



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DE PLA POR EL MÉTODO DE EVAPORACIÓN DE SOLVENTES

TESIS

Que para obtener el título de

INGENIERO QUÍMICO

Presenta:

Iván Peña Rascón

Hermosillo, Sonora

Febrero 2019

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

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, quiero agradecer ampliamente a mi familia, ya que sin el apoyo de ellos no hubiera podido terminar mi licenciatura y mucho menos terminar este trabajo.

A mis maestros por el apoyo y conocimientos que recibí por parte de ellos a lo largo de mi estancia en la Universidad de Sonora y a mis compañeros de clase por ayudarme a aprobar materias que fueron sumamente difíciles.

Quiero agradecer al Dr. Francisco Rodríguez por haberme aceptado en el proyecto de servicio social y por brindarme su apoyo en la realización de esta tesis. También a su equipo por darme una buena crítica constructiva y contribuir a perfeccionar esta investigación, a Daniela, Carlos y Agustín.

Al Proyecto Sep-Conacyt Ref. 285445, Estudio Físico-Químico de la Encapsulación de Betalaínas en una Matriz de Gluteninas: Modelado de la Efectividad Como Biosensor de pH en Alimentos.

Y por último quiero terminar agradeciendo a mi director de tesis, el Dr. Diego Hernández ya que sin su ayuda este trabajo no hubiera sido posible.

CONTENIDO

	Página
LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
Resumen	1
1. Introducción	2
1. Objetivos	6
1.1 Objetivo general	6
1.2 Objetivos específicos.....	6
2 Antecedentes	8
2.1 Historia de los polímeros	8
2.2. Propiedades de los polímeros	9
2.2.1 Temperatura de transición vítrea	9
2.2.2 Temperatura de degradación.....	9
2.2.3 Temperatura de fusión	10
2.2.4 Polímeros amorfos.....	10
2.2.5 Polímeros semicristalinos	11
2.2.6 Propiedades mecánicas de los polímeros	12
2.3 Tipos de polímeros y su Aplicación	13
2.3.1 Polímeros sintéticos.....	13
2.3.2 Polímeros naturales	14
2.3.3 Polímeros Biodegradables	14
2.3.4 Mezclas poliméricas.....	15
2.4 Métodos para la preparación de películas poliméricas	15
2.4.1 Casting	15
2.4.2 Extrusión.....	16
2.4.3 Moldeo	16
2.5 Plastificantes	17
2.5.1 Uso de plastificantes en polímeros naturales	17
2.5.2 Tipos de plastificantes.....	18
2.6 Técnicas de caracterización de polímeros.....	23
2.6.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	23
2.6.2 Calorimetría diferencial de barrido.....	24

2.6.3	Ensayo mecánico por maquina universal.....	25
2.6.4	Opacidad.....	26
2.6.5	Microscopía electrónica de barrido.....	26
3.	Materiales y métodos	28
3.1	Reactivos	28
3.2	Metodología.....	28
3.2.1	Obtención de películas de PLA por método de evaporación de solventes.....	28
3.3	Medición de las muestras por la técnica de FTIR	29
3.4	Calorímetro diferencial de barrido (DSC).....	29
3.5	Ensayo mecánico por Maquina universal.....	29
3.6	Opacidad	29
3.7	Microscopia electrónica de barrido	30
4.	Resultados y discusión	32
4.1	Determinación del plastificante óptimo para las películas de PLA por casting... ..	32
4.2	Propiedades mecánicas	32
4.3	Resultados del efecto de plastificante por FTIR.....	36
4.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
4.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	40
4.6	Resultados prueba de Opacidad	41
5.	Conclusiones y recomendaciones	44
6.	Bibliografía	46

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resultados de pruebas mecánicas.....	35
Tabla 2. Resultados de pruebas mecánicas Análisis ANOVA.....	35
Tabla 3. Espesores de películas.....	41
Tabla 4. Resultados de opacidad.....	42

LISTA DE FIGURAS

Figura.1. Síntesis de ácido Poliláctico.....	5
Figura.2 Gráfica Volumen específico vs Temperatura	10
Figura 3. Curva Tensión-deformación	13
Figura 4. Obtención de películas poliméricas por método de extrusión.....	16
Figura 5. Molécula de Glicerol	19
Figura 6. Molécula de polietilenglicol.	20
Figura 7. Molécula de propilenglicol.....	22
Figura 8. Gráfica del efecto de los diferentes plastificantes en el módulo de Young.....	33
Figura 9. Gráfica del efecto de los diferentes plastificantes en el esfuerzo a la tensión	34
Figura 10. Gráfica de los espectros del 2,2,2-trifluoroetanol, del PLA puro y del PLA obtenido por casting..	36
Figura 11. Gráfica de los espectros del PLA obtenido por casting, glicerol puro, propilenglicol puro y de las películas de PLA-PPG Y PLA-GLY.....	37
Figura 12. Gráfica de los espectros del PLA obtenido por casting, polietilenglicol puro, polietilenglicol-DCE puro y de las películas de PLA-PEG Y PLA-PEG-DCE..	38
Figura 13. Fotografía que muestra el efecto de los plastificantes en la superficie de las películas a 100µm.....	39
Figura 14. Grafico DSC PLA y sus compósitos.....	40

Resumen

Uno de los problemas del envasado de alimentos es el desecho en volumen de basura plástica en todo el mundo. Una alternativa para reducir este problema es el uso de materiales biodegradables. Uno de ellos es el Ácido poliláctico (PLA) ya que se puede obtener a partir de materiales abundantes en el medio ambiente, es biodegradable y de bajo costo.

En el presente trabajo se elaboraron películas de PLA, por el método de evaporación de solventes. La concentración de PLA en relación al solvente fue del 5 % p/v. Con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas de las películas plásticas, se adicionaron diferentes concentraciones (10, 5, 1, 0.5 y 0.3 % p/p) de plastificantes (Glicerol, PEG-P, PEG-DCE y PPG). Todas las películas obtenidas se caracterizaron por las siguientes técnicas: DSC (propiedades térmicas), FTIR (presencia de plastificantes e interacción entre PLA y plastificantes), máquina universal de ensayos (propiedades mecánicas) y porcentaje de opacidad (UV-Vis). El propósito de este trabajo es obtener películas con buenas propiedades físicas, químicas y mecánicas con el fin de utilizarlas potencialmente en diferentes aplicaciones como médicas, en la industria de los alimentos, entre otras.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

1. Introducción

Los polímeros son de gran importancia dentro del rubro ingenieril, debido a su gran versatilidad de propiedades como su baja densidad, su facilidad para modificarlos con el fin de ajustar sus propiedades mecánicas, su facilidad para moldearse y su costo relativamente bajo. Los plásticos son un grupo grande y variado de materiales sintéticos que se modifican para darles forma por moldeo o deformación. Los plásticos se dividen en dos clases, termoplásticos y termofijos, según sean los enlaces químicos de su estructura. Los termoplásticos son plásticos con moléculas colocadas de manera tal, que cuando el material es calentado sus relaciones intermoleculares se debilitan y se vuelven más suave (fácil moldeo). Ejemplos: ABS, PVC, poliestireno, polipropileno, poliamidas, poliacetales, etc. Los termofijos (termoestables), so sufren deformación al ser calentados, una vez que los polímeros adquieren una rigidez no pueden volverse a trabajar (El ABC de los plásticos, 1997). Las sustancias químicas requeridas para producir un plástico se derivan principalmente del petróleo, el gas natural y el carbón. Los materiales plásticos se producen por la polimerización de muchas moléculas pequeñas llamadas monómeros, para formar moléculas muy grandes llamadas polímeros (Askeland, 1998).

Los polímeros se clasifican según su origen en naturales (celulosa, almidón, seda, caucho y colágeno) y sintéticos (nailon, baquelita, PVC y teflón). Los polímeros de origen natural tienen la ventaja de utilizarse como biomateriales, los cuales no contaminan al degradarse y pueden utilizarse en la industria alimentaria y de la salud. Los biopolímeros naturales provienen de cuatro grandes fuentes: origen animal (colágeno/gelatina), origen marino (quitina/quitosan), origen agrícola (lípidos y grasas e hidrocoloides: proteínas y polisacáridos) y origen microbiano (ácido poliláctico (PLA) y polihidroxialcanoatos (PHA)) (Tharanathan, 2003). La mayoría de los biomateriales poliméricos son termoplásticos y sus propiedades mecánicas, aunque inferiores a las de los metales y los materiales cerámicos, son aceptables en múltiples aplicaciones. Estos biomateriales se han utilizado principalmente en el ámbito de la medicina, como lo es el tratamiento de diversas patologías (cardiovasculares, odontológicas, oftálmicas y ortopédicas en implantes). Se han

utilizado también en tratamientos provisionales para la angioplastia coronaria, hemodiálisis y tratamiento de heridas (Askeland, 1998). Actualmente, los plásticos biodegradables abarcan menos del 1% del mercado global de plásticos, aunque se espera que aumente en los próximos 5 años (Ashter, 2016). Las actividades de Investigación y Desarrollo (I+D), el aumento de la conciencia ambiental y la aplicación de las estrictas regulaciones ambientales han impulsado este crecimiento (Ashter, 2016).

Los polímeros biodegradables más usados son la PDS (polidiáxonona), el PLA, el PGA (ácido poliglicólico) y sus copolímeros. Las propiedades mecánicas de estos materiales varían en su procesamiento y manipulación después de su fabricación, ya que son muy susceptibles a la degradación térmica e hidrolítica (Stares, 2012).

El ácido poliláctico (PLA), es un biopolímero que es sintetizado químicamente a partir del ácido láctico obtenido por la fermentación de fuentes renovables como el maíz, remolacha, trigo y otros productos de almidón o azúcares. Este biopolímero es clasificado en la actualidad por la Administración de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos (FDA por sus siglas en inglés) y por la Comisión Europea, como un material GRAS, reconocido como seguro para su uso en contacto con alimentos (González, 2016). El PLA existe como dos isómeros ópticos, D y L. La L-lactida es el isómero natural y DL-lactida es la mezcla sintética de D-lactida y L-lactida. La polimerización de lactida es similar a la de glicólido (Fig. 1). El homopolímero de L-lactida (LPLA) es un polímero semicristalino. El PGA y el L-PLA exhiben alta resistencia a la tracción y bajo alargamiento y, en consecuencia, tienen un módulo alto que los hace más aplicables que los polímeros amorfos para aplicaciones de soporte de carga, como en la fijación ortopédica y las suturas. La poli (DL-lactida) (DLPLA) es un polímero amorfo que tiene una distribución aleatoria de ambas formas isómeras de ácido láctico y, por lo tanto, no puede organizarse en una estructura cristalina organizada. Este material tiene menor resistencia a la tracción, mayor alargamiento y un tiempo de degradación mucho más rápido, lo que lo hace más atractivo como sistema de administración de fármacos. La poli (L-lactida) es aproximadamente un 37% cristalina con un punto de fusión de 175–178 °C y una temperatura de transición vítrea de 60–65 °C (Daniels, 1990).

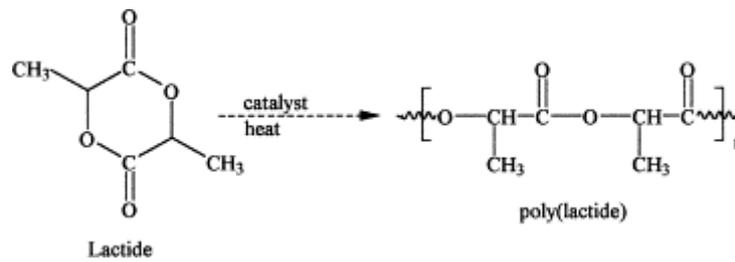


Figura. 1. Síntesis de ácido Poliláctico

El PLA tiene una gran rigidez, además de ser muy quebradizo por lo que se pretende reducir las fuerzas intermoleculares para así aumentar la movilidad de las cadenas poliméricas del PLA, mejorando así su flexibilidad con la adición de plastificantes. Se han investigado diversas formulaciones a base de plastificantes para PLA, sin embargo, se deben tener en cuenta algunos aspectos importantes en la industria de alimentos los cuales son: no toxicidad, miscibilidad y biodegradabilidad. Debido a este conjunto de características, el polímero PLA fue seleccionado para este trabajo.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Elaboración y caracterización de películas de PLA por método de evaporación de solventes.

1.2 Objetivos específicos

1.- Determinar parámetros para la elaboración de películas de PLA por el método de evaporación de solventes.

2.- Determinar el efecto de los diversos plastificantes (glicerol, polietilenglicol y propilenglicol) a diferentes concentraciones (10, 5, 1, 0.5 y 0.3 % p/p) en la elaboración de películas de PLA.

3.- Caracterizar las películas de PLA resultantes por medio de diferentes técnicas como el análisis DSC, FTIR, SEM y esfuerzo-deformación y opacidad.

2. ANTECEDENTES

2 Antecedentes

2.1 Historia de los polímeros

En el año 1786, cuando en el Diccionario de la Química Práctica y teórica escrito por William Nicholson, describe como se destila el estorax, un bálsamo obtenido del árbol *Liquidambar orientalis*, se registran los primeros orígenes de los polímeros. En el siglo XIX se tiene indicio del descubrimiento del caucho, caseína, la ebonita y el celuloide. En 1839, Charles Goodyear consigue transformar accidentalmente el caucho crudo en un material resistente y elástico al vulcanizarlo con azufre. Hancock lo denominó Vulcanización, término que deriva del dios Vulcano (Dios del fuego) (De Cusa, Juan. 1979). Nelson Goodyear posteriormente patentó el proceso (Gallardo). La bakelita fue el primer polímero completamente sintético, fabricado por primera vez en 1909. Recibió su nombre del de su inventor, el químico estadounidense Leo Baekeland. La baquelita es una resina de fenolformaldehído obtenido de la combinación del fenol (ácido fénico) y el gas formaldehído en presencia de un catalizador.

En 1915 se descubre la formación de polímeros por el encadenamiento molecular de dos o más monómeros de diferente naturaleza, lo que recibió el nombre de copolimerización. En 1926, Hermann Staudinger demostró la existencia de macromoléculas lo que le hizo merecedor del premio nobel en 1953. En 1936 se lanzó al mercado el poli (metacrilato de metilo), que es un vidrio orgánico, transparente, ligero y fácil de moldear. (Sergio García, 2009). Por último en los 90 las botellas de PVC fueron sustituidas por PET, con propiedades más adecuadas para conservar alimentos. Actualmente todo se perfila para obtener polímeros que surgen de la naturaleza o biocompuestos para su degradación natural a través del tiempo.

2.2. Propiedades de los polímeros

2.2.1 Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura a partir de la cual se activa el movimiento de traslación de largo alcance de los segmentos de la cadena del polímero. Al calentar el material y alcanzar esta temperatura, el estado vítreo cambia al estado gomoso o fundido. Debajo de la T_g , el movimiento de traslación de los segmentos está congelado, solo el movimiento vibratorio está activo. Formalmente, la transición vítrea se asemeja a una transición termodinámica de segundo orden (la cual se da cuando la segunda derivada parcial de la energía libre con respecto a una variable termodinámica exhibe continuidad) debido a que a la temperatura de transición vítrea se produce un salto de capacidad calorífica. Pero este aumento de la capacidad calorífica no se produce a una temperatura definida como lo requeriría la termodinámica de equilibrio, sino en un rango de temperatura. Por lo tanto, la transición vítrea es una transición cinética. Cuando la temperatura de transición vítrea se determina mediante una técnica de relajación (DMA, DEA), a menudo se la denomina temperatura de relajación α o dispersión α (o relajación β o dispersión β si existe una relajación cristalina a temperaturas más altas), (JH. Gibbs, 1963).

2.2.2 Temperatura de degradación

A muy alta temperatura los enlaces covalentes entre los átomos de la macromolécula pueden destruirse —el polímero se quema o carboniza—. La temperatura a partir de la cual se manifiesta este deterioro, conocida como temperatura de degradación T_ga , limita la utilidad del polímero y representa la temperatura superior a la cual el polímero puede ser conformado en forma útil.

2.2.3 Temperatura de fusión

La temperatura de fusión, es la temperatura por debajo de la cual las cadenas se organizan para formar regiones cristalinas (Hermida, 2011).

2.2.4 Polímeros amorfos

Considerando la solidificación y el enfriamiento lento de un polímero amorfo, en el estado líquido, el material puede fluir dentro de un molde ya que si bien las cadenas que lo constituyen están enredadas pueden deslizarse unas sobre otras; podríamos imaginarlas como una gran maraña de hilos con gran movilidad. A medida que la temperatura desciende se produce una paulatina disminución del volumen específico de la muestra. El líquido con gran fluidez cambia a un estado de líquido subenfriado, que no fluye pero que no llega a ser un sólido y que se comporta similar a un elastómero. Si sigue descendiendo la temperatura se produce un cambio en la pendiente de la curva de volumen específico en función de la temperatura.

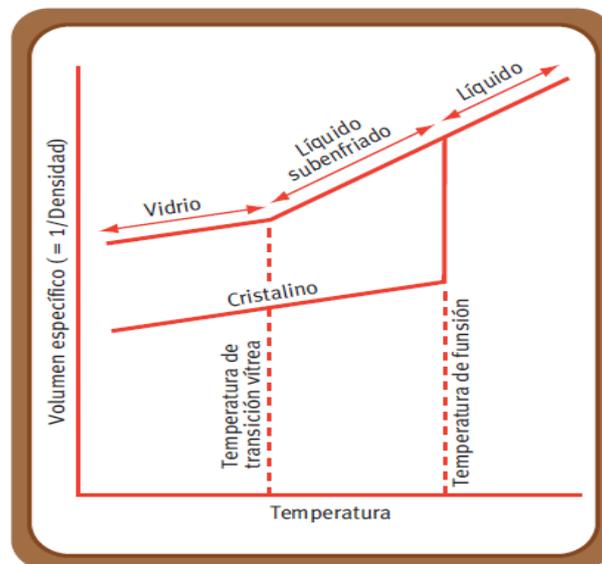


Figura 2. Grafica Volumen específico vs Temperatura

La temperatura a la que tiene lugar el cambio de pendiente es la T_g ya que por debajo de esta temperatura el polímero se vuelve duro y frágil y se comporta de modo parecido a un vidrio, ya que la movilidad de las cadenas es muy restringida (Hermida, 2011).

2.2.5 Polímeros semicristalinos

Cuando el material semicristalino se enfría desde su estado líquido, se produce un repentino descenso de su volumen específico, como se indica arriba en la figura 2. Esta disminución se origina en un mayor empaquetamiento de las cadenas poliméricas, que se ordenan bajo la acción de fuerzas secundarias. A medida que el enfriamiento continúa también se reduce la movilidad de las cadenas que no integran los cristales, es decir, se manifiesta la transición vítrea en la región amorfa. El cambio dependiente en la curva del volumen específico debida a esta transición será apreciable si la fracción amorfa de la muestra es significativa. Algunos segmentos de cadena plegadas sobre sí mismas o de cadenas que se aproximan lo suficiente como para dar lugar a la acción de fuerzas de van der Waals forman pequeñas regiones ordenadas. Cada una de las capas sencillas en que se organiza la estructura de las cadenas plegadas se denomina laminilla o lamela. Cuando solidifica el material las lamelas suelen crecer alrededor de un núcleo tomando una forma esferoidal denominada esferulita. Se destaca que las lamelas están separadas por material amorfo. Los extremos de las moléculas que actúan como lazos conectores entre lamelas adyacentes, pasan a través de esta región amorfa (Hermida, 2011).

2.2.6 Propiedades mecánicas de los polímeros

Las propiedades mecánicas de un material describen el modo en que este responde a la aplicación de una fuerza: compresión, tensión y cizalla.

Resistencia a la tensión y elongación de la rotura

Es el máximo esfuerzo que un material puede resistir antes de su rotura por estiramiento desde ambos extremos con temperatura, humedad y velocidad especificadas. El ensayo de tracción de un material consiste en someter a una probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la probeta. Este ensayo mide la resistencia de un material a una fuerza estática o aplicada lentamente.

Elongación o extensión es el máximo esfuerzo de tracción a que un material puede estar sujeto antes de su rotura. La resistencia a la tracción y la deformación a la rotura, respectivamente indican el máximo esfuerzo que el material puede soportar (Hermida, 2011).

Curva tensión-deformación

En el ensayo a la tracción se mide la deformación (alargamiento) de la probeta entre dos puntos fijos de la misma a medida que se incrementa la carga aplicada, y se representa gráficamente en función de la tensión (carga aplicada dividida por la sección de la probeta) Figura 3.

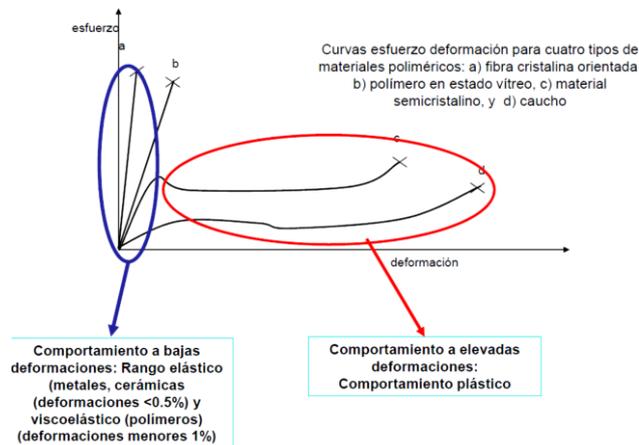


Figura 3. Curva Tensión-deformación.

2.3 Tipos de polímeros y su aplicación

2.3.1 Polímeros sintéticos

Los polímeros sintéticos se volvieron tecnológicamente significativos en la década de 1940, principalmente usándolos como empaque. Esta industria que ha sido revolucionada por polímeros a base de derivados del petróleo como el polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), politereftalato de etileno (PET) y policloruro de vinilo (PVC). A pesar de los grandes avances en la síntesis, fabricación y procesamiento de estos materiales, hay dos problemas importantes a los que aún se hace frente: el uso de productos químicos no renovables basados en hidrocarburos para la fabricación de polímeros de productos básicos y el destino final de los materiales de desecho. (Amass, 1998).

2.3.2 Polímeros naturales

En la década de 1970, comenzó la búsqueda por reemplazar a los polímeros sintéticos por materiales biodegradables que no contaminaran tanto el medio ambiente al degradarse. Las investigaciones en los Estados Unidos demandaban que los polímeros presentaran las siguientes características: que no fuesen tóxicos ni al degradarse, ni al combinarse con el agua de los basureros, que contarán con propiedades mecánicas adecuadas, que tuvieran viabilidad económica, que se pudiesen modificar para controlar su degradación y que tuvieran un fácil proceso de obtención. (Hermida, 2011).

La búsqueda de estos materiales fue de dos tipos: una proveniente de materiales naturales y biodegradables y la otra, de polímeros sintéticos también biodegradables. El almidón y la celulosa son dos de los materiales naturales que han sido ampliamente investigados, principalmente para su uso como empaques, ya que estos tienen la ventaja de ser renovables. El inconveniente con el almidón es su obtención, ya que se deben llevar a cabo procesos complicados para poder manipularlo, y en cuanto a la celulosa, esta tiene que ser significativamente modificada para poder mejorar sus propiedades mecánicas y su biodegradabilidad. (Hermida, 2011).

2.3.3 Polímeros biodegradables

Por fortuna, las ventajas de procesamiento y las excelentes propiedades termomecánicas de los termoplásticos petroquímicos se presentan también en otros materiales que son a la vez biodegradables, por ejemplo, los polihidroxicanoatos (PHAs). Éstos son poliésteres de origen bacteriano obtenidos mediante fermentación aeróbica en un medio de cultivo rico en hidratos de carbono provienen de fuentes naturales renovables como glucosa o bien desechos industriales como mosto de uva u olivo, melaza de caña de azúcar, etc. (Hermida, 2011).

2.3.4 Mezclas poliméricas

Los materiales compuestos se obtienen al unir dos materiales para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad. Los compuestos se pueden clasificar en tres categorías: con partículas, con fibras y laminares, dependiendo de la forma de los materiales. El cemento que es una mezcla de cemento y grava, es un compuesto particulado; la fibra de vidrio, que contiene fibras de vidrio incrustadas en un polímero, es un compuesto reforzado con fibras; y la madera contrachapada o triplay, que tiene capas alternas de chapa de madera, es un compuesto laminar (Hermida, 2011).

2.4 Métodos para la preparación de películas poliméricas

Las técnicas para conformar polímeros en formas útiles dependen en gran medida de la naturaleza del polímero, en particular, si es termoplástico o termoestable. Se emplea una gran diversidad de técnicas para conformar polímeros termoplásticos (Hermida, 2011).

2.4.1 Casting

Proceso mediante el cual un líquido es vertido en un molde y dejado para su reacción, curado o endurecimiento para formar un objeto rígido que reproduce la cavidad del molde (Hermida, 2011).

2.4.2 Extrusión

Un mecanismo de tornillo fuerza el termoplástico caliente a través de un dado abierto (o boquilla) para producir formas sólidas, películas, laminas, tubos y aún bolsas plásticas. La extrusión puede ser empleada también para recubrir alambres y cables. (Hermida, 2011).

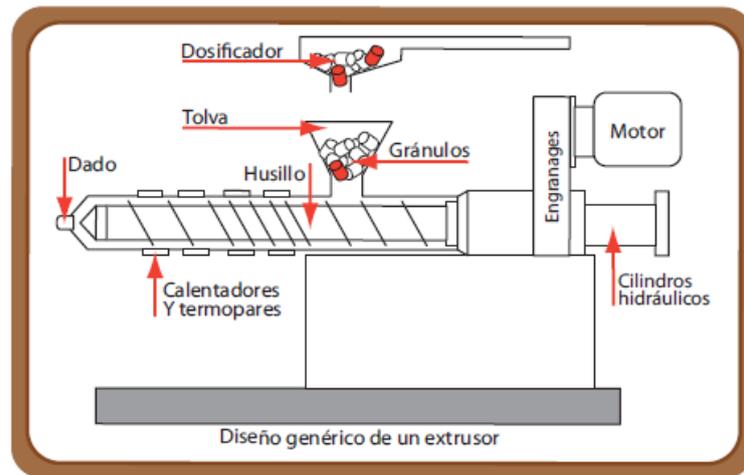


Figura 4. Obtención de películas poliméricas por método de extrusión

2.4.3 Moldeo

Los tipos de moldeo más importantes son el moldeo por soplado, moldeo por inyección, moldeo por compresión y el moldeo por transferencia. En el soplado, un globo caliente de polímero, llamado preforma, se introduce en un molde y es expandido contra las paredes del molde mediante un gas a presión. Este proceso se utiliza para producir botellas plásticas, recipientes y otras formas huecas. En el moldeo por inyección, los termoplásticos se calientan por encima de la temperatura de fusión y entonces mediante un émbolo o tornillo sinfín se los fuerza a llenar un molde cerrado. Este proceso es similar al moldeo en coquilla para los metales. El moldeo por compresión es un sistema de fabricación parecido a la forja, pero con plástico. Consiste en introducir entre dos moldes complementarios y calientes una pieza de polvo comprimido, que tomará la forma del molde al presionar las dos

partes del mismo. El calor del molde iniciará la reacción química llamada degradación. El moldeo por compresión se emplea con plásticos termoestables. Mediante esta técnica se fabrica material eléctrico, tapas de inodoros, mangos de cepillos, tapones de botellas, etc. En el moldeo por transferencia se emplea un doble intercambiador para los polímeros termo- rígidos. El polímero se calienta bajo presión en un intercambiador; después de fundido, el polímero se inyecta en el molde adyacente. Este proceso combina elementos del modelo por compresión y del moldeo por inyección (Hermida, 2011).

2.5 Plastificantes

Son moléculas de bajo peso molecular que, reduciendo la temperatura de transición vítrea, mejoran las propiedades y características que conforman al polímero. Los plastificantes son particularmente importantes para aquellos polímeros que tienen una Tg superior a la temperatura ambiente. Cuando se añade un plastificante, disminuye la viscosidad del material fundido, la temperatura de transición vítrea y el módulo de Young. (Smith, 2004)

2.5.1 Uso de plastificantes en polímeros naturales

Los plastificantes son una clase importante de compuestos no volátiles de bajo peso molecular que se utilizan ampliamente en las industrias de polímeros como aditivos. La función principal de tales sustancias es mejorar la flexibilidad y la procesabilidad de los polímeros al reducir la temperatura de transición de segundo orden, la temperatura de transición vítrea (Tg). El consejo de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) definió un plastificante como "una sustancia que se incorpora en un material (generalmente un plástico o elastómero) para aumentar su flexibilidad, trabajabilidad o su capacidad de alargamiento ". Estas sustancias modifican la tensión de deformación, dureza, densidad, viscosidad y carga

electrostática de un polímero, al mismo tiempo que aumentan la flexibilidad de la cadena del polímero, la resistencia a la fractura y la constante dieléctrica.

2.5.2 Tipos de plastificantes

Por lo general, los biopolímeros y plastificantes son higroscópicos y, por lo tanto, el contenido de humedad de la película se ve afectado por las condiciones ambientales. Además, el agua es el principal disolvente en la tecnología de biopolímeros naturales. Sus moléculas reducen la T_g y aumentan el volumen libre de biomateriales, por lo que se consideran plastificantes.

Además del agua, los plastificantes más utilizados son polioles, mono, di y oligosacáridos. Se ha encontrado que los polioles son particularmente eficaces para su uso en polímeros hidrófilos plastificados. El glicerol (GLY) se incorporó casi sistemáticamente en la mayoría de las películas hidrocoloides. GLY es una molécula altamente higroscópica que generalmente se agrega a las soluciones formadoras de película para evitar la fragilidad de la película.

Glicerol

El glicerol es un polihidroxi alcohol ampliamente utilizado en las industrias Química, Farmacéutica y Cosmética en virtud de sus propiedades humectante, antisépticas, hidroscópicas y espesantes. Se trata de un líquido incoloro, viscoso y casi inodoro, que posee una temperatura de ebullición de $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una temperatura de fusión de $17,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. La fuerza de tensión superficial es menor que la del agua, pero mayor que la de muchos disolventes orgánicos; resulta soluble en agua y alcohol e insoluble en éter y cloroformo. (Yu, 2014).

En el campo de la tecnología farmacéutica, el glicerol es un disolvente de extraordinario valor, capaz de formar disoluciones concentradas y permanentes, imposibles de obtener con otros vehículos. Algunas de estas disoluciones se emplean como medicamentos en su forma original, en tanto otras se usan para preparar diluciones acuosas o alcohólicas de baja solubilidad en estos disolventes. Entre las

formas farmacéuticas que contienen glicerol en su composición se pueden citar: geles, lociones, supositorios y diferentes mezclas. (Yu, 2014).

El glicerol puede ser obtenido de lípidos complejos, por síntesis orgánicas, mediante la fermentación de los carbohidratos o a partir de derivados sintéticos resultantes de la refinación del petróleo. Tomando en consideración el aumento del precio de las materias primas utilizadas tradicionalmente para su obtención, se impone la búsqueda de nuevas y variadas fuentes. (Yu, 2014).

En este sentido, el perfil lipídico de las microalgas se caracteriza por la presencia de cantidades apreciables de lípidos neutros, principalmente glicéridos, que representan una fuente potencial de glicerol, además de haberse informado la existencia de glicerol libre en las células de un número considerable de especies. La microalga marina *Dunaliella salina* (Chloropyta, Chloropyceae) contiene cantidades significativas de glicerol, que pueden incrementarse en respuesta a un aumento de la presión osmótica externa. Esta especie ha sido estudiada intensamente en las últimas décadas como fuente de carotenos. (Yu, 2014).

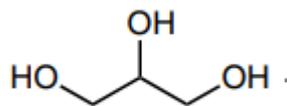


Figura 5. Molécula de Glicerol

Polietilenglicol (PEG)

Se trata de un polímero soluble en agua de elevado peso molecular capaz de formar puentes de hidrógeno con 100 moléculas de agua por cada molécula de PEG. El PEG, PEO y POE se refieren a un oligómero o polímero de óxido de etileno. Los tres nombres son químicamente sinónimos, pero históricamente se prefiere el PEG en el campo biomédico, mientras que el PEO es más frecuente en el campo de la química de polímeros. Debido a que diferentes aplicaciones requieren diferentes longitudes de cadena de polímero, PEG ha tendido a referirse a oligómeros y polímeros con una masa molecular inferior a 20,000 g / mol, PEO a polímeros con una masa molecular

superior a 20,000 g / mol, y POE a un polímero de cualquier masa molecular. Los PEG se preparan por polimerización de óxido de etileno y están disponibles comercialmente en un amplio rango de pesos moleculares desde 300 g / mol hasta 10,000,000 g / mol. (Rosas, 2012).

PEG y PEO son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión, dependiendo de sus pesos moleculares. Si bien PEG y PEO con diferentes pesos moleculares encuentran uso en diferentes aplicaciones, y tienen diferentes propiedades físicas (por ejemplo, viscosidad) debido a los efectos de la longitud de la cadena, sus propiedades químicas son casi idénticas. Recientemente se ha demostrado que el PEG de muy alta pureza es cristalino, lo que permite la determinación de una estructura cristalina por difracción de rayos X. (Rosas, 2012).

El PEG es soluble en agua, metanol, etanol, acetonitrilo, benceno y diclorometano, y es insoluble en dietil éter y hexano. Está acoplado a moléculas hidrófobas para producir surfactantes no iónicos. (Rosas, 2012).

Los PEG y los metoxipolietilenglicoles son fabricados por Dow Chemical bajo el nombre comercial de Carbowax para uso industrial, y Carbowax Sentry para uso alimentario y farmacéutico. Varían en consistencia de líquido a sólido, dependiendo del peso molecular, como lo indica un número que sigue al nombre. Se utilizan comercialmente en numerosas aplicaciones, incluidos los surfactantes, en alimentos, en cosméticos, en productos farmacéuticos, en biomedicina, como agentes dispersantes, como disolventes, en ungüentos, en bases de supositorios, como excipientes de comprimidos y como laxantes. (Rosas, 2012).



Figura 6. Molécula de polietilenglicol.

Propilenglicol (PPG)

El propilenglicol fue descrito por primera vez en el año 1859 por Charles Wurtz, científico que también sintetizó el glicol etilénico que tuvo una gran difusión y mayor fama. (Barbieri, 2001)

Durante la primera década del siglo XX, se emprendieron los primeros estudios de toxicología sobre esta familia de alcoholes y se llegaron a las primeras confirmaciones de escasa toxicidad para el propilenglicol. En 1932, el PPG empezó a reemplazarse por el glicol etilénico, ya que diferentes estudios arrojaron que este tiene una mayor toxicidad, por esta razón se utilizó el PPG como vehículo para el suministro del bismuto en el tratamiento de la sífilis y de la neurosífilis. (Barbieri, 2001)

Hoy en día se emplea principalmente en el sector alimentario, como aditivo en la preparación de varios alimentos y sobre todo en el sector de la pastelería. Además, se utiliza también como conservante para prevenir el moho y hongos en los alimentos líquidos, mientras que, en los alimentos empacados, lleva a cabo una acción humidificante que contribuye a mantener el producto hidratado y crujiente. También es ampliamente utilizado en el campo farmacéutico como vehículo para suministro de fármacos con baja solubilidad en agua, estabilizante para las vitaminas, bacteriostático y fungistático en la composición de pastas y pomadas. Este amplio uso es gracias a su baja toxicidad tanto en suministro oral como por vía intravenosa. Debido a su propiedad higroscópica, también es utilizado en fórmulas de productos cosméticos. Gracias a su versatilidad y a su seguridad ha sido avalado por la FDA y por la Organización de las Naciones Unidas para la alimentación (FAO) para incluirlo en la lista de aditivos alimentarios desde 1963. (Barbieri, 2001)

El PPG nombrado también como 1,2 propanodiol y 1,2 dehidroxipropano, es un alcohol deshidratado que presenta dos formas de isoméricas con actividad diferente. Su fórmula química es $C_3H_8O_2$ y la fórmula de su estructura se presenta en la siguiente figura:

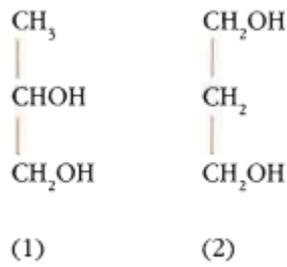


Figura 7. Molécula de propilenglicol.

El PPG puro se presenta como un líquido incoloro, inodoro con un sabor tenue, aunque muy característico el cual es levemente viscoso. Tiene una densidad muy similar al agua, es soluble en ella y tienen una buena afinidad al igual que con el glicerol, metileno, etileno, acetona, éter, cloroformo y etilacetato. (Fernandez, 2018)

La ruta comercial para producir propilenglicol es mediante la hidratación del óxido de propileno derivado del propileno mediante el proceso de clorhidrina o el proceso de hidroperóxido. Una forma interesante de producir propilenglicol es a partir de materias primas renovables. La más común es a través de la hidrogenolisis de azúcares o alcoholes de azúcar a altas temperaturas y presiones en presencia de un catalizador metálico que produce propilenglicol y otros polioles inferiores. Otros usos típicos del propilenglicol son las resinas de poliéster insaturado, fluidos funcionales (anticongelante, descongelación y transferencia de calor), detergentes líquidos, humectantes de tabaco, sabores y fragancias, cuidado personal, pinturas y piensos. El mercado de anticongelantes y deshielo está creciendo debido a la preocupación por la toxicidad de los productos a base de etilenglicol para humanos y animales también. (Barbieri, 2001)

2.6 Técnicas de caracterización de polímeros

2.6.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Desde la década de los 70's, la técnica de adquisición de datos por transformada de Fourier en el espectro infrarrojo (FTIR) ha revolucionado los métodos de análisis y el manejo de las muestras. Ha llegado a ser una técnica alternativa para el análisis de alimentos, de manera que resulta una herramienta muy útil para seguir y explicar los cambios en el producto durante su transformación. (Schmitt, 1998).

Basado en el contenido de información química, la longitud de onda del rango entre 2.5 y 20 μm es de especial interés. Esta región se conoce como infrarrojo medio. Conforme a la mecánica cuántica, la molécula puede tomar una cantidad de energía para alcanzar la primera excitación vibratoria y los recubrimientos de superficie se retiran de su soporte y estado. Una molécula que se irradia con un espectro continuo de energía infrarroja puede absorber los cuantos de luz que tienen esta energía. El espectro de la radiación restante muestra una banda de absorción a una frecuencia, mostrando complejos movimientos vibratorios y rotacionales de las moléculas. (Schmitt, 1998).

Las vibraciones que modulan el momento dipolo molecular son visibles en el infrarrojo. Se discriminan diferentes formas de vibraciones, que surgen de diferentes fuerzas de unión y ángulos de unión de los átomos en una molécula. Así, las moléculas complejas muestran numerosas opciones de vibraciones internas. En general, la frecuencia de una banda de absorción en el espectro aumenta con la constante de fuerza de la unión y disminuye con la masa del átomo. Las bandas de vibración que pueden correlacionarse con enlaces simples o grupos funcionales de una molécula son de gran utilidad en la identificación de compuestos desconocidos. Ha sido aceptado internacionalmente que las posiciones de las bandas de absorción se expresan en números de onda [cm^{-1}], que es el recíproco de la longitud de onda. Esta expresión tiene la ventaja de ser directamente proporcional a la energía absorbida. (Schmitt, 1998).

Esto permite la interpretación de un espectro según un patrón aproximado: grupos funcionales de moléculas absorben un rango entre 4000 y 1500 cm^{-1} ; dobles y triples enlaces muestran números de onda más altos que los enlaces simples. El rango inferior a 1500 cm^{-1} es significativo para la deformación-vibraciones de flexión y anillo. Estos pueden ser muy específicos para una sustancia o para diferentes tipos de sustitución. Este rango se conoce frecuentemente como "la región de huella digital" de un espectro. Un fondo teórico para el análisis espectral y la interpretación es proporcionado por varios libros de texto modernos (Diem, 1994; Urban, 1994; Schrader, 1995) y literatura clásica (Herzberg, 1949, 1950).

Los principios básicos y ventajas de la instrumentación y la teoría de la espectroscopia FTIR moderna son explicados por Diem (1994) y Griffiths y deHaseth (1986). Brevemente, en la espectroscopia FTIR de radiación se registra simultáneamente en todas las longitudes de onda por una modulación interferométrica (por ejemplo, interferómetro de Michelson). (Schmitt, 1998).

Un interferograma es el resultado de la detección de la señal y contiene toda la información de la muestra sobre las longitudes de onda. Luego se calcula rápidamente el espectro de la muestra del interferograma por la transformada de Fourier por medio de algoritmos matemáticos elaborados (Diem, 1994; Urban, 1994; Schrader, 1995)

2.6.2 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es el análisis térmico más popular. Esta es una técnica relativamente nueva; su nombre existe desde 1963. El término DSC simplemente implica que durante una temperatura lineal (rampa), se puede obtener información calorimétrica cuantitativa en la muestra. De acuerdo con la norma E473 de ASTM, DSC es una técnica en la cual la diferencia de la tasa de flujo de calor en una sustancia y una referencia se mide como una función de la temperatura, mientras que la muestra se somete a una temperatura controlada por un programa. (Menczel, 2009).

DSC se refiere a dos técnicas de análisis térmico similares, pero algo diferentes. Una particularidad de estas técnicas es que las diversas temperaturas características, la capacidad calorífica, las temperaturas de fusión y cristalización y el calor de fusión, así como los diversos parámetros térmicos de las reacciones químicas, puede determinarse a velocidades de calentamiento o enfriamiento constantes. Desde la década de 1960, la aplicación de DSC creció considerablemente, y hoy en día el número de publicaciones que reportan DSC debe ascender a más de 100,000 anualmente. (Menczel, 2009).

Las principales aplicaciones de la técnica DSC son en la industria de los polímeros y en la farmacéutica. Aunque también la química inorgánica y orgánica también se han beneficiado significativamente de la existencia del DSC. Entre las aplicaciones de DSC es necesario mencionar la fácil y rápida determinación de la temperatura de transición vítrea, la capacidad calorífica salta en la transición vítrea, temperaturas de fusión y cristalización, calor de fusión, calor de reacción, determinación rápida de la pureza, rápidas mediciones de la capacidad calorífica, caracterización de termoestables y medidas de transiciones de cristal líquido. La evaluación cinética de las reacciones químicas, como el curado, la degradación térmica y termo-oxidativa también es posible. Además, la cinética de la cristalización del polímero puede ser evaluada. (Menczel, 2009).

Últimamente, entre los usuarios más recientes de DSC se pueden encontrar la industria alimentaria y la biotecnología. A menudo se desarrollan instrumentos específicos DSC para estos consumidores. (Menczel, 2009).

La técnica de DSC es extremadamente útil cuando solo está disponible una cantidad limitada de muestra, ya que solo se necesitan miligramos para las mediciones. El DSC ayuda a las condiciones de procesamiento, ya que es relativamente fácil de imprimir la historia mecánica y térmica de los polímeros. (Menczel, 2009).

2.6.3 Ensayo mecánico por máquina universal

El ensayo mecánico más empleado para caracterizar la respuesta mecánica de un material es el de tracción. Este ensayo consiste en disponer una muestra de sección

transversal constante (cilíndrica o prismática, maciza o hueca) en una máquina de ensayos. Esta máquina es la encargada de estirar o comprimir la muestra a una velocidad constante. Para realizar esta tarea la máquina deberá incrementar la fuerza que aplica sobre la muestra. Entre las propiedades mecánicas que pueden medirse mediante un ensayo de tracción se destacan: la elongación a la rotura y la tensión de rotura. Si la tensión de rotura es alta diremos que el material es resistente y si es baja lo llamaremos débil. Por su parte, si la elongación a rotura es pequeña diremos que el material es frágil mientras que si se deforma mucho antes de romperse hablaremos de un material dúctil. (Uceta, 1991).

2.6.4 Opacidad

La opacidad de un material es la inhabilidad de transmitir luz, teniendo una transmitancia de luz de cero, con materiales en capa fina, la opacidad depende del espesor, también se entiende la condición en la cual una materia impide parcial o totalmente el paso del haz de luz. (SEMARNAT, 2006)

Un material presenta opacidad cuando no deja pasar fácilmente la luz. La opacidad es una propiedad óptica de la materia, que tiene diversos grados y propiedades (Oregel-Zamudio et al., 2016).

2.6.5 Microscopía electrónica de barrido

El análisis de imágenes es una herramienta muy útil en la medición del tamaño de partículas y de la forma de la misma. Con el empleo del microscopio electrónico de barrido o del microscopio óptico, es posible obtener imágenes bidimensionales que pueden ser procesadas por medio de esta técnica, su uso más frecuente es para determinar la morfología, aspecto de la superficie y tamaño. (Monsalve, 2011)

El análisis de imágenes obtenidas por medio de la microscopía electrónica de barrido (SEM), puede ser empleado como herramienta en la determinación de la morfología y tamaño de partículas en diferentes materiales. (Monsalve, 2011)

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3. Materiales y métodos

3.1 Reactivos

Los materiales utilizados en el presente trabajo fueron PLA 4043D, peso molecular 67 kDa; 2,2,2-Trifluoretanol $\geq 99\%$ de pureza (marca Sigma Aldrich); propilenglicol $\geq 99.5\%$ de pureza (marca FAGA lab); polietilenglicol (marca Aldrich chemistry); polietilenglicol diglicidil éter (marca Aldrich chemistry) y glicerol $\geq 99\%$ de pureza (marca Sigma life science).

3.2 Metodología

3.2.1 Obtención de películas de PLA por método de evaporación de solventes

Las películas de PLA fueron obtenidas por evaporación de solventes en placas Petri siguiendo la metodología propuesta por Yuniarto-Kurniawan et al. en 2014. Primeramente, para la preparación de la solución polimérica se pesaron 0.5 g de PLA y se colocaron en frascos reactivos para posteriormente ponerse bajo agitación magnética. Después se añadieron 10 mL de 2,2,2-Trifluoretanol para así formar la solución de 5 % p/p de PLA. Una vez homogenizada la mezcla, se procedió a preparar las distintas soluciones a diferentes concentraciones de nuestra gama de plastificantes. Para las soluciones de 10% p/p realizando los cálculos estequiométricos, la masa requerida de plastificantes fue de 1.52 g. Para las soluciones de 5% p/p la masa requerida de plastificantes fue de 0.7226 g. Para las soluciones de 1% p/p la masa requerida de plastificantes fue de 0.1386 g. Para las soluciones de 0.5% p/p la masa requerida de plastificantes fue de 0.068995 g. Para las soluciones de 0.3% p/p la masa requerida de plastificantes fue de 0.04131 g. Una vez pesadas las cantidades, se añadió a los frascos y de nuevo se sometió a la agitación magnética. Por último, se vertieron las mezclas ya homogenizadas a las placas Petri y se calentaron en una estufa a 60°C. Transcurridas 14 horas aproximadamente se retiraron las placas de la estufa y, con ayuda de una espátula,

las películas fueron desprendidas de sus contenedores.

3.3 Medición de las muestras por la técnica de FTIR

Para someter las películas a pruebas de FTIR se prepararon muestras de unos 5 mg aproximadamente y se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier GX de Perkin Elmer proporcionado por el departamento de polímeros de la Universidad de Sonora. Además, se sometió a todas las materias puras involucradas utilizando la misma cantidad y para el caso de las sustancias líquidas se utilizó alrededor de un mL.

3.4 Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

En esta prueba, se prepararon muestras de 9 mg aproximadamente y se utilizó un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC 8500 PERKIN ELMER proporcionado por el departamento de polímeros de la Universidad de Sonora.

3.5 Ensayo mecánico por máquina universal

Una vez obtenidas las películas mediante el método de evaporación de solventes se procedió a cortarlas en muestras de geometría según nos indica la norma ASTM. Después se sometieron a un ensayo de tensión en una máquina universal de pruebas mecánicas United SSTM-5kN (Huntington Beach, CA, USA) con una velocidad de desplazamiento de 10 mm min^{-1} el cual fue proporcionado por el departamento de polímeros de la Universidad de Sonora.

3.6 Opacidad

En esta medición, se utilizó un espectrofotómetro Cary UV-Vis proporcionado por el Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos (DIPA). Se tomaron 10 muestras y se obtuvo un espesor promedio con el que posteriormente se calculó la transparencia dividiendo la absorbancia entre este espesor.

3.7 Microscopía electrónica de barrido

Mediante este análisis se analizó la morfología de las superficies de las películas preparadas. Las muestras se fijaron en el porta muestras por medio de laminillas de carbón para posteriormente analizarlos por SEM cuyo modelo fue JEOL 5410LV (Tokyo, Japan), equipado con un sistema INCA dispersive X-ray detector (Oxford Instruments, Austin, TX, USA), operado en un voltaje de 20 kV.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Resultados y discusión

4.1 Determinación del plastificante óptimo para las películas de PLA por casting.

Se obtuvieron películas por casting de PLA a diferentes concentraciones de glicerol, polietilenglicol, polietilenglicol adicionado con DCE y propilenglicol, los cuales fueron caracterizados con diferentes técnicas. Se optó por la concentración de 0.3 % (P/P) ya que a simple vista esta era la que lograba un aspecto más homogéneo en todas las películas.

4.2 Propiedades mecánicas

Se realizaron 10 pruebas por cada plastificante. Los resultados arrojaron que la adición de plastificantes afecta de manera importante el módulo de Young, o módulo de elasticidad, el cual se incrementó entre un 70 % y hasta un 100% en el caso del glicerol, así como también modifica parámetros como el esfuerzo a la tensión, deformación a la fractura y deformación al punto de fluencia.

El módulo de Young es la pendiente de la región lineal de la curva estrés vs extensión y el cual guarda relación con la energía de los enlaces atómicos. Una pendiente elevada nos dice que se necesita grandes fuerzas para separar sus átomos y lograr que el material se deforme. El módulo de elasticidad también está relacionada la rigidez, ya que, si este es grande, se requerirá un mayor esfuerzo para lograr cambios en sus dimensiones. La siguiente grafica muestra un comparativo entre la película de PLA sin plastificante, y como la adición de estos aumenta significativamente el módulo de Young.

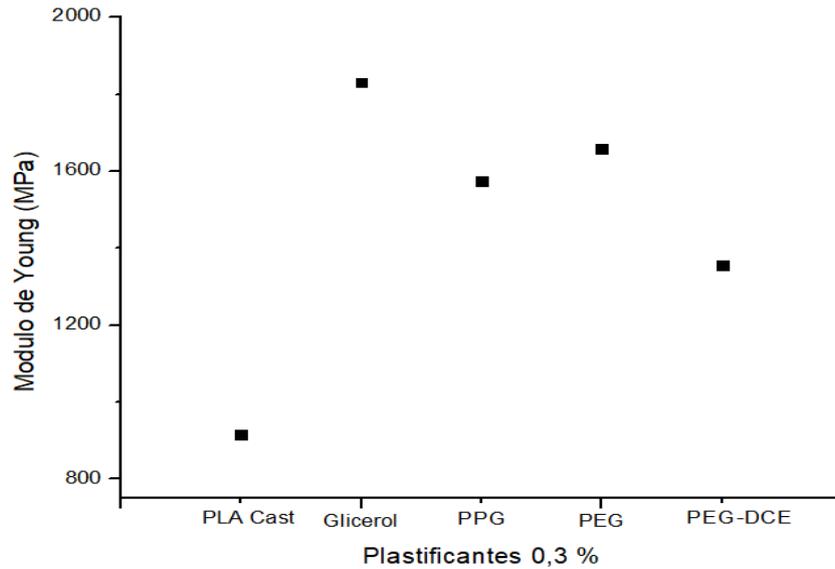


Figura 8. Grafica del efecto de los diferentes plastificantes en el Modulo de Young

Podemos apreciar que en la gráfica de la fig. 8, la película de PLA puro tiene un módulo de Young de 915.005 MPa, mientras que, con el glicerol, que fue el que tuvo mejores resultados, su valor es de 1830.67 MPa. Como ya se mencionó anteriormente, el aumento en el módulo de elasticidad tiene una relación con la energía de los enlaces atómicos. En este caso, la presencia de plastificantes produce un reacomodo en las cadenas del PLA que a su vez generan fuerzas de van der Waals, así como puentes de hidrogeno. En la tabla 2 se presenta el análisis estadístico de las muestras sometidas a pruebas mecánicas las cuales indican que el PLA con los plastificantes tienen diferencia significativa con el PLA puro, y entre ellos no hay esta diferencia ante las pruebas mecánicas en función al módulo de Elasticidad y el esfuerzo a la tensión.

La siguiente grafica muestra los resultados del esfuerzo máximo que soporto la película, es decir, el esfuerzo a la tensión.

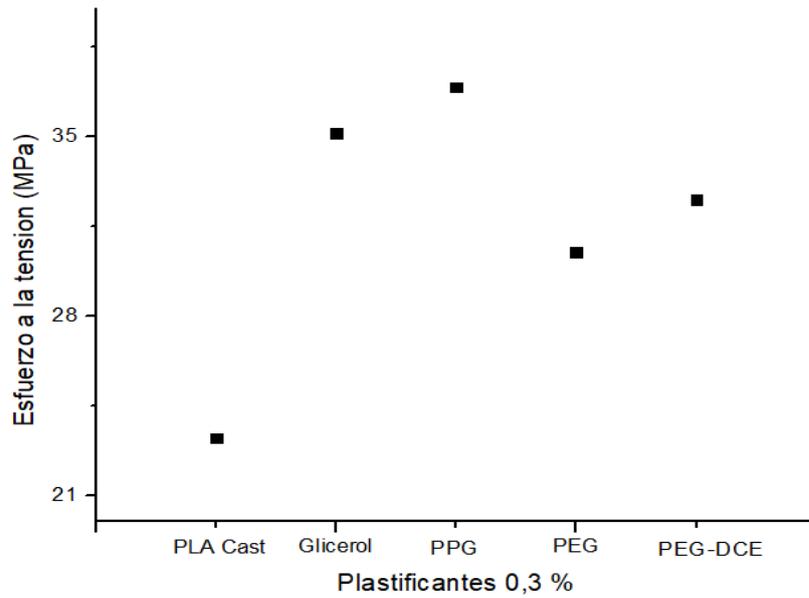


Figura 9. Grafica del efecto de los diferentes plastificantes en el esfuerzo a la tensión

Podemos observar que al igual que como ocurre con el módulo de elasticidad, la adición de plastificantes también mejora la resistencia máxima de la película, siendo el propilenglicol el que tuvo mejores resultados, aunque con una pequeña diferencia con respecto al glicerol.

Tabla 1. Resultados de pruebas mecánicas.

Resultados de las pruebas mecánicas		
Películas	Módulo de Elasticidad (MPa)	Esfuerzo a la tensión (MPa)
PLA cast	915,005 ± 319,89	23,272 ± 3,799
Glicerol 0,3 %	1830,67 ± 516,50	35,154 ± 4,101
PPG 0,3 %	1573,63 ± 283,64	36,94 ± 5,015
PEG 0,3 %	1659,01 ± 445,92	30,503 ± 6,28
PEG-DCE 0,3 %	1356,28 ± 357,26	32,558 ± 8,474

Tabla 2. Resultados de análisis ANOVA.

Resultados de las pruebas mecánicas análisis ANOVA		
Películas	Módulo de Elasticidad (MPa)	Esfuerzo a la tensión (MPa)
PLA	915.005 ± 319.89 ^b	23.272 ± 3.799 ^b
Glicerol	1830.67 ± 516.50 ^a	35.154 ± 4.101 ^a
PPG	1573.63 ± 283.64 ^a	36.94 ± 5.015 ^a
PEG	1659.01 ± 445.92 ^a	30.503 ± 6.28 ^a
PEG-DCE	1356.28 ± 357.26 ^{a,b}	32.558 ± 8.474 ^{a,b}

4.3 Resultados del efecto de plastificante por FTIR

Se realizaron pruebas por FTIR con el fin de diferenciar los espectros de las sustancias involucradas tanto en forma pura como en mezcla. La figura 10 muestra el espectro de FTIR para las muestras de PLA y 2,2,2-trifluoroetanol las cuales se utilizaron para la formación de películas de PLA por el método de evaporación de solventes y el objetivo de analizarlas es para observar si hay remanente de 2,2,2-trifluoroetanol en las películas.

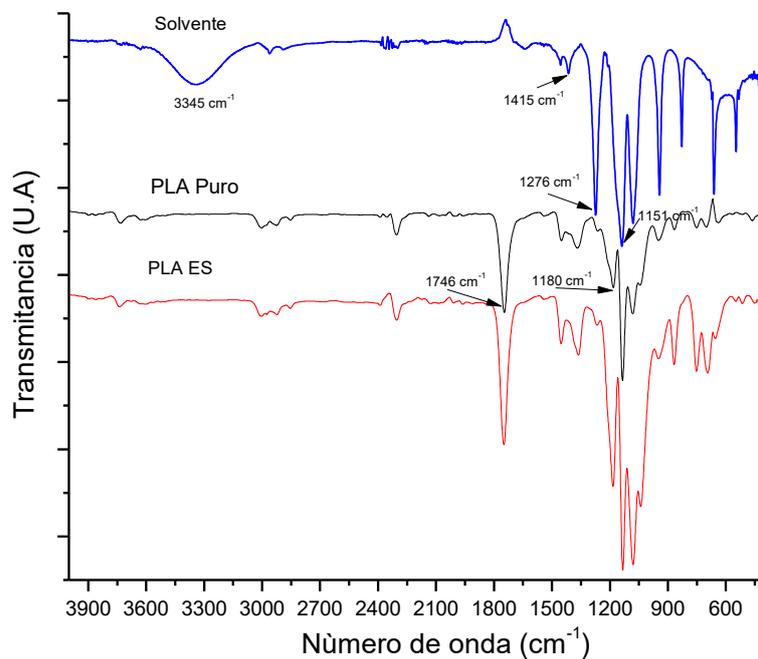


Figura 10. Grafica de los espectros del 2,2,2-trifluoroetanol, del PLA puro y del PLA obtenido por casting.

El 2,2,2-trifluoroetanol, tiene tres picos a 1415 cm⁻¹, 1276 cm⁻¹ y 1152 cm⁻¹, que corresponden a C-F stretching y C-H bending. Entre 3000 y 3600 cm⁻¹, se encuentra el O-H stretching. El PLA muestra una señal entre 1780 y 1680 cm⁻¹ para el C=O stretch. El pico a 1180 cm⁻¹ que pertenecen a el estiramiento del C-O-C del PLA y a 1450 cm⁻¹ asignado al grupo -CH₃.

La película de PLA formada por el método de evaporación de solventes muestra los picos característicos del PLA y lo que nos da una clara señal de que no hay remanente es la señal entre 3000 y 3600 cm^{-1} que pertenece al O-H del solvente.

En la Figura 11 se presentan los espectros del glicerol y PPG además de PLA-PPG y PLA-glicerol. El PLA muestra una señal entre 1780 y 1680 cm^{-1} para el C=O stretch. El pico a 1180 cm^{-1} que pertenecen a el estiramiento del C-O-C del PLA. El glicerol presenta picos a 3313,2976,2925 y 2876 cm^{-1} , el primer corresponde al -OH mientras que el de 2876 corresponde al C-H. El propilenglicol (PPG), y su composito PLA-PPG tienen sus respectivas señales de los compuestos que lo forman sin ningún recorrimiento o aparecimiento de señales que muestren una interacción química entre los materiales. El PLA y GLY (composito), muestra señales que se recorren sin embargo no son tan significativas para concluir que haya una interacción entre los materiales.

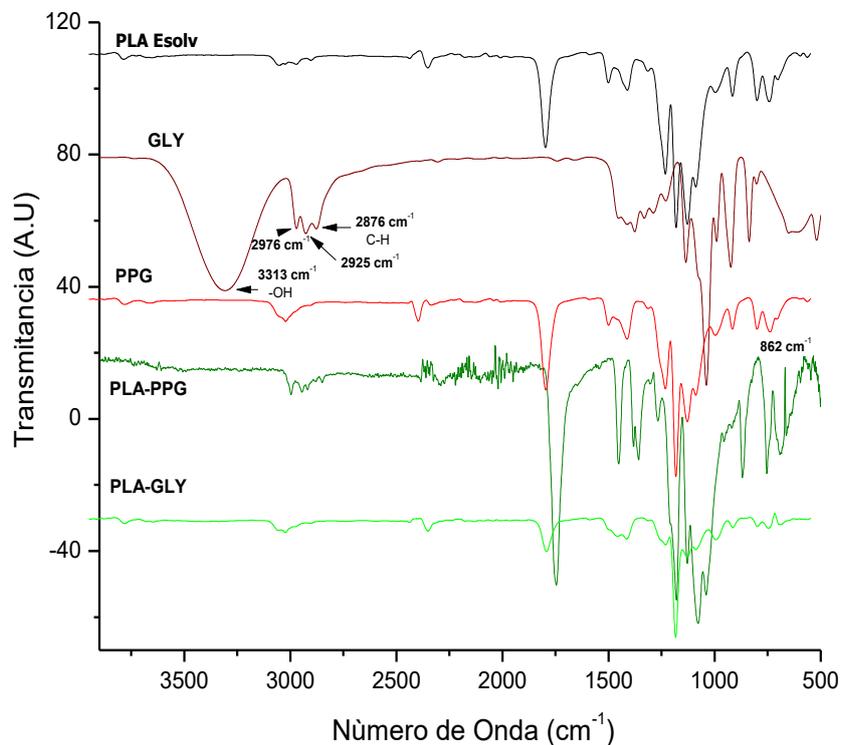


Figura 11. Grafica de los espectros del PLA obtenido por casting, glicerol puro, propilenglicol puro y de las películas de PLA-PPG Y PLA-GLY.

La figura 12 se muestra el espectro del PLA, PEG, PEGDCE y sus compositos (PLA-PEG, PLA-PEGDCE), el PLA muestra las señales características ya anteriormente señaladas, el PEG tiene señales a 3407 y 1280 cm^{-1} , que corresponde al $-\text{OH}$ y $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ respectivamente. El PEGDCE, muestra la banda de absorción del $-\text{OH}$ a 3410 cm^{-1} , el $-\text{CH}$ a 2878 cm^{-1} , $-\text{CH}_2$ a 1460 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}$ a 1150 cm^{-1} , $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ lineal a 1096 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , $-\text{CH}-$ epoxy cíclico a 1647 cm^{-1} y grupo epoxy a 837, 1238 cm^{-1} . Y los compositos muestra las bandas características de cada material sin observar cambios significativos en los compuestos debido a una interacción química.

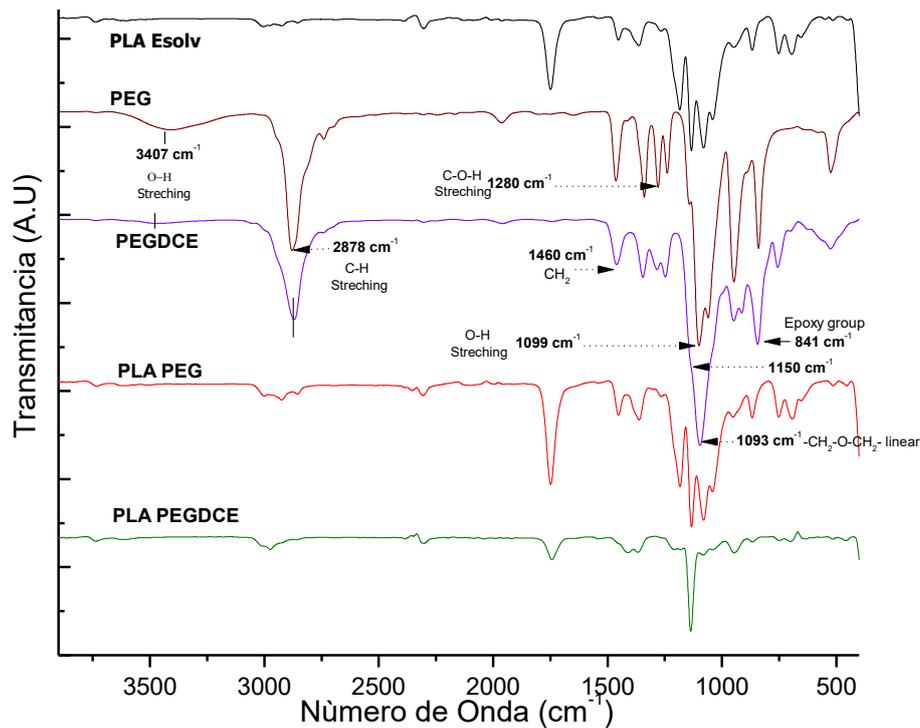


Figura 12. Grafica de los espectros del PLA obtenido por casting, polietilenglicol puro, polietilenglicol-DCE puro y de las películas de PLA-PEG Y PLA-PEG-DCE.

4.4 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido nos ayudara en el análisis micro estructural de la superficie de los materiales para observar la interacción del polímero-plastificante.

El PLA sin plastificante muestra una morfología sin aglomeraciones en su superficie, no tiene defectos visibles lo cual indica que la posible evaporación del solvente no afecta a la calidad de las películas, la muestra b) se le agrego glicerol como plastificante, sin embargo, se puede observar una morfología con dos fases (pequeñas esferas distribuidas uniformemente) lo que sugiere que los dos materiales tanto el PLA y el glicerol son inmiscibles entre ellos, sin embargo no significa que sus propiedades mecánicas no puedan ser beneficiadas. El PLA-PEG (figura c), muestra una superficie sin defectos y la morfología es un tanto rugosa sin embargo no se observa a detalle el efecto del plastificante en este material. En la siguiente muestra (PLA-PPG) (figura d), se observa una superficie más homogénea sin observar diferencia de fases lo que pudiera aumentar a sus propiedades mecánicas debido a la tensión. Y por último la muestra de PLA-(PEG-DCE) (figura e), se puede observar fases misciblemente compatibles y algunas zonas no cubiertas por esta miscibilidad lo cual pudiera afectar en estas zonas en sus propiedades mecánicas

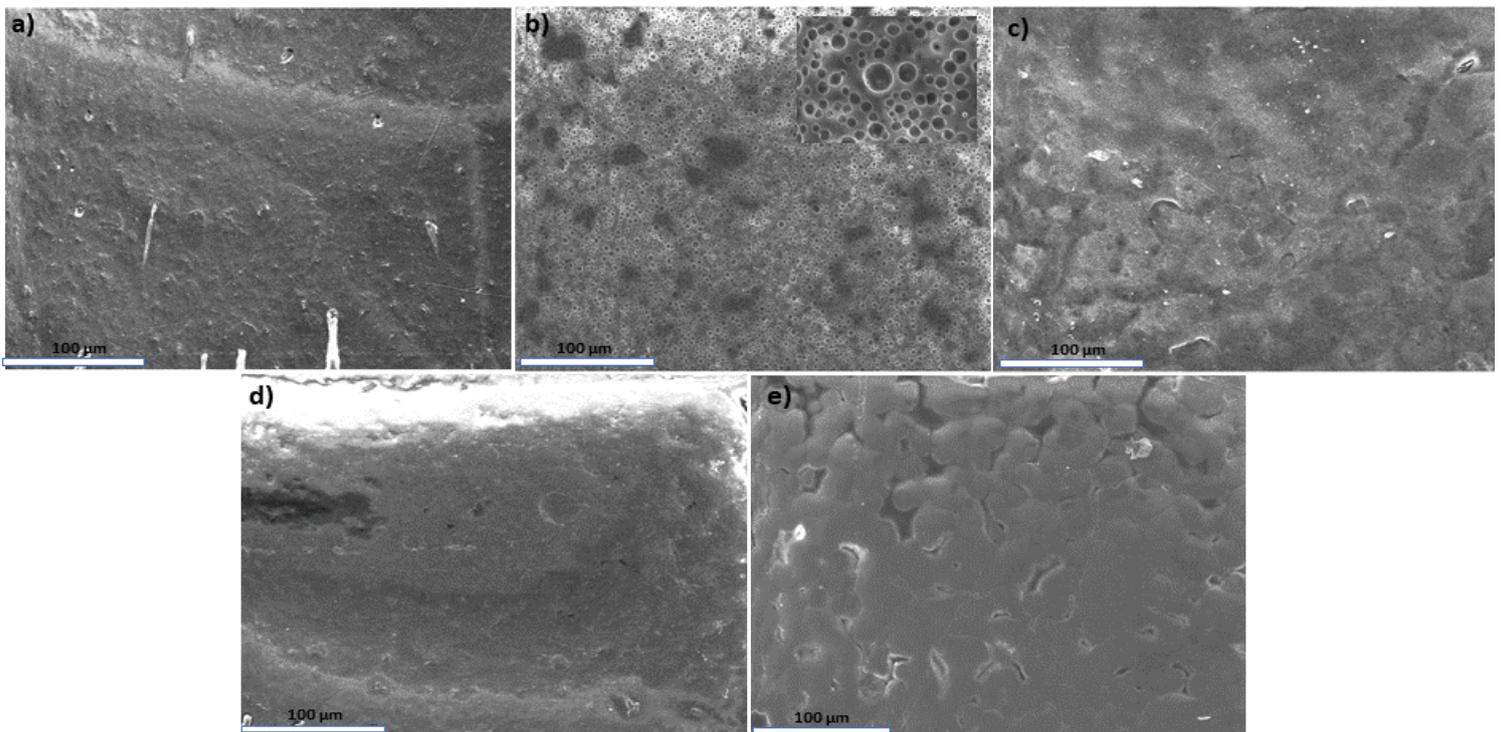


Figura 13. Fotografía que muestra el efecto de los plastificantes en la superficie de las películas a 100μm.

4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Figura 14 podemos observar el grafico correspondiente al análisis por DSC, el cual nos indica el valor de Tg para la muestra de PLA y PLA con plastificantes. El grafico nos indica una disminución de la Tg para las muestras con PEG y PEGDCE con una mayor disminución para esta última. El PLA, PLA-PPG y PLA-Glicerol no se ve afectada la Tg significativamente, el cual sugiere propiedades similares.

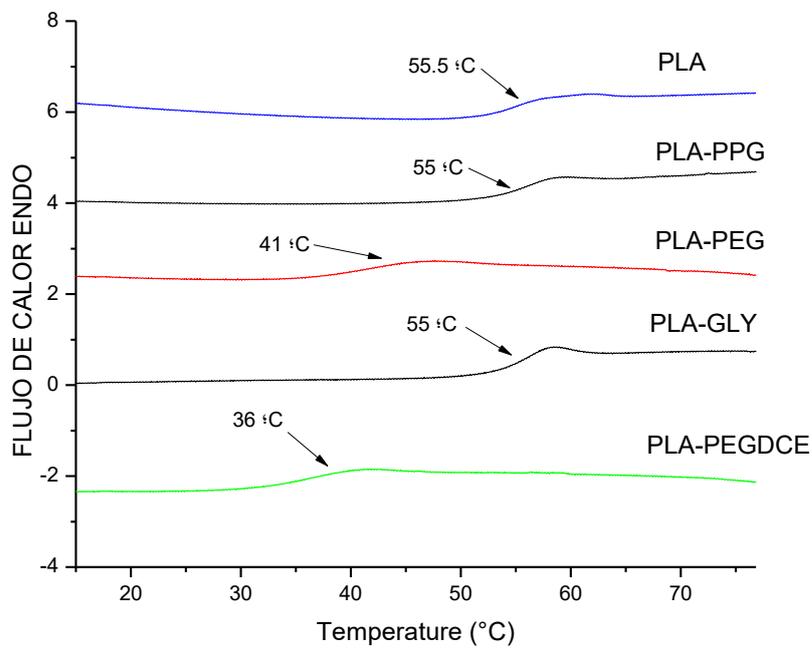


Figura 14. Grafico DSC PLA y sus compósitos.

4.6 Opacidad

Las películas obtenidas mostraron valores de opacidad entre 1.40 mm^{-1} y 7.07 mm^{-1} . El valor más bajo se encontró en la película de PLA sin plastificante, mientras que el mejor resultado de transparencia lo obtuvo el polietilenglicol, con una opacidad de 2.52 mm^{-1} . Las tablas 3 y 4 muestran los valores medidos de los espesores de cada película con y sin plastificantes y los resultados de opacidad respectivamente.

Tabla 3. Espesor de películas.

ESPEORES DE PELICULAS PARA MEDIR OPACIDAD					
PELÍCULAS CON Y SIN PLASTIFICANTES					
PLA (mm)	PEG (mm)	PEG-DCE (mm)	PPG (mm)	GLY (mm)	Desviación estándar
0.1	0.09	0.17	0.13	0.2	
0.08	0.08	0.14	0.11	0.2	
0.07	0.13	0.15	0.11	0.2	
0.16	0.09	0.22	0.12	0.1	
0.14	0.1	0.18	0.11	0.1	
0.14	0.14	0.18	0.13	0.11	
0.1	0.1	0.11	0.15	0.12	
0.07	0.1	0.11	0.14	0.11	
0.06	0.12	0.13	0.15	0.13	
0.14	0.23	0.18	0.15	0.15	
0.11	0.21	0.15	0.15	0.15	
0.09	0.18	0.18	0.18	0.14	
0.105	0.13083	0.158333	0.13583	0.1425	0.03864

Tabla 4. Resultados de opacidad

OPACIDAD DE PELICULAS					
PLA	PEG	PEG-DCE	PPG	GLY	Desviación estándar
Abs.	Abs.	Abs.	Abs.	Abs.	
0.1534	0.313	0.652	0.694	1.0549	
0.2215	0.2948	0.6945	0.8315	1.0849	
0.173	0.4237	0.7024	0.6633	1.1568	
0.1172	0.3843	0.5985	0.2459	0.8866	
Promedio					
0.166275	0.35395	0.66185	0.608675	1.0458	0.11442
Trans.	Trans.	Trans.	Trans.	Trans.	Desviación estándar
1.460952	2.39235	4.1178	5.1092	7.4028	
2.1095	2.2532	4.3863	6.1214	7.6133	
1.6476	3.2384	4.4362	4.8832	8.1178	
1.1162	2.9373	3.78	1.8103	6.2217	
Promedio					
1.4082	2.5276	4.3134	5.3713	7.0793	0.75007

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5. Conclusiones y recomendaciones

Con respecto a las propiedades mecánicas y contrario a lo que se esperaba, estas se volvieron más rígidas con la adición de plastificantes. En cuanto a propiedades térmicas la adición de plastificantes no mejoró la temperatura de transición vítrea. Para el caso del propilenglicol y el glicerol, esta última se mantuvo constante, aunque si hubo una disminución significativa para el polietilenglicol de alto y bajo peso molecular. En opacidad, el aumento de esta fue proporcional al espesor, a excepción del PEG-DCE, por lo que en estudios posteriores es posible analizarlos tratando de igualar los espesores. La prueba de SEM nos reveló que hubo miscibilidad parcial entre el PLA y los plastificantes, esto, sumado a los resultados de FTIR, nos permite afirmar que no hubo reacción química entre los compuestos involucrados, por consiguiente, lo que se formó fueron compósitos y no reactantes. Es importante destacar que en la elaboración de estas películas el solvente no queda como remanente en el material.

Respecto a las concentraciones, fue evidente que la adición de plastificantes aumenta la rigidez de las películas, por lo que ya dependerá del uso o aplicación que se le quiera dar para considerar si se utilizan pocas o grandes cantidades de plastificante. En cuanto a la concentración de 0.3% que fue la que se estudió a detalle, se encontró que la adición de plastificantes a la película de PLA aumentó su rigidez, aunque no hay una diferencia significativa entre ellos según el análisis estadístico.

El espesor promedio requerido por cada plastificante fue el siguiente. Para la película de PLA-PPG: 0.13583 mm, PLA-GLY: 0.1425 mm, PLA-PEG: 0.13083 mm, PLA-PEGDCE: 0.1583 mm. Estos espesores se lograron utilizando la cantidad descrita en la metodología y utilizando moldes rectangulares de 5 cm de alto por 8.3 cm de largo.

La elaboración de películas de PLA por el método de evaporación de solventes resultó ser exitosa ya que las películas obtenidas presentaron en general un cambio interesante de propiedades que pueden beneficiar a ciertas aplicaciones dentro del campo de la salud o la industria de los alimentos, como lo pueden ser instrumentos

quirúrgicos en la medicina, odontología o veterinaria, o bien para empaques de alimentos que requieren una dureza superior a la mostrada por el PLA en estado puro.

Para estudios posteriores, se recomienda igualar los espesores de todas las películas como ya se mencionó anteriormente, ya que la opacidad de las mismas está ampliamente relacionada con este parámetro. También es de sumo interés analizar las propiedades que se expusieron en este trabajo, pero con diferentes métodos de obtención de películas, como puede ser extrusión, compresión, entre otras, para poder ser comparadas entre sí.

6. BIBLIOGRAFÍA

6. Bibliografía

Agrawal, C. M.; Niederauer, G. G.; Micallef, D. M.; Athanasiou, K. A. 1995. "The use of PLA-PGA polymers in orthopedics". En: Wise, D. L.; Trantolo, D. J.; Altobelli, D. E.; Yaszemski, M. J.; Greser, J. D.; Schwartz, E. R. (Ed.). Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering Part A. Materials, vol. 2. New York: Marcel Dekker, pp. 1055-1089.

Ashter, S. 2016. "Commercial Applications of bioplastics". En: Ashter, S. (ed.). Introduction to bioplastic engineering. William Andrew Publishing, Oxford, U. K. pp. 227-249.

Askeland, D. R. (1998). Ciencia e ingeniería de los materiales. México: International Thompson Editores.

Daniels, A. U.; Chang, M. K. O.; Andriano, K. P. y Heller, J. 1990. "Mechanical properties of biodegradable polymers and composites proposed for internal fixation of bone". Journal of Applied Biomaterials, v. 1, pp. 57-78.

De Cusa, Juan. "Aplicaciones del plástico en la construcción". Ed. CEAC. Barcelona.1979. Pag. 11

El ABC de los plásticos, María Laura Cornish Alvarez, Universidad Iberoamericana, 1997,ISBN 9688592838,138 pp

Gallardo, Montero.Pedro .Pablo. "Aspectos técnicos, teóricos y fundamentos del policloruro de vinilo (PVC) como soporte artístico e industrial". Pag. 14

González, P.; Medina, C.; Fama, L.; Goyanes, S. 2016. "Biodegradable and non-retrogradable eco-films base on starch-glycerol with citric as crosslinking agent". *Carbohydrate Polymers*, v. 138, pp. 66-74.

Revista Iberoamericana de polímeros, Sergio García volumen 10, enero 2009, Referencias históricas y evolución de los plásticos

Stares, S.; Boehs, L.; Fredel, M.; Aragonês, A. y Duek, E. 2012. "Self-reinforced bioresorbable polymer P(L/DL)LA 70:30 for the manufacture of craniofacial implant". *Polímeros*, vol. 22 no. 4, pp 378-383.

Élida Hermida. (2011). *Polímeros*. Buenos Aires, Argentina: Instituto Nacional De Educación Tecnológica.

Wendy Amass. (1998). *A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies*. *Polymer International*, 47, 89-144.

W. Smith, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 3rd ed. España.: Mcgraw Hill 2004.

JH. Gibbs, E.A.DiMarzio *J. Chem. Phys.* 28, 373 (1955), 28, 807 (1958) .

Joseph D. Menczel. (2009). *Thermal Analysis of Polymers*. New Jersey: John Wiley & Sons, INC.

Jürgen Schmitt, Hans-Curt Flemming. (1998). FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 41, 1-11.

Llorente Uceta y Hortza Zubiaga. (1991). "Técnicas de caracterización de polímeros". Madrid, España. UNED Ediciones.

Álvarez Monsalve. (2011). Empleo del Análisis de Imágenes Obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (meb) para la Determinación de la Esfericidad en las Partículas de PVC. *Acta Microscópica*, 20, 141-146.

Bin Yu. (2014). *Glycerol. Spotlight*, 25, 601-602.

Sara Barbieri. (2001). Rol del propilenglicol,: pruebas experimentales en el conejo. *Lagomorpha*, 115, 46-52.

Sonia Fernandez. (2018). Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reaccion: m - nitrobenzaldehido y 1,3 - propilenglicol en sintesis de 2 - (3 - nitrofenil) - 1,3 - dioxaciclohexano. Trujillo, Peru: Facultad de Farmacia y Bioquimica.

M.E. Rosas. (2012). FTIR aplicada durante la deshidratación osmótica de mango Ataulfo. *Superficies y vacío*, 25, 27-36.