

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS EXTRUIDAS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) Y QUITOSANO

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Q.B.C. Heidy Burrola Núñez

HERMOSILLO, SONORA

DICIEMBRE DE 2014

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.

FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis profesional de **Heidy Burrola Núñez**, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el Título de Maestro en Ciencia de Materiales.

Dra. Dora Evelia Rodríguez Félix
Presidente

Dra. Teresa del Castillo Castro
Secretaria

Dra. María Elisa Martínez Barbosa
Sinodal

Dr. Tomás Jesús Madera Santana
Sinodal externo

Dra. Francisco Rodríguez Félix
Sinodal suplente

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo.

Al CONACYT por el apoyo recibido para mis estudios de maestría.

A mi jurado, Dra. Teresa del Castillo Castro, Dr. Francisco Rodríguez Félix, Dra. María Elisa Martínez Barbosa y Dr. Tomas Madera Santana, por su valiosa aportación a la realización de este trabajo, así como su disponibilidad y todo su apoyo. Nada de esto sería posible sin ustedes. Gracias por aguantarme este tiempo. Fue un placer trabajar con ustedes como sinodales aprendí muchísimo de cada una de sus aportaciones.

A la Dra. Maribel Plascencia Jatomea por su gran apoyo en la parte microbiológica del trabajo. Sus asesorías fueron invaluable para el cumplimiento de los objetivos de esta investigación.

A la Dra. Karen Lillian Ochoa Lara quien siempre me ayudo con mis inquietudes académicas y personales y fuera la primera persona en platicarme sobre este posgrado. Más que una profesora siempre la vi como una amiga.

También quiero dar un gran agradecimiento al Dr. Ramón Moreno por su apoyo en espectroscopia de Infrarrojo, y a la Dra Silvia Burruel por su apoyo en las imágenes de microscopia electrónica de barrido.

A mis profesores favoritos que ni eran mis sinodales pero estuvieron siempre al pendiente de mi trabajo muchas gracias al Dr. Zefe y al Dr. Carmelo gracias por todo su apoyo.

A mi mentor de laboratorio, que estuvo ayudándome en las buenas y en las malas, gracias por tu tiempo Jesús Quiroz, nunca olvidare todo lo que hiciste por mí y por todos los que nos tocó compartir en el laboratorio contigo.

A mis compañeros de laboratorio: Fernando, Irela, Almita, Gaby, Federico, Salvador y nuestros visitantes Rafa, Luis y Jorge, que aunque yo no trabajara tanto como ellos, siempre había un momento para distraerlos y sacarles una sonrisa. Gracias por su apoyo chicos.

A mis amigos que me distraían mientras trataba de terminar el experimental: Lucia Murrieta, Karel Moreno y Pablo Fava, los quiero chicos.

A mi familia, en especial, a mi ama Lupita y mis hermanas: Zaida (mi clon) y las gemelas Odeth y Daniela, son un orgullo para mí. Espero que siempre me consideren un ejemplo a seguir y se sientan orgullosas de mí como yo lo estoy de ellas. A mi nana Lota y mi querida tía Leonor y mis primos Uriel y Herlen Barraza, que a pesar de la distancia siempre tienen un lugar en mi corazón. Yo no sería lo que soy si no fuera por ellos.

A mis hijitas de la muestra estudiantil, Ángela Nogales y Lupita Valdez que me motivaron a apurarme con el trabajo y me ayudaron con parte del proyecto, así como a mis discípulos Gustavo y Yesenia Félix que colaboraron a su manera con este trabajo.

Y por supuesto, este trabajo es para una persona muy especial que estuvo conmigo desde el principio de este viaje, que siempre está conmigo en las buenas y en las malas. Y aunque te dedico este trabajo, también debo de darte las gracias Viviana Calvillo por todo lo que hiciste y haces por mí todo el tiempo.

Y por último pero no menos importante, a mi directora de tesis, la Dra. Dora Evelia Rodríguez Félix quien nunca dudo en otorgarme su apoyo y me hizo sonreír más de una vez. No me imagino haber trabajado con otra persona del departamento que no fuera usted. De verdad, gracias por todo.

¡GRACIAS A TODOS!

Dedicado a esa persona especial que siempre me dio
Su apoyo incondicional por encima de todas las cosas

Gracias Viviana C.

CONTENIDO

ABREVIATURAS	I
LISTA DE FIGURAS.....	II
LISTA DE TABLAS.....	IV
RESUMEN	V
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1. Objetivo general	3
1.1.2. Objetivos particulares	3
2. ANTECEDENTES	4
2.1. Generalidades de los polímeros	4
2.1.1. Historia	4
2.1.2. Propiedades de los polímeros	6
2.1.3. Aplicaciones de los polímeros.....	8
2.1.4. Polímeros sintéticos.....	9
2.1.5. Polímeros naturales	9
2.2. Mezclas poliméricas.....	10
2.2.1. Mezclas de polímeros sintéticos y naturales.....	10
2.2.2. Mezclas de polímeros naturales.....	11
2.3. Métodos para la preparación de películas de mezclas poliméricas.	13
2.3.1. Evaporación de solventes (Casting)	13
2.3.2. Extrusión.....	14
2.3.3. Moldeo por compresión.....	15
2.3.4. Moldeo por inyección.....	15
2.4. Uso de plastificantes, compatibilizantes e iniciadores.....	16
2.4.1. Compatibilizantes	16
2.4.1.1. <i>Anhídrido maleico</i>	16
2.4.2. Plastificantes.....	17

2.4.2.1. Glicerol.....	17
2.4.3. Iniciadores	17
2.4.3.1. Peróxido de dicumilo.....	17
2.5. Quitosano.....	19
2.5.1. Propiedades fisicoquímicas.	21
2.5.2. Efecto antimicrobiano.....	23
2.5.3. Aplicaciones del quitosano.	24
2.6. Poli (ácido láctico).....	25
2.6.1. Propiedades fisicoquímicas.	25
2.6.2. Biodegradación.....	25
2.6.3. Aplicaciones	26
3. EXPERIMENTAL	27
3.1. Reactivos y equipos.....	27
3.2. Metodología.....	28
3.2.1. Preparación de Películas de PLA y Quitosano	28
3.2.1.1. Método I. Extrusión.	28
3.2.1.1. Método II. Extrusión reactiva.....	29
3.2.2. Determinación de propiedades mecánicas.....	30
3.2.3. Espectroscopia de infrarrojo.....	31
3.2.4. Microscopia electrónica de barrido	31
3.2.5. Estudios de las propiedades térmicas.	31
3.2.6. Prueba de susceptibilidad antimicrobiana	31
3.2.7. Análisis estadístico	32
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
4.1. Determinación del contenido de anhídrido maleico óptimo en las películas	33
4.2. Método I	35
4.2.1. Estudio del efecto del compatibilizante y de la proporción de quitosano por FT-IR..	35
4.2.2. Propiedades mecánicas.....	39
4.2.3. Análisis de superficie y fractura	43
4.2.4. Estudio de las propiedades térmicas.....	47
4.2.5. Prueba de susceptibilidad antimicrobiana	50
4.3. Películas preparadas por el método II.....	53
4.3.1. Determinación del contenido peróxido de dicumilo óptimo en las películas.....	53
4.3.2. Efecto del iniciador por FT-IR	53
4.3.3. Propiedades mecánicas.....	55
4.3.4. Análisis de superficie y fractura	57

5. CONCLUSIONES	59
6. PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....	60
8. REFERENCIAS	61
9. ANEXOS	65
A1. Prueba de capacidad de absorción de agua.....	65
A2. Fundamentos	66
A3. Pruebas mecánicas.....	67
A4. Análisis de la varianza.....	68
A5. Actividades académicas derivadas de este trabajo	70

ABREVIATURAS

FT- IR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
DCP	Peróxido de dicumilo
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
LDPE	Polietileno de baja densidad
MA	Anhídrido maleico
PET	Polietileno tereftalato
PLA	Poli (ácido láctico)
PVC	Poli (cloruro de vinilo)
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PVA	Poli (vinil alcohol)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico
Tg	Temperatura de transición vítrea
Tc	Temperatura de cristalización
Tm	Temperatura de fusión

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curva teórica de los principales parámetros del ensayo de tensión.....	8
Figura 2. Partes internas básicas de un extrusor.....	14
Figura 3. Estructuras (A) anhídrido maleico, (B) glicerol, (C) peróxido de dicumilo.....	18
Figura 4. Descomposición térmica del peróxido de dicumilo (DCP)	18
Figura 5. Esquema simplificado para la obtención de quitina y quitosano a partir de conchas de crustáceos[5].....	20
Figura 6. Relación estructural entre quitina, quitosano y quitano [5].	20
Figura 7. Esquema de la biodegradación de PLA [4].....	26
Figura 8. Resultados comparativos de parámetros obtenidos del ensayo de tensión. (A) Módulo de Young, (B) Esfuerzo a la tensión, (C) Deformación a la fractura y (D) Deformación al punto de fluencia.	34
Figura 9. Espectros de Infrarrojo de los principales componentes de las películas en estado puro. (A) poli(ácido láctico), (B) anhídrido maleico y (C) quitosano.....	35
Figura 10. Comparación entre las bandas de las películas formadas en el método I. (A) PLA, (B) PLAQ3, (C) PLAQ5, (D) PLAQ10. (E) PLA Q12 y (F) quitosano.....	37
Figura 11. Estructura propuesta para el producto formado por PLA y quitosano usando MA como compatibilizante.....	38
Figura 12. Espectro de infrarrojo de (A) PLAQ10 y (B) PLAQ10C	38
Figura 13. Comportamiento del módulo de Young en relación al incremento del contenido de quitosano en las películas. (A) sin compatibilizante. (B) con compatibilizante.....	40
Figura 14. Comparación del esfuerzo a la tensión de las películas preparadas por el Método I, (A) Sin compatibilizante. (B) Con MA como compatibilizante.....	41
Figura 15. Comparación de las películas realizadas por el Método I. Deformación a la fractura (A) Sin compatibilizante. (B) Con compatibilizante.....	42
Figura 16. Comparación de las películas realizadas por el Método I. Deformación al punto de fluencia (A) Sin compatibilizante. (B) Con compatibilizante.	43

Figura 17. Microfotografías a 35x del corte transversal de películas (A) PLA, (B) PLAQ5, y (C) PLAQ5C. Las flechas señalan incrustaciones de las partículas de quitosano en la matriz de PLA.....	45
Figura 18. Microfotografías a 1000x del corte transversal de películas (A) PLA, (B) PLAQ5, y (C) PLAQ5C. La flecha indica desperfecciones en el material.....	46
Figura 19. Microfotografías a 1000x de la superficie de (A) PLAQ3, (B) PLAQ3C, (C) PLAQ12, (D) PLAQ12C	47
Figura 20. Comparación de termogramas entre las películas de (A) Quitosano, (B) PLA, (C) PLAQ12 y (D) PLAQ12C.....	49
Figura 21. Curvas de DSC de (A) PLA, (B) PLAQ3 y (C) PLAQ3C.....	50
Figura 22. Microfotografías de (A) PLA, (B) PLAQ3, (C) PLAQ5, (D) PLAQ10.....	52
Figura 23. Comparación de los espectros infrarrojos de (A) PLAQ10, (B) PLAQ10C y (C) PLAQ10CP.....	54
Figura 24. Posible reacción que se lleva a cabo en la matriz de PLA en presencia de iniciador y compatibilizante.....	55
Figura 25. Microfotografías a 35x del corte transversal de la película PLAQ5CP.....	57
Figura 26. Microfotografías a 1000x del corte transversal de PLAQ5CP. La flecha indica desperfecciones en el material.....	58
Figura 27. Microfotografías a 1000x de la superficie de (A) PLAQ3CP, (B) PLAQ12CP....	58

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición detallada de las películas preparadas por extrusión. Método I.....	29
Tabla 2. Composición de películas preparadas por extrusión reactiva. Método II.	30
Tabla 3. Películas analizadas mediante la prueba preliminar de susceptibilidad antimicrobiana.	32
Tabla 4. Comparación de la integral de la banda de hidroxilo y carbonilo.	36
Tabla 5. Tamaño promedio de espora observado en las superficies de cada película.	51
Tabla 6. Pruebas mecánicas realizadas para comparar la cantidad adecuada de DCP.	53
Tabla 7. Pruebas mecánicas de las películas realizadas por el Método II.	56

RESUMEN

El PLA es un poliéster alifático termoplástico derivado de recursos renovables. Se puede degradar bajo ciertas condiciones como en presencia de oxígeno, pero es difícil de reciclar. Esto es muy importante desde el punto de vista ecológico. Sus propiedades mecánicas son parecidas a las del polietileno tereftalato (PET) y se puede procesar mediante extrusión. Por otro lado, el quitosano es un polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de β -(1-4) D-glucosamina (unidades desacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada). Se ha demostrado que tiene propiedades antimicrobianas, principalmente contra microorganismos responsables de la putrefacción, por lo que mejora considerablemente el periodo de vida de los alimentos empacados.

En el presente trabajo se prepararon películas de PLA y quitosano por el método de extrusión, debido a que es un método muy útil a nivel industrial. Se obtuvieron películas con diferentes proporciones de quitosano y PLA usando anhídrido maleico (MA) como compatibilizante y glicerol como plastificante, con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas. Por otra parte, en un segundo método se adicionó también peróxido de dicumilo que tiene la función de iniciador para una extrusión reactiva.

Las películas obtenidas se caracterizaron mediante el ensayo de tensión, FT-IR, SEM, DSC y TGA. Por otra parte, la capacidad antimicrobiana de las películas se determinó utilizando esporas de *Aspergillus niger*.

Las películas extruidas de PLA con quitosano mostraron propiedades mecánicas inferiores a la película de PLA puro, con una clara tendencia de disminución del módulo de Young conforme se adicionaba quitosano. No obstante, el análisis térmico demuestra que quitosano no afecta a las propiedades térmicas de PLA. Las mezclas poliméricas forman interfaces, tal como se observó en el análisis de superficie y fractura; sin embargo, las películas se volvieron más uniformes con la adición de MA y DCP. Se demostró que las películas presentan propiedades antimicrobianas contra *Aspergillus niger*.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros son materiales que consisten en moléculas gigantes o macromoléculas en conformación de cadenas con pesos moleculares promedio de 10,000 a más de 1, 000,000 g mol⁻¹; se forman al unir muchas unidades repetidas mediante enlace químico. Los polímeros, comercialmente conocidos como plásticos, pueden ser de origen natural, sintético o semisintético. El descubrimiento de la producción sintética de plásticos a mediados del siglo XX impulsó a este material como uno de los más utilizados actualmente y su uso va en aumento [1].

Los plásticos tienen un sinnúmero de aplicaciones, lo que ha provocado que sean un contaminante a nivel mundial cuando pierden su utilidad. Los plásticos de origen sintético pueden tardar más de 500 años en degradarse, lo que lleva a que su presencia en la naturaleza sea perjudicial para los seres vivos. La poca efectividad de los programas de reciclaje y desecho de materiales poliméricos ha llevado a tener en cuenta el uso de plásticos biodegradables [2].

El quitosano es un polisacárido de alto peso molecular obtenido por la desacetilación parcial de la quitina (polímero natural N-acetil-D-glucosamina). Es el único polielectrolito catiónico. El quitosano al tener mayor proporción de los grupos D-glucosamina que de los N-acetil glucosamina presenta solubilidad en ácidos orgánicos diluidos como el ácido acético y el ácido fórmico. Tiene capacidad de unirse a iones metálicos como polímeros aniónicos, aminoácidos, proteínas, ADN, células, colorantes y algunos sólidos. Investigaciones recientes han demostrado que tiene capacidad de preservar alimentos al poseer propiedades antimicrobianas. Su uso es ideal como empaque por ser inocuo ($LD_{50}=16 \text{ g kg}^{-1}$) [3].

El PLA 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 bióxido de carbono para convertirse en almidón y reintegrarse al medio ambiente [4].

En la industria de los plásticos existe una cantidad innumerable de procedimientos y técnicas de procesamiento para dichos materiales. El procesamiento más común para obtener

películas a partir de polímeros naturales como el quitosano es la técnica de “casting”. Esta técnica consiste en el uso de dos placas y un gran volumen de solventes orgánicos. La evaporación de los solventes y la presión de las placas ayudan a obtener películas finas. El problema de esta técnica es la contaminación que se genera y que no es rentable para la industria [5].

Los métodos más usados por la industria son el moldeo por inyección y la extrusión. El proceso de extrusión comienza depositando el material mediante una tolva y ser transportado mediante un tornillo sin fin a las diferentes zonas del extrusor (zona de alimentación, zona de compresión y zona de bombeo). Una vez que el polímero está completamente fundido, es empujado hacia el dado de extrusión para dar la forma final del producto a obtener; que va a depender de su uso o aplicación. La forma más común es la de película [1].

En este trabajo se reporta la fabricación de películas poliméricas de PLA con quitosano, utilizando el método de extrusión convencional. El cual se realiza por métodos, en el primero involucra la adición de compatibilizantes y plastificantes, en el segundo método consiste en una extrusión reactiva, donde además de los componentes anteriores se adiciona peróxido de dicumilo como iniciador. El objetivo de la preparación de estas películas es obtener un material biodegradable, con buenas propiedades mecánicas y además, con características antimicrobianas. Esto le daría un uso potencial como un futuro envase o empaque alimenticio.

1.1 Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Preparar y caracterizar películas extruidas de PLA y quitosano, utilizando anhídrido maleico como compatibilizante.

1.1.2. Objetivos particulares

- Determinar las proporciones más adecuadas para obtener películas extruidas de PLA con anhídrido maleico.
- Estudiar el efecto de las diferentes proporciones de PLA/quitosano con y sin compatibilizante sobre las propiedades de las películas obtenidas.
- Determinar las proporciones óptimas de PLA, MA, quitosano y DCP para obtener películas por extrusión.
- Estudiar las características físico-químicas y mecánicas de las películas obtenidas mediante FT-IR, SEM, DSC, TGA y análisis mecánico
- Evaluar la actividad antimicrobiana de las películas obtenidas.

2. ANTECEDENTES

2.1. Generalidades de los polímeros

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de muchas moléculas pequeñas. A estas moléculas pequeñas se les llama monómeros y a las reacciones químicas que se llevan a cabo para la formación del polímero se le conoce como polimerización [6]. El peso molecular promedio de un polímero oscila entre 10 000 a más de 1000 000 g mol⁻¹. La mayoría de los polímeros son orgánicos basados en el carbono; sin embargo, también pueden ser inorgánicos como las siliconas basadas en una red Si-O. Los plásticos son materiales compuestos principalmente de polímeros de origen natural y modificados o de polímeros hechos artificialmente que a veces contienen aditivos como fibras, cargas, pigmentos y otros similares que mejoran algunas de sus propiedades [1].

2.1.1. Historia

La historia de los polímeros se remonta desde el origen de la naturaleza y la vida misma, como las proteínas y las resinas. Los inicios de la química de los polímeros sintéticos se sitúan a fines del siglo XIX. Un empleado de la compañía Du Pont, R.J. Plunkett en 1938 sintetizó el teflón de manera accidental mientras investigaba refrigerantes. En 1839 Charles Goodyear igualmente de forma accidental realizó el vulcanizado del caucho. En 1844, Louis M. Chardonnet obtuvo la primera fibra artificial a partir de la celulosa parcialmente nitrada, con características al tacto similares a la seda y que nombró rayón debido a su aspecto brillante [7].

En la gran exhibición internacional de Londres en 1862, Alexander Parkes presentó la parkesina, un material orgánico derivado de la celulosa que puede ser moldeado en caliente y retiene su forma cuando se enfría. La parkesina parecía una excelente opción pero el alto costo de las materias primas no impulsó su aplicación. En 1869, el fabricante estadounidense de bolas de billar Phelan and Collender ® ofreció una recompensa de 10,000 dólares a quien consiguiera un sustituto aceptable del marfil natural. Una de las personas que compitieron fue el inventor Wesley Hyatt, quien desarrolló un método de procesamiento a presión de la

piroxilina, un nitrato de celulosa de baja nitración tratado previamente con alcanfor y una cantidad mínima de disolvente de alcohol. Hyatt no ganó el concurso, pero su patente para producción del celuloide tuvo un notable éxito comercial en la fabricación de cientos de objetos, entre ellos las primeras cintas cinematográficas [8].

El primer polímero completamente sintético fue desarrollado por el químico estadounidense de origen belga Leo Hendrik Baekeland en 1907 y le llamó baquelita. Sintetizada a partir de fenol y formaldehído, la baquelita no conduce la electricidad, es resistente al agua y a los disolventes, y se considera fácilmente mecanizable. Baekeland murió sin saber que había sintetizado el primer copolímero de la historia. Durante la Primera Guerra Mundial se empezó a producir caucho sintético debido a las dificultades que tenían los ejércitos para el suministro del caucho natural [7]. En 1926, el químico alemán Hermann Staudinger demostró la existencia de las macromoléculas, un hecho tan relevante que le hizo merecedor del premio Nobel en 1953. Staudinger también investigó arduamente la polimerización del estireno. Wallace H. Carothers durante los años treinta inventó el neopreno y el nylon, este último polímero fue ampliamente utilizado durante la Segunda Guerra Mundial en diversas aplicaciones desde ropa hasta paracaídas. En la década de los años 50 Karl Ziegler y Giulio Natta desarrollaron catalizadores heterogéneos para producir polímeros estereoespecíficos por lo cual ganaron el premio Nobel en 1963. El catalizador de Ziegler mejoró la polimerización del PE y la investigación de Natta llevó a la síntesis del PP [6].

Durante 1990, las botellas de PVC fueron sustituidas por PET, con propiedades más adecuadas para conservar alimentos. La resistencia al agua y al paso del tiempo, a los compuestos químicos, a la luz ultravioleta y a la electricidad son algunas de las propiedades que se han aprovechado de estos materiales en sus respectivas aplicaciones, pero paralelamente ha generado problemas de contaminación en este siglo XXI. Actualmente la investigación sobre los polímeros avanza hacia una química verde y sustentable [7].

2.1.2. Propiedades de los polímeros

Los polímeros no tienen un peso molecular fijo, a diferencia de los compuestos químicos orgánicos o inorgánicos de bajo peso molecular, lo que influye en sus propiedades. La longitud promedio de un polímero lineal está representada por el grado de polimerización, es decir el número de unidades de repetición existentes en la cadena. Por lo tanto, se determina un peso molecular promedio, el cual puede ser en peso o en número. El peso molecular promedio en peso se obtiene dividiendo las cadenas en rangos por tamaño y determinando la fracción de cadenas con pesos moleculares dentro de dicho rango (ecuación 1). El peso molecular promedio en número se basa en la fracción numérica, más que en la fracción de peso, de las cadenas dentro de cada rango de tamaños (ecuación 2). En polímeros termoplásticos el esfuerzo a la tensión, la resistencia a la termofluencia, la tenacidad al impacto, la resistencia al desgaste y la temperatura de fusión aumentan, al incrementarse el peso molecular promedio o el grado de polimerización (ecuación 3) [1, 5].

$$(Ec. 1) \quad \bar{M}_w = \sum f_i M_i$$

$$(Ec. 2) \quad \bar{M}_n = \sum \chi_i M_i$$

Donde:

f_i = Peso molecular promedio de cada rango

M_i = peso molecular promedio de cada rango

χ_i = fracción del número total de cadenas dentro de cada rango.

(Ec. 3)

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{\text{Peso molecular promedio del polímero}}{\text{Peso molecular de la unidad de repetición}}$$

Dependiendo de su comportamiento con la temperatura, los polímeros pueden ser termoplásticos, termoestables y elastómeros. Los termoplásticos tienen cadenas lineales flexibles (con o sin ramificaciones), al calentarse se vuelven deformables y se funden; además se pueden reciclar fácilmente. Los polímeros termoestables están constituidos por una red tridimensional rígida (pueden ser cadenas lineales o ramificadas), no se funden al calentarse, sino que empiezan a degradarse. No son fáciles de reprocesar después de que las reacciones de entrecruzamiento hayan tenido lugar y su reciclaje es difícil. A los elastómeros se les conoce como hules, tienen una deformación elástica $>200\%$. Las cadenas poliméricas tienen forma de moléculas en espiral que se pueden estirar de manera reversible al aplicar una fuerza [1].

Por otra parte, la cristalinidad es importante en los polímeros, ya que afecta sus propiedades mecánicas y ópticas. La cristalinidad se presenta durante el procesamiento de los polímeros como resultado de cambios en la temperatura y de esfuerzos aplicados. Si las regiones cristalinas se hacen demasiado grandes, empiezan a dispersar la luz, incrementan la densidad, resistencia al ataque químico y propiedades mecánicas a temperaturas más elevadas debido a la fuerte unión entre las cadenas [9].

Con relación a las propiedades mecánicas, en un ensayo de tensión se puede obtener información sobre la resistencia del material; también se pueden obtener parámetros como módulo de Young, esfuerzo a la tensión, deformación a la fractura y deformación al punto de fluencia. En la figura 1 se observa la curva teórica de estos parámetros. En lo que respecta a un ensayo de flexión, se determina el módulo de flexión y la resistencia a la flexión. Por último, la dureza es la resistencia que opone un material a ser penetrado o rayado. Como se mencionó anteriormente, estos parámetros se ven afectados por el peso molecular promedio, además de la temperatura, tacticidad (estereoisomerismo), cristalinidad, si se trata de un copolímero o una mezcla [9].

Aunque la mayoría de los polímeros son aislantes eléctricos; ciertos polímeros como los acetales y los materiales compuestos a base de polímero y rellenos electroconductores, pueden poseer una conductividad eléctrica útil. Igualmente, los polímeros resisten la corrosión y el ataque químico [1].

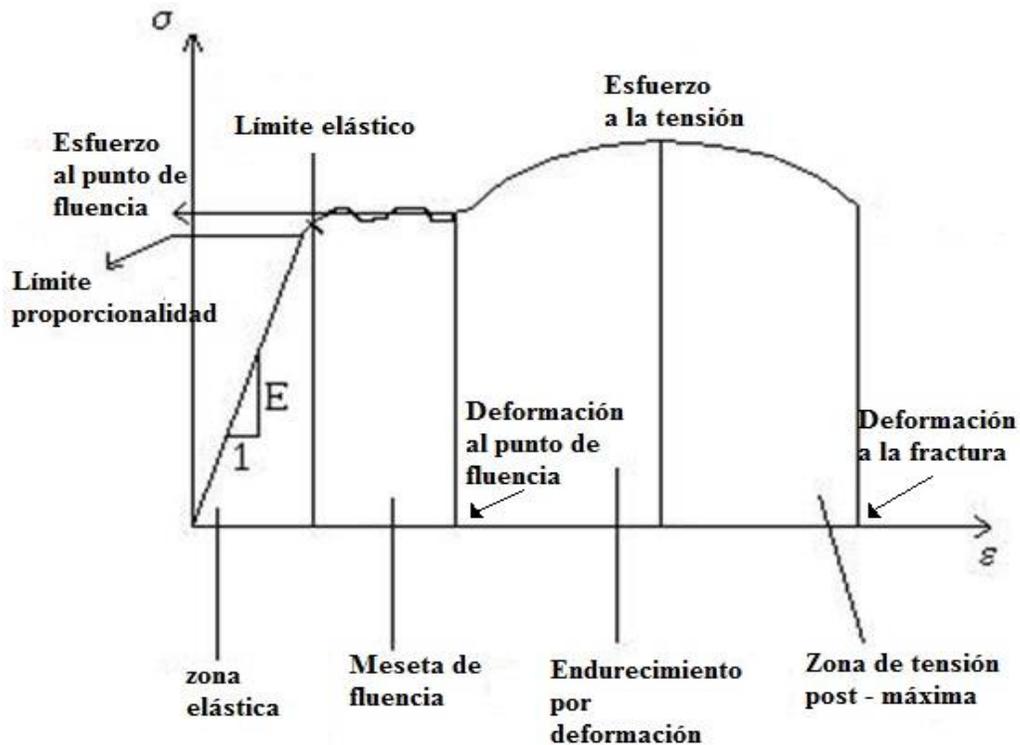


Figura 1. Curva teórica de los principales parámetros del ensayo de tensión.

2.1.3. Aplicaciones de los plásticos

La producción mundial de plásticos reportada en 2013 es de 288 millones de toneladas. El sector de los plásticos permite el desarrollo de la innovación, crecimiento y aumento de la calidad de vida de los habitantes donde se producen. El mayor productor mundial es China, con el 23.9% solo por delante de la Unión Europea que acapara el 20.4% de los plásticos producidos. Norteamérica (Canadá, Estados Unidos, México) producen el 20.5% y hablando específicamente de nuestro país, México produce tan solo el 2%, 5.3 millones de toneladas; del plástico producido en México, solo el 33% se exporta, y para cubrir la demanda nacional de materias primas, se importa cerca de 3 millones de toneladas del extranjero [6, 7].

Los plásticos tienen propiedades físicas y químicas útiles. Los sectores económicos donde más se emplean son en la elaboración de envases, construcción, automoción y en equipos eléctricos y electrónicos [12]. Se considera que para cada aplicación hay un plástico adecuado para la situación.

2.1.4. Polímeros sintéticos

Los polímeros sintéticos son aquellos que se obtienen por síntesis ya sea en una industria o en un laboratorio, como por ejemplo, el PVC, PP 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. Los vemos principalmente como envases, bolsas, ropa, entre otros y su consumo es masivo.

La extensión de su consumo genera un problema ambiental, pues su degradación en condiciones naturales toma más de 500 años. En nuestro país, 4.2 millones de toneladas de plásticos sintéticos son desechados al año, solo el 11 % se recicla y 3.6 millones de toneladas terminan en vertederos de basura, o en lugares como ríos o predios abandonados contaminando al medio ambiente y resultando en un grave peligro para miles de especies animales y vegetales. Para resolver o mitigar esta problemática, la investigación actual apunta hacia la adición de compuestos que aumenten la degradación de los plásticos sintéticos. Además, mejorar las propiedades de los polímeros naturales para que puedan reemplazar en cierta medida a los polímeros sintéticos y disminuir su producción [7, 8].

2.1.5. Polímeros naturales

Los polímeros naturales o biopolímeros son macromoléculas sintetizadas por procesos biológicos o químicos a partir de monómeros naturales. Los ejemplos más comunes incluyen a los polisacáridos y sus derivados (celulosa, almidón, gomas, quitina, quitosano), las proteínas (colágeno, gelatina, hemoglobina), el caucho natural, papel, entre otros [13].

Se han utilizado desde la antigüedad, siendo obtenidos para diversas aplicaciones desde la vestimenta de seda, el papel inventado por los chinos, hasta con fines recreativos como la pelota maya de caucho. Con el descubrimiento de los polímeros sintéticos, sus aplicaciones cayeron en desuso hasta finales del siglo XX, cuando la problemática de los desechos se hizo evidente y se retomó la investigación de los polímeros naturales. Desafortunadamente, las propiedades físicas y mecánicas de este tipo de polímeros no son tan idóneas como las de los polímeros sintéticos, por lo que se recurre frecuentemente a las mezclas poliméricas [14].

2.2. Mezclas poliméricas

En la búsqueda de mejoras tecnológicas, se desea que un material tenga algunas propiedades de un polímero y otras propiedades de otro. En lugar de sintetizar un nuevo polímero con todas las propiedades que se desean, se realizan mezclas, esperando que presenten propiedades de ambos. Sin embargo, la miscibilidad entre polímeros resulta muy pobre [15].

La segunda ley de la termodinámica dice: “cuando la materia cambia espontáneamente, lo hace de un estado ordenado a otro desordenado”. Cuando tenemos un polímero amorfo, su entropía es alta debido a que sus cadenas están organizadas al azar y en forma caótica. Una de las razones por la cual una mezcla de dos compuestos es termodinámicamente estable, es que se encuentran más desordenados, que cuando están separados. Es decir, que la mezcla está favorecida por la segunda ley de la termodinámica. Pero un polímero amorfo se encuentra desordenado, por lo que no ganará mucha entropía cuando se mezcle con otro polímero. Por lo tanto, la mezcla está desfavorecida [11, 12].

Entonces, para lograr que dos polímeros se mezclen, se debe hacer que éstos tengan menos energía cuando están mezclados que cuando están separados. Esto cumple con la primera ley de la termodinámica que dice: “cuando la materia cambia espontáneamente, lo hace de un estado de mayor energía a uno de menor energía”. Este es el caso de la mezcla de PET con poli(butilen tereftalato) donde ambos polímeros tienen anillos aromáticos que les permiten asociarse entre sí y formar mezclas estables, siendo totalmente miscibles [11, 12].

Sin embargo, en la gran mayoría de los casos, los polímeros que se desean mezclar son inmiscibles, por lo que se debe recurrir a otros métodos de mezclado como la evaporación de solventes, el moldeo por extrusión y otras técnicas [16].

2.2.1. Mezclas de polímeros sintéticos y naturales

En las mezclas poliméricas es común observar la unión de polímeros sintéticos con naturales con el fin de otorgarles propiedades de biodegradación. El polímero natural que se elige para la mezcla debe de ser abundante y muy económico de obtener y utilizar. Tal es el caso del almidón, que se ha reportado en múltiples investigaciones como por ejemplo, en mezclas con

Poliuretano y con el PVA; o este último con colágeno. Otra razón importante para agregar un polímero natural a un sintético es para abaratar costos [13, 14].

Maher y col. reportaron la producción de películas extruidas de PP recubiertas con quitosano ionizando la superficie de la matriz con una descarga eléctrica permitiendo que el quitosano que tiene carga catiónica se adhiera a la superficie [19].

Por otro lado, Martínez y col. obtuvieron películas extruidas de quitosano usando polietileno de baja densidad como matriz polimérica y un copolímero de etileno – ácido acrílico como compatibilizante. Se observó que a medida que aumentaba la cantidad de quitosano en las películas, disminuía su deformación a la fractura y esfuerzo a la tensión debido a la poca o nula miscibilidad entre LDPE y quitosano. También se le realizaron pruebas antimicrobianas por el método propuesto por M. Plascencia y col. [2]. Las pruebas demostraron que las películas inhiben el crecimiento de *Aspergillus niger*, impidiendo que sus esporas se adhieran a su superficie [20].

Quiroz y col. llevaron a cabo la producción de películas extruidas de polietileno con quitosano usando polietileno injertado con anhídrido maleico como compatibilizante. Estas películas presentaron mayor rigidez conforme se aumentaba la cantidad de quitosano en la muestra, además demostraron mediante FT-IR una interacción del tipo puente de hidrógeno entre el quitosano y el compatibilizante [21].

Una gran desventaja en este tipo de mezclas, es que el polímero sintético se mantendrá en un estado no degradado, incluso después de que se biodegrada el polímero natural. Cuando se mezclan polímeros incompatibles, la separación de fases es mayor, causando la reducción de las propiedades mecánicas, tales como esfuerzo a la tensión, deformación a la fractura y módulo de Young. Además, cuando el polímero natural es el que se utiliza como componente principal, las películas presentan propiedades mecánicas pobres por lo que se quiebran con facilidad y su uso es limitado debido a su carácter hidrofílico [18].

2.2.2. Mezclas de polímeros naturales

Las mezclas entre polímeros naturales se llevan a cabo con la finalidad de obtener un biomaterial con propiedades mecánicas aceptables y con un amplio potencial de aplicaciones. Una gran ventaja de usar exclusivamente polímeros naturales es su completa

biodegradabilidad. Además, no son tóxicos y pueden estar en contacto directo con los alimentos y protegerlos. Obviamente, el tema del costo no es ajeno y en la literatura se encuentran alternativas como la de mezclar almidón con PLA para reducir costos. El trabajo presentado por Zhang y col. es interesante porque usaron un peróxido, el 2,5-bis(terbutilperoxi)-2,5 dimetilhexano como iniciador para activar una cadena de PLA y permitir la unión y activación del compatibilizante, en este caso, el anhídrido maleico. Este último, termina formando un enlace covalente con el almidón. [22].

Polímeros como el quitosano son ampliamente estudiados por sus propiedades antimicrobianas [13]. Los trabajos de preparación de películas por extrusión de quitosano con otro material, y especialmente con un polímero natural, son escasos debido a la dificultad que tiene el quitosano para ser extruido. Las temperaturas óptimas para la extrusión de biopolímeros rondan alrededor de los 130 a 180 °C. A esas mismas temperaturas el quitosano no sufre ninguna modificación a su estructura, más que la pérdida de humedad, siendo difícil su manejo.

Bonilla y col. realizaron películas extruidas de PLA con el 5 y 10% de quitosano de alto peso molecular. Sin embargo, a estas películas no fueron adicionadas con algún compatibilizante y/o plastificante, por lo que se obtuvieron materiales irregulares con varias fases. Esta investigación comparó cinco parámetros de las propiedades mecánicas: módulo de Young, esfuerzo a la tensión, fractura y fluencia, así como la deformación a la fractura y fluencia. En todos los parámetros antes mencionados, se observó una clara disminución entre las películas de mezclas poliméricas y la película de PLA puro, con una diferencia significativa de ($p < 0.05$). El trabajo también presenta que las propiedades térmicas de PLA no se ven afectadas por la presencia de quitosano. A las películas se les realizó un estudio de actividad antimicrobiana usando carne molida de cerdo la cual fue recubierta por las películas y almacenadas en refrigeración a 10°C durante 7 días. Ellos discuten que fue la acción bactericida del quitosano debida a su carga catiónica, lo que produjo la inhibición del microorganismo [23], aunque pudo haber ocurrido una acción de asfixia del microorganismo al estar recubierta la muestra por la película.

2.3. Métodos para la preparación de películas de mezclas poliméricas.

Existen diversas técnicas para procesar los plásticos. Estas técnicas dependen en gran medida de la naturaleza del material, si se trata de un termoplástico o un termoestable. Los termoplásticos se calientan normalmente a temperaturas de reblandecimiento, y luego se les da forma antes de enfriarlos. En cambio, en los termoestables se lleva a cabo una síntesis, una reacción química que entrecruce las cadenas poliméricas para dar lugar a un material reticulado. El final de la polimerización se da por aplicación de calor y presión o por acción catalítica a temperatura ambiente o a más altas temperaturas.

Los procesos utilizados para materiales termoplásticos son el moldeo por inyección, extrusión, moldeo por soplado y termoformado. Por otro lado, los procesos para los materiales termolábiles son el moldeo en compresión, moldeo por transferencia, y por inyección. A continuación se citan algunos de estos métodos [24].

2.3.1. Evaporación de solventes (Casting)

La técnica de evaporación de solvente patentado en 1936, es el método más antiguo conocido para obtener películas de quitosano. Consiste en disolver el polímero de interés en un solvente fácil de evaporar, lograr una solución homogénea y dejar en reposo en una superficie plana y limpia hasta que el solvente se haya evaporado. Dicha superficie se acostumbraba que fuera vidrio, pero hoy en día se puede usar un plástico inerte. Durante el secado, la concentración de polímero aumenta, por lo que las moléculas se alinean y compactan, resultando en la formación de la película en sí.[25]

La evaporación de solventes nos permite producir películas que de otra manera hubiera sido imposible obtener como lo son las películas de soya y sus derivados, quitosano puro, almidón, proteínas como porfirinas, entre otros. Las películas de quitosano son producidas generalmente por este método, aunque presentan alta fragilidad debido a las fuerzas de fricción entre las cadenas del polímero, un área de superficie limitada y bajo rendimiento de producción. [26]

El método de evaporación de solventes es sencillo y práctico. Sin embargo, es difícil de controlar el grosor y la homogeneidad de las películas obtenidas. Otro punto en contra es lo

poco costoso que resulta a la industria fabricar polímeros mediante este método, que es difícil de replicar y que libera muchos contaminantes al medio ambiente por la liberación de solventes [16-19]. Por lo anterior, en el presente trabajo se decidió utilizar el método de moldeo por extrusión, el cual es un método muy utilizado a nivel industrial.

2.3.2. Extrusión

En el proceso de extrusión, se alimenta la resina termoplástica dentro de un cilindro calentado, y el plástico fundido se le fuerza a pasar, mediante un tornillo giratorio, a través de una abertura (o aberturas) que conduce a una matriz preparada adecuadamente para obtener configuraciones continuas. Después de su salida de la matriz, la pieza extruida debe de enfriarse por debajo de su temperatura de transición vítrea para asegurar una estabilidad dimensional. El enfriamiento se lleva a cabo normalmente con aire o chorro de agua. La Figura 2 ilustra cómo se ven las principales piezas internas de un extrusor [24].

Actualmente, la extrusión es uno de los métodos más usados en la industria para procesar termoplásticos como el PET, PP, PE, etc., manufacturando desde tubos, barras, películas, hojas y muchas otras formas. Otro de los usos que se le da, es de pre – procesamiento y mezclado previo de aditivos de polímeros como negro de carbón, rellenos, compatibilizantes, a los que posteriormente se les utilizará en otro proceso.

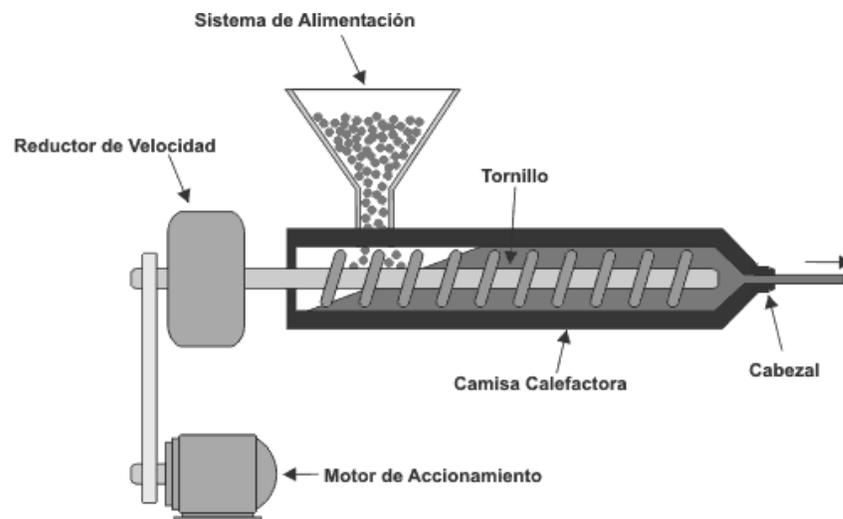


Figura 2. Partes internas básicas de un extrusor.

Existen diversas variables que pueden intervenir en el proceso de extrusión como son la velocidad del tornillo, la localización y dimensión de los elementos del transportador – amasador, la relación longitud/diámetro (l/d) del tornillo, las temperaturas de las zonas, la humedad del material, la velocidad de alimentación y el tamaño y forma del orificio de salida o cabezal. Todas estas variables pueden afectar las características del producto final [2]. Otros métodos muy utilizados en la industria para el procesamiento de materiales son moldeo por inyección y moldeo por compresión.

2.3.3. Moldeo por compresión

Este método es usado comúnmente para materiales termoestables. La resina precalentada se carga dentro de un molde caliente que contiene una o más cavidades. La parte superior del molde se fuerza hacia abajo sobre la resina para que ésta funda por efecto de la presión aplicada y del calor, obligando a que el fundido llene la cavidad o las cavidades. Se requiere continuar calentando (generalmente uno o dos minutos) para completar el entrecruzamiento de la resina termoestable y después se extrae la pieza del molde. El exceso de rebaba de la pieza se corta posteriormente [24].

2.3.4. Moldeo por inyección

Los polímeros termoplásticos calentados por encima de la temperatura de fusión, mediante una máquina de extrusión, pueden ser forzados a entrar en un molde cerrado para producir una pieza. Un émbolo o algún mecanismo especial de tornillo aplican presión para obligar al polímero caliente a entrar en el molde. De esta manera se produce una amplia diversidad de productos desde tazas, peines y engranes hasta botes de basura [17].

Mediante el moldeo por inyección, se pueden trabajar tanto termoplásticos como termoestables, con la diferencia que se necesita de un tornillo más potente y mayor control de la temperatura y el uso de un molde cuando se trabaja con materiales termoestables. Tal como se puede apreciar en el procesamiento de PLA con Jute o la mezcla de PLA con fibras de bambú. En ambos casos, aumenta significativamente el esfuerzo a la tensión del plástico resultante y en el caso de la mezcla con bambú, se observa una alta resistencia al calor [17, 20, 21].

2.4. Uso de plastificantes, compatibilizantes e iniciadores

Durante el procesamiento de una mezcla de polímeros, puede que la compatibilidad de los compuestos no sea óptima, que se tengan varias fases en un material o que simplemente no se obtenga la estructura deseada. Es por eso que en el procesamiento de polímeros se recurre al uso de sustancias o compuestos que permiten la obtención de las propiedades finales deseadas en la mezcla polimérica. Es por ello que se adicionan durante el procesamiento los plastificantes, compatibilizantes e iniciadores.

2.4.1. Compatibilizantes

Los compatibilizantes facilitan la unión de dos o más polímeros que inicialmente son difíciles de mezclar homogéneamente debido a su naturaleza. Generalmente, la compatibilización requiere de una sustancia que trabaje como intermediario entre los materiales. Se pueden clasificar entre agentes reactivos y no reactivos. El compatibilizante reactivo formará enlaces químicos con al menos uno de los componentes de la mezcla, como el anhídrido maleico. En cambio, el agente no reactivo será por lo general un copolímero miscible en la mezcla. La proporción necesaria de agente compatibilizante es muy baja (0.25% - 3%) [28]. En el presente trabajo se utilizó MA como compatibilizante.

2.4.1.1. Anhídrido maleico

El MA tiene una apariencia de cristales blancos, con un punto de fusión de 52.8°C y un punto de ebullición de 202°C. Es un compuesto muy usado como compatibilizante y reacciona con los radicales libres inducidos por un iniciador. El grupo anhídrido puede reaccionar con grupos hidroxilo para formar enlaces éster. Los grupos carboxílicos pueden también formar enlaces con grupos hidróxido. Podemos ver su estructura en la Figura 3 (A). Quiroz y col. probaron en la preparación de películas de polietileno y quitosano que el uso de un copolímero de polietileno con anhídrido maleico mejoraba significativamente la adhesión de las partículas de quitosano a la matriz polimérica mediante interacciones por puente de hidrógeno. [18, 26, 27].

2.4.2. Plastificantes

Los plastificantes son aditivos que se incorporan en un plástico para incrementar su flexibilidad y tenacidad. Normalmente se emplea en los materiales termoplásticos, disminuyendo la viscosidad del material fundido, la temperatura de transición vítrea y el módulo de Young. Ejemplos de plastificantes son los derivados ftálicos como bis-2-etilhexilftalato (DEHP), derivados adípicos como bis-2-etilhexiladipato (DOA), trimetatos, maleatos, sebacatos, benzoatos, aceites vegetales epoxidizados, sulfonamidas, fosfatos y glicolenos como el glicerol. Actualmente, DEHP y DOA están considerados como carcinogénicos [23, 24].

2.4.2.1. Glicerol

En la síntesis de polímeros, el glicerol es usualmente usado como plastificante, por ejemplo, en mezclas de almidón con PLA, amilosa, quitosano, pectina, etc. Es de consistencia viscosa a temperatura ambiente y es incoloro e inodoro. En las películas resultantes se ha encontrado que a mayor adición de glicerol hay una disminución en el esfuerzo a la tensión, pero un aumento en el esfuerzo a la fractura. Podemos observar la estructura del glicerol en la Figura 3 (B). Sus 3 grupos hidroxilo le permiten formar interacciones por puente de hidrógeno entre las cadenas poliméricas de los compositos [21].

2.4.3. Iniciadores

Los iniciadores son agentes químicos que actúan como fuente de radicales libres. Los radicales libres generan reacciones de formación de polímeros (de adición) bajo condiciones controladas o pueden provocar los entrecruzamientos químicos inherentes en el curado de termofijos y elastómeros. Ejemplos de ellos son los peróxidos orgánicos como peróxido de dicumilo, yoduros metálicos, azoderivados y peróxidos inorgánicos [32].

2.4.3.1. Peróxido de dicumilo

Su nombre sistemático es peróxido de bis (1-fenil-metiletilo), (DCP). Es un aditivo empleado en la industria de los plásticos como iniciador. Es un peróxido orgánico que se emplea sobre todo como iniciador en la polimerización por radicales libres. En condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica normal, se encuentra en un estado sólido, con un punto de

fusión de 39 a 41°C. El DCP se descompone rápidamente, causando peligro de incendio y explosión, al calentarlo intensamente y bajo la influencia de la luz. Reacciona violentamente con sustancias incompatibles (ácidos, bases, agentes reductores, y metales pesados) o fuentes de ignición. Es por eso que se debe de almacenar en un ambiente seco y refrigerado. Su estructura se presenta en la Figura 3 (C). Mediante la acción de calor, se descompone formando dos radicales libres por un rompimiento homolítico del enlace peróxido, que reaccionan con los monómeros que serán parte del polímero en cuestión. Al tipo de reacción de iniciación que lleva a cabo el DCP se le conoce como descomposición térmica, que se puede apreciar en la Figura 4 [25, 29].

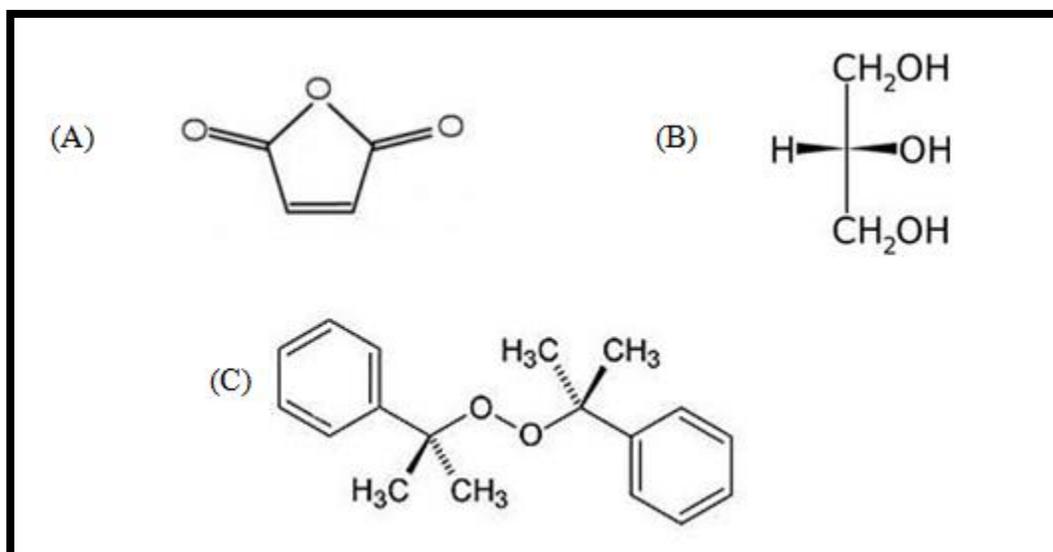


Figura 3. Estructuras (A) anhídrido maleico, (B) glicerol, (C) peróxido de dicumilo.

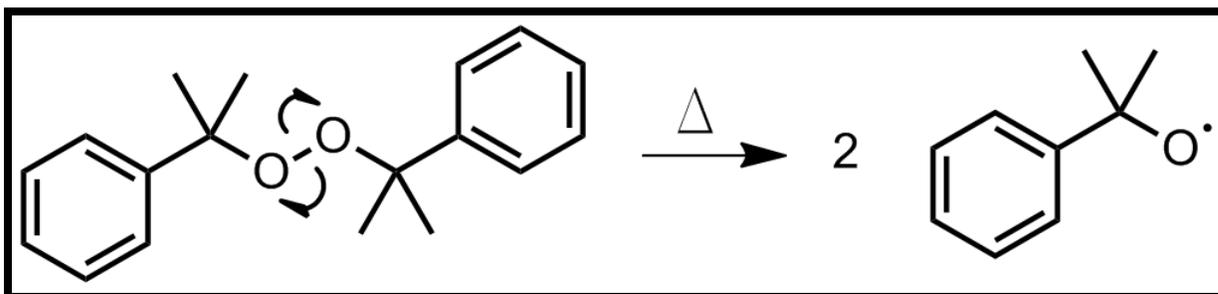


Figura 4. Descomposición térmica del peróxido de dicumilo (DCP)

2.5. Quitosano

La quitina es el principal componente de los exoesqueletos de crustáceos e insectos, también se encuentra en las paredes celulares de ciertos hongos como los ascomicetos, zigomicetos, basidiomicetos y deuteromicetos, y en algas como las diatomeas. Es el segundo polisacárido más abundante después de la celulosa. Fue descubierta en 1811 por Braconnot, al estudiar sustancias derivadas del *Agaricus volvaceus*, entre otros hongos, y posteriormente al estudiar escarabajos en soluciones alcalinas [13].

La producción industrial de la quitina se basa en el tratamiento de las conchas de diversos tipos de crustáceos (camarones, langostas, cangrejos, etc.) debido a la facilidad de encontrar estos materiales como desecho de las plantas procesadoras de estas especies.

Por otro lado, el quitosano se encuentra de forma natural en las paredes celulares de algunas plantas y hongos como en el *Mucor rouxii* que llega a representar hasta un tercio de su peso. Sin embargo, la fuente más importante de quitosano, a nivel industrial, lo constituye la quitina, la cual mediante un proceso de desacetilación química o enzimática, ha permitido producirlo a gran escala. El proceso para obtener la quitina y el quitosano se pueden observar en la Figura 5 [19, 20].

Se puede observar, quitina y quitosano están estrechamente relacionados estructuralmente. La quitina, poli (β -N-acetil- glucosamina), cuya estructura se presenta en la Figura 6, mediante un proceso de desacetilación debe de perder más del 50% de sus grupos acetilo para convertirse en quitosano, poli (β -N-acetil-glucosamina-co- β -glucosamina). Cuando pierde el 100% de estos grupos, se le llama quitano [25].

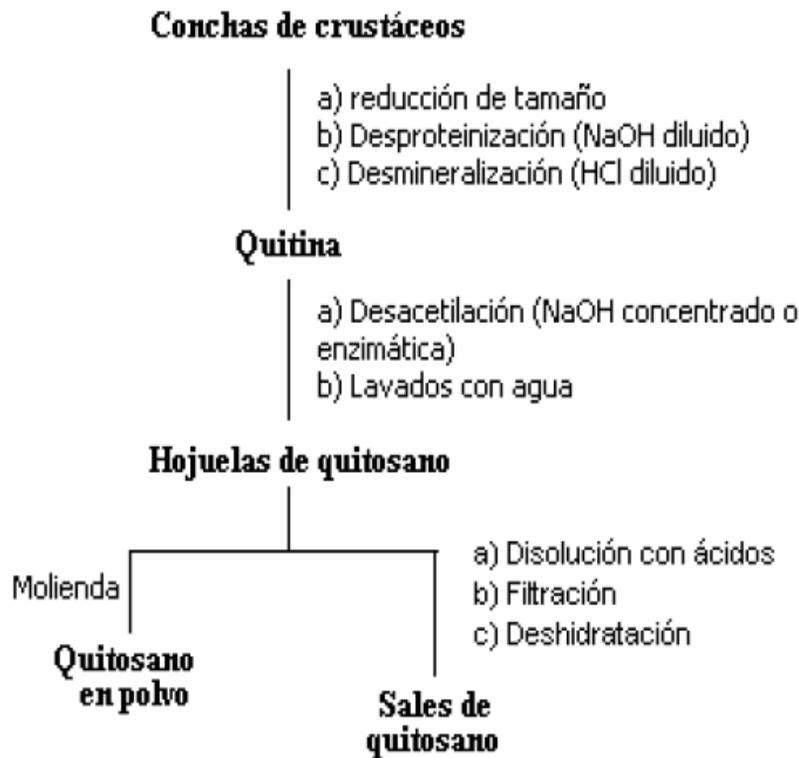


Figura 5. Esquema simplificado para la obtención de quitina y quitosano a partir de conchas de crustáceos[5].

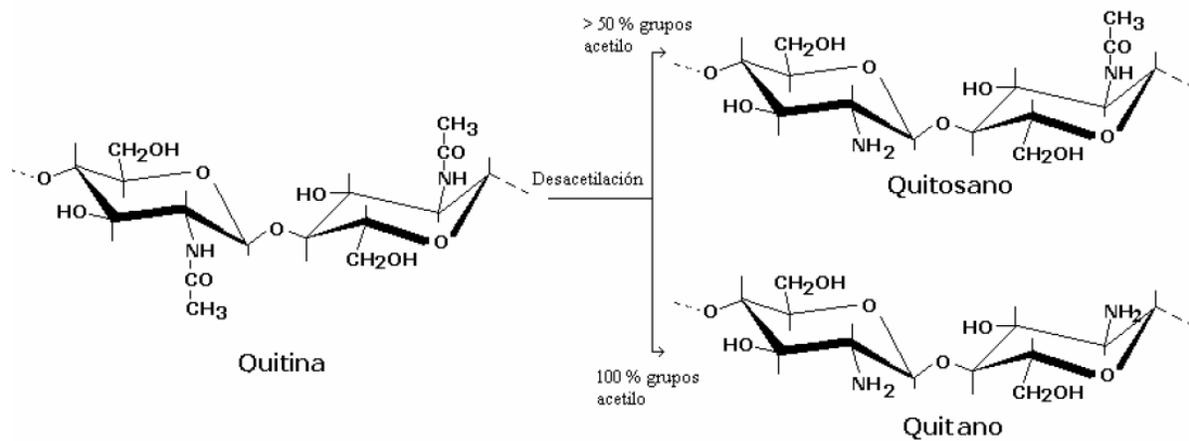


Figura 6. Relación estructural entre quitina, quitosano y quitano [5].

2.5.1. Propiedades fisicoquímicas.

La presencia de grupos amino en la estructura de la molécula de quitosano, lo convierte en el único polielectrólito catiónico natural existente, con un pKa de aproximadamente 6.5, lo que le confiere propiedades muy particulares. En su estructura encontramos grupos hidroxilo que le permiten su modificación química fácilmente.

Las principales propiedades fisicoquímicas del quitosano son el peso molecular, grado de desacetilación, viscosidad y solubilidad. Dichas propiedades se ven afectadas por la fuente y método de obtención de la quitina, del método y condiciones de desacetilación de la misma, y por supuesto, de los métodos de determinación de dichas características fisicoquímicas. Todas estas propiedades afectan la funcionalidad del quitosano [20].

- a) **Peso molecular.** Permite elucidar las características del propio quitosano, pues influye en la solubilidad y viscosidad del mismo. Debido a su amplio rango de peso molecular, que va de los 100 a 1500 kDa, se suele reportar como bajo, medio y alto peso molecular. El peso molecular afecta la actividad que presenta el quitosano como espesante, regulador de la viscosidad, antifúngico, agente ligante de color, grasa y agua, vehículo de liberación, entre otras aplicaciones. Existen diferentes métodos para la determinación del peso molecular tanto en quitina como en quitosano, como son la viscometría, la dispersión de la luz y la cromatografía de permeación en gel.

La viscometría es un método simple y rápido para la determinación del peso molecular y se basa en el estudio de la viscosidad intrínseca de una solución del polímero, la cual posteriormente se relaciona con el peso molecular del mismo según la ecuación de Mark Houwink [5].

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

Donde:

M_v: 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.

[η]: Es la viscosidad intrínseca.

b) Grado de desacetilación. Consiste en el porcentaje de grupos aminos libres en el quitosano. Permite la solubilidad de la molécula, su bioactividad así como en el desempeño de muchas de las aplicaciones del polímero. El quitosano se define como la quitina que ha sido desacetilada en un 60 – 75% o más, punto en donde se vuelve soluble en ácidos orgánicos. Esta propiedad depende completamente del método de purificación y las condiciones de reacción, es esencial caracterizar al quitosano determinando su grado de desacetilación antes de su utilización [16, 30].

Existen varios métodos para determinar el grado de desacetilación del quitosano, entre ellos se encuentra la titulación potenciométrica, la prueba de la ninhidrina, FT-IR, cromatografía líquida de alta resolución, resonancia magnética nuclear, espectroscopia de UV, entre otras. El valor del grado de desacetilación se ve afectado por la técnica de medición usada [25]. El método más usado es el de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier aplicando la ecuación 5:

$$(Ec. 5) \quad DD (\%) = 100 - \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times \frac{100}{1.33} \right]$$

Donde:

A_{1655} es la absorbancia a 1655cm^{-1} de la banda amida

A_{3450} es la absorbancia a 3450 cm^{-1} de la banda hidroxilo

1.33 es el valor de la proporción A_{1655}/A_{3450} para una completa desacetilación.

c) Viscosidad. El quitosano forma soluciones viscosas con varios ácidos orgánicos, y depende del grado de desacetilación, peso molecular, pH, concentración, temperatura y procesos de obtención. El método de viscosimetría planteado anteriormente nos permite tener su valor de viscosidad. En el caso del quitosano, la viscosidad intrínseca es mayor a la que presentan otros polímeros de peso molecular similar, lo que se le atribuye a la rigidez de los enlaces $\beta - (1,4)$ en la molécula [34].

d) Solubilidad. El quitosano es insoluble en agua y en solventes orgánicos, pero es soluble en ácidos débiles, soluciones acuosas diluidas de ácidos orgánicos y minerales a condiciones específicas. Las cargas positivas presentes a lo largo de la molécula determinan en gran medida el comportamiento del quitosano en solución [5].

2.5.2. Efecto antimicrobiano.

El Quitosano posee actividad antimicrobiana, y sus películas han sido probadas con éxito en productos como blanquillos, frutas, vegetales, productos lácteos y carne, donde se observó que el tratamiento con quitosano ofrece protección contra la contaminación y microorganismos. Esto incrementa la calidad de los alimentos y extiende la vida de anaquel. En medios de cultivo, el quitosano ha mostrado efecto antimicrobiano contra bacterias como *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Pseudomona aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Shigella dysenteriae* y *Vibrio cholerae*. Pero su efecto como antifúngico es marcado contra *Sclerotinia sclerotium*, *Botrys cinérea*, *Monilinia fructicola*, *Rhizopus stolonifer* y *Aspergillus niger* [2], [20]. Se han propuesto tres mecanismos para explicar las propiedades antimicrobianas del quitosano:

- 1) Las cargas positivas presentes en las cadenas poliméricas del quitosano interactúan con las cargas negativas de los residuos de macromoléculas presentes en las membranas celulares de los microorganismos, interfiriendo con el intercambio de nutrientes, comprometiendo su integridad y causando la liberación de material intracelular, resultando en la muerte de la célula.
- 2) El quitosano actúa como un agente quelante, creando compuestos con metales esenciales para la célula.
- 3) El quitosano de bajo peso molecular es capaz de entrar al núcleo de la célula interactuando con el ADN, interfiriendo al ARN mensajero, afectando gravemente la síntesis de proteínas [31-33].

Maier y col. recubrieron películas de polipropileno con quitosano/pectina mediante un tratamiento corona, permitiendo la adhesión de los carbohidratos en el polímero. Posteriormente, estas películas fueron expuestas *in vitro* a *Fusarium oxysporum*, *F. lycopersici*, *Verticillium albo-atrum*, *Alternaria solari*, *Clavibacter michiganensis* y *Pseudomona solanacearum*. Microscópicamente, se observó que a mayor cantidad de quitosano, las bacterias y los hongos eran inmovilizados, además de mostrar un mayor efecto sobre las bacterias flageladas como las del género *Pseudomona*. En este mismo trabajo, se prepararon bolsas de dicho material recubierto por 15 capas de quitosano/pectina de 20x20 cm

donde se guardó un tomate durante 14 días en un refrigerador. Durante el mismo periodo de tiempo y condiciones, se almacenó otro tomate en una bolsa comercial de polipropileno y se dejó un tercer tomate sin protección alguna dentro del mismo refrigerador. Después del periodo de tiempo, se observó que el tomate sin protección estaba completamente en estado de putrefacción al igual que el tomate que fue almacenado en la bolsa comercial de polipropileno. Sin embargo, el tomate guardado en la bolsa recubierta de quitosano no mostró signo alguno de contaminación ni de putrefacción [19].

2.5.3. Aplicaciones del quitosano.

El quitosano tiene muchas aplicaciones y cada vez se encuentran nuevas maneras de aprovecharlo. En la agricultura se usa para recubrimiento de semillas para su conservación durante el almacenamiento, con sistemas liberadores de fertilizantes, agente bactericida y fungicida para protección de plántulas (inicio de las plantaciones). En la medicina se aplica desde la antigüedad para acelerar el saneamiento de las heridas. Los mexicas extraían el quitosano de hongos que aplicaban a sus heridas para que cicatrizaran más rápido sus heridas. Actualmente, se aplica en la producción de vendajes y gasas, cremas bactericidas para el tratamiento de quemaduras, como andamios para cultivos celulares, entre otros.

Como el quitosano es un polímero biodegradable, se usa en el tratamiento de aguas como coagulante primario para aguas residuales de alta turbidez y alta alcalinidad, captura de metales pesados y pesticidas, floculante para la remoción de partículas coloidales sólidas y aceites. La industria de los cosméticos no ha desaprovechado la oportunidad, y aunque a veces exageran las propiedades del quitosano hasta el punto de parecer una sustancia “milagrosa” es ampliamente distribuida en pastillas para adelgazar “atrapagrasa”, cuyos resultados resultan dudosos. También es común ver el quitosano como aditivo bactericida en jabones, cremas de afeitar, pasta dental, entre otros. Otra de sus aplicaciones cosmetológicas es como agente hidratante para la piel, debido a que sus geles pueden suministrar agua y evitar la resequedad. Por último tenemos los biosensores, como soporte para inmovilización de enzimas sensibles a un sustrato específico [31, 33].

2.6. Poli (ácido láctico)

El PLA es un polímero natural, biodegradable, con buenas propiedades mecánicas para las aplicaciones en la industria de los plásticos. Sin embargo, el PLA es un material caro, y con temperatura máxima de uso continuo significativamente baja [37]. Debido a que proviene de fuentes renovables como la fermentación del maíz y que fácilmente puede ser biodegradado, es visto como el plástico que puede resolver nuestra dependencia a los plásticos derivados del petróleo que tanto daño le hacen al medio ambiente. Los procesos comerciales de obtención se basan en la utilización de bacterias termófilas, de fermentación rápida, y que permiten el uso de sustratos baratos, con mínima adición de nutrientes [28, 36].

2.6.1. Propiedades fisicoquímicas.

El PLA está formado por monómeros a partir del ácido láctico, lo que le confiere una naturaleza quiral. Cuando se sintetiza, se pueden obtener distintos tipos de polímero, el poliácido-L-láctico (PLLA) es el producto resultante de la polimerización del ácido L,L-láctico, también conocido como L-láctico. También se puede obtener el poliácido-D-láctico (PDLA). El PLLA tiene una cristalinidad aproximada de 37%, una temperatura de transición vítrea de 60 – 65 °C, una temperatura de fusión entre 173 – 178°C y un módulo de Young entre 2.7 y 16 GPa. El PLA puede procesarse como la mayoría de los termoplásticos, en fibra, y en película [36, 37]. Comercialmente, se pueden encontrar mezclas de PLLA y PDLA 1:1, los cuales forman un complejo que aumenta la cristalinidad y la Tg hasta 190°C.

2.6.2. Biodegradación

A diferencia de muchos polímeros, PLA puede biodegradarse completamente y volver a la naturaleza sin emitir ningún compuesto tóxico o perjudicial. Además por ser un polímero obtenido de recursos renovables, es fácil de volverlo a producir. La Figura 7 muestra un esquema de cómo se lleva a cabo dicha biodegradación.

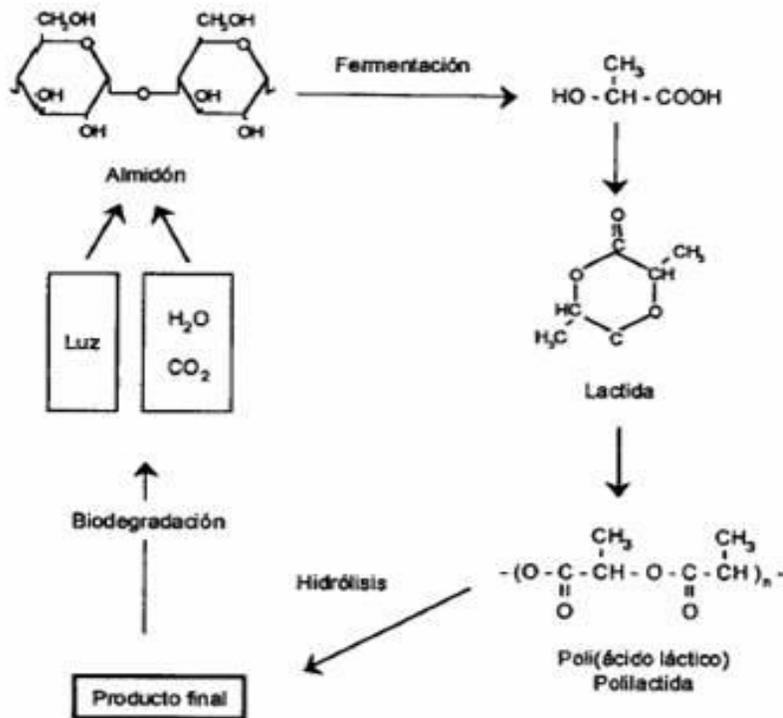


Figura 7. Esquema de la biodegradación de PLA [4].

2.6.3. Aplicaciones

El PLA es principalmente usado con aplicaciones biomédicas como en sistemas de liberación controlada de fármacos, y en películas y contenedores de empaques de alimentos. Desafortunadamente, la aplicación del PLA como un sustituto de los plásticos comunes es restringida por su baja resistencia al impacto. Es por ello que para reducir costos y mejorar sus propiedades mecánicas se suelen preparar composites de PLA con otros polímeros sin disminuir sus propiedades biodegradables [38].

3. EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos y equipos

Reactivos:

- Poli (ácido láctico), CAS 79-33-4. Grado industrial. Nature Works, Estados Unidos.
- Quitosano, CAS 9012-76-4. Peso molecular medio (190 000 – 310 000 Da). Aldrich. Islandia.
- Glicerol, CAS 56-81-5. Pureza 99.8% J.T. Baker. México.
- Anhídrido maleico, CAS 108-31-6. Pureza 99%. Sigma – Aldrich. Suiza.
- Peróxido de Dicumilo, CAS 80-43-3. Pureza 98%. Aldrich. Japón.

Equipos:

- Balanza analítica Sartorius. DIPM – UNISON.
- Molino de laboratorio Thomas Wiley modelo 4. Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo (CIAD).
- Extrusor ATLAS modelo LME. Serie 13452. DIPM – UNISON.
- Máquina Universal de pruebas mecánicas UNITED. Modelo SSTM-5KN. Serial 0105501. DIPM – UNISON.
- Espectrofotómetro FT-IR GX. Perkin Elmer. DIPM – UNISON.
- Microscopio Olympus CX31 con cámara integrada Olympus U-CMAD3 y adaptador de alta resolución U-TV1X-2. Software Image-Pro 6.3. DIPA – UNISON.
- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM – 5410 LV. DIPM – UNISON.
- Micrómetro digital marca Mitutoyo Coolant proof. IP 65. Japón. DIPM – UNISON.
- DSC y TGA de la serie Discovery de TA Instruments. CIQA, Coahuila, México.

3.2. Metodología

3.2.1. Preparación de Películas de PLA y Quitosano

La preparación de las películas se llevó a cabo por el método de extrusión. Los *pellets* de PLA fueron molidos hasta un tamaño de partícula de 2 mm aproximadamente. Para ello, se utilizó un molino de laboratorio Thomas Willey modelo 4, que cuenta con 4 cuchillas móviles y 6 fijas. Antes de llegar al vaso recolector, el polímero pasa por una malla de 2 mm para tener un tamaño uniforme de partícula. El PLA ya molido fue procesado en el extrusor sin requerir de ningún proceso adicional.

El procesamiento de las películas se llevó a cabo mediante dos métodos de extrusión: extrusión y extrusión reactiva. En ambos métodos se establecieron las mismas condiciones de extrusión, usando un extrusor modelo LME de la compañía ATLAS, a una velocidad de 40 rpm. Las temperaturas utilizadas fueron de 145°C y 155°C para la cámara y el cabezal respectivamente. Se contó con el apoyo de un rodillo de recolección para mantener un espesor uniforme de las películas, el cual se mantuvo con una velocidad de 2 rpm.

3.2.1.1. Método I. Extrusión.

Para determinar la cantidad óptima a utilizar de anhídrido maleico se prepararon películas extruidas de PLA con 0%, 0.25%, 0.50%, 1% y 2% (P/P) de MA. Se evaluaron las propiedades mecánicas de las películas con base al esfuerzo a la tensión, módulo de Young, porcentaje de deformación a la fractura y deformación al punto de fluencia, con la finalidad de determinar con qué porcentaje de MA las películas presentan propiedades mecánicas óptimas y con base a estos resultados seleccionar el que se utilizará para la preparación de las películas restantes.

Se prepararon películas de PLA con 0.25% de MA (P/P) (Calculado en base a la cantidad de PLA) y quitosano, 3%, 5%, 10% y 12%. A estas películas se les añadió glicerol como plastificante, debido a que no es tóxico y es estable térmicamente [21]. Después de ser mezcladas mecánicamente por 10 min, las películas fueron formadas por extrusión bajo las

condiciones antes mencionadas. La composición de cada uno de las películas fabricadas se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición detallada de las películas preparadas por extrusión. Método I.

PELÍCULA	COMPOSICIÓN (%)		
	PLA	QUITOSANO	MA
PLA	100	----	----
PLAC0.25	100	----	0.25
PLAC0.5	100	----	0.50
PLAC1	100	----	1
PLAC2	100	----	2
PLAQ3	97	3	----
PLAQ5	95	5	----
PLAQ10	90	10	---
PLAQ12	88	12	---
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. MA en base a PLA.

3.2.1.1. Método II. Extrusión reactiva.

La extrusión reactiva consiste en la utilización de iniciadores cuya reacción sucede durante el proceso de extrusión de dos o más materiales distintos. Estos materiales son generalmente inmiscibles. Por lo cual, el objetivo de este método es mejorar química y físicamente las características de la película resultante.

Como iniciador se eligió el DCP debido a su capacidad de descomponerse en dos radicales peróxido por medio del calentamiento, por lo que su activación puede ser lograda por el proceso de extrusión. La posible reacción se presentó en la Figura 3. Para conocer la

proporción correcta de este compuesto, se prepararon películas de PLA, MA y quitosano al 5% manteniendo todas las condiciones iguales al método anterior a excepción de la cantidad de peróxido adicionado que varió del 5%, 10% y 15%. Después de realizar las pruebas mecánicas, se determinó emplear DCP al 5%.

Las mezclas preparadas fueron agitadas mecánicamente durante 10 min previo a ser procesadas por extrusión. En la Tabla 2 se muestran las composiciones de las películas preparadas.

Tabla 2. Composición de películas preparadas por extrusión reactiva. Método II.

PELÍCULA	COMPOSICIÓN %			
	PLA	QUITOSANO	MA	PDC
PLAQ5CP5	95	5	0.25	5
PLAQ5CP10	95	5	0.25	10
PLAQ5CP15	95	5	0.25	15
PLAQ3CP	97	3	0.25	5
PLAQ5CP	95	5	0.25	5
PLAQ10CP	90	10	0.25	5
PLAQ12CP	88	12	0.25	5

Nota. Se utilizó 2 g glicerol/g quitosano. MA en base a PLA. PDC en base a MA.

3.2.2. Determinación de propiedades mecánicas

Una vez obtenidas las películas mediante extrusión, se procedió a cortarlas en probetas de geometría estándar para pruebas mecánicas. Estas pruebas se llevaron a cabo en una máquina universal de pruebas mecánicas (UNITED Modelo SSTM-5KN) mediante un ensayo de tensión. Dicho ensayo mide la resistencia de un material a una fuerza aplicada lentamente, donde las velocidades de deformación suelen ser muy pequeñas ($\epsilon = 10^{-4}$ a 10^{-2} s^{-1}) [1].

Se siguió el estándar configurado en el equipo 107 – ASTM D1708 Revisión 94, para pruebas de microtensión de plásticos, con una velocidad de cruceta de 1 mm min^{-1} . Se realizó el ensayo a 10 probetas de cada una de las películas. Se evaluó los parámetros mecánicos: el módulo de Young, el esfuerzo a la tensión, el porcentaje de deformación a la fractura y la deformación al punto de fluencia.

3.2.3. Espectroscopia de infrarrojo

Alrededor de 5 mg de muestra triturada de cada película se utilizaron para preparar pastillas con KBr con ayuda de una prensa hidráulica. El KBr sirve como blanco y soporte de la muestra a estudiar. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier GX de Perkin Elmer. Se procesaron los datos con ayuda del programa integrado al equipo y con Microcal Origin versión 8.0 de Microcal Software.

3.2.4. Microscopia electrónica de barrido

Mediante SEM se analizó la morfología 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 en el portamuestras con laminillas de carbono y fueron recubiertas con oro para su observación por SEM. En el caso de los estudios de fractura se usaron portamuestras transversales.

3.2.5. Estudios de las propiedades térmicas.

Las propiedades térmicas de las películas preparadas se analizaron mediante TGA y DSC ambos de la serie Discovery de TA Instruments. Ambas pruebas se realizaron a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Para TGA se usó un portamuestras de platino y para DSC se usó uno de aluminio. Estos estudios se llevaron a cabo en el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), de Saltillo, Coahuila.

3.2.6. Prueba de susceptibilidad antimicrobiana

Para probar la capacidad antimicrobiana de las películas, éstas fueron sometidas al proceso de susceptibilidad propuesto por Plascencia y col. [25]. Este fue un estudio preliminar para hongos, especialmente *Aspergillus niger*, debido a que se encuentra en el medio ambiente y es el mayor responsable de la putrefacción de alimentos.[35]

Para la realización de este estudio se realizó primeramente una prueba de capacidad de absorción de agua, la cual se puede visualizar en la sección de anexos. Posteriormente, se tomaron muestras de cada película por triplicado, en forma de círculos de 6 mm de diámetro para someterse a esta prueba. Las películas seleccionadas se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3. Películas analizadas mediante la prueba preliminar de susceptibilidad antimicrobiana.

Número	Película
1	PLA
2	PLAQ3
3	PLAQ3C
4	PLAQ3CP
5	PLAQ10
6	PLAQ10C
7	PLAQ10CP

Las muestras fueron colocadas en cajas petri de vidrio, previamente rotuladas para la identificación de cada muestra. Posteriormente fueron expuestas a la radiación UV en la campana de extracción para su esterilización. Sobre cada muestra se inocularon 20 μ L de caldo papa dextrosa con una concentración conocida de 2×10^4 UFC/ml de esporas de *Aspergillus niger*. Se dejaron incubando 6 horas dentro de una estufa a 25 °C. Después de este tiempo, se observó cada muestra con ayuda de un microscopio óptico y se tomaron mediciones de diámetro y microfotografías de las esporas. Este estudio se realizó en el Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos (DIPA, UNISON).

3.2.7. Análisis estadístico

Se llevo a cabo con el programa Microcal Origin versión 8.0 de Microcal Software. Los datos fueron estudiados con el análisis de la varianza, ANOVA para encontrar diferencias significativas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Determinación del contenido de anhídrido maleico óptimo en las películas

Se obtuvieron películas extruidas de PLA y contenido de 0.25%, 0.5%, 1% y 2% (P/P) de MA, las cuales fueron caracterizadas mediante el ensayo de tensión.

Los resultados obtenidos revelan que la adición del MA al PLA afecta de manera importante en el módulo de Young, figura 8(A), el cual se incrementó alrededor del 70%, con lo cual se deduce que la presencia del compatibilizante aumentó la rigidez de las películas de PLA. Pero entre las películas que contienen MA no se aprecia una diferencia significativa, es por ello que se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) para determinar dicha diferencia. En el análisis de los grupos de datos de las composiciones de PLA con MA se encontró una probabilidad de 1.63×10^{-23} , que indica una diferencia significativa en módulo de Young ($p < 0.05\%$). En anexos se presenta un análisis de varianza del módulo de Young de películas con compatibilizante.

Por otro lado, en la gráfica de la figura 8(B) se observa que la adición del compatibilizante aumentó también el esfuerzo a la tensión de las películas, éste incremento fue mayor para la película con 0.25% (P/P) de MA. En lo que respecta a la deformación a la fractura, figura 8(C), la adición del compatibilizante produjo una disminución de estos valores a excepción de la película con 0.25% de MA la cual presentó un porcentaje de deformación similar a la película de PLA puro. Un comportamiento similar sucede con la deformación al punto de fluencia, figura 8(D). Esto podría deberse a una saturación del MA. O'Shaughnessy y col. reportaron en su estudio que en las interfases de un polímero suceden reacciones con el compatibilizante y éstas llegan a un punto de saturación donde se forman aglomerados que debilitan la estructura del material. Esta densidad crítica está determinada por el peso molecular del compatibilizante [40].

Con base en los resultados previamente discutidos se decidió seleccionar el porcentaje de 0.25 de MA para la preparación de las películas. En anexos se muestran los valores obtenido en pruebas mecánicas.

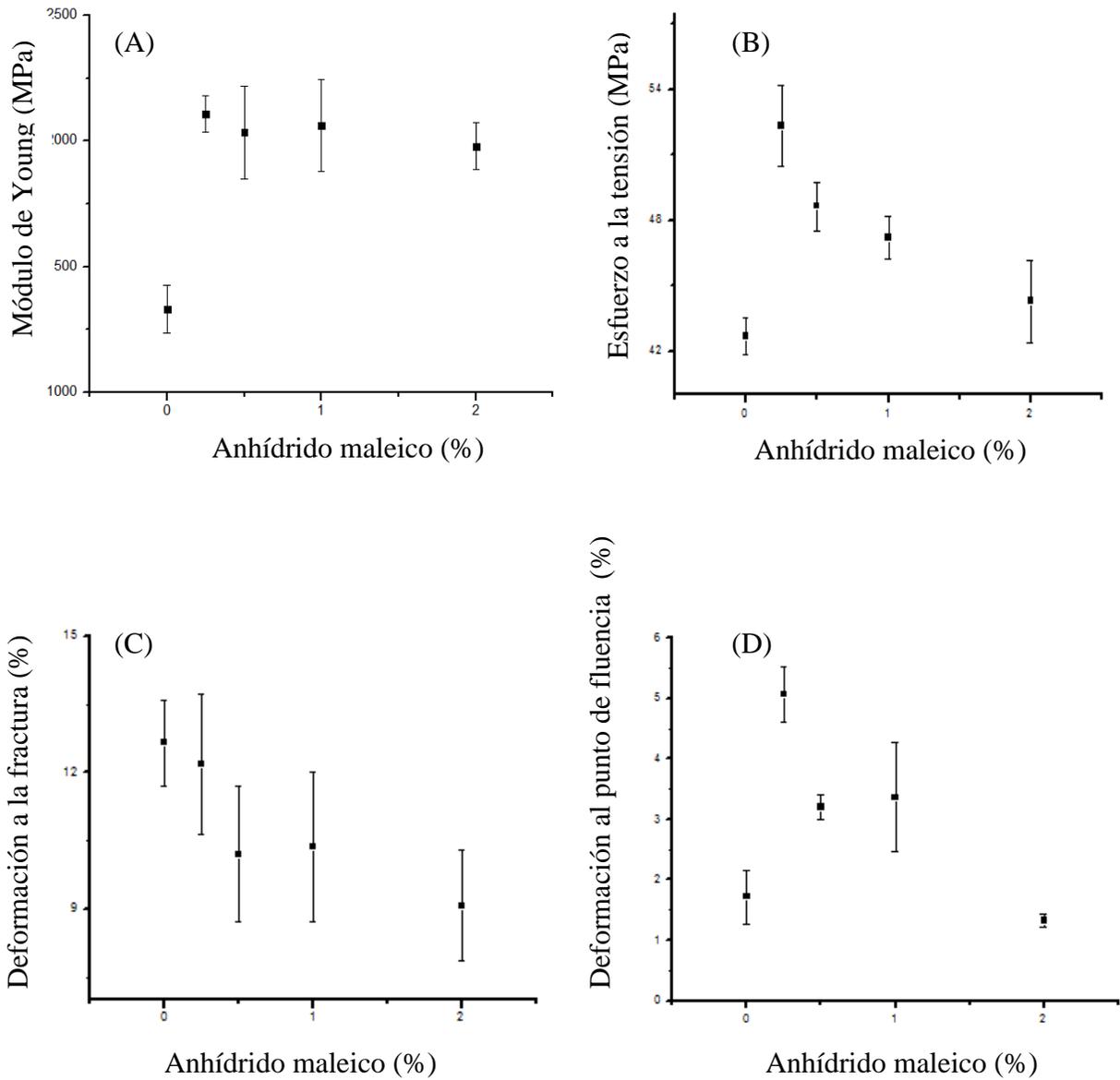


Figura 8. Resultados comparativos de parámetros obtenidos del ensayo de tensión. (A) Módulo de Young, (B) Esfuerzo a la tensión, (C) Deformación a la fractura y (D) Deformación al punto de fluencia.

4.2. Método I

Una vez conocida la cantidad adecuada de anhídrido maleico, se procedió a realizar las películas por el método I, el cual comparó películas extruidas de PLA y Quitosano con y sin compatibilizante.

4.2.1. Estudio del efecto del compatibilizante y de la proporción de quitosano por FT-IR

Se realizaron mediciones por FT-IR para tener comparaciones de los espectros de cada material utilizado tanto en su forma pura como en las mezclas. Los espectros mostrados en la Figura 9 presentan las señales características de cada uno de los componentes individuales de las mezclas.

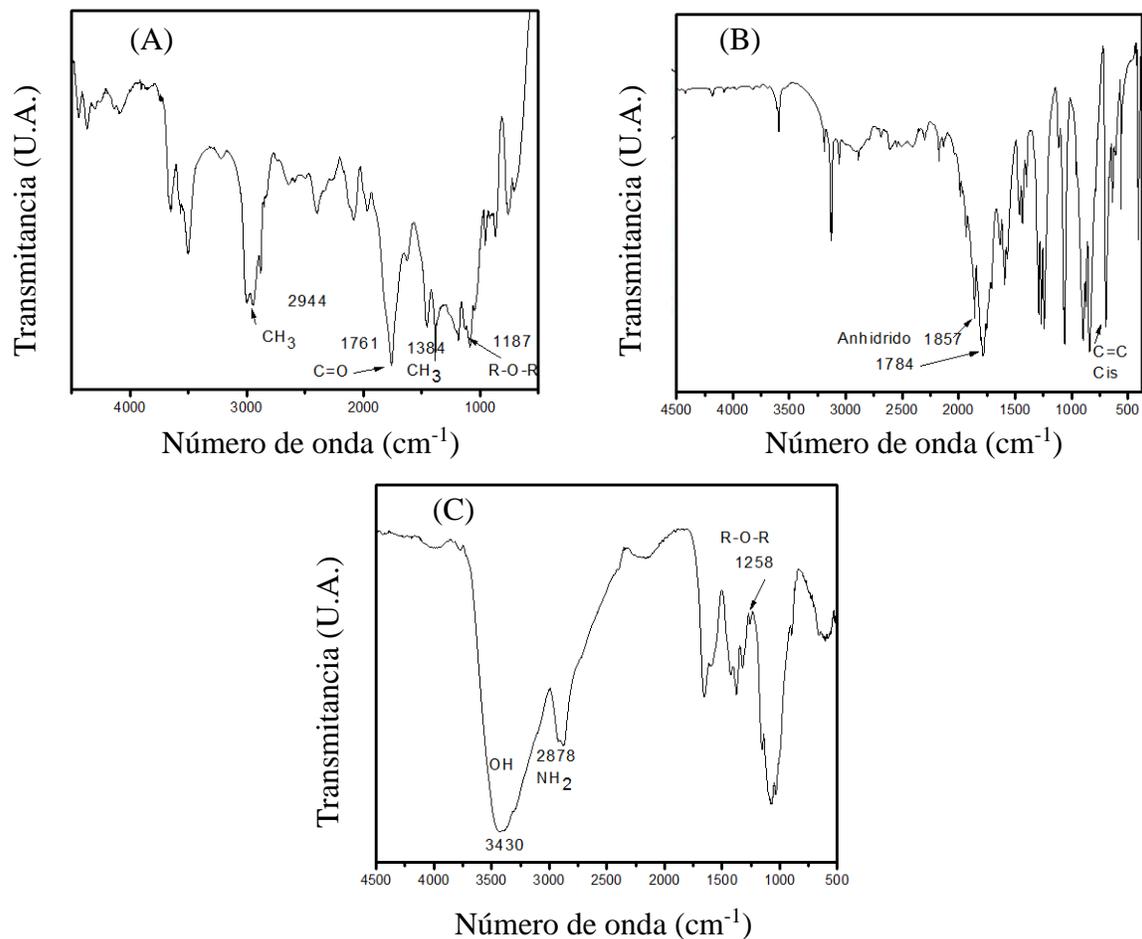


Figura 9. Espectros de Infrarrojo de los principales componentes de las películas en estado puro. (A) poli (ácido láctico), (B) anhídrido maleico y (C) quitosano.

En la Figura 10 podemos observar una comparación entre los espectros de infrarrojo de las películas procesadas por el Método I. El primer espectro corresponde al PLA y el último al quitosano. Podemos comprobar que sus bandas características están presentes en los compositos que forman.

La banda localizada a 3500 cm^{-1} es la banda característica del grupo OH, presente en la molécula de quitosano. La banda atribuida al grupo carbonilo a 1726 cm^{-1} de PLA se ve opacado por la intensidad de las señales de quitosano. Esto nos demuestra que si bien, no se observan desplazamientos de bandas o formación de nuevos enlaces, nos dice que en las películas donde solo se usó glicerol como plastificante (método I), tenemos una mezcla de polímeros, un composito formado por PLA y quitosano.

A pesar de que infrarrojo es una técnica muy versátil 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. Es por ello que con el programa ORIGIN 8.0 se calculó la integral de dos picos fáciles de reconocer como lo son la banda de hidroxilo y la de carbonilo de las mezclas poliméricas de PLA con quitosano. Los resultados demostraron que a mayor cantidad de quitosano, mayor es la cantidad de $-\text{OH}$ pues la banda correspondiente ocupa una mayor área bajo la curva con respecto a la banda de carbonilo. Los datos comparativos se pueden apreciar en la Tabla 4.

Tabla 4. Comparación de la integral de la banda de hidroxilo y carbonilo.

Película	Integral $-\text{OH}$	Integral $\text{C}=\text{O}$	Razón
PLAQ3	4865.92	2855.84	1.70
PLAQ5	27163.00	13787.71	1.97
PLAQ10	16026.63	7121.74	2.25
PLAQ12	24242.76	6898.89	3.51

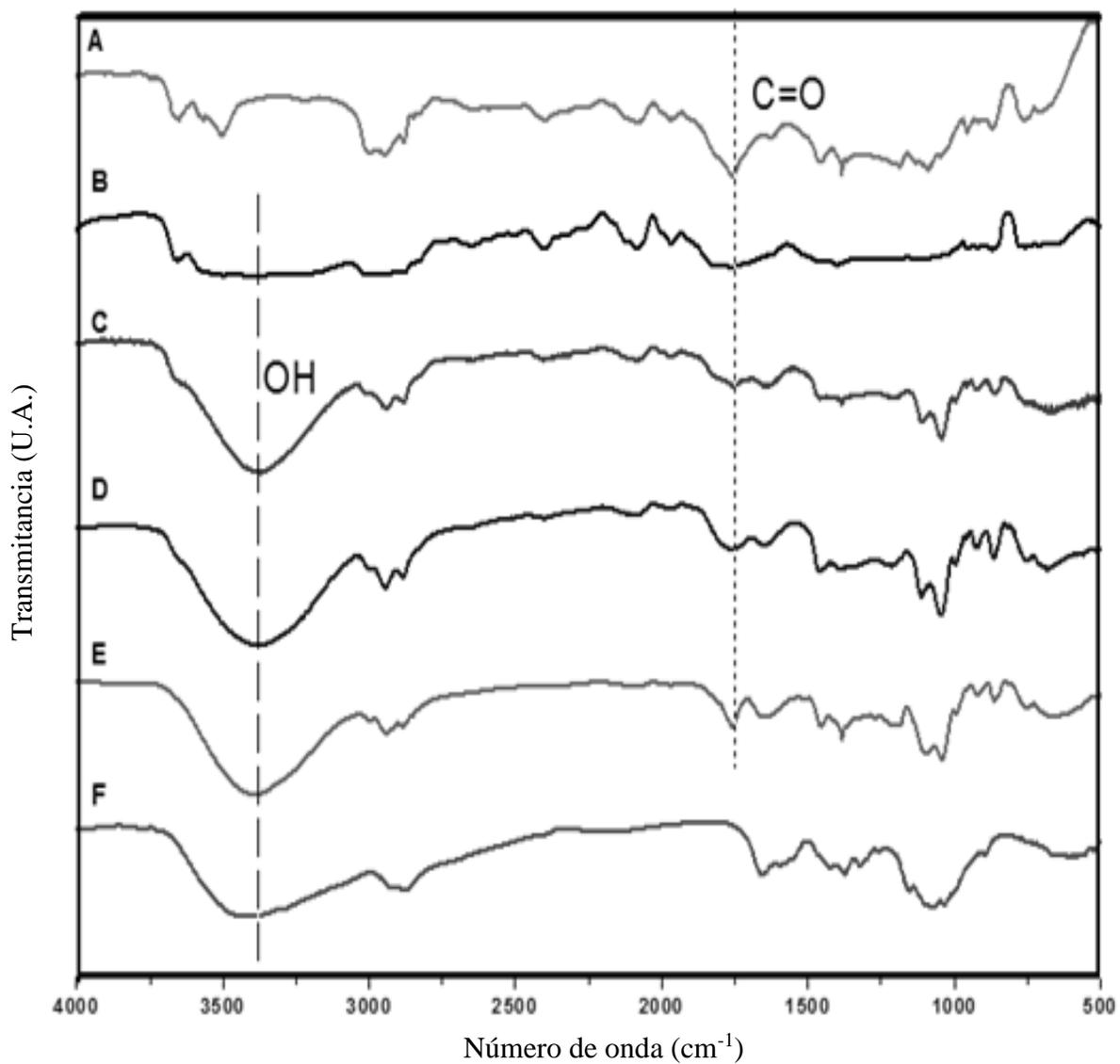


Figura 10. Comparación entre las bandas de las películas formadas en el método I. (A) PLA, (B) PLAQ3, (C) PLAQ5, (D) PLAQ10. (E) PLA Q12 y (F) quitosano.

En la Figura 11 se muestra la estructura propuesta para el producto obtenido de la reacción del MA con quitosano y PLA durante la extrusión. En ella se puede deducir que la unión del MA con el PLA se puede llevar a cabo con la desprotonación del PLA.

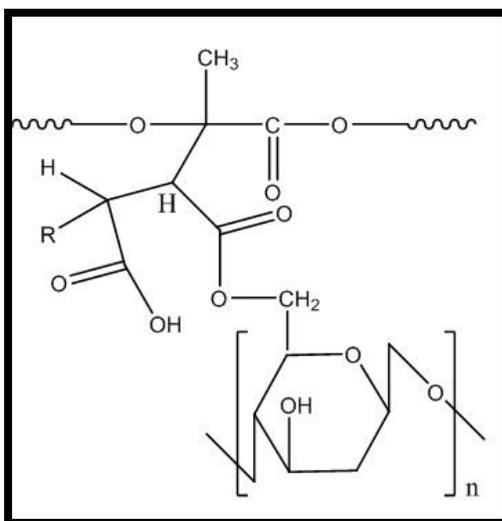


Figura 11. Estructura propuesta para el producto formado por PLA y quitosano usando MA como compatibilizante.

En base a la estructura planteada, se espera que la cantidad de OH se incremente por la formación de un enlace covalente entre el grupo OH del quitosano y el anhídrido maleico [41] y es por eso que usando la comparación de espectros de la Figura 12 se calculó el área bajo la curva de la banda carbonilo e hidroxilo y se encontró que la razón para la película de PLAQ10C es de 2.78, mayor a la estimada para la película sin compatibilizante PLAQ10 que es de 2.25. Por lo que nos demuestra que la utilización de MA forma parte de la estructura y al unirse se crea un hidroxilo terminal.

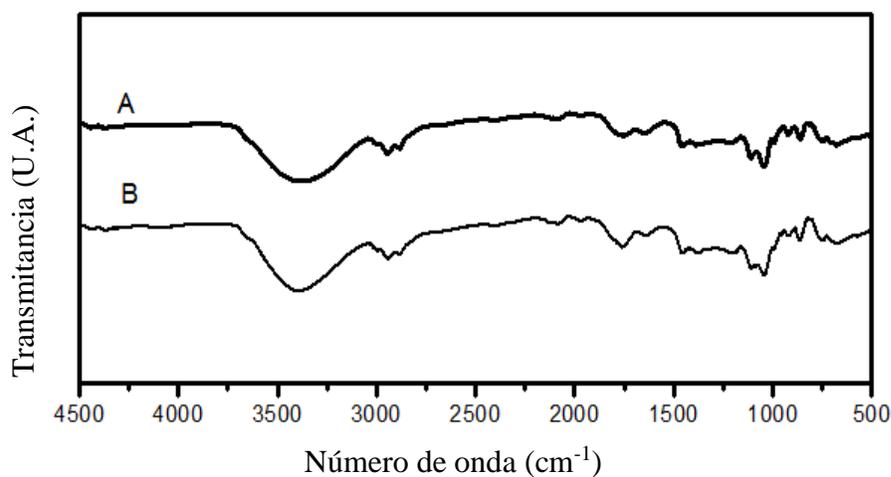


Figura 12. Espectro de infrarrojo de (A) PLAQ10 y (B) PLAQ10C

4.2.2. Propiedades mecánicas.

Las películas fueron sometidas a 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 producidas por el método I.

El módulo de Young es la pendiente de la curva esfuerzo – deformación unitaria 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 elástico, el material presentará menos cambios dimensionales al aplicarle un esfuerzo [1].

En la gráfica de la Figura 13 (A) podemos apreciar que la película de solo PLA tiene un módulo de 1332 MPa y al adicionarse 3% de quitosano esta magnitud aumenta hasta 1663 MPa. Esto es debido a que el módulo de Young está fuertemente influenciado por los enlaces atómicos, las cadenas de PLA que se reacomodan por la presencia de quitosano y las interacciones por puente de hidrógeno. En la figura 13 (B) este aumento es hasta 1669 MPa una cifra muy similar al caso en la imagen (A) y que se puede deber a la presencia del quitosano más que por la del compatibilizante. Adiciones sucesivas de quitosano disminuyen el módulo de Young hasta 367 MPa sin compatibilizante y 362 MPa con compatibilizante. En esta disminución se puede notar que sigue el mismo comportamiento tanto para las películas que se les adicionó compatibilizante como a las que no, pudiéndose demostrar que es más por un efecto del quitosano que puede formar puentes de hidrogeno, pero al aumentar su concentración, comienzan a aparecer defectos, o zonas no homogéneas en las películas de PLA. Este comportamiento es similar al reportado por Bonilla y col. [23]

El plastificante, glicerol juega un papel muy importante en la producción de estas películas pues permite aumentar el espacio libre entre las cadenas y permitir una mayor flexibilidad en las películas. Si comparamos los resultados obtenidos con los reportados por Bonilla y col. podemos constatar que el uso de plastificante mejora considerablemente las propiedades mecánicas de las películas que cuando no se utiliza. Por ejemplo se puede

comparar la película de PLA con 5% de quitosano obtenida por el equipo de Bonilla, la cual tuvo un módulo de Young de 66 MPa y un esfuerzo a la tensión de 4 MPa [23]. Mientras que en el presente trabajo, la película que se procesó con misma proporción pero adicionada con glicerol, obtuvo un módulo de Young de 1293 MPa y un esfuerzo a la tensión de 20.7 MPa.

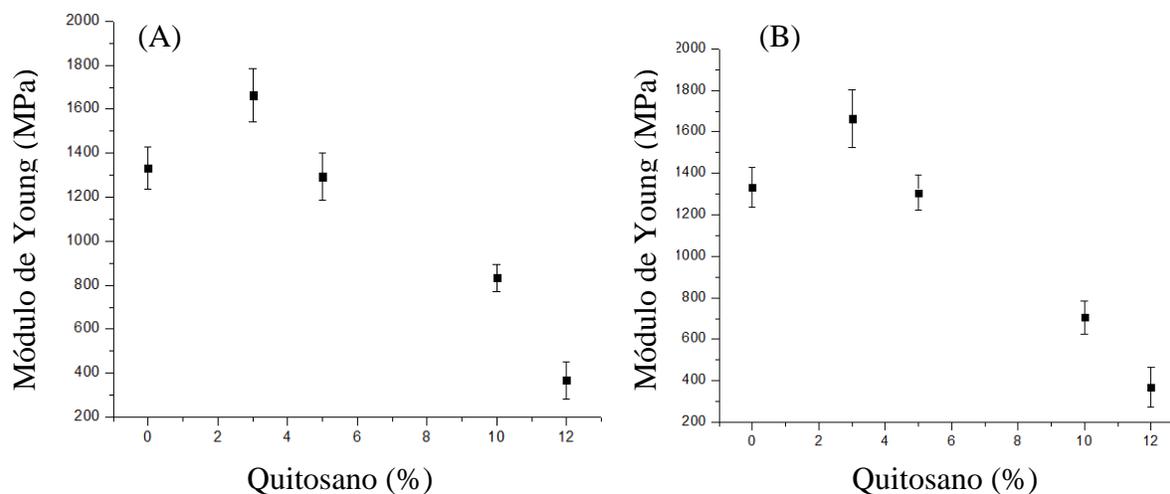


Figura 13. Comportamiento del módulo de Young en relación al incremento del contenido de quitosano en las películas. (A) sin compatibilizante. (B) con compatibilizante.

Podemos notar que en películas con la misma cantidad de quitosano donde la única diferencia fue la adición de compatibilizante, este último resulta irrelevante en la magnitud del módulo de Young. Un análisis de varianza de un solo factor comparando el módulo de Young de las películas PLAQ3 y PLAQ3C nos da un valor de ($p > 0.05\%$) lo que confirma que no hay una diferencia significativa entre las películas con 3% quitosano con o sin compatibilizante. Dicho análisis se puede apreciar en anexos.

Esto quizá se deba a que se necesita de un tipo de activante o iniciador para que actúe de forma adecuada el compatibilizante tal y como reporta Zhang y col. [22]. Los resultados obtenidos solo manifiestan el efecto del quitosano y glicerol como plastificante. Otra posibilidad es que el contenido de compatibilizante es bajo, y por lo tanto, no se manifiestan cambios significativos en las propiedades mecánicas de los biocompuestos.

Las gráficas de la Figura 14 muestran el comportamiento de las películas en términos del esfuerzo a la tensión, magnitud que nos indica el esfuerzo máximo que soportó nuestra muestra.

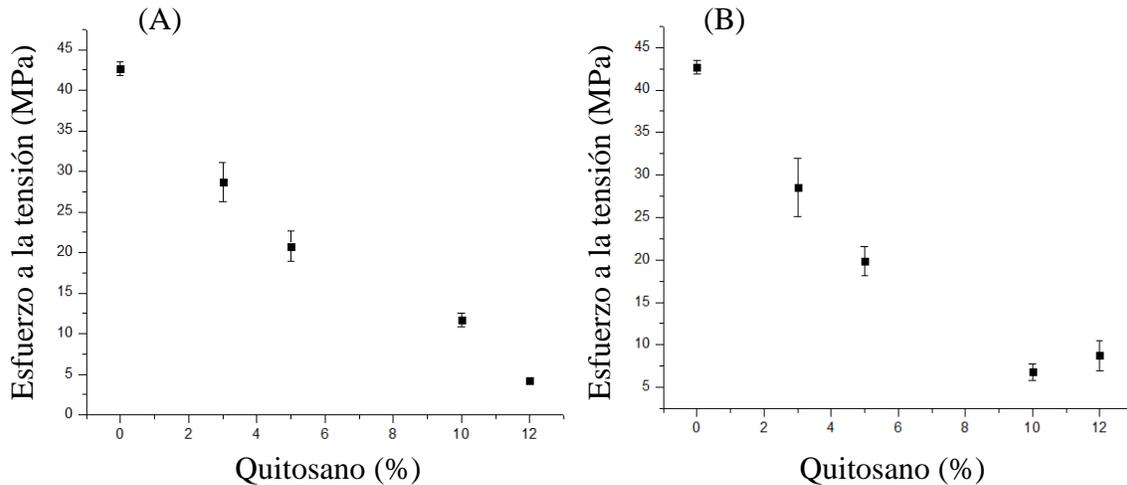


Figura 14. Comparación del esfuerzo a la tensión de las películas preparadas por el Método I, (A) Sin compatibilizante. (B) Con MA como compatibilizante

Podemos ver que de nuevo ambas gráficas presentan un comportamiento similar a pesar de que en una de ellas se muestran películas sin MA (A), a diferencia de (B) donde sí lo contiene. Especialmente en esta última gráfica se puede ver un comportamiento inusual en la película con 12% de quitosano y compatibilizante. Cabe destacar que las películas con 12% quitosano tuvieron una consistencia muy diferente a las otras. Se podía distinguir a simple vista el quitosano como “en capas” y eran extremadamente frágiles.

También es importante mencionar que las películas con 12 % quitosano fueron difíciles de extruir, por lo que se obtuvo una película heterogénea a simple vista.

Las gráficas (A) y (B) de la Figura 15 muestran el comportamiento de las películas comparando su deformación a la fractura. Este parámetro indica la máxima deformación de las películas justo antes de romperse. Como podemos observar en ambas gráficas, en las películas sin y con compatibilizante, la deformación a la fractura se redujo drásticamente comparada con la película de PLA.

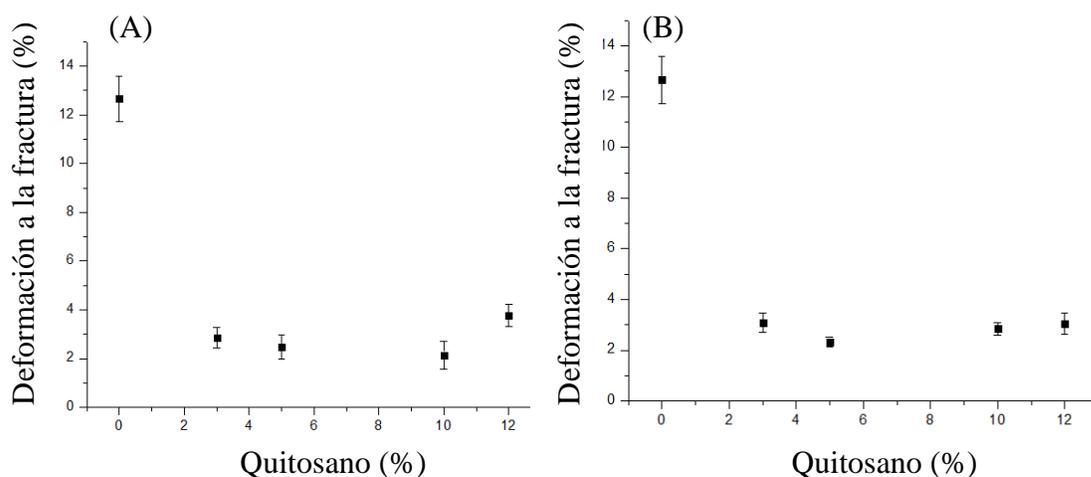


Figura 15. Comparación de las películas realizadas por el Método I. Deformación a la fractura (A) Sin compatibilizante. (B) Con compatibilizante.

Otro parámetro importante de analizar es la deformación al punto de fluencia, que nos indica la capacidad de deformación del material en el límite de la zona elástica. Podemos apreciar el valor de esta magnitud en las gráficas (A) y (B) de la Figura 16. Al contrario que la deformación a la fractura, la deformación al punto de fluencia aumentó en comparación con el PLA, por lo que el material tuvo un mayor intervalo de deformación en la región elástica. En este punto, las imperfecciones en las películas no tienen un efecto importante sobre este parámetro debido a que se determina utilizando poco esfuerzo. A excepción de las formulaciones con 10 y 12% de quitosano con o sin compatibilizante, la deformación al punto de fluencia no presentó diferencias significativas. Las composiciones antes señaladas

presentan comportamientos mixtos para ambos tratamientos, lo cual podrían atribuirse al procesamiento y a la distribución del biopolímero en la matriz [42].

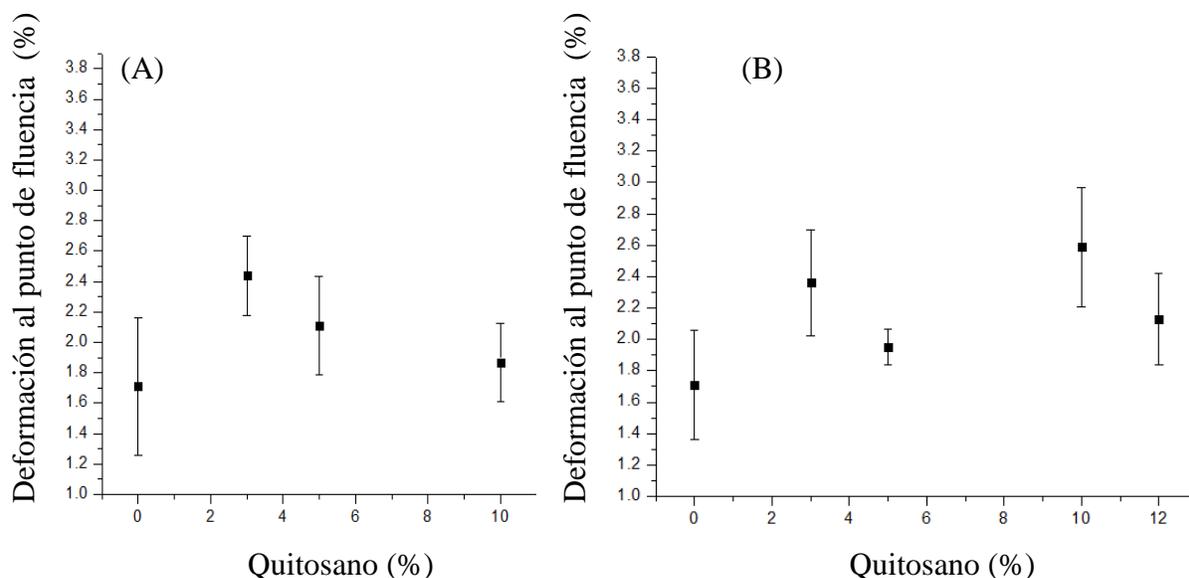


Figura 16. Comparación de las películas realizadas por el Método I. Deformación al punto de fluencia (A) Sin compatibilizante. (B) Con compatibilizante.

En virtud de los resultados reportados, podemos constatar que la adición de compatibilizante a las películas estudiadas no tuvo un efecto significativo sobre las propiedades mecánicas. En cambio, el contenido de quitosano jugó un papel importante en éstas, puesto que a mayor contenido de quitosano en las películas, fue mayor el efecto observado sobre las propiedades mecánicas de las mismas. Sin embargo, la adición del compatibilizante mejoró considerablemente el procesamiento de las películas. Esto solo confirma la hipótesis planteada en la discusión previa de la espectroscopia de infrarrojo al señalar que el compatibilizante interactúa tanto con PLA como con quitosano.

4.2.3. Análisis de superficie y fractura

La microscopía electrónica de barrido nos permite analizar la microestructura interna de nuestro material polimérico. Nos da una idea clara de cómo interactúan las interfases y cuál es su proceso de fractura.

En la Figura 17 se muestran las microfotografías del área de fractura de las películas después de haber sido sometidas al ensayo de tensión. En la microfotografía correspondiente a la película de PLA (A) no se observan bordes irregulares y se mantiene un grosor uniforme. Pero al adicionar quitosano al 5% con glicerol, figura 17 (B), se forman dos fases donde el PLA es la matriz. El borde de esta película es menos uniforme, sin embargo se puede deducir que hubo buena compatibilidad entre PLA y quitosano ya que no se observaron los gránulos aislados de quitosano. El quitosano se acomoda dentro y fuera de la matriz y da un aspecto rugoso a la muestra. En la figura 17 (C), se observa que la adición de compatibilizante favorece el reacomodo del quitosano, con una probable reducción en el grosor de la película, lo que se traduce en una mayor ductilidad y con un aspecto más uniforme.

Los resultados confirman que el uso de MA dispersa adecuadamente las partículas de quitosano en la matriz polimérica, la película es uniforme y es 30 μm más delgada que la película de PLA puro. La reducción de área en la fractura es un indicador de la ductilidad del material [1]. En las mezclas poliméricas se obtuvo una reducción del 20% del área en la fractura comparada con la película de PLA puro.

Además, en las películas de la Figura 17 se observan algunas zonas rugosas donde aparentemente el quitosano está recubierto por la matriz de PLA. Esto es una señal de que la falla del material se debe a las características plásticas de PLA, y las partículas de quitosano permanecen en la matriz sin que ocurra la desunión. Tal comportamiento es debido al fenómeno de interdifusión, un tipo de adhesión que se da por la difusión de las moléculas de un polímero dentro de la matriz de otro [43].

Usando las microfotografías de corte transversal pero a un mayor aumento (1000x), en la figura 18, podemos determinar de manera cualitativa el tipo de fractura que sufren las películas poliméricas. Una fractura es la creación de nuevas superficies dentro de un material mediante la aplicación de fuerzas externas. Las fracturas pueden ser de dos tipos: frágil o dúctil. Los termoplásticos como el PLA pueden presentar tanto fracturas dúctiles como frágiles. La ductibilidad se define como la capacidad de un material para deformarse permanentemente sin romperse cuando se le aplica una fuerza [1].

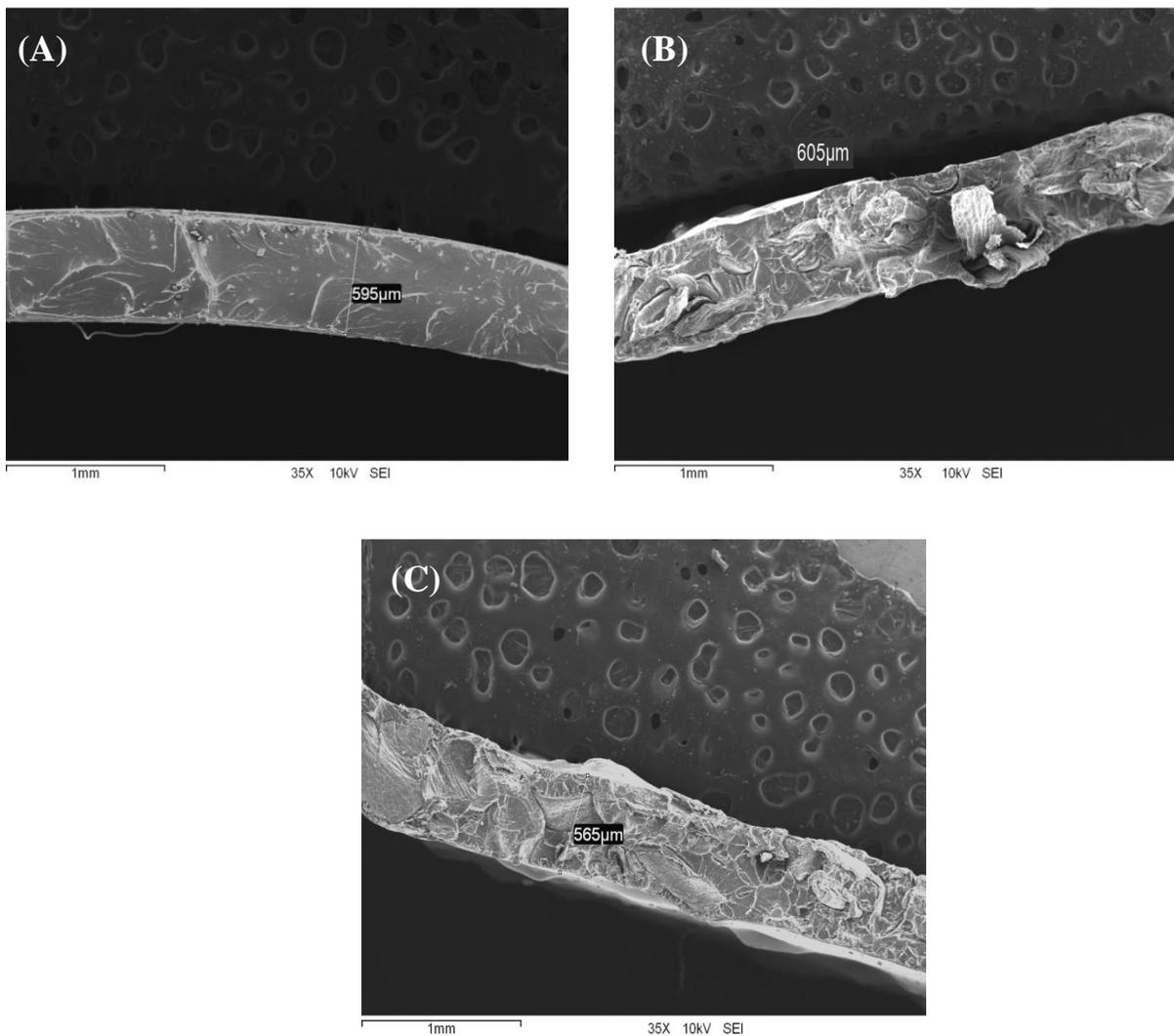


Figura 17. Microfotografías a 35x del corte transversal de películas (A) PLA, (B) PLAQ5, y (C) PLAQ5C. Las flechas señalan incrustaciones de las partículas de quitosano en la matriz de PLA.

Macroscópicamente, se puede observar en la zona de rompimiento durante el ensayo de tensión la formación de “ *cuello de botella* ” o estricción. No se observó tal fenómeno en las películas estudiadas en este trabajo, aunque se discuta sobre un aumento en la ductilidad, ésta no fue lo suficiente como para presentar dicho fenómeno, por lo que el material se considera frágil.

Como podemos observar, las grietas y marcas son indicativos de que se trata de una fractura del tipo frágil, donde la deformación no permite que las cadenas se reacomoden y cedan ante la fuerza externa. También se aprecian micro porosidades, y micro fisuras ya inherentes al material debido a las diferentes interfases en las que se encuentra, figura 18(A). Dichas porosidades se deben a la humedad presente en los materiales y que se evapora al procesarse. Esto puede actuar como puntos de fragilidad puesto que ocasionan discontinuidad de la matriz polimérica y facilitar la propagación de la fractura. Se puede apreciar, especialmente en la figura 18(B), que existe una adhesión entre la matriz polimérica y el granulo de quitosano, pues el aglomerado permanece amébida en la matriz después de la fractura, la cual se propaga en la matriz termoplástica del PLA [42].

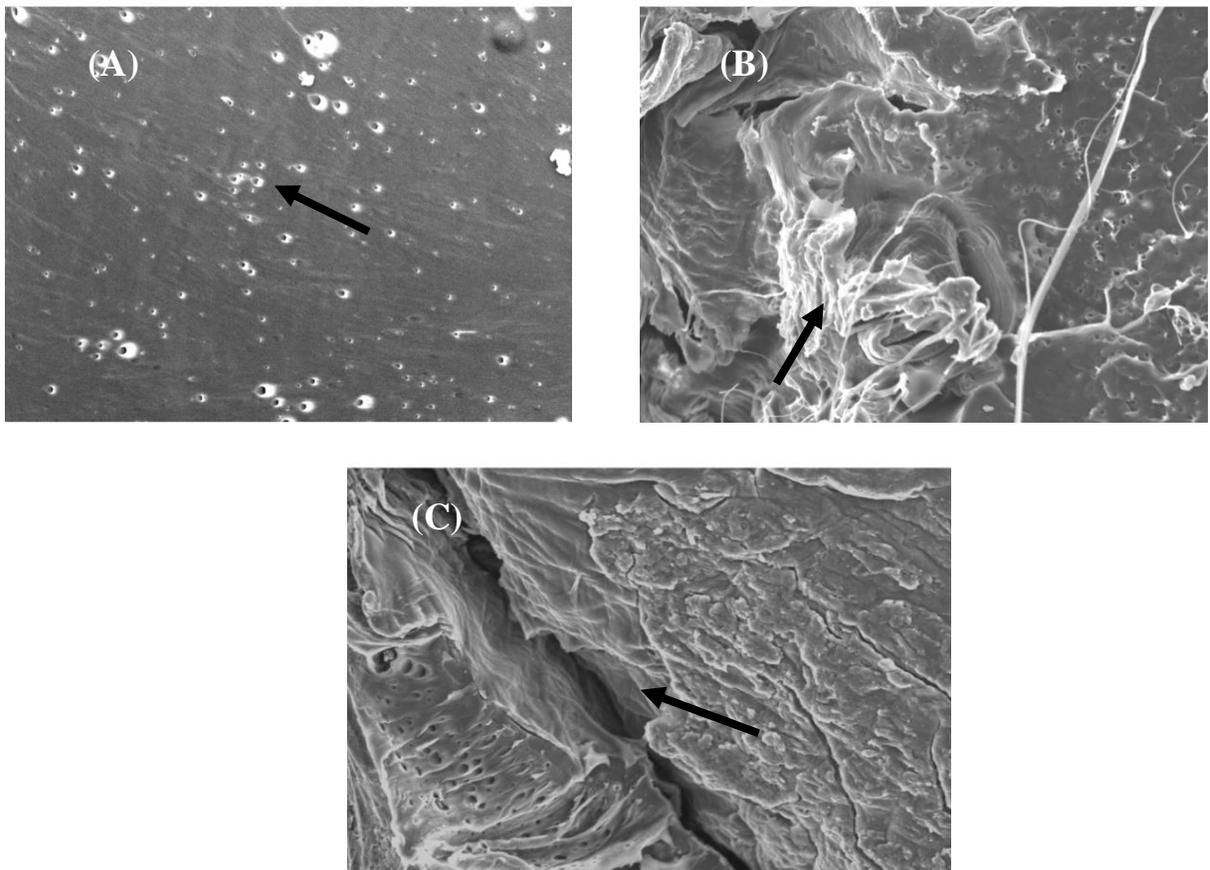


Figura 18. Microfotografías a 1000x del corte transversal de películas (A) PLA, (B) PLAQ5, y (C) PLAQ5C. La flecha indica desperfecciones en el material.

En este trabajo se estudió la superficie en una comparación del efecto del MA como compatibilizante. Como podemos analizar en la Figura 19 (A), la película de PLAQ3 no tiene compatibilizante y luce con aglomeraciones. En cambio, la figura 19 (B) presenta una película con las partículas de quitosano más dispersas a pesar de tener aglomeraciones, de éstas lucen más pequeñas. Las microfotografías correspondientes a las películas de PLAQ12 mostraron zonas ya sea de una sola fase, figura 19 (C) o bien, separación de fases en la figura 19 (D) que corrobora lo observado de forma macroscópica.

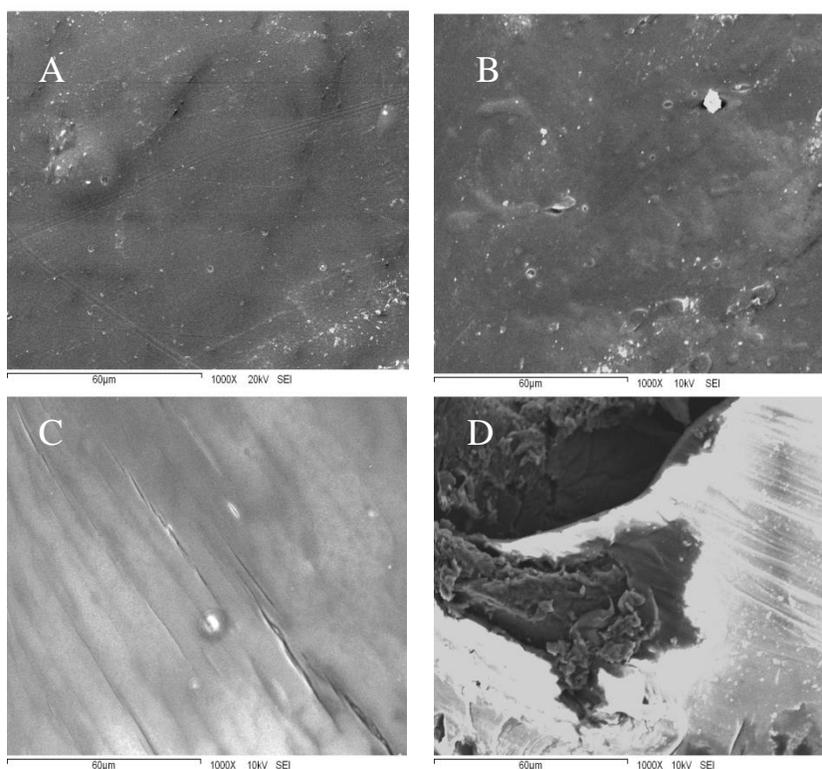


Figura 19. Microfotografías a 1000x de la superficie de (A) PLAQ3, (B) PLAQ3C, (C) PLAQ12, (D) PLAQ12C.

4.2.4. Estudio de las propiedades térmicas

Se realizó el estudio de las propiedades térmicas de las películas, debido a que el PLA como cualquier otro termoplástico, sus propiedades cambian en función de la temperatura. Se le dio especial importancia a determinar la Tg, que se define como 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 - frágil. Otro dato de suma importancia 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 y PLA, y las películas PLAQ12 y PLAQ12C. Esto con el fin de comparar si se encuentran realmente las proporciones a las que deberían de encontrarse las películas, si se trata realmente de una mezcla de polímeros y como afecta la presencia de compatibilizante en las propiedades térmicas.

En el termograma obtenido se puede comparar la semejanza en propiedades térmicas entre los polímeros individuales y sus mezclas. Se espera que en una mezcla se tenga propiedades intermedias entre los compuestos que lo forman. Tal es el caso del siguiente termograma donde podemos comparar las curvas de PLA y quitosano en estado puro junto con el de las películas.

En la Figura 20 se muestran los termogramas de quitosano, PLA, PLAQ12 y PLAQ12C, obtenidos por TGA. En estos termogramas se observa que el PLA presenta una descomposición en una sola etapa, la descomposición inicia alrededor de los 350 °C, mientras que el quitosano se degradó en dos etapas, la primera se atribuye a pérdida de humedad y la segunda inicia alrededor de los 250 °C. En cuanto a las mezclas, la película que tiene compatibilizante presenta una mayor estabilidad térmica comparada con la muestra sin compatibilizante, además, su comportamiento térmico es similar al de PLA, siendo un indicativo de que el MA ayuda a mejorar la compatibilidad de ambos polímeros en la mezcla. Tanto en el termograma del quitosano como de las mezclas se observó una pérdida en peso inicial atribuida a la humedad en las películas.

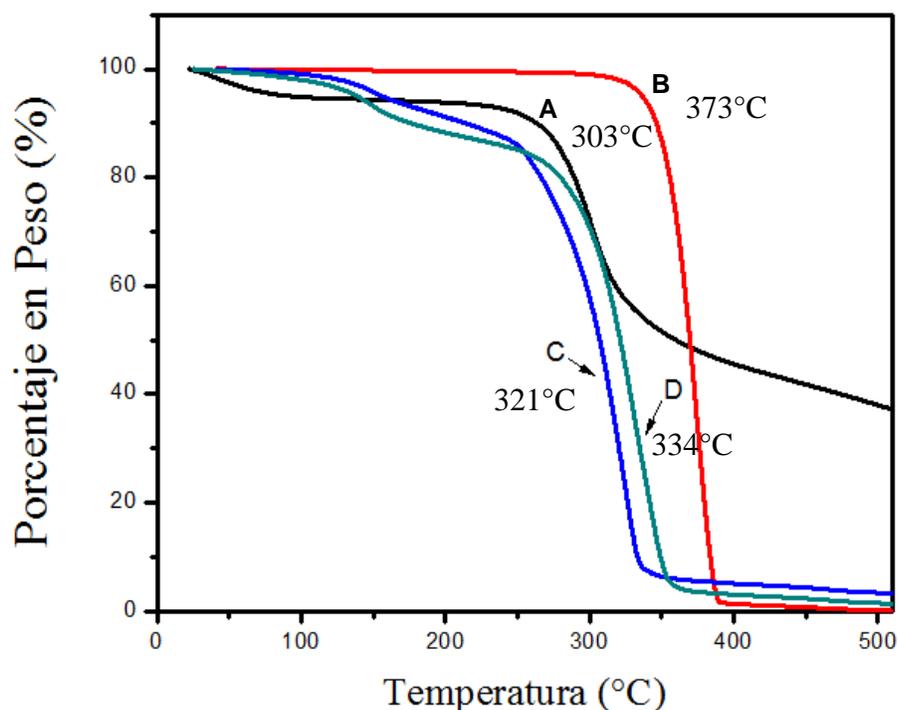


Figura 20. Comparación de termogramas entre las películas de (A) Quitosano, (B) PLA, (C) PLAQ12 y (D) PLAQ12C.

En la Figura 21 se tienen los termogramas del primer calentamiento de DSC en los cuales se identifican las temperaturas de Tg, su temperatura de cristalinización (Tc) y su temperatura de fusión (Tm) en ese orden. Los termogramas de las mezclas presentan similitudes con el compuesto puro, PLA. No se presentó el termograma de quitosano debido a que en esos rangos de temperatura no presenta transiciones significativas. En los termogramas se presenta un cambio importante en el punto de fusión de la película con MA, lo que representa una interacción entre los componentes de la mezcla y confirma la función de compatibilización del MA. Un comportamiento similar se observa en la Tc y Tg, confirmando un reordenamiento molecular y una posible interacción entre los grupos funcionales de los componentes del compuesto PLAQ12C [39].

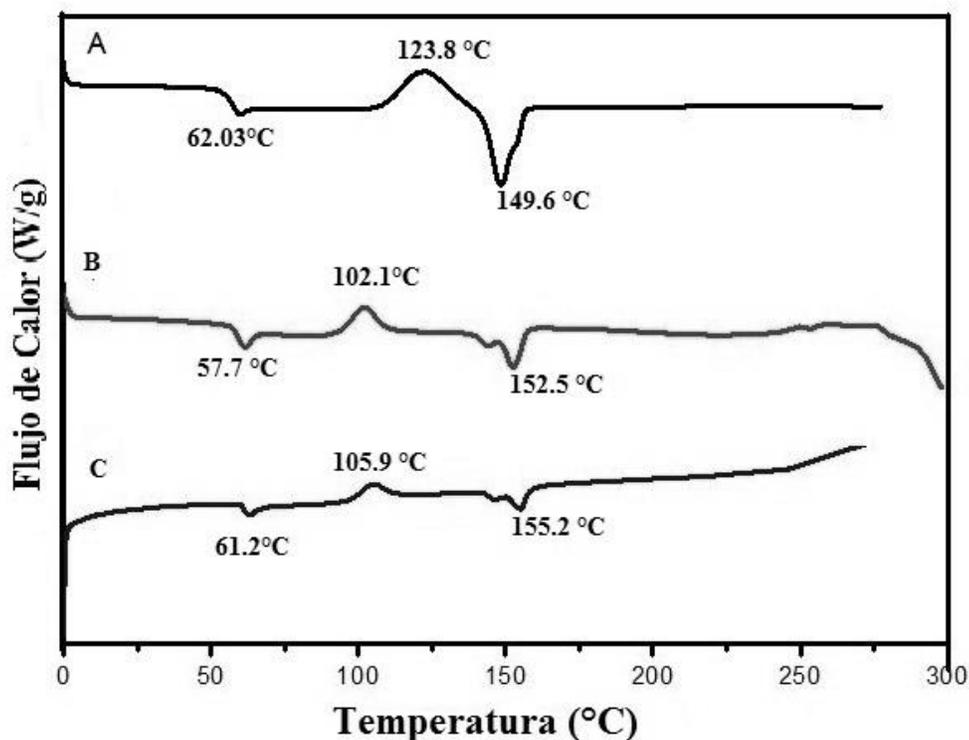


Figura 21. Curvas de DSC de (A) PLA, (B) PLAQ3 y (C) PLAQ3C

4.2.5. Prueba de susceptibilidad antimicrobiana

Los resultados obtenidos en esta prueba son un preliminar realizado para complementar este trabajo y destacar una de las posibles aplicaciones que pueden tener las películas de PLA con quitosano.

Después de realizar el proceso antes descrito e incubar el hongo sobre el material, se observaron las películas con ayuda de un microscopio óptico Olympus acoplado con una cámara Infinity 1 Lumera7.0.3.2.3 de las cuales se realizaron las mediciones del tamaño de las esporas y se tomaron las imágenes.

En la Tabla 5 podemos comparar el tamaño de las esporas observadas. El tamaño de espora promedio de *Aspergillus niger* es de 2-5 μm y se hincha justo antes de germinar. En 6 horas es tiempo suficiente para poder ver este efecto de hinchamiento pero en cambio no vemos que suceda en las películas que tienen mayor cantidad de quitosano. En la película

PLAQ10 no observamos esporas, puede que se deba a una completa inhibición. El que se observe una disminución del diámetro de la espora al aumentar el porcentaje de quitosano es un resultado positivo e indicativo de su actividad antifúngica.

Como se mencionó anteriormente, en todas las películas se observaron esporas a excepción de la compuesta por PLA + Q10%. Se requieren más pruebas para verificar si se trata de una inhibición completa o de una contaminación. Lo que se puede destacar es como el tamaño de la espora disminuye conforme aumenta la cantidad de quitosano en la composición.

Tabla 5. Tamaño promedio de espora observado en las superficies de cada película.

Película	Tamaño promedio de espora (μm)	Desviación
PLA	10.05	0.24
PLAQ3	10.4	0.34
PLAQ5	5.09	0.26
PLAQ10	ND	ND
PLAQ3C	6.86	0.38
PLAQ5C	5	0.21
PLAQ10C	5.24	0.27
PLAQ3CP	5.58	0.32
PLAQ5CP	5.19	0.27
PLAQ10CP	5.13	0.33

ND: No detectado

En las microfotografías de la figura 22 podemos comparar visualmente a las esporas sobre las películas transcurridas las 6 h de incubación del hongo. Se comprueba que el hongo entra por las grietas o canales de la superficie de la película pero aunque eso puede ser una desventaja, por el contrario, la espora se inhibe por la presencia de quitosano en dichos canales.

La película también tiene otra característica que le ayuda a inhibir hongos y es que PLA es altamente hidrofóbico, impidiendo el almacenamiento de agua que podrían servirle al hongo para subsistir.

En la Figura 22 (D) no se observó esporas en ninguno de sus triplicados, pero es muy pronto para asegurar que el 10 % de quitosano es suficiente para inhibir un cultivo de esporas. Faltarían más pruebas para llegar a dicha aseveración.

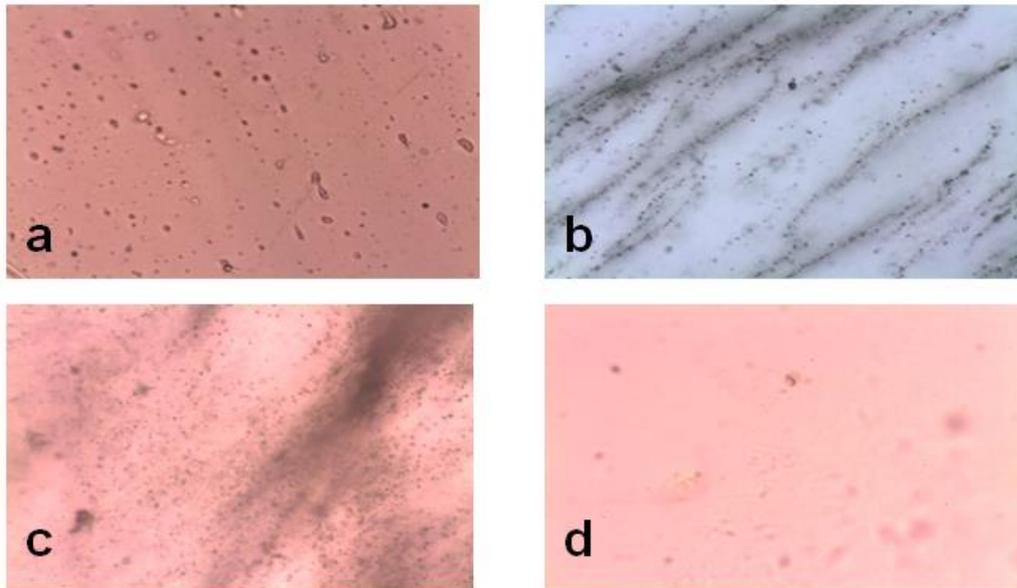


Figura 22. Microfotografías de (A) PLA, (B) PLAQ3, (C) PLAQ5, (D) PLAQ10.

4.3. Películas preparadas por el método II

4.3.1. Determinación del contenido peróxido de dicumilo óptimo en las películas

En base al los resultados de las películas obtenidas por el método I, se utilizó peróxido de dicumilo como iniciador de la extrusión reactiva. Esto con el fin de potenciar la función del compatibilizante.

Se determinó la cantidad que se debía de usar de peróxido de dicumilo usando películas que tenían la misma cantidad de quitosano y compatibilizante, pero con variación en el porcentaje de DCP, el cual fue de 5%, 10% y 15% con respecto a la cantidad de MA. Los resultados de las pruebas mecánicas se muestran a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6. Pruebas mecánicas realizadas para comparar la cantidad adecuada de DCP.

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
PLAQ5COP5	665 ± 98.30	18.22 ± 1.60	3.76 ± 0.55	3.37 ± 0.66
PLAQ5COP10	615.45 ± 97.15	17.42 ± 2.51	3.63 ± 0.58	3.23 ± 0.51
PLAQ5COP15	535.12 ± 62.33	24.49 ± 2.06	3.40 ± 0.43	3.13 ± 0.60

Se analizaron las propiedades mecánicas de las películas con DCP y se seleccionó aquella que afectara en menor proporción las propiedades de la matriz de PLA. Bajo ese criterio se seleccionó la película con de 5% peróxido de dicumilo.

4.3.2. Efecto del iniciador por FT-IR

La Figura 22 muestra los espectros correspondientes de las películas PLAQ10, PLAQ10C y PLAQ10CP. Ya que a simple vista no se pueden distinguir bandas de formación de nuevos enlaces o interacciones, se puede aplicar la comparación de las integrales de las bandas. En la Figura 23 (C) se comparó la banda de hidroxilo con la de carbonilo, dando una razón de 3.02, muy superior a la razón de la película sin compatibilizante que es 2.25 y con compatibilizante,

2.78. La presencia de grupos hidroxilo aumentó con la presencia de DCP. Estas señales son un fuerte indicativo de que el peróxido actúa como el iniciador de la extrusión reactiva y promueve la unión entre los polímeros. Una posible reacción que confirmaría esta hipótesis está en la Figura 24.

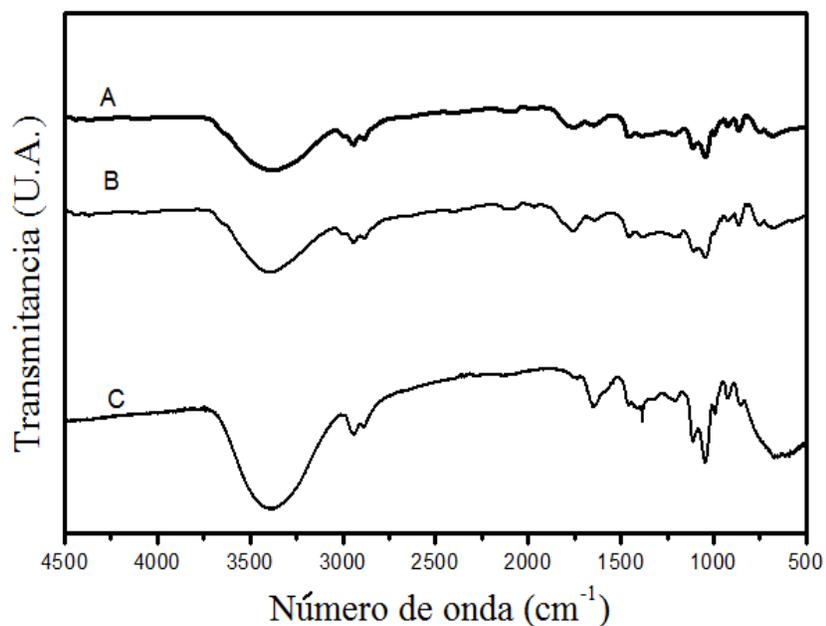


Figura 23. Comparación de los espectros infrarrojos de (A) PLAQ10, (B) PLAQ10C y (C) PLAQ10CP.

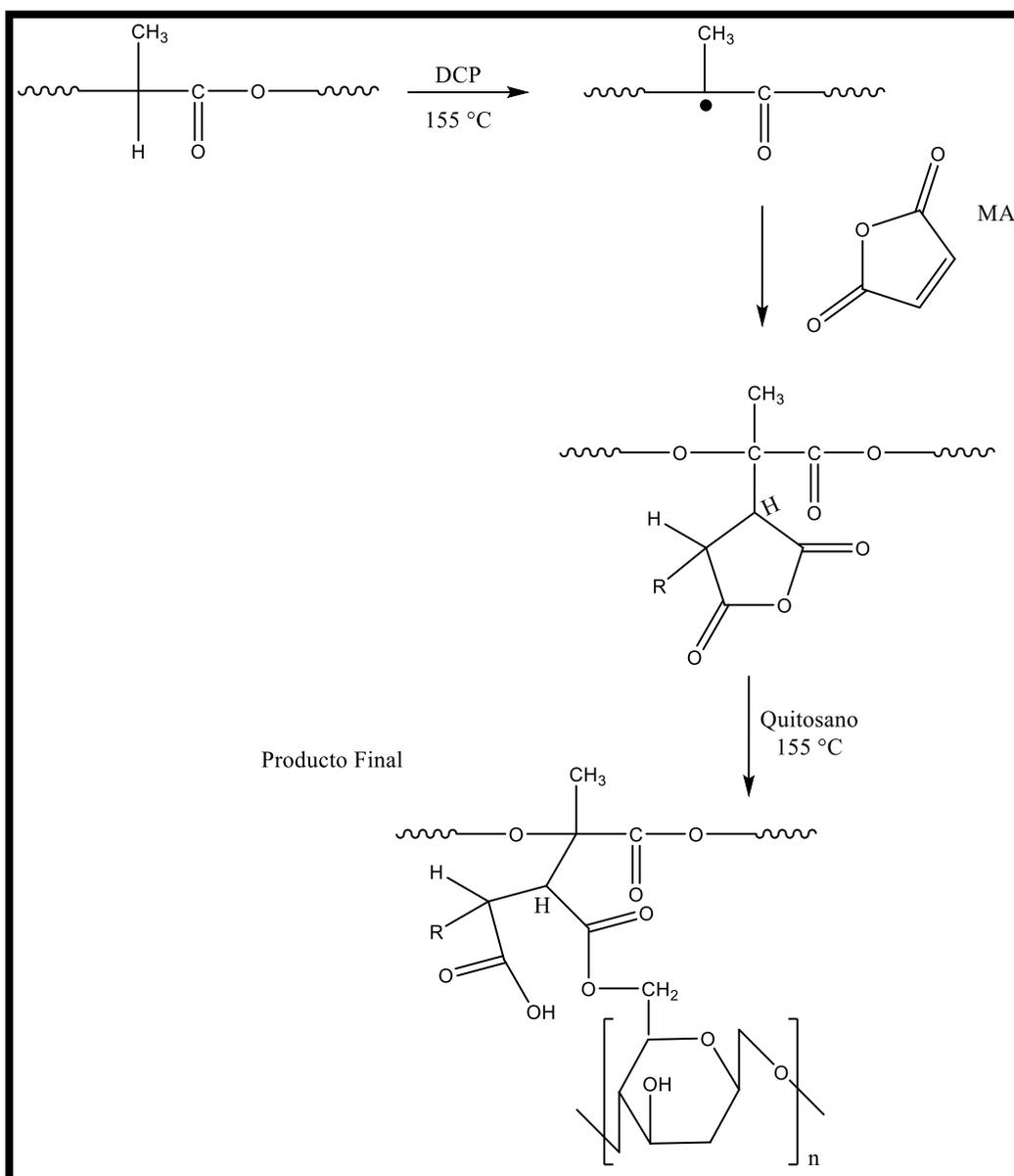


Figura 24. Posible reacción que se lleva a cabo en la matriz de PLA en presencia de iniciador y compatibilizante

4.3.3. Propiedades mecánicas.

Posteriormente, se prepararon películas de PLA con quitosano al 3, 5, 10 y 12% (P/P). Estas películas tienen las mismas condiciones utilizadas en el método I. Todas las películas tuvieron la misma proporción de DCP.

Las propiedades mecánicas obtenidas para estas películas realizadas por el método II, extrusión reactiva, se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Pruebas mecánicas de las películas realizadas por el Método II.

Película	Módulo de Young (MPa)	Esfuerzo a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Deformación al punto de fluencia (%)
PLAQ3CP	1798 ± 156.54	29.10 ± 2.67	2.59 ± 0.37	2.14 ± 0.25
PLAQ5CP	1345.33 ± 83.65	19.87 ± 1.46	2.83 ± 0.37	2.23 ± 0.29
PLAQ10CP	575 ± 94.55	7.45 ± 0.36	2.39 ± 0.38	1.73 ± 0.45
PLAQ12CP	435 ± 93.2	8.58 ± 0.47	2.89 ± 0.51	1.90 ± 0.30

Como se puede apreciar, a mayor cantidad de quitosano, el módulo de Young disminuye considerablemente. Pero si se compara entre las películas que tienen compatibilizante y aquellas que además se les agregó peróxido (tabla 7), podemos constatar que en estas últimas el módulo de Young aumentó, lo que demuestra que la presencia de DCP aumenta la rigidez de las estructuras formadas.

El resto de los parámetros parece ó no tienen una diferencia significativa entre ellos. Incluso comparadas con las propiedades mecánicas de las películas extruidas por el método I, no hay cambios significativos. Lo que si es importante de señalar es que al procesar las películas, aquellas con 12 % quitosano fueron difíciles de obtener y de cuantificar debido a su fragilidad. Aunque la adición de peróxido no modificó su apariencia externa.

4.3.4. Análisis de superficie y fractura

La adición de peróxido de dicumilo reduce el grosor de la película, así como de incrementar las irregularidades en la misma. Esto es debido a que durante el procesamiento de la extrusión reactiva, la reacción ocasiona una modificación en el fundido, como se ilustra en la Figura 25.

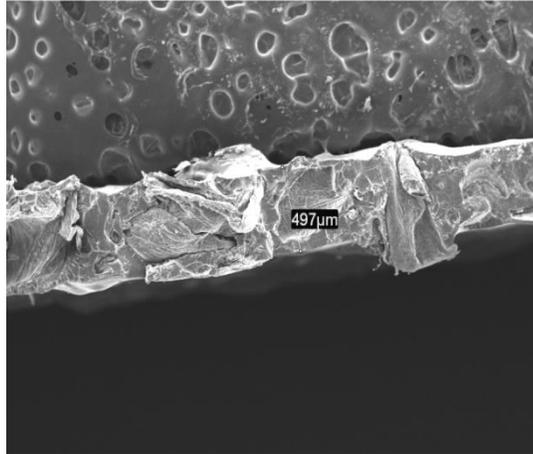


Figura 25. Microfotografías a 35x del corte transversal de la película PLAQ5CP.

Un análisis de la zona de fractura a 1000x nos permite observar las interfaces del quitosano con el PLA, y las imperfecciones de la zona. Aun así podemos ver lo disperso que se encuentra el quitosano. En la figura 26 se visualizan poros y partes donde el quitosano está embebido a la matriz polimérica, esto es indicativo que la adhesión se mejoró en presencia de DCP. Aunque la matriz se fragiliza por incrementar su entrecruzamiento, pues no solo se tienen reacciones de PLA – Quitosano, sino de PLA – PLA.

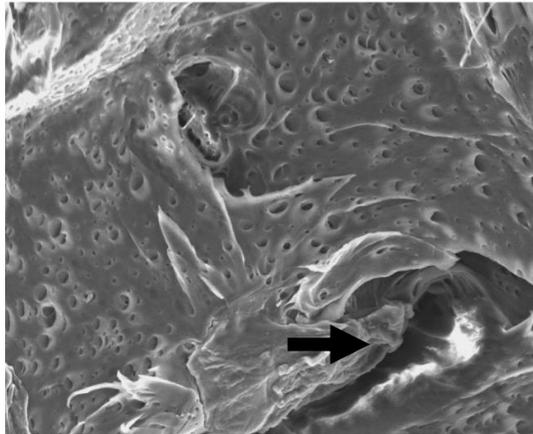


Figura 26. Microfotografías a 1000x del corte transversal de PLAQ5CP. La flecha indica desperfecciones en el material.

En la Figura 27 se muestra una comparación entre las películas de PLAQ3CP y PLAQ12CP cuya única diferencia es la cantidad de quitosano. En la figura 27 (A) se aprecia el quitosano distribuido uniformemente sobre la superficie y el interior de la película, mientras que en la figura (B) se tiene aglomeraciones de quitosano y se pueden observar las interfases. Esto demuestra que a pesar de usar compatibilizante y peróxido, hay un límite para que la cantidad de quitosano no afecte la homogeneidad de la película en cuestión. Sin embargo, si comparamos con las películas de la Figura 18 podemos apreciar la mejoría conseguida debido a la adición de DCP.

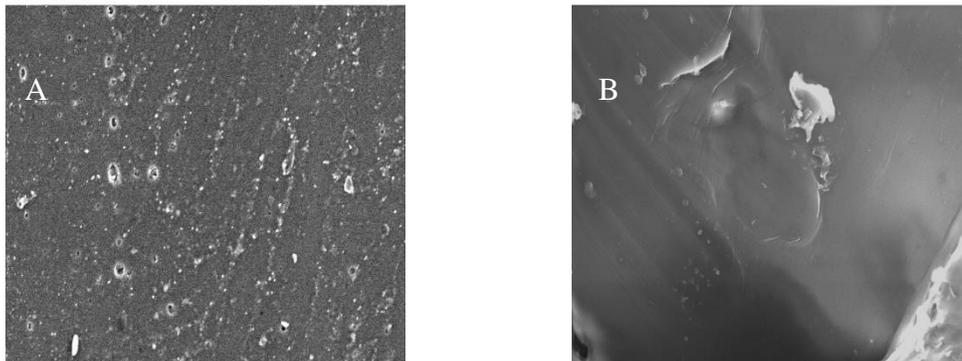


Figura 27. Microfotografías a 1000x de la superficie de (A) PLAQ3CP, (B) PLAQ12CP.

5. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas de PLA y quitosano, usando glicerol como plastificante y anhídrido maleico como compatibilizante. Bajo estas condiciones fue posible obtener películas extruidas con un contenido máximo de quitosano correspondiente al 12 % (p/p). Sin embargo, estas películas de mayor concentración de quitosano fueron difíciles de procesar y poco homogéneas a simple vista.

En general, las películas obtenidas por ambos métodos, presentaron un aumento en la fragilidad con respecto al incremento del contenido de quitosano, sin embargo éste último no afecta a las propiedades térmicas de PLA. Se puede concluir también que la adición de anhídrido maleico mejoró la homogeneidad de las películas, éste efecto se vio potenciado por la presencia de DCP. Por otra parte, se deduce que las películas obtenidas por el método I presentan interacción intermolecular evidenciada por un desplazamiento del punto de fusión del PLA en las películas con compatibilizante, lo que confirma la función de compatibilidad del MA.

En la producción de las películas, tanto en el método I como en el II, las partículas de quitosano se ven beneficiadas con los tratamientos realizados, ya que presentan una mejor adhesión a la matriz, aunque no se ve reflejada en las propiedades de la matriz, ya que éstas se fragiliza al mostrar reacciones posiblemente de entrecruzamiento (PLA – PLA)

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 con actividad antifúngica. 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.

6. PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Este trabajo fue realizado con la finalidad de obtener un material amigable con el medio ambiente y con futuras aplicaciones. Actualmente, la contaminación global y la necesidad de nuevos materiales son un tema de vital relevancia. Esperemos que en un futuro se continúe con investigaciones similares en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, y que la ciencia siga buscando el bienestar común y que proyectos como estos sigan siendo apoyados.

En este proyecto en particular, requiere un análisis más profundo sobre las propiedades antimicrobianas de las películas, para poder finalmente dilucidar si se obtuvo una inhibición completa en la película de PLAQ10 o se trató de una contaminación.

Se recomienda continuar explorando otras opciones para mejorar la consistencia y calidad de las películas obtenidas, como llevar a cabo un reprocesamiento del material para mejorar su aspecto superficial y aumentar la interacción entre las cadenas de PLA y quitosano.

La caracterización térmica de las películas extruidas por el método II fue algo que no se pudo llevar a cabo por la peligrosidad del DCP a altas temperaturas. Esperemos que en un futuro tengamos las herramientas para una caracterización térmica de estas películas.

8. REFERENCIAS

- [1] D. Askeland and P. Phule, *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, 4th ed. México: Thomson, 2004.
- [2] M. Plascencia-Jatomea, “Estudio de la actividad antifúngica del quitosano en solución y en películas,” Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa., 2004.
- [3] O. Cota-Arriola, M. O. Cortez-Rocha, J. M. Ezquerro-Brauer, J. Lizardi-Mendoza, A. Burgos-Hernández, R. M. Robles-Sánchez, and M. Plascencia-Jatomea, “Ultrastructural, Morphological, and Antifungal Properties of Micro and Nanoparticles of Chitosan Crosslinked with Sodium Tripolyphosphate,” *J. Polym. Environ.*, vol. 21, no. 4, pp. 971–980, Jun. 2013.
- [4] M. Ojeda, “Tecnología de los Plásticos,” 2011. [Online]. Available: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/>.
- [5] O. Cota, “Obtención y estudio de Quitosano y Biopelículas funcionales de compositos de Quitosano,” Universidad de Sonora, 2007.
- [6] G. Odian, *Principles of Polymerization*, 4th ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 2004.
- [7] C. Brazel and S. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 3rd ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 2012.
- [8] M. Lugo de Lille, “La historia del plástico: un siglo de desarrollos para la sociedad del futuro,” *CIPRES*, 2003. [Online]. Available: http://www.ingenieriaplastica.com/novedades_ip/instituciones/cipres_historia.html.
- [9] R. O. Ebewele, *Polymer Science and technology*, 1st ed. Estados Unidos: CRC Press, 2000.
- [10] PlasticsEurope, “Plastics – the Facts 2013 An analysis of European latest plastics production , demand and waste data,” p. 40, 2013.
- [11] A. Cristan, I. Ize, and A. Gavilan, “La situación de los envases de plástico en México,” *Gaz. Ecológica*, vol. 69, pp. 67–82, 2003.
- [12] M. Paloma and C. Ortiz, “Presente Futuro de la Industria del Plástico en México Contenido.” [Online]. Available: <http://www.ptq.pemex.gob.mx/>.

- [13] C. L. Velásquez, “Quitina y quitosano : materiales del pasado para el presente y el futuro,” *Av. en Quim.*, vol. 1, no. 2, pp. 15–21, 2006.
- [14] C. Demuner, “Envases, empaques y embalajes alimentarios,” *La Cienc. y el hombre. Rev. Divulg. científica y tecnológica la Univ. Veracruzana.*, vol. 17, no. 2, 2004.
- [15] M. Coleman, J. Graf, and P. Printer, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*. CRC Press, 1995, p. 516.
- [16] “Miscible polymers blends,” *Universidad del Sur de Mississippi*, 1998. [Online]. Available: <http://www.pslc.ws/spanish/blend.htm>.
- [17] A. Bernal, R. Balkova, I. Kuritka, and P. Saha, “Preparation and characterisation of a new double-sided bio-artificial material prepared by casting of poly(vinyl alcohol) on collagen,” *Polym. Bull.*, vol. 70, no. 2, pp. 431–453, Jun. 2012.
- [18] D. Kim, O. Kwon, S. Yang, and J. Park, “Preparation of Starch-based Polyurethane Films and Their Mechanical Properties,” vol. 8, no. 3, pp. 249–256, 2007.
- [19] E. Maher, A. Entsar, N. Khalid, and M. Eweis, “Modification of Polypropylene films with Corona discharge and chitosan,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 71, no. 2, pp. 187 – 195, 2008.
- [20] A. P. Martínez-camacho, M. O. Cortez-rocha, A. Z. Graciano-verdugo, and F. Rodríguez-félix, “Author ’ s personal copy Extruded films of blended chitosan , low density polyethylene and ethylene acrylic acid.”
- [21] J. M. Quiroz-Castillo, D. E. Rodríguez-Félix, H. Grijalva-Monteverde, T. Del Castillo-Castro, M. Plascencia-Jatomea, F. Rodríguez-Félix, and P. J. Herrera-Franco, “Preparation of extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene-graft-maleic anhydride,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, no. 1, pp. 1094–1100, Jan. 2014.
- [22] J. Zhang and X. Sun, “Mechanical Properties of Poly (lactic acid)/ Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride,” *Biomacromolecules*, vol. 5, pp. 1446–1451, 2004.
- [23] J. Bonilla, E. Fortunati, M. Vargas, a. Chiralt, and J. M. Kenny, “Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films,” *J. Food Eng.*, vol. 119, no. 2, pp. 236–243, Nov. 2013.
- [24] W. Smith, *Ciencia e ingeniería de materiales*, 3rd ed. España.: Mcgraw Hill, 2004.

- [25] A. P. Martínez-Camacho, M. O. Cortez-Rocha, J. M. Ezquerra-Brauer, A. Z. Graciano-Verdugo, F. Rodríguez-Félix, M. M. Castillo-Ortega, M. S. Yépez-Gómez, and M. Plascencia-Jatomea, “Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 2, pp. 305–315, Sep. 2010.
- [26] M. Matet, M.-C. Heuzey, A. Ajji, and P. Sarazin, “Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 117, pp. 177–184, Mar. 2014.
- [27] R. Ruseckaite, E. Ciannamea, F. Altuna, M. Sagues, F. Martucci, C. Saumell, and P. Stefani, “Materiales poliméricos y adhesivos sostenibles basados en soja,” *Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales*, 2011. .
- [28] C. Serrano, “¿Qué son los agentes compatibilizantes?,” *Tecnología del plásticos*, 2004. [Online]. Available: http://www.plastico.com/imprimir/Que-son-los-agentes-compatibilizantes-para-polimeros-inmiscibles-y-como-funcionan/_3031500.
- [29] S. Wacharawichanant, P. Saetun, T. Lekkong, S. Thongyai, and P. Praserttham, “Effect of poly(styrene-co-maleic anhydride) compatibilizer on properties of polystyrene/zinc oxide composites,” *Iran. Polym. J.*, vol. 21, no. 6, pp. 385–396, Apr. 2012.
- [30] V. K. Srivastava, M. Maiti, G. C. Basak, and R. V. Jasra, “Role of catalysis in sustainable production of synthetic elastomers,” vol. 126, no. 2, pp. 415–427, 2014.
- [31] A. Leerahawong, M. Tanaka, E. Okazaki, and K. Osako, “Effects of plasticizer type and concentration on the physicochemical properties of edible film from squid *Todarodes pacificus* mantle muscle,” *Fish. Sci.*, vol. 77, no. 6, pp. 1061–1068, Aug. 2011.
- [32] Y. Huang, C. Zhang, Y. Pan, W. Wang, L. Jiang, and Y. Dan, “Study on the Effect of Dicumyl Peroxide on Structure and Properties of Poly(Lactic Acid)/Natural Rubber Blend,” *J. Polym. Environ.*, vol. 21, no. 2, pp. 375–387, Nov. 2012.
- [33] S.-J. Shen, S.-H. Wu, J.-H. Chi, Y.-W. Wang, and C.-M. Shu, “Thermal explosion simulation and incompatible reaction of dicumyl peroxide by calorimetric technique,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 102, no. 2, pp. 569–577, Jun. 2010.
- [34] A. Pastor, *Generalidades en quitina y quitosano: obtención, características y aplicaciones*, 1st ed. Lima, Peru.: Fondo editorial Pontificia Universidad Católica de Perú, 2004.
- [35] O. Cota-Arriola, M. O. Cortez-Rocha, E. C. Rosas-Burgos, A. Burgos-Hernández, Y. L. López-Franco, and M. Plascencia-Jatomea, “Antifungal effect of chitosan on the growth of *Aspergillus parasiticus* and production of aflatoxin B1,” *Polym. Int.*, vol. 60, no. 6, pp. 937–944, Jun. 2011.

- [36] H. J. Kong, M., Guang, X., Xing, K., Park, “Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A state of the art review,” *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 144, pp. 51 – 63, 2010.
- [37] Y. Yang, M. Murakami, and H. Hamada, “Molding Method, Thermal and Mechanical Properties of Jute/PLA Injection Molding,” *J. Polym. Environ.*, vol. 20, no. 4, pp. 1124–1133, Dec. 2012.
- [38] H. Liang, Y. Hao, S. Liu, H. Zhang, Y. Li, L. Dong, and H. Zhang, “Thermal, rheological, and mechanical properties of polylactide/poly(diethylene glycol adipate),” *Polym. Bull.*, vol. 70, no. 12, pp. 3487–3500, Aug. 2013.
- [39] G. Singh, H. Bhunia, A. Rajor, and V. Choudhary, “Thermal properties and degradation characteristics of polylactide, linear low density polyethylene, and their blends,” *Polym. Bull.*, vol. 66, no. 7, pp. 939–953, Aug. 2011.
- [40] U. O’Shaughnessy, B. Sawhney, “Polymer reaction kinetics at interfaces.,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 18, pp. 3444–3447, 1996.
- [41] R. Morrison, R. Boyd, *Química Orgánica*, 5ta ed. Pearson Educación, 1998.
- [42] R. L. Correlo, V.M. Boesel, L. Bhattacharya, M. Mario, J.F. Neves, N.M. Reis, “Propierties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends,” *Mater Sci Eng A*, vol. 403, pp. 57–68, 2005.
- [43] D. Hull, *Materiales compuestos*, 1era edición. Barcelona: Reverte, 2003.
- [44] A. Villar, “Sistemas FTIR para la caracterización de polímeros: control de calidad y análisis estructural,” Estados Unidos, 2012.

9. ANEXOS

A1. Prueba de capacidad de absorción de agua

Se llevó a cabo por triplicado de cada una de las películas que se les realizaría pruebas antimicrobianas con la finalidad de ver si eran capaces de absorber agua o medio agar y darle una ventaja al microorganismo.

Se recortaron círculos de 6 mm de cada una de las películas y se mantuvieron sumergidas durante 3 días en agua destilada. Cada día se les midió el grosor y el peso y se registró en las siguientes tablas. Mediante este estudio se concluyó que las películas no absorben agua, debido a la característica hidrofóbica del PLA.

Grosor de las películas realizadas por el Método I

Día	PLA	PLAQ3	PLAQ12	PLAQ3C	PLAQ12C
0	0.850 ± 0.12	0.680 ± 0.06	0.761 ± 0.03	0.881 ± 0.01	0.775 ± 0.02
1	0.850 ± 0.12	0.681 ± 0.06	0.761 ± 0.03	0.886 ± 0.01	0.777 ± 0.02
2	0.853 ± 0.12	0.685 ± 0.06	0.762 ± 0.04	0.885 ± 0.01	0.783 ± 0.02
3	0.852 ± 0.11	0.686 ± 0.06	0.764 ± 0.05	0.884 ± 0.01	0.784 ± 0.02

Grosor de las películas realizadas por el método II

Día	PLAQ3CP	PLAQ12CP
0	0.912 ± 0.004	1.032 ± 0.095
1	0.913 ± 0.004	1.033 ± 0.093
2	0.916 ± 0.005	1.037 ± 0.095
3	0.919 ± 0.005	1.044 ± 0.098

A2. Fundamentos

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 [44].

Microscopía 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 [24].

A3. Pruebas mecánicas

Pruebas mecánicas de películas de PLA con diferente contenido de compatibilizante.

Película	Módulo de Young (MPa)	Esfuerzo a la tensión (MPa)	Deformación a la fractura (%)	Deformación al punto de fluencia (%)
PLA	1321.29 ± 75	42.67 ± 0.85	12.65 ± 0.94	1.72 ± 0.45
PLACO.25	2106.88 ± 59	52.35 ± 1.83	12.19 ± 1.54	5.07 ± 0.46
PLACO.5	2033.3 ± 125	48.65 ± 1.11	10.20 ± 1.48	3.20 ± 0.19
PLACO1	2061.35 ± 137	47.20 ± 0.96	10.37 ± 1.65	3.36 ± 0.90
PLACO2	2131.51 ± 70	44.29 ± 1.88	9.07 ± 1.21	1.33 ± 0.11

Pruebas mecánicas de las películas preparadas por el Método I.

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
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

A4. Análisis de la varianza

Módulo de Young de las películas de PLA con diferentes composiciones de MA

Resumen del análisis de varianza de un solo factor, ANOVA, para comparar el módulo de Young de las películas con diferente contenido de compatibilizante.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
PLA	10	13212.92	1321.29	5619.98
PLACO.25	10	21068.80	2106.88	3430.28
PLACO.5	10	20333.00	2033.30	15643.52
PLACO1	10	20613.50	2061.35	18806.66
PLACO2	10	21315.10	2131.51	4870.25

Análisis de varianza de un solo factor para la comparación del módulo de Young de películas con diferente contenido de compatibilizante.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	4703375.93	4	1175843.90	121.54	1.63E-23	2.57
Dentro de los grupos	435336.50	45	9674.14			
Total	5138712.43	49				

Resumen del análisis de varianza de un solo factor, ANOVA, para comparar el módulo de Young de las películas PLAQ3 y PLAQ3C.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
PLAQ3	10	16627.6	1662.76	14709.0027
PLAQ3C	10	16686.5	1668.65	18999.1139

Análisis de Varianza de un solo factor, ANOVA comparando el módulo de Young entre PLAQ3 y PLAQ3C.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	173.4605	1	173.4605	0.010291	0.92031553	4.413873
Dentro de los grupos	303373.0	18	16854.05			
Total	303546.5	19				

A5. Actividades académicas derivadas de este trabajo

1. La muestra estudiantil XXXI edición QFB Jesús Antonio Alcántar Bojórquez en la ciudad de Hermosillo, sonora el día 12 noviembre del 2013. Se participó con el cartel titulado “Películas de poli (ácido láctico) y quitosano con aplicación potencial para envases antimicrobianos” Valdez-Corella G. Vallejo-Nogales A.E. Burrola- Núñez H.
2. XVIII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales (RUIM) realizada en la ciudad de Hermosillo, sonora del 20 al 22 de noviembre del 2013, se presentó el siguiente cartel: “Películas de poli (ácido láctico) y quitosano con aplicación potencial para envases antimicrobianos” Burrola-Núñez H. Rodríguez-Feliz D.E.
3. X Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales en la ciudad de Hermosillo, Sonora del 5 al 8 de marzo de 2013. Se participó con el cartel titulado “Preparación y caracterización de películas extruidas de poli (ácido láctico) y Quitosano”. Burrola-Núñez H. Rodríguez-Feliz D.E.