadas, en función de su estructura molecular y por su familia química,

sin embargo varios autores lo hacen en función de su comportamiento mecánico y térmico [8].

II.1.4.1 Características Térmicas

Todos los polímeros son susceptibles a los cambios de temperatura, en donde se pueden describir 3 tipos de interacciones:

- **Polímeros termoplásticos**

Se componen de largas cadenas producidas al unir moléculas pequeñas o monómeros y típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil. Al ser calentados a temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y se comportan como un fluido viscoso. Este tipo de polímero se puede reciclar con facilidad.

- **Polímeros termoestables**

Están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces entrecruzados entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Estos polímeros generalmente son más resistentes, aunque más frágiles, que los termoplásticos. Los termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil reprocesarlos una vez ocurrida la formación de enlaces entrecruzados.

- **Polímeros elastómeros**

Estos tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Los elastómeros tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanente.

La polimerización de estos tres tipos se inicia con la producción de cadenas largas, uniéndose con enlaces covalentes. El número y la resistencia de los

enlaces entrecruzados le da a cada tipo sus propiedades especiales; sin embargo, en ocasiones la diferencia entre estas tres clasificaciones es muy sutil [1,4].

II.1.4.2 Por su origen

La clasificación más utilizada y aceptada es dependiendo de su origen, ya sea sintéticos o naturales, ya que se basa en la procedencia de las materias plásticas. Estas pueden proceder de la transformación de otros productos naturales, o ser enteramente sintéticas.

- **Polímeros sintéticos**

Los polímeros sintéticos son todos aquellos creados por síntesis, como por ejemplo, el PVC y el PE. Sus propiedades como resistencia al ataque químico, a la radiación, altos potenciales de oxidación y bajo costo de producción, les permiten ser utilizados en infinidad de aplicaciones [6].

El 4% de la producción mundial de petróleo se convierte en polímeros [7]. Los vemos principalmente como envases, bolsas, ropa, entre otros y su consumo es masivo.

- **Polímeros naturales**

Los polímeros naturales o biopolímeros se producen por procesos químicos naturales. Ejemplos de estos son el almidón, la quitina, las proteínas, la seda entre otros.

La física y química de los polímeros naturales es más complicada que los polímeros sintéticos, esto se debe a:

- I. Muchos polímeros están compuestos de unidades de repetición diferentes y a menudo parecidas
- II. La mayor dependencia de las condiciones ambientales exactas del polímero natural
- III. La estructura real del polímero en su naturaleza

IV. La forma y el tamaño del polímero tienen más importancia para los polímeros naturales que para los sintéticos.

En la industria se está experimentando un resurgimiento del uso de los polímeros naturales en muchos campos, tanto nuevos como ya estudiados hace tiempo, dado que los polímeros naturales son recursos renovables, su explotación es más viable que los extraídos de restos fósiles.

Actualmente se están desarrollando los mayores avances en polímeros naturales debido a su costo y su disponibilidad [8].

II.2 QUITOSANO

La quitina (derivado de chiton: dureza) es el principal componente de los exoesqueletos de crustáceos e insectos, también se puede encontrar en algas y presente en ciertos hongos, como ascomicetos, zigomicetos, basidomicetos y deutoromicetos [3]. En la Figura 1 se muestra la cutícula de crustáceos donde se aprecia la estructura ordenada de la quitina.

Es un polisacárido natural, blanco, rígido y no elástico, estructuralmente parecido a la celulosa, siendo el segundo polímero más ampliamente distribuido en los seres vivos después de ésta. Se calcula que su tasa de regeneración en la biosfera es de casi el doble de la celulosa [2] y se estima que cada año se producen en la naturaleza alrededor de 100 billones de toneladas de quitina. Esto convierte a la quitina en la fuente de biomasa disponible en el planeta menos explotada [10].

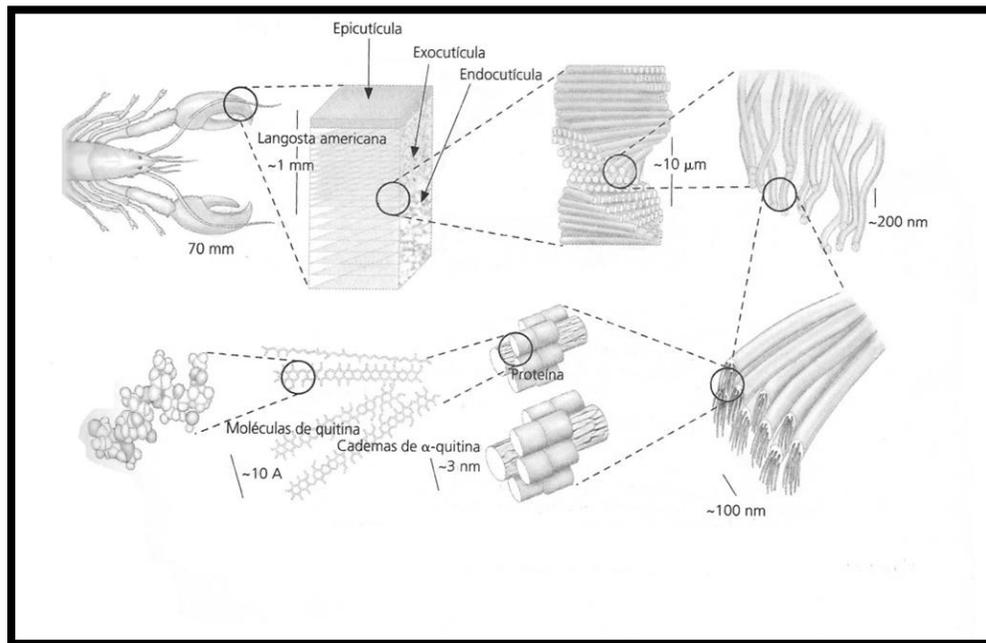


Figura 1. Estructura jerárquica de la cutícula de crustáceos que muestra la estructura ordenada de la quitina.

La quitina es el precursor del quitosano, son estructuralmente parecidos, están formados por cadenas lineales de monómeros de glucopiranosas unidas por enlaces β -(1-4). La diferencia entre el quitosano y la quitina radica en el grupo unido al carbono número 2. La quitina posee un grupo acetoamida, mientras que el quitosano está desacetilado, dejando sólo un grupo amino [2].

II.2.1 Obtención

El quitosano existe de forma natural en algunos hongos pero siempre en menor proporción que la quitina. Por ello se emplea un proceso de desacetilación.

El proceso de obtención de quitosano comprende dos etapas principales, la extracción de quitina de los desechos crustáceos y la conversión de quitina a quitosano [14].

El proceso de mayor uso por la industria química para la obtención de la quitina y el quitosano tiene cuatro elementos críticos:

- I. Desmineralización
- II. Desproteínización
- III. Decoloración
- IV. Desacetilación.

A través de éste, los productos resultantes presentan diferentes pesos moleculares y grados de desacetilación que dependerán de las condiciones de reacción.

En la actualidad el aislamiento de la quitina se lleva a cabo por dos métodos:

- Método I. El proceso químico, que consiste en la separación de la quitina de la proteína con hidróxido de sodio y otros químicos, sin embargo, en este procedimiento, los subproductos se destruyen por el uso de sustancias corrosivas en altas concentraciones como hidróxido de sodio y ácido clorhídrico.

El uso de estas sustancias redundará en un problema de contaminación, liberando efluentes más peligrosos que los propios subproductos marinos [9].

- Método II. Es realizado mediante un proceso enzimático mediante el cual se emplean microorganismos y enzimas que se encargan de purificar la quitina de las proteínas y minerales.

El siguiente diagrama, Figura 2, resume el proceso productivo mediante bloques con base en la transformación de la materia prima y productos resultantes. [16]

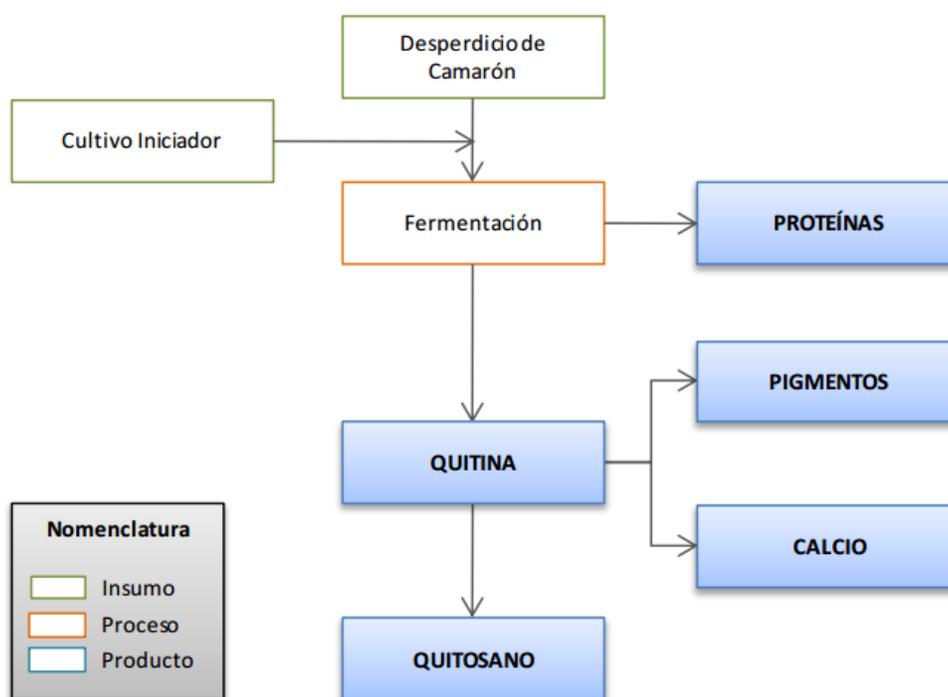


Figura 2. Diagrama de bloques de la producción de quitosano

La quitina, es un poli (β -N-acetil-glucosamina) la cual al ser sometida a la acción de un medio alcalino muy concentrado, y a temperaturas superiores a 60°C , se produce la reacción de desacetilación. Esta reacción consiste en la pérdida del acetilo del grupo amido del carbono 2, mientras queda un grupo amino en esa posición. Si es eliminado al menos un 50% de sus grupos acetilo, se convierte en quitosano (poli (β -N-acetil-glucosamina-co- β -glucosamina)). Cuando el grado de desacetilación alcanza el 100 % el polímero se conoce como quitano. Estos dos biopolímeros poseen la ventaja de ser conocidos por la naturaleza desde hace millones de años. El quitosano constituye el derivado más importante de la quitina [3]. En la Figura 3 se muestra la relación estructural de la quitina, quitosano y quitano.

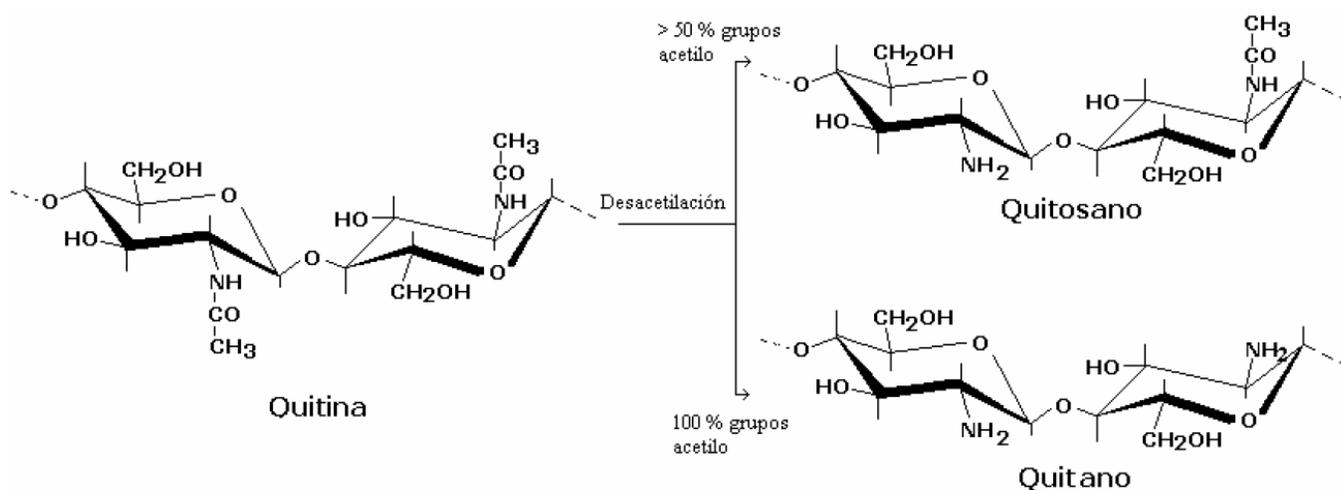


Figura 3. Quitina, quitosano y quitano.

En el ámbito mundial se ha estimado una producción global de desechos quitinos de 1 440, 000 toneladas/año; teniendo en cuenta que Iberoamérica contribuye con el 12 % de esta cifra. Con un rendimiento de 15% se tiene la cantidad potencial de 25 mil toneladas, siendo la demanda actual mundial de 10 mil toneladas/año, claramente excediendo la demanda [2].

II.2.2 Propiedades fisicoquímicas

Dependiendo del estado ya sea sólido o en solución, la quitina y el quitosano presentan diferentes propiedades, en el estado sólido las propiedades dependen de la accesibilidad y la movilidad de las cadenas del polímero, parámetros relacionados con la cristalinidad y morfología. En solución, las propiedades dependen de los parámetros de solubilidad y conformación de la cadena [17].

El quitosano es el único polisacárido catiónico natural, se han reportado valores para el pK_a que oscilan entre 6.0 y 6.8.

II.2.2.1 Peso molecular

Este parámetro es el que determina la solubilidad y la viscosidad del polímero, por este motivo es de suma importancia una determinación adecuada del peso molecular, debido a su amplio rango de peso molecular que va de 100 a 1500 kDa, se suele reportar como bajo, medio y alto peso molecular.

Existen distintos métodos para determinar el peso molecular, como la viscosimetría, la dispersión de luz, cromatografía de permeabilidad en gel. Sin embargo, la determinación precisa en los polisacáridos es difícil debido al amplio rango de distribución del peso molecular, la desviación termodinámica de las condiciones ideales, la diversidad estructural y las fuertes interacciones intermoleculares presentes en la molécula [8].

La viscosimetría es el método más utilizado para obtener el peso molecular del quitosano. El método tiene la desventaja de no ser una técnica absoluta, por lo que requiere la determinación de las constantes mediante la correlación de valores de viscosidad intrínseca con valores de pesos moleculares medidos por un método absoluto. Su principal ventaja radica en la sencillez. Se basa en la obtención de la viscosidad intrínseca $[\eta]$, que está relacionada con el peso molecular en la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

$$(Ec.4) \quad [\eta] = KMv^a$$

Donde Mv es el peso molecular promedio viscosimétrico; K y a son dos constantes que dependen de la naturaleza del polímero, del sistema disolvente utilizado y de la temperatura [9].

II.2.2.2 Grado de desacetilación

La conversión de quitina a quitosano puede realizarse por dos metodologías distintas: desacetilación en fase heterogénea u homogénea.

La desacetilación termoalcalina heterogénea (altas temperaturas y cortos tiempos) se lleva a cabo en un ambiente alcalino, se produce en las regiones amorfas del polímero. En la actualidad es el proceso más utilizado a nivel mundial [3].

La desacetilación homogénea, se inicia con un hinchamiento (*pre-swelling*) y la disolución de la quitina en frío (0 °C) mediante la relación de quitina-NaOH de 1:10. Luego se somete a desacetilación a temperaturas cercanas a la del ambiente durante largos períodos de tiempo. Esto permite que la reacción sea más uniforme [14].

El grado de acetilación es uno de los factores más importantes que influyen en las propiedades de este biopolímero debido al rol que juega en la solubilidad. Al incrementar el grado de acetilación del quitosano acercándose al límite de 50%, el intervalo de pH en el que pueda ser soluble aumenta, lo cual se debe a la variación del pKa ocasionada por las propiedades polyelectrolitas del mismo [17].

El grado de desacetilación es la medida del porcentaje de grupos amino libres en el quitosano, característica que influye en la solubilidad de la molécula, su bioactividad, así como el desempeño de muchas de las aplicaciones del quitosano. Se puede decir que es quitosano cuando la quitina tiene un grado de desacetilación mayor al 50% [2].

El grado de desacetilación depende del método de purificación y las condiciones de reacción. Los métodos para determinar el grado de desacetilación del quitosano van desde titulación potenciométrica, la prueba de la ninhidrina, espectroscopia de infrarrojo cercano, cromatografía líquida de alta resolución, resonancia magnética nuclear, espectroscopia de UV y difracción de rayos X de polvo. El más utilizado es la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), debido a su rápido manejo [3].

El método consiste en correlacionar la relación de absorbancias entre dos bandas de absorción determinadas, con el tanto por ciento de acetilación del quitosano. La selección de las bandas de absorción involucra una señal que depende del grado de N-acetilación (usualmente la banda amida) y otra que sirve de referencia, para corregir las diferencias de concentración en las pastillas de KBr o el grosor en las películas.

$$\text{(Ec. 5) } DD(\%) = 100 - \left[\left(\frac{A_{1665}}{A_{3450}} \right) * \frac{100}{1.33} \right]$$

$$\text{(Ec. 6) } DD(\%) = 100 - \left[\left(\frac{A_{1665}}{A_{3450}} \right) * 115 \right]$$

Donde A_{1665} es la absorbancia a 1665cm^{-1} de la banda de amida I, A_{3450} es la absorbancia a 3450cm^{-1} de la banda de hidroxilo y 1,33 es el valor de la proporción A_{1665} / A_{3450} para un quitosano completamente acetilado [19].

II.2.2.3 Solubilidad

El quitosano es insoluble en agua y disolventes orgánicos puros, pero es soluble en soluciones acuosas diluidas de ácidos orgánicos y minerales a condiciones específicas. Esto, debido a la presencia de grupos amino libres que generan repulsiones en la cadena promoviendo la solubilización.

Existen excepciones, aunque sea prácticamente insoluble en agua, se ha reportado que se solubiliza con un grado inferior al 60 % de acetilación, para esto es necesario cambiar la morfología y el peso molecular. De la misma manera, se reporta que el quitosano es soluble en dimetilformamida y en tetraóxido de dinitrogeno en una relación 3:1 (solvente/quitosano) [3].

Algunos ácidos orgánicos forman sales con el quitosano, como el fórmico, acético, láctico, pirúvico y ácidos oxálicos que con frecuencia son usados para su disolución. Ácidos minerales como ácidos hidroclicóricos y nítricos también solubilizan al quitosano, sin embargo el ácido sulfúrico no es conveniente debido a las atracciones iónicas entre la cadena producida por el anión divalente del sulfato [17].

El grado de solubilidad del quitosano no solamente está en función del grado de desacetilación y del peso molecular, sino también de factores como el tipo de solvente, temperatura, pH, pK y la fuerza iónica del ácido donde se disuelva [3].

II.2.3 Aplicaciones

Sus aplicaciones varían en distintos campos:

- **Cosmética:** Donde funciona como tratamiento del acné, para la fabricación de cápsulas para adelgazar, es aditivo bacterisida en jabones, champues, cremas para la piel; ayuda en el cuidado dental y disminuye líneas de expresión.
- **Papelera y textil:** Da resistencia al quebrado del papel, mejorando sus propiedades, mejora la biodegradabilidad de plásticos, da mayor resistencia y estabilidad al color en las telas.
- **Biomedicina:** Como potenciador de la actividad antifúngica en los materiales de curación (vendas), sedante del sistema nervioso central, como biosensor y ayuda en la regeneración de tejido.
- **Tratamiento de aguas:** Como floculador para clarificar aguas, remoción de residuos orgánicos, reducción de olores.

- Agricultura: Es un activador de mecanismos de defensa y estimulador del crecimiento en plantas, liberador de químicos en el suelo y mejora la germinación de semillas.
- Cromatografía: Separa enzimas, cromatografía de gases y columna [2].

II.3 POLI (ÁCIDO LÁCTICO)

El poli (ácido láctico) o ácido poliláctico (PLA) es un poliéster alifático, termoplástico, semi-cristalino, biocompatible y biodegradable; derivado de recursos renovables, de productos tales como almidón de maíz, tapioca (raíces, o almidón) o caña de azúcar.

El PLA puede obtenerse de la polimerización del ácido láctico, este se obtiene de la fermentación microbiana de materiales a base de azúcar como el almidón o la celulosa.

Ha tomado un gran auge en los últimos años principalmente por ser de propiedades similares a las de algunos termoplásticos tradicionales, como el polietileno y el polipropileno, al tiempo que es biodegradable [23].

II.3.1 Obtención

El ácido láctico es el precursor del PLA, ya que este último se obtiene de la polimerización del ácido láctico. La Figura 4 muestra la estructura química del PLA.

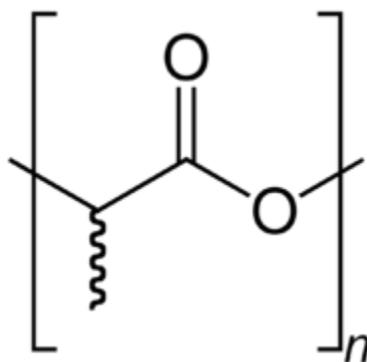


Figura 4. Estructura química del PLA

Existen dos procesos básicos de obtención de ácido láctico, que consisten en rutas químicas o por medio de fermentación. Actualmente la ruta por fermentación produce más del 95 % del consumo mundial.

La fermentación de los carbohidratos se lleva a cabo con bacterias y hongos, aunque industrialmente está más extendida la fermentación vía bacteriana. La fermentación del ácido láctico derivado existe casi exclusivamente en la forma L (99,5% de la l-isómero y 0,5% de la d-isómero). Debido a la actividad óptica del ácido láctico se puede encontrar en tres tipos distintos, es decir, D,D-lactida, L,L-lactida, y D,L-lactida (meso-lactida) [26].

Una de las principales ventajas de este método es la obtención de ácido láctico en sus formas enantioméricas, y no como mezcla racémica, tal y como ocurre por el proceso químico. Las principales desventajas del método por fermentación son sus largos tiempos (6 días) y bajas productividades (1,35 g/L por hora).

La obtención de ácido láctico por el método de fermentación ocurre básicamente a través de cuatro etapas. Estas son

- Fermentación
- Hidrólisis del lactato de calcio
- Esterificación y destilación
- Hidrólisis del éster

Los procesos comerciales de obtención se basan en la utilización de bacterias termófilas, de fermentación rápida, que permiten el uso de sustratos baratos, con mínima adición de nutrientes.

El ácido láctico no puede ser directamente polimerizado en un producto útil, ya que cada reacción de polimerización genera una molécula de agua, cuya presencia degrada la formación de la cadena polimérica, hasta el punto que sólo se obtienen pesos moleculares muy bajos. En cambio, dos moléculas de ácido láctico se someten a una esterificación simple y luego catalíticamente se cicla para hacer un éster de dilactato cíclico. A pesar de que la dimerización también genera

agua, puede ser separada antes de la polimerización debido a una caída significativa en la polaridad. El PLA de alto peso molecular se produce a partir del éster de dilactato (lactida) por polimerización por apertura de anillo usando por lo general un octano de estaño como catalizador (a nivel laboratorio se emplea comúnmente cloruro de estaño (II)). Este mecanismo no genera agua adicional, por lo tanto, puede obtenerse una amplia gama de pesos moleculares [7]. En la Figura 5 se muestra un esquema del mecanismo de polimerización.

Desde hace tiempo los estudios se dirigen a la obtención de ácido láctico a partir de materias residuales y su posterior transformación en compuestos químicos intermedios, disolventes, plastificantes y resinas.

La producción se realiza en grandes plantas en las que el ácido láctico se obtiene en diferentes calidades y también algunos de sus derivados. La capacidad mundial está entre 35 000 - 40 000 toneladas al año y los principales productores son Estados Unidos, Japón y Brasil [24].

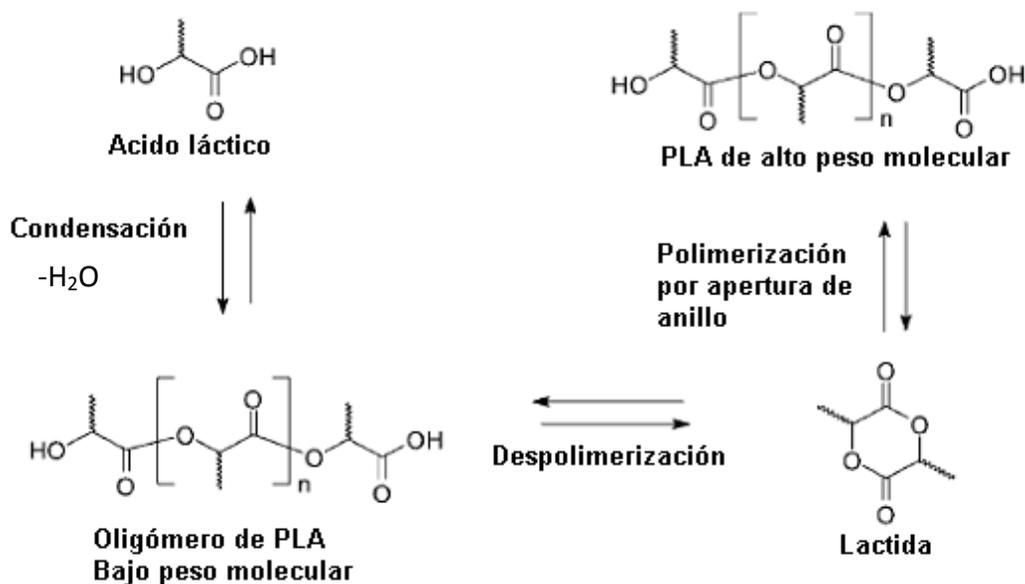


Figura 5. Polimerización del ácido láctico

II.3.2 Propiedades físicas

El PLA es un polímero permanente e inodoro. Es claro y brillante como el poliestireno. Resistente a la humedad y a la grasa. Tiene características de barrera del sabor y del olor similares al plástico tereftalato de polietileno (PET), usado para las bebidas no alcohólicas y para otros productos no alimenticios.

La fuerza extensible y el módulo de elasticidad del PLA es también comparable al PET. Pero es más hidrofílico que el PET, tiene una densidad más baja. Es estable a la luz U.V., dando como resultado telas que no se decoloran. Su inflamabilidad es demasiado baja.

El PLA se puede formular para ser rígido o flexible y puede ser copolimerizado con otros materiales. El PLA se puede hacer con diversas características mecánicas dependiendo del proceso de fabricación.

Tiene un rendimiento mecánico comparable a los poliésteres a base de petróleo, especialmente de alto módulo de elasticidad y alta rigidez, tiene un comportamiento termoplástico, posee biocompatibilidad y buena conformación y capacidad de moldeo. Sus propiedades térmicas y mecánicas son superiores a los de los otros poliésteres alifáticos biodegradables, tales como poli (succinato de butileno) (PBS), poli (3-hidroxibutirato) (PHB) y poli (ϵ -Caprolactona) (PCL). Con estas características, el PLA se ha utilizado con éxito en materiales para implantes de cirugía y sistemas de liberación de fármacos [25].

Hay tres tipos de PLA porque hay dos formas estereo isómeras de ácido láctico, las estructuras de estos isómeros se muestran en la Figura 6, se puede obtener poli (ácido levo láctico) y poli (ácido dextro láctico), que son los dos semi-cristalino y tienen propiedades físicas y químicas idénticas y Poli (D, L-ácido láctico) o poli (ácido meso-láctico), un polímero racémica obtenida a partir de una mezcla equimolar de D- y L- ácido láctico, es amorfo, con propiedades mecánicas débiles [24].

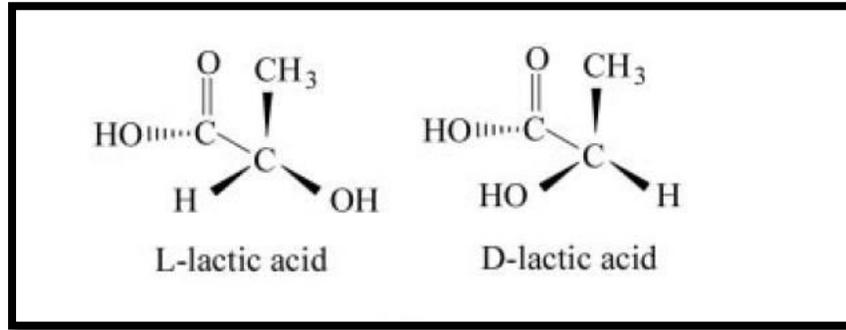


Figura 6. Isómeros del ácido láctico

II.3.3 Características térmicas

El PLA tiene propiedades mecánicas similares al PET, pero tiene una temperatura máxima de uso continuo significativamente más bajos. La cristalinidad Inducida por el tratamiento térmico de PLA depende del peso molecular inicial. El punto de fusión de equilibrio y la temperatura de transición vítrea son aproximadamente 215 °C y 55 °C, respectivamente [25].

II.3.4 Aplicaciones

Por ser biodegradable y reabsorbible el PLA encuentra múltiples aplicaciones en medicina y en industrias como la alimentaria, la textil, de cosméticos y otras. Muchos de estos productos ya están utilizándose pero otros aún están en fase de investigación en distintas etapas. En la literatura consultada se han encontrado referencias de los siguientes usos en diversos campos.

- **Médicos**

El ácido poliláctico se ha convertido en un producto importante en la industria médica. Al poder ser asimilado por el organismo, ha encontrado aplicaciones en cirugía, ortopedia, ortodoncia, oftalmología, traumatología y otras ramas de la

medicina y como soporte para el suministro controlado de numerosos medicamentos.

- **Industriales**

El PLA cuenta con aplicaciones industriales como la alimentaria, textil, la de producción de envases, envolturas de distintos tipos, embalajes y otras. Sobre estos usos se han encontrado los siguientes ejemplos:

- Empaques para alimentos
- Fabricación de tejidos sin tejer
- Envolturas, materiales de empaque, envases y otros

[24]

II.4 MÉTODOS PARA LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS

Muchos procesos diferentes están siendo utilizados para transformar gránulos y pastillas de plástico en productos listos para comercializar

Hay varios métodos para producir películas con polímeros, incluyendo moldeo, extrusión, casting y fibras. Las técnicas que se utilizan para conformar polímeros dependen en gran medida de la naturaleza del mismo, si es termoplástico o termoestable [11].

La mayoría de las técnicas son utilizadas para transformar termoplásticos, se basan en calentar el polímero a una temperatura cercana o superior a su temperatura de fusión, de tal manera que sea maleable o líquido. En estos procesos el material de desecho puede reciclarse fácilmente, minimizando el desperdicio.

Para los polímeros termoestables se utilizan pocas técnicas de conformado, ya que una vez ocurrida la formación de enlaces entrecruzados, no se pueden crear más. Esto se debe a que al no estar completamente polimerizados antes de procesar, precisan de una reacción química que entrecruce las cadenas poliméricas para dar lugar a un material polimérico, el final de la polimerización se consigue por aplicación de calor y presión, acción catalítica a temperatura ambiente o a más altas temperaturas [1].

II.4.1 Evaporación por solventes (Casting)

En este proceso se utilizan químicos para disolver los polímeros para la creación de películas o membranas, estas soluciones deben ser puestas sobre superficies planas y permanecer hasta que el solvente se haya evaporado totalmente [12].

Generalmente se utilizan superficies de vidrio como moldes para la película. Estos métodos son fáciles de realizar, pese a su facilidad no son muy seguros ya que el uso de solventes conlleva riesgos a la salud [5]. Es por ello que en este trabajo se

optó por realizar películas por el método de extrusión, el cual es una alternativa viable a nivel industrial y no necesita intervenciones químicas relevantes.

II.4.2 Extrusión

La extrusión es uno de los más importantes métodos utilizados en la industria. Algunos de los productos manufacturados por este proceso son: tubos, barras, películas, hojas, etc. También se utiliza para fabricar materiales plásticos de mezclado para la producción de formas en bruto [4].

El proceso se da cuando un mecanismo de tornillo empuja al termoplástico caliente a través de un dado abierto, que produce formas sólidas, películas, tubos e incluso bolas de plástico [13]. La extrusión puede utilizarse para recubrir conductores y cable, ya sea con termoplásticos o elastómeros [8]. En la Figura 7 se muestra un esquema de extrusión.

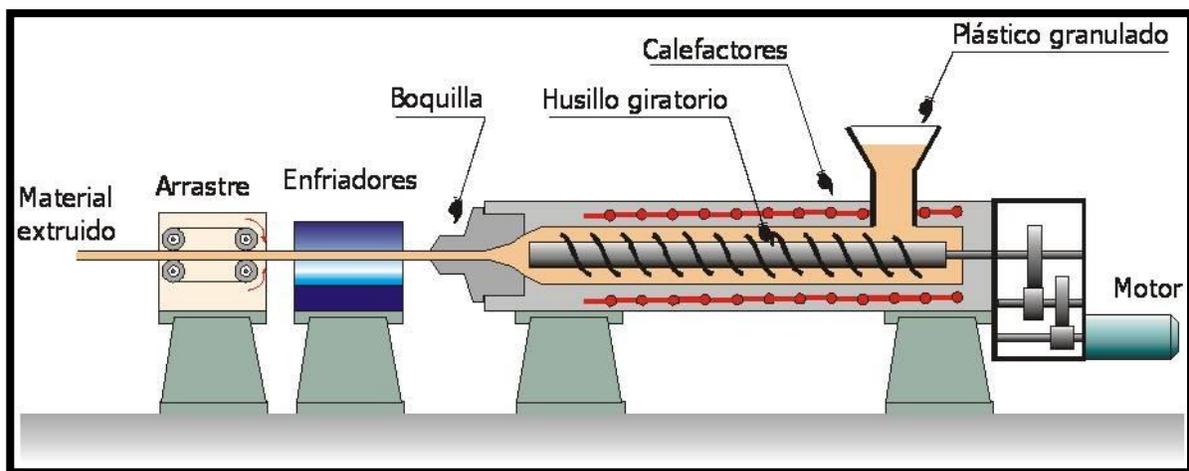


Figura 7. Esquema básico de extrusión a nivel laboratorio.

II.5. PLASTIFICANTES

Un plastificante se define como una molécula pequeña, poco volátil, de una naturaleza química similar a la del polímero formador de la película. La adición de sustancias plastificantes en materiales poliméricos modifica la organización tridimensional de las moléculas, disminuyendo las fuerzas de atracción intermoleculares aumentando los espacios y la movilidad de las cadenas. Como resultado de estos cambios en la organización molecular, la adición del plastificante modifica las propiedades funcionales de la película [20].

Uno de los plastificantes más utilizados en la elaboración de películas es el glicerol, un polihidroxi alcohol ampliamente utilizado en la industria química, farmacéutica y cosmética, en virtud de sus propiedades humectantes, antisépticas, higroscópicas y espesantes. Se trata de un líquido incoloro, viscoso y casi inodoro, que posee una temperatura de ebullición de 290°C y una temperatura de fusión de 17.9°C. Su fuerza de tensión superficial es menor que la del agua, pero mayor que la de muchos disolventes orgánicos.

El glicerol es un disolvente de extraordinario valor, capaz de formar disoluciones concentradas y permanentes, imposibles de obtener con otros vehículos [20].

II.6. COMPATIBILIZANTES

Los agentes compatibilizantes son sustancias usadas para mezclar los polímeros de carácter inmisible, actuando independientemente con cada una de las partes. Se usan para hacer posible el mezclado de polímeros dando como resultado un material homogéneo, aunque en ella coexistan todavía las fases individuales de cada uno. El compatibilizante permite que la mezcla ocurra y le imparte estabilidad, de tal manera que los polímeros se comportan como si fueran realmente miscibles entre sí.

Los compatibilizantes se clasifican en agentes reactivos y no reactivos. Los primeros forman enlaces químicos con al menos uno de los polímeros en la mezcla, y los agentes no reactivos no forman enlaces de carácter químico, pero sí son miscibles con los componentes [21].

Se ha probado en la preparación de películas de polietileno y quitosano el uso de un copolímero de polietileno con anhídrido maleico mejora significativamente la adhesión de las partículas de quitosano a la matriz polimérica mediante interacciones por puente de hidrógeno [6].

El anhídrido maleico puro es un sólido cristalino incoloro o blanco de olor acre, irritante y muy corrosivo, es un producto estable en condiciones normales de uso y de almacenamiento; aunque sublima fácilmente y reacciona lentamente con la humedad del ambiente. Cuando esto ocurre se descompone en ácido maleico. Su punto de ebullición es de 202 °C y su punto de fusión es de 52.85 °C. Es muy utilizado como compatibilizante en mezclas poliméricas ya que su comportamiento le permite reaccionar con grupos hidroxilo para formar enlaces éster y con los grupos carbonilos para formar enlaces con grupos hidroxilos [22]. En la Figura 8 se presenta la estructura química del anhídrido maleico.

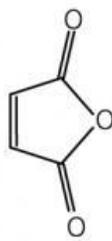


Figura 8. Estructura química del anhídrido maleico.

III. EXPERIMENTAL

III.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

Lista de reactivos:

- Quitosano, CAS 9012-76-4. Peso molecular medio (190 000 – 310 000 Da) Aldrich. Islandia.
- Poli (ácido láctico), CAS 79-33-4. Peso molecular de 192.61 kDa. Grado industrial. Nature Works, Estados Unidos.
- Glicerol, CAS 56-81-5. Pureza 99.8 % J.T. Baker. México.
- Anhídrido maleico, CAS 108-31-6. Pureza 99%. Sigma – Aldrich. Suiza

Equipos utilizados

- Extrusor ATLAS modelo LME. Serie 13452. Laboratorio de polímeros. DIPM
- Balanza analítica digital. Laboratorio de polímeros. DIPM
- Maquina Universal de pruebas mecánicas UNITED. Modelo SSTM-5KN. Serial 010501. Laboratorio de caracterización mecánica. DIPM.
- Equipo de espectroscopia de infrarrojo/ATR. Perkin Elmer, Spectrum Two. Laboratorio de Fisica.
- Equipo de DSC. Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter 8500. Laboratorio de espectroscopia. DIPM.
- Equipo de TGA. Thermogravimetric Analyzer Pyris 1. Laboratorio de espectroscopia. DIPM.
- Equipo de espectroscopia electrónica de barrido JEOL JSM-5410LV. Laboratorio de espectroscopia electronica. DIPM.
- Molino Thomas Model 4 Wiley Mill. Laboratorio de molinos. DIPA.

III.2 METODOLOGÍA

III.2.1. Preparación de películas de PLA y Quitosano con reprocesamiento

La preparación de las películas se llevó a cabo por el método de extrusión. Previamente, los pellets de PLA fueron molidos utilizando un molino Thomas Modelo 4 Wiley Mill, posteriormente el PLA molido se pasó por un tamiz con orificios de 2 mm, por lo que fue posible obtener PLA con un tamaño de partícula menor a 2 mm.

Para la preparación de las mezclas poliméricas, en un vaso de precipitado se adicionó las cantidades requeridas para cada una de las proporciones de PLA/quitosano utilizadas en este estudio (Tabla I), enseguida se agitó de forma mecánica durante 10 minutos con la finalidad de obtener una mezcla lo más homogénea posible; posteriormente, estas mezclas fueron procesadas mediante el método de moldeo por extrusión. Este primer procesamiento se llevó a cabo retirando el dado plano del cabezal de salida, con la finalidad de obtener tiras cilíndricas del material. Estas tiras fueron peletizadas y molidas a un tamaño de partícula de 2mm utilizando el molino anteriormente descrito, el fino obtenido fue procesado nuevamente mediante extrusión; en este segundo procesamiento se colocó al extrusor el dado plano al final del cabezal para obtener el material en forma de películas, en la Figura 9 se muestran la obtención de estas.

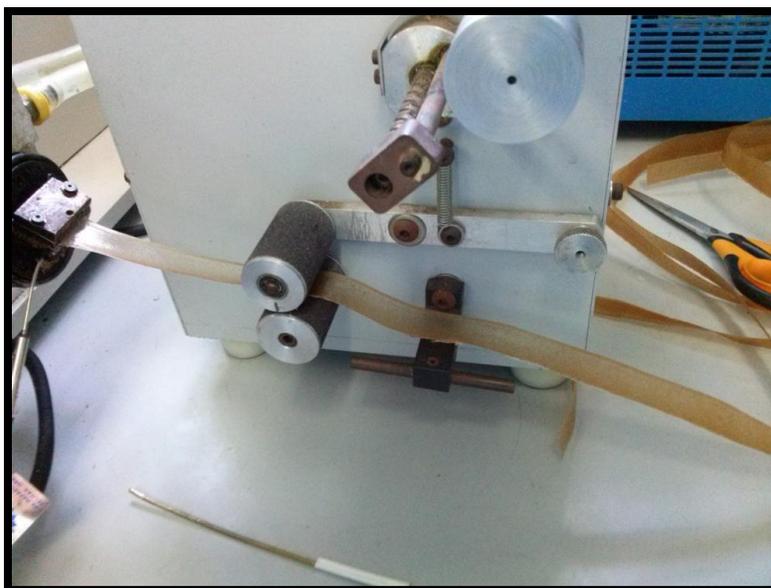


Figura 9. Obtención de películas mediante extrusión.

Las condiciones utilizadas en el extrusor para ambos procesamientos fueron: temperaturas 145 °C en la cámara y 155 °C en el dado del cabezal. Se utilizó una velocidad en el rotor de 2 rpm.

Se prepararon películas de PLA con 3%, 5%, 10% y 12% (p/p) de quitosano; con y sin compatibilizante (anhídrido maleico, AM), utilizando glicerol como plastificante (Tabla I). Las películas obtenidas fueron caracterizadas mediante espectroscopía de infrarrojo, resistencia a la tensión, microscopía electrónica de barrido y propiedades térmicas.

Tabla I. Composición de las películas extruidas de PLA y quitosano.

PELÍCULA	COMPOSICION (% p/p)		
	PLA	QUITOSANO	AM
PLA	100	-----	-----
PLAQ3	97	3	-----
PLAQ5	95	5	-----
PLAQ10	90	10	-----
PLAQ12	88	12	-----
PLAC	100	-----	0.25
PLAQ3C	97	3	0.25
PLAQ5C	95	5	0.25
PLAQ10C	90	10	0.25
PLAQ12C	88	12	0.25

Nota. Se utilizó 2 g de glicerol/ g quitosano. AM en base a PLA.

III.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo

Para llevar a cabo este análisis las muestras fueron cortadas en cuadros pequeños aproximadamente de 1 cm². Se utilizó un espectrofotometro de infrarrojo con transformada de fourier Perkin Elmer, Spectrum Two.

III.2.3 Prueba de resistencia a la tensión

Como uno de los objetivos principales de la investigación se llevó a cabo una caracterización mecánica. Una vez obtenidas las películas mediante el método de extrusión, se procedió a cortarlas en probetas de geometría estándar (utilizando el dado listado en la norma 107-ASTM D1708 Revisión 94, pruebas de micro tensión en plásticos, en la Figura 10 se pueden apreciar) las cuales fueron sometidas a pruebas de tensión para conocer el efecto del contenido de quitosano en la película, así como la presencia del compatibilizante y reproceso sobre las propiedades mecánicas de las películas. Estas pruebas se llevaron a cabo en una

máquina universal de pruebas mecánicas (UNITED Modelo SSTM-5KN). Para esta prueba se ajustó una velocidad de cruceta de 0.5 mm min^{-1} . Se efectuó el ensayo a 15-20 probetas de cada una de las películas. Los parámetros evaluados fueron el módulo de Young, el esfuerzo a la tensión, el porcentaje de deformación a la fractura y la deformación al punto de fluencia.

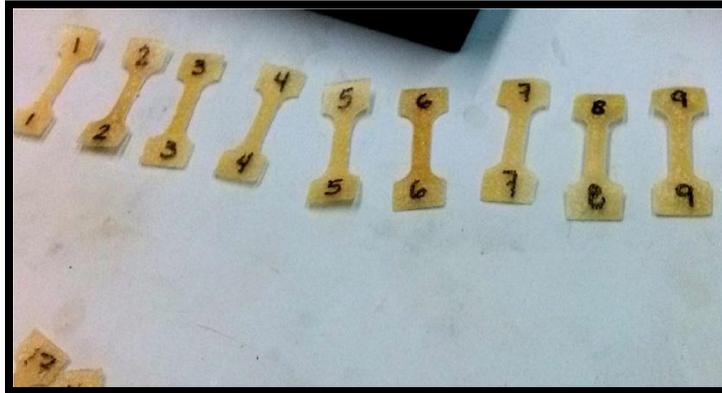


Figura 10. Probetas utilizadas para el ensayo de tensión.

III.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido

Mediante esta prueba se observaron las características morfológicas de la superficie de las películas preparadas, así como la zona de fractura de las películas sometidas al ensayo de tensión.

Las muestras se fijaron al porta muestras utilizando cinta de carbono. En esta prueba las muestras fueron sometidas a un recubrimiento de oro previamente a su observación por SEM. Para observar la zona de fractura se utilizaron portamuestras transversales. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5410LV.

III.2.5 Estudios de las Propiedades Térmicas

Se llevó a cabo un estudio para detectar las transformaciones que ocurren al someter las muestras a cambios de temperatura. Las técnicas utilizadas para llevar a cabo este estudio fueron el DSC y el TGA.

III.2.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

Para llevar a cabo este análisis se pesó aproximadamente 12 mg de muestra y se colocó en un portamuestra de aluminio. El análisis se realizó en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, el rango de temperatura estudiado fue de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta 350°C . Se utilizó un equipo Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter 8500. Los análisis se llevaron a cabo por duplicado para corroborar los datos obtenidos.

III.2.5.2 Análisis Termo gravimétrico

La estabilidad térmica de las películas preparadas se estudió mediante análisis termogravimétrico, utilizando un equipo Thermogravimetric Analyzer Pyris 1. Para realizar este estudio se pesó aproximadamente 6 mg de muestra y ésta se colocó en una canastilla de cerámico perteneciente al equipo de TGA. El análisis se realizó bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, en un rango de temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.; siendo esta temperatura el punto en el cual se destruye la muestra.

IV. RESULTADOS

Los resultados de este trabajo se compararán a lo largo de este capítulo con los reportados por Burrola, H. [6], quien utilizó un procesamiento simple para películas reportadas.

IV.1 PELÍCULAS DE PLA/QUITOSANO

Se obtuvieron 10 películas por este procedimiento, variando la cantidad de quitosano presente en cada una (0, 3, 5, 10 y 12%) cinco de estas sin compatibilizante (AM) las cuales se nombraron PLA, PLAQ3, PLAQ5, PLAQ10, PLAQ12. Las películas restantes obtenidas contaron con la presencia de AM, la variación de quitosano fue la misma utilizada en las anteriores películas, nombradas PLAC, PLAQ3C, PLAQ5C, PLAQ10C, PLAQ12C.

IV.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Se realizaron mediciones por FT-IR para obtener comparaciones de cada material utilizado así como las mezclas.

En la Figura 11 se muestran los espectros de cada uno de los componentes de forma individual.

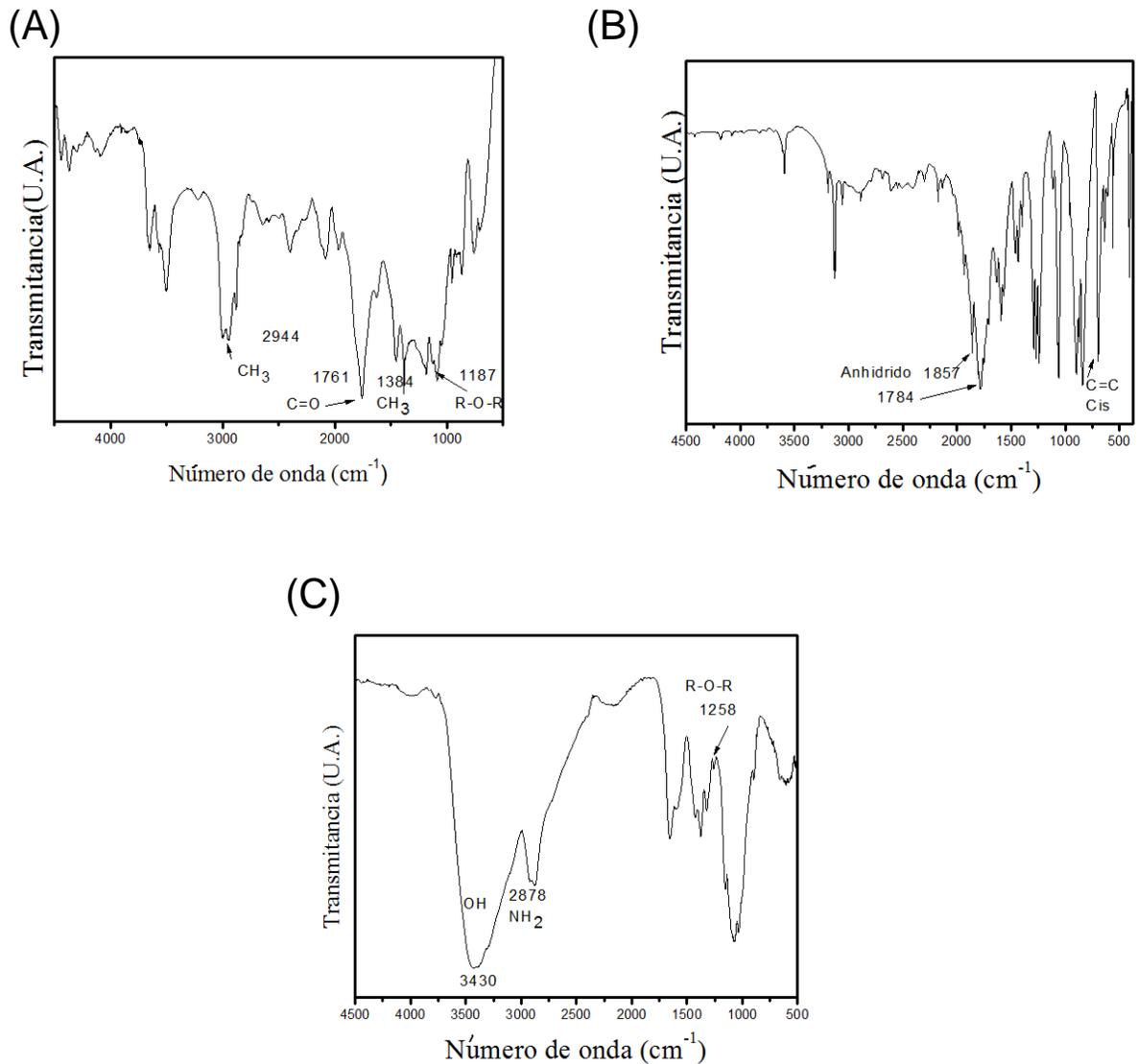


Figura 11. Espectros de Infrarrojo de los componentes puros (A) Poli (ácido láctico) (B) Quitosano y (C) Anhídrido maleico.

En la Figura 12 se muestra una comparación entre los espectros de infrarrojo de las películas que no contienen compatibilizante, y en la Figura 13 se muestran los espectros de las muestras con compatibilizante. Igualmente la Figura 14 se muestra la comparación de los espectros de las películas de 3% y 12% con y sin compatibilizante. Podemos comprobar que sus bandas características están presentes en los composites que forman.

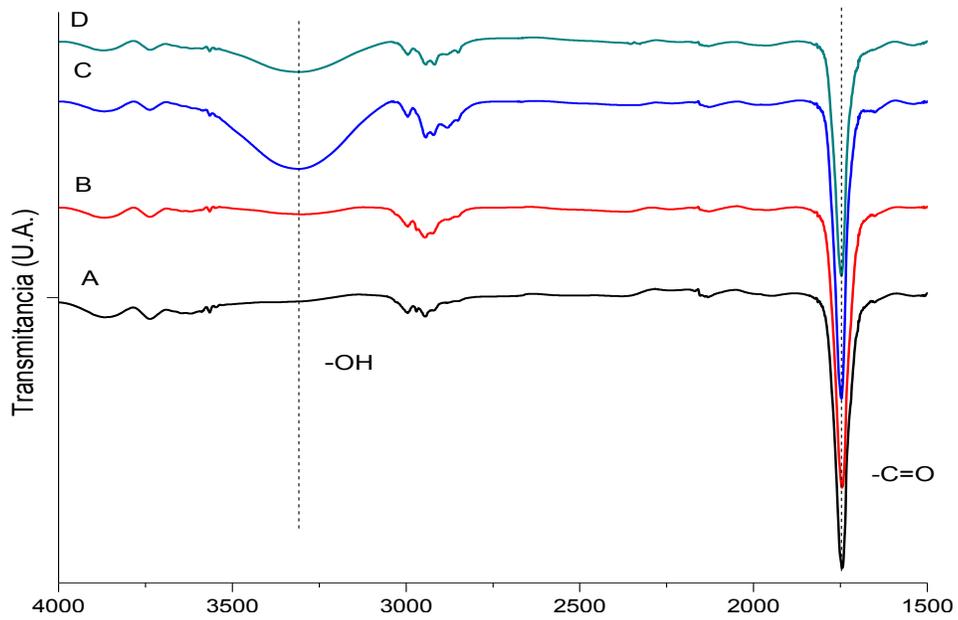


Figura 12. Comparación de los espectros infrarrojos de (A) PLAQ3, (B) PLAQ5, (C) PLAQ10 y (D) PLAQ12.

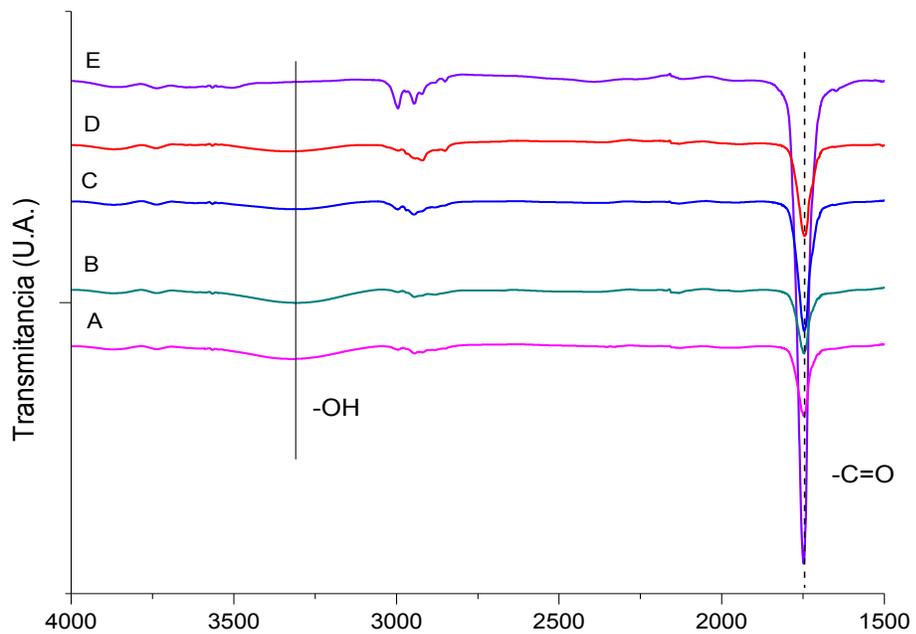


Figura 13. Comparación de los espectros infrarrojos de (A) PLAQ12C, (B) PLAQ10C, (C) PLAQ5C, (D) PLAQ3C y (E) PLAC.

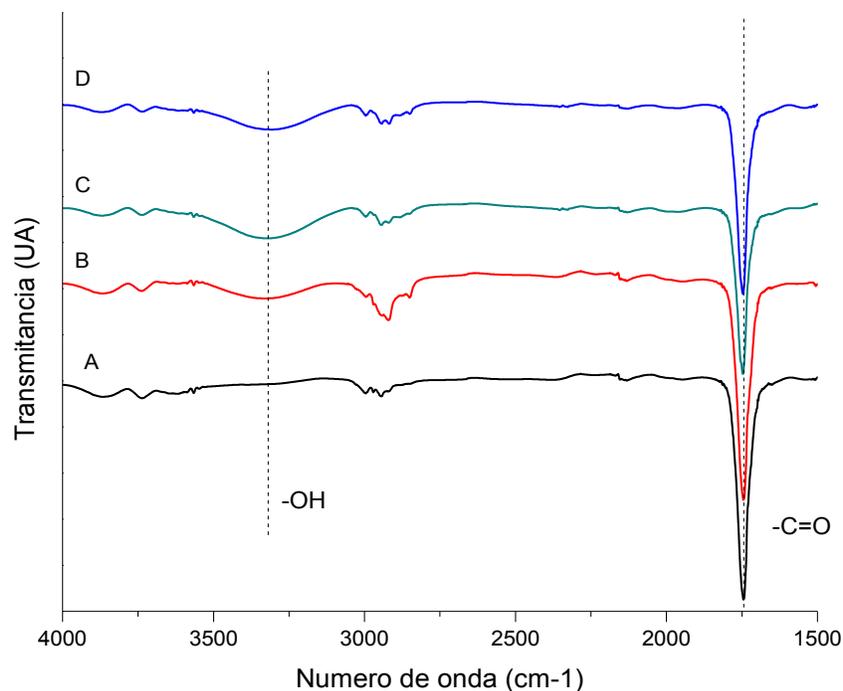


Figura 14. Comparación de los espectros infrarrojos de (A) PLAQ3, (B) PLAQ3C, (C) PLAQ12 y (D) PLAQ12C.

La banda localizada a 3300 cm^{-1} es la banda característica del grupo OH, presente en la molécula de quitosano. La banda atribuida al grupo carbonilo (C=O) a 1746 cm^{-1} perteneciente al PLA opaca por su intensidad las señales del quitosano. Esto nos demuestra que no se generan desplazamientos de bandas o formación de nuevos enlaces, nos dice que tenemos una mezcla de polímeros, un composito formado por PLA y quitosano.

A pesar de que la técnica de infrarrojo es muy versátil y usada ampliamente en la caracterización, en el caso de los polímeros al ser moléculas tan complejas es difícil identificar las señales de cada grupo funcional. Por tal motivo se calculó el área bajo la curva de dos picos representativos, como lo son la banda de hidroxilo y la de carbonilo de las películas. Los resultados demostraron que a mayor cantidad de quitosano, mayor es la cantidad de -OH pues la banda correspondiente ocupa una mayor área bajo la curva con respecto a la banda de carbonilo, también se puede apreciar que en las películas con compatibilizante la banda característica del grupo carbonilo es más definida además de tener una

mayor área bajo la curva, esto se debe a que el AM contiene un grupo carbonilo. Los datos comparativos se pueden apreciar en la Tabla II. No ocurrió un cambio significativo en relación a las películas sin reprocesamiento.

En la película PLAQ3 que no se pueda apreciar la curva del grupo hidroxilo puede deberse a la poca cantidad de muestra utilizada en el análisis. Como se realizaron películas, puede deberse a que se enfocó en una sección poco concentrada.

Tabla II. Comparación de la integral de la banda de hidroxilo y carbonilo.

Película	Integral -OH	Integral C=O	Película	Integral -OH	Integral C=O
PLAQ3	----	17457.547	PLAQ3C	34363.7643	22550.86
PLAQ5	39747.222	18389.7374	PLAQ5C	43545.085	22367.2326
PLAQ10	44800.274	17703.8713	PLAQ10C	44426.084	21801.04
PLAQ12	46370.185	14774.8669	PLAQ12C	45836.278	15655.575

IV.3 PROPIEDADES TÉRMICAS

Se realizó un estudio de las propiedades térmicas de las películas, para determinar cómo sus propiedades cambian en función de la temperatura. Un dato de suma importancia es la Tg, que es la temperatura a la que el polímero cambia sus propiedades mecánicas debido a los movimientos internos de sus cadenas poliméricas. Por encima de la Tg tiene un comportamiento viscoso y por debajo de la Tg el polímero es vítreo. Otro dato de interés es la temperatura de fusión (Tm), definida como la temperatura o pequeño intervalo de temperaturas en el cual los cristales funden en un polímero semicristalino y de esta fase pasa rápidamente a un líquido muy viscoso. Finalmente, la temperatura de descomposición (Tz) es la temperatura en que el polímero rompe sus enlaces covalentes, produciendo una pérdida de peso molecular lo que hace al material muy frágil [1].

Se analizaron las propiedades térmicas de quitosano, PLA, y de las películas PLAQ3, PLAQ3C, PLAQ12 y PLAQ12C. Esto con el fin de conocer si se trata realmente de una mezcla de polímeros y como afecta la presencia de

compatibilizante en las propiedades térmicas. De igual forma se compararon los resultados con los obtenidos sin reprocesar para ver si las propiedades térmicas son afectadas debido al reprocesamiento y como este hace variar dichas propiedades.

IV.3.1 Análisis Termogravimétrico

Este estudio se realizó para comparar la semejanza en propiedades térmicas entre los polímeros individuales y sus mezclas. Se espera que una mezcla obtenga propiedades intermedias entre los compuestos que lo forman. En la Figura 13 podemos comparar las curvas o termogramas de PLA y quitosano en estado puro junto con la de las películas obtenidas

En la Figura 15 se muestran los termogramas de quitosano, PLA, PLAQ3, PLAQ12 ,y quitosano, obtenidos por TGA. Se observa en estos termogramas que el PLA presenta una descomposición en una sola etapa, la descomposición inicia alrededor de los 300 °C, mientras que el quitosano presentó dos etapas, la primera se atribuye a pérdida de humedad y la segunda inicia alrededor de los 250 °C y se atribuye al inicio de la degradación del quitosano. En la Figura 16 se muestran los termogramas de quitosano, PLAC, PLAQ3C, PLAQ10C. Se puede apreciar en ambas figuras que el comportamiento térmico es similar al de PLA. Tanto en el termograma del quitosano como de las mezclas se observó una pérdida en peso inicial atribuida a la humedad en las películas. En las mezclas el comportamiento es más parecido al del PLA puesto que se encuentra en una mayor proporción, sin embargo la degradación inicia a menor temperatura lo que se atribuye al inicio de la degradación del quitosano.

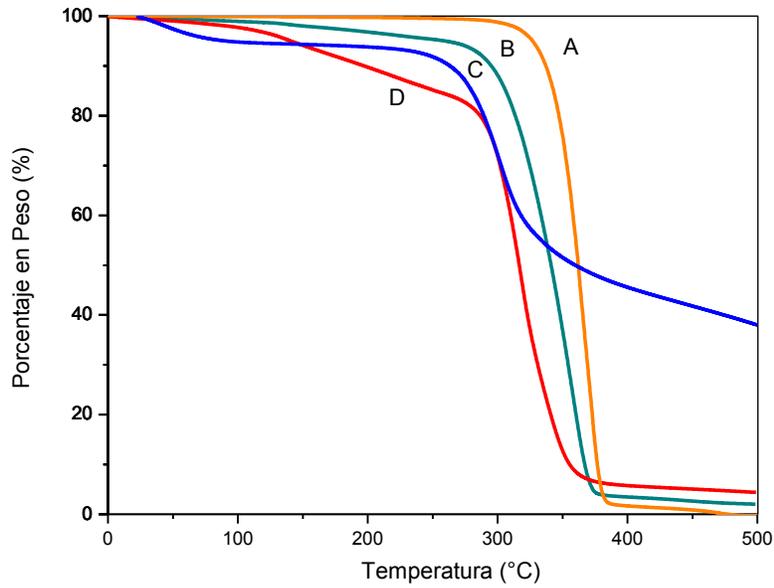


Figura 15. Comparación de termogramas de (A) PLA, (B) PLAQ3, (C) Quitosano y (D) PLAQ12.

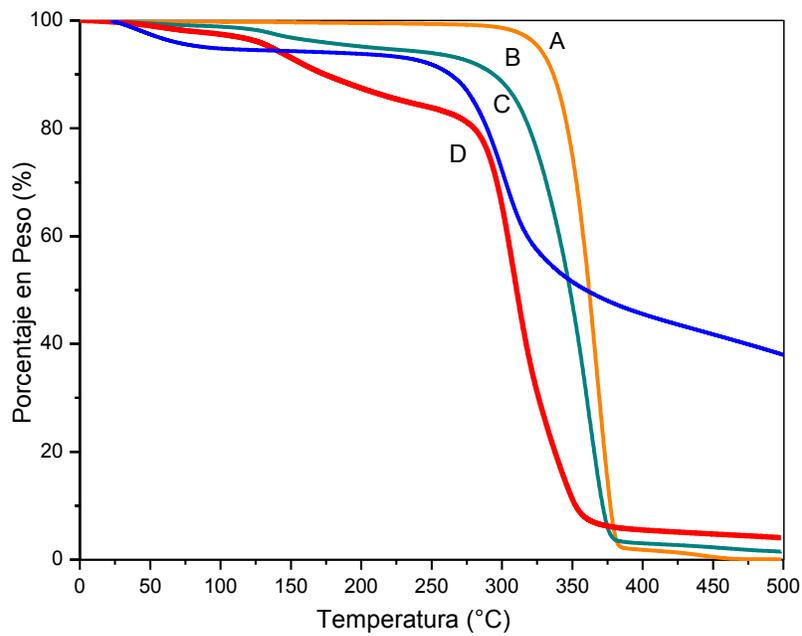


Figura 16. Comparación de termogramas de (A) PLAC, (B) PLAQ3C, (C) Quitosano y (D) PLAQ12C.

En la Figura 17, se muestra la comparación de los termogramas de las películas de PLAQ3 y PLAQ12, con y sin compatibilizante, se puede apreciar que no hay una diferencia significativa al adicionar compatibilizante y contar con un reproceso [15].

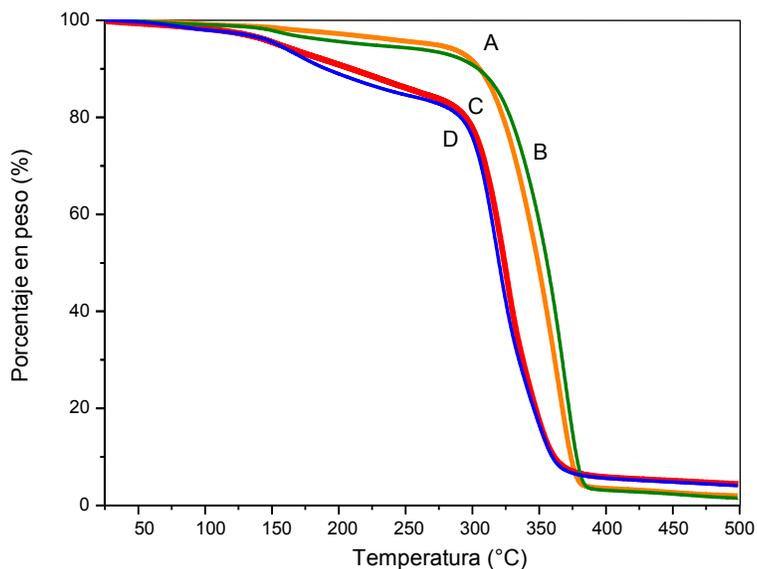


Figura 17. Comparación de termogramas de (A) PLAQ3, (B) PLAQ3C, (C) PLAQ12 y (D) PLAQ12C.

En la Figura 18 se muestran una comparación entre las películas sin procesar y con reprocesamiento, la película sin AM al contar con un reprocesamiento adquirió una ligera mayor estabilidad térmica, esto se puede deber a que el reprocesamiento hace que la película sea más homogénea, lo que provoca que no existan tantas imperfecciones por lo que adquiere una mayor estabilidad térmica, en las películas con AM la variación no es significativa.

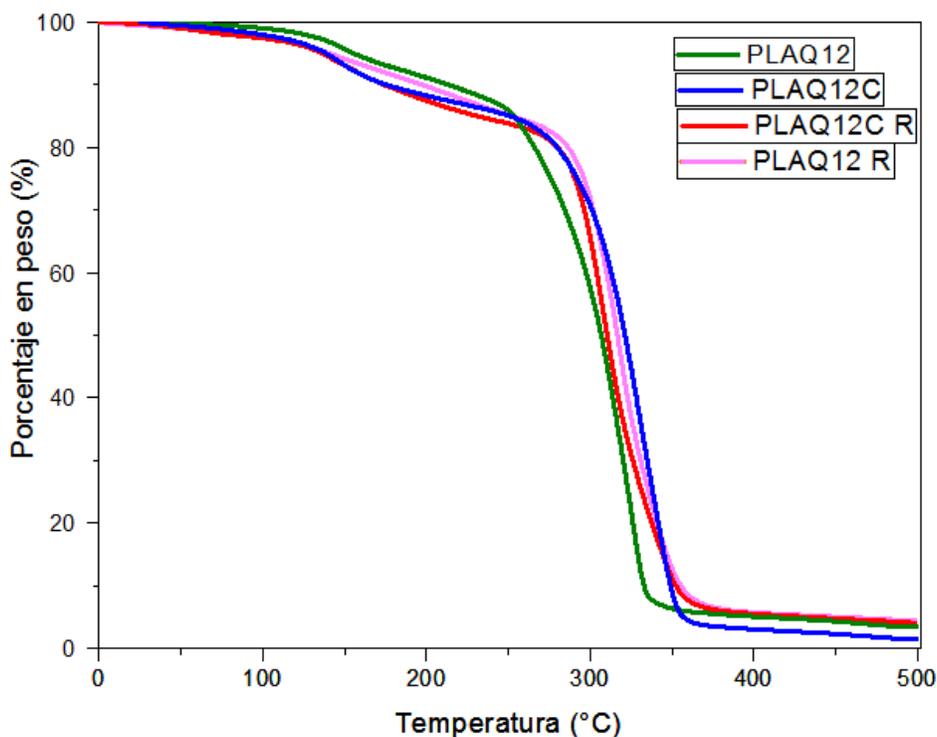


Figura 18. Comparación de termogramas de las películas sin procesar con las reprocesadas (R).

IV.3.2 Calorimetría diferencial de barrido

En los termogramas obtenidos de la prueba calorimétrica diferencial de barrido (DSC) podemos identificar las temperaturas de transición vítrea (T_g), cristalización (T_c) y fusión (T_m).

En la Figura 19 se presentan los termogramas de las muestras más significativas, las cuales son las películas con 3 % y 12 % de quitosano, con y sin compatibilizante, de igual forma se puede apreciar que los termogramas presentan similitud con el compuesto puro del PLA. El espectro del quitosano no se presenta ya que no se apreciaron cambios significativos en este intervalo de temperaturas.

En las Figura 19 se puede observar que no hay una diferencia significativa en las temperaturas antes descritas al ser sometidas a un reprocesamiento, en las películas con y sin compatibilizante no hay un cambio representativo por acción de

este. Las temperaturas se reportan en la Tabla III. Al recibir un reprocesamiento las propiedades térmicas no se vieron afectas.

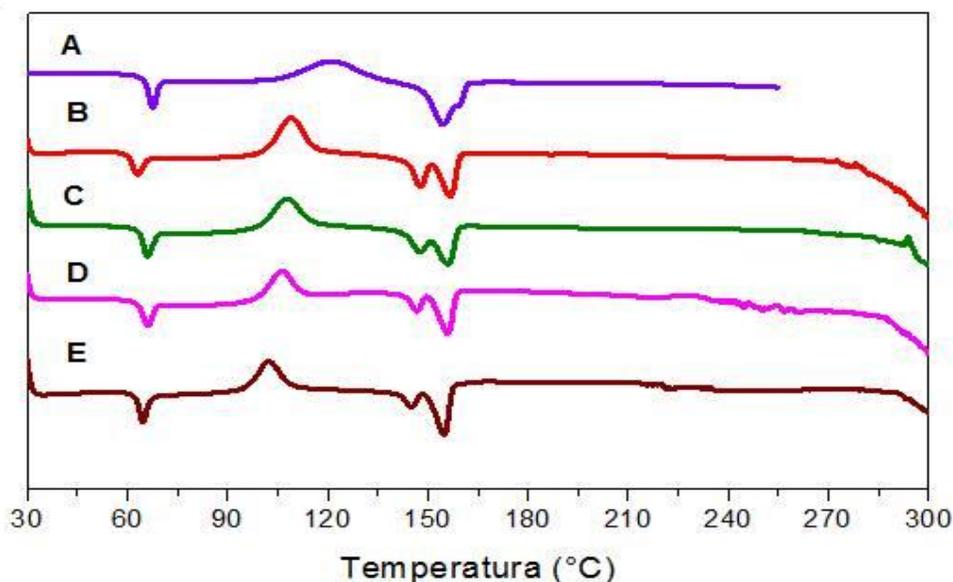


Figura 19. Curvas de DSC de (A) PLA, (B) PLAQ3, (C) PLAQ3C , (D) PLAQ12 y (E)PLAQ12C.

Tabla III. Temperaturas obtenidas por DSC de las películas con reprocesamiento más representativas.

Película	Tg	Tc	Tm
PLA	67.51	120.67	154.29
PLAQ3	63.1	109.18	156.69
PLAQ3C	66	107.68	155.84
PLAQ12	64.29	102.36	154.87
PLAQ12C	66	106	155.84

IV.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

Todas las películas fueron caracterizadas mecánicamente por la prueba de tensión. En anexos se muestran los resultados obtenidos en módulo de Young,

esfuerzo a la tensión, deformación a la fractura y deformación al punto de fluencia para las películas con reprocesamiento y sin él.

El módulo de Young es la pendiente de la curva esfuerzo – deformación en la región elástica. El módulo tiene una relación estrecha con la energía del enlace atómico. Una pendiente pronunciada, es decir, un alto módulo de Young, nos indica que se requieren grandes fuerzas para separar sus átomos y hacer que el material se estire de manera elástica. También es un indicativo de la rigidez, pues entre más grande el módulo, el material presentará menos cambios dimensionales al aplicarle un esfuerzo [1].

En la grafica de la Figura 20 (B) se puede apreciar que la película de solo PLA tiene un módulo de 1378 MPa y al adicionarse 3% de quitosano este aumentó a 1520 MPa.

Este comportamiento es el mismo reportado por Burruola H. [3] aunque la película reportada con un 12% de quitosano presentaba muchas imperfecciones y era muy frágil al tacto, por lo que no puede ser comparada con la obtenida en nuestro estudio. En el estudio realizado por Burruola H. [3] se explica que este comportamiento, el aumento en la película de 3%, puede deberse a que el módulo de Young está fuertemente influenciado por los enlaces atómicos, las cadenas se reacomodan en presencia de quitosano y se presentan interacciones por puente de hidrogeno [1].

En la Figura 20 (A) se presentan las películas con compatibilizante, en estas el comportamiento anterior no se cumple, la tendencia del módulo es ir disminuyendo lo que hace que este material sea más dúctil, pero al ir aumentando la cantidad de quitosano comienzan a aparecer zonas no homogéneas o defectos, este comportamiento es similar al reportado por Burruola H. [3] y Bonilla y col.[15]

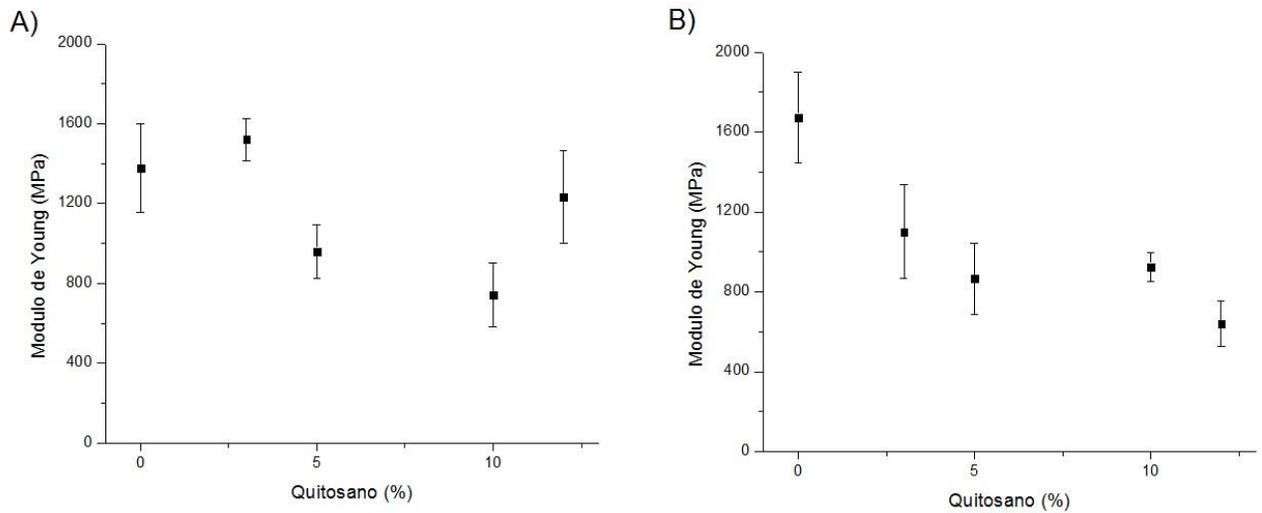


Figura 20. Resultados comparativos del Modulo de Young (A) Películas sin compatibilizante (B) Películas con compatibilizante.

Las graficas de la Figura 21 representan el esfuerzo máximo que soporto la muestra, esto es el esfuerzo a la tensión.

Se puede apreciar que en ambos, el comportamiento es similar, en el inciso A de la Figura 21 se puede ver en la película con un contenido de 12% de quitosano, que no sigue el patrón, así como en el inciso B la película con un contenido de 10% de quitosano se sale del comportamiento, estos dos casos se puede deber a que en las películas con mayor cantidad de quitosano, la película resultante era más resistente mecánicamente.

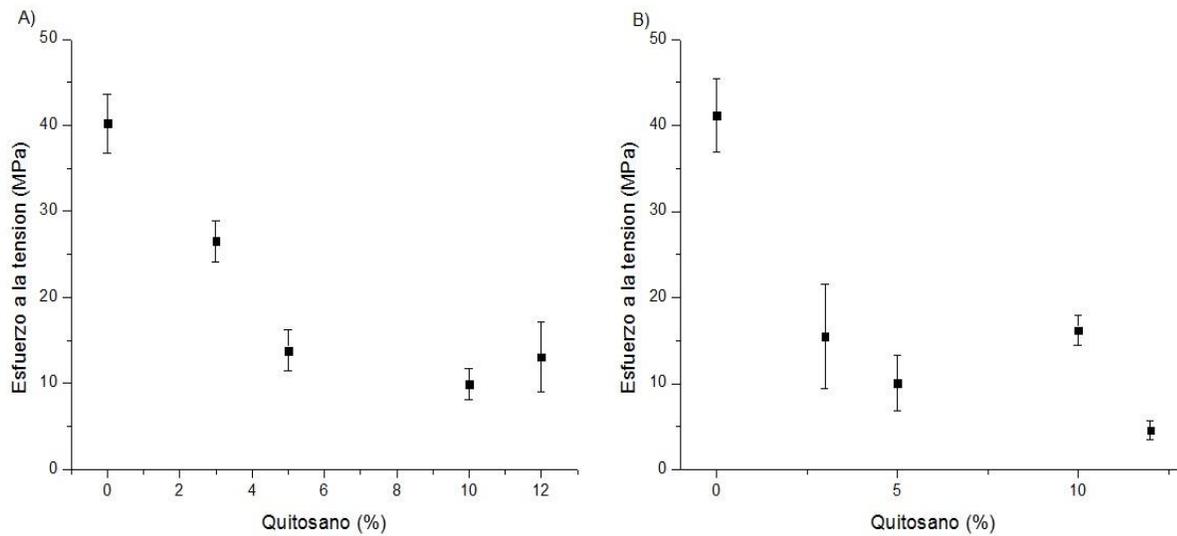


Figura 21. Comparación de las películas. Esfuerzo a la tensión de (A) Películas sin compatibilizante (B) Películas con compatibilizante.

La Figura 22 muestra el comportamiento de las películas comparando su deformación a la fractura. Este parámetro nos indica la máxima deformación de las películas antes de fracturarse

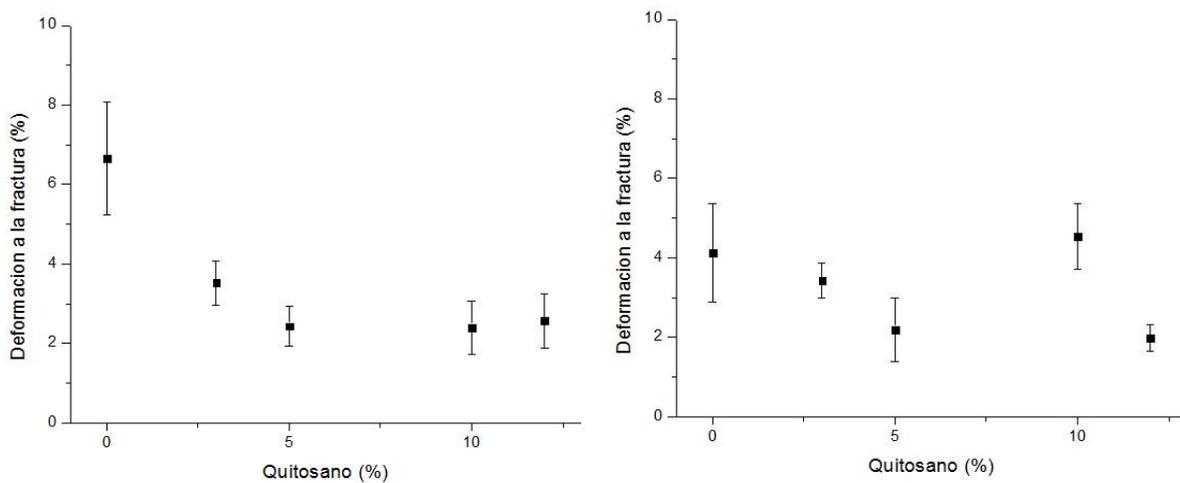


Figura 22. Comparación de películas. Deformación a la fractura (A) Películas sin compatibilizante (B) Películas con compatibilizante.

Como se puede apreciar en ambas graficas, en las películas sin y con compatibilizante, la deformación a la fractura se redujo comparada con la de PLA puro. Además, en general se puede observar que la deformación disminuye en relación al incremento de quitosano, y esto se atribuye a las propiedades mecánicas del quitosano.

Otro parámetro de interés es la deformación al punto de fluencia, este nos indica la capacidad de deformación del material en el límite de la zona elástica. Podemos apreciar en la Figura 23 que la deformación al punto de fluencia, se mantuvo, teniendo un ligero incremento al aumentar la cantidad de quitosano en la película, por lo que el material tuvo un mayor intervalo de deformación en la región elástica.

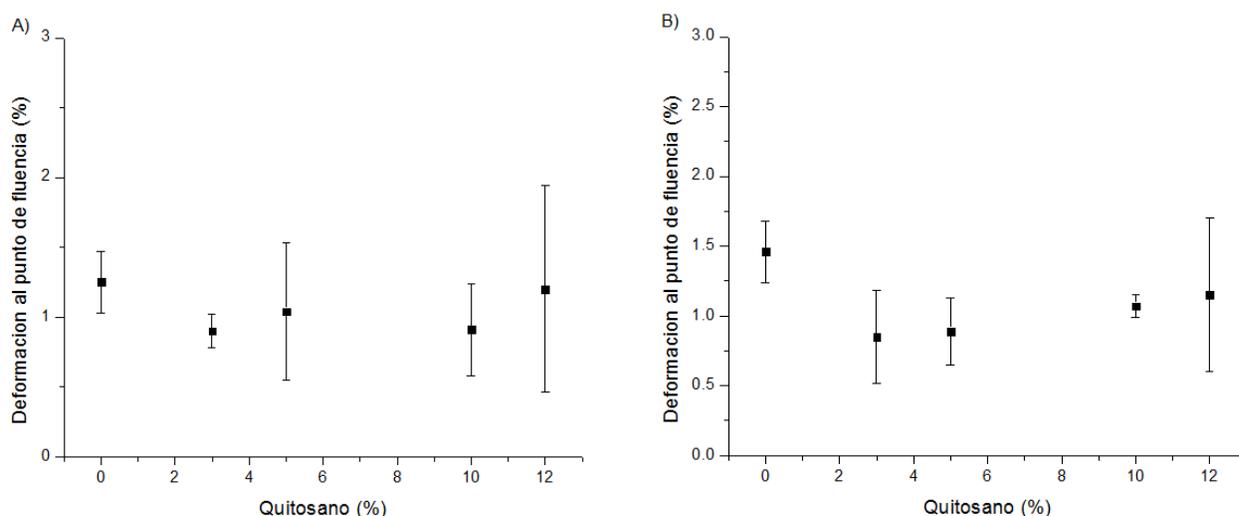


Figura 23. Comparación de las películas. Deformación al punto de fluencia. (A) Películas sin compatibilizante (B) Películas con compatibilizante.

Podemos constatar según nuestros resultados obtenidos, que al adicionar una mayor cantidad de quitosano en las películas, las propiedades mecánicas se ven afectadas considerablemente. Por otra parte, al adicionar compatibilizante se mejoró el procesamiento de las películas.

Una doble extrusión no mostró cambios significativos en las propiedades mecánicas, lo que es un resultado favorable, ya que la bibliografía reporta un

deterioro de estas propiedades al aumentar el número de procesamientos del material.

Sin embargo con el reprocesamiento se mejoró la homogeneidad de las películas, incluso esto fue muy notorio en las películas con mayor cantidad de quitosano, aumentando su módulo de Young al ser la película más uniforme, las tablas completas de los resultados de la prueba de tensión se reportan en anexos, incluyendo la tabla reportado por Burruola, H.[6] sin reprocesamiento.

IV.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

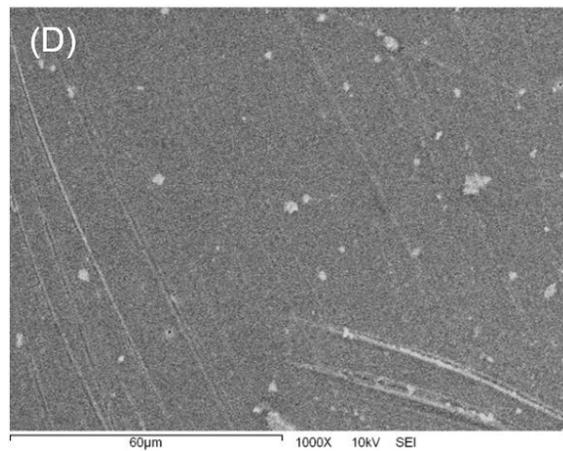
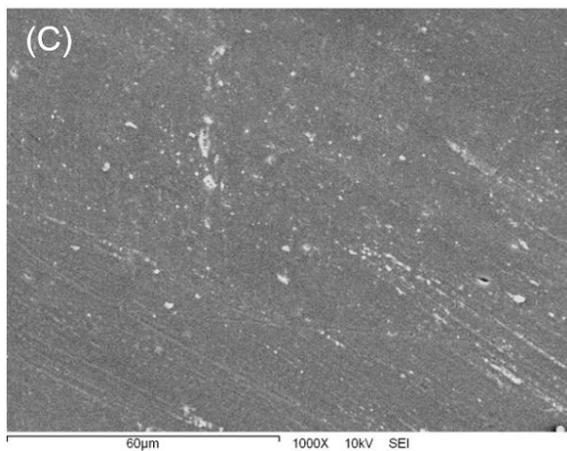
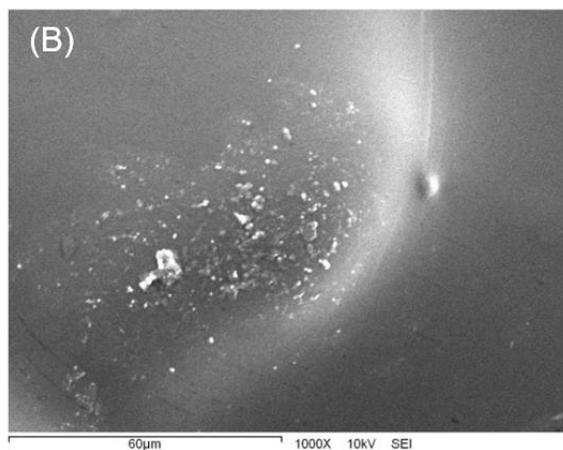
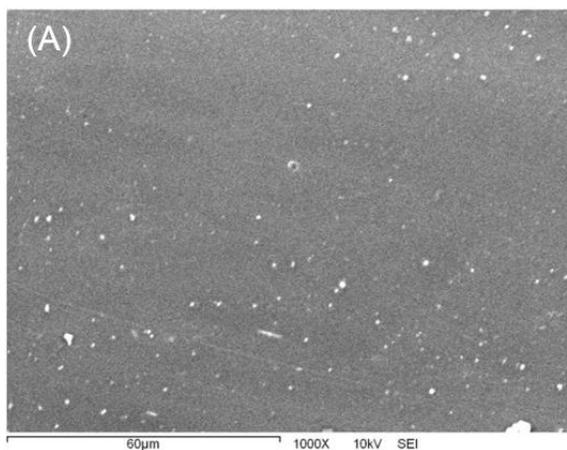
Para conocer la morfología superficial de las muestras, fue necesario utilizar la espectroscopia electrónica de barrido, con la cual obtenemos una imagen microscópica del material en cuestión, para así analizar sus características físicas.

A continuación se muestran las imágenes superficiales de las diferentes películas elaboradas, relacionando del lado izquierdo las imágenes a las películas que no contaban con anhídrido maléico y al lado derecho con presencia de este.

La Figura 24 A nos muestra la superficie del PLA puro en la que se ve una imagen casi uniforme, con excepción de los pequeños grumos que pueden asociarse a burbujas de aire debido a que los materiales retienen humedad y esta tiende a evaporarse dejando estos espacios o bien, imperfecciones en el momento de la extrusión debido al rodillo que tira de la película.

En la Figura 24 B aunque también es PLA podemos percatarnos fácilmente de la presencia de minúsculos grumos, los cuales los asociamos a la presencia del compatibilizante agregado, era de esperarse que fueran fáciles de observar ya que al no haber quitosano no tiene un lugar relevante el anhídrido en esta muestra y no se espera alguna alteración física. En la Figura 24 C y D vemos como es sutil la diferencia entre homogeneidad, ya que al tener una proporción de 3% se considera que es una concentración baja y poco relevante se considera que el compatibilizante no marca una diferencia considerable.

Sin embargo cuando comparamos la Figura 24 E y F, notamos como la presencia de compatibilizante hace una gran diferencia ya que es mucho más homogénea al tener anhídrido, a pesar de tener un granulo en el centro el cual asociamos al procesamiento, podemos observar que no presenta imperfecciones superficiales tan notorias como en la Figura 24 E el cual contiene una distribución de partículas e imperfecciones.



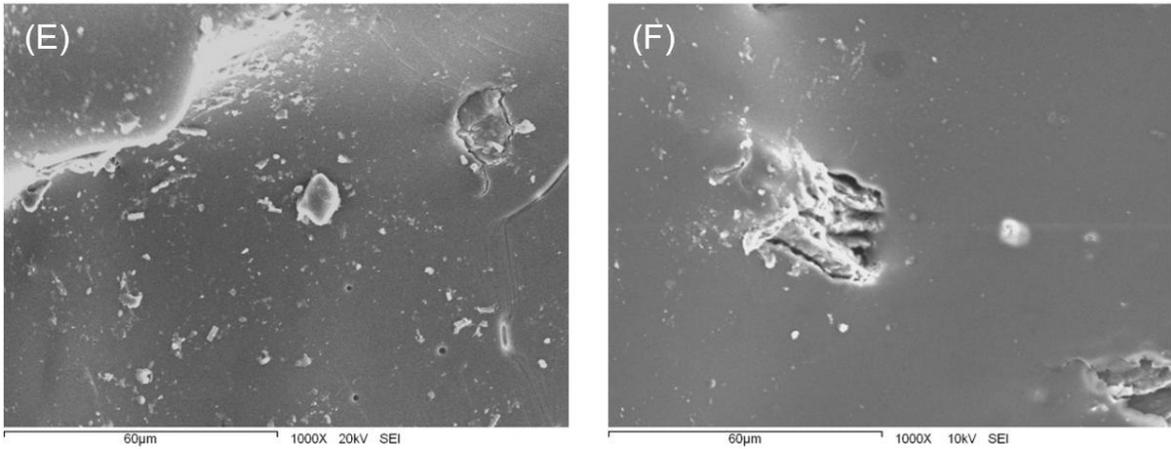


Figura 24. Micrografías a 1000x superficial de (A) PLA, (B) PLAC, (C) PLAQ3, (D) PLAQ3C, (E) PLAQ12 y (F) PLAQ12C.

Al comparar las micrografías sin reprocesamiento a las obtenidas con reprocesamiento se puede apreciar que estas últimas tienen una mayor homogeneidad como se muestra en la Figura 25, al comparar las películas con un contenido de quitosano de 12% y con compatibilizante.

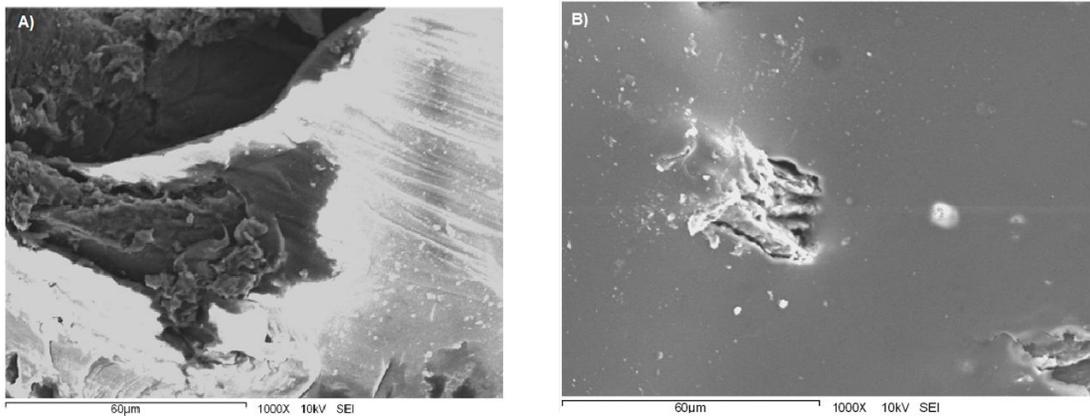


Figura 25. Micrografías a 1000x superficial de (A) PLAQ12C, (B) PLAQ12CR

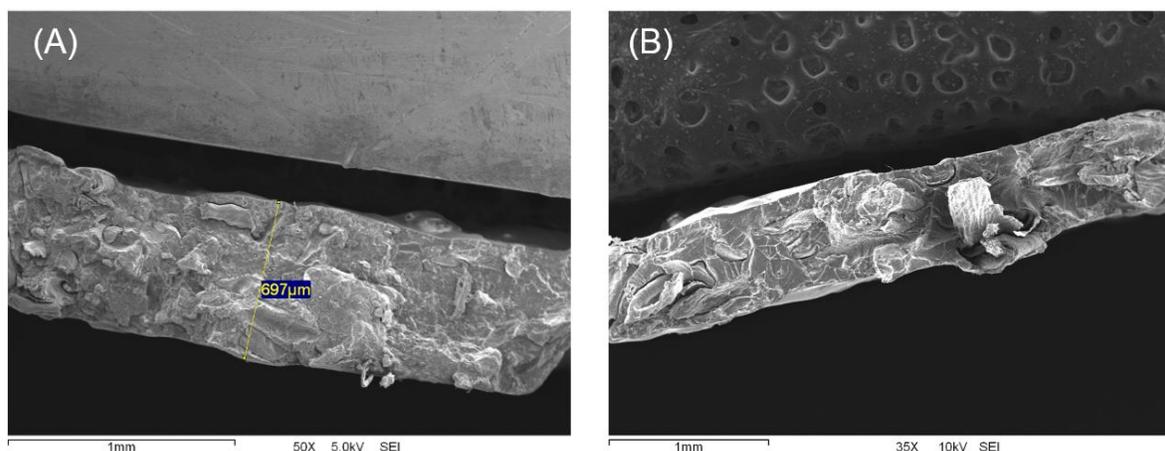
En la siguiente figura se muestran las micrografías transversales de la fractura, las cuales se produjeron en los ensayos de tensión-deformación. La Figura 26 A y B

muestra los cortes transversales de películas de PLA y quitosano al 5%; sin embargo, B pertenece a una extrusión de una etapa, a diferencia de A la cual cuenta con el reprocesamiento planteado en este trabajo.

No hay diferencias representativas en el tipo de fractura ya que ambas cuentan con irregularidades, a tal grado que no se ve una fractura uniforme a lo largo de la sección transversal, aun así A es más uniforme, ya que la morfología es igual en toda la sección, en cambio B tiene zonas lisas y otras con grumos que son muy relevantes.

En la Figura 26 C y B corresponden a las películas con las mismas proporciones a las anteriormente descritas, contando además con la adhesión del compatibilizante. De igual forma se reporta que C al contar con reprocesamiento no difiere a D, la cual es hecha con una sola etapa de extrusión. De esta forma se puede decir que no se aprecia una diferencia aceptable entre las fracturas con y sin reprocesamiento.

Usualmente cuando se realizan los ensayos de tensión se observa que las probetas presentan una forma de cuello de botella, la cual se debe a que las cadenas poliméricas se van ordenando conforme se ejerce una fuerza para fracturarlas. En estas muestras no se presenta este tipo de comportamiento ya se presenta poca ductilidad de los materiales.



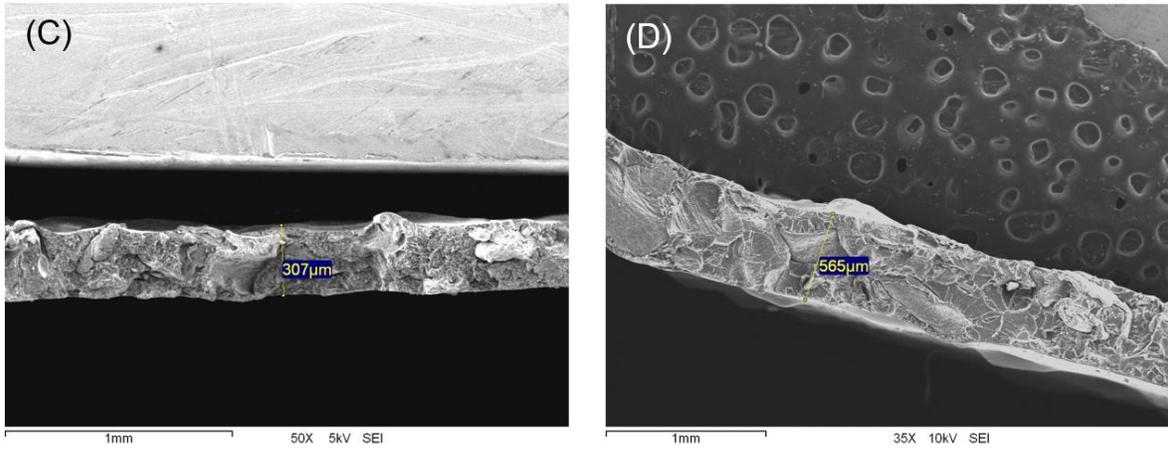


Figura 26. Micrografías a 50x del corte transversal de películas con reprocesamiento (A) PLAQ5 y (C) PLAQ5C. Microfotografías a 35x del corte transversal de películas sin reprocesamiento (B) PLAQ5 y (D) PLAQ5C.

V. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas de PLA y quitosano, usando glicerol como plastificante y anhídrido maleico como compatibilizante. En estas condiciones y por un método de doble extrusión obtuvimos películas con un contenido máximo de quitosano del 12% (p/p).

Al incrementar el contenido de quitosano las películas se volvieron menos homogéneas. Al añadir anhídrido maleico se mejoró la homogeneidad de las películas, las propiedades térmicas del PLA no fueron considerablemente afectadas con la adición de quitosano, sin embargo las propiedades mecánicas fueron reducidas.

Las películas al ser reprocesadas mostraron una mejoría en las características morfológicas, siendo estas películas más homogéneas, no se notó cambio en las propiedades térmicas, ni una diferencia importante en sus propiedades mecánicas, pero se observó una notable mejoría en la película con 12% de quitosano, esta se mostró más rígida y homogénea gracias a este reprocesamiento.

Finalmente se puede concluir que las películas que se obtuvieron en el presente trabajo, presentan propiedades mecánicas aceptables para una posible aplicación como material para envase. Otro aspecto importante para la aplicación de estas películas, es el hecho de que fueron obtenidas por un método de gran utilidad industrial, como la extrusión, lo que representa una gran ventaja sobre otros métodos previamente reportados para procesar al quitosano. Además el reprocesamiento mejoró la homogeneidad de las películas sin afectar sus propiedades fisicoquímicas, con lo que se considera que se cumplió con el objetivo de este trabajo.

VI.REFERENCIAS

- [1] D. Askeland, "Ciencia e Ingeniería de los materiales", 3ra. Edición, México, Thomson 1998.
- [2] G. Gonzales, R. Robles, M. Plascencia, M. Cortez, A. Burgos, "Nuevas tendencias en ciencias y tecnología de alimentos", 1ra. Edición, México, Trillas, 2012.
- [3] A. Pastor & I. Higuera, "Quitina y Quitosano: Obtención, caracterización y aplicaciones", 1ra Edición, Peru, Fondo Editorial, 2014.
- [4] W. Smith, T. Hashemi, "Ciencia e Ingeniería de materiales", 3ra. Edición, España, McGraw Hill, 2004.
- [5] I.Leceta, P. Guerrero, K, de la Caba, "Functional properties of chitosan-based films", University of the Basque Contry, Chemical and Enviroment Engineering Department, 2012.
- [6] H. Burruola (2014), "Preparación de películas extruidas de Poli (ácido láctico) y quitosano" (Tesis de maestría), Universidad de Sonora, México.
- [7] M. Ojeda, "Tecnología de los plásticos", 2011. [Online] Available: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/>.
- [8] R. Seymour, C. Carraher, "Intrroduccion a la química de los polímeros", 2da Edición, España, Reverte 2002.
- [9] A. Araya, L. Meneses, "Influencia de algunos ácidos organicos sobre las propiedades físico químicas de películas de quitosano obtenidas apartir de desechos de congrejo" Pantificia Universidad católica del Ecuador, Vol. 23, pp. 143-148, 2010.
- [10] R. Tharanathan, "Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future", Departament of Biochemistry and Nutricion, Trends in food science and Technology, Vol. 14, pp.71-78, 2003.

- [11] L. Lim, R. Auras, M. Rubio, "Processing Technologies for poly (lactic acid)", Department of food science, University of Guelph Canada, Progress in Polymer Science, Vol. 33. Pp 820-832, 2005.
- [12] M. Alemán, L. Galan, L. Morales, K. Arevalo, "Estudio de las propiedades y biodegradabilidad de plásticos (cast-films) elaborados a partir de cascara de naranja, pecita y alcohol polivinilico" F.C.V, UANL.
- [13] M. Matet, M.Heuzey, A. Aji, P.Sarazin, "Plasticized chitosan/Polyolefin films produced by extrusion" Chemical Engineering, Carboohydrate Polymers, 2014.
- [14] H. Hernandez, E. Aguila, O. Flores, E. Ramos. "Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón", Facultad de Ing. Química, Benemerita Universidad Autónoma de Puebla, México, 2009.
- [15] J. Bonilla, E. Fortunati, M. Vargas, A. Chiralt & J.M. Kenny. "Effects of chitosan on the physico-chemical and antimicrobial properties of PLA films" J. Food Eng.,Vol.119, No.2, pp.236-243, 2013.
- [16] K. Shiral, A. Arellano, "Bioproceso para obtener Quitina y Quitosano", [Online] Avalible: www.vinculacion.uam.mx/archives/quitosano.pdf., Universidad Autónoma Metropolitana.
- [17] N. Pacheco. (2006) "Extracción biotecnológica de quitina para la producción de Quitosano: Caracterización y aplicación.", (Tesis de Doctorado). Universidad Autonoma Metropolitana.
- [18] A. Villar, "Sistemas FTIR para la caracterización de polímeros. Control de calidad y análisis estructural", Estados Unidos, 2012.
- [19] A. Martinez, M. Cortez, J. Ezquerra, A.Graciano, F. Rodriguez, M. Castillo, M. Yepiz, M. Plascencia. "Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties", Carbohudrate polymers. Vol.82 pp 305-315, 2010.

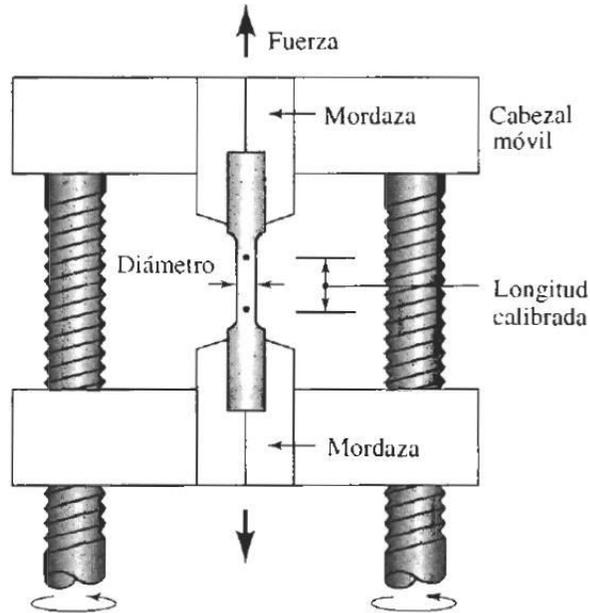
- [20] I. Sifuentes (2011). "Elaboración y caracterización de películas conformadas por biomoléculas y nanopartículas". (Tesis de maestría) Instituto Politécnico Nacional, Morelos.
- [21] C. Serrano, "¿Que son los agentes compatibilizantes? Tecnología de Plásticos", 2004. Online, Available: www.plastico.com/temas/que-son-los-agentes-compatibilizantes-para-polimeros-inmiscibles-y-como-funcionan.
- [22] H. Muñoz (2011). "Polimerización del anhídrido maleico síntesis, caracterización y aplicación industrial" (Tesis de Ing. Química), Instituto Politécnico Nacional, México.
- [23] P. Jimenez, M. Sibaja, J. Vega-Baudrit. "Síntesis y caracterización de poli (ácido L-láctico) por policondensación directa obtenido del fermento de desechos agroindustriales de banano en Costa Rica", Iberoamericana de Polímeros. Vol.13, 2012.
- [24] M. Herryman, G. Blanco, "Ácido láctico y poli láctico situación actual y tendencias". ICIDCA. Vol. 39. Pp 49-59, 2005.
- [25] L. Lim, R. Auras, M. Rubio, "Processing technologies for poly(lactic acid), progress in polymer science, Vol. 33 pp. 820-852, 2008.
- [26] R. Rasal, A. Janorkar, D. Hirt. " Poly (lactic acid) modifications", Progress in polymer science, Vol. 35, pp. 338-356, 2010.
- [27] Cristan, I. Ize, A. Gavilan, "La situación de los envases de plástico en México," Gaz. Ecológica, vol. 69, pp. 67–82, 2003.

VII. ANEXOS

VII.1 Fundamentos

Ensayo a la tensión

En este se mide la resistencia de un material a una fuerza estática o gradualmente aplicada. A partir de un ensayo de tensión se puede obtener información relacionada con la resistencia, rigidez y ductilidad de un material. [1]



Análisis térmico

Las herramientas más importantes necesarias para la obtención de las propiedades térmicas de los materiales incluyen el análisis termogravimétrico (TGA), la calorimetría de barrido diferencial (DSC), el análisis térmico diferencial (DTA), el análisis termomecánico dinámico (DMTA) entre otros. Los dos utilizados en este trabajo fueron el TGA y el DSC.

El DSC es una técnica de calorimetría de desequilibrio en la que se mide el flujo de calor hacia y desde el polímero en función del tiempo o de la temperatura.

Los equipos DSC miden el flujo de calor manteniendo un equilibrio térmico entre la referencia y la muestra, esto se hace alterando la corriente que pasa por los calentadores de ambas cámaras.

El diagrama resultante de dibujar ΔT en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma.

En el análisis termogravimétrico (TGA) se usa una balanza muy sensible para seguir la variación de peso de un polímero en función del tiempo y de la temperatura. [8]

Espectroscopia de Infrarrojo

Cada tipo de enlace químico, vibra a una frecuencia específica de manera natural. Cuando la frecuencia de la radiación infrarroja (IR) alcanza la frecuencia de vibración del enlace, se produce la absorción. La cantidad de energía absorbida es proporcional a la fortaleza del enlace. El espectro IR de una muestra es una gráfica de la cantidad de energía IR (eje y) que es absorbida a determinadas frecuencias (eje x) en la región IR del espectro electromagnético. Cada muestra tiene un espectro IR único; de manera que puede servir para identificar compuestos, interacciones químicas, formación de nuevos enlaces, entre muchas otras cosas más [18]

Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que dirige un haz de electrones a un punto exactamente focalizado de la superficie de una muestra diana y recoge la señal electrónica emitida por la muestra. Produce una imagen con una profundidad de campo de aproximadamente unas 300 veces superior a la del microscopio óptico. El SEM es particularmente útil en análisis de materiales y para la observación de superficies de fractura. Estas últimas imágenes de fractura se utilizan para determinar cuándo una superficie es intergranular, transgranular o una mezcla de ambas [4].

VII.2 Pruebas mecánicas

Pruebas mecánicas de las películas preparadas con doble extrusión.

Película	Módulo de Young (MPa)	Esfuerzo a la tensión (Mpa)	Deformación a la fractura (%)	Deformación al punto de fluencia (%)
PLA	1378 ± 221	40.21 ± 3.42	6.65 ± 1.42	1.25 ± 0.22
PLAQ3	1520 ± 108	26.53 ± 2.42	3.52 ± 0.56	0.9 ± 0.12
PLAQ5	961 ± 134	13.83 ± 2.38	2.43 ± 0.50	1.04 ± 0.49
PLAQ10	742 ± 160	9.91 ± 1.82	2.4 ± 0.67	0.91 ± 0.33
PLAQ12	1235 ± 232	13.06 ± 4.04	2.57 ± 0.68	1.2 ± 0.74
PLAC	1674 ± 227	41.14 ± 4.28	4.13 ± 1.24	1.46 ± 0.45
PLAQ3C	1101 ± 234	15.52 ± 6.08	3.43 ± 0.44	0.85 ± 0.33
PLAQ5C	866 ± 177	10.07 ± 3.26	2.19 ± 0.8	0.89 ± 0.24
PLAQ10C	925 ± 74	16.18 ± 1.72	4.54 ± 0.82	1.07 ± 0.08
PLAQ12C	640 ± 115	4.56 ± 1.09	1.98 ± 0.33	1.15 ± 0.55

Pruebas mecánicas reportadas por Burrola, H. con una sola extrusión.

Película	Módulo de Young (MPa)	Esfuerzo a la tensión (Mpa)	Deformación a la fractura (%)	Deformación al punto de fluencia (%)
PLA	1332 ± 95.32	42.67 ± 0.85	12.65 ± 0.94	1.71 ± 0.45
PLAQ3	1663 ± 121.30	28.67 ± 2.41	2.86 ± 0.42	2.44 ± 0.26
PLAQ5	1293 ± 107.12	20.76 ± 1.91	2.46 ± 0.50	2.11 ± 0.32
PLAQ10	833 ± 61.23	11.68 ± 0.88	2.14 ± 0.57	1.87 ± 0.26
PLAQ12	367 ± 84.95	4.19 ± 0.33	3.73 ± 0.46	3.04 ± 0.66
PLAC	2106.88 ± 59	52.35 ± 1.83	12.19 ± 1.54	5.07 ± 0.46
PLAQ3C	1669 ± 137.83	28.48 ± 3.43	3.08 ± 0.37	2.36 ± 0.34
PLAQ5C	1306 ± 84.60	19.87 ± 1.47	2.33 ± 0.18	1.95 ± 0.11
PLAQ10C	706 ± 79.80	6.79 ± 0.96	2.84 ± 0.25	2.59 ± 0.58
PLAQ12C	369 ± 94.67	8.76 ± 1.76	3.05 ± 0.42	2.13 ± 0.43