



---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO  
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

DESARROLLO DE UN MATERIAL POLIMÉRICO DE ÁCIDO  
POLILÁCTICO PARA IMPRESIÓN 3D CON APLICACIONES  
INDUSTRIALES

TESIS:  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:  
NANCY GALINDO SÁNCHEZ

ASESOR ACADÉMICO:  
DR. EN C. JULIÁN CRUZ OLIVARES

ASESOR ADJUNTO  
DRA. EN C. MARIAMNE DEHONOR GÓMEZ

TOLUCA, MÉXICO

MAYO 2018

## Índice general

Lista de tablas.....	V
Lista de figuras .....	VI
Resumen .....	1
Introducción .....	3
Objetivos.....	4
Objetivo General .....	4
Objetivos específicos .....	4
Capítulo I. Marco teórico.....	5
1.1. Polímeros .....	5
1.1.1. Generalidades de los polímeros .....	6
1.1.2. Clasificación de los polímeros .....	8
1.1.3. Polímeros biodegradables .....	12
1.2. Ácido Poliláctico .....	15
1.2.1. Generalidades del PLA.....	15
1.2.2. Producción del PLA .....	17
1.2.3. Síntesis del PLA .....	22
1.2.4. Propiedades básicas .....	29
1.2.5. Oportunidad en el mercado .....	32
1.2.6. Aplicaciones del Ácido poliláctico .....	35
1.2.7. Beneficios e impacto ambiental .....	42
1.2.8. Estrategias de mejora.....	46
Capítulo II. Metodología / Desarrollo experimental.....	50
2.1. Materiales.....	50
2.1.1. Resinas .....	50

2.1.2.	Aditivos.....	51
2.2.	Diseño experimental.....	52
2.3.	Procedimientos.....	54
2.3.1.	Preparación de mezclas.....	54
2.3.2.	Procesado de mezclas.....	55
2.4.	Técnicas de caracterización.....	59
2.4.1.	Propiedades mecánicas.....	59
2.4.2.	Propiedades térmicas.....	61
2.4.3.	Propiedades morfológicas.....	63
2.4.4.	Pruebas de degradación.....	64
Capítulo III.	Resultados y discusión.....	67
3.1.	Sistemas propuestos.....	67
3.2.	Ensayos mecánicos.....	72
3.2.1.	Ensayo de Impacto.....	72
3.2.2.	Ensayo de tensión.....	78
3.3.	Ensayos térmicos.....	83
3.3.1.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	83
3.3.2.	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	87
3.4.	Microscopía Electrónica de barrido.....	92
3.5.	Proceso de degradación.....	106
3.5.1.	Composta.....	106
3.5.2.	Hidrólisis.....	110
3.6.	Impresión 3D.....	118
Conclusiones	.....	120
Bibliografía	.....	123
Anexos	.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

## Lista de tablas

Tabla 1. Propiedades de la serie alcano/polietileno .....	7
Tabla 2. Comparación de los métodos de síntesis del PLA.....	28
Tabla 3. Propiedades de PLA genérico.....	29
Tabla 4. Comparación entre ABS y PLA para impresión 3D. ....	44
Tabla 5. Propiedades del PLA Ingeo 7001D .....	50
Tabla 6. Diseño experimental con porcentaje de material a utilizar.....	53
Tabla 7. Condiciones de operación de la extrusión de mezclas .....	67
Tabla 8. Condiciones de operación de la inyección de probetas.....	70
Tabla 9. Resultados de impacto de las resinas naturales. ....	73
Tabla 10. Resultados de impacto del sistema PLA - Polipropileno.....	73
Tabla 11. Resultados de impacto del sistema PLA - Modificador de impacto.....	74
Tabla 12. Resultados de impacto del sistema PLA - PC/ABS .....	75
Tabla 13. Comparación de los mejores resultados de impacto de cada sistema.....	76
Tabla 14. Resultados de tensión de las resinas naturales .....	78
Tabla 15. Resultados de tensión del sistema PLA - Polipropileno.....	78
Tabla 16. Resultados de tensión del sistema PLA - Modificador de Impacto .....	79
Tabla 17. Resultados de tensión del sistema PLA - PC/ABS .....	80
Tabla 18. Comparación de los mejores resultados de tensión de cada sistema.....	80
Tabla 19. Resultados de DSC de los materiales seleccionados.....	83
Tabla 20. Resultados del análisis termogravimétrico de los materiales seleccionados ....	88
Tabla 21. Resultados del porcentaje y composición de los termogramas .....	91
Tabla 22. Porcentaje atómico de las muestras.....	105
Tabla 23. Resultados de degradación en composta por 12 semanas .....	107
Tabla 24. Resultados de degradación por hidrólisis a $T_{amb}$ , 37°C y 54°C .....	110

## Lista de figuras

Figura 1. Representación de las moléculas de a)etileno y b)polietileno .....	6
Figura 2. Clasificación de los polímeros.....	8
Figura 3. Representación de un polímero a)lineal, b)ramificado y c)entrecruzado .....	9
Figura 4. Tipos de distribución de cadena de los copolímeros .....	11
Figura 5. Clasificación de los polímeros biodegradables.....	13
Figura 6. Representación química del PLA .....	16
Figura 7. Proceso de producción del PLA.....	19
Figura 8. Vías para la polimerización del ácido poliláctico .....	21
Figura 9. Polimerización por apertura de anillo .....	22
Figura 10. Polimerización directa por policondensación.....	26
Figura 11. Capacidad global de producción de bioplásticos 2016-2021 .....	32
Figura 12. Capacidad de producción global de bioplásticos en el 2016 por región .....	33
Figura 13. Capacidad de producción global de bioplásticos en el 2016 por tipo.....	34
Figura 14. Mercado global de PLA por aplicación en 2016 .....	34
Figura 15. Representación del Modelado por deposición fundida .....	39
Figura 16. Materiales más usados para impresión 3D .....	39
Figura 17. Mercado de la Impresión 3D .....	40
Figura 18. Representantes de categorías de la tecnología en Impresión 3D .....	40
Figura 19. Tiempo que tardan en descomponerse algunos plásticos comunes.....	42
Figura 20. Ciclo de vida del PLA en la naturaleza.....	43
Figura 21. Tipos de compuestos de arcilla en matriz polimérica. ....	49
Figura 22. Sistemas experimentales utilizados .....	52
Figura 23. Proceso experimental .....	54
Figura 24. Extrusora de doble husillo co-rotante PSHJ-20 XINDA .....	56

Figura 25. Inyectora Systec 100-430 .....	57
Figura 26. Prensa hidráulica Carver.....	58
Figura 27. Degradación por hidrólisis de las muestras a temperatura ambiente .....	66
Figura 28. Pellets extruidos del DOE1-Resinas vírgenes.....	68
Figura 29. Pellets extruidos del DOE2 PLA-PP.....	68
Figura 30. Pellets extruidos del DOE3 PLA-MI.....	69
Figura 31. Pellets extruidos del DOE4 PLA-PC/ABS.....	70
Figura 32. Probetas de impacto para los primeros 3 diseños de cada sistema: a)DOE1-Resinas vírgenes, b)DOE2-PLA con PP, c)DOE3-PLA con MI, y d)DOE4-PLA con PC/ABS .....	71
Figura 33. Probetas de tensión para los primeros 3 diseños de cada sistema: a)DOE1-Resinas vírgenes, b)DOE2-PLA con PP, c)DOE3-PLA con MI, y d)DOE4-PLA con PC/ABS .....	72
Figura 34. Comparación de Fuerza máxima del mejor resultado de cada sistema.....	76
Figura 35. Comparación de Fuerza de penetración y deformación .....	77
Figura 36. Comparación del módulo de elasticidad del mejor resultado de cada sistema	81
Figura 37. Comparación de Tensión máxima - deformación .....	82
Figura 38. Comparación de Tensión a la rotura - deformación.....	82
Figura 39. Termograma de enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento del PLA .....	84
Figura 40. Termograma de enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento para DOE2-3 PLA-PP.....	85
Figura 41. Termograma de enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento para DOE3-5 PLA-MI .....	86
Figura 42. Termograma de enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento para DOE4-3 PLA-PC/ABS .....	87
Figura 43. Termograma de TGA del PLA.....	88
Figura 44. Termograma de TGA del DOE2-3 PLA-PP .....	89
Figura 45. Termograma de TGA del DOE3-5 PLA-MI .....	90

Figura 46. Termograma de TGA del DOE4-3 PLA-PC/ABS .....	90
Figura 47. Superficie fracturada de probeta de PLA .....	93
Figura 48. Superficie de probeta de PLA (x500) .....	93
Figura 49. Probeta de PLA con partículas (x26).....	94
Figura 50. Análisis elemental de probeta de PLA.....	94
Figura 51. Fractura de probeta DOE2-3 PLA-PP .....	95
Figura 52. Superficie de probeta DOE2-3 PLA-PP (x100).....	96
Figura 53. Partícula destacada de probeta DOE2-3 PLA-PP .....	96
Figura 54. Dispersión de partículas en probeta DOE2-3 PLA-PP .....	97
Figura 55. Análisis elemental de probeta DOE2-3 PLA-PP .....	98
Figura 56. Superficie fracturada de probeta DOE3-5 PLA-MI.....	98
Figura 57. Superficie fracturada de probeta DOE3-5 PLA-MI (x500).....	99
Figura 58. Partículas en probeta DOE3-5 PLA-MI (x2000) .....	99
Figura 59. Fractura en probeta DOE3-5 PLA-MI (x25).....	100
Figura 60. Dispersión en probeta DOE3-5 PLA-MI (x100) .....	100
Figura 61. Análisis elemental de probeta DOE3-5 PLA-MI.....	101
Figura 62. Superficie fracturada de probeta DOE4-3 PLA-PP/ABS.....	102
Figura 63. Superficie fracturada de probeta DOE4-3 PLA-PP/ABS (x100).....	102
Figura 64. Fractura en probeta DOE4-3 PLA-PP/ABS .....	103
Figura 65. Dispersión de partículas en probeta DOE4-3 PLA-PP/ABS .....	103
Figura 66. Análisis elemental de probeta DOE4-3 PLA-PP/ABS.....	104
Figura 67. Degradación en composta de materiales compuestos .....	108
Figura 68. Apariencia de los materiales al inicio y final del proceso de biodegradación por composta .....	109
Figura 69. Degradación por hidrólisis del PLA 7001D a $T_{amb}$ , 37°C y 54°C .....	111
Figura 70. Apariencia final de las placas de PLA 7001D a $T_{amb}$ , 37°C y 54°C .....	112

Figura 71. Degradación por hidrólisis del DOE2-3 PLA-PP a $T_{amb}$ , 37°C y 54°C.....	112
Figura 72. Apariencia final de las placas del DOE2-3 PLA-PP a $T_{amb}$ , 37°C y 54°C.....	113
Figura 73. Degradación por hidrólisis del DOE3-5 PLA-MI a $T_{amb}$ , 37°C y 54°C.....	114
Figura 74. Apariencia final de las placas del DOE3-5 PLA-MI a $T_{amb}$ , 37°C y 54°C ....	115
Figura 75. Degradación por hidrólisis del DOE4-3 PLA-PC/ABS a $T_{amb}$ , 37°C y 54°C	116
Figura 76. Apariencia final de las placas del DOE4-3 PLA-PC/ABS a $T_{amb}$ , 37°C y 54°C .....	117
Figura 77. Variación del pH con respecto al tiempo y la temperatura.....	117
Figura 78. Filamentos producidos en Filabot EX2: izquierda) PLA7001D, derecha) DOE3-5 .....	119
Figura 79. Rejilla para aire acondicionado automotriz impresa en 3D en la Makerbot Replicator 2X .....	119

## Resumen

La finalidad de este trabajo consiste en desarrollar un material polimérico de ácido poliláctico modificado para aplicaciones industriales, para el cual se utilizó el PLA 7001D de Natureworks.

Se desarrollaron 4 sistemas de experimentación, de los cuales uno contiene las resinas vírgenes sin modificadores, mientras que las 3 restantes se componen de polipropileno, modificador de impacto y una aleación de policarbonato con ABS, respectivamente. Todos los sistemas fueron evaluados con 3 niveles de Cloisite 30B y 2 porcentajes de resina o aditivos, dando un total de 18 materiales compuestos y 3 muestras comparativas.

Se realizaron pruebas mecánicas de tensión e impacto a todos los materiales, y se eligieron los 3 mejores diseños de acuerdo a la composición y las propiedades que presentaron: para el sistema con polipropileno se eligió el DOE2-3 con un 50% en peso de PLA, 50% de PP, 5% de compatibilizante y 5% de Cloisite; para el sistema con modificador no se usó una segunda resina, y se eligió el DOE3-5 con 80% de PLA, 10% de modificador de impacto y 10% de plastificante, con la adición del 2.5% en montmorillonita; por último, para el sistema con la aleación de policarbonato con ABS se eligió el DOE4-3 con 80% contenido de PLA y el 20% de PC/ABS, con un agregado de 5% de cloisite. Para la industria, una excelente resistencia al impacto es muy deseada, por lo que estos diseños se eligieron preferentemente por ésta propiedad, con resultados de fuerza máxima de impacto ( $F_{max}$ ) de 255, 2628 y 489 N, respectivamente, resultando como el mejor material en equilibrio con su composición y propiedades mecánicas al DOE3-5.

Para corroborar las propiedades de los 3 mejores diseños, se efectuaron ensayos térmicos para conocer las temperaturas de trabajo y de descomposición de los materiales compuestos. A pesar de que el DOE3-5 presentó excelente resistencia al impacto, de acuerdo a su análisis de calorimetría diferencial de barrido, exhibe una  $T_g$  de 33°C, mientras que el DOE2-3 y DOE4-3 presentan temperaturas de transición de 50°C aproximadamente. El análisis termogravimétrico (TGA) realizado ayudó a la comprobación de los componentes de cada material compuesto, exponiendo así la correcta preparación y en mínimo de error en el procesamiento de cada una de ellas.

Se realizaron pruebas de microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se muestra la morfología de los materiales expuestos, los cuales se observan homogéneos y sin

separación de materiales. Todos tienen una buena dispersión de la nanoarcilla contenida, sin embargo, el DOE3-5 es el que presenta un mayor nivel de exfoliación en la matriz polimérica.

Finalmente, se realizaron pruebas de degradación en 2 medios diferentes, en una composta y por medio de hidrólisis; para ambos casos se dejaron placas delgadas de los materiales por un periodo de 12 semanas, extrayéndolas una vez a la semana para lavarlas, secarlas y pesarlas, y así extraer datos de pérdida de peso. En el caso de la composta, se utilizó una simple al aire libre con humedad constante, mientras que la hidrólisis se efectuó en una solución de pH 7.4, a 3 diferentes temperaturas: la del ambiente, a 37°C y 54°C. En la composta no se observaron cambios significativos, sin embargo, al estar en contacto permanente con el agua y a altas temperaturas, se obtuvieron los mejores resultados de descomposición, en primer lugar del DOE3-5 con un 50% degradado, seguido del PLA virgen con casi 40%, debido a la adición de las nanopartículas del cloisite.

De acuerdo a los resultados obtenidos, a pesar de la baja temperatura de transición vítrea, se concluye que el material denominado DOE3-5, compuesto por PLA con el modificador de impacto Paraloid BPM-520, trietil citrato y cloisite 30B, es el mejor de acuerdo a sus propiedades mecánicas, especialmente de impacto al incrementarse un 300%, y degradabilidad al ser un 10% mejor en comparación al PLA 7001D, concluyendo que el material es factible para su uso en la industria, incluso en sistemas con humedad constante.

## Introducción

En los países en desarrollo, la contaminación ambiental por polímeros sintéticos ha alcanzado proporciones peligrosas. Los plásticos derivados del petróleo no son fácilmente biodegradables y debido a su resistencia a la degradación microbiana, se acumulan en el medio ambiente (Chamy & Rosenkraud, 2013). Hoy en día, varios compuestos de polímeros de ingeniería son utilizados por la industria para producir una amplia gama de productos y componentes con características específicas que los metales y aleaciones no pueden ofrecer fácilmente. Actualmente, los productos biodegradables han levantado gran interés, ya que las políticas de desarrollo sostenible tienden a expandirse con la disminución de la reserva de combustibles fósiles y la creciente preocupación por el medio ambiente. (Avérous & Pollet, 2012).

El ácido poliláctico (PLA por sus siglas en inglés) es el polímero de base biológica más ampliamente investigado y uno de los mejores sustitutos de los polímeros a base de petróleo, tanto en aplicaciones de corto y largo plazo, tales como envases, fabricación de prótesis, automotriz y electrónica. El PLA tiene buena procesabilidad, así como propiedades físicas atractivas en términos de resistencia a la tracción y la rigidez, biodegradabilidad excelente, además de un costo relativamente bajo. A pesar de estas cualidades, el PLA tiene algunas limitaciones importantes, como estabilidad térmica relativamente baja, baja tenacidad y bajo alargamiento a la tracción. Por tanto, es necesario mejorar estas propiedades si el PLA es para ser utilizado en aplicaciones a largo plazo en una gran escala (Notta-Cuvier, et al., 2014).

Para ello, se debe trabajar con nuevas formulaciones compuestas de PLA con otros materiales, como nanoarcillas, modificadores de impacto, mezclas de resinas, fibras, entre otros; este trabajo contempla nuevos compuestos para mejorar propiedades térmicas y mecánicas, enfocados a aplicaciones industriales, como partes automotrices, componentes biotecnológicos, empaques, prótesis, entre otros, fabricados por procesos de extrusión, inyección e impresión 3D.

El presente trabajo propone desarrollar un nuevo material compuesto de ácido poliláctico que tenga mejores propiedades mecánicas a comparación de la resina natural, y para ello se van a realizar 3 experimentaciones en una extrusora de doble husillo con diferentes resinas y aditivos complementarios al PLA. De los compuestos resultantes, se van a comparar sus propiedades mecánicas y térmicas finales, así como su procesabilidad para producir filamento para impresión 3D.

## Objetivos

### Objetivo General

Desarrollar un material polimérico de ácido poliláctico modificado con propiedades térmicas, mecánicas y de biodegradabilidad mejoradas para manufacturar componentes industriales utilizando la impresión 3D.

### Objetivos específicos

- Caracterizar química, térmica y mecánicamente las diferentes mezclas y compuestos poliméricos de ácido poliláctico desarrollados.
- Comparar las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales propuestos con las propiedades de las resinas naturales.
- Realizar pruebas y comparar la biodegradabilidad de los materiales poliméricos resultantes.

## Capítulo I. Marco teórico

### 1.1. Polímeros

#### Antecedentes

Desde la antigüedad los seres humanos han utilizado polímeros de origen natural para satisfacer algunas de sus necesidades. El asfalto era empleado en el medio oriente en tiempos bíblicos y el algodón era conocido en México antes de la llegada de Colón. También en épocas precolombinas el látex era conocido por algunos pueblos americanos y los mayas lo empleaban para fabricar pelotas para jugar. Al látex le encontraron algunas aplicaciones, donde las más importantes fueron realizadas luego del descubrimiento del proceso de vulcanización. Este descubrimiento fue logrado de forma accidental por el norteamericano Charles Goodyear en 1839 y dio origen a la industria del caucho.

En el mismo siglo XIX hubo otros descubrimientos importantes como el de la nitrocelulosa en 1846 por Christian Schönbein que también se logró accidentalmente. En el mismo año se descubrió el colodión, material a partir del cual se pudo obtener el celuloide en 1860 y que permitió la fabricación de peines y películas fotográficas entre otras cosas. A partir del celuloide, se fabricaron las primeras bolas de billar en 1869, y en 1875 Alfred Nobel descubre la dinamita.

Ya en el siglo XX, Leo Baekeland descubre en 1907 una resina termoestable preparada por reacción entre el fenol y formaldehído a la que denominó bakelita inspirándose en su propio nombre. El éxito de este investigador sirvió de estímulo a otros en la búsqueda de nuevos materiales. El concepto de polímero, tal y como lo conocemos en la actualidad se debe a Staudinger cuando en 1920 introdujo por primera vez la idea de una cadena macromolecular constituida por enlaces covalentes.

En la década de los 30 gracias a los esfuerzos del químico de la Du Pont Wallace Hume Carothers se obtiene la primera fibra sintética, una poliamida sintética denominada Nylon. Este descubrimiento abrió el camino para la síntesis de muchas otras. Por su parte, Bayer en Alemania hacía avances significativos en el campo de los poliuretanos. En esos años también se descubrió el teflón y el poli metacrilato de metilo. En 1955 gracias a los trabajos combinados de Karl Ziegler y Guilio Natta se obtuvo un polipropileno cristalino.

Desde entonces, el desarrollo de nuevas tecnologías, materiales y aplicaciones de los polímeros ha sido incrementado. Actualmente, los polímeros sintéticos han copado todos

los ámbitos del desarrollo y la elaboración de productos manufacturados, sustituyendo materiales usados tradicionalmente, como la madera, metales y materiales cerámicos. Así, por ejemplo, estos materiales tienen aplicación en campos tan diversos como la medicina, ingeniería, agricultura, en objetos de uso diario, como recipientes y utensilios de todo tipo, entre muchos otros. El uso y aplicaciones de estos materiales crecen cada día, por lo que se hace muy importante conocer estos materiales lo mejor posible, no solo por las ventajas que nos ofrecen, sino también por los inconvenientes que causan debido a su acumulación cuando ya no nos son útiles (López Carrasquero, 2004).

### 1.1.1. Generalidades de los polímeros

#### Definiciones generales

El término polímero procede del término griego “mero”, que significa parte, y poli, que significa muchos. Un polímero es una molécula o cadena larga compuesta por entidades estructurales llamadas unidades monoméricas o monómeros, que se repiten a lo largo de la cadena. Las moléculas de los polímeros son de gran tamaño, debido a esto se denominan macromoléculas, donde los átomos que las constituyen están unidos mediante enlaces interatómicos covalentes, cuyo esqueleto es una hilera de átomos de carbono. Para ejemplificar los términos, tomamos la molécula del etileno. El etileno ( $C_2H_4$ ) es un gas a temperatura y presión ambiente, sin embargo, en presencia de un catalizador y en las condiciones apropiadas de temperatura y presión, se transforma en polietileno (PE), que es un material polimérico sólido (Figura 1).

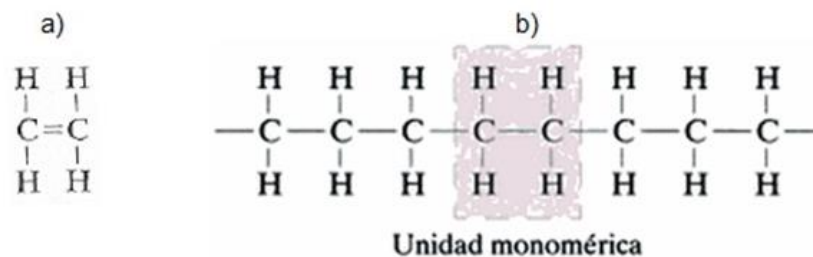


Figura 1. Representación de las moléculas de a)etileno y b)polietileno

El proceso para convertir una molécula de etileno a polietileno se inicia al generarse una unidad monomérica reactiva por reacción entre una sustancia catalítica o un iniciador en el monómero etileno; las adiciones sucesivas de unidades monoméricas de etileno a este

centro activador iniciador forma la cadena polimérica, donde el grado de polimerización representa el número medio de unidades monomérica de una cadena. (Callister, 2007).

De estas adiciones sucesivas dependen muchas de las características de los materiales; es decir, las propiedades de los polímeros son directamente afectadas por el peso molecular resultante de la molécula. Los polímeros son moléculas compuestas por cadenas, y ellas tienen pesos moleculares distintos, que pueden variar de tener cientos a miles de moléculas de carbono. Algunos aspectos clave para el comportamiento de los polímeros son el peso molecular y la distribución de pesos moleculares, que influyen también en la organización de los átomos a lo largo de la cadena polimérica. Podemos retomar el ejemplo del etileno, mostrado en la Tabla 1: cuando son de 1 a 4 átomos de Carbono en su cadena, lo conocemos como un gas a temperatura ambiente, sin embargo, cuando aumentan los carbonos en su cadena, consecuentemente aumenta su peso molecular, lo que lleva a cambiar sus propiedades físicas o térmicas, hasta convertirse en un polímero sólido con diferentes aplicaciones (Sperling , 2006).

*Tabla 1. Propiedades de la serie alcano/polietileno*

Número de Carbonos en la cadena	Estado y propiedades del material	Aplicaciones
<b>1-4</b>	Gas simple	Gas para cocinar
<b>5-11</b>	Líquido simple	Gasolina
<b>9-16</b>	Líquido de viscosidad media	Keroseno
<b>16-25</b>	Líquido de alta viscosidad	Aceites y grasas
<b>25-50</b>	Sólido cristalino	Parafina
<b>50-1000</b>	Sólido semicristalino	Adhesivos y recubrimientos para cartones de leche
<b>1000-5000</b>	Plástico sólido	Botellas de polietileno
<b>3-6 x 10<sup>5</sup></b>	Fibras	Chaleco antibalas

Las reacciones a través de las cuales se obtienen los polímeros se denominan reacciones de polimerización; estas reacciones se suelen dividir en dos grandes grupos: reacciones de

adición y de condensación. En los polímeros de adición la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida, mientras que los polímeros de condensación se forman a partir de monómeros polifuncionales a través de diversas reacciones con la posible eliminación de alguna pequeña molécula, tal como el agua. (Beltrán Rico & Marcilla Gomis, 2012).

### 1.1.2. Clasificación de los polímeros

Los polímeros se clasifican en una serie de formas dependiendo de alguna consideración especial, como el origen del cual provienen o el tipo de comportamiento que presentan frente a la temperatura. En la Figura 2, se puede observar un diagrama con las divisiones principales de los polímeros, que serán detalladas en seguida.

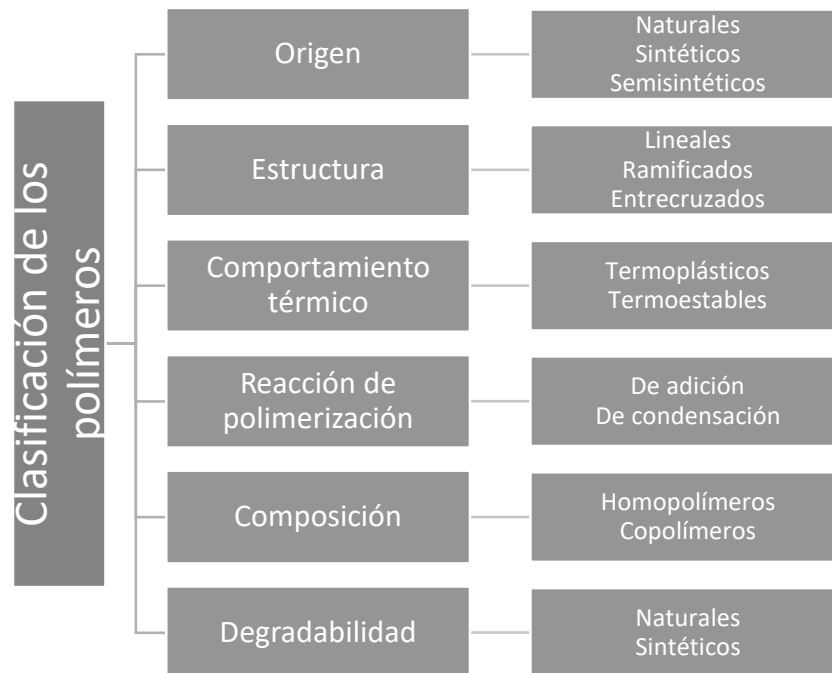


Figura 2. Clasificación de los polímeros

- Clasificación según su origen

Dependiendo del origen o la fuente de donde se obtienen los polímeros, se dividen en las tres clases siguientes:

1. Polímeros Naturales. Los polímeros que se encuentran en la naturaleza, principalmente en plantas y fuentes animales, se llaman polímeros naturales. Algunos ejemplos son los polisacáridos, las proteínas y ácidos nucleicos, que controlan diversos procesos de vida en plantas y animales, o bien llamados biopolímeros, y caucho natural.

2. Polímeros sintéticos. Se fabrican en laboratorios y fábricas. Algunos ejemplos de polímeros sintéticos son: polietileno, poliestireno, nylon, PVC, baquelita, caucho sintético, entre otros. Muchos polímeros sintéticos se llaman plásticos. Cuando se forma un polímero en artículos duros y duros mediante la aplicación de calor y presión, se utiliza como un plástico. El plástico del nombre viene de la palabra griega *plastikos* que significa conveniente para moldear y dar forma.

3. Polímeros semisintéticos. Se trata de polímeros naturales modificados químicamente. Por ejemplo, nitrocelulosa y polímero de acetato de celulosa que se utiliza para hacer hilos de acetato rayón.

- Clasificación según su estructura

Esta clasificación se basa en la estructura de los polímeros, es decir, cómo las unidades monómeras están unidas entre sí. En la Figura 3 se pueden apreciar representaciones esquemáticas de polímeros de acuerdo a su estructura. Estos se clasifican como:

1. Polímeros lineales. Los polímeros en los que los monómeros constituyentes se unen entre sí para formar un polímero de cadena larga y recta. Las cadenas lineales se apilan unas sobre otras para dar una estructura bien empaquetada, estos polímeros tienen altas densidades, alto punto de fusión, y resistencia a la tracción, como el polietileno de alta densidad (HDPE)

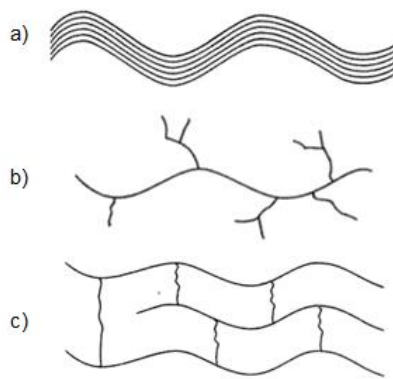


Figura 3. Representación de un polímero a)lineal, b)ramificado y c)entrecruzado

2. Polímeros ramificados. Tienen muchas cadenas laterales de monómeros alineados unidos a la cadena de polímero principal en varios puntos. Las cadenas laterales podrían ser cortas o largas, y debido a que éstas no se empaquetan bien en el polímero, estos tienen menor resistencia a la tracción y punto de fusión en comparación con polímeros de revestimiento, un ejemplo es el polietileno de baja densidad (LDPE).

3. Polímeros entrecruzados. Estos polímeros son aquellos que están formados por cadenas lineales adyacentes, que están unidas con enlaces covalentes, como el caucho (Tyagi & Sagar P., 2009).

- Clasificación según su comportamiento térmico

1. Termoplásticos. Los polímeros termoplásticos consisten en cadenas lineales o ligeramente ramificadas que no tienen enlaces químicos permanentes y pueden deslizarse una bajo la otra bajo la influencia de la temperatura y la presión, permitiendo que el polímero fluya. Un polímero termoplástico puede ser suavizado repetidamente calentando, moldeado a una nueva forma, y luego enfriado para endurecerlo. Se pueden crear por crecimiento de cadena o por reacciones de crecimiento gradual. En los termoplásticos, las cadenas poliméricas individuales están químicamente separadas entre sí mientras están enredadas físicamente. En cualquier caso, las cadenas poliméricas consisten en una cadena de residuos de monómeros, cada uno de los cuales está unido a otros dos residuos de monómero. Termoplásticos comunes son el polietileno, el PVC o los policarbonatos. A medida que los polímeros se solidifican a partir del estado fundido, su volumen libre disminuye y su organización aumenta. Los polímeros sólidos caen en una de tres clases: amorfa caucho, amorfa vidriosa y semicristalina.

2. Termoestables. Un polímero termoestable no fluye cuando se calienta y se somete a presión. Los polímeros termoestables consisten en una red de cadenas que debido a la reacción sus moléculas se enlazan permanentemente, ya sea directamente o a través de cadenas de puente corto por medio de reticulaciones químicas. Los enlaces cruzados crean una red extendida en la que cada cadena se une a cada otra cadena. Por lo tanto, el peso molecular de un artículo termoestable totalmente reticulado es igual a su peso en gramos. Los polímeros termoestables no pueden fluir porque los reticulados evitan la reorganización a gran escala de sus cadenas poliméricas. Los polímeros termoestables no se disuelven en disolventes, pero pueden suavizar e hincharse, y al someterse a altas temperaturas se

degradan en carbón, mas no reblandecen, tal como los poliuretanos y la resina epoxi. (Peacock & Calhoun, 2006).

- Clasificación según su composición

1. Homopolímeros. Son polímeros que se constituyen de unidades repetidas idénticas, o bien, una sola unidad estructural repetida en toda su cadena.

2. Copolímeros. Se obtienen cuando dos o más monómeros diferentes se dejan polimerizar conjuntamente, lo que con frecuencia conduce a materiales con propiedades muy diferentes a los de sus homopolímeros correspondientes, lo que da al químico especializado en polímeros gran flexibilidad para diseñar nuevos materiales. Algunos ejemplos son el ABS o el caucho de nitrilo. Pueden definirse varios tipos de copolímeros distintos (Figura 4), dependiendo de la distribución de las unidades de monómero en la cadena, que son copolímero aleatorio, alternado, en bloque o injertado.

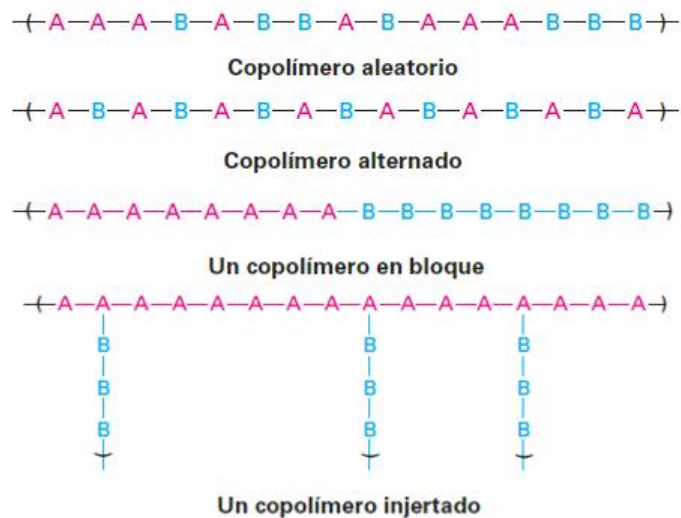


Figura 4. Tipos de distribución de cadena de los copolímeros

- Clasificación según su reacción de polimerización

Los polímeros sintéticos se clasifican por su método de síntesis como de *crecimiento en cadena* o de *crecimiento por pasos*.

1. Los polímeros de crecimiento en cadena se producen por la polimerización de una reacción en cadena en la que se adiciona un iniciador (puede ser un radical libre, un ácido

o una base) a un enlace doble carbono-carbono de un sustrato insaturado (un *monómero de vinilo*) para producir un intermediario reactivo. Este intermediario reacciona con una segunda molécula de monómero para producir un intermediario nuevo, el cual reacciona con una tercera unidad de monómero, y así sucesivamente. Por ejemplo el poliestireno de las tazas térmicas de café se prepara por la polimerización aniónica del estireno que utiliza butil-litio como catalizador.

2. Los polímeros de crecimiento por pasos se producen por las reacciones en las que cada enlace en el polímero se forma en pasos, independientemente de los otros. La mayor parte de los polímeros de crecimiento por pasos se producen por la reacción entre dos reactivos bifuncionales, con los enlaces individuales en el polímero formado independientemente uno del otro; por ejemplo, el nylon 66 se prepara por la reacción del ácido adípico de seis carbonos con la hexametildiamina de seis carbonos (1,6-hexanodiamina). De manera alterna, puede polimerizarse un solo reactivo con dos grupos funcionales distintos. (McMurry, 2008)

### 1.1.3. Polímeros biodegradables

Los polímeros también pueden clasificarse según su degradabilidad, y pueden dividirse de acuerdo a su composición química, origen y método de síntesis, método de elaboración, importancia económica, aplicación, etc. En los últimos años, los productos biológicos y biodegradables han suscitado gran interés y una rápida expansión en el mercado, ya que las políticas de desarrollo sostenible tienden a expandirse con la disminución de la reserva de combustibles fósiles y la creciente preocupación por el medio ambiente. La razón es que la mayoría de los polímeros sintéticos de hoy en día se producen a partir de productos petroquímicos y no son biodegradables. Los polímeros persistentes generan fuentes importantes de contaminación ambiental, dañando a la vida silvestre cuando están dispersas en la naturaleza, al ser desechados, e incluso en el consumo de energía durante su elaboración y reciclaje.

Como los plásticos representan gran parte de la recolección de residuos, las instituciones son conscientes de los significativos ahorros que generarían materiales compostables o biodegradables. Por esto, reemplazar los plásticos convencionales por polímeros degradables, particularmente para aplicaciones a corto plazo, es de gran interés para la sociedad en su conjunto, desde las industrias plásticas a los ciudadanos.

## Clasificación de polímeros biodegradables

Los polímeros biodegradables representan un campo en crecimiento, y debido a ello, se han propuesto diferentes clasificaciones de diversos polímeros biodegradables. En la Figura 5 se representa una clasificación resumida de estos polímeros, que en seguida serán descritos. (Avérous & Pollet, 2012)

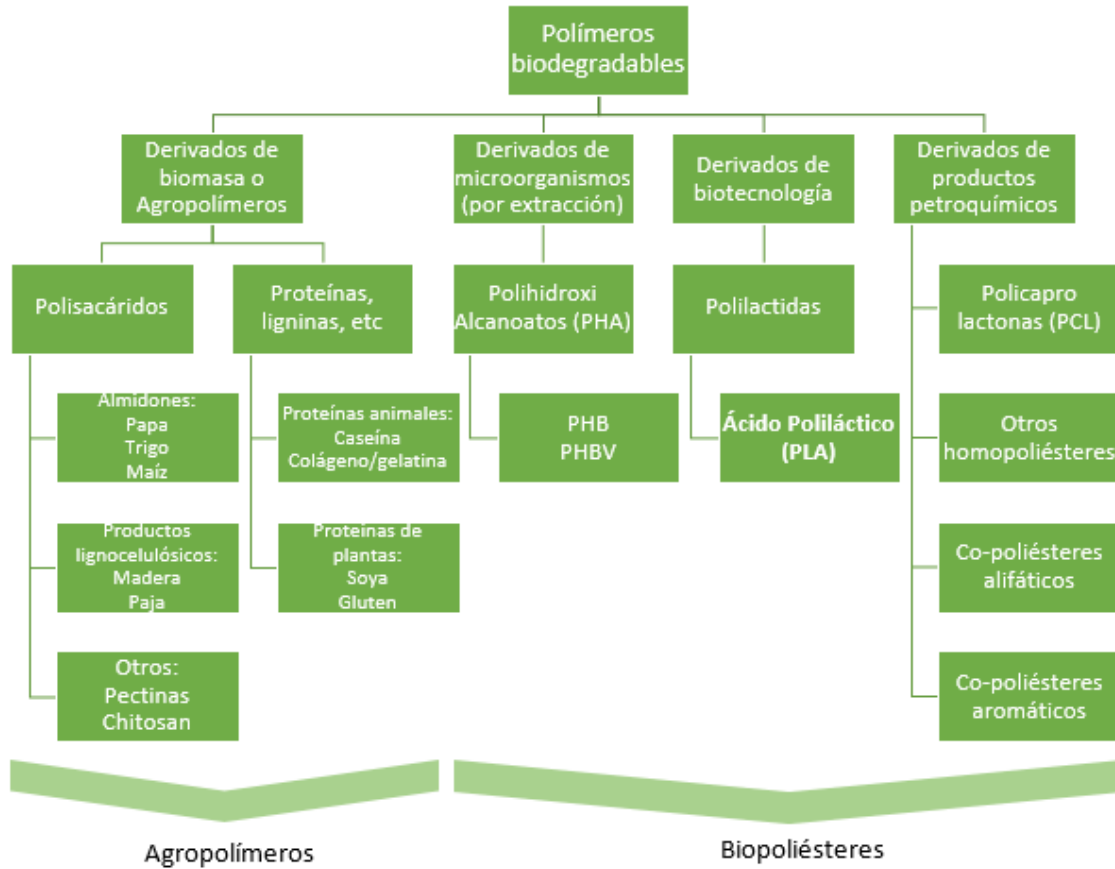


Figura 5. Clasificación de los polímeros biodegradables

### Agro-Polímeros o polímeros extraídos de la biomasa

A menudo se utilizan para elaborar materiales multifásicos, provienen de recursos renovables, dentro de ellos se encuentran:

- **Polisacáridos.** Son las macromoléculas más abundantes en la biosfera. Estos carbohidratos complejos constituidos de enlaces glucosídicos son a menudo uno de los principales elementos estructurales de las plantas y animales, como la celulosa, el almidón, quetosano, entre otros

- Proteínas. Son importantes recursos renovables producidos por animales, plantas y bacterias. Un cierto número de proteínas han recibido mucha atención como polímeros biodegradables, pero pocos han llevado a escala industrial real debido al alto costo de producción y el bajo rendimiento del producto. Las principales proteínas vegetales son la proteína de soya, de maíz y de trigo, mientras que en los animales se encuentran la caseína, el gluten o colágeno.

### Poliésteres biodegradables

#### 1. Derivados de microorganismos

Se producen por función biosintética de un microorganismo y se biodegradan fácilmente por microorganismos y dentro del cuerpo de animales superiores, incluyendo seres humanos. En el campo de la medicina, pueden usarse como material de implantación y portadores de fármacos. Dentro de ellos se encuentran los polihidroxicanoatos (PHAs), que son una familia de biopolímeros intracelulares sintetizados por muchas bacterias como el carbono intracelular y los gránulos de almacenamiento de energía, el miembro más representativo de esta familia es poli (3-hidroxiбутirato) (PHB).

#### 2. Derivados de la biotecnología o sintetizados a partir de monómeros bioderivados.

Esta categoría de biopolímeros pertenece a poliésteres biodegradables y se produce por policondensación o polimerización de apertura de anillo de monómeros derivados biológicamente. El ejemplo representativo es el PLA:

- Ácido Poliláctico. Entre la familia de poliésteres biodegradables, los poliláctidos (es decir, PLA) han sido objeto de mucha atención porque son producidos a partir de recursos renovables como el almidón, son biodegradables y compostables, y tienen muy poca o ninguna toxicidad y alto rendimiento mecánico, comparable a los de los polímeros comerciales.

#### 3. Derivados de productos químicos

Son polímeros sintéticos, es decir, provienen de productos petroquímicos, sin embargo, son biodegradables. Entre los más importantes se encuentran:

- Policaprolactonas (PCL). Es poliéster alifático y es de gran interés, ya que es altamente procesable, tiene alta estabilidad térmica y es soluble en una amplia gama de disolventes orgánicos.
- Poliésteres alifáticos y aromáticos. El poliéster es una categoría de polímeros que contienen el grupo funcional éster en su cadena principal. Los poliésteres alifáticos son biodegradables pero a menudo carecen de buenas propiedades térmicas y mecánicas. Viceversa, los poliésteres aromáticos, como el polietileno tereftalato (PET), tienen excelentes propiedades materiales, pero son resistentes al ataque microbiano. (Chamy & Rosenkraud, 2013)

## 1.2. Ácido Poliláctico

### 1.2.1. Generalidades del PLA

#### Historia

A principios del siglo XIX, el PLA fue descubierto cuando Pelouze condensó ácido láctico a través de un proceso de destilación de agua para formar PLA de bajo peso molecular. Este es el proceso de policondensación temprana del ácido láctico para producir PLA y lactida de bajo peso molecular, bajo rendimiento y baja pureza. La lactida es un prepolímero o un producto intermedio utilizado para la transformación de PLA de alto peso molecular.

Casi un siglo después, el científico de DuPont, Wallace Carothers, encontró que el calentamiento de lactida al vacío producía PLA. De nuevo, para el PLA de alta pureza, este procedimiento no era factible a escala industrial debido a los altos costos de purificación, lo que lo limitaba en la producción de productos de calidad médica, tales como suturas, implantes y portadores de fármacos.

La empresa Cargill ha estado involucrada en la investigación y desarrollo de la tecnología de producción PLA desde 1987, y en 1992 creó una planta piloto. Más tarde, en 1997, Cargill y Dow Chemical formaron una empresa conjunta llamada Cargill Dow Polymer LLC para comercializar PLA.

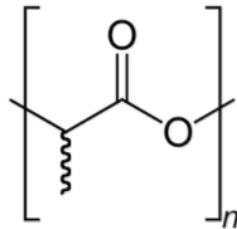
Sus esfuerzos han sido fructíferos, con la introducción de productos calificados como Ingeo. Como parte de esta empresa conjunta, Cargill ha hecho esfuerzos para mejorar el tiempo de endurecimiento de los productos de PLA, mientras que Dow se ha centrado en la fabricación de PLA. Hoy en día, NatureWorks es el mayor productor de PLA del mundo. Su

gama de productos incluye moldes de inyección, extrusión, soplado, termoformado, películas y aplicaciones de fibra. (Tin Sin, et al., 2012).

### Ácido poliláctico

El ácido poliláctico, o PLA por sus siglas en inglés, es un polímero termoplástico biodegradable. A diferencia de muchos plásticos tradicionales a base de petróleo, se produce a partir de recursos renovables, lo que permite clasificar el PLA en la categoría de bioplásticos. De hecho, en realidad se conoce como "el plástico de maíz", pues comúnmente se obtiene a partir de almidón de maíz en los Estados Unidos y Canadá, sin embargo, también puede derivarse del almidón de tapioca o caña de azúcar.

Químicamente, el PLA es poliéster alifático que tiene unidades de ácido láctico en toda su cadena (Figura 6). El ácido láctico es, a su vez, un compuesto de tres carbonos con un ácido y un alcohol funcional. Estas dos funciones pueden condensarse, uniendo dos moléculas de ácido láctico y produciendo una molécula de agua en la reacción de ligadura.



*Figura 6. Representación química del PLA*

El PLA puede ser el polímero con la gama más amplia de aplicaciones debido a su capacidad para ser cristalizado por estrés, cristalizado térmicamente modificado por impacto, llenado, copolimerizado y procesado en la mayor parte del equipo de procesamiento de polímeros.

En un rango de temperatura de 20 a 30 °C, el PLA permanece sólido y mantiene su forma; pero a 70°C o más, se vuelve maleable y por lo tanto, se puede formar en películas, fibras o moldeadas por inyección, por ejemplo para fabricar botellas para la industria alimenticia (Biology, 2016).

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero rígido que puede ser semicristalino o totalmente amorfo, dependiendo de la estereopureza del esqueleto polimérico. El ácido L-láctico (ácido 2-hidroxipropiónico) es la forma natural y más común del ácido, pero el ácido D-láctico

puede producirse también por microorganismos o por racemización, y esta "impureza" actúa como comonomeros en otros polímeros, tales como tereftalato de polietileno (PET) o polietileno (PE).

De la misma manera, las unidades de ácido D-láctico se incorporan en L-PLA para optimizar la cinética de cristalización para procesos y aplicaciones de fabricación específicos.

El PLA es un polímero único que de muchas maneras se comporta como el PET, pero también funciona como polipropileno (PP), una poliolefina. Puede ser formado en películas transparentes, fibras o moldeado por inyección en preformas moldeables por soplado para botellas, como PET. El PLA también tiene excelentes características organolépticas y es excelente para el contacto con alimentos y aplicaciones de empaque relacionados.

A pesar de esta combinación única de características, la viabilidad comercial ha sido históricamente limitada por los altos costos de producción. Hasta ahora, el PLA ha tenido poco éxito en la sustitución de plásticos fabricados de fuentes petroquímicas para aplicaciones de productos básicos, sin embargo, ha sido aceptado en aplicaciones biomédicas como suturas o implantes, además de ser ampliamente usado en empaques degradables de productos alimenticios.

En el mundo actual de la química verde y la preocupación por el medio ambiente, PLA tiene controladores adicionales que lo hacen único en el mercado. El material de partida para el polímero final, el ácido láctico, utiliza recursos 100% renovables anualmente. El polímero también se degradará rápidamente en el medio ambiente y los subproductos son de muy baja toxicidad, convirtiéndose eventualmente en dióxido de carbono y agua (Mohanty, et al., 2008).

### 1.2.2. Producción del PLA

La utilización de materias primas renovables es un principio que debe aplicarse siempre que los procesos sean técnica y económicamente viables. En la actualidad algunas industrias como la farmacéutica, cosmética, alimentara, entre otras, están empleando este tipo de materias primas, como por ejemplo, las derivadas de la biomasa, para la obtención de sus productos.

La producción mundial de biomasa vegetal se estima en 2,000 millones de toneladas anuales comparable a la del petróleo (4,000 millones de toneladas). Por ello, se ha planteado como objetivo utilizar como materia prima la biomasa para la obtención a gran

escala de productos químicos y energía. Sin embargo, la biomasa que se genera de forma espontánea está muy dispersa, y los costes de recolección y transporte son muy elevados, lo que supone un impedimento para su uso general como materia prima.

Actualmente a partir de biomasa se generan productos como el ácido poliláctico (PLA), polímero del ácido láctico, mediante un proceso de fermentación natural (Cabildo Miranda, et al., 2012).

El ácido láctico, también llamado ácido  $\alpha$ -hidroxipropiónico, o ácido 2-hidroxipropanoico, es un compuesto orgánico perteneciente a la familia de ácidos carboxílicos, presentes en ciertas plantas, en sangre y músculos de animales y en el suelo. Es el componente ácido más común de los productos lácteos fermentados como la leche agria, el queso y el suero de leche.

Fue aislado por primera vez en 1780 por el químico sueco, Carl Wilhelm Scheele. El ácido láctico se fabrica mediante la fermentación de melaza, almidón o suero de leche en presencia de sustancias alcalinas tales como cal o carbonato de calcio; está disponible como soluciones acuosas de diversas concentraciones, normalmente 22-85 por ciento, y varios grados de pureza. El ácido láctico se utiliza en curtido de cuero y teñido de lana; como agente aromatizante y conservante en queso procesado, aderezos para ensaladas, encurtidos y bebidas carbonatadas; y como materia prima o un catalizador en numerosos procesos químicos, como en la fabricación del ácido poliláctico. El ácido láctico puro, raramente preparado, es una sustancia cristalina incolora que funde a 18 °C (64 °F) y absorbe rápidamente la humedad de la atmósfera. (Britannica, s.f.)

Aproximadamente 70-90% de ácido láctico en todo el mundo se fabrica por fermentación. En este proceso, los materiales biológicos experimentan conversión con la ayuda de bacterias, cultivos de hongos o células, o añadiendo enzimas. Los biorreactores (fermentadores) proporcionan condiciones optimizadas (temperatura, nutrición, valor del pH, contenido de oxígeno, etc.) bajo las cuales los microorganismos sintetizan sustancias a escala industrial que son difíciles o imposibles de sintetizar por medios puramente químicos.

Tomando como ejemplo el maíz, se pueden producir 200-400 toneladas de PLA por km<sup>2</sup>.

El proceso de producción del ácido poliláctico se muestra en la Figura 7, y a continuación, la descripción de los pasos a seguir (Endres & Siebert-Raths, 2011).

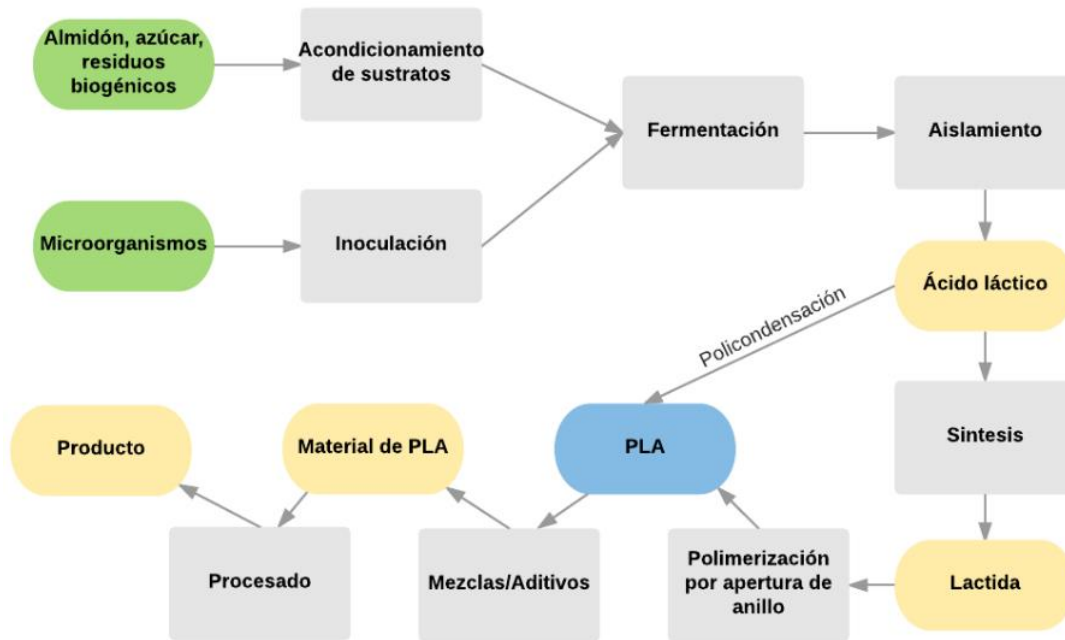


Figura 7. Proceso de producción del PLA

## 1. Acondicionamiento del sustrato

La obtención del ácido láctico ha sido ampliamente estudiada y desarrollada. El primer paso en el proceso es la extracción del almidón de la biomasa. Industrialmente se utilizan como sustratos, sacarosa, que proviene de azúcar de caña y remolacha azucarera, lactosa proveniente de lactosuero, y dextrosa procedente de almidón hidrolizado. La sacarosa refinada y glucosa son los más utilizados.

Para la extracción del almidón de productos no refinados se realiza un molido húmedo. El almidón obtenido se convierte en azúcar por hidrólisis enzimática o ácida.

## 2. Inoculación

Paralelamente al acondicionamiento del sustrato, se lleva a cabo la pre fermentación, o inoculación, donde las bacterias fermentan entonces el licor azucarado. *Lactobacillus delbrueckii* es el microorganismo utilizado en la producción industrial, ya que tiene la ventaja de consumir eficientemente glucosa y ser termófilo con temperatura óptima de crecimiento en el rango de 45 a 62°C, lo que reduce costos de enfriamiento y esterilización, así como riesgos de contaminación microbiológica en el fermentador.

En el método de obtención comercial, al sustrato se le adiciona una fuente de vitaminas y de cofactores, se utiliza una mezcla de 10 a 15% de glucosa, 10%  $\text{CaCO}_3$ , cantidades menores de fosfato de amonio y extracto de levadura. El medio se inocula y se agita sin aireación para optimizar la neutralización del ácido formado.

### 3. Fermentación

El siguiente paso es la fermentación del ácido producido, que dura entre 2 a 4 días y se termina cuando todo el azúcar es consumido, con el fin de facilitar la purificación. Al final de la fermentación, el medio es ajustado a un pH de 10 y calentado para solubilizar el lactato de calcio y coagular proteínas presentes.

### 4. Aislamiento y purificación

Posteriormente el medio se filtra para remover sustancias insolubles, así como biomasa. Después de concentrar por evaporación, el ácido libre se obtiene por adición de ácido sulfúrico seguido de filtración para remover el sulfato de calcio formado.

La conversión alcanza en general valores por encima del 95% en sustrato de carbohidratos. La fermentación puede realizarse tanto en procesos batch como continuos. El ácido láctico debe separarse del cultivo fermentable y purificarse antes de la polimerización en la mayoría de los casos. Los procesos de purificación más comunes involucran neutralización con bases seguido por filtración, concentración y acidificación.

### 5. Síntesis / Polimerización

Se han desarrollado dos vías fundamentales para convertir el ácido láctico en polímeros de alto peso molecular: el proceso indirecto vía lactido, cuyo producto se denomina poliláctido, y el proceso directo de polimerización por policondensación, produciendo ácido poliláctico. Ambos productos son agrupados bajo la denominación PLA, y son representados en la Figura 8.

Al finalizar la purificación, se puede obtener ácido poliláctico de alto peso molecular mediante una reacción directa de policondensación en un disolvente orgánico, éste para absorber y eliminar el agua que fue creada durante el proceso de condensación, sin embargo, es un inconveniente, ya que el uso de solventes requiere de una planta química

adecuada. O bien, se puede utilizar el ácido láctico para generar prepolímeros de bajo peso molecular mediante la oligocondensación, para luego despolimerizarse en dilactidos a temperaturas más altas y presiones reducidas., y después generar poliláctido de alto peso molecular bajo control catalítico por polimerización de apertura de anillo, mediante eliminación de monómeros no polimerizados por destilación al vacío. Al igual que con los polímeros convencionales, los grados de polimerización y la cristalinidad crecientes del PLA conducen siempre a una resistencia aumentada, resistencia a deformación interna y elástica, y mayor temperatura de transición y temperatura de fusión (Anon., s.f.)

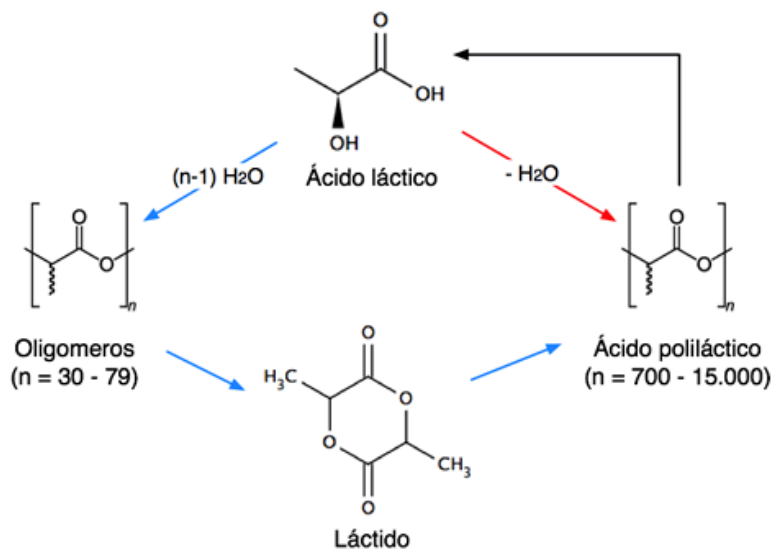


Figura 8. Vías para la polimerización del ácido poliláctico

## 5. Mezclas

Mediante la composición posterior del PLA y la adición de más aditivos y/o componentes de mezcla, el ácido poliláctico se produce en su forma comercial de gránulos. Con el fin de estabilizar los gránulos de PLA contra la absorción de humedad después de la fabricación, normalmente se añade una etapa de post-cristalización al proceso. En su estado cristalino, la estabilidad química del PLA es mayor y su absorción de agua, su comportamiento de hinchamiento y su velocidad de degradación biológica son menores que los del PLA amorfo. Además de la generación de homopolímeros de PLA, existen también diversos enfoques para la generación de diferentes copolímeros de PLA con perfiles de propiedades modificadas por polimerización con diversos compuestos de éster, por ejemplo, a base de ácido glicólico, caprolactona, policaprolactona, entre otros.

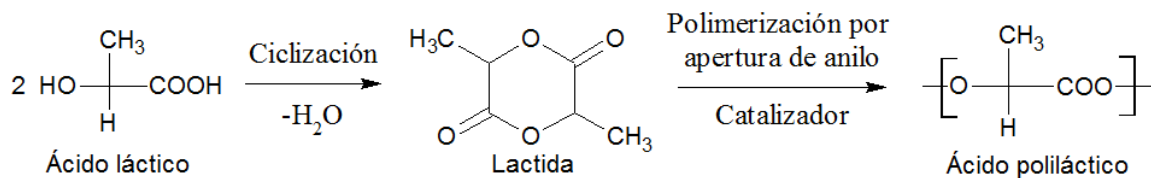
## 6. Procesado.

Al terminar el proceso de producción del PLA, los gránulos o pellets elaborados se utilizan para darle utilidad mediante procesos de moldeo por inyección, termoformado, extrusión, entre otros, y así fabricar utensilios u objetos con aplicaciones desde domésticas hasta médicas o industriales. (Endres & Siebert-Raths, 2011)

### 1.2.3. Síntesis del PLA

#### Polimerización por apertura de anillo

El procedimiento polimerización por apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés), aplicado generalmente para poliláctidos, comprende tres etapas separadas: policondensación, fabricación de lactida y polimerización de apertura de anillo (Figura 9). Los tres procesos diferentes se ocupan de una serie de pasos críticos.



*Figura 9. Polimerización por apertura de anillo*

Algunas de estas cuestiones están intrínsecamente presentes en todas las etapas del proceso de fabricación debido a la naturaleza de la molécula de ácido láctico, mientras que otras cuestiones se generan en las etapas de proceso separadas como resultado de las condiciones del proceso. Los parámetros más importantes se resumen a continuación:

- **Racemización:** Puede tener su origen en la pureza óptica del ácido láctico o ser generada y pronunciada en cualquiera de las etapas del proceso. Una mayor cantidad de la estructura antipodal de la unidad de repetición dará lugar a cambios drásticos en el comportamiento de cristalización y, finalmente, afectan a muchas otras propiedades de los productos finales.
- **Pureza del láctido:** El láctido puede contener impurezas tales como ácidos u oligómeros formados durante la etapa de despolimerización o purificación. La presencia de impurezas en el láctido y su cantidad afectará la velocidad de polimerización y/o el peso molecular.

- Contenido de monómero residual: La presencia de lactida residual en el polímero y la cantidad de la misma tendrá efectos perjudiciales en el rendimiento del polímero durante el procesamiento y también puede causar cambios no deseados en la propiedad de los productos finales.

Las etapas del proceso de polimerización por apertura de anillo, se describen a continuación:

### 1. Procesos de policondensación

Muchos procedimientos técnicos implican reacciones de esterificación y éstas han sido tradicionalmente de gran importancia en la preparación de poliésteres. La fabricación de lactida se realiza mediante despolimerización de PLA que preferiblemente está en el intervalo  $M_w$  de 400-2500 g/mol. Tanto la policondensación catalizada y no catalizada de las reacciones del ácido láctico como tales han sido conocidas como un proceso industrial desde la década de 1940 y pueden considerarse de conocimiento común, esto explica el hecho de que no se pueden encontrar más de unas pocas patentes relevantes para la policondensación del ácido láctico en polímero de bajo peso molecular. La literatura de patentes encontrada se relaciona principalmente con otras invenciones relacionadas con el proceso de policondensación, por ejemplo, el uso de diferentes sistemas catalíticos, tales como catalizadores inorgánicos sólidos que contienen silicato de alúmina o compuestos de metales alcalinos con condiciones especiales como aumento de temperatura (de 105 a 150°C) junto con reducción de presión (350-30 mmHg). Otras referencias están relacionadas con soluciones técnicas para el proceso de policondensación. Las técnicas de policondensación fueron bastante estudiadas, lo que lleva a la conclusión de que la manipulación de la temperatura y presión podrían utilizarse para el equilibrio de la lactida.

### 2. Fabricación de Lactida

La formación de lactida reversible a partir de ácido láctico policondensado se exploró inicialmente por Carothers. Sin embargo, la presencia de otras especies (por ejemplo, ácido láctico, agua, ácido lactoiláctico, ácido lactoilacético y oligómeros superiores) requiere una purificación adicional del láctido crudo para que sea útil para propósitos de polimerización.

En la literatura se encuentran diversas tecnologías para la fabricación de lactida, se han descrito procesos de fabricación discontinuos o continuos, así como el uso de diferentes

catalizadores. Un proceso de fabricación típico a escala industrial implica calentar PLA a 130-230 ° C a presión reducida en presencia de 0,05-1,0% en peso de polvo de estaño, o un compuesto orgánico de estaño derivado de un ácido carboxílico que tiene hasta 20 átomos de carbono, de tal manera que el lactido producido se destila y el PLA se rellena continuamente o por lotes. En algunos procesos, se utiliza un fluido para hacer más eficiente la separación de lactida. Esto puede hacerse, por ejemplo, mediante separación y recuperación de lactida a partir de un alimento gaseoso no reactivo que contiene policondensado de ácido láctico. El lactido en bruto contendrá en la mayoría de los casos impurezas diferentes que harán que la mezcla de monómeros no sea adecuada para la polimerización de apertura de anillo directa como tal. La pureza óptica, el número de ácido y el rendimiento del lactido afectarán en consecuencia en gran medida la economía de la fabricación. Existen principalmente tres enfoques de purificación sugeridos en la bibliografía: purificación asistida por disolvente (comúnmente por cristalización a partir de acetato de etilo o de tolueno y posterior secado del lactido al vacío), cristalización a partir de la masa fundida (basada en las diferencias en los puntos de fusión para D-, L- o meso-lactida) y purificación en fase gaseosa (que es la separación de acuerdo a las diferencias en el punto de ebullición de las diferentes especies de ácido láctico, tanto como el agua contenida).

### 3. Polimerización de apertura del anillo

Este método de polimerización es generalmente la ruta preferida para preparar polilactida de alto peso molecular debido a la posibilidad de un control preciso de la química y, por tanto, variar las propiedades de los polímeros resultantes de una manera más controlada. Esto hace que la ROP sea adecuada para un proceso a gran escala. Para este proceso, se tienen en cuenta lo siguientes puntos:

3.1 Diseño del reactor. El tipo más simple de reactor es un recipiente de reacción con un agitador. El número de recipientes puede variar dependiendo de las condiciones de polimerización deseadas. También se ha desarrollado una combinación de este tipo de reactor y un mezclador estático para un procedimiento de polimerización continua para preparar poliésteres a partir de lactida. El tipo de columna del reactor de flujo continuo está preferiblemente equipado con palas de agitación para asegurar una mezcla apropiada. Un concepto similar refiere a un mezclador estático que puede enlazarse opcionalmente a un extrusor como la etapa final del proceso. Un mezclador estático

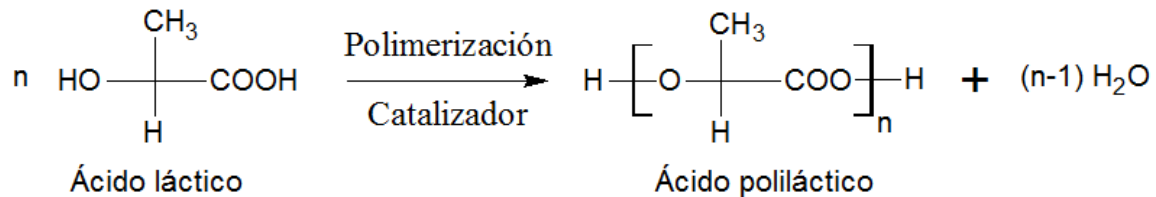
para ROP continua de lactida está equipado con elementos de mezcla diseñados para permitir el mezclado tanto en dirección axial como transversal. La polimerización también se puede realizar por extrusión reactiva, siempre que el tiempo de residencia y la eficiencia del catalizador coincidan.

3.2 Sistemas catalizadores. Se han utilizado varios catalizadores, de los cuales los más estudiados son los carboxilatos y alcóxidos de Sn y Al. De éstos, el 2-etilhexanoato estano (octanoato de estaño) es el más intensamente estudiado. Se sugiere que el mecanismo de polimerización implica una etapa de pre iniciación, en la que el 2-etilhexanoato estano se convierte en un alcóxido estano por reacción con un compuesto que contiene hidroxilo. Entonces, la polimerización continúa en el enlace estaño-oxígeno del ligando alcóxido, mientras que el carboxilato en sí mismo es inactivo en la polimerización. También se conoce que el lactato de zinc era el más eficiente de los catalizadores ensayados con respecto a la reactividad y la obtención de PLA de alto peso molecular, sin embargo, un catalizador basado en potasio se ha informado de ser más eficiente.

3.3 Tratamientos posteriores a la polimerización. Los tratamientos post-polimerización para PLA preparados por ROP están muy relacionados con el procesamiento y procesabilidad del polímero. El procesamiento del PLA es más exigente que el de los plásticos básicos debido a la naturaleza higroscópica y la estabilidad limitada del fundido que puede conducir a la degradación hidrolítica. Los tratamientos posteriores a la polimerización se pueden dividir principalmente en aquellos realizados en la masa fundida como un proceso de acabado o en los que se realizan como una etapa de procesamiento subsiguiente e independiente. La desactivación del catalizador es una característica importante que se ha aplicado al PLA. Los desactivadores utilizados incluyen compuestos que contienen fósforo, antioxidantes, derivados del ácido acrílico y peróxidos orgánicos. La desactivación del catalizador se lleva a cabo generalmente en combinación con un proceso de eliminación de lactida, que puede hacerse eliminando el material de bajo peso molecular a bajas presiones y a una temperatura suficientemente alta para la destilación, aplicando una adición de flujo de gas inerte a la presión reducida, lo que permite una eliminación mejorada de la lactida que no reaccionó (Auras, et al., 2010).

### Polimerización directa por policondensación

Nadie había creído que la policondensación directa del ácido L-láctico puede dar un alto peso molecular de PLLA, hasta 1995, cuando Mitsui Chemical, logró sintetizar por primera vez tal PLLA usando una técnica de policondensación en solución especial. Con este éxito muchos investigadores, incluyendo los autores actuales, hicieron esfuerzos para establecer la policondensación directa del ácido L-láctico. Como se muestra en la reacción de la Figura 10, el monómero del ácido láctico tiene grupos -OH y -COOH, que son necesarios para la polimerización directa por autocondensación. La polimerización directa incluye la solución y la policondensación en estado fundido, dependiendo de si se usa un disolvente en la reacción para disolver el PLA o no.



*Figura 10. Polimerización directa por policondensación*

#### 1. Solución de policondensación

Como se mencionó anteriormente, este método se desarrolló y es actualmente utilizado por Mitsui Chemicals. En este proceso, se añade un disolvente orgánico azeotrópico capaz de disolver el PLA sin interferir con la reacción, como el éter difenílico. En este sistema de policondensación, el disolvente de alto punto de ebullición se somete a reflujo a presión reducida para destilar azeotrópicamente el agua generada en la condensación y hacerla adsorber en tamices moleculares, lo cual ayuda beneficiosamente a conseguir un alto peso molecular. Este método es especialmente eficaz para la co-policondensación de ácido L-láctico con otros monómeros, ácidos carboxílicos, isocianatos, epóxidos o peróxidos para producir una gama de pesos moleculares. La reacción prosigue suavemente, sin embargo la polimerización en solución sufre de ciertas desventajas, como ser susceptible a impurezas del disolvente y varias reacciones secundarias incluyendo racemización y transesterificación. También consume grandes volúmenes de disolventes orgánicos, que son contaminantes potenciales para el medio ambiente.

## 2. Policondensación en fusión / sólido

Después del éxito de la policondensación en solución, la policondensación en masa de ácido L-láctico fue llevada a investigación para eliminar el uso de disolvente. La más sencilla policondensación en estado fundido puede obtenerse por deshidratación contigua de oligo (ácido L-láctico) con diversos catalizadores metálicos iónicos. Sin embargo, este proceso está probablemente acompañado de una decoloración desfavorable del producto así como por la despolimerización en L-lactida. En contraste con la policondensación en solución, la policondensación en estado fundido de monómeros puede proceder sin ningún disolvente orgánico, pero sólo si la temperatura de la reacción permanece por encima de la  $T_m$  del polímero. Kimura comprobó que el uso de un sistema catalizador bicomponente que comprende hidrato de dicloruro de estaño y ácido p-toluensulfónico (TSA) es eficaz no sólo para aumentar el peso molecular, sino también para prevenir la decoloración de PLLA en la policondensación en estado fundido del ácido L-láctico. Como resultado, se puede obtener un alto peso molecular de PLLA dentro de un corto tiempo de reacción.

También se estableció la policondensación alternativa en estado fundido/sólido del ácido L-láctico utilizando el catalizador bicomponente que comprende Sn (II) y TSA. En primer lugar, los oligómeros del ácido láctico se deshidratan, se mezclan a continuación con el catalizador bicomponente y se someten a policondensación en estado fundido a 180°C durante 5 horas para obtener una policondensación en estado fundido. Este policondensado en estado fundido se trata finalmente térmicamente a 105 °C para cristalización y se somete a policondensación en estado sólido (SSP) para la extensión de cadena a una temperatura de 140 o 150 °C. El peso molecular del PLA es bastante alto después de un tiempo de reacción relativamente corto en condiciones optimizadas. Puesto que la policondensación en estado sólido se puede realizar a gran escala de manera continua, con un proceso fácil de controlar y relativamente económico, proporcionará una ruta industrial fácil para la síntesis de PLLA, sin embargo, se debe tomar en cuenta que se ve afectada por distintos parámetros, como la temperatura, el tiempo de reacción, los catalizadores utilizados, la presión, entre otras, que pueden afectar directamente al peso molecular. Para una polimerización eficaz con pesos moleculares altos, se debe prestar atención especialmente en 3 aspectos de la reacción: controlar la cinética de reacción, la eliminación correcta del agua e impedir la degradación de las cadenas del ácido poliláctico. La técnica de policondensación directa puede aplicarse a las síntesis de diversos

copolímeros que deberían tener diferentes propiedades y degradabilidad (Jiménez, et al., 2015).

La síntesis del ácido poliláctico ha sido desarrollada por distintos conjuntos y compañías, sin embargo, actualmente existen métodos nuevos que están siendo investigados y en desarrollo, además de los explicados anteriormente, como catalizadores metalfree, sistemas no catalíticos, entre otros. La Tabla 2 muestra una comparación con las ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de PLA (Ghista, 2012).

*Tabla 2. Comparación de los métodos de síntesis del PLA*

<b>Método de síntesis</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Policondensación en solución	Reacción One -step o directa, económica y fácil de controlar	Impurezas, reacciones secundarias, contaminación, PLA de bajo peso molecular
Policondensación en estado fundido		Alta temperatura de reacción, sensibilidad a las condiciones de reacción, PLA de bajo peso molecular
Polimerización por apertura de anillo	PLA de alto peso molecular	Requiere una pureza estricta del monómero de lactida, implica alto costo
Nuevas alternativas (nueva catálisis, condiciones de polimerización, etc.)	Eficiente, no tóxico, sin contaminación, PLA de alto peso molecular, etc.	En desarrollo
Biosíntesis	Reacción One-step, eficiente, no tóxico, sin contaminación, bajo costo, etc.	En desarrollo

#### 1.2.4. Propiedades básicas

El ácido poliláctico ha tomado fama en el mercado de los plásticos por sus distintas propiedades y características. Algunas de las propiedades más sobresalientes del PLA incluyen transparencia, rigidez y la capacidad de actuar como una barrera para olores y grasa. Estos atributos ofrecen un inmenso potencial comercial. El PLA ya ha sido utilizado en la industria médica durante años para hacer hilo de sutura y barras ortopédicas. Ahora, también está satisfaciendo las necesidades en mercados tan crecientes como el envasado de alimentos. El PLA se está convirtiendo poco a poco en un material preferido para aplicaciones más exigentes en las industrias textil, electrónica y automovilística, así como para nuevas aplicaciones como la fracturación hidráulica (Group, s.f.)

En la Tabla 3 se representan los datos de valores típicos de algunas propiedades resumidas del ácido poliláctico común (Prospector, s.f.).

*Tabla 3. Propiedades de PLA genérico*

<b>General</b>		
<b>Estado del material</b>	Comercialmente activo	
<b>Disponibilidad</b>	África y Medio Oriente	Asia y Europa
	Latinoamérica	Norteamérica
<b>Propiedades</b>	<b>Valor nominal unitario</b>	<b>Método de prueba</b>
<b>Físicas</b>		
Gravedad específica	1.24	ASTM D792
Índice de fluidez (MFR) 210°C/2.16 kg	6.0 a 78 g/10 min	ASTM D1238
Índice de fluidez (MFR) 190°C/2.16 kg	1.5 a 36 g/10 min	ISO 1133
<b>Físicas</b>		
Módulo de tensión a 73°F	293000 a 514000 psi	ASTM D638
	45000 a 815000 psi	ISO 527-2
<b>Resistencia a la tracción</b>		

Rendimiento a 73°F	2250 a 10400 psi	ISO 527-2
Tensión a la rotura a 73°F	2000 a 10200 psi	ISO 527-2
<b>Alargamiento a la tracción</b>		
Rendimiento a 73°F	1.0 a 8.5%	ISO 527-2
Rotura a 73°C	1.0 a 12%	ISO 527-2
<b>Impacto</b>		
Resistencia al impacto Charpy	0.67 to 2.6 ft·lb/in <sup>2</sup>	ISO 179
Fuerza de impacto Charpy	4.0 to 11 ft·lb/in <sup>2</sup>	ISO 179
Impacto Izod	0.30 to 0.88 ft·lb/in	ASTM D256
	1.6 to 3.0 ft·lb/in <sup>2</sup>	ISO 180
<b>Térmicas</b>		
Temperatura de deflexión bajo carga (66 psi)	49 a 53 °C	ASTM D648
Temperatura de transición vítrea	56 a 58 °C	ASTM E1356
	43 a 63 °C	DSC
Temperatura de ablandamiento Vicat	54 a 64 °C	ISO 306
Temperatura de fusión	157 a 170 °C	
Temperatura de cristalización máxima (DSC)	130 a 164 °C	ASTM D3418

### Propiedades Físicas del PLA

Las características físicas de PLA de alto peso molecular dependen en gran medida de sus temperaturas de transición para cualidades comunes tales como densidad, capacidad calorífica y propiedades mecánicas y reológicas. En estado sólido, el PLA puede ser amorfo o semicristalino, dependiendo de la estereoquímica y la historia térmica. Para los PLA

amorfos, la transición vítrea ( $T_g$ ) determina la temperatura de uso superior para la mayoría de las aplicaciones comerciales. Para PLAs semicristalinos, tanto la  $T_g$  ( $\sim 58^\circ\text{C}$ ) como el punto de fusión ( $T_m$ ),  $130^\circ\text{-}230^\circ\text{C}$  (dependiendo de la estructura) son importantes para determinar las temperaturas de uso en diversas aplicaciones. Ambas transiciones,  $T_g$  y  $T_m$ , están fuertemente afectadas por la composición óptica global, la estructura primaria, la historia térmica y el peso molecular.

Por encima de la  $T_g$ , ocurre la transición de los PLA amorfos de vítreo a caucho y se comportará como un fluido viscoso después de calentamiento adicional. Por debajo de su  $T_g$ , el PLA se comporta como un vidrio con la capacidad de fluencia hasta enfriarse hasta su temperatura de transición  $\beta$  de aproximadamente  $45^\circ\text{C}$ . Por debajo de esta temperatura, el PLA sólo se comportará como un polímero quebradizo.

### Reología

Las propiedades reológicas son útiles en la evaluación de termoplásticos para su rendimiento durante las operaciones de procesamiento. La literatura reporta una amplia variedad de procesos y productos usando PLA, que abarca desde procesos de alta orientación tales como hilado de fibras y películas orientadas a procesos de orientación más bajos tales como termoformado y espumas. Las escalas de tiempo de estos procesos son muy diferentes.

Se deben tomar en consideración las características de flujo de material, orientación y cristalización para calibrar y predecir las propiedades resultantes de los productos fabricados a partir de estos procesos. Los factores intrínsecos que afectan las características de flujo de PLA son la distribución del peso molecular, el grado y el tipo de ramificación, la composición óptica, las distribuciones de la longitud del bloque óptico y la estabilidad en estado fundido.

El PLA, al igual que muchos termoplásticos, es un fluido pseudoplástico no newtoniano.

Por encima del punto de fusión, el PLA se comporta como un polímero clásico de cadena flexible a través de todas las composiciones ópticas

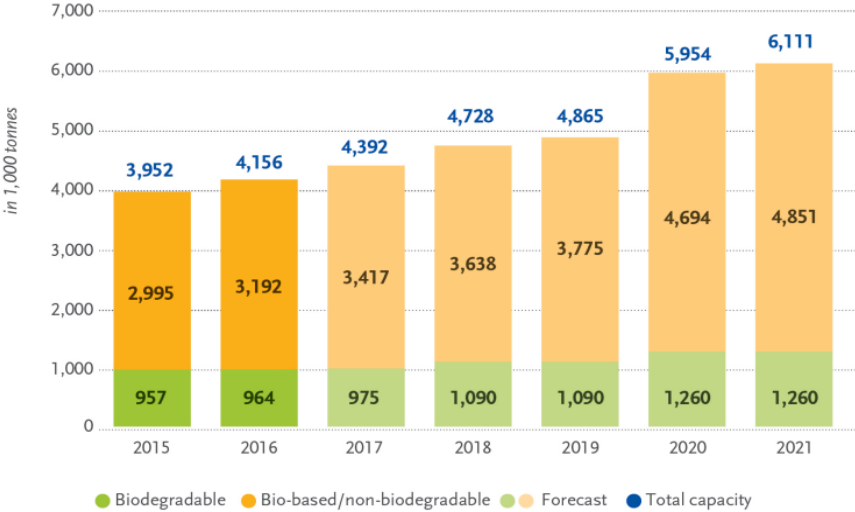
### Degradación e hidrólisis

Bajo condiciones de alta temperatura y alta humedad, como en el compost activo, por ejemplo, el PLA se degradará rápidamente y se desintegrará dentro de semanas a meses. El principal mecanismo de degradación es la hidrólisis, seguida de un ataque bacteriano sobre los residuos fragmentados.

Bajo condiciones típicas de uso, el PLA es muy estable y conservará su peso molecular y sus propiedades físicas durante años. Esto se caracteriza por su creciente uso en ropa y aplicaciones duraderas. El PLA de alto peso molecular también es naturalmente resistente a soportar el crecimiento bacteriano y fúngico, lo que permite su uso seguro para aplicaciones tales como envasado de alimentos y saneamiento (Mohanty, et al., 2008).

1.2.5. Oportunidad en el mercado

Actualmente, los bioplásticos, o plásticos de origen natural, representan alrededor del uno por ciento de los cerca de 300 millones de toneladas de plástico producido anualmente. Pero a medida que la demanda está aumentando y con materiales, aplicaciones y productos más sofisticados emergiendo, el mercado ya está creciendo alrededor del 20 al 100 por ciento al año. De acuerdo con los últimos datos de mercado compilados por European Bioplastics, se prevé que la capacidad de producción global de bioplásticos crecerá en un 50% a medio plazo, de alrededor de 4,2 millones de toneladas en 2016 a aproximadamente 6,1 millones de toneladas en 2021, datos que se representan gráficamente en la Figura 11.



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2016).  
 More information: [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets) and [www.european-bioplastics.org/market](http://www.european-bioplastics.org/market)

Figura 11. Capacidad global de producción de bioplásticos 2016-2021

En la Figura 12, se puede apreciar los porcentajes de producción de bioplásticos de manera mundial. Con miras al desarrollo de la capacidad regional, Asia ampliará aún más su papel como principal centro de producción. En 2021, más del 45% de los bioplásticos se producirán en Asia. Alrededor de una cuarta parte de la capacidad mundial de producción de bioplásticos estará ubicada en Europa.

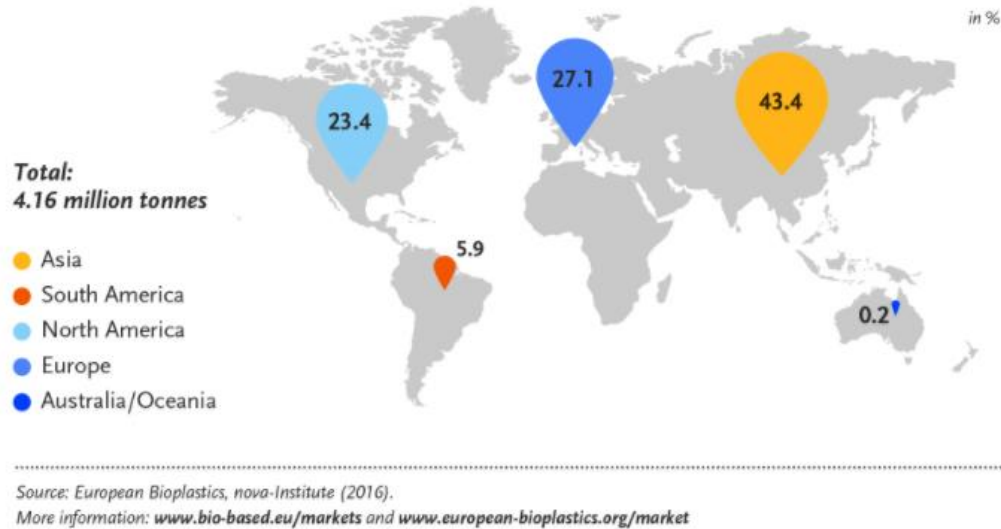
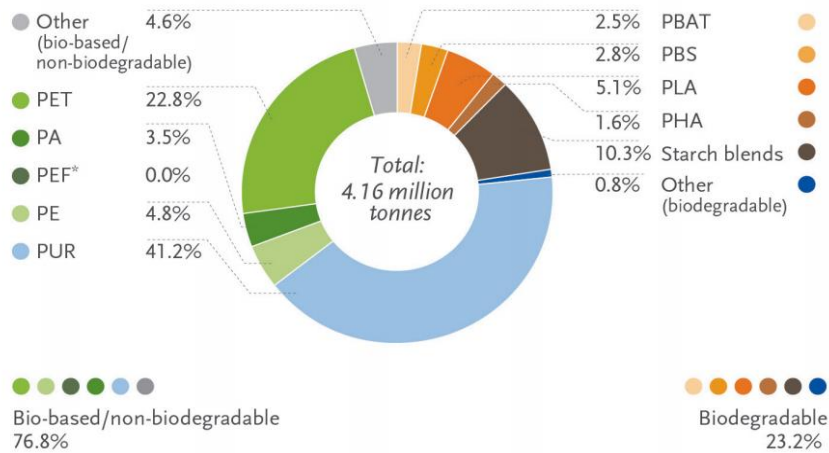


Figura 12. Capacidad de producción global de bioplásticos en el 2016 por región

Los plásticos de base biológica, no biodegradables, como los poliuretanos (PUR) y las soluciones de retención, como el PE de base biológica y el PET de base biológica, son los principales impulsores de este crecimiento. Más del 75 por ciento de la capacidad de producción de bioplásticos en todo el mundo en 2016 era de base biológica, plásticos duraderos. Como se aprecia en la Figura 13, la producción de plásticos biodegradables, como el PLA, el PHA y las mezclas de almidón, también está creciendo de forma sostenida, de alrededor de 0,9 millones de toneladas en 2016 a casi 1,3 millones de toneladas en 2021 (Bioplastics, 2017).



\*PEF is currently in development and predicted to be available in commercial scale in 2020.

Source: European Bioplastics, nova-Institute (2016).

More information: [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets) and [www.european-bioplastics.org/market](http://www.european-bioplastics.org/market)

Figura 13. Capacidad de producción global de bioplásticos en el 2016 por tipo

El mercado global de ácido láctico y ácido poliláctico se valoró en 2.08 mil millones y 1.29 mil millones de dólares, respectivamente, en 2016. Se espera que el mercado muestre un crecimiento significativo durante el período de pronóstico debido al creciente uso en envases, cuidado personal y textiles. Se espera que el aumento de la demanda de ácido láctico como materia prima para la producción de PLA impulse la demanda en los próximos ocho años. En la Figura 14, se observa que el segmento de envases y empaquetado representó un volumen del 59,1% del consumo total de PLA en 2016, debido a la creciente adopción de envases verdes entre los consumidores (Research, 2017).

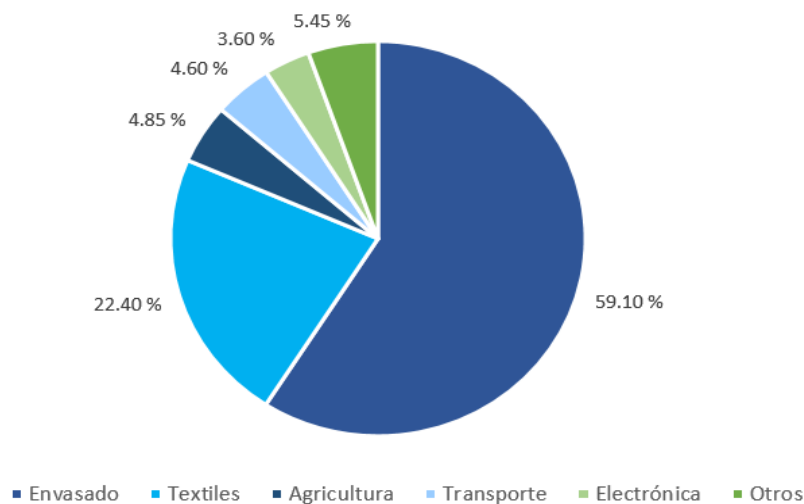


Figura 14. Mercado global de PLA por aplicación en 2016

NatureWorks es el mayor productor de PLA del mundo. Su gama de productos incluye moldes de inyección, extrusión, soplado, termoformado, películas y aplicaciones de fibra. NatureWorks se encuentra ubicada en Nebraska, EE.UU., con una planta que tiene una capacidad de producción de 300 millones de libras (140.000 toneladas métricas) de biopolímero Ingeo, con un precio de venta por kilogramo de entre €2.5 y €5.5.

Hoy en día, con representantes en más de 10 países, NatureWorks realiza negocios en América del Norte, Europa, Japón y Asia Pacífico. La compañía tiene 19 puntos de distribución en todo el mundo para vender y promover sus productos. NatureWorks ha iniciado un programa de asociación de marca compartida para un mejor posicionamiento en el mercado de Ingeo. Actualmente, Natureworks trabaja con convertidores, propietarios de marca y minoristas de todo el mundo para ayudar a introducir productos avanzados naturalmente que abarcan múltiples industrias y categorías, incluyendo soluciones de embalaje rígidas y flexibles; servicio de alimentos; salud y cuidado personal; productos duraderos en el hogar, electrodomésticos y categorías electrónicas; y el filamento de impresión en 3D, lo que ha fortalecido el éxito de la marca Ingeo en todo el mundo (NatureWorks, s.f.).

#### 1.2.6. Aplicaciones del Ácido poliláctico

El PLA es un polímero biodegradable que tiene una variedad de aplicaciones. Ha sido ampliamente utilizado en los campos biomédico y farmacéutico durante varias décadas debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad en contacto con el cuerpo de los mamíferos. Durante muchos años, sin embargo, la aplicación de PLA fue muy limitada, debido al alto coste de síntesis en el laboratorio, además de que tenía bajo peso molecular y malas propiedades mecánicas, sin embargo, sus propiedades mejoraron enormemente con el desarrollo de la producción usando la polimerización de apertura del anillo. Desde entonces, el PLA es un polímero muy útil que ha encontrado aplicaciones en una amplia gama de industrias, pues está bien posicionado en un nicho de mercado debido a sus características biodegradables y bajo impacto ambiental. Sus aplicaciones en el campo biomédico y farmacéutico se remontan a varias décadas.

Las aplicaciones del PLA se pueden agrupar en tres categorías principales: doméstica, farmacéutica / biomédica y de ingeniería.

### Aplicaciones domésticas

La mayor parte del PLA producido en todo el mundo está hecho para aplicaciones domésticas, tales como prendas de vestir, botellas, vasos, servicio de alimentos, etc. Todos estos productos tienen la difícil misión de sustituir los polímeros petroquímicos existentes, con la ventaja de que los productos desarrollados con PLA tienen una producción respetuosa con el medio ambiente y son biodegradables tras la eliminación.

### Aplicaciones biomédicas

En los primeros días de desarrollo de PLA, la mayoría de sus aplicaciones se encontraban en el campo biomédico. El PLA sigue siendo utilizado en este campo, pues es ampliamente utilizado en los andamios para proporcionar apoyo estructural temporal para la unión y el crecimiento de los tejidos en la cirugía. También se utiliza como un portador de fármaco, que contiene agentes activos de liberación controlada para tratamientos a largo plazo, incluso para el cáncer

### Aplicaciones de ingeniería y agrícolas

El uso del PLA es adecuado para aplicaciones de ingeniería típicas que imponen cargas ambientales al final de su vida útil. La rigidez del PLA puede asegurar buenas propiedades mecánicas durante las aplicaciones, con la ventaja de que puede fácilmente someterse a biodegradación después de la eliminación. El uso de PLA para piezas esenciales de ingeniería es limitado, sin embargo es bastante utilizado en la electrónica y aplicaciones eléctricas, como el revestimiento de algunos cables.

Dentro de las aplicaciones de ingeniería, existen 2 muy importantes para este trabajo, que son las aplicaciones automotrices y para Impresión 3D.

### Aplicaciones automotrices.

Hoy en día, los materiales poliméricos como el polietileno, PVC y ABS representan aproximadamente el 20% del peso total de un automóvil, es decir de 100 a 150 kg/coche. El nivel de plástico reciclado es muy bajo, de aproximadamente el 30%. Mientras que al ser

desechado un automóvil, el porcentaje de plástico reciclado de él puede ser tan bajo como 20%. Esto significa que un gran volumen de plásticos automotrices eventualmente terminan contaminando el medio ambiente. Esta necesidad sustancial de los plásticos y las recientes cuestiones económicas y ecológicas, como el aumento del precio del petróleo crudo, el agotamiento acelerado de los recursos fósiles, junto con las nuevas regulaciones para el control de las emisiones de gases de efecto invernadero y la gestión del final de vida de los vehículos. La industria automotriz ha hecho varias investigaciones para desarrollar, adaptar o revivir algunos materiales plásticos y biocompuestos más ecológicos para sus coches modernos.

Actualmente, los bioplásticos cubren una amplia gama de materiales, desde materiales termoplásticos hasta materiales de ingeniería y resinas termoendurecibles. Dentro de estos materiales poliméricos bio-basados, algunos ya están validados para diferentes aplicaciones automotrices: es el caso de algunas poliamidas bio-basadas y espumas de poliuretano de base biológica, pero también para formulaciones y tejidos de ácido poliláctico.

Mientras que las biopoliamidas ya se representan como polímeros de ingeniería para aplicaciones automotrices de gama alta, el PLA es un polímero bastante nuevo en aplicaciones automotrices y desde algunos aspectos, todavía en desarrollo. Hasta el momento se han propuesto fibras y tejidos de PLA para alfombrillas de piso, en vehículos Toyota Raum y Prius (2003), para tejados de lona y alfombra en Ford Model U (2003), o tela de asiento de coche, panel frontal o material para fabricar el techo para Mazda (Rusu, et al., 2012).

Desde el punto de vista de los requisitos funcionales, el PLA ofrece resistencia al calor hasta 140 °C, resistencia al impacto, resistencia a los rayos UV, alto brillo y excelente colorabilidad, estabilidad dimensional y soportará las exigentes condiciones en el compartimiento del motor actual. Esto hace del PLA una excelente alternativa a la mayoría de los poliésteres (PC, PET, PBT), así como poliestirenos (ABS), poliolefinas (como PP) y poliamidas (PA6) (Corbion, s.f.).

El PLA se ha utilizado como un material ecológico para aplicaciones automotrices, particularmente para aquellas partes que no se pueden reciclar, como alfombrillas para automóviles o algunas partes del amortiguador. La rigidez de PLA es una ventaja para aplicaciones de cubierta externa, y aunque el PLA es biodegradable, la velocidad de

degradación es baja y requiere altas condiciones de humedad para iniciar el proceso de hidrólisis (Tin Sin, et al., 2012).

### Impresión 3D

La impresión en 3D (3DP) ha capturado la imaginación popular. Desde las piezas de motores a reacción hasta los bikinis hechos a medida, la tecnología está siendo una revolución en la fabricación de productos. Según las estimaciones, el mercado global de impresoras 3DP está listo para llegar a los 6 mil millones dólares en 2017, de los 2.2 mil millones dólares obtenidos en el 2012. La impresión 3D evoluciona cada vez más y se nota un gran avance, desde los pequeños programas en 3D, el software y los materiales utilizados, hasta las grandes empresas que utilizan esta técnica, pues esto produce potencialmente productos que van más allá del alcance de la fabricación tradicional (McCutcheon, et al., 2014).

Chuck Hull inventó el primer proceso de impresión 3D llamado *estereolitografía* en 1983. En una patente, definió la estereolitografía como "un método y un aparato para fabricar objetos sólidos mediante la sucesiva impresión de capas delgadas del material curable por ultravioleta, unas encima de otras". Esta patente sólo se centra en la impresión con un líquido curable, pero después de que Hull fundara la empresa 3D Systems, pronto se dio cuenta de que su técnica no se limitaba sólo a los líquidos, expandiendo la definición a "cualquier material capaz de solidificar o capaz de alterar su estado físico". Con esto, construyó el fundamento de lo que hoy conocemos hoy como impresión 3D.

### Modelado por deposición fundida (FDM)

El proceso de impresión FDM, mostrado es la Figura 15, comienza con una cadena de material sólido llamado filamento. Esta línea de filamento se guía desde un carrete unido a la impresora 3D a una boquilla calentada dentro de la impresora 3D que funde el material. Una vez en estado fundido, el material se puede extruir sobre una trayectoria específica y predeterminada creada por el software en el ordenador. Como el material se extruye como una capa del objeto en este camino, instantáneamente se enfría y se solidifica, proporcionando la base para la siguiente capa de material hasta que todo el objeto se fabrique. Cabe mencionar que para imprimir algo, primero se necesita un modelo en 3D (la representación matemática de algún objeto en tercera dimensión). Los modelos en 3D son

creados usando las herramientas de un programa de diseño computarizado (CAD). Ésta técnica de impresión 3D es la más barata del mercado, además de que ofrece una amplia variedad de materiales basados en plástico en distintos colores, incluyendo ABS, PLA, nylon y aún más exóticas mezclas de materiales como carbono, bronce o madera. Así mismo, tiene la capacidad de fabricar productos finales funcionales con electrónica incorporada y partes mecánicas como drones (HUB, s.f.).

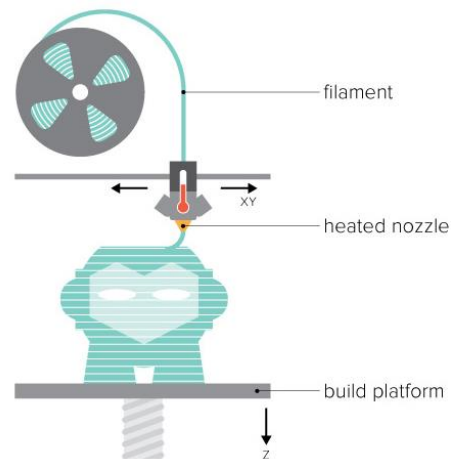


Figura 15. Representación del Modelado por deposición fundida

Como se observa en la Figura 16, el plástico sigue siendo el material de impresión 3D más utilizado. De acuerdo a una encuesta realizada por Sculpteo, el plástico es utilizado por el mayor porcentaje de los encuestados, ya que es más accesible y ofrece una amplia gama de colores, además de sus propiedades. El material de resina, que es muy sólido y resistente, es la segunda opción para los consumidores, seguido del metal; una de las razones de éste posicionamiento, es el lanzamiento de resinas de ingeniería en 2016.

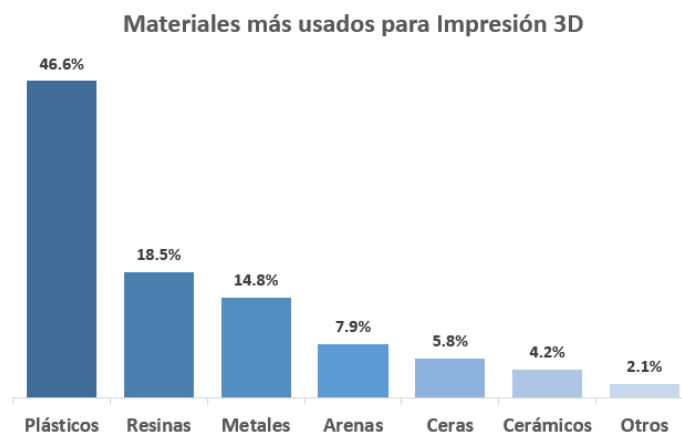


Figura 16. Materiales más usados para impresión 3D

Los encuestados dijeron que la disminución del costo de la tecnología tendrá el mayor impacto en el uso continuo y el crecimiento de la impresión 3D en los próximos años.

Dentro de la segmentación en el mercado, los bienes de consumo, bienes industriales y alta tecnología, siguen siendo los sectores más representados desde el año pasado (Figura 17), seguido de servicios y del sector salud (Core-Baillais, et al., 2017).

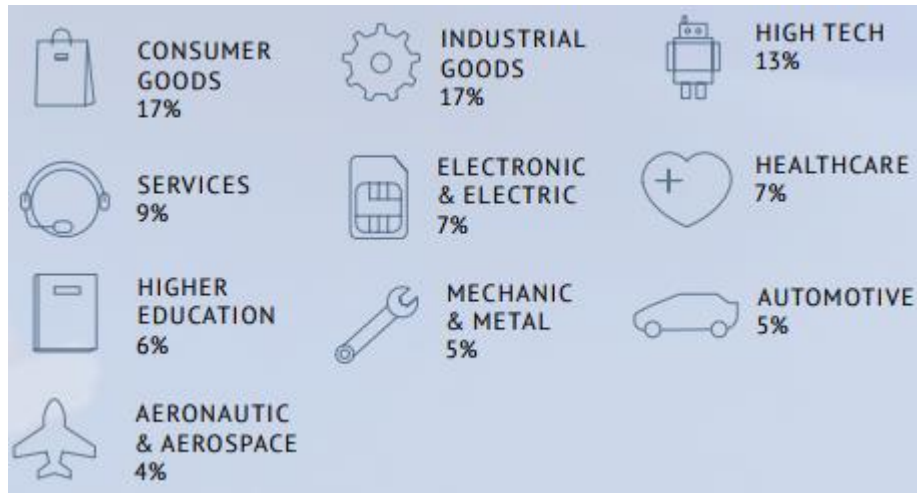


Figura 17. Mercado de la Impresión 3D

Venture Scanner categoriza el panorama de inicio de la tecnología de impresión 3D y presenta un cuadrante de Innovación mostrando cómo se comparan esas categorías entre sí. Los datos recolectados son representados en la Figura 18.



Figura 18. Representantes de categorías de la tecnología en Impresión 3D

Las definiciones de las categorías de tecnología de impresión en 3D son las siguientes:

**Fabricantes de impresoras 3D:** Empresas que fabrican impresoras 3D y hardware adjunto (por ejemplo, cabezales de inyección). Hay numerosos actores en este espacio de los grandes titulares, a los proyectos emergentes.

**Aplicaciones de impresión 3D:** empresas que destacan casos de uso específicos y ventajas de la impresión 3D (por ejemplo, personalización masiva). Las tendencias emergentes en el espacio son la salud, dental, aplicaciones de consumo (por ejemplo, gafas personalizadas), fabricación rápida, entre otras.

**Software CAD de impresión en 3D:** software de diseño asistido por computadora que permite a los usuarios cargar, crear y modificar modelos 3D. Algunos de los nuevos software de CAD se pueden utilizar directamente a través del navegador.

**Comunidades de impresión en 3D:** Grupos y sitios web que organizan a varios usuarios alrededor de la impresión 3D.

**3D Printing Marketplaces:** Mercados que conectan dos partes alrededor de productos y servicios de impresión en 3D. Esto puede incluir los productos 3D finalizados (por ejemplo, joyas, figuras de acción), archivos CAD y propuestas (por ejemplo, diseñadores que buscan ofertas de los fabricantes).

**Materiales de impresión en 3D:** Proveedores de materiales de impresión en 3D, tales como filamentos de plástico patentados (por ejemplo, acrilonitrilo butadieno estireno, PLA) o resina.

**Redes de impresión 3D:** las redes de impresión 3D se conectan a las impresoras a través de la nube y permiten funciones como la impresión inalámbrica y la generación de informes de trabajos.

Servicios de impresión en 3D: Las empresas de esta categoría proporcionan impresión 3D como un servicio externalizado para sus clientes. Los servicios pueden variar en un espectro desde la consultoría (por ejemplo, diseño, creación, escaneado, impresión) hasta sólo administrar un aspecto de la cadena de valor (por ejemplo, cargar el diseño en un solo servicio de impresión, digitalización).

Scanners 3D: Empresas que fabrican equipos de escaneo utilizados para crear modelos digitales de objetos 3D. Los modelos pueden reimprimirse o modificarse y compartirse con un software compatible. Incluye escáneres 3D industriales, escáneres orientados al consumidor y escáneres "hágalo usted mismo" (Scanner, 2017).

### 1.2.7. Beneficios e impacto ambiental

#### Impacto ambiental

La producción global de plásticos se ha disparado en los últimos 50 años, y en especial en las últimas décadas. Entre 2002-2013 aumentó un 50%: de 204 millones de toneladas en 2002, a 299 millones de toneladas en 2013. Se estima que en 2020 se superarán los 500 millones de toneladas anuales, lo que supondría un 900% más que los niveles de 1980.

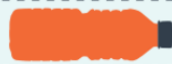
Plásticos: ¿cuánto tiempo tardan en descomponerse?		
HILO DE PESCA		± 600 años
BOTELLA		± 500 años
CUBIERTOS		± 400 años
MECHERO		100 años
VASO		65- 75 años
BOLSA		55 años
SUELA DE ZAPATO		10- 20 años
COLILLA		1- 5 años
GLOBO		6 meses

Figura 19. Tiempo que tardan en descomponerse algunos plásticos comunes.

China es el principal productor de plásticos seguido de Europa, Norte América y Asia (excluyendo China). Existen muchos tipos de plásticos, sin embargo, el mercado está dominado por cuatro tipos principales, que son Polietileno (PE), Poliéster (PET), Polipropileno (PP) y Cloruro de vinilo (PVC), los cuales se utilizan para fabricar bolsas, contenedores, botellas, tuberías, entre otros. El aumento del consumo de plásticos es un tema delicado, ya que la mayoría de los plásticos se utilizan para un fin único, es decir, no se reusan ni reciclan apropiadamente, lo que lleva a un aumento de desechos no degradables que dañan al medio ambiente, como se puede ver en la Figura 19, pues además de ser cantidades preocupantes de basura, estos tardan años, e incluso siglos, en descomponerse y desaparecer del ambiente (Greenpeace, 2017).

El ciclo de vida del PLA (Figura 20) es altamente favorable para el medio ambiente, pues es un material que, después de usarse y con los procedimientos adecuados, puede ser compostable y lo desechos retornar al ciclo de producción con la finalidad de disminuir el consumo de maíz, para convertirse de nuevo en plástico (Package, 2009).



Figura 20. Ciclo de vida del PLA en la naturaleza

### Beneficios al usar PLA

Dentro de los materiales utilizados para impresión 3D, lo más sobresalientes son el Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) y el PLA.

La resistencia, flexibilidad, maquinabilidad y resistencia a altas temperaturas del ABS lo convierten a menudo en un plástico preferido para ingenieros y aplicaciones profesionales,

sin embargo, al ser de origen petroquímico, se ha convertido en un obstáculo para la sustentabilidad ambiental.

Mientras tanto, el PLA tiene una amplia gama de colores disponibles y translucencias que atraen a los que imprimen para la exhibición o los usos caseros pequeños, haciendo que éste material cobre popularidad hoy en día, además de su alta biodegradabilidad y fácil adquisición en el mercado (iGEM, 2015)

En la impresión en 3D, el ABS es un material muy versátil, duradero y muy fuerte, ligeramente flexible, y puede resistir temperaturas más altas que el PLA, hasta 85 °C. Algo interesante sobre el ABS es que se puede lijar para suavizar la impresión, y también se puede pintar. Es perfecto para los prototipos visuales y funcionales y para la fabricación de corto plazo.

El PLA es un plástico biodegradable, por lo que es la solución más respetuosa para el medio ambiente en la impresión 3D. Es fácil de imprimir, no huele, y da una alta resolución, por lo que puede ser utilizado para una amplia gama de casos, desde modelos conceptuales y prototipos, a la educación y los hogares. Sin embargo, una desventaja es que el PLA no soporta altas temperaturas, ya que se vuelve blando alrededor de 50 °C.

En la Tabla 4, se analiza la comparación entre los dos materiales anteriores utilizados para la manufactura aditiva, donde se resaltan sus ventajas y desventajas (Bolaños, 2016).

*Tabla 4. Comparación entre ABS y PLA para impresión 3D.*

	<b>PLA</b>	<b>ABS</b>
<b>Fuente de origen</b>	Almidón vegetal	Petróleo
<b>Propiedades</b>	Estética No tóxico	Resistente al calor Fuerte Durable Ligeramente flexible
<b>Temperatura de extrusión</b>	210 230 °C	240 – 260 °C
<b>Temperatura de cama</b>	60°C o fría	80°C con pegamento

<b>Ventajas</b>	Biodegradable Fácil de imprimir Sin olor Alta resolución Adecuado para educación	Buenas propiedades plásticas Buena resistencia Excelente distribución de capas Adhesión Acabado suave Difícil de romper Resistente a altas temperaturas
<b>Desventajas</b>	No adecuado para exteriores a largo plazo Baja resistencia al calor	No biodegradable No adecuado para exposición UV a largo plazo

La rápida adaptación al mercado, por parte del PLA, permite ver las perspectivas para los bioplásticos en comparación con los plásticos tradicionales. El ácido poliláctico fue uno de los primeros bioplásticos en ser conocido desde el sector de consumo. Si bien existen hoy en día otras resinas procedentes de diversas fuentes renovables, el PLA ha sido pionero desde su introducción en 2003. En la década de los noventa los bioplásticos impactaron por su capacidad de biodegradación, y actualmente por sus aportes en la reducción de consumo energético, tanto en su fabricación como en su procesamiento.

Un problema con la producción de PLA, es su fuente de origen, pues existe la posibilidad de afectar la seguridad alimentaria al utilizar el almidón vegetal. Sin embargo, Marc Verbruggen, presidente y CEO de NatureWorks, explica que si hubiera suficiente capacidad de PLA para reemplazar los 4.600 millones de libras de PS que se consumen en Norteamérica, se requeriría únicamente del 1,65% de la producción actual de azúcar. Sin embargo, señaló que en el futuro la industria de los bioplásticos tendrá acceso a azúcares fermentables de biomasa celulósica, o residuos agrícolas, así como a cultivos no comestibles, entre otras fuentes de extracción. (Ortega Leyva, 2012).

Lo más importante es que el ácido poliláctico es compostable, es decir, se puede romper bajo ciertas condiciones en los componentes biodegradables, lo que hace que sea un material preferido para aplicaciones industriales, tales como envasado y productos de

consumo. La mayor parte del plástico biológico utilizable en la industria está cubierto por el ácido poliláctico, y su sobre el plástico convencional se debe a la creciente demanda y los precios del petróleo y sus productos derivados como los plásticos sintéticos. En términos de consumo de volumen, el PLA representa al bioplástico consumido más alto, debido a la demanda de los países en desarrollo por su rentabilidad ambiental y avances tecnológicos. El costo mínimo de producción del PLA es mayor que los plásticos sintéticos, sin embargo, para reducirlos y establecer un precio accesible para todos, se espera más investigación y gestión de recursos, además, que la demanda de ácido poliláctico crezca debido al control de la contaminación, la preferencia por productos ecológicos y a la disponibilidad de las estrictas normas gubernamentales para productos ecológicos y conocimientos técnicos (Research, 2017).

#### 1.2.8. Estrategias de mejora

El PLA posee diferentes aplicaciones debido a sus distintas propiedades físicas, térmicas y mecánicas. Sin embargo, para ampliar su uso en el mercado, es necesario mejorar esas propiedades, ya sea física o químicamente, por medio de mezclas con otros materiales, como plastificantes, modificadores, distintos polímeros, entre otros. La modificación del ácido poliláctico puede realizarse mediante mezclas, plastificación, copolimerización, aditivación, entre otros métodos.

##### Mezcla

La mezcla de polímeros es un método eficaz, sencillo y versátil para desarrollar nuevos materiales con propiedades adaptadas sin sintetizar nuevos polímeros. Las propiedades de diferentes polímeros se pueden combinar con PLA, o incluso nuevas propiedades pueden surgir en los productos debido a las interacciones entre los componentes. Los componentes biodegradables mezclados con PLA incluyen poli (etilenglicol) (PEG), polihidroxibutirato (PHB), policaprolactona (PCL), poli (adipato de butileno-cotereftalato) (PBAT), quitosano, almidón o montmorillonita, la cual provee una buena afinidad y mejora la estabilidad térmica del nanocompuesto. Aunque las mezclas de PLA y polímeros no biodegradables no han sido estudiadas tan extensamente, se han examinado LDPE, PVA y PP (Ghista, 2012).

Existen diversos estudios en los cuales se mejoran las propiedades mecánicas del PLA al agregar diversas resinas, como polipropileno (Edabi-Dehaghani, et al., 2015) o

policarbonatos (Penco, et al., 2011), así como la adición de modificadores a la resina (Notta-Cuvier, et al., 2014).

### Plastificación

El PLA es un polímero vítreo con una elongación pobre a la rotura (típicamente menos del 10%). La modificación de PLA con diferentes plastificantes biodegradables y no biodegradables, de bajo peso molecular, pero con alto punto de ebullición y baja volatilidad, ha sido explorado como un medio para bajar la Tg y aumentar la ductilidad y suavidad de PLA. Esto se ha conseguido variando el peso molecular, la polaridad y los grupos funcionales de los plastificantes. Las moléculas biocompatibles tales como el ácido láctico oligomérico, el éster de citrato oligomérico, el PEG oligomérico y el glicerol son los plastificantes de mayor elección para el PLA (Ghista, 2012).

### Nanocompuestos

Los compuestos son combinaciones de dos o más materiales con las propiedades mostradas por componentes individuales. Se hacen para funcionar como un solo material.

Las arcillas se han utilizado durante mucho tiempo como cargas en sistemas poliméricos debido al bajo coste y a las propiedades mecánicas mejoradas de los compuestos poliméricos resultantes. Si todos los demás parámetros son iguales, la eficiencia de una carga para mejorar las propiedades físicas y mecánicas de un sistema polimérico es sensible a su grado de dispersión en la matriz polimérica 5. Estructura de arcilla. Las arcillas naturales como el MMT o montmorillonita, pertenecen al grupo de silicato estratificado, su red cristalina consiste en dos láminas tetraédricas de sílice que emparedan una hoja octaédrica compartida de borde de aluminio o de hidroxilo de magnesio. Un espacio regular de Van der Waal entre las capas, llamado intercalar o galería surge debido al apilamiento de las capas. La galería está normalmente ocupada por cationes como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}_2^+$  y  $\text{Mg}_2^+$ . Los materiales de arcilla de partida son fácilmente disponibles y baratos.

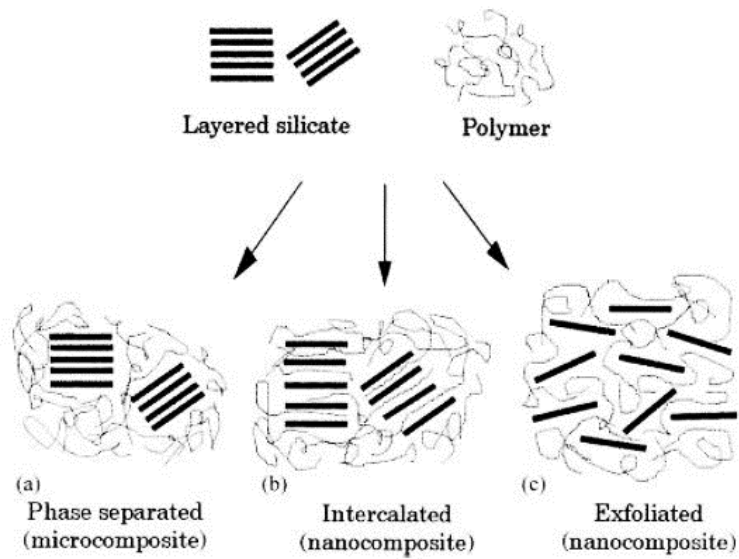
Las arcillas de silicato estratificadas, son naturalmente hidrófilas, lo que las hace inadecuadas para mezclarse e interactuar con la mayoría de las matrices poliméricas, dando como resultado pilas de plaquetas que están firmemente sujetas entre sí. Por lo tanto, la arcilla debe ser modificada antes de que pueda ser utilizada para hacer un nanocompuesto. Hacer un compuesto usando arcilla no modificada no sería un uso muy efectivo

del material, porque la mayor parte de la arcilla es incapaz de interactuar con la matriz y quedaría pegada dentro. Un método popular y relativamente fácil de modificación de arcilla, que lo hace compatible con una matriz orgánica, es el intercambio iónico. Los cationes no están fuertemente restringidos a la superficie de la arcilla, por lo que los cationes orgánicos pequeños pueden reemplazar los cationes presentes en la arcilla.

Si los cationes eran iones alquilamonio cuaternarios con cadenas largas, la arcilla sería mucho más compatible con una matriz orgánica. Mediante el intercambio de iones de sodio con diversos cationes orgánicos, la MMT puede ser compatibilizada con varios polímeros de matriz diferentes. Pueden ser más fácilmente intercalados y exfoliados porque este proceso ayuda a separar las plaquetas de arcilla. Los nanocompuestos se pueden formar incorporando la arcilla intercalada o exfoliada en una matriz.

Los nanocompuestos son materiales que comprenden una dispersión de partículas de al menos una de sus dimensiones, es de 100 nm o menos en una matriz. La matriz puede ser única o multicomponente. Dependiendo de la matriz, los compuestos pueden ser materiales metálicos, cerámicos o poliméricos. Los nano-compuestos poliméricos de arcilla atrajeron últimamente intereses importantes en la industria y en los campos académicos, ya que muestran propiedades mejoradas con comparación por polímeros vírgenes o sus micro y macrocompuestos convencionales. Las mejoras incluyeron aumento de la resistencia, resistencia al calor, inflamabilidad, disminución en la permeabilidad de gas, así como un aumento de la biodegradabilidad.

Pueden formarse tres tipos principales de compuestos cuando la arcilla se incorpora con un polímero, como se muestra en la Figura 21. Se forman microcompuestos cuando la cadena de polímero es incapaz de intercalarse en la capa de silicato y por lo tanto se forman compuestos de polímero/arcilla separados en fases, representado en la figura (a). El nanocomponente intercalado se obtiene cuando la cadena de polímero se inserta entre capas de arcilla de tal manera que la separación entre capas se expande, pero las capas todavía tienen una relación espacial bien definida entre sí como se muestra en la figura (b). Los nanocompuestos exfoliados se forman cuando las capas de la arcilla han sido completamente separadas y las capas individuales están distribuidas a través de la matriz orgánica como se muestra en la figura (c).



*Figura 21. Tipos de compuestos de arcilla en matriz polimérica.*

La incorporación de organo-arcillas en el PLA para producir un nano-compuesto es un medio, a escala nanométrica, que a menudo resulta en propiedades mecánicas y funcionales notablemente mejoradas comparadas con PLA puros o compuestos convencionales, pues se han reportado mayor módulo, mayor resistencia y mayor tasa de degradación en el caso del PLA biodegradable (Verbeek, 2012).

## Capítulo II. Metodología / Desarrollo experimental

### 2.1. Materiales

Como ya se mencionó anteriormente, el PLA es uno de los principales materiales utilizados en la manufactura aditiva. Para este trabajo, se utilizaron distintos tipos de resinas poliméricas, aditivos y cargas especiales, que se explicaran a continuación.

#### 2.1.1. Resinas

##### PLA Ingeo 7001D NatureWorks

La resina principal que se utilizó fue PLA Ingeo grado 7001D [PLA] de NatureWorks, con las propiedades que se aprecian en la Tabla 5. Este PLA es regularmente utilizado para procesos de moldeo por inyección estirado-soplado, que se usa para propósitos generales, como botellas para agua, alimentos, productos diarios, entre otros (NatureWorks, 2014)

Tabla 5. Propiedades del PLA Ingeo 7001D

PLA grado 7001D		
Propiedades	Valor	Método ASTM
Gravedad específica	1.24	D792
Claridad	Transparente	D1746
Viscosidad relativa (1 g/dL a 30°C)	4.0	D5225
Temperatura de fusión máxima (°C)	145-160	D3418
Temperatura de transición vítrea (°C)	55-60	D3418
Índice de fluidez MFR (g/10 min a 210°C)	6	D1238

### Polipropileno HS012

Para los compuestos se utilizó un homopolímero de Polipropileno Valtek grado extrusión HS012 [PP] de Indelpro, apropiado para contacto con alimentos o usos especiales, con una densidad de  $0.9 \text{ g/cm}^3$ , índice de fluidez de 10.5 y punto de ablandamiento VICAT de  $151^\circ\text{C}$ , con resistencia a la tensión y buena rigidez (Indelpro, 2008).

### Hybrid S570 PC/ABS

Se utilizó la aleación de Policarbonato con ABS color negro [PC/ABS] Hybrid S570 de Ravago Manufacturing Americas, con densidad de  $1.20 \text{ g/cc}$  e índice de fluidez de  $11 \text{ g/10 min}$ , punto de ablandamiento de  $114^\circ\text{C}$  y excelentes propiedades mecánicas (Ravago, 2015).

#### 2.1.2. Aditivos

##### Cloisite 30B

La nanoarcilla utilizada para todos los experimentos fue Cloisite 30B orgánicamente modificada, o aditivo de polímero de montmorillonita natural modificado con sal de amonio cuaternario, [C30B] de Southern Clay Products, Inc., con una densidad aparente de  $0.2283 \text{ g/cc}$ , tamaño de partícula de  $\leq 2.0$  a  $13 \mu\text{m}$  y gravedad específica de  $1.98 \text{ g/cc}$  (Southern Clay Products, 2015).

##### Paraloid BPM 520

Como modificador de impacto se utilizó el Paraloid BPM 520 [MI] de DOW Chemical Company, con un rango de temperatura de fundición de  $132$  a  $149^\circ\text{C}$  y tamaño de partícula de  $120$  a  $180 \text{ nm}$  (DOW Chemical Company, 2015).

##### Citrato de Trietilo

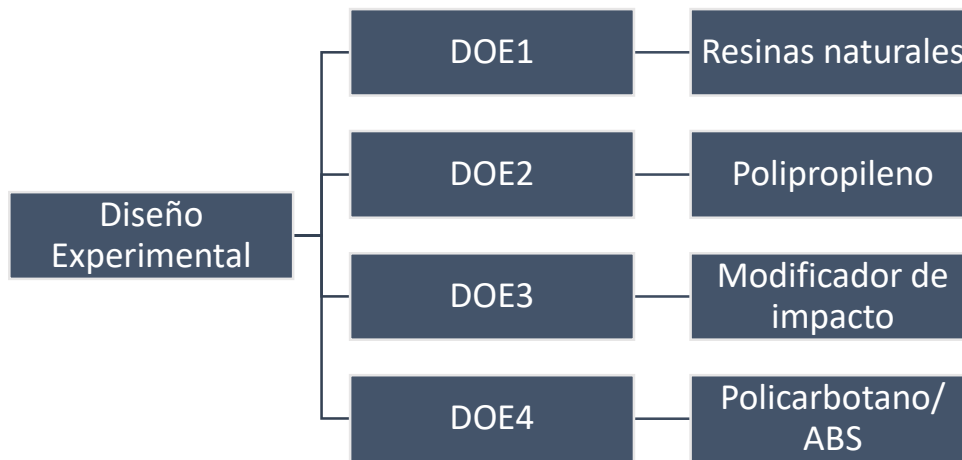
El plastificante usado fue el Trietilcitrato [TEC] o Citrato de Trietilo, de Sigma-Aldrich, con densidad relativa de  $1.14 \text{ g/cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ , viscosidad de  $32.17 \text{ mm}^2/\text{s}$  a  $20^\circ\text{C}$  y una temperatura de ebullición inicial de  $235^\circ\text{C}$  (Sigma-Aldrich, 2015).

## FQC CA 400

El Agente acoplante [AA] utilizado para las mezclas de PLA con Polipropileno fue el FQC CA 400 de First Quality Chemicals, el cual mejora la procesabilidad, la interacción con las cargas de relleno y propiedades mecánicas con respecto al Polipropileno (First Quality Chemicals, s.f.).

### 2.2. Diseño experimental

La experimentación se basó en 4 diseños o sistemas experimentales, mostrados en la Figura 22: 1 sistema de resinas base para la comparación y 3 sistemas combinados de PLA con 2 variaciones de porcentaje en peso de resina y 2 variaciones de arcilla contenida.



*Figura 22. Sistemas experimentales utilizados*

Los porcentajes utilizados para el diseño experimental son representados en la Tabla 6, y se determinaron de acuerdo a comparaciones previas con resinas y modificadores similares, que concluían con resultados de alto rendimiento, buenas propiedades mecánicas y aplicables al área automotriz e industrial.

Tabla 6. Diseño experimental con porcentaje de material a utilizar.

	Descripción	No.	Porcentaje en peso contenido						
			PLA	PP	PC/ABS	C30B	AA	TEC	MI
<b>Sistema 1</b>	Resinas Naturales	DOE1-1	100	-	-	-	-	-	-
		DOE1-2	-	100	-	-	-	-	-
		DOE1-3	-	-	100	-	-	-	-
<b>Sistema 2</b>	Polipropileno	DOE2-1	50	50	-	-	5	-	-
		DOE2-2	50	50	-	2.5	5	-	-
		DOE2-3	50	50	-	5	5	-	-
		DOE2-4	75	25	-	-	5	-	-
		DOE2-5	75	25	-	2.5	5	-	-
		DOE2-6	75	25	-	5	5	-	-
<b>Sistema 3</b>	Modificador de Impacto	DOE3-1	90	-	-	-	-	-	10
		DOE3-2	90	-	-	2.5	-	-	10
		DOE3-3	90	-	-	5	-	-	10
		DOE3-4	80	-	-	-	-	10	10
		DOE3-5	80	-	-	2.5	-	10	10
		DOE3-6	80	-	-	5	-	10	10
<b>Sistema 4</b>	PC / ABS	DOE4-1	80	-	20	-	-	-	-
		DOE4-2	80	-	20	2.5	-	-	-
		DOE4-3	80	-	20	5	-	-	-
		DOE4-4	70	-	30	-	-	-	-
		DOE4-5	70	-	30	2.5	-	-	-
		DOE4-6	70	-	30	5	-	-	-

### 2.3. Procedimientos

El proyecto presentado consiste en una serie de pasos a seguir, necesario para el correcto desarrollo del mismo. El diagrama del proceso experimental se representa en la Figura 23.

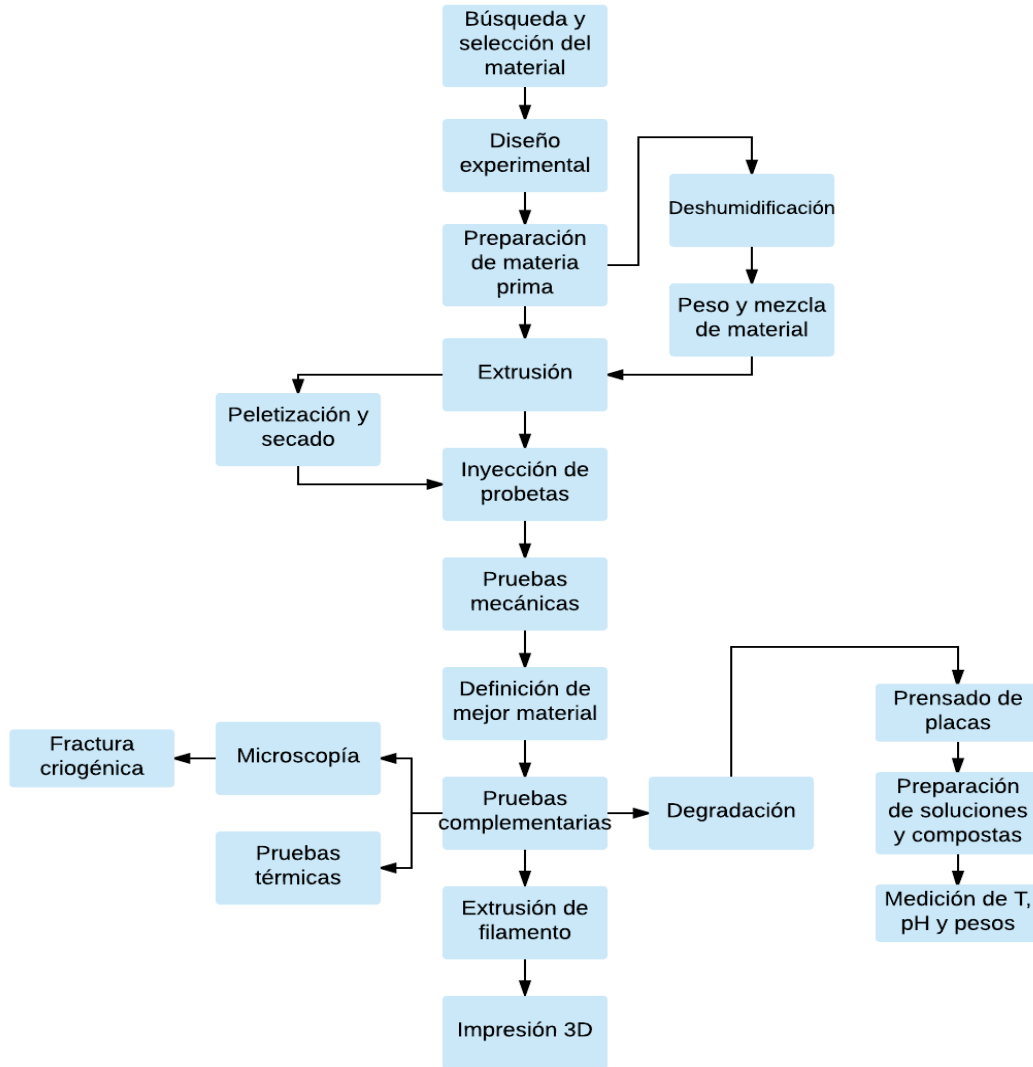


Figura 23. Proceso experimental

#### 2.3.1. Preparación de mezclas

Para la preparación de la materia prima previo a la etapa de mezclado, el PLA y la aleación de PC/ABS se deshumidificaron a 80 y 110°C respectivamente, en una torre de deshumidificación modelo DS 503 marca PIOVAN con flujo de aire de hasta 80 m<sup>3</sup>/h, punto de rocío de -35 °C y temperatura del aire de proceso de 160 a 200 °C para eliminar restos de agua de las resinas proveniente del ambiente, por 6 horas antes del procesamiento.

Mientras que el Cloisite 30B fue dispuesto en la cámara de convección forzada modelo FP 53 marca Binder con un rango de temperatura de trabajo desde 30 a 300°C, a 50°C por aproximadamente 8 horas.

Al tener las resinas y la arcilla libres de humedad ambiental, se continuó agregando los porcentajes en peso indicados en el diseño experimental con un peso total de 1800 g en cada mezcla en bolsas libres de impurezas o agua, para ser agitadas constantemente por 15 minutos y obtener una mezcla homogénea, y pasar a la máquina extrusora.

### 2.3.2. Procesado de mezclas

#### Extrusión

El procesamiento de polímeros consiste en tres pasos funcionales básicos, la fusión o plastificación de un polímero sólido, la formación del polímero fundido y la solidificación del mismo en la forma deseada. Las funciones adicionales incluyen la mezcla de aditivos y cargas, y la modificación física o química de moléculas de polímero. Hay dos tipos de mezcla: mezcla distributiva y mezcla dispersiva. La extrusión es probablemente la operación más importante de la unidad en el procesamiento de polímeros, en términos de su uso, y también su relación directa con la productividad y la calidad del producto (Chung, 2000).

Un extrusor es una combinación de transportador de tornillo y compresor. Como transportador, la mecánica actúa como "atornillándose" hacia atrás. Generalmente, el material que se alimenta fluye por gravedad desde la tolva de alimentación hacia abajo en la garganta del cilindro de extrusión. Cuando el tornillo gira en el cañón caliente, el plástico cae en su canal. Las fuerzas de fricción se desarrollan en el plástico durante la plastificación de modo que la masa fundida se mueve hacia delante hacia la matriz. A medida que la temperatura del plástico se eleva sobre su punto de fusión y comienza su acción plastificante, se formará una película fundida sobre la superficie del cilindro. El estado sólido del plástico se reduce a medida que se mueve hacia abajo hasta donde es una fusión completa al final de la zona de transición. A continuación, la zona de dosificación bombea la masa fundida a la matriz. A su vez, el material extruido fundido que sale de la boquilla se forma y continúa a través de un equipo auxiliar corriente abajo a medida que se enfría (Rosato, 1998).

Para el procesamiento de las resinas naturales y mezclas de PLA se utilizó una extrusora de doble husillo co-rotante PSHJ-20 (Figura 24) de XINDA Corp. con un diámetro de husillo de 20 mm y velocidad de rotación máxima de 500 r/min, cuya relación L/D es de 45. Las mezclas pesadas fueron depositadas en el alimentador de la extrusora, en orden ascendente a la cantidad de arcilla que contenían para evitar su contaminación. Al finalizar la extrusión se llevó el filamento a una peletizadora modelo LQ-60 marca Kefei, que cuenta con un rendimiento máximo de 60 Kg/h y una velocidad mecánica/velocidad de la máquina de 300 a 1000 r/min



*Figura 24. Extrusora de doble husillo co-rotante PSHJ-20 XINDA*

### Moldeo por Inyección

Las operaciones de moldeo por inyección, moldeo por compresión y moldeado implican forzar el polímero dentro de una cavidad y reproducir su forma. El moldeo por inyección implica dos procesos distintos. La primera comprende las etapas elementales de transporte de sólidos, generación de fundido, mezcla, y presurización y flujo, que se llevan a cabo en la unidad de inyección de la máquina de moldeo; la segunda es la formación del producto y la "estructuración", que tiene lugar en la cavidad del molde, donde la masa fundida debe estar presurizada para ser inyectada (Tadmor & Gogos, 2006).

Después de la peletización de los filamentos creados, el producto resultante se deshumidificó a 60°C por 6 horas, para poder ser procesado en la inyectora de plástico y

convertirse en probetas de tensión e impacto para las pruebas mecánicas. Para la elaboración de las probetas, se utilizó una Máquina Inyectora modelo Systec 100-430 (Figura 25) de Sumitomo DEMAG con una fuerza de sujeción y de cierre de 120 toneladas, fuerza de expulsión de 4.61 toneladas, diámetro de tornillo de 35 a 45 mm y con una relación L/D de 20.



*Figura 25. Inyectora Systec 100-430*

#### Compresión de placas

Para las pruebas de degradación se utilizaron unas placas de las mezclas poliméricas, mismas que se fabricaron en una prensa hidráulica modelo 3889.1NE0, mostrada en la Figura 26, de la marca Carver con dos platos de calentamiento, la cual trabaja un rango de temperatura desde 30 hasta 650°C, con presiones de 500 kgf a 15 toneladas.



*Figura 26. Prensa hidráulica Carver*

### Impresión 3D

Para las aplicaciones de prototipado rápido, se utilizó una máquina extrusora Filabot para la fabricación de filamento para impresión 3D, ésta cuenta con un rango de temperatura de trabajo de 40 a 400°C, para cualquier longitud de filamento con un diámetro de entre 1.75 y 3 mm. Después de su preparación, éste fue secado para la eliminación de humedad contenida y dispuesto en un equipo para impresión MakerBot Replicator 2X, el cual se caracteriza por tener dos entradas para filamento de 1.75 mm, resolución de 100 mm y un volumen de construcción de 24 L.

## 2.4. Técnicas de caracterización

### 2.4.1. Propiedades mecánicas

#### Ensayos de Impacto

El principio básico de este ensayo es someter una muestra al impacto de una masa conocida, o dardo, que cae desde una altura determinada. Las probetas tienen forma cuadrada o rectangular y pueden obtenerse por compresión, inyección o troquelándolas de una parte lisa de una pieza procesada. Este ensayo tiene la ventaja sobre otros de que las probetas pueden procederse de piezas reales. Tradicionalmente, se determina la energía de impacto en forma estadística por un método tipo "fallo". Cuando la rotura (fallo) ocurre, se disminuye la altura o la masa del dado por un incremento estándar, hasta que la energía es insuficiente para fallo, entonces se vuelve a ir aumentando la altura o el peso hasta volver a producir fallo, y así sucesivamente. La energía de impacto se determina de la siguiente manera:

$$E = m g h$$

donde  $h$  se calcula estadísticamente (Beltrán Rico & Marcilla Gomis, 2012).

Para los ensayos de impacto, se utilizó un Impactómetro Zwick/Roell modelo HIT230F, esta utiliza una carga biaxial para simular las condiciones finales a las que estará sometido el material, donde las probetas tenían como dimensiones 2.05 mm de alto por 61 mm de ancho, en promedio.

#### Ensayo De tensión

La prueba de tensión es uno de los métodos más utilizados para caracterizar la resistencia del material, donde se evalúa un espécimen en forma de mancuerna o de lado recto bajo condiciones definidas de pretratamiento, temperatura, humedad y velocidad de deformación (Mark, 2007).

Suponemos que un cuerpo está formado por partículas pequeñas o moléculas entre las cuales actúan fuerzas. Estas fuerzas moleculares se oponen a cambios de forma del cuerpo cuando sobre él actúan fuerzas exteriores. Si un sistema exterior de fuerzas se aplica al cuerpo, sus partículas se desplazan y estos desplazamientos mutuos continúan hasta que se establece equilibrio entre el sistema exterior de fuerzas y las fuerzas interiores. Se dice en este caso que el cuerpo está en estado de deformación. Durante la deformación, las

fuerzas exteriores que actúan sobre el cuerpo realizan trabajo, y este trabajo se transforma completa o parcialmente en energía potencial de deformación. El principio básico es la Ley de Hooke, pues experimentos realizados sometiendo a extensión barras prismáticas han hecho ver que entre ciertos límites el alargamiento de la barra es proporcional a la fuerza extensora; ésta ley se expresa por la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{Pl}{AE}$$

El alargamiento de la barra es proporcional a la fuerza extensora y a la longitud de la barra, e inversamente proporcional a la sección recta y al módulo de elasticidad. Al realizar los ensayos de tensión deben tomarse las precauciones necesarias para tener la seguridad de que la aplicación de la carga se realiza axialmente. De este modo se evita cualquier flexión de la barra. Considerando la fatiga o esfuerzo, que es la fuerza por unidad de área, o bien:

$$\sigma [kg/cm^2] = \frac{P [kg]}{A [cm^2]}$$

Y la deformación unitaria, o alargamiento de la barra por unidad de longitud:

$$\varepsilon = \frac{\delta [cm]}{l [cm]}$$

Podemos representar la ley de Hooke de la siguiente forma:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$$

El alargamiento unitario  $\varepsilon$  es un número abstracto, puesto que mide la relación por cociente de dos longitudes, por lo tanto, el módulo de elasticidad o módulo de Young  $E$  se mide en las mismas unidades que la fatiga, es decir, en  $kg/cm^2$  (Timoshenko, 1982).

El ensayo de tensión se realizaron en una máquina universal para ensayos mecánicos Zwick/Roell modelo Z030, la cual cuenta con una celda de carga desde 10 mN a 30 kN, donde la probeta se somete a tracción a lo largo de su eje longitudinal principal a una velocidad constante hasta que rompe. Este ensayo cuantifica la carga que soporta la probeta y el alargamiento que experimenta en el proceso. Las probetas tenían como dimensiones de 10.33 mm de ancho y 2.29 mm de altura en promedio, y fueron sometidas a una velocidad de ensayo de 50 mm/min.

#### 2.4.2. Propiedades térmicas

El análisis térmico representa un conjunto de técnicas destinadas a medir las propiedades físicas de una sustancia en función del tiempo cuando la sustancia es sometida a un programa controlado de temperatura. Dentro de las técnicas de análisis térmico podemos destacar el DSC (Calorimetría de barrido diferencial), TGA (Análisis termogravimétrico), TMA (Análisis termomecánico) y DMA/DMTA (Análisis dinámico mecánico / Análisis dinámico mecánico térmico). El análisis térmico se emplea en el desarrollo, investigación, optimización, control de calidad, análisis del fallo y tolerancia al daño del material permitiendo nuevos productos más competitivos. Las técnicas empleadas proporcionan información sobre la historia térmica, permiten el análisis de la influencia de otros componentes presentes entre el polímero matriz, como puede ser el contenido de aditivos plastificantes, rellenos y el contenido de impurezas y contaminantes (Gómez García, 2012).

##### Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, o *DSC* por sus siglas en inglés (*Differential Scanning Calorimetry*), es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas (Suriñach, et al., 1992). La DSC permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y del calor involucrado en el proceso, entre otras aplicaciones en el estudio de los materiales poliméricos, como el estudio de transiciones de primer orden (fusión, solidificación, cristalización), la identificación y composición de los polímeros y sus impurezas, estudios cinéticos y demás (QuimNet, 2007).

Por el efecto de la temperatura, se reconocen 3 fases principales en los polímeros semicristalinos: la transición vítrea, cristalización y fusión. La transición vítrea se define cuando las cadenas de un polímero se pueden mover con facilidad a cierta temperatura ( $T_g$ ), es decir, los enlaces secundarios se relajan y el material es viscoelástico. A temperaturas superiores ocurre la cristalización, donde los polímeros poseen gran movilidad y no permanecen en una misma posición durante mucho tiempo; cuando se alcanza una temperatura adecuada ( $T_c$ ), pueden adoptar una posición ordenada, formando un sólido cristalino. Si se sigue aumentando la temperatura se provoca la destrucción de los cristales formados y comienza la fusión, donde a cierta temperatura ( $T_m$ ), las cadenas

comienzan a moverse libremente y el polímero se convierte en un líquido viscoso (Benavente, 2011).

En la técnica experimental de Calorimetría Diferencial de Barrido se dispone de dos cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas (Suriñach, et al., 1992). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica, y éstos proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas (Llorente Uceta & Horta Zubiaga, 1991).

Para realizar este tipo de análisis, la muestra (unos cuantos gramos en una charola de aluminio) es sometida a un cambio controlado de temperatura. El resultado de dicho análisis de DSC es el cambio en el flujo de calor en la muestra plástica comparado a una referencia en función de la temperatura y es representado en la forma de una curva (llamado termograma). Los análisis de DSC se realizaron en un Calorímetro diferencial de barrido modelo Q2000 marca TA Instruments, con una temperatura de  $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera de nitrógeno. El peso de la muestra fue de 5 a 8 mg, el peso de referencia de 30.25 mg y una charola tipo Tzero de aluminio.

#### Análisis Termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra la pérdida de masa versus el aumento de la temperatura de la muestra. Los requisitos instrumentales básicos son simples: un equilibrio de precisión, un horno programable y un registrador, además de prever disposiciones para rodear la muestra con una atmósfera especial. El TGA realiza un pesaje continuo de una pequeña muestra (aproximadamente 10 mg) en una atmósfera controlada (por ejemplo, aire o nitrógeno) a medida que se aumenta la temperatura a una velocidad lineal programada. Es una técnica muy simple para analizar cuantitativamente el contenido de carga de un compuesto polimérico (Cheremisinoff, 1996).

En éste análisis se registra, de manera continua, la masa de la muestra colocada en una atmosfera controlada, mientras que la temperatura va aumentando de manera programada (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica, lo que permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso.

Se utilizó un analizador termogravimétrico modelo Q50 marca TA Instruments, donde las muestras tenían un peso de 10 a 15 mg en una atmosfera de nitrógeno. El intervalo de temperatura utilizado fue de 40 a 600°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

### 2.4.3. Propiedades morfológicas

#### Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (o *SEM*, por sus siglas del inglés *Scanning Electronic Microscopy*) forma una imagen escaneando una sonda, un haz de electrones enfocado, a través de la muestra, donde la sonda interactúa con una delgada capa superficial de la muestra, unos pocos micrómetros de grosor a lo sumo. En comparación con el microscopio óptico de luz incidente, el SEM tiene una resolución más alta y una profundidad de campo mucho mayor. La preparación de muestras es generalmente bastante simple, si los materiales pueden soportar el secado y el alto vacío. Los materiales no conductores, como la mayoría de los polímeros, requieren revestimientos conductores, bajos voltajes de aceleración o presión variable para evitar que se carguen en el haz de electrones.

Tres señales de la muestra importante para SEM son electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X. Los electrones retrodispersados (BSE) son electrones del haz que han sido rotos elásticamente por los núcleos de la muestra y escapan de la superficie. Los electrones retrodispersados se desplazan en línea recta después de dejar la muestra, por lo que un pequeño detector situado a un lado dará un contraste topográfico extremo, con regiones oscuras apartadas del detector. Un detector más grande, o mezclando señales de más de un detector, producirá una mejor imagen. Para recoger la mayoría de los electrones retrodispersados, se requiere un detector de área grande.

Los electrones secundarios directos ( $SE_1$ ) son producidos por la interacción del haz primario con la muestra. Se emiten a partir de la muestra con baja energía por lo que sólo pueden venir de los primeros nanómetros del material. Como estos secundarios directos provienen

de un área ampliamente definida por el tamaño del haz, pueden dar una imagen topográfica de muy alta resolución. Su baja energía permite un voltaje razonable para atraer a todos ellos al detector, por lo que el proceso es eficiente, y la formación de imágenes electrónicas secundarias (SEI) es el modo de imagen SEM normal.

En los SEMs de alta resolución, hay poco o ningún espacio entre la lente y la muestra. En este caso, el detector de electrones secundario se mueve a un lugar por encima de la lente final, donde los electrones son atraídos allí por campos eléctricos y magnéticos (Sawyer, et al., 2008).

Para revisar las características morfológicas de los materiales compuestos, se utilizó un Microscopio electrónico de barrido con un detector de dispersión de energía de rayos X (EDS) marca EDAX tipo STUW-Sapphire de resolución 135.05, con un algoritmo de cuantificación estándar PhiZAF.

#### 2.4.4. Pruebas de degradación

Los polímeros biodegradables se denominan polímeros ecológicos que pueden degradarse enzimáticamente o hidrolíticamente después de un tiempo determinado de exposición a humedad, luz o algún microorganismo sin liberar gases tóxicos o nocivos. Factores tales como la estructura química y la masa molar de los polímeros, la rigidez de la cadena polimérica, la activación superficial de la enzima, la clase y valor de los microorganismos existentes en el medio ambiente, etc., son factores determinantes para controlar el proceso de degradación. Dependiendo de la naturaleza de los polímeros biodegradables, su degradación podría tomar de tres a doce meses. Diferentes fenómenos biológicos, químicos y físicos pueden ser responsables de la biodegradación de los polímeros.

Los poliésteres alifáticos son una categoría principal de polímeros biodegradables. La degradación de los poliésteres alifáticos es un proceso complejo que consiste principalmente en cuatro fenómenos: absorción de agua, escisión de ésteres y formación de fragmentos de oligómeros, difusión de oligómeros solubles y solubilización de fragmentos. Aunque el PLA presenta una velocidad de degradación en suelo mucho más lenta en comparación con los otros poliésteres alifáticos como el PBS, PBA y PCL, puede degradarse completamente en agua y dióxido de carbono sin ningún efecto ecotoxicológico (Eili, et al., 2012).

Según datos publicados, la degradación del PLA depende de varios parámetros, como el peso molecular, la cristalinidad, la pureza, la temperatura, el pH, la presencia de grupos carboxilo o hidroxilo terminales, la permeabilidad al agua y los aditivos que actúan catalíticamente. La degradación térmica del PLA puede ocurrir por varios mecanismos, tales como la hidrólisis por trazas de agua y la escisión oxidativa de cadena principal aleatoria, dando como resultado la formación de lignitos de oligómero y monómero de bajo peso molecular (Araújo, et al., 2013).

Para la degradación de las muestras de PLA se utilizaron dos métodos: compostaje e hidrólisis.

### Compostaje

Varios estudios se han realizado para comprobar la eficiencia de la degradación de distintos tipos de PLA por medio de compostas, ya sea básicas, con condiciones controladas, industriales, entre otras. Una composta básica (Rosario Montes, 2010) se elaboró para este proceso, compuesta por 27% en peso de desechos de frutas y vegetales, 26% de cáscaras de frutas y vegetales, 41% de suelo y 6% de materia seca; la composta fue dispuesta en el suelo al aire libre y regada periódicamente para mantener la humedad. De acuerdo a distintos análisis para la degradación de PLA bajo diferentes condiciones (Rudeekit, et al., 2009), se utilizaron películas de las muestras de 2 x 5 cm, con un espesor de 0.5 mm, las cuales se introdujeron en la composta y se extrajeron cada semana por un periodo de 3 meses para medir su peso, donde fueron lavadas con agua destilada y secadas en un horno de convección a 35°C por 8 horas y dispuestas en un desecador por 4 días para la eliminación de humedad.

### Hidrólisis

La descomposición del PLA en agua ha sido bastante estudiada, por lo cual este proceso de degradación se realizó con una sólida base en un análisis in vitro de la degradación de un copolímero de PLA (Agrawal, et al., 1997). Para nuestro experimento, se utilizó una Solución Salina Amortiguada por Fosfatos (PBS por sus siglas en inglés Phosphate Buffered Saline) con un pH de 7.4 (Genómica Viral y Humana, 2008) a 3 temperaturas diferentes: temperatura ambiente, 37°C que se utiliza para la simulación del cuerpo humano, y a 54°C, que es la temperatura a la cual se han demostrado los mejores

resultados de degradación del PLA. Como se representa en la Figura 27, las probetas fueron dispuestas en 200 ml de solución PBS a su temperatura correspondiente con agitación magnética constante, y se extrajeron cada semana por un periodo de 3 meses para medir su peso, donde fueron lavadas y secadas al igual que en la composta para la eliminación de humedad.



*Figura 27. Degradación por hidrólisis de las muestras a temperatura ambiente*

## Capítulo III. Resultados y discusión

### 3.1. Sistemas propuestos

Las condiciones de operación en el proceso de extrusión de cada sistema se muestran resumidas en la Tabla 7, tomando como base algunos parámetros teóricos establecidos de temperatura de procesamiento (Green & Kunnemann, s.f.).

*Tabla 7. Condiciones de operación de la extrusión de mezclas*

DESCRIPCIÓN		DOE1-1	DOE1-2	DOE1-3	DOE2	DOE3	DOE4
		PLA	PP	PC/ABS	PLA + PP	PLA + MI	PLA + PC/ABS
<b>VARIABLES</b>							
Velocidad	Husillo	250	250	250	250	250	250
(RPM)							
<b>PERFIL DE TEMPERATURAS</b>							
Alimentación		95	95.1	69.2	94.2	70.2	70.2
Zona Intermedia 1		171.5	180	221.9	194.4	178.6	178.6
Zona media		204	200.8	270.7	208.6	191.1	191.1
Zona Intermedia 2		211	208.6	282.5	230.1	200.7	200.7
Operación		200	200	255.6	205	201.7	201.7
Salida		210	210	233.1	187.1	184.4	184.4

Cada diseño extruido se muestra a continuación.



*Figura 28. Pellets extruidos del DOE1-Resinas vírgenes*

En la Figura 28 se muestran las 3 resinas base de la experimentación como referencia para las pruebas realizadas. Estas resinas se procesaron de la misma manera que todos los materiales compuestos con la finalidad de comparar sus propiedades con la historia térmica que se formó en el procesamiento. El DOE1-1 es el PLA 7001D, y se muestra claro y transparente por la correcta cristalización y temperatura en la extrusión, mientras que el polipropileno virgen del DOE1-2 cambió su apariencia al ser originalmente pequeñas esferas blancas y convertirse en un polímero ligeramente transparente. En cuanto a la aleación de PC/ABS, la apariencia y color se conservan intactos en comparación con el material solicitado.



*Figura 29. Pellets extruidos del DOE2 PLA-PP*

En cuanto al sistema que contiene polipropileno, en la Figura 29 se observa que la apariencia del material es muy distinta a sus dos resinas vírgenes contenidas, y se convierte en un plástico blanquecino opaco. A medida que se agrega y aumenta el porcentaje de cloisite en las mezclas, el color marfil se hace notorio. Asimismo, el incremento en el porcentaje del PLA hace que las mezclas DOE2-4 a DOE2-6 sean un poco más claras. La resina no tuvo complicaciones en su producción.



*Figura 30. Pellets extruidos del DOE3 PLA-MI*

Para el caso del sistema con modificador de impacto, al incorporar el cloisite sucede lo mismo que en el sistema con polipropileno, el color se modifica proporcionalmente al porcentaje de la arcilla. En la Figura 30 se observa que el material compuesto presenta un color crema que se torna más intenso con la adición del cloisite. A pesar de que este sistema no contiene otra resina, la apariencia del PLA se modifica con la adición del modificador de impacto, sin embargo, no afecta su producción y presenta una excelente procesabilidad.

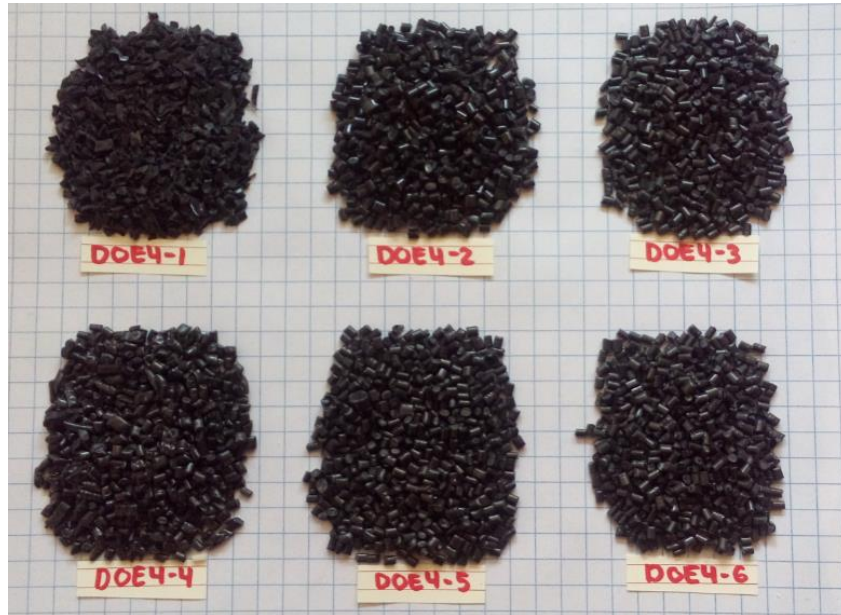


Figura 31. Pellets extruidos del DOE4 PLA-PC/ABS

Finalmente, en el caso del PLA con la aleación de policarbonato y ABS no existe una diferencia significativa en cuanto al color de los materiales resultantes, puesto que el colorante negro del PC/ABS es fuerte y dominante, lo que hace que al agregar un poco éste predominará sobre los demás colores presentes. Como se observa en la Figura 31, el material es brillante y tiene una buena apariencia, sin problemas aparentes al procesarlo.

Las condiciones de operación para la inyección de probetas de cada sistema resultante fueron las resumidas en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de operación de la inyección de probetas

DESCRIPCIÓN	DOE1-1 PLA	DOE1-2 PP	DOE1-3 PC/ABS	DOE2 PLA + PP	DOE3 PLA + MI	DOE4 PLA + PC/ABS
PERFIL DE TEMPERATURAS						
<b>Alimentación T1</b>	55	60	60	60	65	70
<b>Zona Intermedia 1 - T2</b>	180	185	230	185	180	220

<b>Zona media</b>	<b>T3</b>	190	195	240	195	190	230
<b>Zona Intermedia</b>	<b>2 - T4</b>	200	205	250	205	200	240
<b>Salida</b>	<b>T5</b>	210	215	260	215	210	250
PROCESO							
<b>Presión</b>		600-1000	600-1000	650-1100	600-1000	600-1200	500-700
<b>Velocidad</b>		90-115	90-115	40-60	90-115	90-110	40-60
<b>Tiempo refrigeración (s)</b>	<b>de</b>	15	15	17	20	20	20

En seguida, la representación de las probetas para ensayos de impacto y tensión producidas con las condiciones anteriores.

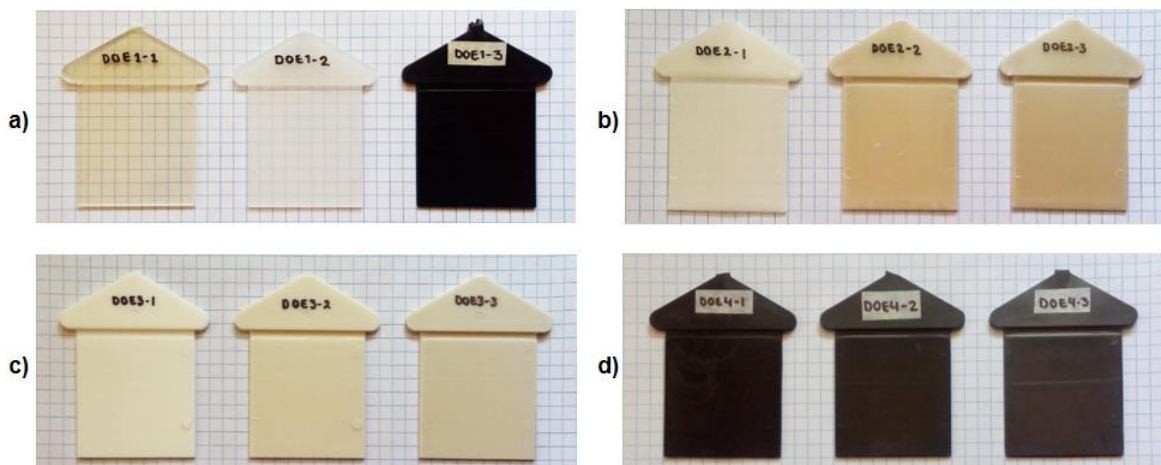
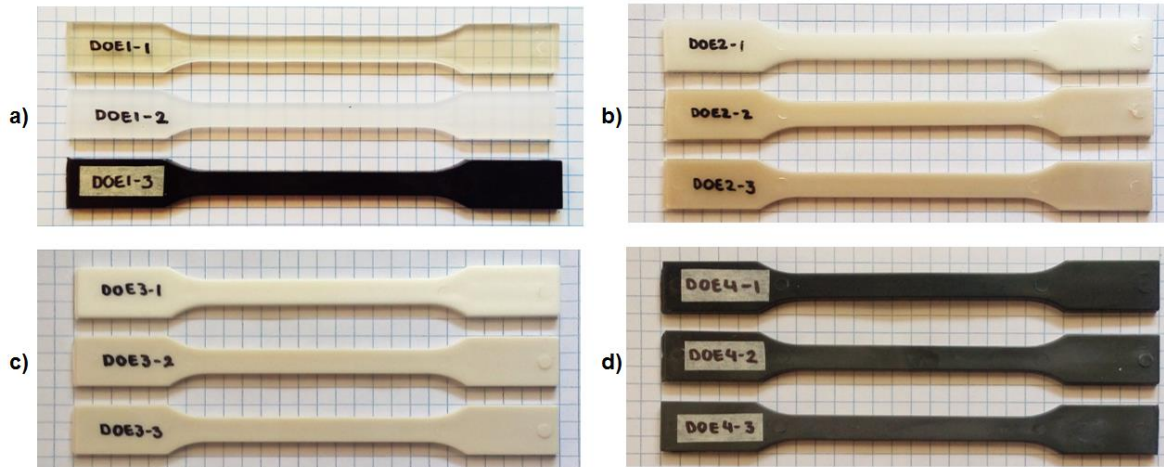


Figura 32. Probetas de impacto para los primeros 3 diseños de cada sistema: a)DOE1-Resinas vírgenes, b)DOE2-PLA con PP, c)DOE3-PLA con MI, y d)DOE4-PLA con PC/ABS



*Figura 33. Probetas de tensión para los primeros 3 diseños de cada sistema: a)DOE1-Resinas vírgenes, b)DOE2-PLA con PP, c)DOE3-PLA con MI, y d)DOE4-PLA con PC/ABS*

En la Figura 32 se observan las 3 primeras probetas para las pruebas de impacto que se fabricaron en la inyectora para cada sistema, al igual que en la Figura 33 para el caso de las probetas para ensayos de tensión. Se muestran solo las primeras 3 probetas como referencia, ya que su apariencia no cambia significativamente de acuerdo al material extruido. Las resinas vírgenes tienen la apariencia de los pellets, en los sistemas con polipropileno y con modificador de impacto, se conservan los colores marfil y crema, respectivamente. En el caso del sistema con PC/ABS, existe una disminución de intensidad en el color negro de las probetas, debido al procesamiento y el tiempo de enfriamiento en la inyectora, pues aunque no tuvo problemas al ser extruido, en la inyección hubo dificultades al encontrar la presión y temperatura ideal. El resto de los sistemas no tuvieron conflictos en su moldeo.

### 3.2. Ensayos mecánicos

#### 3.2.1. Ensayo de Impacto

Las probetas de cada material obtenido fueron evaluadas por prueba de resistencia al impacto de acuerdo a la norma ISO 6603. Los resultados obtenidos se desglosan a continuación.

Tabla 9. Resultados de impacto de las resinas naturales.

Muestra	Fuerza máxima (Fmax)	Energía a Fmax (Wm)	Deformación a Fmax (Sm)	Fuerza de penetración (Fp)	Deformación en penetración (lp)	Energía de penetración (Ep)
	N	J	mm	N	mm	J
<b>DOE1-1</b>	562.257	1.31	4.578	281.127	5.047	1.52
<b>DOE1-2</b>	379.621	0.898	4.2	189.812	4.669	1.037
<b>DOE1-3</b>	5455.92	54.16	16.67	2716.85	17.18	56.54

En la Tabla 9 se representan los resultados de impacto para el sistema DOE1 de resinas vírgenes. Es sabido que el polipropileno presenta una fuerza de impacto menor a la del PLA, mientras que el PC y el ABS son plásticos que presentan una alta resistencia a la penetración, comprobando así que las propiedades mostradas en la tabla son proporcionales a las propiedades de cada material.

Tabla 10. Resultados de impacto del sistema PLA - Polipropileno

Muestra	Fuerza máxima (Fmax)	Energía a Fmax (Wm)	Deformación a Fmax (Sm)	Fuerza de penetración (Fp)	Deformación en penetración (lp)	Energía de penetración (Ep)
	N	J	mm	N	mm	J
<b>DOE2-1</b>	267.51	0.792	4.506	133.686	8.266	1.5
<b>DOE2-2</b>	254.548	0.748	4.598	127.274	7.3	1.25
<b>DOE2-3</b>	255.166	1.018	6.074	127.582	7.442	1.274
<b>DOE2-4</b>	276.034	0.71	3.85	138.014	9.216	1.794
<b>DOE2-5</b>	282.37	0.89	4.6	141.188	8.806	1.778
<b>DOE2-6</b>	281.158	0.67	3.548	140.578	6.602	1.284

Al mezclar el polipropileno con el PLA, las nuevas propiedades del material son menores a las de las resinas vírgenes, haciendo éste sistema ineficiente en comparación con las propiedades de impacto del polipropileno o del PLA natural, como se observa en la

Tabla 10. Al aumentar el porcentaje en peso de PLA en las mezclas también aumenta su fuerza máxima, sin embargo éste aumento es insuficiente para considerarlo una mejora.

Del DOE2-4 al DOE2-6 se nota un incremento en la fuerza máxima necesaria para penetrar la probeta, es decir, existe una buena afinidad del cloisite 30B con el PLA aumentado en estos 3 diseños, acrecentando los valores mecánicos.

*Tabla 11. Resultados de impacto del sistema PLA - Modificador de impacto*

<b>Muestra</b>	<b>Fuerza máxima (Fmax)</b>	<b>Energía a Fmax (Wm)</b>	<b>Deformación a Fmax (Sm)</b>	<b>Fuerza de penetración (Fp)</b>	<b>Deformación en penetración (Ip)</b>	<b>Energía de penetración (Ep)</b>
	N	J	mm	N	mm	J
<b>DOE3-1</b>	2318.425	7.7175	6.7975	1159.2125	9.8275	13.0825
<b>DOE3-2</b>	1268.7125	2.2425	3.8425	634.3525	4.095	2.5125
<b>DOE3-3</b>	484.79	0.806	2.666	242.394	2.99	0.806
<b>DOE3-4</b>	1668.678	6.63	7.102	834.34	14.162	14.854
<b>DOE3-5</b>	2628.384	8.428	6.702	1314.19	8.822	12.778
<b>DOE3-6</b>	401.574	0.724	3.614	200.786	3.868	0.81

En el caso del PLA mezclado con modificador de impacto existe un elevado aumento en la fuerza máxima de impacto, a excepción de los DOE3-3 y DOE3-6 por el aumento del cloisite (

Tabla 11). Una explicación para este comportamiento es la aglomeración del cloisite al mezclarse con el plastificante y el modificador, que al contrario de las propiedades esperadas, no dispersa la energía de impacto.

En el caso de los DOE3-1 y DOE3-5, se presentan los valores de impacto más sobresalientes. A pesar de que el primero solamente contiene PLA y modificador, presenta un aumento considerable, mientras que en el segundo se ve un incremento extra al agregar un plastificante y la nanoarcilla.

*Tabla 12. Resultados de impacto del sistema PLA - PC/ABS*

<b>Muestra</b>	<b>Fuerza máxima (Fmax)</b>	<b>Energía a Fmax (Wm)</b>	<b>Deformación a Fmax (Sm)</b>	<b>Fuerza de penetración (Fp)</b>	<b>Deformación en penetración (Ip)</b>	<b>Energía de penetración (Ep)</b>
	N	J	mm	N	mm	J
<b>DOE4-1</b>	400.21	0.748	3.442	194.704	3.728	0.838
<b>DOE4-2</b>	427.284	0.856	3.948	213.644	4.16	0.936
<b>DOE4-3</b>	488.83	1.026	4.228	244.394	4.416	1.102
<b>DOE4-4</b>	425.054	0.668	2.958	212.522	3.36	0.794
<b>DOE4-5</b>	430.224	0.908	4.18	215.112	4.384	0.98
<b>DOE4-6</b>	398.166	0.748	3.67	199.084	3.934	0.828

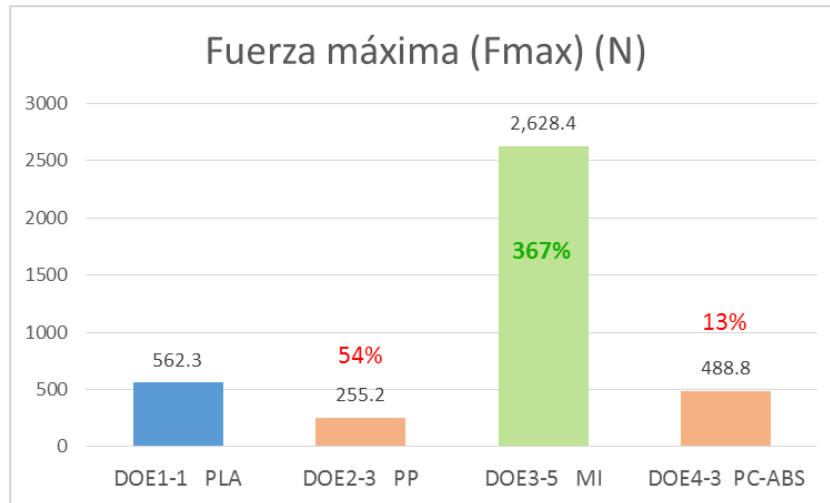
Finalmente, al igual que en el sistema con polipropileno, en el DOE4 las propiedades de impacto se reducen considerablemente al compararlas con el PC/ABS virgen, debido a su mezcla con el PLA.

La fuerza máxima de penetración es mejor cuando el diseño contiene 80% de PLA y el resto de PC/ABS y se agrega el máximo porcentaje de arcilla, sin embargo, es considerado agregar un segundo modificador para mejorar la interacción entre resinas sin afectar sus propiedades en un futuro.

Tabla 13. Comparación de los mejores resultados de impacto de cada sistema

Muestra	Fuerza máxima (Fmax)	Energía a Fmax (Wm)	Deformación a Fmax (Sm)	Fuerza de penetración (Fp)	Deformación en penetración (lp)	Energía de penetración (Ep)
	N	J	mm	N	mm	J
<b>DOE1-1 PLA</b>	562.257	1.31	4.578	281.127	5.047	1.52
<b>DOE1-2</b>	379.621	0.898	4.2	189.812	4.669	1.037
<b>DOE1-3</b>	5455.92	54.16	16.67	2716.85	17.18	56.54
<b>DOE2-3 PP</b>	255.166	1.018	6.074	127.582	7.442	1.274
<b>DOE3-5 MI</b>	2628.384	8.428	6.702	1314.19	8.822	12.778
<b>DOE4-3 PC-ABS</b>	488.83	1.026	4.228	244.394	4.416	1.102

El resumen de resultados se desarrolla en la Tabla 13, en donde se han seleccionado los mejores materiales cada sistema de acuerdo a la fuerza máxima soportada en la prueba de impacto. A pesar de que el proyecto propone mejorar distintas propiedades, la más importante a optimizar es la fuerza de impacto, pues demuestra la resistencia del material, además de que generalmente los polímeros y plásticos usados en la industria sufren choques, caídas e impactos, especialmente en el área automotriz.



*Figura 34. Comparación de Fuerza máxima del mejor resultado de cada sistema*

De los resultados obtenidos, podemos desarrollar la relación entre la fuerza máxima de impacto y la deformación que provoca. En la Figura 34 se observa el notable incremento de la fuerza máxima, que aumenta más del 300% en comparación a los datos del PLA natural, lo que se traduce como una resistencia superior debido al modificador de impacto y el plastificante añadido. Aunque los mejores resultados del sistema con Polipropileno y con PC/ABS también se presentan, sus propiedades mecánicas reducen considerablemente; un factor que explicaría este fenómeno, sería las deficientes propiedades mecánicas del polipropileno, mientras que en el caso del PC/ABS se debe a la falta de compatibilizante para una mejor calidad del material. En el caso del sistema con Polipropileno, la mezcla representante se decidió conforme a que se compararon los resultados de impacto al mismo tiempo que con los de tensión, sin embargo, aunque hay una mezcla que presentaba mejores propiedades del sistema, se eligió la mezcla 4-3 debido a que se consideró que no había un cambio significativo en las propiedades mecánicas si se aumentaba de 50 a 75% el porcentaje de PLA, además de que en cualquier caso dentro de éste sistema, no hay una mejora en las propiedades, al contrario, existe un decremento en comparación con las resinas naturales.

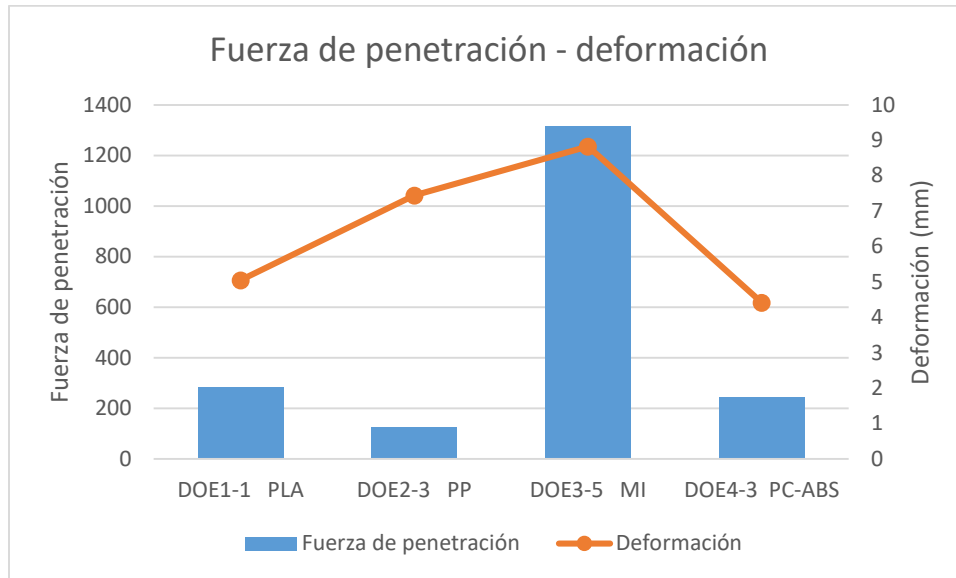


Figura 35. Comparación de Fuerza de penetración y deformación

En cuanto a la fuerza de penetración, en la Figura 35 podemos observar que el aumento es proporcional al de la Fuerza máxima, es decir, aumentó más del 300%, además de que la deformación provocada puede ser aceptable, pues pesar de aumentar en un 70%, la deformación puede ser compensada en con la excelente resistencia a la penetración que tiene el nuevo material.

### 3.2.2. Ensayo de tensión

Las pruebas de tensión se llevaron a cabo de acuerdo a la norma ISO 527-1, la cual establece que se deben ensayar al menos 5 unidades de probeta por procedimiento para obtener resultados adecuados. Los resultados obtenidos, que se obtienen cuando una fuerza de tensión uniaxial se aplica a las probetas, las cuales se estiran en dirección de la fuerza aplicada hasta su máxima elongación, se resumen enseguida:

Tabla 14. Resultados de tensión de las resinas naturales

Módulo	$\sigma_m$	$\epsilon_m$	$\sigma_b$	$\epsilon_b$
<b>Et</b>				
MPa	MPa	%	MPa	%
<b>DOE1-1</b>	3273	62.41	54.34	4.5

<b>DOE1-2</b>	1393	31.68	9.97	9.786	87
<b>DOE1-3</b>	2520	58.6	4.25	43.89	13.94

En el primer sistema de resinas sin modificación, el PLA muestra un módulo de Young superior al de los otros 2 materiales, es decir, tiene una menor flexibilidad y menores probabilidades de ser deformado debido al alargamiento de sus enlaces covalentes. Al igual que en sus propiedades de impacto, el polipropileno posee un bajo módulo de elasticidad y se rompe más fácilmente al ejercer la fuerza para estirarlo, mientras que el PC y ABS poseen un módulo similar y en conjunto reflejan un material tenaz con alargamiento moderado, sin embargo, su módulo se presenta más bajo que el del Ingeo 7001D.

*Tabla 15. Resultados de tensión del sistema PLA - Polipropileno*

<b>Muestra</b>	<b>Módulo Et</b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>\epsilon_m</math></b>	<b><math>\sigma_b</math></b>	<b><math>\epsilon_b</math></b>
	MPa	MPa	%	MPa	%
<b>DOE2-1</b>	2100	42.52	2.76	41.46	3.02
<b>DOE2-2</b>	2324	41.68	2.7	39.82	3.08
<b>DOE2-3</b>	2628	42.84	2.52	41.5	2.72
<b>DOE2-4</b>	2660	50.46	2.4	50.46	2.4
<b>DOE2-5</b>	2838	49.5	2.32	227.7	13.9
<b>DOE2-6</b>	2938	48.82	2.32	46.64	2.5

En el segundo sistema, las propiedades elásticas mejoran considerablemente en comparación con el polipropileno, sin embargo, presentan un decremento en comparación con el PLA, como se muestra en la Tabla 15. El aumento de PLA en peso, al igual que el aumento de nanoarcilla, conlleva a la elevación de sus valores en relación a su rigidez. Sin embargo, debido a que las propiedades de impacto definen mayoritariamente la elección del mejor material del sistema, los resultados del módulo de Young se consideran en equilibrio entre las dos resinas utilizadas.

Tabla 16. Resultados de tensión del sistema PLA - Modificador de Impacto

<b>Muestra</b>	<b>Módulo Et</b>	$\sigma_m$	$\epsilon_m$	$\sigma_b$	$\epsilon_b$
	MPa	MPa	%	MPa	%
<b>DOE3-1</b>	2890	53.56	2.3	20.8	5.94
<b>DOE3-2</b>	3310	54.38	2.02	23.2	4.42
<b>DOE3-3</b>	3706	54.12	1.82	40.22	3.26
<b>DOE3-4</b>	2264	40.22	2.16	33.34	2.48
<b>DOE3-5</b>	2506	43.2	2.08	17.08	3.56
<b>DOE3-6</b>	2906	44.48	2	31.2	2.78

En el caso del DOE3, el módulo es mejor en los diseños que no poseen plastificante, mientras que al agregarlo éste disminuye al menos un 30% en comparación con el PLA virgen. Sin embargo, cuando se encuentran los valores más altos, no presentan fuerza máxima de impacto sobresalientes, lo que ayuda a una más fácil discriminación para reconocer el mejor diseño del sistema. La adición del cloisite ayuda a incrementar el módulo al ser dispersada en la matriz del PLA.

Tabla 17. Resultados de tensión del sistema PLA - PC/ABS

<b>Muestra</b>	<b>Módulo Et</b>	$\sigma_m$	$\epsilon_m$	$\sigma_b$	$\epsilon_b$
	MPa	MPa	%	MPa	%
<b>DOE4-1</b>	3230	50.76	1.82	50.76	1.82
<b>DOE4-2</b>	3536	50.28	1.6	50.28	1.6
<b>DOE4-3</b>	3768	49.44	1.52	49.44	1.52
<b>DOE4-4</b>	3114	51.62	2.08	51.62	2.08

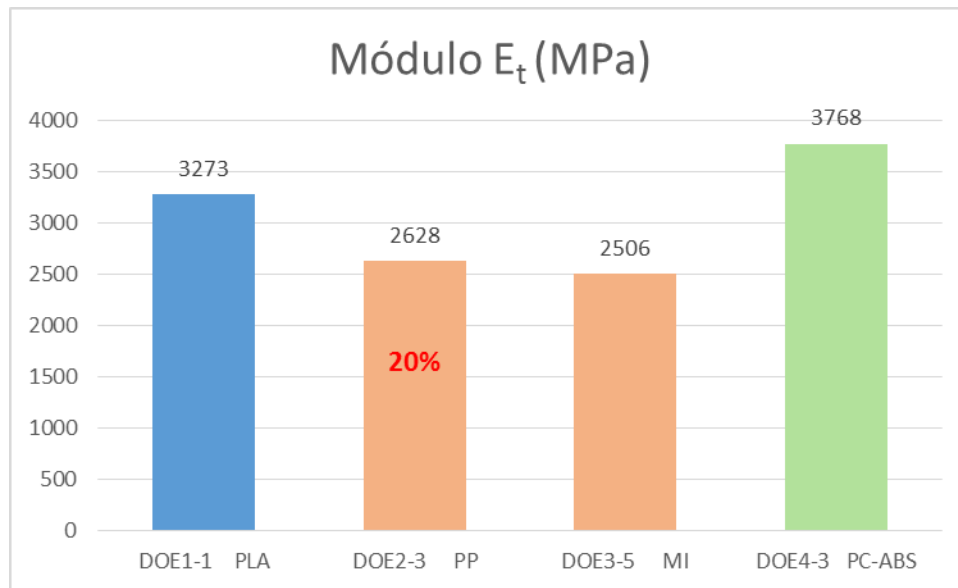
<b>DOE4-5</b>	3366	52.08	1.74	52.08	1.74
<b>DOE4-6</b>	3650	21.546	0.624	21.546	0.624

Por último, el módulo aumenta considerablemente en el caso del DOE4, sobrepasando en algunos casos el del PLA natural, haciendo de éste un material más dúctil, a pesar de tener valores de impacto muy bajos. Al igual que en los casos anteriores, la presencia del cloisite ayuda a mejorar la ductilidad del material.

De acuerdo con los resultados presentados en las pruebas de impacto, se eligió la combinación de cada sistema más conveniente de acuerdo a sus propiedades y características, por lo que en la Tabla 18, se muestran los resultados de tensión de los materiales seleccionados:

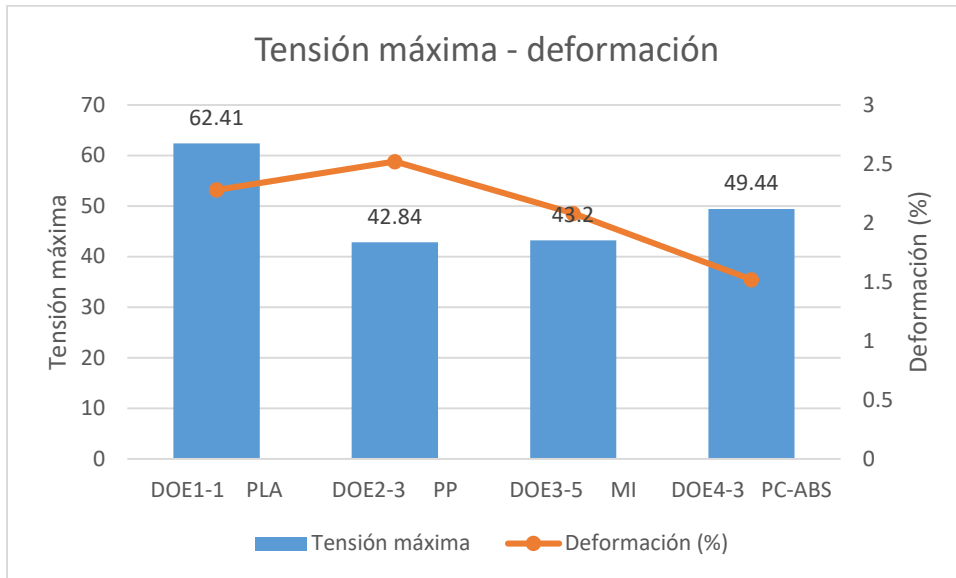
*Tabla 18. Comparación de los mejores resultados de tensión de cada sistema*

<b>Muestra</b>	<b>Módulo Et</b>	<b><math>\sigma_m</math></b>	<b><math>\epsilon_m</math></b>	<b><math>\sigma_b</math></b>	<b><math>\epsilon_b</math></b>
	MPa	MPa	%	MPa	%
<b>DOE1-1 PLA</b>	3273	62.41	2.28	54.34	4.5
<b>DOE2-3 PP</b>	2628	42.84	2.52	41.5	2.72
<b>DOE3-5 MI</b>	2506	43.2	2.08	17.08	3.56
<b>DOE4-3 PC-ABS</b>	3768	49.44	1.52	49.44	1.52



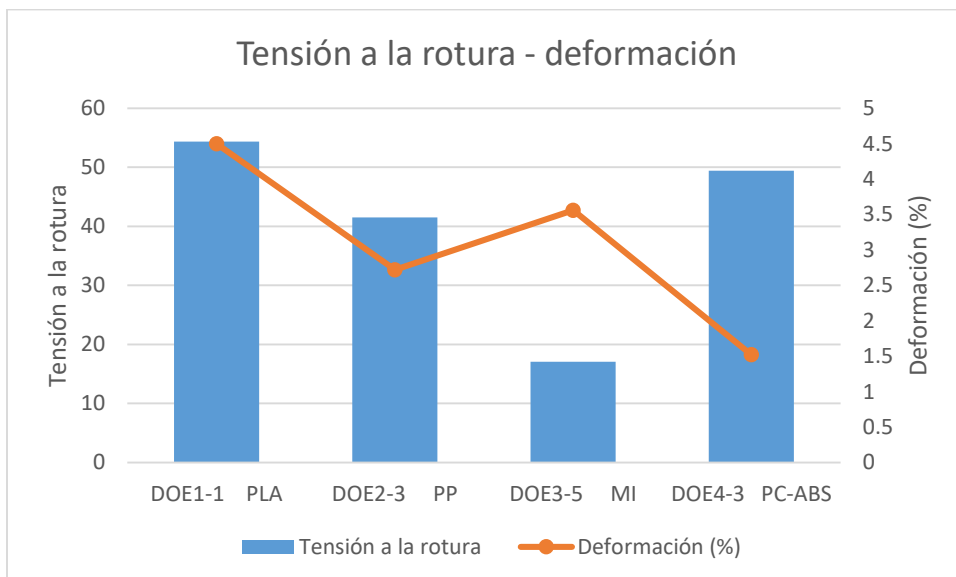
*Figura 36. Comparación del módulo de elasticidad del mejor resultado de cada sistema*

El módulo de elasticidad indica la relación entre la tensión aplicada a la probeta y la deformación que sufre, lo cual permite conocer la rigidez del material. En la Figura 36, se observan los resultados de tensión de los materiales seleccionados, de los cuales podemos decir que no tienen un gran impacto en su módulo de tensión al ser combinados con otros materiales. Experimentalmente, la mezcla con mejores propiedades es la 4-3, mientras que la mezcla 2-3 tiene un módulo aumentado un 89% más con respecto al Polipropileno original, lo cual mejora éste polímero, sin embargo, no es mayor que el del PLA natural. En cuanto a la mezcla con modificador de impacto, sus propiedades de rigidez se ven afectadas un 23% menos que la resina base debido al uso del trietil citrato. Un plastificante se utiliza para mejorar la procesabilidad y flexibilidad del material, sin embargo éste permite que exista una mayor facilidad en el deslizamiento de las cadenas del polímero al que es agregado, y a su vez, mayor volumen libre, lo que causa una disminución en el módulo de Young.



*Figura 37. Comparación de Tensión máxima - deformación*

Similar a las pruebas de impacto, se obtienen datos de la deformación producida en las probetas en función al esfuerzo máximo que se les aplica. En la Figura 37 se puede observar que la mezcla con Polipropileno presenta una mayor deformación al ser estirada, lo que muestra a éste material como un material dúctil y resistente a la tensión.



*Figura 38. Comparación de Tensión a la rotura - deformación*

Así mismo, los datos de tensión a la rotura nos proporcionan información del comportamiento del material. En la Figura 38, se observan gráficamente el valor máximo

de la tensión en relación a la deformación justamente antes de la rotura. Los resultados de la tensión a la rotura son similares en comparación a los de tensión máxima, pues de los 3 sistemas combinados el de PC/ABS es el que tiene mayor valor, sin embargo se reconoce la poca deformación que presenta. En cuanto a la mezcla con modificador de impacto, a pesar de tener un valor muy bajo de tensión, su resistencia a la deformación o ductibilidad es relativamente buena en comparación a los otros 2 sistemas combinados y al PLA sin aditivos.

### 3.3. Ensayos térmicos

Después de elegir al material más conveniente de cada sistema (DOE2-3 para el sistema de polipropileno, DOE3-5 para el sistema con modificador de impacto y DOE4-3 para el sistema de PC/ABS) de acuerdo a sus propiedades y características, se realizaron las pruebas complementarias con ellos.

#### 3.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para determinar las transiciones térmicas de los materiales poliméricos que componen la muestra por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo a la norma ASTM D3418, con un intervalo de condición de prueba de 25°C a la temperatura final.

En la Tabla 19 se condensan los resultados obtenidos para cada una de las muestras.

*Tabla 19. Resultados de DSC de los materiales seleccionados*

<b>Muestra</b>	<b>T<sub>g</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>max</sub><sup>Cristalización</sup></b> <b>(°C)</b>	<b>ΔH<sup>Cristalización</sup></b> <b>(J/g)</b>	<b>T<sub>fusión</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>ΔH<sub>fusión</sub></b> <b>(J/g)</b>
<b>PLA Natural</b>	54.71	111.01	26.25	145.41	25.42
<b>PP Natural</b>	No presenta	114.89	95.27	161.41	85.93
<b>PC Natural</b>	104.68	No presenta			
<b>DOE2-3 PLA-PP</b>	50.84	97.12	10.77	161.89	56.01

<b>DOE3-5 PLA-MI</b>	33.00	99.70	21.59	144.26	22.39
<b>DOE4-3 PLA-PC/ABS</b>	49.56	108.85	21.11	139.4	22.00

Los resultados obtenidos para las mezclas se muestran en las figuras siguientes. Cabe mencionar que los termogramas corresponden a los ciclos de enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento (a 10°C/min) dado que el primer ciclo de calentamiento sirve para borrar la historia térmica del material.

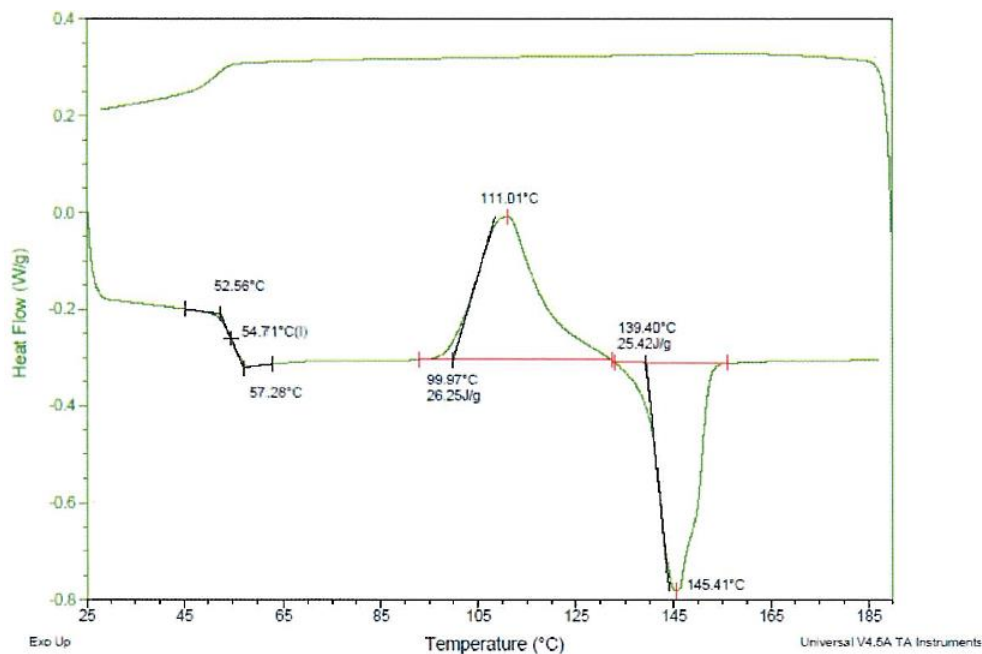
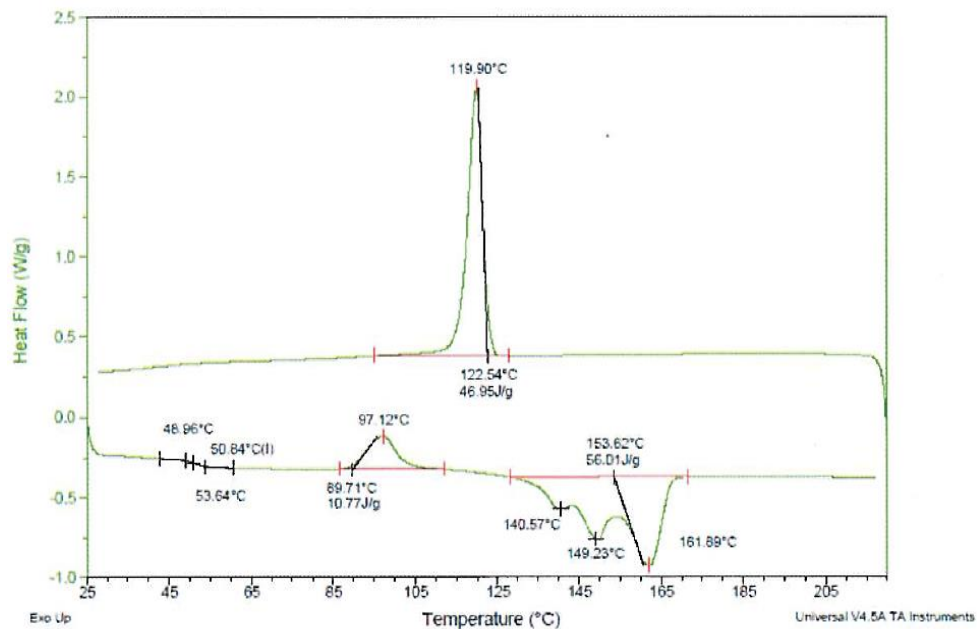


Figura 39. Termograma de enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento del PLA

A pesar de que el PLA generalmente es un polímero semicristalino, gracias al análisis de DSC se puede discernir la muestra de las distintas familias del PLA. De acuerdo a los resultados de la Tabla 19 y al termograma mostrado en la Figura 39, el PLA 7001D posee un rango de temperatura de transición vítrea de 52 a 57°C, lo que ayuda a reconocerlo como un polímero con presencia de monómeros D-lactida, por lo que reduce su temperatura, es decir, rectificando la temperatura y propiedades de la muestra (Nangeroni, 2013), encontramos que el PLA 7001D es un polímero semicristalino con un porcentaje

considerable del isómero D-lactida, que lo posiciona como un PLA equilibrado (estereoquímicamente hablando en comparación con otros grados de ácido láctido fabricados con exceso de D-lactida o L-lactida) de alto peso molecular. Esto ocurre por la fermentación del ácido láctico, pues es una molécula quiral, lo que hace que tenga 2 formas ópticamente activas, provocado por el tipo de microorganismo que se utilizó para su producción.

Para los polipropilenos, la temperatura de transición de la zona vítrea varía desde  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $0^{\circ}\text{C}$  dependiendo de la familia empleada. Dado a que la muestra virgen de polipropileno utilizada para esta experimentación es un homopolímero, se estima que su  $T_g$  es de  $0^{\circ}\text{C}$ , lo cual explica que no se reporte en los resultados. Así mismo, en el caso de la muestra de PC/ABS virgen se descartan los resultados de cristalización y fusión debido a que los dos materiales de su aleación son de naturaleza amorfa, lo que quiere decir que al enfriarse las cadenas del polímero se agrupan de forma desordenada, reduciendo el grado de contracción y orden en el polímero frío, aumentando sus propiedades mecánicas y térmicas.



*Figura 40. Termograma de enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento para DOE2-3  
PLA-PP*

En la Figura 40 se observa que la temperatura de transición va de un rango de 46 a  $54^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, es decir, que la  $T_g$  de la mezcla es mucho mejor que la del polipropileno

normal, y no tiene una diferencia muy grande en comparación al PLA, lo que hace que ésta mezcla tenga ventajas térmicas sobre el polipropileno, sin embargo, sigue siendo una baja temperatura debido a la constitución de las cadenas del polímero, pues al ser lineales, sus temperaturas de transición son bajas en comparación con los polímeros amorfos. Esto, a su vez, explica la baja temperatura de cristalización de la mezcla, pues al ser sus cadenas menos ramificadas que otro tipo de polímeros, no requieren de una gran energía para ordenarse al cristalizar o para pasar al estado líquido.

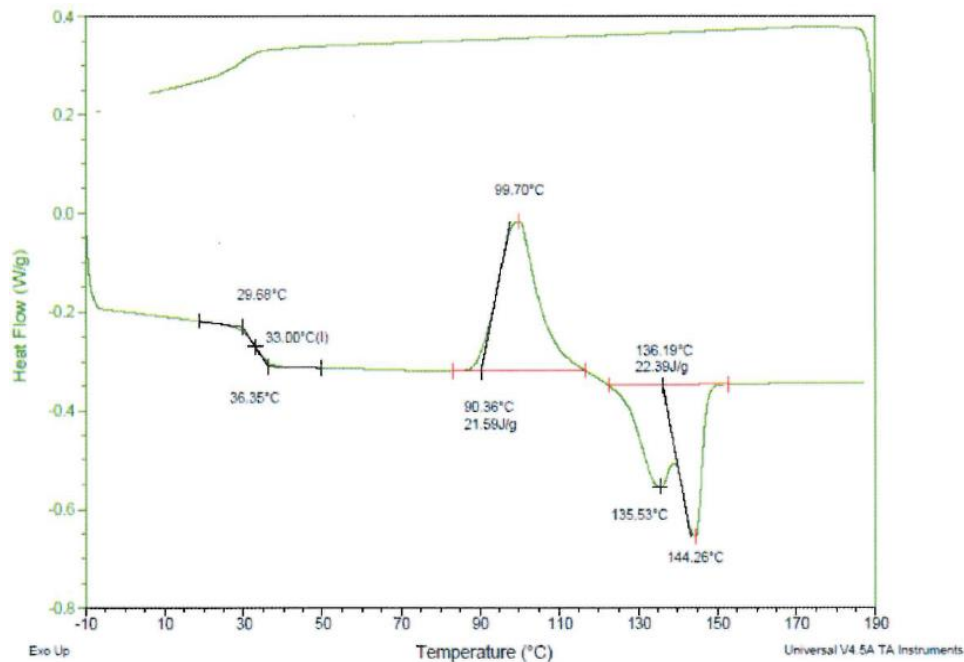


Figura 41. Termograma de enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento para DOE3-5 PLA-MI

Para la muestra DOE3-5 con modificador de impacto, la transición vítrea se presenta en un rango de temperatura de 26 a 33°C, lo que quiere decir que tiene la Tg más baja de todos los sistemas. A pesar de que es la mezcla que tiene mejores propiedades mecánicas, su temperatura de trabajo es bastante baja, lo que limita las aplicaciones de la misma. Éste fenómeno ocurre porque se utilizó un plastificante a base de ésteres de citrato, pues se ha comprobado en diversos estudios (Labrecque, et al., 1997) que puede afectar directamente la temperatura de transición vítrea de las mezclas de PLA en las que se encuentra, aun cuando sus propiedades mecánicas son acrecentadas.

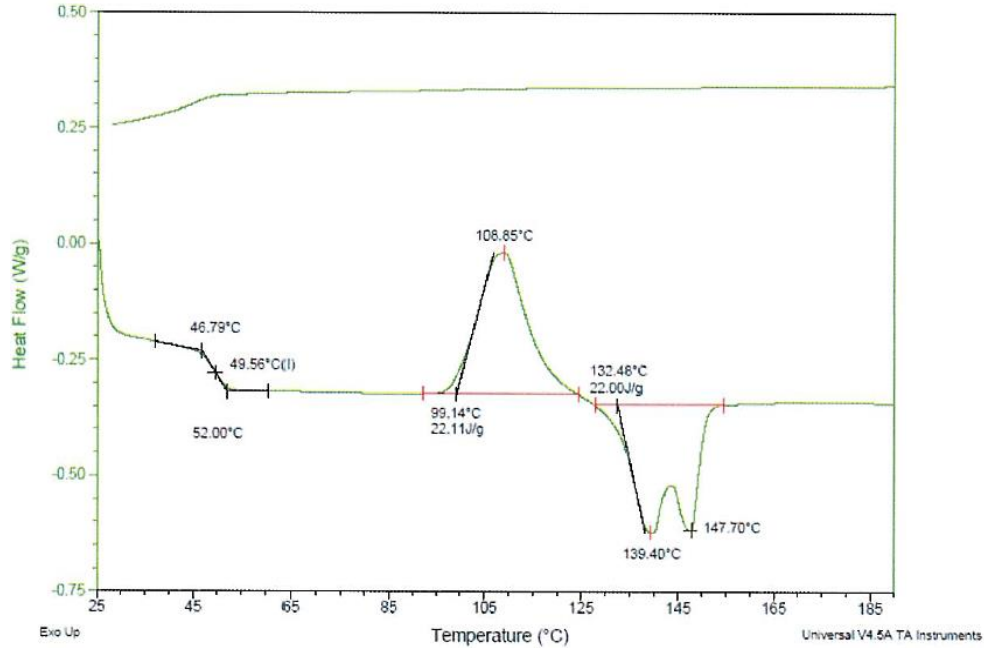


Figura 42. Termograma de enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento para DOE4-3 PLA-PC/ABS

Finalmente, para el DOE4-3 mostrado en la Figura 42, al igual que en las propiedades mecánicas, las térmicas tienen un decremento considerable con respecto al ácido poliláctico, lo cual puede explicarse debido a la afinidad que tuvieron las dos matrices poliméricas debido al ABS, la falta de un compatibilizante, entre otras razones.

### 3.3.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para determinar los porcentajes de composición y temperaturas de descomposición por análisis termogravimétrico (TGA), se ocupó la norma ASTM E1131. Los resultados condensados del TGA se muestran en la Tabla 20.

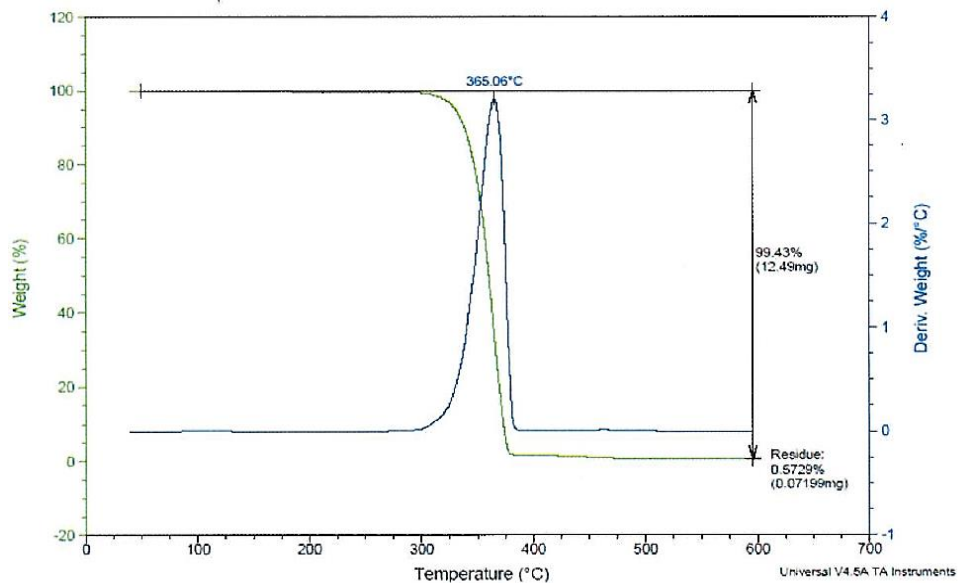
Tabla 20. Resultados del análisis termogravimétrico de los materiales seleccionados

Muestra	Tmax 1 (°C)	Tmax2 (°C)	Tmax 3 (°C)	Residuo @ 600°C (%)
<b>PLA Natural</b>	365.06			0.57

<b>PP Natural</b>	440.69			0.17
<b>PC Natural</b>	499.46			19.59
<b>PLA + PP</b>	360.72	433.73		3.60
<b>PLA + MI</b>	197.40	366.72	441.18	2.07
<b>PLA + PC</b>	374.39	488.63		7.92

Para esta prueba, podemos observar las temperaturas de descomposición de los materiales ensayados en la Tabla 20, donde existen 1, 2 o 3 temperaturas máximas dependiendo del número de componentes de cada mezcla, es decir, solo hay una temperatura máxima para el PLA natural, sin cargas o aditivos, mientras que para el sistema con PC/ABS existen 2, que representan a cada resina de esa mezcla.

Los termogramas obtenidos se muestran a continuación:



*Figura 43. Termograma de TGA del PLA*

En la Figura 43 se muestra la curva de calentamiento para el PLA virgen. Como la muestra contiene solo un material polimérico, se muestra el cambio de peso cuando se descompone el PLA a una temperatura de 365°C, mientras que existe un porcentaje de 0.6% en peso de residuos, contemplados como partículas contaminantes o de metales del procesamiento.

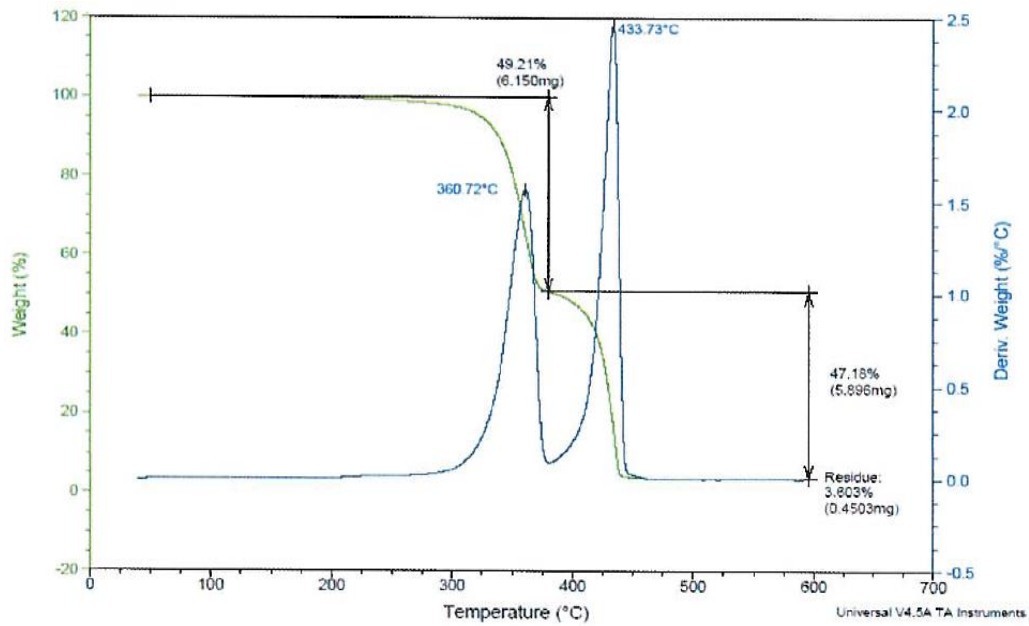


Figura 44. Termograma de TGA del DOE2-3 PLA-PP

Para el DOE-3 de la Figura 44 existen 2 temperaturas de degradación, la primera de 360°C que corresponde al PLA mientras que la segunda es del polipropileno con un valor de 434°C, descomponiéndose así más del 96% de la muestra con una proporción equilibrada entre ambos componentes, con un remanente de arcilla.

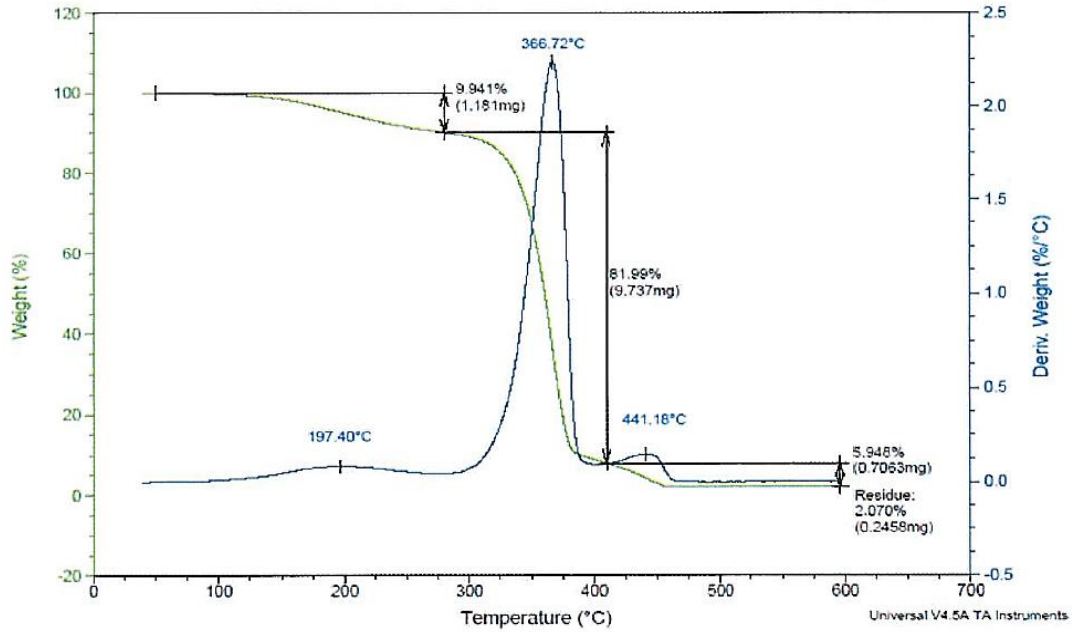


Figura 45. Termograma de TGA del DOE3-5 PLA-MI

En cuanto al DOE3-5, se muestran 3 temperaturas de descomposición de la materia, que son del trietil citrato a 197°C, seguido del PLA con una temperatura de 367°C, y finalmente a 441°C el modificador de impacto, puesto que contiene butadieno y estireno, corresponde al último en degradarse. El porcentaje sobrante concierne al silicio del cloisite.

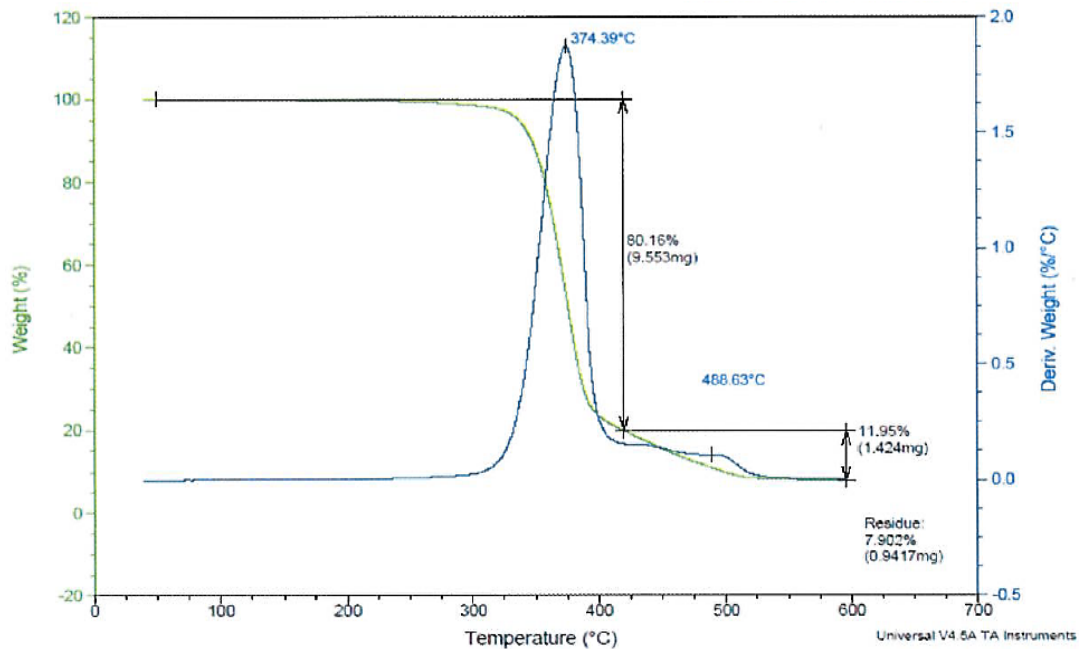


Figura 46. Termograma de TGA del DOE4-3 PLA-PC/ABS

Finalmente, en el DOE4-3 la temperatura de 374°C corresponde a la degradación del Pla, mientras que el restante degradado a 489°C pertenece al PC/ABS. Los remanentes contienen una combinación de cloisite y compuestos de la aleación de policarbonato con ABS.

*Tabla 21. Resultados del porcentaje y composición de los termogramas*

Muestra	Porcentajes de descomposición (%)				Masa (mg)				
	T <sub>max1</sub>	T <sub>max2</sub>	T <sub>max3</sub>	Residuo	T <sub>max1</sub>	T <sub>max2</sub>	T <sub>max3</sub>	Residuo	Total
<b>PLA</b>	99.4208			0.5792	12.4930			0.0720	12.565
<b>PP</b>	99.831			0.169	12.8163			0.0217	12.838
<b>PC/ABS</b>	80.41			19.59	10.502			2.558	13.06
<b>PLA-PP</b>	49.21	47.187		3.603	6.1503	5.8974		0.4503	12.498
<b>PLA-MI</b>	9.941	82.041	5.948	2.07	1.1806	9.7432	0.7064	0.2458	11.876
<b>PLA-PC/ABS</b>	80.16	11.938		7.902	9.553	1.4227		0.9417	11.917

De los resultados de la Tabla 21, podemos comprobar la composición de cada sistema. En primer lugar, se analizan los resultados de las resinas naturales; el PLA y PP, como ya fue mencionado, al ser resinas sin aditivos tienen una sola temperatura de descomposición, y los residuos, que son relativamente insignificantes, podrían ser partículas de contaminantes externos como resultado del proceso de extrusión, polvos, entre otros.

En el caso de la aleación del PC/ABS, se observa que existe un 20% de residuos, que teóricamente no deberían de existir o, como en el caso anterior, ser mínimos. Sin embargo, la aleación contiene un retardante de flama no halogenado que implica que no puede ser descompuesto a menos de 600°C, de acuerdo a los residuos resultantes.

Tomando como base los resultados de las resinas naturales, en el caso del DOE2-3 comprobamos la existencia del PLA que se descompone en primer lugar, dando paso al

polipropileno en segundo, ambos con agente acoplante adherido, mientras que los residuos del 3.6% corresponden al Cloisite agregado.

Así mismo, en el DOE4-3 se descompone el PLA con una temperatura ligeramente mayor a la de la resina natural, al mismo tiempo que la aleación de PC/ABS descompone 10°C menos que su resina base; una explicación para este fenómeno es la adhesión que tuvieron las resinas en este sistema, pues se han hecho estudios en los que se mezclan PLA con ABS o con PLA sin necesidad de aditivos para su mayor compatibilidad. Al igual que en el PC/ABS natural, no existe la su descomposición completa debido al retardante, que se muestra contenido en los residuos con la arcilla utilizada.

En cuanto al DOE3-5, el primer material que se descompone es el trietil citrato en su totalidad, después el PLA y al final los restos del modificador de impacto, mientras que el 2.07% de residuos corresponde al porcentaje de cloisite que se le agrego a la mezcla.

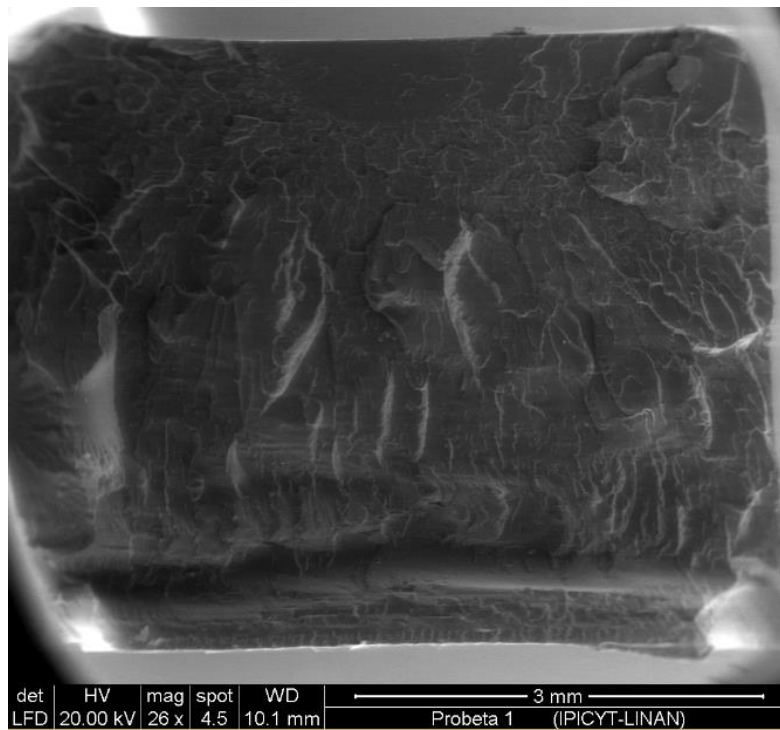
Si bien los resultados arrojados no demuestran los porcentajes exactos teóricos de las mezclas, se aproximan demasiado a ellos mostrando una baja desviación, y rectifican la composición de cada sistema, lo que nos ayuda a verificar la buena manufactura, el bajo nivel de fallas y el proceso de producción de los pellets elaborados.

#### 3.4. Microscopía Electrónica de barrido

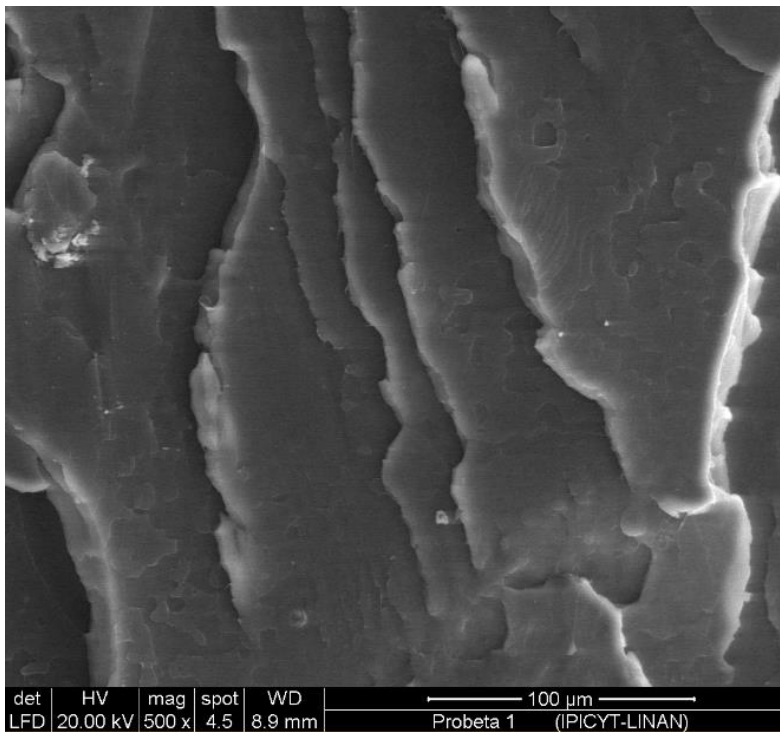
Para las pruebas de SEM, se utilizaron las probetas de tensión elaboradas anteriormente, fueron expuestas a nitrógeno líquido por 20 minutos y fracturadas para no provocar efectos no deseados al cortarlas. Antes de su exposición al microscopio, fueron recubiertas con partículas de Au.

A continuación, las imágenes obtenidas.

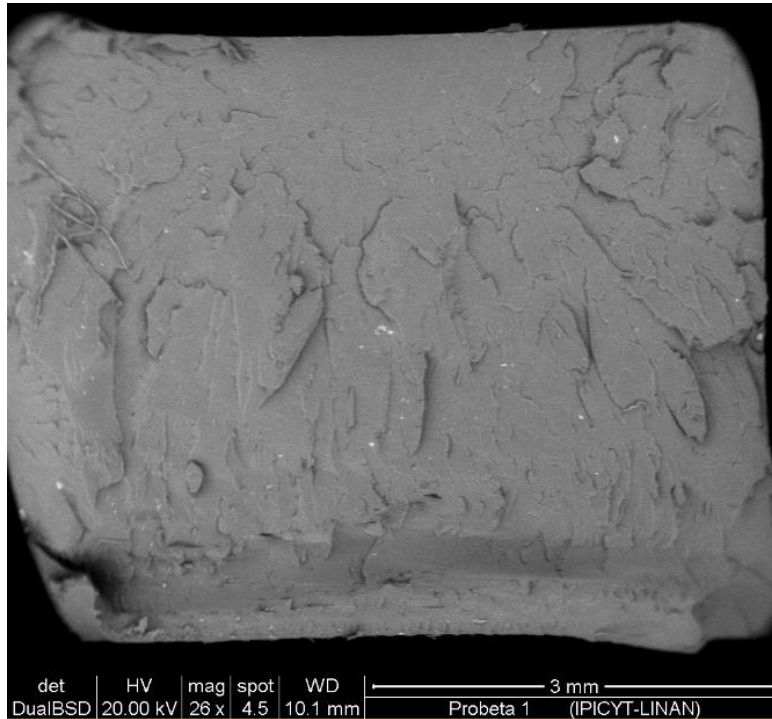
DOE1-1 PLA 7001D



*Figura 47. Superficie fracturada de probeta de PLA*

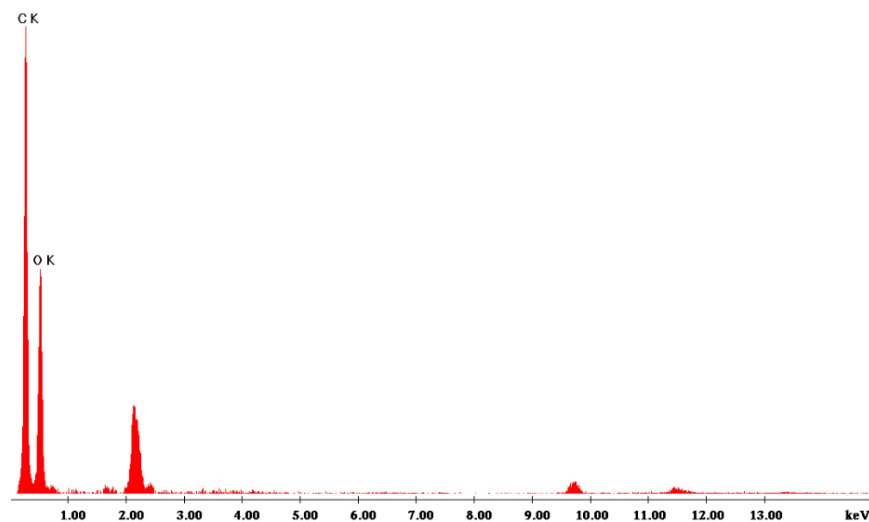


*Figura 48. Superficie de probeta de PLA (x500)*



*Figura 49. Probeta de PLA con partículas (x26)*

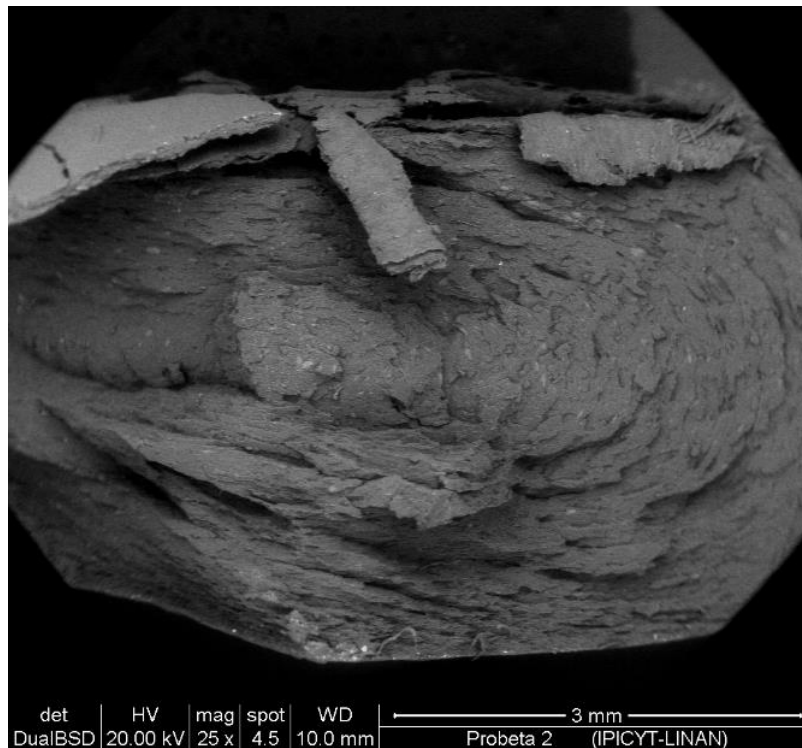
De las imágenes anteriores, podemos deducir que la probeta de PLA natural no tiene ningún tipo de aleación o cargas agregadas. En la Figura 48, a 500 aumentos, podemos ver que la probeta solo tienen ligeros efectos mecánicos de corte, sin embargo no afecta la visibilidad de la misma; se observan algunas partículas blancas en distintos puntos de la probeta, al igual que en la Figura 49, sin embargo, se descarta cualquier tipo de aditivo agregado.



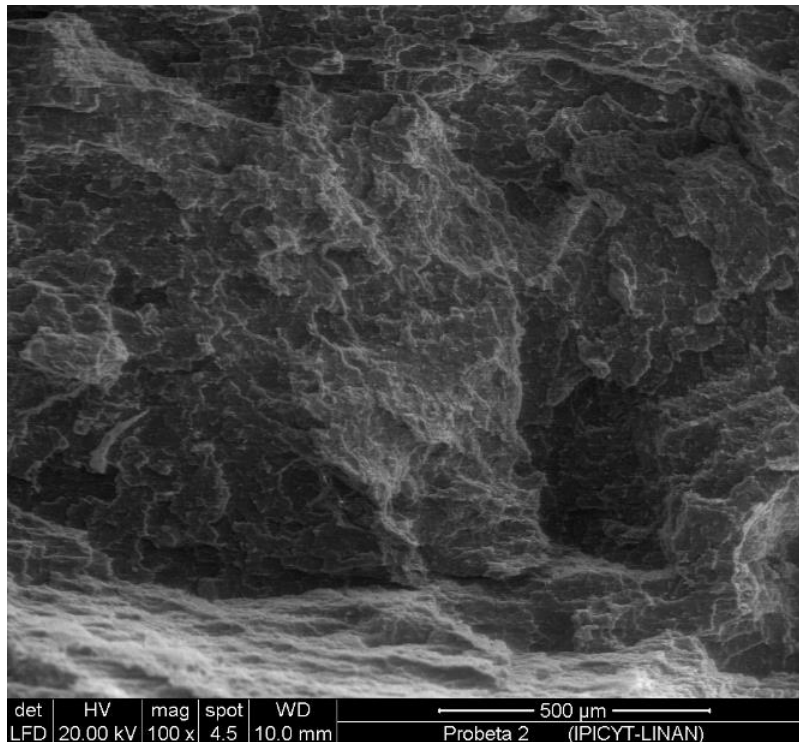
*Figura 50. Análisis elemental de probeta de PLA*

Para comprobar la composición, en el análisis elemental de la Figura 50 observamos la composición mayoritaria de C y O, es decir, el polímero base, mientras que los picos extras representan metales como aluminio, que pueden ser resultado del procesamiento y las herramientas mecánicas que se utilizaron en la extrusión del plástico, sin descartar algún tipo de contaminación externa, como polvos o partículas que se adhirieron antes de la valoración.

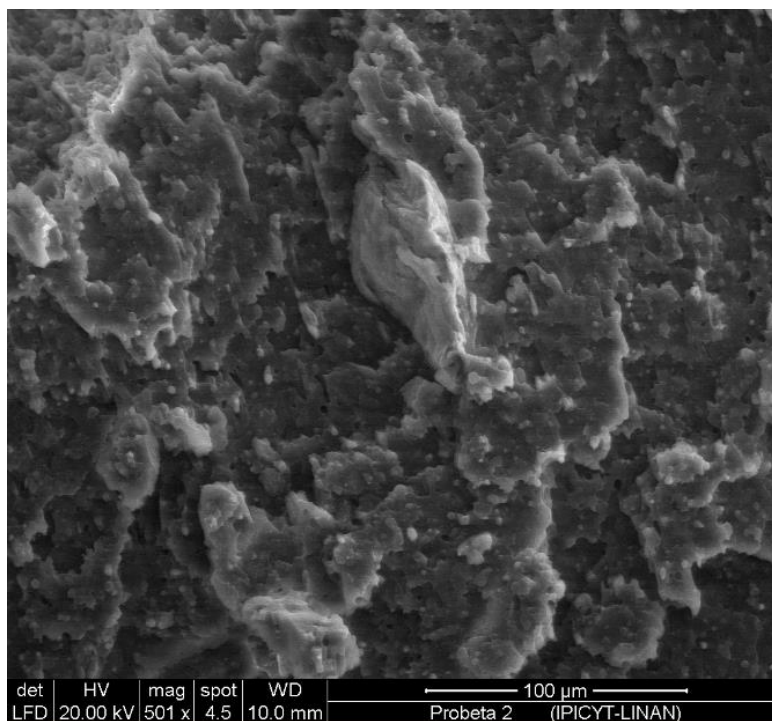
DOE2-3 PLA con polipropileno



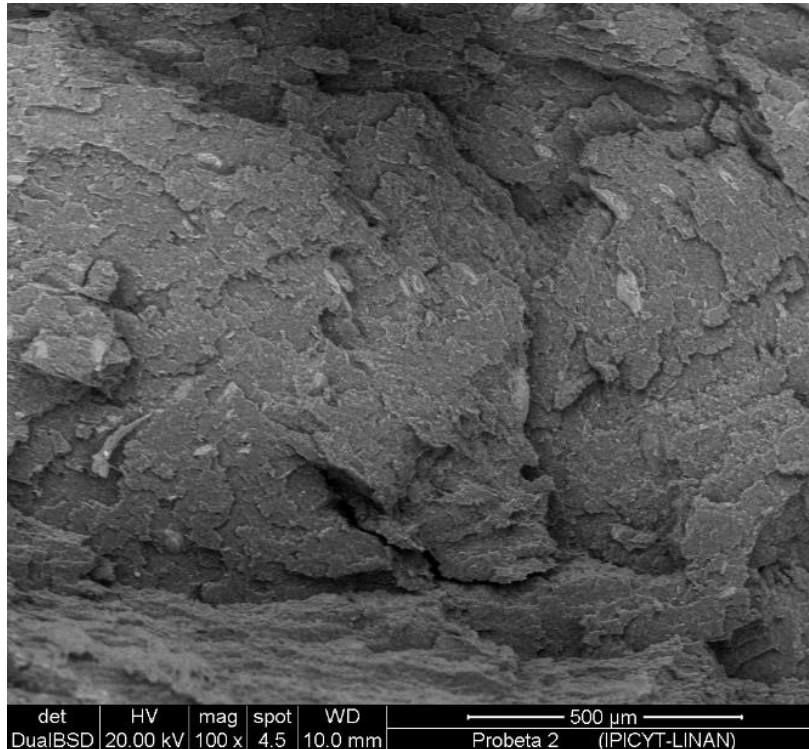
*Figura 51. Fractura de probeta DOE2-3 PLA-PP*



*Figura 52. Superficie de probeta DOE2-3 PLA-PP (x100)*



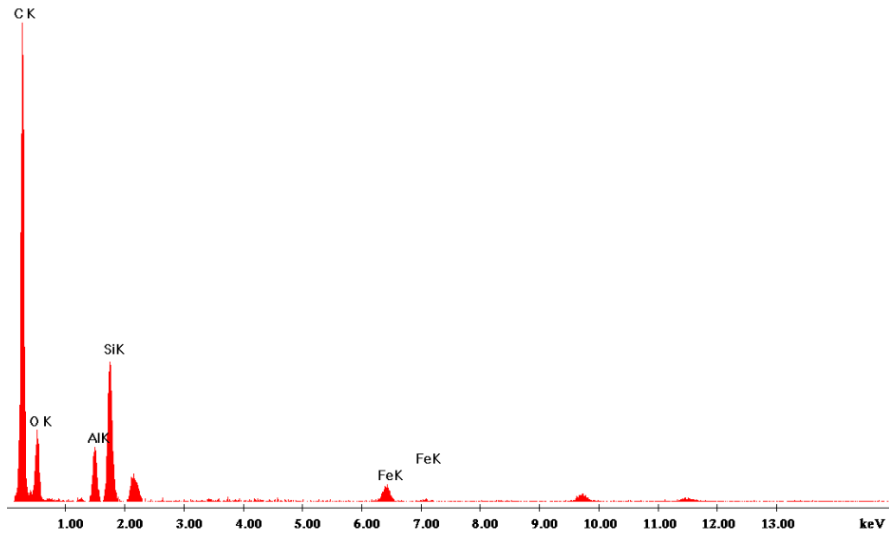
*Figura 53. Partícula destacada de probeta DOE2-3 PLA-PP*



*Figura 54. Dispersión de partículas en probeta DOE2-3 PLA-PP*

En el segundo caso, podemos observar que el material resultante del sistema con polipropileno no presenta cambios de material bruscos, es decir, las resinas están bien mezcladas (Figura 51). No obstante, en la Figura 52 se pueden apreciar pequeños agujeros en la superficie, lo que nos dice que existe una afinidad insuficiente con respecto a las plateletas de cloisite. A pesar de eso, el polímero resultante tiene un buen acoplamiento entre resinas.

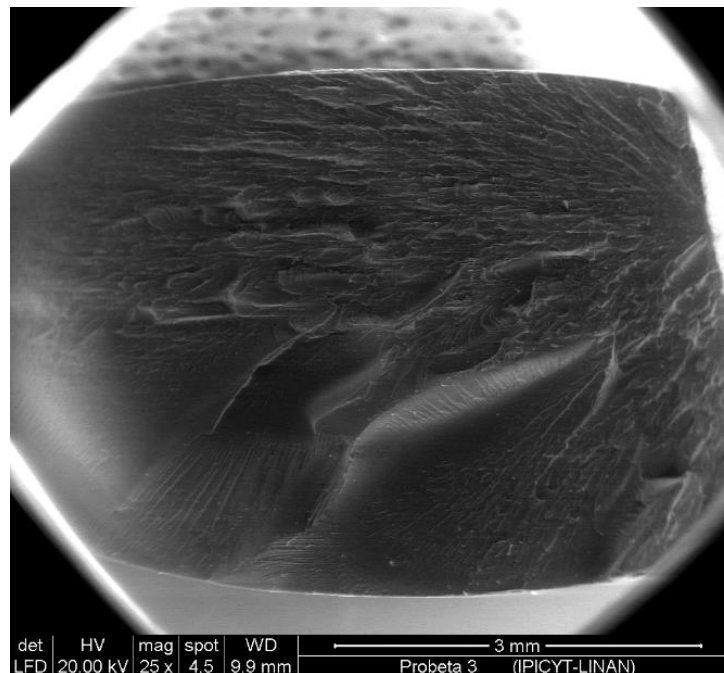
En la Figura 53 se observa una partícula compuesta de silicio peculiarmente grande, su tamaño es de aproximadamente 50 μm, que nos indica que existen aglomerados de cloisite en la probeta, sin embargo, éstos son ocasionales, pues a pesar de que no tienen una excelente afinidad con respecto al cloisite, en la Figura 54 las partículas se perciben dispersas y con un tamaño aceptable.



*Figura 55. Análisis elemental de probeta DOE2-3 PLA-PP*

En el análisis elemental de la Figura 55 observamos que, similar al caso del PLA natural, la mayor composición es de los polímeros mezclados, además de comprobar la adición del cloisite con la presencia del silicio, incluyendo pequeñas cantidades de contaminantes como fierro o aluminio, presentes en las herramientas utilizadas para el procesamiento.

DOE3-5 PLA con modificador de impacto



*Figura 56. Superficie fracturada de probeta DOE3-5 PLA-MI*

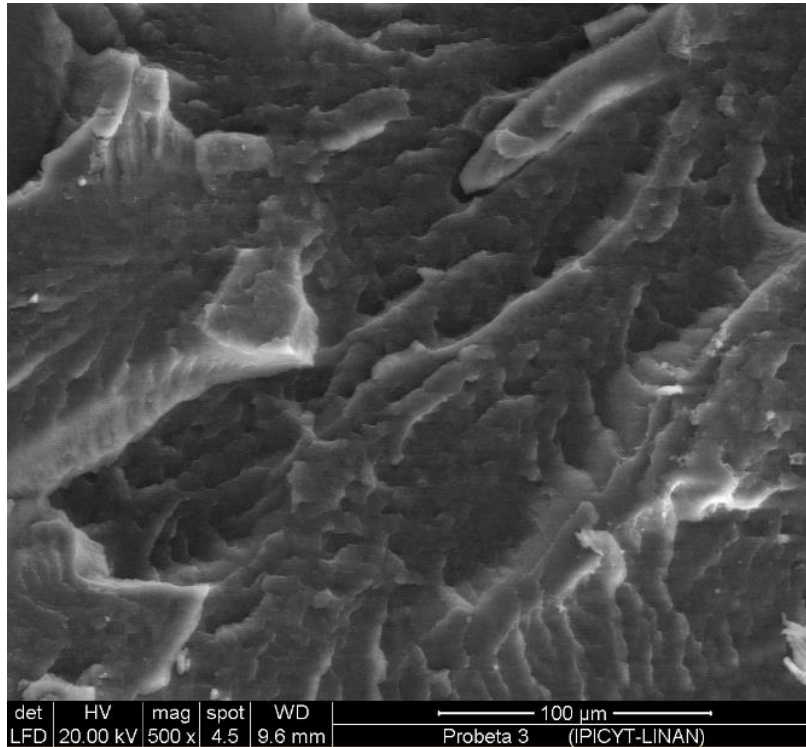


Figura 57. Superficie fracturada de probeta DOE3-5 PLA-MI (x500)

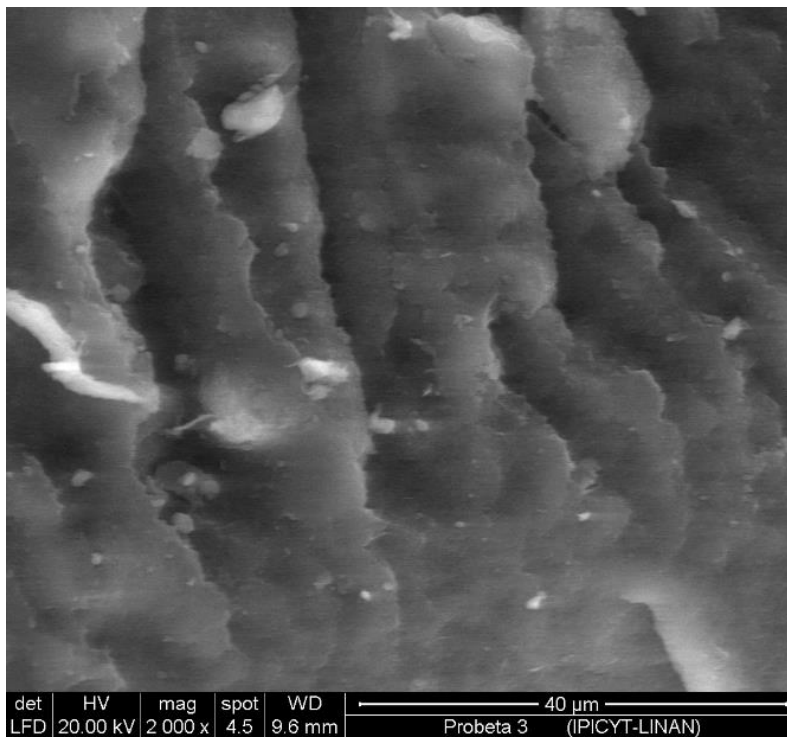


Figura 58. Partículas en probeta DOE3-5 PLA-MI (x2000)

En la mezcla de PLA con el modificador de impacto y un plastificante, se aprecia que su consistencia es homogénea. Observando la Figura 58, se observan algunas partículas aglomeradas de cloisite y modificador de impacto con un tamaño aproximado de 10  $\mu\text{m}$ , es decir, éste material tiene un alto nivel de exfoliación debido a que el cloisite tiene cadenas cortas de grupo alquilo, lo que no da origen a interacciones no deseadas de cadenas cortas ni provocando aglomeramientos por lo mismo.

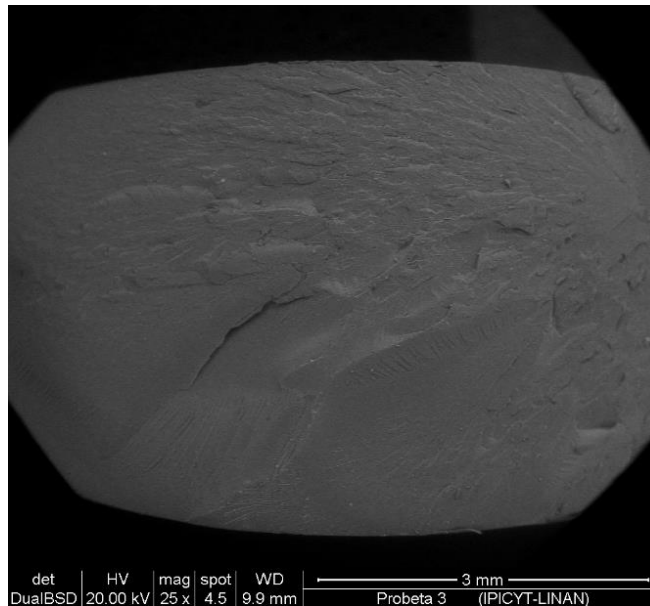


Figura 59. Fractura en probeta DOE3-5 PLA-MI (x25)

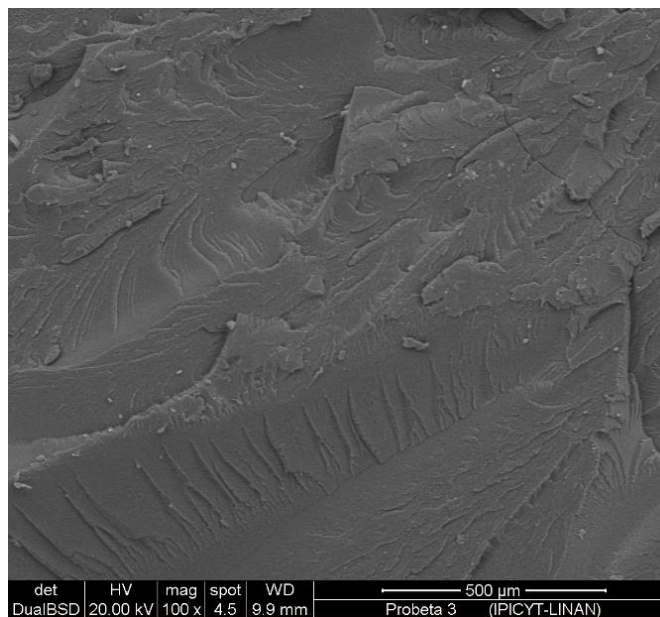
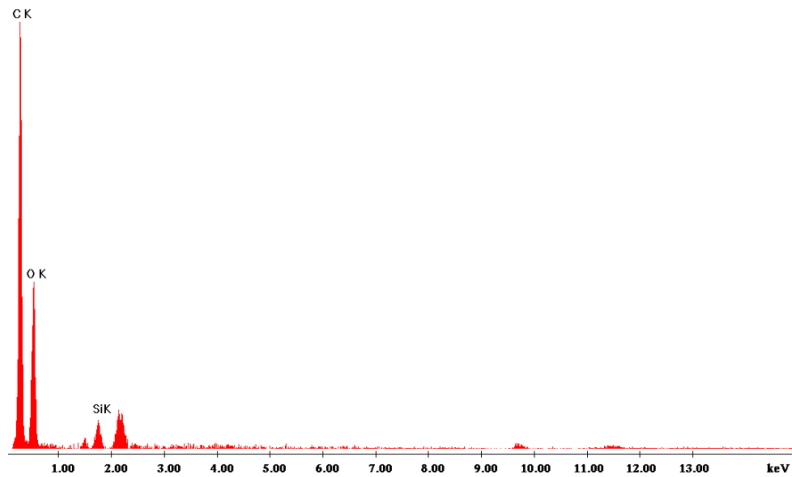


Figura 60. Dispersión en probeta DOE3-5 PLA-MI (x100)

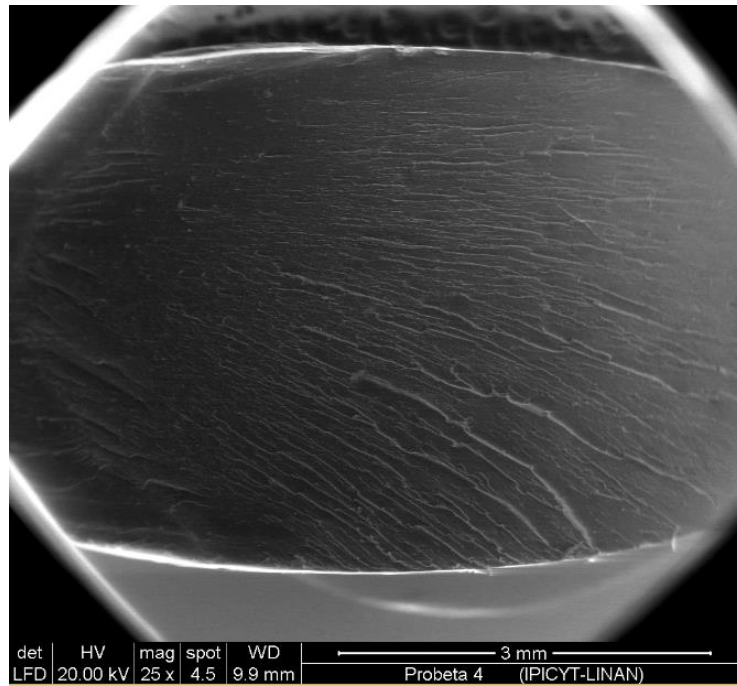
La dispersión de los materiales en la mezcla puede apreciarse en la Figura 60, los efectos mecánicos son muy pocos, lo que nos ayuda a apreciar que no existen aglomerados perceptibles, y la afinidad entre la resina y los aditivos es muy buena. El hecho de utilizar un modificador de impacto especialmente diseñado para el PLA y el cloisite con mejores resultados comprobados para éste, contribuye a la buena adhesión en la matriz polimérica.



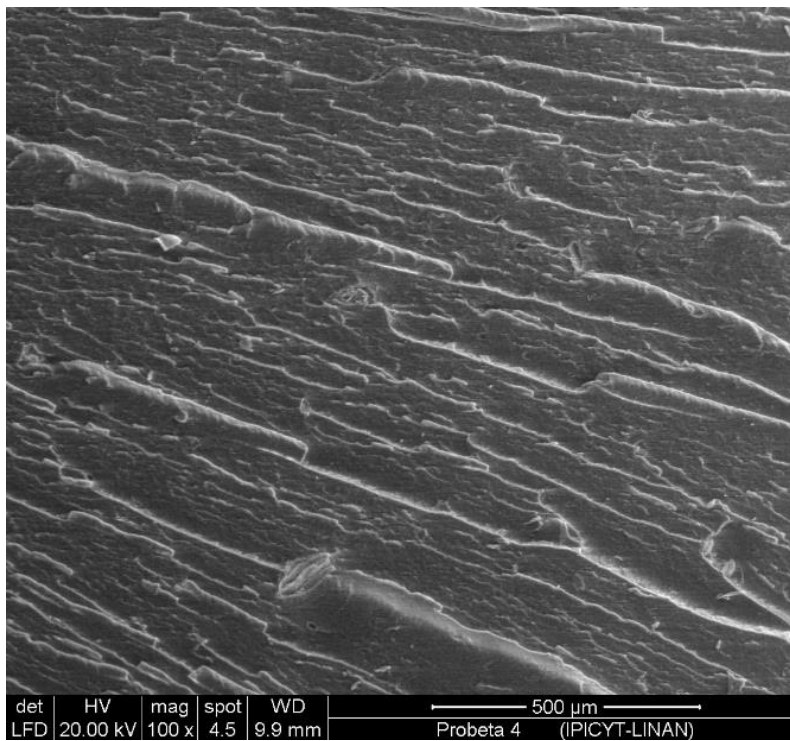
*Figura 61. Análisis elemental de probeta DOE3-5 PLA-MI*

En el análisis de la Figura 61 podemos cerciorar la matriz polimérica con el plastificante y modificador de impacto en la sección de Carbono y oxígeno, mientras que la montmorillonita destaca en el apartado de silicio. Al igual que en las probetas anteriores, existe un nivel de metales muy bajo debido a la extrusión.

DOE4-3 PLA con PC/ABS



*Figura 62. Superficie fracturada de probeta DOE4-3 PLA-PP/ABS*



*Figura 63. Superficie fracturada de probeta DOE4-3 PLA-PP/ABS (x100)*

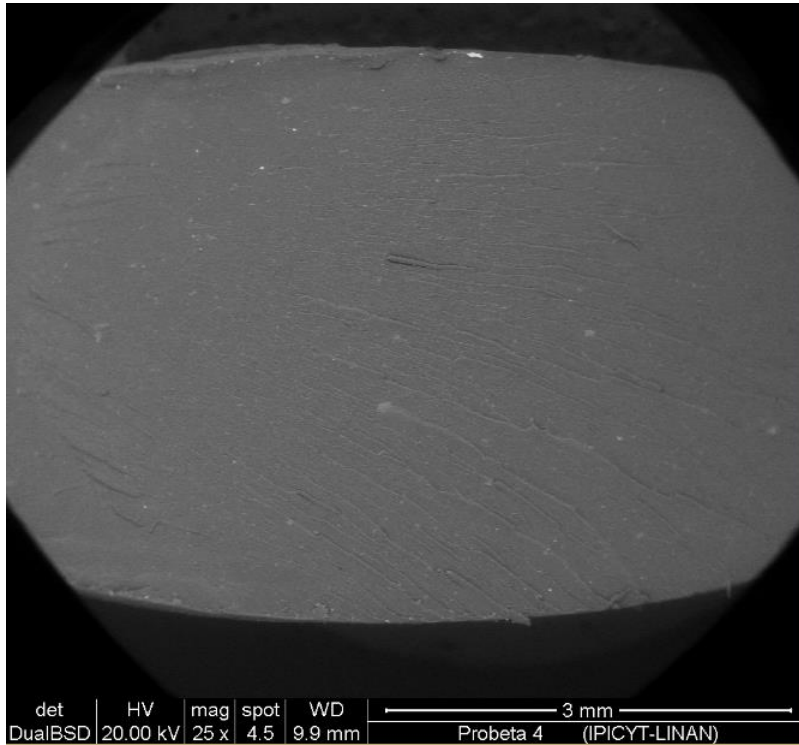


Figura 64. Fractura en probeta DOE4-3 PLA-PP/ABS

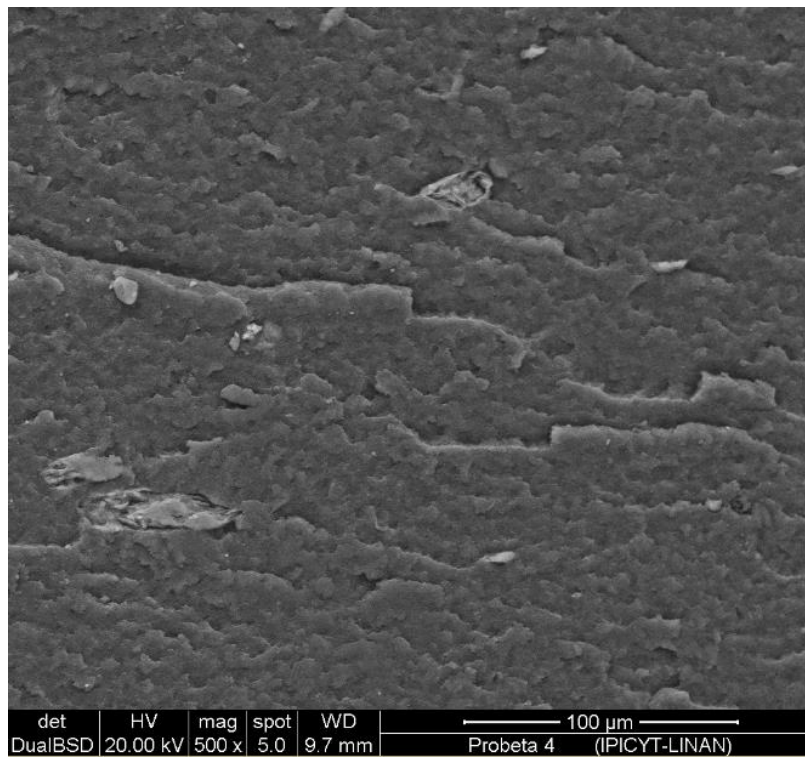
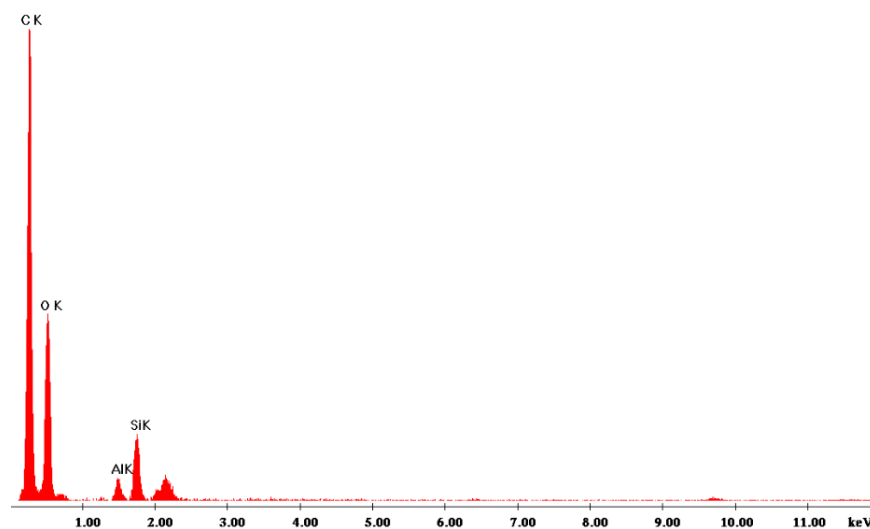


Figura 65. Dispersión de partículas en probeta DOE4-3 PLA-PP/ABS

El último material analizado fue el DOE4-3 de PLA con la aleación de PC/ABS; en una revisión rápida de la Figura 63, la apariencia de la mezcla es homogénea y las resinas no presentan separación física entre ellas, la superficie demuestra un solo material plástico. Sin embargo, en la Figura 64 se aprecian pequeños puntos blancos dispersos en el material, lo que representa aglomerados de partículas. Si amplificamos la imagen, observamos en la Figura 65 algunos acumulados de cloisite en la matriz polimérica que son de un tamaño relativamente grandes en comparación con la muestra pasada, de aproximadamente 25 a 50  $\mu\text{m}$ , que nos indica una deficiencia de distribución de carga.



*Figura 66. Análisis elemental de probeta DOE4-3 PLA-PP/ABS*

En el análisis elemental mostrado en la Figura 66 observamos que la materia elemental de la muestra está conformada de carbono y oxígeno, es decir, del polímero, mientras que el cloisite está representado como silicio. Al igual que en muestras anteriores, se encuentran algunas partículas contaminantes debido al procesamiento del plástico.

Gracias al microscopio utilizado, se realizó un análisis químico por espectroscopía de dispersión de energía (EDS) para saber la composición de la muestra, desarrollado en seguida.

Tabla 22. Porcentaje atómico de las muestras

Elemento	PLA 7001D	DOE2-3 PLA-PP	DOE3-5 PLA-MI	DOE4-3 PLA- PC/ABS
<b>C K</b>	64.11	82.06	67.3	68.49
<b>O K</b>	35.89	14.8	32.3	30.35
<b>AlK</b>		0.88		0.35
<b>SiK</b>		1.88	0.4	0.81
<b>FeK</b>		0.38		
<b>Total</b>	100	100	100	100

De la Tabla 22, es posible realizar un análisis estequiométrico. En primera instancia, el PLA 7001D muestra una composición del 64% de carbono y 35% de oxígeno, es decir, que por cada átomo de oxígeno en la muestra existen 2 de carbono. De acuerdo a la fórmula condensada del PLA que es  $(C_3H_4O_2)_n$ , lo que significa que el 60% de éste es carbono, los valores del EDS se aproximan a los teóricos, reiterando su composición química con una disimilitud de  $\pm 5\%$ .

En el DOE2-3 se muestran valores más altos de carbono. El polipropileno tiene la fórmula  $(C_3H_6)_n$ , lo cual a simple vista ayuda a entender que habrá una mayor concentración de carbono al omitir el oxígeno en su composición. Al sumar ambas matrices poliméricas referimos que aproximadamente el 75% de la mezcla está compuesta por carbono, sin incluir el aditivo para la afinidad de los polímeros, que a pesar de no tener datos de fabricación exactos, se predice estar compuesto de carbono al igual que el Cloisite, lo que significa que al menos el 80% de la muestra contiene este elemento. Existe la presencia de hierro, que anteriormente se dedujo un contaminante debido al procesamiento del material.

Para el caso del PLA con un modificador de impacto, se conoce que en el trietil citrato existen 12 átomos de carbono por cada 7 de oxígeno, además de los aditivos, se podría reconocer más del 60% de la mezcla en carbono. Mientras que el DOE4-3 contiene la aleación de 2 polímeros, el policarbonato  $(C_{16}H_{14}O_3)_n$  y el ABS  $(C_{15}H_{17}N)_n$ , existe un

aproximado teórico de al menos 6 moléculas de carbono por cada una de oxígeno, lo que difiere bastante en el EDS.

A pesar de que es un análisis para el reconocimiento de la composición química, no se puede predecir completamente las cantidades exactas debido a varias razones, como la falta de información de los componentes que en algunos casos se mantiene confidencial por la empresa proveedora, la aproximación teórica que se realiza dependiendo de los materiales poliméricos principales en la mezcla, pero principalmente por el tipo de estudio realizado, pues al tener un punto para cuantificación muy pequeño, de , no es referente a toda la mezcla. Si bien la mezcla debería ser completamente homogénea, como en el caso del DOE1-1 de PLA virgen donde los valores son muy aproximados a los teóricos, no existe una dispersión endémica de los materiales en cada punto de la mezcla, la exfoliación de los aditivos no alcanza valores altos y por lo mismo no puede ser la misma concentración de los elementos en un punto ligeramente alejado al que se hizo la prueba. Aunque la prueba ayuda a la comprobación de los componentes en las mezclas, los resultados son menos precisos que los del análisis termogravimétrico, pues el TGA se basa en el peso y consumo total de la muestra dependiendo de la temperatura, mientras que el EDS de la microscopía toma los valores de un punto al azar, y éste puede representar a la muestra si es homogéneo o dar valores no precisos al no ser uniforme, es decir, no todas las mediciones son igualmente probables.

### 3.5. Proceso de degradación

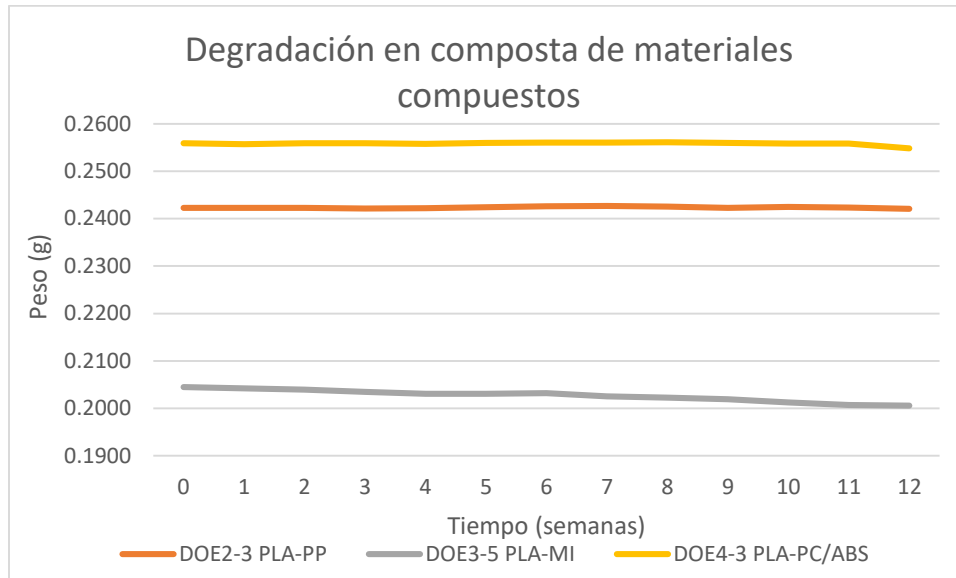
#### 3.5.1. Composta

El proceso de degradación en composta se efectuó por 12 semanas al aire libre en una composta básica, con la finalidad de probar los resultados en base a un proceso que pueda estar al alcance de todos sin características específicas de composición. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 23.

Tabla 23. Resultados de degradación en composta por 12 semanas

Tiempo (semanas)	0	2	4	6	8	10	12	Peso perdido (g)	% en peso degradado
	Peso de la muestra (g)								
<b>DOE1-1 PLA</b>	0.5435	0.5441	0.5438	0.5446	0.5443	0.5440	0.5443	0.0008	0.146
<b>DOE1-2 PP</b>	0.3200	0.3201	0.3199	0.3200	0.3197	0.3194	0.3194	-0.0006	-0.183
<b>DOE1-3 PC/ABS</b>	0.4169	0.4170	0.4169	0.4171	0.4171	0.4170	0.4170	0.0001	0.014
<b>DOE2-3 PLA-PP</b>	0.2422	0.2422	0.2422	0.2426	0.2426	0.2425	0.2421	-0.0002	-0.078
<b>DOE3-5 PLA-MI</b>	0.2045	0.2040	0.2031	0.2032	0.2023	0.2012	0.2006	-0.0039	-1.919
<b>DOE4-3 PLA- PC/ABS</b>	0.2559	0.2559	0.2558	0.2560	0.2561	0.2558	0.2548	-0.0011	-0.417

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 23, podemos observar que los materiales compuestos pierden muy poco de su peso con respecto al peso inicial. A pesar de que es muy poco el porcentaje perdido, se puede hacer un análisis de acuerdo a las características de cada mezcla: se esperaba una menor pérdida de peso en la mezcla con polipropileno, al ser este último un polímero que no se degrada. Como el policarbonato y ABS tienen cierta afinidad al agua contenida en la humedad del aire, y en este caso de la tierra, se puede concluir que el ligero porcentaje degradado se debe a ésta característica de ambos materiales en conjunto con el PLA.



*Figura 67. Degradación en composta de materiales compuestos*

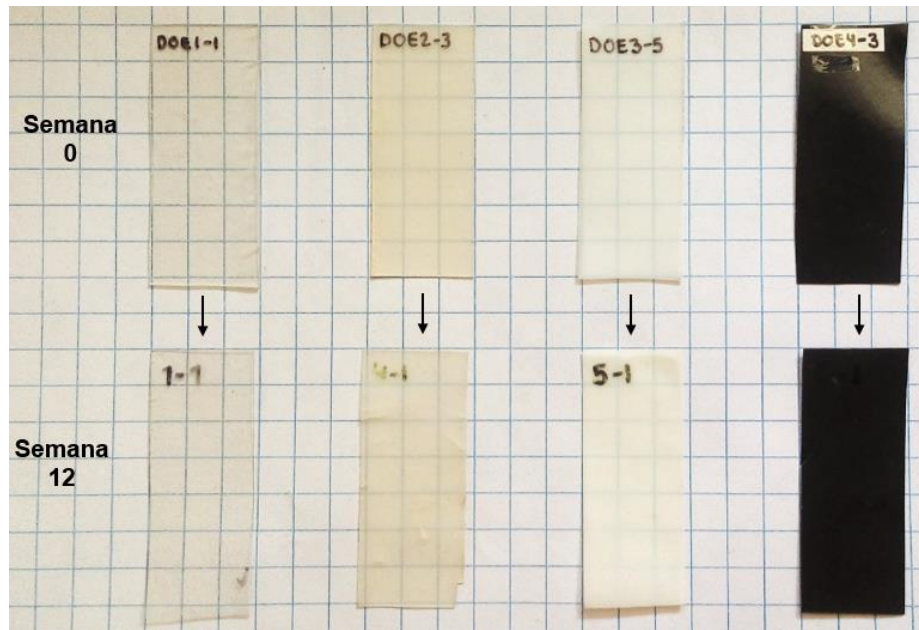
Como se observa en la Figura 67, en el caso del DOE3-5 con modificador de impacto, aun cuando es casi despreciable, el porcentaje de degradación es más grande que el resto de las muestras, lo que nos indica que en un mayor tiempo de análisis éste material podría ser degradado completamente.

Es sabido que la velocidad de degradación del PLA está relacionada con su peso molecular, su procesamiento y exposición a tratamientos químicos, la temperatura y condiciones ambientales de exposición, entre otros factores, además de que existe un menos porcentaje de descomposición entre degradación en suelos o compostas en comparación con otros métodos, como la hidrólisis.

A pesar de mostrar un muy ligero cambio de peso en las muestras del material compuesto con PLA, es casi imperceptible, por lo cual se podría tomar incluso como el error experimental al que se expuso la prueba. Para mejorar la degradación en suelo de los materiales que contienen PLA en este experimento, se sugiere la introducción de inoculantes o agentes de descomposición como microorganismos, bacterias y hongos para una mejor maduración de la composta, mientras que para una mayor velocidad de descomposición del material podrían agregarse organismos en la tierra para el consumo de la materia orgánica como lombrices y hormigas.

Además de la adición de organismos, es recomendable que los materiales se dejen por un periodo de tiempo mayor a los 6 meses para apreciar los cambios físicos y químicos en ellos. El control de la temperatura y la humedad en la composta fue un factor prejudicial

para el análisis, pues a pesar de procurar una humedad constante en el medio, manualmente y con ayuda de las lluvias, la temperatura ambiente del lugar de experimentación (Lerma, Estado de México) fue de un rango de 17 a 25°C, mientras que la temperatura de la composta fue en promedio de 21°C. Es esencial para la degradación del ácido poliláctico la presencia del agua en conjunto con la temperatura, por lo que en la composta se comprueba que a pesar de que las muestras están en contacto indirecto con el agua, no produce cambios perceptibles en su peso.



*Figura 68. Apariencia de los materiales al inicio y final del proceso de biodegradación por composta*

La apariencia de las probetas sometidas a biodegradación por composta no presentó una diferencia significativa en su aspecto al final del proceso en comparación con las representadas en la semana 0, como se observa en la Figura 68, a excepción del DOE4-3, debido a la exposición del sol. Si bien la probeta estaba al interior de la composta, se encontraba al aire libre, y esta fue afectada por el contacto los rayos UV emitidos por el sol; el PC y ABS pueden tener afectaciones en su composición debido a la exposición de estos rayos, lo que hizo que el material que contenía esta aleación se fragilizara más rápido que el PLA natural. En cuanto a los demás materiales, solo presentan ligeros daños debido al lavado, transporte e introducción a la composta cada semana, sin afectar de forma considerable su estado físico.

### 3.5.2. Hidrólisis

La descomposición en agua efectuada se realizó con una solución de un pH neutro que asemeja las condiciones del agua simple así como las del cuerpo humano, a 3 temperaturas diferentes de fácil acceso para un análisis básico: 37°C, 54°C y la temperatura ambiente esperada de 20 a 25°C. Para visualizar el efecto de la degradación, se considera la pérdida de peso total y parcial. Los resultados se muestran en seguida.

Tabla 24. Resultados de degradación por hidrólisis a  $T_{amb}$ , 37°C y 54°C

Tiempo (semanas)		0	2	4	6	8	10	12	Peso perdido	% en peso degradado
		Peso de la muestra (g)								
<b>DOE1-1 PLA</b>	$T_{amb}$	0.6325	0.6282	0.6326	0.6334	0.6330	0.6326	0.6330	0.0005	0.07
	37°C	0.5123	0.5121	0.5222	0.5131	0.5127	0.5123	0.5091	-0.0032	-0.55
	54°C	0.4753	0.4751	0.4742	0.4351	0.3854	0.3320	0.2916	-0.1837	<b>-37.97</b>
<b>DOE1-2 PP</b>	$T_{amb}$	0.3268	0.3268	0.3267	0.3266	0.3268	0.3266	0.3266	-0.0002	-0.06
	37°C	0.3297	0.3298	0.4297	0.3296	0.3297	0.3296	0.3296	-0.0001	-0.03
	54°C	0.3427	0.3427	0.3425	0.3420	0.3407	0.3390	0.3381	-0.0046	-1.35
<b>DOE1-3 PC/ABS</b>	$T_{amb}$	0.3874	0.3912	0.3874	0.3877	0.3875	0.3874	0.3875	0.0001	0.02
	37°C	0.3758	0.3757	0.3757	0.3760	0.3757	0.3756	0.3757	-0.0001	-0.04
	54°C	0.4840	0.4838	0.4841	0.4843	0.4841	0.4839	0.4839	-0.0001	-0.01
<b>DOE2-3 PLA-PP</b>	$T_{amb}$	0.1958	0.1959	0.1958	0.1961	0.1957	0.1958	0.1959	0.0002	0.08
	37°C	0.1843	0.1842	0.1841	0.1842	0.1838	0.1837	0.1835	-0.0008	-0.43
	54°C	0.1895	0.1889	0.1881	0.1858	0.1800	0.1684	0.1615	-0.0279	-14.70
<b>DOE3-5 PLA-MI</b>	$T_{amb}$	0.1846	0.1843	0.1838	0.1838	0.1828	0.1819	0.1805	-0.0041	-2.19
	37°C	0.2022	0.1977	0.1962	0.1955	0.1944	0.1932	0.1902	-0.0120	-5.95
	54°C	0.2100	0.1795	0.1531	0.1358	0.1212	0.1111	0.1043	-0.1057	<b>-50.30</b>

<b>DOE3-5 PLA- PC/ABS</b>	$T_{amb}$	0.3054	0.3053	0.3053	0.3058	0.3057	0.3054	0.3055	0.0001	0.03
	37°C	0.4832	0.4833	0.4830	0.4840	0.4835	0.4831	0.4999	0.0168	3.84
	54°C	0.4294	0.4295	0.4035	0.3676	0.3454	0.3249	0.3062	-0.1232	-28.48

En la Tabla 24 se muestra el condensado de resultados de la prueba de degradación por hidrólisis a 3 diferentes temperaturas, los cuales a simple vista dan al DOE3-5 como un material con las mejores propiedades degradativas. Las temperaturas promedio registradas para los 3 experimentos fueron 23.4°C para  $T_{amb}$ , 37.7°C y 54.8°C. A continuación, cada material compuesto.

#### DOE1-1 PLA 7001D

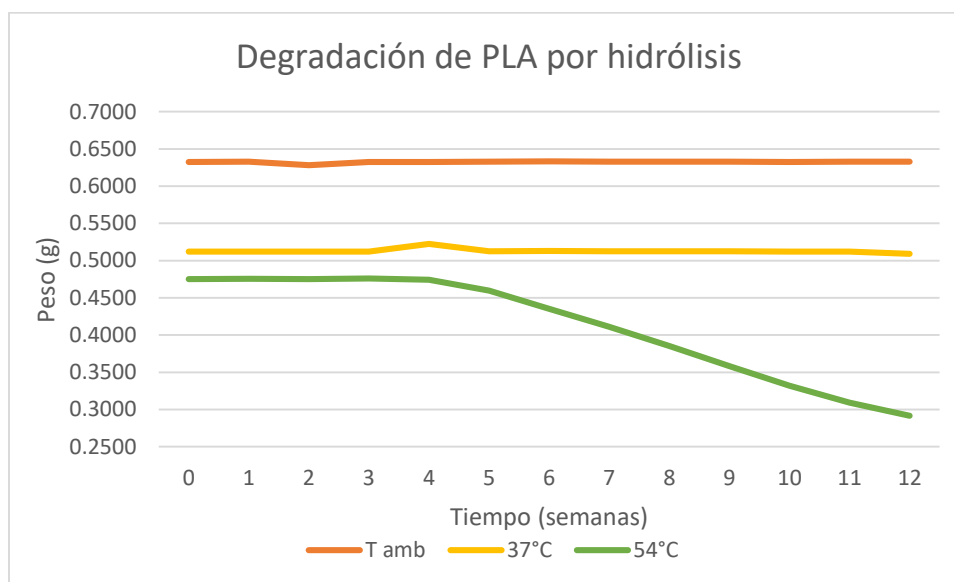


Figura 69. Degradación por hidrólisis del PLA 7001D a  $T_{amb}$ , 37°C y 54°C

En primer lugar, se analiza el PLA 7001D. A la temperatura ambiente de trabajo no se observan cambios considerables, al igual que a la 37°C, pues hay una disminución minúscula menos al 1%. Esto quiere decir que el PLA puede ser utilizado para aplicaciones bajo el agua o con humedad constante sin ser alterado en cuanto a su composición, sin embargo, su apariencia cambia. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta, se nota un cambio considerable en su peso total, lo que se comprende como la descomposición del material. Esto ocurre porque el PLA, al exponerlo a altas temperaturas, en este caso

superior a la de transición, comienza a absorber el agua del medio en el que se encuentra. Al elevar la temperatura, los enlaces covalentes de la molécula se debilitan debido al calor y se descomponen (Posada Bustamante, 1994), lo que significa que se rompen los enlaces, formando oligómeros de bajo peso molecular, los cuales se solubilizan más fácilmente.

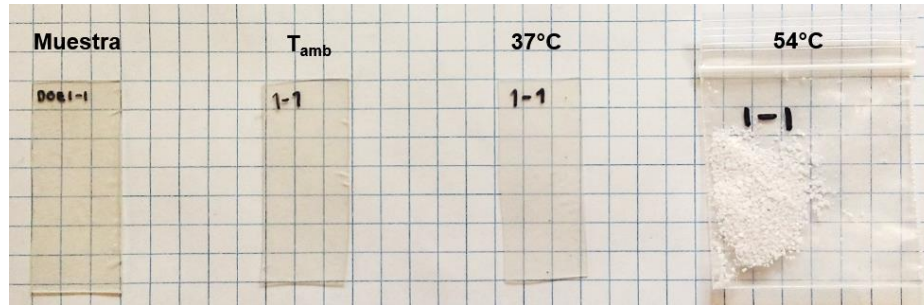


Figura 70. Apariencia final de las placas de PLA 7001D a  $T_{amb}$ , 37°C y 54°C

Como se observa, y se comprueba, en la Figura 70, las muestras de PLA no tienen cambios significativos en su apariencia y conservan la claridad y transparencia, debido a que la temperatura de la solución no es cercana a su temperatura de transición. En cambio, cuando la temperatura aumenta a 54°C comienza el proceso de degradación y en la semana 4 se fragiliza y rompe. Al aumentar el pH de la solución, la velocidad de hidrólisis aumenta, dando como resultado gránulos blancos pequeños en la semana 12 a 54°C, con una pérdida de peso del 38% en total.

### DOE2-3 PLA-PP

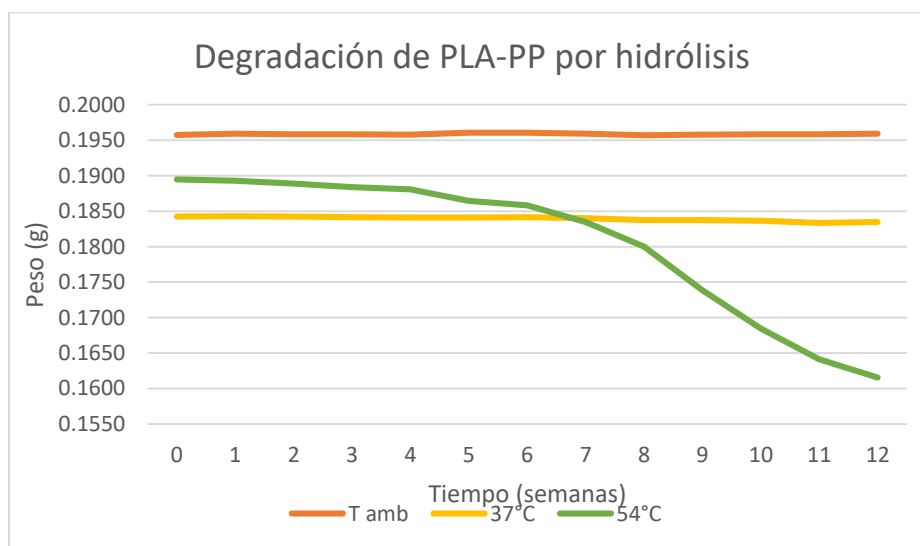
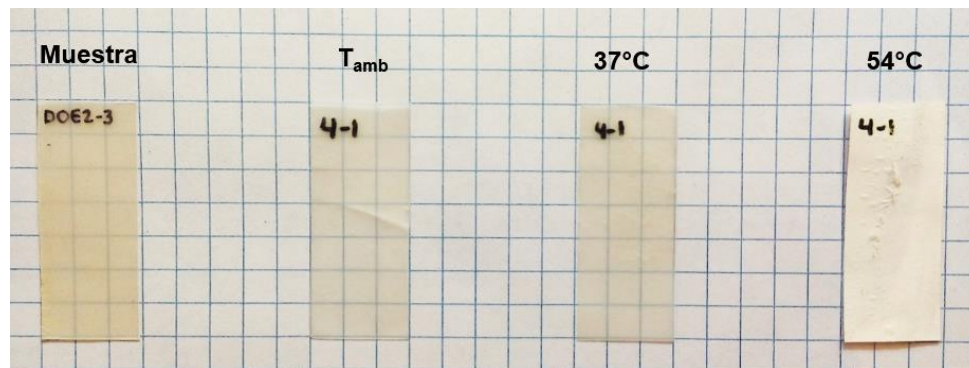


Figura 71. Degradación por hidrólisis del DOE2-3 PLA-PP a  $T_{amb}$ , 37°C y 54°C

Para la mezcla DOE2-3 de PLA con polipropileno, en la Figura 71 no se perciben los cambios a temperatura ambiente y a 37°C, mientras que al elevar la temperatura, se degrada un 14.7% de la mezcla total. Si tomamos en cuenta de los análisis anteriores la proporción de polímero en la mezcla, consideramos que ésta tiene en su totalidad 50% de PLA y 50% de polipropileno; entonces, al aludir esta relación y comparándola con el porcentaje del DOE2-3, y dado que el polipropileno no se degrada a 57°C, pues susceptible a la degradación térmica a más de 200°C por oxidación o rayos UV, podemos decir que se ha degradado un 29.4% del total de PLA contenido en la mezcla.

En contraste con el PLA virgen, los porcentajes de degradación son cercanos, sin embargo en la mezcla con PP existe una menor velocidad de descomposición, lo que puede ser explicado por la adhesión las matrices poliméricas debido al acoplante utilizado.



*Figura 72. Apariencia final de las placas del DOE2-3 PLA-PP a  $T_{amb}$ , 37°C y 54°C*

En la Figura 72 se aprecia el cambio en la apariencia de las probetas al someterlas a hidrólisis a 3 temperaturas diferentes. A pesar de que no existe un fractura visible en ninguna de las muestras, se aprecia un muy ligero cambio de color en las primeras dos temperaturas, concentrándose la tonalidad blanca en la probeta de 54°C, similar al caso del PLA virgen, sin embargo, al estar mezclado con el polipropileno, no se fragiliza fácilmente.

## DOE3-5 PLA-MI

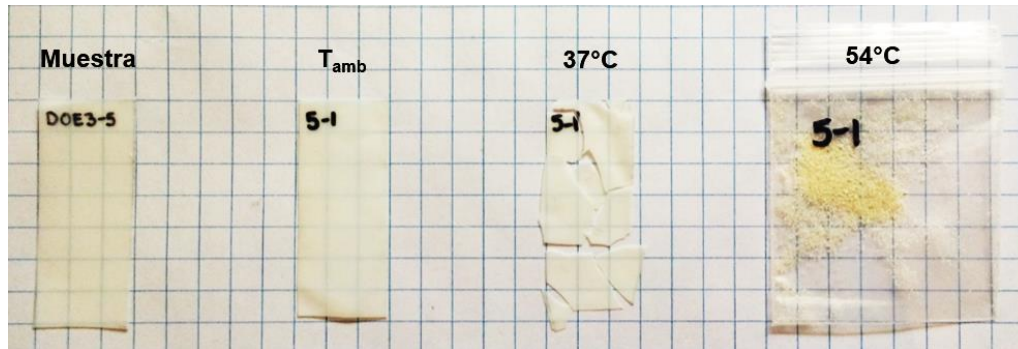


Figura 73. Degradación por hidrólisis del DOE3-5 PLA-MI a  $T_{amb}$ , 37°C y 54°C

Al analizar el DOE3-5 en la Figura 73, se observa que a temperatura ambiente no existe una disminución de peso importante, lo que nos ayuda a predecir que este material tiene una vida útil a una temperatura promedio de 23°C en medios acuosos, sin provocar su descomposición polimérica. Cuando la temperatura es de 37°C, existe una disminución del 6% en peso, pues a estas condiciones comienza el proceso de degradación debido a que se trabaja con una temperatura mayor a la de transición vítrea que presenta el material, sin embargo, no es un deceso considerablemente alto, dando a entender que a pesar de que su temperatura de descomposición es baja, no repercute en la totalidad del compuesto.

Cuando la temperatura aumenta, existe un incremento cuantioso en la velocidad de degradación del material. Se debe a varias razones, pues como es conocido, el PLA generalmente tiene una velocidad de descomposición mayor cuando está en presencia de humedad constante y temperaturas por encima de los 50°C; además, la absorción de agua por el poliácido láctico y sus propiedades dependen de la carga (arcilla) que contienen, es decir, se ha comprobado que existe un incremento de biodegradación en los nanocompuestos de PLA que contienen montmorillonita, puesto que la presencia de arcillas incrementa la hidrofiliabilidad de la matriz polimérica, permitiendo una mejor permeabilidad del agua, y así activando el proceso de degradación por hidrólisis. La alta biodegradabilidad de los compuestos con Cloisite 30B puede estar asociada a la presencia de los grupos hidroxilados de la arcilla.

Este material compuesto es el que representa una mayor pérdida de peso en comparación con los demás, pues se degrada en promedio más de la mitad de la muestra, es decir, 12% más en comparación con el PLA virgen, posicionándolo como el material con mejores propiedades mecánicas y degradativas del proyecto.

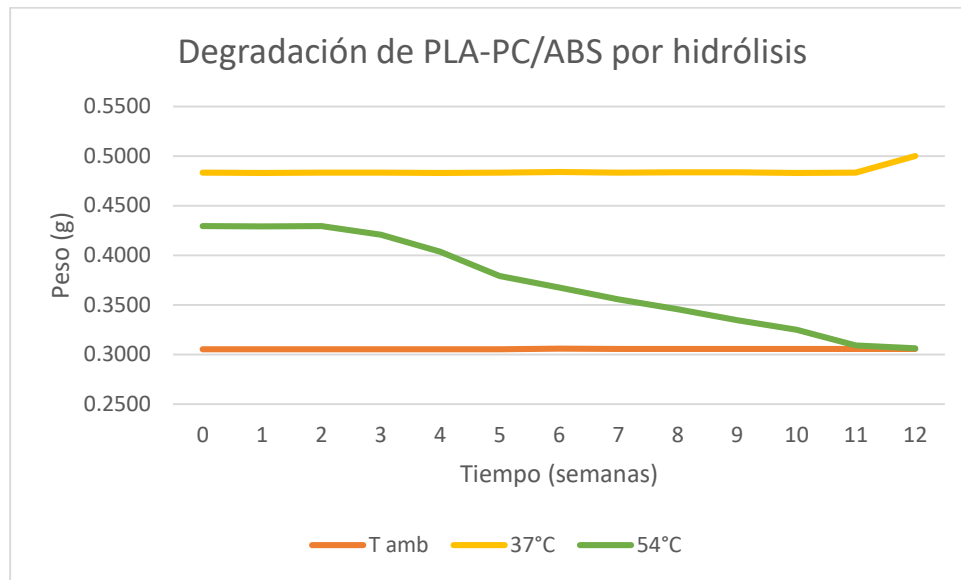


*Figura 74. Apariencia final de las placas del DOE3-5 PLA-MI a T<sub>amb</sub>, 37°C y 54°C*

Como ya se explicó, este diseño fue el más afectado en las pruebas de hidrólisis, lo que significa que tiene mayor velocidad de degradación. A temperatura ambiente la probeta cambió ligeramente de color, sin embargo no tuvo complicaciones al ser transportada o lavada, mientras que a 37°C se ve afectada, ya que es una temperatura mayor a su T<sub>g</sub>, lo que la hace susceptible a cambios en sus cadenas. Ya que el cloisite ayuda a acelerar el proceso de descomposición, ésta se fragiliza a la octava semana del proceso. Mientras que en la solución a 54°C la probeta se rompe en la semana 1, dando como resultado un polvo con tonalidad más intensa que la inicial.

Esto nos indica que el material se puede utilizar en medios húmedos a temperatura ambiente sin alterar drásticamente sus propiedades, mientras que el tiempo de vida en temperaturas superiores a 33°C se reduce un 30%, y finalmente puede ser degradado sin complicaciones a temperaturas mayores.

## DOE4-3 PLA-PC/ABS



*Figura 75. Degradación por hidrólisis del DOE4-3 PLA-PC/ABS a T amb, 37°C y 54°C*

Para el caso del DOE4-3 de PLA con la aleación de PC/ABS, se observa en la Figura 75 que en las dos primeras temperaturas de experimentación, el peso aumenta un poco, esto debido a que no alcanza una temperatura en la cual se puedan debilitar los enlaces de las matrices poliméricas, lo que significa que no se permite la solubilidad de la mezcla, no obstante, al ser los 3 materiales poliméricos de carácter higroscópico, absorben mayor cantidad de agua que al estar solos.

Si el policarbonato se encuentra en contacto con el agua de manera prolongada a una temperatura superior a los 60°C, se reduce su vida útil, interpretándose como la permeabilidad del material en estas condiciones para dar paso a la solubilidad de las piezas de policarbonato. Sin embargo, a pesar de la degradabilidad del PC, ésta es perjudicial para la salud y al medio ambiente, ya que al romperse los enlaces, se produce bisfenol A, el cual repercute el sistema endócrino y afecta la vida marina al ser desechado en el agua. En el caso del ABS, éste puede ser degradado a una temperatura mayor de 230°C, formando ácidos, formaldehído, solventes y gases tóxicos, entre otros, representando un peligro para la salud y para el medio ambiente.

Al conocer las temperaturas promedio de degradación de los polímeros que forman la aleación PC/ABS, es fácil predecir que la materia degradada en el DOE4-3 pertenece al ácido poliláctico. Al aumentar la temperatura a 54°C, hay una gran diferencia en la descomposición del material y ésta llega a un 28.5%, que al compararlo con la composición

de ambas matrices poliméricas en la mezcla 80 PLA y 20 PC/ABS, resulta un valor aproximado de 35.7% degradado del total de PLA contenido en la muestra, es decir, similar a la cantidad degradada en el primer diseño de PLA virgen.

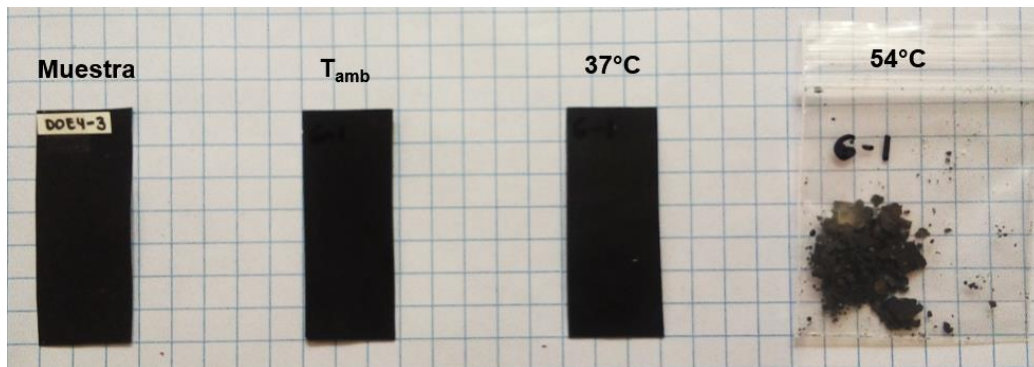


Figura 76. Apariencia final de las placas del DOE4-3 PLA-PC/ABS a  $T_{amb}$ , 37°C y 54°C

Finalmente, la muestra con polipropileno tiene ligeros cambios en apariencia a temperatura ambiente y a 37°C, reduce su brillo y la intensidad del color, en paralelo aumenta la opacidad. Cuando la temperatura alcanza los 54°C, la placa se muestra más opaca por la degradación del PLA, y se fragiliza a la semana 3, debido a que el policarbonato tiene aseguibilidad de degradación en medios acuosos después de los 60°C, si bien no se alcanzó esa temperatura, ésta influyó para su debilitamiento, dando como resultado pequeños fragmentos opacos de la probeta en la semana 12.

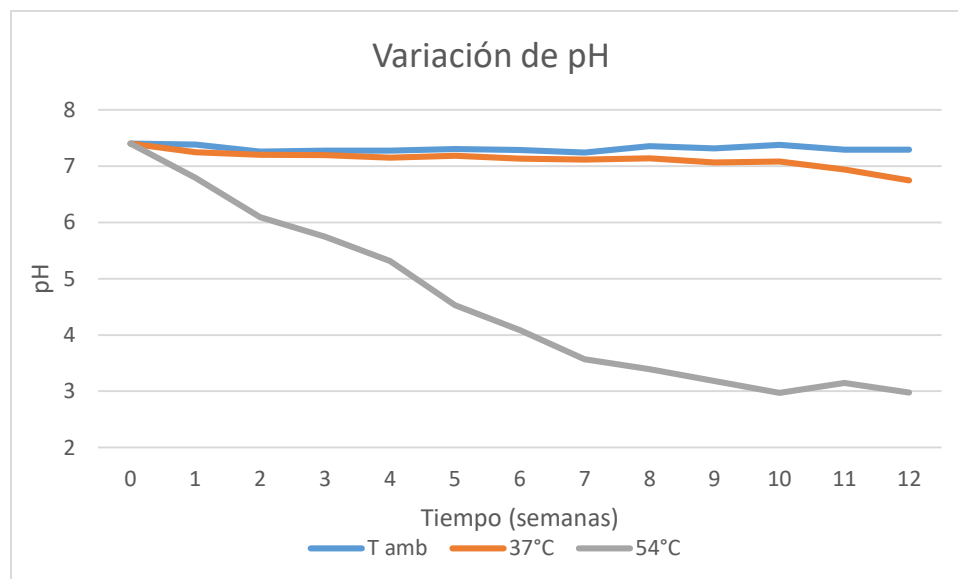


Figura 77. Variación del pH con respecto al tiempo y la temperatura

En las 3 variaciones de temperatura se realizó una medición de pH para valorar la acidez o basicidad de la solución, la cual se muestra en la Figura 77. A temperatura ambiente el valor de pH tiene un valor promedio de 7.31, es decir, se mantiene constante debido a que no hay una elevación de temperatura que modifique los enlaces de las mezclas poliméricas, entonces, las muestras de material expuestas a humedad constante y a baja temperatura presentan una estabilidad moderada. Cuando la temperatura es de 37°C se observa una ligera declinación en comparación con el valor inicial del 9%, debido a que en el caso del DOE3-5 la  $T_g$  es menor a la 37°C, lo que propicia la hidrólisis del compuesto, cambiando el pH de la solución.

A la temperatura de 54°C se aprecia el mayor cambio en la acidez de la solución, con una alteración del 60% al pasar de un pH inicial de 7.4 a uno de 2.98 en promedio. Este fenómeno ocurre por la degradación del PLA en ácido láctico, es decir, el pH se ve influenciado por el grupo  $-COOH$  que es producido en el proceso de hidrólisis. Al disminuir el pH de la solución, también disminuye el peso de las muestras, debido a que el medio ácido sirve como un catalizador para la degradación acelerada del PLA, lo que altera y acelera la velocidad de descomposición. Al observar la Tabla 24, se comprueba que al elevar la temperatura, y por ende la acidez de la solución en la que se encuentran las muestras, hay una mayor pérdida de peso en los materiales compuestos con PLA.

Si bien los materiales fueron objetos de prueba, al aumentar el volumen y/o peso de la probeta los resultados son modificados, en las mismas condiciones, el tiempo en el cual se fractura el material aumenta, lo que propicia a una mayor vida útil de la pieza utilizada en estas condiciones, extendiendo sus aplicaciones y tiempo de uso bajo las condiciones aplicadas en este trabajo.

### 3.6. Impresión 3D

De acuerdo al compilado de resultados obtenidos, se determinó que el mejor material para esta aplicación es el DOE3-5, compuesto principalmente de PLA con modificador de impacto. Del material extruido, se formó filamento de 3 mm de diámetro en el Filabot, mostrado en la Figura 78, y se imprimió el modelo de una rejilla para aire acondicionado para automóviles en la Makerbot Replicator 2X, representado por la Figura 79. En el trabajo “Análisis dimensional y mecánico de una rejilla para aire acondicionado automotriz base

poli ácido láctico mediante manufactura aditiva” se desarrolla la aplicación específica del material DOE3-5 producido en este trabajo, así como sus condiciones y resultados mecánicos de acuerdo a orientaciones de impresión.



*Figura 78. Filamentos producidos en Filabot EX2: izquierda) PLA7001D, derecha) DOE3-5*



*Figura 79. Rejilla para aire acondicionado automotriz impresa en 3D en la Makerbot Replicator 2X*

## Conclusiones

Hoy en día, la sociedad exige mayor producción de plástico con excelentes propiedades que no afecte al ecosistema. El trabajo expuesto en esta tesis desarrolla una alternativa para las necesidades industriales, especialmente automotriz, que tiene un bajo impacto ambiental y presenta excelentes propiedades de impacto.

De acuerdo a los resultados que se obtuvieron en las pruebas realizadas, se concluye lo siguiente:

1. Aunque el campo de los biopolímeros biodegradables aún está en desarrollo, se sitúa en el mercado como una excelente alternativa para el futuro de los plásticos para diversas aplicaciones, como la medicina, empaquetamiento, automotriz, entre otras. El material más utilizado por sus propiedades y mínima huella de carbono, actualmente es el ácido poliláctico, especialmente para envases y en el área médica.
2. El mejor material compuesto es el DOE3-5, diseñado sin resinas complementarias, y su composición es:
  - a. 80% en peso de PLA Ingeo 7001D de Natureworks
  - b. 10% en peso de modificador de impacto Paraloid BPM-520 de DOW Chemical Company
  - c. 10% en peso de Trietil citrato de Sigma-Aldrich
  - d. 5% en peso extra de la muestra total de Cloisite 30B de Southern Clay Products
3. El nuevo material posee un color discreto y presenta una excelente procesabilidad, sin problemas al ser extruido, inyectado o moldeado, con temperaturas de procesamiento de 180 a 200°C.
4. El DOE3-5 posee excelentes propiedades de impacto, al tener un valor de Fuerza máxima de 2628.4 N, es decir, aumenta 367% más en comparación con el PLA 7001D; sin embargo, el plastificante hace que sus propiedades de resistencia a la tensión disminuyan un 20% al tener un Módulo de Young de 2506 MPa. Éste material se presenta fuerte y resistente al impacto y cargas mecánicas, sin embargo, es relativamente dúctil al estirarlo.

5. De acuerdo a los análisis térmicos, el material compuesto presenta una temperatura de transición vítrea de 33°C y temperatura de fusión de 145°C. Presenta porcentajes de composición similares a los teóricos debido a que no existieron fallas o imprevistos en el procesamiento del material.
6. De acuerdo a las microscopías, el DOE3-5 nivel de exfoliación es alto, no existen aglomeramientos en el material y las partículas de los aditivos tienen una gran afinidad y dispersión en la matriz polimérica, lo que lo define como un compuesto homogéneo.
7. El material muestra dificultad al ser biodegradado por medio de composta, sin embargo, se debe a diversos factores, como la temperatura diaria o la composición monomérica del PLA. En este método se pierde solamente el 2% en peso de la muestra, no obstante, es mayor la pérdida en comparación con el PLA 7001D.
8. El material presenta una mayor velocidad de degradación por hidrólisis que el PLA virgen a 54°C, mientras que a 37°C demuestra fragilidad en un periodo de tiempo 66% más largo. El pH en el sistema y la temperatura influyen directamente a la velocidad de degradación.
9. El DOE3-5 exhibe estabilidad al ser dispuesto en condiciones de humedad permanente a temperatura ambiente, ampliando sus aplicaciones en campos con sistemas de agua a condiciones ambientales, como un fotobiorreactor para algas marinas (SENER), De acuerdo a sus propiedades degradativas, se puede considerar como un material desechable de bajo impacto ambiental al contar con materiales que pueden ser dispuestos en compostas o disueltos en agua sin afectar al ecosistema.
10. Debido a las nuevas exigencias de consumo y ambientales, el material presentado tiene como finalidad principal servir al área automotriz y de prototipado rápido, sin embargo, al considerar la naturaleza de los compuestos y su no toxicidad y bajo impacto ambiental, se pueden aumentar las aplicaciones a empaquetado para distintos productos o para aplicaciones con humedad constante.
11. Los resultados obtenidos en cada una de las pruebas para todos los diseños probados, dan información específica para el mejoramiento de los mismos, y deben ser considerados para nuevos estudios.

12. Asimismo, el DOE3-5 puede considerar variaciones para su optimización y proyección al mercado: cambio de plastificante, variación en peso de arcilla y modificador de impacto, degradación en dos pasos por hidrólisis y deposición en composta mejorada al disminuir la velocidad de descomposición, entre otras.
13. La presente tesis se considera un estudio de los biopolímeros biodegradables, específicamente del PLA 7001D de Natureworks para comprobar el comportamiento dependiendo de la carga o resina que se le añade, además, se forja como una base para la mejora de las propiedades del mejor material resultante, con la finalidad de desarrollar mejores propiedades y ampliar sus aplicaciones, sin afectar al medio ambiente y contribuir a un consumo de plásticos sustentable.

## Bibliografía

Agrawal, C. M., Huang, D., Schmitz, J. P. & Athanasiou, K. A., 1997. Elevated Temperature Degradation of a 50:50 Copolymer of PLA-PGA. *Tissue Engineering*, 3(4), pp. 345-354.

Anon., s.f. *Textos científicos*. [En línea]

Available at: <https://www.textoscientificos.com/polimeros/acido-polilactico>

[Último acceso: 2017].

Araújo, A. y otros, 2013. Biodegradation assessment of PLA and its nanocomposites. *Environmental Science and Pollution Research*, Issue 21, p. 9477–9486.

Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S. E. M. & Tsuji, H., 2010. *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc..

Avérous, L. & Pollet, E., 2012. *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. London: Springer Science+Business Media.

Beltrán Rico, M. & Marcilla Gomis, A., 2012. *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades*. s.l.:Universidad de Alicante.

Benavente, R., 2011. *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*. [En línea]

Available at: [http://www2.ictp.csic.es/qf/ppcontrol/bibliografia/D20-](http://www2.ictp.csic.es/qf/ppcontrol/bibliografia/D20-Propiedades_DSC_RBenavente.pdf)

[Propiedades\\_DSC\\_RBenavente.pdf](http://www2.ictp.csic.es/qf/ppcontrol/bibliografia/D20-Propiedades_DSC_RBenavente.pdf)

Biology, S. o. M. S. a. S., 2016. *iGEM*. [En línea]

Available at: <http://2016.igem.org/Team:Evry/Description/PLA>

Bioplastics, E., 2017. *European Bioplastics*. [En línea]

Available at: <http://www.european-bioplastics.org/market/>

Bolaños, B., 2016. *Ultimaker*. [En línea]

Available at: <https://ultimaker.com/en/blog/20994-beginners-guide-to-pla-and-abs>

Britannica, E. o. E., s.f. *Encyclopædia Britannica*. [En línea]

Available at: <https://www.britannica.com/science/lactic-acid>

Cabildo Miranda, M. d. P. y otros, 2012. *Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental. Química verde*. Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia.

Callister, W. . D., 2007. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Barcelona: Reverté.

Chamy, R. & Rosenkraud, F., 2013. *Biodegradation. Life of science*. Chile: In Tech.

Cheremisinoff, N. P., 1996. *Polymer characterization. Laboratory techniques and analysis*. New Jersey: Noyes Publications.

Chung, C. I., 2000. *Extrusion of Polymers. Theory and Practice*. s.l.:Hanser.

Corbion, T., s.f. *Total Corbion*. [En línea]

Available at: <https://www.total-corbion.com/markets/automotive/>

[Último acceso: 2017].

Core-Baillais, M., Bensoussan, H., Richardot, A. & Kusnadi, H., 2017. *Cámara Argentina de Impresión 3D y Fabricaciones Digitales*. [En línea]

Available at: [http://www.camar3d.org/wp-content/uploads/2017/05/Estado-de-la-](http://www.camar3d.org/wp-content/uploads/2017/05/Estado-de-la-Impresi%C3%B3n-3D.pdf)

[Impresi%C3%B3n-3D.pdf](http://www.camar3d.org/wp-content/uploads/2017/05/Estado-de-la-Impresi%C3%B3n-3D.pdf)

DOW Chemical Company, 2015. *DOW Chemical Company*. [En línea]

Available at: <http://www.dow.com/en-us/elibrary#q=00185484>

Edabi-Dehaghani, H., Khonakdar, H. A., Barikani, M. & Jafari, S. H., 2015. Experimental and theoretical analyses of mechanical properties of PP/PLA/clay nanocomposites.

*Composites Part B: Engineering*, Volumen 69, pp. 133-144.

Eili, M., Shameli, K., Ibrahim, N. A. & Wan Yunus, W. M. Z., 2012. Degradability

Enhancement of Poly(Lactic Acid) by Stearate-Zn3Al LDH Nanolayers. *International Journal of Molecular Sciences*, Issue 13, pp. 7938-7951.

Endres, H. J. & Siebert-Raths, A., 2011. *Engineering Biopolymers. Markets,*

*Manufacturing, Properties and Applications*. Germany: Hanser.

First Quality Chemicals, s.f. *First Quality Chemicals*. [En línea]

Available at:

[http://www.firstqualitychemicals.com/portal/images/pdf/plastics\\_fqc\\_brochure\\_usa.pdf](http://www.firstqualitychemicals.com/portal/images/pdf/plastics_fqc_brochure_usa.pdf)

[Último acceso: 2016].

Genómica Viral y Humana, L., 2008. *Preparación de Phosphate Buffered Saline (PBS)*.

San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Ghista, D. N., 2012. *Biomedical Science, Engineering and Technology*. s.l.:InTech.

Ghista, D. N., 2012. *Biomedical Science, Engineering and Technology. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications*. Rijeka: InTech.

Gómez García, C., 2012. *Caracterización térmica y mecánica de polibutilentereftalato reforzado con fibra de vidrio*. Cartagena: Universidad Politécnica de Cartagena.

Greenpeace, 2017. *Greenpeace*. [En línea]

Available at: <http://www.greenpeace.org/espana/es/Trabajamos-en/Parar-la-contaminacion/Plasticos/Datos-sobre-la-produccion-de-plasticos/>

[Último acceso: 2017].

Green, R. & Kunnemann, D., s.f. *PLA. A Renewable/Sustainable Packaging Option*, s.l.: NatureWorks.

Group, T., s.f. *TOTAL*. [En línea]

Available at: <http://www.total.com/en/energy-expertise/projects/bioenergies/pla-bioplastic>

[Último acceso: Abril 2017].

HUB, 3., s.f. *3D HUB*. [En línea]

Available at: <https://www.3dhubs.com/what-is-3d-printing#basics>

[Último acceso: Mayo 2017].

iGEM, 2015. *iGEM*. [En línea]

Available at: <http://2015.igem.org/wiki/images/2/24/CamJIC-Specs-Strength.pdf>

Indelpro, 2008. *Plásticos y Compuestos*. [En línea]

Available at: <http://www.plastcom.com.mx/Productos/Indelpro/Valtec%20HS012.pdf>

Jiménez, A., Peltzer, M. & Ruseckaite, R., 2015. *Poly(lactic acid). Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

Labrecque, L. V. y otros, 1997. Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 66(8), pp. 1507-1513.

Llorente Uceta, M. A. & Horta Zubiaga, A., 1991. *Técnicas de caracterización de polímeros*. Primera ed. Madrid: UNED.

López Carrasquero, F., 2004. *Fundamentos de polímeros*. Venezuela: Universidad de Los Andes.

- Mark, J. E., 2007. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Second ed. Cincinnati: Springer.
- McCutcheon, R., Pethick, R., Bono, B. & Thut, M., 2014. *3D printing and the new shape of industrial manufacturing*, s.l.: PWC in conjunction with Manufacturing Institute.
- McMurry, J., 2008. *Química Orgánica*. 7a ed. s.l.:Cengage Learning.
- Mohanty, A. K., Misra, M. & Drzal, L. T., 2008. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. s.l.:CRC Press.
- Nangeroni, J., 2013. *Ingeo Resin Fundamentals & Applications*, Orlando: NatureWorks LLC.
- NatureWorks, 2014. *NatureWorks*. [En línea]  
Available at:  
[http://www.natureworkslc.com/~media/Technical\\_Resources/Technical\\_Data\\_Sheets/TechnicalDataSheet\\_7001D\\_bottles\\_pdf.pdf](http://www.natureworkslc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_7001D_bottles_pdf.pdf)
- NatureWorks, s.f. *NatureWorks*. [En línea]  
Available at: <http://www.natureworkslc.com/About-NatureWorks>  
[Último acceso: Mayo 2017].
- Notta-Cuvier, D. y otros, 2014. Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications: Effect of addition of designed additives on main mechanical properties. *Polymer Testing*, Volumen 36, pp. 1-9.
- Ortega Leyva, M. N., 2012. *Tecnología del plástico*. [En línea]  
Available at: <http://www.plastico.com/temas/Ante-todo,-los-bioplasticos-son-plasticos+3089028?pagina=2>
- Package, N., 2009. *Nakarin Package*. [En línea]  
Available at: <http://www.nkrpackage.com/eng/bioplastic.html>
- Peacock, A. J. & Calhoun, A., 2006. *Polymer Chemistry. Properties and Applications*. München: Hanser.
- Penco, M. y otros, 2011. Biodegradable PLA/PC Copolymers for Automotive Applications. *Bioplastics Magazine*, Volumen 6, pp. 20-21.
- Posada Bustamante, B., 1994. La degradación de los plásticos. *Revista Universidad Eafit*, Issue 94, pp. 67-86.

Prospector, s.f. *ULProspector*. [En línea]

Available at: <https://plastics.ulprospector.com/generics/34/c/t/polylactic-acid-pla-properties-processing>

[Último acceso: Mayo 2017].

QuimNet, 2007. *QuimNet*. [En línea]

Available at: <http://www.quiminet.com/articulos/la-calorimetria-diferencial-de-barrido-dsc-20462.htm>

Ravago, 2015. *MatWeb*. [En línea]

Available at:

<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=986f27d604704c3eb92a35d76fa91422&ckck=1>

Research, G. V., 2017. *Grand View Research*. [En línea]

Available at: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lactic-acid-and-poly-lactic-acid-market>

Research, P. M., 2017. *Persistence Market Research*. [En línea]

Available at: <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/polylactic-acid-market.asp>

Rosario Montes, L., 2010. *Vía Orgánica*. [En línea]

Available at: <http://viaorganica.org/composta/>

Rosato, C. V., 1998. *Extruding plastics. A practical processing handbook*. Great Britain: CHAPMAN & HALL.

Rudeekit, Y. y otros, 2009. Determining biodegradability of Polylactic Acid under Different Environments. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 18(2), pp. 83-87.

Rusu, D., Boyer, S. A. E., Lacrampe, M. F. & Krawczak, P., 2012. Bioplastics in automotive applications. *Bioplastics Magazine*, 7(01).

Sawyer, L. C., Grubb, D. T. & Meyers, G. F., 2008. *Polymer Microscopy*. Third ed. New York: Springer.

Scanner, V., 2017. *Venture Scanner Insights*. [En línea]

Available at: <https://venturescannerinsights.wordpress.com/2017/03/23/3d-printing-technology-market-overview-and-innovation-quadrant-q1-2017/>

Sigma-Aldrich, 2015. *Sigma-Aldrich*. [En línea]

Available at:

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/109290?lang=es&region=MX>

Southern Clay Products, 2015. *MatWeb*. [En línea]

Available at:

<http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=1213e923b3544011850ad51fa523571c>

Sperling, L. H., 2006. *Introduction to Physical Polymer Science*. 4th ed. New Jersey: Wiley-Interscience.

Suriñach, S. y otros, 1992. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, I(31), pp. 11-17.

Tadmor, Z. & Gogos, C. G., 2006. *Principles of polymer processing*. Second ed. New Jersey: John Wiley & Sons.

Timoshenko, S., 1982. *Resistencia de materiales. Primera parte. Teoría elemental y problemas*. Madrid: Espasa-Calpe.

Tin Sin, L., Razak Rahmat, A. & Rahman, W. A. W. A., 2012. *Poly(lactic Acid). PLA Biopolymer Technology and Applications*. 1st ed. Great Britain: Elsevier.

Tyagi, V. P. & Sagar P., R., 2009. *Essential Chemistry XII*. India: s.n.

Verbeek, J., 2012. *Products and Applications of Biopolymers. Poly(Lactic Acid) as a Biopolymer-Based*. Rijeka: InTech.