

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

**COMPÓSITOS BIODEGRADABLES A PARTIR DE ÁCIDO POLILÁCTICO/CARBONATO DE
CALCIO, PROPIEDADES FÍSICO - MECÁNICAS**

Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Carlos Torres Hernández

G13071531

1042656

Director de Tesis

Co-director de Tesis **Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda**

Dr. Hugo Eduardo De Alva Salazar 121441



Ciudad Madero, Tamaulipas, **25/mayo/2022**

OFICIO No.: U.075/22
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. CARLOS TORRES HERNÁNDEZ
No. DE CONTROL G13071531
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“COMPÓSITOS BIODEGRADABLES A PARTIR DE ÁCIDO POLILÁCTICO/CARBONATO DE CALCIO,
PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS”**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA.	ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SECRETARIO:	DR.	HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
VOCAL:	DR.	JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	DRA.	BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
CO-DIRECTOR:	DR.	HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'NPDZ'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx

tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



RESUMEN

El Ácido poliláctico (PLA) ha sido estudiado durante muchos años como una alternativa al uso de plásticos sintéticos en distintas aplicaciones. Su uso y comercialización ha avanzado hasta ser uno de los biopolímeros con mayor comercialización en diferentes países.

Sin embargo, sus propiedades aún pueden ser modificadas y optimizadas a través de diferentes mezclas con otros compuestos químicos creando así compósitos. En esta investigación se prepararon compósitos de PLA con distintas concentraciones de carbonato de calcio (CaCO_3) nanométrico, modificado con ácido esteárico, que cumple el propósito de modificador de interface, estos compósitos también fueron divididos en dos concentraciones diferentes de ácido esteárico y una muestra control en la que el carbonato de calcio no fue modificado.

Estos compósitos se caracterizaron en distintas pruebas para evaluar sus propiedades con respecto al PLA, como microscopía óptica, rayos X, análisis dinámico mecánicos, análisis termogravimétrico y espectroscopia infrarroja. En las caracterizaciones se encontraron mejoras en sus propiedades como en la de impacto de Gardner donde el compósito mejoró su resistencia al impacto a mayores porcentajes de CaCO_3 , entre otras.

Dichos compósitos también fueron evaluados en pruebas de degradación por humedad y por luz UV, para determinar el impacto que puede causar adicionar carbonato de calcio al polímero biodegradable y sus diferencias con respecto al PLA.

ABSTRACT

Poly(lactic acid) (PLA) has been studied for many years as an alternative to the use of synthetic plastics in different applications. Its use and commercialization have advanced to become one of the most commercialized biopolymers in different countries.

However, its properties can still be modified and optimized through different mixtures with other chemical compounds thus creating compounds. In this research, PLA compounds were prepared with different concentrations of nanometric calcium carbonate (CaCO_3), modified with stearic acid, which fulfills the purpose of interface modifier, these compounds were also divided into two different concentrations of stearic acid and a sample of control in which calcium carbonate was not modified.

These compounds were characterized in different tests to evaluate their properties with respect to PLA, such as optical microscopy, X-rays, mechanical dynamic analysis, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. In the characterizations improvements were found in its properties such as in the Gardner impact where the composite improved its impact resistance at higher percentages of CaCO_3 , among others.

These compounds were also evaluated in humidity and UV light degradation tests, to determine the impact that adding calcium carbonate to the biodegradable polymer can cause and its differences with respect to PLA.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1 Polímeros	3
1.2 Procesos poliméricos.....	4
1.3 Biopolímeros y polímeros biodegradables.....	7
1.4 Compósito	9
1.4.1 Componentes de los compósitos	10
1.4.2 Tipos de compósitos.....	10
1.5 Ácido Poliláctico (PLA).....	11
1.5.1 Obtención de PLA.....	12
1.5.2 Propiedades físicas y mecánicas del PLA.....	13
1.6 Carbonato de Calcio.....	14
1.7 Acido Esteárico	15
1.8 Procesamiento de polímeros	16
1.8.1 Mezclado	17
1.8.2 Peletizado	22
1.8.3 Prensado en caliente.....	24
1.9 Caracterización de polímeros.....	25
1.9.1 Análisis mecánico dinámico (DMA)	25
1.9.2 Prueba de Impacto de Gardner.....	27
1.9.3 DSC-TGA	29
1.9.4 Espectroscopia infrarroja	32
1.9.5 Rayos X.....	35
1.9.6 Microscopía óptica.....	37

1.10 Antecedentes	40
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	43
2.1 MATERIALES	43
2.2 PREPARACIÓN DE CARBONATO DE CALCIO MODIFICADO	43
2.3 PREPARACIÓN DE MEZCLA PLA CON CaCO_3 MODIFICADO	43
2.4.1 Microscopia óptica.....	45
2.4.2 Rayos X.....	45
2.4.3 DSC-TGA	46
2.4.4 DMA	46
2.4.5 FTIR.....	47
2.4.6 Impacto de Gardner.....	48
2.4.7 Pruebas de degradación.....	48
3. RESULTADOS	50
3.1 Microscopia óptica.....	50
3.2 Rayos X.....	51
3.3 DSC-TGA	54
3.4 DMA	57
3.5 FTIR.....	59
3.6 Impacto de Gardner.....	62
3.7 Evaluación de degradación de PLA y compósitos.....	63
4. CONCLUSIONES	70
5. BIBLIOGRAFÍA	72

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1.1(a) Representación molecular del polietileno.	3
Figura 1.1(b) Representación desarrollada del polietileno.	3
Figura 1.2 Polimerización en etapas (condensación).	5
Figura 1.3 Polimerización en cadena (adición).	6
Figura 1.4 L-ácido láctico y D-ácido láctico	12
Figura 1.5 Estructura del mezclador de polvos Henschel [23].....	18
Figura 1.6 Módulos del equipo Brabender [24]	20
Figura 1.7 Zonas de calentamiento del módulo de mezclado Brabender. [24]	22
Figura 1.8 Termograma típico de un análisis DMA.....	26
Figura 1.9 Termograma TGA de algunos materiales poliméricos comunes.	30
Figura 1.10 Termograma DSC de un material polimérico.	32
Figura 1.11 Componentes de un espectrómetro FTIR.....	34
Figura 1.12 Ejemplo de un espectro FTIR.	35
Figura 1.13 Patrón de DRX de micropartículas de Ag y patrones de difracción de Ag.....	37
Figura 1.14 Microscopio de luz polarizada.	38
Figura 2.1 Microscopio Carl Zeiss AX10.	45
Figura 2.2 Rampa de prensado de compuesto PLA CaCO ₃	46
Figura 2.3 Probetas elaboradas de PLA y compósitos	47
Figura 3.1 micrografías PLA y compósitos PCA-A.....	50
Figura 3.2 Patrón de DRX del carbonato de calcio de Xfnano	52
Figura 3.3 DRX de PLA Y PCA-A-5.....	53
Figura 3.4 Resultados de DRX PLA con distintas concentraciones de Carbonato de Calcio, Acido esteárico 1.5%, BCO y PLA.....	54
Figura 3.5 Termograma DSC-TGA CaCO ₃	55

Figura 3.6 Termogramas TGA de PLA y compósitos con CaCO ₃	56
Figura 3.7 Termograma DTG compósitos PCA-A y PLA	56
Figura 3.8 Termograma evolución del modulo de almacenamiento del PLA seccionado.	58
Figura 3.9 Termogramas DMA Compósitos PCA-A y PLA: (a) Modulo de almacenamiento, (b) Tan δ , (c) Modulo de perdida.	59
Figura 3.10 Espectro FTIR de PLA.....	60
Figura 3.11 Espectro FTIR de CaCO ₃	61
Figura 3.12 Espectro FTIR de PLA y PCA-A-5	62
Figura 3.13 Resultados Impacto de Gardner	63
Figura 3.14 Espectros FTIR de muestras antes y después de someterse a degradación por UV y humedad.	64
Figura 3.15 Micrografías degradación por luz UV de PLA y compósitos.	65
Figura 3.16 Porcentaje de degradación por luz UV.....	67
Figura 3.17 Micrografías degradación por humedad para PLA y compósitos.	68
Figura 3.18 Porcentaje de degradación por humedad.....	69

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1.1 Valores del factor G ejemplificados en la norma ASTM D 5420 – 04.	28
Tabla 1.2 Datos de prueba de impacto de Gardner.....	29
Tabla 2.1 Porcentajes de muestras de compósito PLA con CaCO ₃ y nomenclatura utilizada para el proyecto	44
Tabla 3.1 tamaño de partícula de cristal obtenido por DRX.....	53
Tabla 3.2 Temperatura pico de la curva DTG de los compósitos, PLA y CaCO ₃	57
Tabla 3.3 Porcentaje de degradación en prueba por UV obtenido por evaluación FTIR.	66

Tabla 3.4 Porcentaje de degradación en prueba por humedad obtenido por evaluación FTIR.
.....68

INTRODUCCIÓN

El progreso tecnológico de la sociedad, a través de estos años, ha sido gracias a un avance en procesos y productos que han beneficiado el estilo de vida del ser humano. Sin embargo, estas tecnologías han sido posible gracias a las herramientas que han permitido moldear a conveniencia diversos materiales. En la antigüedad, los metales predominaban estas tareas, pero que, a lo largo de los años, se fueron desarrollando alternativas para abaratar costos, materias primas y reducir tiempos de producción. Actualmente, la mayor parte de componentes, piezas y productos que se utilizan en hogares, trabajos y plantas, se elaboran con polímeros y diversos materiales aún más baratos.

Surgiendo desde la necesidad, en algunos casos, como lo es el ejemplo de varias tecnologías que fueron logradas gracias a viajes espaciales y que hoy se utilizan en los hogares, estas tecnologías nuevas han permitido acortar distancias entre los países y ha acelerado la forma de ver la vida.

Por ello, cada vez se consume más y cada vez se desecha más, y es en este punto, donde muchos de esos materiales que han permitido a la humanidad crecer y avanzar su estilo de vida a través del tiempo, ahora son perjudiciales para su existencia.

La contaminación por el excesivo uso de plásticos que tuvo su origen a principios del siglo XIX, y ha cobrado grandes consecuencias a nuestro medio ambiente, es por ello, que buscar alternativas biodegradables para la formación de nuevos polímeros es necesaria.

Actualmente, formar compósitos con recursos abundantes como el carbonato de calcio, que se encuentra en mayor medida en rocas, nos permite una opción para dar paso a una nueva generación de materiales que puedan ser utilizados por el hombre sin perjudicar al medio ambiente, pues combinaciones como la de este proyecto, con polímeros que se han estudiado anteriormente, como el ácido poli láctico (PLA), permitirían dar un paso en el camino correcto de la sustentabilidad en el uso y consumo de productos.

En el capítulo 1 se describen los principales conceptos como polímeros, biopolímeros y polímeros degradables, compósitos, PLA, carbonato de calcio y ácido esteárico

En el capítulo 2 se expone la metodología empleada para la preparación del compósito de PLA y carbonato de calcio modificado, la mezcla previa para la modificación del carbonato de calcio, las condiciones de operación, así como la descripción de las condiciones utilizadas en las técnicas de caracterización.

Y, en el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos de los análisis por las técnicas de caracterización utilizadas. Las técnicas de caracterización utilizadas para caracterizar las nanopartículas de cobre son: espectroscopía microscopia óptica, rayos X, Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis mecánico dinámico (DMA) y análisis termogravimétrico (TGA).

Finalizando, se encuentran las conclusiones del proyecto, referencias bibliográficas y apéndices.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Polímeros

Los polímeros son grandes moléculas que están formadas por la unión de muchas unidades repetitivas. Generalmente, los polímeros involucran uniones covalentes entre los átomos (generalmente) de carbono que constituyen la columna vertebral de la cadena polimérica. El vocablo polímero significa una molécula constituida por la repetición de una unidad más simple: los monómeros que son pequeñas moléculas de las que se parte para formar los polímeros [Del griego: (πολύ) poli = muchos; (μέρος) meros = parte, mono = uno]. La Figura 1.1 muestra la representación del polietileno, el polímero más simple. [1]

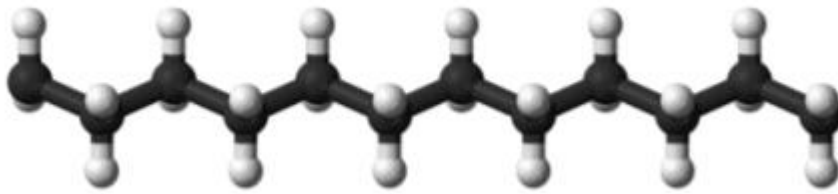


Figura 1.1(a) Representación molecular del polietileno.

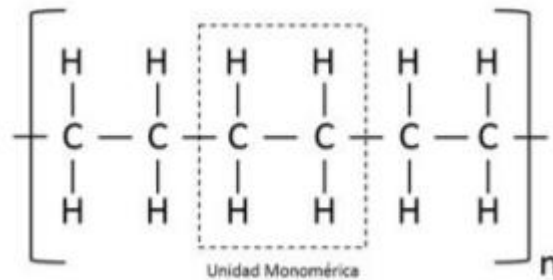


Figura 1.1(b) Representación desarrollada del polietileno.

La ciencia de las macromoléculas se divide en materiales biológicos y no biológicos, ambos son de gran importancia. Los polímeros biológicos forman la base misma de la vida y de la inteligencia, y proporcionan gran parte del alimento del que vive el hombre. Sin embargo, estos polímeros biológicos, generalmente carecen de propiedades necesarias para un uso extremo y condiciones que son necesarias para materiales industriales o higiene para temas de salud, al combinarse, se

crean nuevas estructuras poliméricas que permiten sumar atributos a las características de los polímeros naturales.

Los polímeros de esta clase son primordialmente los materiales sintéticos utilizados para los plásticos, fibras y elastómeros, pero se incluyen algunos polímeros naturales tales como el caucho, la lana y la celulosa. Hoy en día estas sustancias son verdaderamente indispensables a la humanidad, siendo esenciales para su vestido, habitación, transporte y comunicación, así como para las comodidades de la vida moderna. [2]

1.2 Procesos poliméricos

Los procesos de polimerización fueron divididos por Flory (1953) y Carothers (Mark 1940) en dos grupos conocidos como polimerización de condensación y de adición o, en una terminología más precisa, polimerización de reacción por etapas y de reacción en cadena.

La polimerización de condensación o de reacción por etapas es por completo análoga a la condensación en los compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero la condensación tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continúa hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos ha sido utilizada: se establece un equilibrio que puede desplazarse a voluntad a altas temperaturas controlando las cantidades de los reactivos y los productos.

La polimerización de adición o de reacción en cadena implica reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ion o una sustancia con un electrón desapareado llamado radical libre. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador. El radical libre es capaz de reaccionar para abrir el doble enlace de un monómero de vinilo y adicionarse a él, quedando un electrón desapareado. En un tiempo muy breve (comúnmente algunos segundos o menos) muchos más monómeros se suman sucesivamente a la cadena que crece. Finalmente, dos radicales libres reaccionan

aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento y formando una o más moléculas de polímero.

Con algunas excepciones, los polímeros formados por reacciones en cadena contienen solamente átomos de carbono en la cadena principal (polímeros de homocadena), mientras que los polímeros obtenidos por reacciones escalonadas pueden tener otros átomos, cuyo origen está en los grupos funcionales del monómero, como parte de la cadena (polímeros de heterocadena). [2]

Las características generales de la polimerización en etapas (condensación) son las siguientes:

- a) La polimerización transcurre mediante reacción entre grupos funcionales, usualmente de distinta naturaleza, tales como hidroxilo (-OH), cloruros de acilo (-COCl), carboxilo (-COOH), amina (-NH₂), etc y por lo general con eliminación de una molécula pequeña.
- b) El grupo funcional resultante de la reacción de los grupos funcionales de los monómeros forma parte de la cadena principal del polímero, repitiéndose ininterrumpidamente a lo largo de ella.
- c) En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción consiste en una distribución continua de tamaños moleculares que comprende desde el mismo monómero hasta polímero de elevado peso molecular. [3]

A continuación, se muestra un ejemplo de este tipo de reacción en la Figura 1.2.

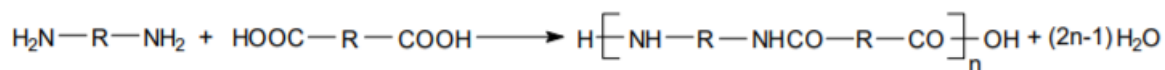


Figura 1.2 Polimerización en etapas (condensación).

Por su parte las características más relevantes de la polimerización en cadena (adición) se resumen a continuación:

- La polimerización transcurre mediante la adición continua de monómero a una cadena en crecimiento, que contiene un extremo activado hasta el momento de su terminación.
- La reacción transcurre sin pérdida de materia, por lo que la unidad constitucional repetitiva del polímero y el monómero presentan una estequiometría idéntica.
- En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción tiene una composición constituida por monómero y polímero de elevado peso molecular.

Un ejemplo de esta reacción lo constituye la polimerización vinílica, en la Figura 1.3:

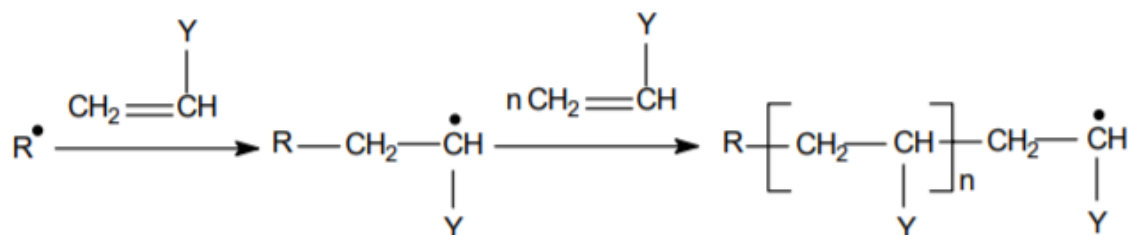


Figura 1.3 Polimerización en cadena (adición).

Dependiendo del tipo de mecanismo, la evolución del peso molecular promedio del polímero que se genera es claramente diferente. En la poliadición, las cadenas adquieren sus tamaños finales desde el comienzo de la reacción, por lo que el peso molecular apenas varía con la conversión. En la policondensación, las cadenas están continuamente creciendo por combinación de otras más cortas, es decir, los primeros productos son los dímeros, después los trímeros, los tetrameros y finalmente después de una serie de pasos los polímeros, por lo que el peso molecular crece exponencialmente con la conversión. Así, por ejemplo, en la polimerización en cadena a cualquier tiempo de polimerización se encuentra polímero de alto peso molecular y monómero, mientras que en la polimerización por etapas solo es posible

encontrar polímero de alto peso molecular cerca del final de la polimerización, cuando las conversiones son mayores del 92%. [3]

1.3 Biopolímeros y polímeros biodegradables

Una de las áreas de la ciencia de los polímeros más importante es la de los polímeros naturales o biopolímeros. Una de las razones es que los polímeros son renovables, ya que la naturaleza puede seguir sintetizándolos a medida que se extraen, y sobre todo se debe a la creciente necesidad de conservar y regular recursos químicos. Los biopolímeros son aquellos producidos por los seres vivos. Existe una infinidad de polímeros naturales entre los cuales se puede destacar tres grandes grupos: Proteínas, Polisacáridos y Ácidos Nucleicos.

El aumento de los precios internacionales del petróleo, la inestabilidad de la situación geopolítica de las regiones que poseen las grandes reservas mundiales y el consenso global sobre la necesidad de promover el desarrollo de tecnología que disminuya la emisión de gases de efecto invernadero, como el CO₂, han impulsado la producción de productos químicos a partir de materias primas basadas en fuentes renovables.

Los biopolímeros, que en su mayor parte proceden de recursos renovables, se convierten en una interesante alternativa para la industria de los plásticos. Estos bioplásticos pueden procesarse mediante las mismas tecnologías que los materiales termoplásticos convencionales, tales como extrusión, inyección o soplado. Así, los polímeros basados en recursos renovables o biodegradables están generando un creciente interés, tanto en la sociedad en general como en la industria de los plásticos, así como en el sector agrícola, ya que supondría una salida de sus productos hacia mercados diferentes.

El término biodegradación en el campo de los polímeros hace referencia al ataque de microorganismos a estos materiales, proceso a través del cual se obtiene la desintegración del polímero en pequeños fragmentos debido a la ruptura de enlaces en su cadena principal. La biodegradación de plásticos generalmente es un proceso complejo. Debido al tamaño molecular de los polímeros y a su falta de solubilidad en agua, los microorganismos no son capaces de

transportar el material polimérico a sus células donde la mayoría de procesos bioquímicos tienen lugar, por lo que inicialmente excretan enzimas extracelulares que depolimerizan el material fuera de las células. Los productos finales de este proceso metabólico son agua, dióxido de carbono, metano (biodegradación anaerobia) y materia orgánica. [4]

Por su parte, los términos biodegradable y compostable hacen referencia a la forma de descomposición. La diferencia principal entre ambos términos radica en el tiempo y condiciones de degradación. Los polímeros biodegradables, son desintegrados por la intervención de microorganismos como las bacterias, los hongos o algas hasta las sustancias básicas, como el agua, el dióxido de carbono, el metano, los elementos básicos y la biomasa. Y debido a que la biodegradabilidad de un polímero radica en las propiedades químicas (y no la fuente de la materia prima) los polímeros biodegradables pueden venir de fuentes renovables o del petróleo.

Mientras que aquellos compostables se degradan por la acción de microorganismos, pero a la misma velocidad que de los materiales compostables que ya conocemos, como las hojas, el papel y los trozos de madera, los cuales tardan en promedio 12 semanas se degradará al menos en un 90% en un plazo de 180 días en una instalación de compostaje municipal o industrial. [5]

Si bien, todos los polímeros de origen natural o con precursores naturales, como el PLA y su ácido láctico, pueden llegar a degradarse bajo ciertas condiciones, no todos los polímeros biodegradables son necesariamente biopolímeros naturales.

También existen polímeros sintéticos (obtenidos a partir de materias primas fósiles) que son compostables, o parcialmente biodegradables si cumplen con las condiciones antes mencionadas.

A menudo se confunde los oxodegradables con los biodegradables, lo cual es diferente. No son ni bioplásticos ni plásticos biodegradables, sino más bien un plástico convencional mezclado con un aditivo para promover su oxidación. Los plásticos oxodegradables se fragmentan rápidamente en trozos más pequeños y pequeños, llamados microplásticos, pero no

se descomponen a nivel molecular o polímero como los plásticos biodegradables y compostables. Los microplásticos resultantes permanecen en el entorno. [6]

1.4 Compósito

Material compuesto, compósito o «*composite*» es aquél constituido por dos, o más, componentes cuyas propiedades son superiores a las que tienen cada uno por separado, permaneciendo todos perfectamente identificables en la masa del elemento. El material compuesto no es una invención humana, ya que existe en la propia naturaleza, así, la madera, es un ejemplo bastante típico puesto que está constituido por armaduras de fibras de celulosa envueltas en una matriz de resinas naturales; las fibras dan, en algunas direcciones, la resistencia necesaria al vegetal. También en el cuerpo humano existen materiales compuestos, como los huesos, formados por una especie de cemento cálcico y fibras de colágeno. En edificación, el primer material compuesto debido al hombre es el adobe, formado por barro y una armadura a base de paja, y también se utiliza, aunque en menor medida, el yeso armado con crines de caballo.

Sin embargo, es el hormigón armado el material compuesto más famoso y más utilizado en la construcción y la ingeniería civil. El hormigón, como bien se sabe, presenta una buena resistencia a compresión, pero malas características a tracción. El refuerzo con barras de acero consigue que el material compuesto resultante, el hormigón armado, tenga, por un lado, una muy buena resistencia a compresión, debida al hormigón, y, por otro, unas muy buenas resistencias a tracción, a flexión y a cizallamiento por la presencia del refuerzo metálico. La denominación de compuesto está justificada ya que el refuerzo y la matriz existen. Esta denominación también se emplea en materiales como el amianto-cemento, morteros y hormigones reforzados con fibras de acero, de vidrio o polimérica.

Esencialmente, lo que se entiende por «*composite*» o material compuesto es una composición artificial, de fases diferentes y diferenciadas, aunque solidarias, cuyo mayor volumen lo ocupa su "fase matriz", componente de no muy alta densidad, de naturaleza polimérica y sintética, en la mayoría de las preparaciones, que engloba una segunda fase, "fase

de refuerzo", compuesta generalmente a base de fibras (también pueden ser partículas o láminas), con resistencias a la tracción, muy superiores a la que posee la matriz. Las partículas, fibras o láminas, englobadas dentro de la matriz, actúan como armaduras o refuerzos de la misma, pudiendo llegar a absorber la práctica totalidad de las cargas que se aplican al compuesto.

La palabra "composite" no parece ser para algunos la adecuada, existiendo en castellano la palabra "compuesto", sin embargo, se ha generalizado su uso para definir a aquellos materiales compuestos, de reciente aparición, cuya matriz es polimérica, para distinguirlos de los de matriz de cemento o de yeso. Las últimas investigaciones están ampliando esta denominación a los materiales compuestos de matriz metálica y cerámica, aunque los mismos aún no tienen aplicaciones dentro del campo de la construcción arquitectónica. [7]

1.4.1 Componentes de los compósitos

Casi todos los denominados composites están constituidos por dos fases: una, sustentante o matriz, y otra, reforzante, que está inmersa o firmemente adherida a la primera. La fase matriz del composite suele ser la más tenaz, aunque también la menos resistente y dura. La fase reforzante suele ser, por el contrario, la de mayor resistencia y con más alto módulo elástico, pero también la de mayor fragilidad. La combinación y compensación de dureza y blandura, fragilidad y tenacidad en los compuestos bien diseñados hace que estos materiales tengan muchas aplicaciones y respondan a muy variadas exigencias constructivas. En definitiva, podemos decir que la fibra aporta rigidez y resistencia y que la matriz es flexible y poco resistente, aglomera las fibras, les da forma y transmite los esfuerzos entre fibras. [7]

1.4.2 Tipos de compósitos

Dentro de los compósitos se pueden establecer tres tipos: Composites particulados, cuya fase inmersa en la matriz se compone de partículas con formas más o menos aproximadas a la esférica.

Composites fibrosos, llamados así cuando el material de refuerzo está formado por fibras, esto es, por elementos en los que una dimensión predomina notablemente sobre las otras dos. Dentro del compuesto, las fibras de refuerzo pueden quedar orientadas de diversas formas.

- a) de forma unidireccional (fibras largas)
- b) de manera aleatoria (fibras cortas)
- c) con disposición ortogonal (mallas ortogonales)
- d) en varias capas alternadas.

Finalmente, los composites laminados, son aquéllos en los que suelen alternarse las fases componentes en forma laminar, y no siempre con espesores semejantes. [7]

1.5 Ácido Poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico (PLA), es definido para algunos autores como Serna y Mazo como un biopolímero termoplástico cuya molécula precursora es el ácido láctico. [8,9] Debido a su biodegradabilidad, propiedades de barrera y biocompatibilidad, éste biopolímero ha encontrado numerosas aplicaciones ya que presenta un amplio rango inusual de propiedades, desde el estado amorfo hasta el estado cristalino; propiedades que pueden lograrse manipulando las mezclas entre los isómeros D(-) y L(+), los pesos moleculares, y la copolimerización. El ácido poliláctico es un polímero biodegradable derivado del ácido láctico, que se produce a partir de fuentes 100 % renovables. Este polímero presenta muchas propiedades iguales o incluso mejores que algunos plásticos tradicionales, por lo que representa una alternativa como material de empaque bastante innovadora y prometedora. [9]

La demanda global de ácido poliláctico y ésteres de lactato para el 2001 fue de 86,000 toneladas, con un mercado dominado por el sector de alimentos y bebidas y la industria del cuidado personal. PURAC BIOCHEM (Holanda) es el líder mundial en producción biotecnológica del ácido láctico. [8]

1.5.1 Obtención de PLA

El PLA surge de forma sintética a partir de un compuesto natural llamado ácido láctico (ácido 2-hidroxi-propanoico o ácido hidroxipropionico), es un ácido carboxílico que se encuentra en la naturaleza en sus dos formas ópticamente activas (la dextrógira D (-) y levógira L (+)), frecuentemente denominadas ácido D-láctico y ácido L-láctico, ilustrados a continuación en la Figura 1.4. Es un líquido siruposo, incoloro, soluble en éter, miscible con agua y alcohol e insoluble en cloroformo y éter de petróleo. [10]



Figura 1.4 L-ácido láctico y D-ácido láctico

Este ácido es producido en la naturaleza por animales, plantas y microorganismos. En los últimos años los estudios se han dirigido a la obtención de ácido láctico a partir de materiales residuales y su posterior transformación en compuestos químicos intermedios, disolventes, plastificantes y resinas.

El ácido láctico y sus derivados como sales y ésteres es ampliamente utilizado en las industrias alimenticia, química, farmacéutica, del plástico, textil, la agricultura, alimentación animal entre otros.

En la industria alimenticia se usa como acidulante y preservante. Las industrias químicas lo utilizan como solubilizador y como agente controlador de pH. En las curtiembres es utilizado para remojar los cueros y desencalarlos. En la producción de pinturas y resinas, puede ser utilizado como solvente y como removedor biodegradable. En la industria farmacéutica, las sales de hierro y calcio tienen un importante uso terapéutico en la producción de drogas. En la industria de plásticos, es utilizado como precursor del ácido poliláctico.

El ácido láctico puede polimerizarse para convertirse en poliácido láctico por dos métodos tradicionales: la policondensación directa y la policondensación por apertura del anillo. El método de policondensación directa se inicia con una oligomerización o deshidratación, donde se esterifica por medio de una destilación reactiva al vacío y posteriormente, una segunda etapa de polimerización, en presencia de un catalítico a alta temperatura y vacío. [11]

La policondensación por apertura del anillo, luego de una oligomerización homóloga, el oligómero sintetizado se despolimeriza con ayuda de un catalítico, al tiempo que por destilación azeotrópica (con un disolvente) o sublimación (puro) se obtiene el dímero cíclico del ácido láctico (lacturo), el cual, posteriormente es polimerizado con calor, vacío y en presencia de un catalizador.

Los polímeros basados en ácido láctico (PLA) son materiales muy promisorios para empaques, estos pueden ser preparados a partir de fuentes renovables y tienen propiedades similares a polímeros no biodegradables. El PLA ha sido preparado más frecuentemente por polimerización con apertura de anillos del dímero cíclico lactida en presencia de catalizadores organometálicos. También puede ser preparado por policondensación, pero el equilibrio que se genera entre el ácido láctico, lactida, el PLA y el agua no favorece la obtención de polímeros de alto peso molecular. [9]

1.5.2 Propiedades físicas y mecánicas del PLA

Las propiedades físicas y mecánicas, farmacéuticas y de reabsorción dependen de la composición del polímero, de su peso molecular y de su cristalinidad. La cristalinidad puede ajustarse desde un valor de 0% a 40% en forma de homopolímeros lineales o ramificados, y como copolímeros al azar o de bloque. Una forma cristalina (en su mayor parte compuesta de forma L-láctido) y de alto peso molecular (>100.000 Daltons) garantiza una reabsorción larga (aproximadamente de 1 a 2 años). Formulaciones diferentes y la adición de radicales en las cadenas, permiten controlar o modelar la velocidad de reabsorción.

Utilizando 100% de L-PLA, resulta un material con alto punto de fusión y alta cristalinidad. Si se usa una mezcla D y L, se obtiene un polímero amorfo con una temperatura de transición vítrea (Tg) de 60°C. Con 90% D y 10% L, se obtiene un material copolimérico, el cual puede polimerizarse en forma orientada, con temperaturas por encima de su temperatura de transición vítrea.

El PLA tiene propiedades mecánicas en el mismo rango de los polímeros petroquímicos, a excepción de una baja elongación. Sin embargo, esta propiedad puede ser afinada durante la polimerización (por copolimerización) o por modificaciones post polimerización (por ejemplo, plastificantes).

Otras limitaciones del PLA, comparado con otros empaques plásticos, es la baja temperatura de distorsión (HDT); esto puede ser un problema en aplicaciones donde el material de empaque es expuesto a picos de calentamiento durante el llenado, transporte o almacenamiento y puede finalmente deformarse.

El PLA es tan duro como el acrílico o tan blando como el polietileno, rígido como el poliestireno o flexible como un elastómero. Puede además ser formulado para dar una variedad de resistencias. Las resinas de PLA al ser sometidas a esterilización con rayos gama logran mantenerse estables, de la misma forma cuando se expone a los rayos ultravioleta. Al PLA se le atribuyen también propiedades de interés como la suavidad, resistencia al rayado y al desgaste. [8]

1.6 Carbonato de Calcio

Carbonato de calcio. Compuesto químico, de fórmula CaCO_3 . Es una sustancia muy abundante en la naturaleza, formando rocas, como componente principal, en todas partes del mundo y es el principal componente de conchas y esqueletos de muchos organismos (p.ej. moluscos, corales) o de las cáscaras de huevo. Es la causa principal del agua dura. [12]

El carbonato de calcio es utilizado extensivamente en hules y plásticos, especialmente en PVC plastificado, rígido y poliolefinas. El tratamiento superficial del carbonato de calcio brinda las ventajas de baja absorción de plastificante y mejor dispersión. Es un producto de alta blancura, baja absorción de aceite y buenas características de dispersión, que lo hacen una excelente carga mineral general. Este producto es utilizado en plásticos, hule, recubrimientos y selladores donde un producto uniforme sin partículas grandes es importante.

Su uso en compuestos de poliéster no saturado para moldeo en masa (BMC. Bulk Molding Compound), en lámina (SMC, Sheet Molding Compound) y moldeo grueso (TMC, Thick Moulding Compound) brinda a las partes terminadas excelentes propiedades físicas y de superficie. Es utilizado extensivamente en pinturas donde se busca balancear las propiedades ofrecidas por cargas más finas y gruesas. [13]

El carbonato de calcio (CaCO_3) es uno de los minerales más abundante en la naturaleza y es producido por los organismos vivos mediante el proceso conocido como la “biomineralización”.

No es solo el material estructural más importante en los tejidos naturales rígidos tales como conchas, perlas, huesos y dientes, sino que también tiene importantes aplicaciones en la industria de la pintura, caucho, plástico y papel.

El proceso de cristalización y crecimiento del carbonato de calcio in vitro, además del tamaño de los cristales y su morfología, han sido ampliamente estudiado en presencia de biomacromoléculas y/o polímeros sintéticos dando como resultado novedosas morfologías para estos cristales. [14, 15, 16]

1.7 Acido Esteárico

El ácido esteárico, también llamado ácido octadecanoico, es un ácido orgánico de 18 átomo de carbono, presente en aceites, grasas animales y vegetales. Su fórmula es $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$), el grupo carboxilo es el que le confiere las propiedades ácidas a la molécula.

Es un sólido, encontrado comúnmente en forma de escamas brillantes o polvo; blanco o ligeramente amarillento con sabor y olor característico a sebo; de fractura granujienta y untuosos al tacto. Es insoluble en agua y soluble en compuestos apolares. Es un éster de ácido graso y glicerol, y se volatiliza lentamente a temperaturas que oscilan entre 90 y 100 °C.

Según estudios, no es tóxico y es biocompatible con el cuerpo del ser humano. Con un grupo de cabeza polar que puede unirse con cationes metálicos y una cadena apolar que confiere solubilidad en solventes orgánicos, el ácido esteárico se usa comúnmente en la producción de detergentes, jabones y cosméticos, como champús y productos de crema de afeitar, envases para alimentos, formulaciones de caucho, betunes para calzado, lubricantes, fabricación de velas y productos para pulimiento de metales. [17]

El ácido esteárico ha sido utilizado como modificador de interface en mezclas poliméricas con nanopartículas de otros compuestos en sus mezclas para reforzamientos, las propiedades de los polímeros reforzados con partículas minerales dependen significativamente de su estado de dispersión en la matriz del polímero. Los materiales con una distribución de partículas muy grande dan lugar a propiedades mecánicas muy malas. En particular, los aglomerados de gran dimensión juegan el papel de defectos e iniciarán fracturas, reduciendo considerablemente el rendimiento mecánico del polímero reforzado. El ácido esteárico puede proporcionar mejores propiedades mecánicas a los materiales poliméricos cuando se mezcla con nanopartículas de CaCO_3 . Este ácido graso puede actuar como modificador interfacial entre el polímero y las nanopartículas, donde una disminución en la viscosidad compleja de los nanocompuestos en comparación con el polímero está relacionada con el efecto lubricante del ácido esteárico. [18, 19, 20]

1.8 Procesamiento de polímeros

Los productos poliméricos se han utilizado para una variedad de aplicaciones en nuestra vida diaria, así como para diversas aplicaciones industriales. Una de las razones importantes del aumento de las aplicaciones de los polímeros en las últimas décadas son las estrategias sencillas para convertirlos en formas complejas. Con el fin de fabricar los productos poliméricos

deseados, desde la producción de materias primas hasta la preparación de productos terminados, se involucran muchos métodos de procesamiento, que incluyen mezcla, extrusión, moldeo, calandrado y recubrimiento. El éxito de las técnicas de procesamiento de polímeros depende del control de los comportamientos reológicos de las fusiones/suspensiones de polímeros. Los comportamientos del flujo de cizallamiento se pueden controlar mediante la manipulación de varios parámetros de polímeros como el peso molecular, la distribución del peso molecular y la ramificación de la cadena, utilizando modificadores como rellenos, plastificantes y otros polímeros y ajustando las variables de procesamiento como la temperatura, el cizallamiento y la presión. [21]

1.8.1 Mezclado

En el procesamiento de polímeros, la capacidad de deformación que un material puede experimentar en un proceso de formado sin que falle y la calidad de los productos finales dependen en gran medida de las operaciones de mezclado. El objetivo de la mezcla es reducir la falta de homogeneidad de las materias primas, ya sea dispersando los componentes menores (p. ej., partículas sólidas o líquidos) en la fase principal continua o mezclando dos o más polímeros en diferentes proporciones.

La eficiencia de la mezcla radica en las propiedades de las materias primas, los procedimientos de mezcla y el equipo de mezcla. Hay dos mecanismos principales de mezcla: mezcla distributiva y mezcla dispersiva. La mezcla distributiva generalmente se refiere a la mezcla de líquidos compatibles, donde el área interfacial entre diferentes fases se mejora al imponer grandes deformaciones al sistema, y la calidad de la mezcla está determinada por la distribución espacial del componente menor en toda la matriz. La mezcla dispersiva ocurre cuando se mezclan dos fluidos inmiscibles o se dispersan aglomerados de partículas sólidas en un fluido, lo que se logra mediante la ruptura de las gotas de fluido o racimos sólidos a través de tensiones mecánicas.

La calidad de la mezcla generalmente se caracteriza por el tamaño del componente menor. Las operaciones de mezcla en el procesamiento de polímeros generalmente combinan procesos

distributivos y dispersivos, y la mezcla de las materias primas generalmente se lleva a cabo en régimen laminar debido a la alta viscosidad de los polímeros fundidos, lo que implica cizallamiento, elongación y reorientación de las fases. Cuando las capas adyacentes de materiales diferentes se estiran y doblan bajo una gran deformación, el grosor de la lámina se reduce y se mejora el área interfacial entre las fases, lo que se conoce como transformación de Baker. Simultáneamente, el esfuerzo cortante generado debido al movimiento relativo entre diferentes fases en pequeñas aberturas o rendijas puede romper los agregados sólidos o líquidos estirados en pequeños segmentos, lo que lleva a la homogeneización deseada. [22]

1.8.1.1 Mezclador de polvos

El mezclador Henschel es un mezclador de polvos de alta intensidad, son mezcladores compulsivos de alto rendimiento. Las herramientas de mezcla de alta velocidad inducen calor en el material de mezcla por fricción. En este tipo de mezclados, es importante aplicar tanta energía como sea necesario, pero al mismo tiempo garantizar un tratamiento suave del material.

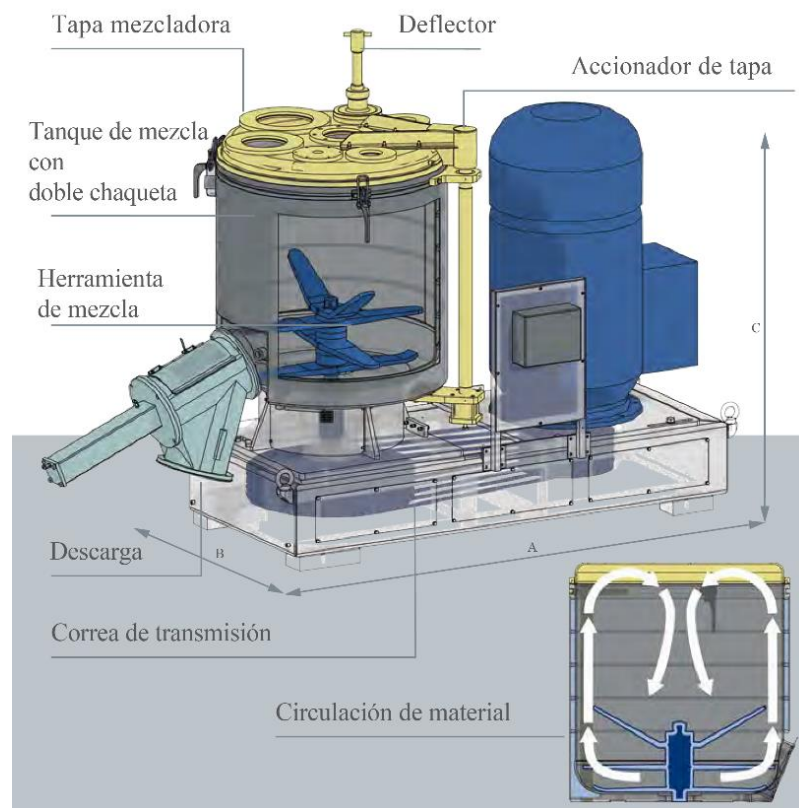


Figura 1.5 Estructura del mezclador de polvos Henschel [23]

Todos los mezcladores de alta intensidad están contruidos con el siguiente diseño modular: una tapa personalizable sella el recipiente de mezcla con camisa. Una descarga diseñada a medida del cliente, con varias opciones, permite un vaciado eficiente. Una herramienta mezcladora impulsada por un motor de tamaño adecuado. Gracias al diseño modular, la máquina se puede adaptar a una amplia gama de condiciones y entornos y su estructura se aprecia en la Figura 1.5.

1.8.1.2 Cámara de mezclado

En el laboratorio, conceptos como la flexibilidad y la versatilidad son cruciales. En lugar de muchas máquinas diferentes individuales y que cada una tenga una unidad de control propia, las unidades de accionamiento de Brabender ofrecen la posibilidad, por ejemplo, de montar distintos cabezales de medida en una misma unidad de accionamiento.

- Mezcladora de medición
- Extrusora de medición monohusillo
- Extrusora de doble husillo (formulador)

El diseño modular permite el uso rentable y flexible de numerosos equipos de laboratorio. La parte esencial del sistema modular de Brabender son las unidades de accionamiento o el reómetro del par de torsión.

Estas unidades de accionamiento son especialmente adecuadas para aplicaciones con altas exigencias de par de torsión y velocidad. Los cabezales de medición están montados en estaciones de acoplamiento a través de los cuales se conectan al accionamiento. La Lab-Station con una potencia de accionamiento de 16 kW proporciona un par de torsión de 400 Nm y velocidades de hasta 350 min⁻¹.

Las unidades de accionamiento de Brabender:

- Suministran la alimentación eléctrica para los cabezales de medida
- Contienen el sistema de medición del par de torsión directo

- Registran y regulan los diferentes parámetros de los cabezales de medida, de los dispositivos de dosificación y los equipos posteriores, así como las temperaturas de la masa y de control, la velocidad, la presión, etc.

El equipo Brabender puede ser equipada con diferentes módulos dependiendo de las necesidades del procesamiento del material deseado como se muestra a continuación, en la Figura 1.6.

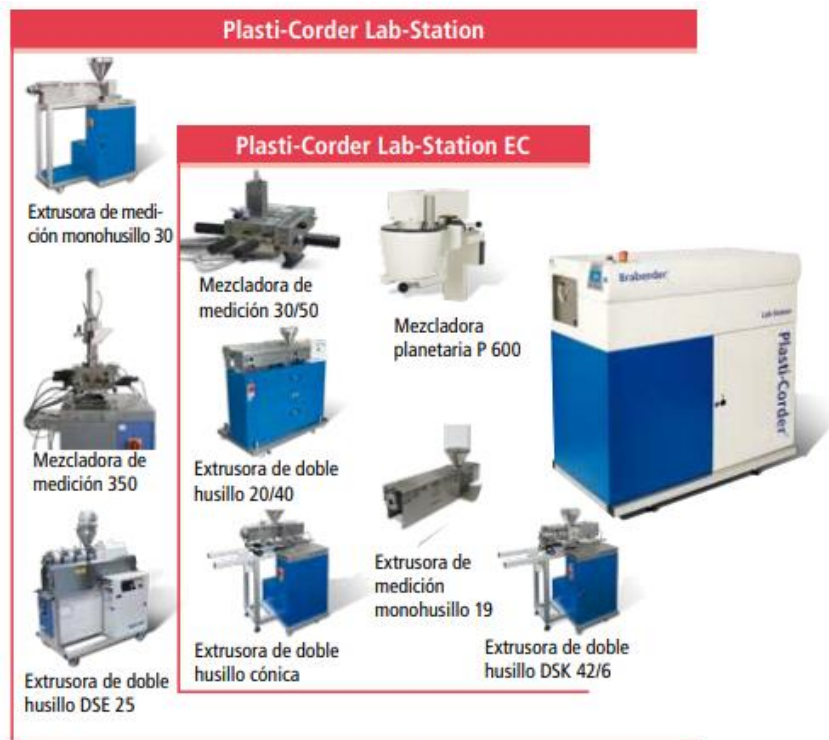


Figura 1.6 Módulos del equipo Brabender [24]

Las mezcladoras internas o las mezcladoras, ya como su nombre describe, son máquinas que por medio del mezclado están destinadas a la producción discontinua de mezclas homogéneas de polímeros, elastómeros, cerámica y otros materiales.

La materia prima se introduce desde arriba en la mezcladora con calefacción, donde, en la cámara de mezclado, se homogeneiza a través de palas mezcladoras especiales. Cuando una mezcladora de este estilo se conecta a un réómetro de par de torsión que funciona como unidad de accionamiento, el par de torsión y la temperatura se pueden medir y registrar durante el

proceso de mezclado. Este par de torsión es el resultado de la resistencia del material de muestra contra las palas rotativas que se produce en la cámara de mezclado durante el proceso de mezclado y mientras un dinamómetro pendular gira desde su posición cero. Esta trayectoria se puede medir y mostrarse como función de tiempo. El diagrama correspondiente muestra la relación entre el par de torsión (viscosidad) y la temperatura como función de tiempo y también hace visibles los cambios estructurales en el material.

Durante décadas, las mezcladoras de medición de Brabender se han impuesto y han demostrado su eficacia en diversos campos de aplicación en todo el mundo. Son ideales como mezcladoras de lotes para la producción de pequeños lotes de material de muestra. En un período de tiempo muy corto, se pueden elaborar varias muestras para nuevas inspecciones sin perder material. Todos los procesos importantes para la producción y el procesamiento de polímeros y otros materiales plásticos y plastificables (tales como la mezcla, la masticación, etc.) se pueden simular en condiciones cercanas a la práctica a pequeña escala.

Así, por ejemplo, se determina con exactitud la capacidad de plastificación del PVC y otros productos, lo cual permite a su vez obtener datos sobre el tiempo de permanencia en la extrusora. Además, las mezcladoras de medición de Brabender se utilizan en todo el mundo para estudiar la posibilidad de procesamiento y las propiedades materiales de los termoplásticos, duroplásticos, elastómeros, compuestos de moldeo cerámicos, pigmentos y muchas otras sustancias plásticas y plastificables

La mezcladora de medición de la serie 30/50 con las mezcladoras de calefacción por líquido 30 y 50 y las versiones con calefacción eléctrica 30 EHT y 50 EHT, son las mezcladoras de medición más versátiles de todo el programa que ofrece Brabender. La mezcladora de medición EHT (abreviatura del nombre alemán y que corresponde a eléctrica, alta temperatura,) puede calentarse eléctricamente en tres zonas de control independientes y enfriarse con aire. Estas mezcladoras de medición se pueden utilizar hasta temperaturas de funcionamiento de 500 °C y son ideales para materiales como el PAEK y PEEK con temperaturas de fusión de más de 300 °C. A continuación, se presentan las 3 partes de calentamiento de este mezclador en la Figura 1.7.

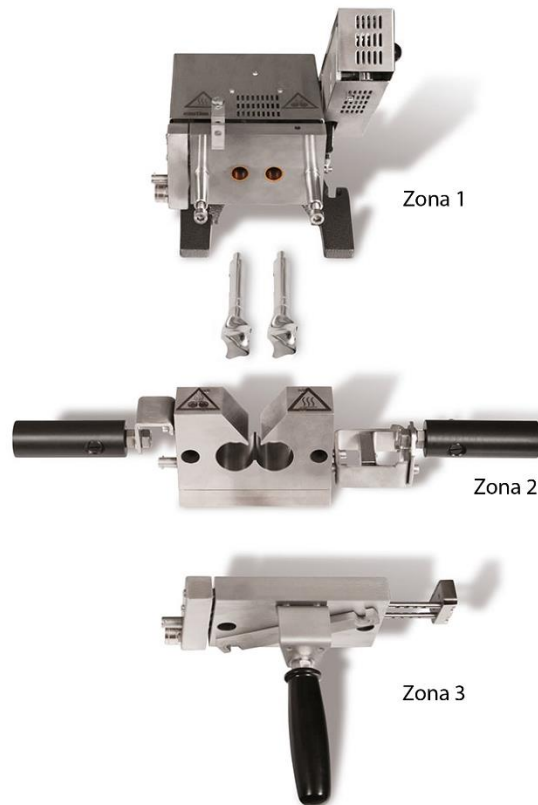


Figura 1.7 Zonas de calentamiento del módulo de mezclado Brabender. [24]

En la zona 1 se encuentra la pared inicial de calentamiento en donde se introducen las cuchillas de mezclado, la segunda zona consta de dos canales que operan como cámara de mezcla para la muestra, una abertura superior para la introducción de la muestra, y a los extremos dos manijas recubiertas para su separación de la primera zona. La tercera zona funciona como pared final de la cámara de mezclado y suministra la presión necesaria para sellar dicha cámara. [24]

1.8.2 Peletizado

El peletizado es un método en el cual se procesa un material en pellets o gránulos. Se utiliza como un precursor de la aplicación final de un producto polimérico, en una gran variedad de industrias para procesar miles de materiales o para que sean más fáciles de manejar y transportar

a su destino final. Tiene muchos beneficios y es un proceso altamente personalizable, por lo que se ha convertido en un elemento básico para muchas empresas.

Los beneficios de un producto que ha pasado por esta técnica los podemos destacar los siguientes:

- Rendimiento mejorado del producto. El rendimiento del producto se puede mejorar de varias maneras como resultado de la peletización. Los gránulos tienen más probabilidades de ofrecer resultados específicos sobre su forma en polvo, en placas, laminas u otras presentaciones, y son mucho más fáciles de aplicar con precisión.
- Manipulación y aplicación mejoradas del producto. Los productos granulados son mucho más fáciles de manejar y aplicar en los procesos de producción. Los pellets son más fáciles de alimentar, debido a una fluidez mejorada y más consistente.
- Los pellets son menos polvorientos. Algunos materiales pueden incluso peletizarse antes del vertido para reducir la pérdida de polvo durante el transporte y la manipulación, así como para evitar que el material sea arrastrado por el viento.
- Residuos reducidos. A menudo los productos producen un exceso de residuos de materiales. La peletización evita este problema al reducir significativamente la cantidad de residuos.
- Desglose más rápido del producto. Los pellets ofrecen un desglose más rápido del producto en comparación con los gránulos creados en un compactador de rodillos. Esto se debe a que la compactación con rodillo utiliza una presión extrema para formar gránulos y crea un producto muy denso. Los pellets creados a través de la peletización no son tan densos, por lo tanto, son lo suficientemente fuertes como para soportar la manipulación y la aplicación; como sucede con la goma EVA en la industria textil.
- Desgaste reducido: El desgaste se refiere a la ruptura de los bordes de los gránulos finos y produce un exceso de polvo. El desgaste se observa comúnmente con los gránulos creados mediante granulación por compactación o extrusión, porque los gránulos producidos tienen bordes irregulares que se frotan entre sí, lo que hace que los bordes se rompan. Los pellets producidos a través de la granulación ofrecen polvo y desgaste

significativamente reducidos, ya que son redondos, por lo que no hay bordes afilados que degradar.

- Mayores capacidades de formulación. La peletización es un proceso altamente flexible, que permite una cantidad significativa de personalización del producto. Se pueden incluir aditivos para mejorar las formulaciones del producto y se pueden ajustar variables para identificar parámetros específicos del producto final, como la distribución del tamaño de las partículas, la resistencia al aplastamiento, la fluidez y más.

A diferencia de los métodos de aglomeración por presión, como la granulación por compactación o la formación de briquetas, la peletización se considera un proceso húmedo, ya que la humedad se usa para aglomerar las partículas, en oposición a la presión extrema utilizada en la compactación o briquetaje.

Para llevarse a cabo primero se preparan las materias primas. El material es preacondicionado, aunque no todas las operaciones de peletización utilizan este paso, pero las que sí tienden a ver muchos beneficios, como el aumento de la capacidad, la reducción de los costos y un producto final mejorado. Su proceso puede continuar de distintas formas, dependiendo del material o de la maquinaria destinada al proceso, como cortadoras o mezcladoras, al final del proceso se puede añadir una etapa de secado previa a su empaque. [25]

1.8.3 Prensado en caliente

El prensado es un procesamiento común, en el que plásticos son sometidos con una prensa caliente y requiere de un polímero semielaborado capaz de fluir cuando se calienta y endurecerse cuando se enfría. El prensado de un polímero puede utilizarse para realizar laminas y probetas para el estudio de sus propiedades en el laboratorio.

A esta técnica también se le conoce como moldeo por compresión. Este método se utilizó originalmente para la fabricación de polímeros termoestables y compuestos de caucho, y en la actualidad se emplea principalmente en la industria automotriz para producir piezas grandes, delgadas y resistentes. El proceso básico de moldeo por compresión es el siguiente: Primero, la

cantidad deseada de materia prima llamada carga se coloca dentro de la parte inferior del molde calentado, que generalmente cubre aproximadamente la mitad del área de la superficie del molde. La posición de la carga en el molde juega un papel importante en la formación de la línea de unión y el contenido final de vacíos. Luego, la mitad superior del molde se mueve rápidamente hacia la parte superior de la carga y comprime el material lentamente. Durante el cierre del molde, la alta presión obliga al polímero a deformarse y llenar la cavidad del molde. Después de que la carga comprimida llena la cavidad por completo, la presión se mantiene durante un tiempo con el molde cerrado, durante el cual el material se cura y se consolida. Finalmente, la pieza solidificada se expulsa del molde y se enfría fuera del molde. En general, la presión de moldeo es del orden de decenas de MPa con una temperatura de procesamiento que dependerá del punto de fusión del material. [22]

1.9 Caracterización de polímeros

Las caracterizaciones de polímeros son pruebas necesarias para el estudio del material que se ha producido, ayudan a determinar o predecir el comportamiento de sus propiedades finales y determinar que métodos de procesamiento y condiciones son óptimas para dicho material. Existen distintas pruebas que pueden realizarse, teniendo como objetivo sus propiedades físicas, mecánicas o químicas, para esta investigación se utilizaron las siguientes:

1.9.1 Análisis mecánico dinámico (DMA)

El análisis mecánico dinámico (DMA) es un método para medir la viscoelasticidad. Este método de análisis permite el estudio y caracterización de las propiedades mecánicas de materiales viscoelásticos, como los polímeros.

Un aparato de DMA permite determinar las siguientes cantidades físicas intrínsecas:

Los módulos complejos de Young (señalados E^*) y de Coulomb (G^*), y la viscosidad compleja (η^*); el factor de amortiguación también llamado factor de pérdida, tangente delta ($\tan \delta$). Los materiales viscoelásticos como los polímeros existen típicamente "en dos estados",

es decir, muestran propiedades vítreas con un módulo considerablemente alto a bajas temperaturas y un estado ahulado, con un módulo relativamente bajo a temperaturas altas. Por medio de un barrido de temperaturas durante un estudio de DMA, se obtiene este cambio de estado entre vítreo y ahulado, se obtiene la transición vítrea dinámica y transición α . La temperatura de transición vítrea o T_g es obtenida en cambio, por medio de estudios de DSC. La transición vítrea dinámica, análoga a la transición vítrea térmica (T_g) provee de datos más útiles para el estudio de los polímeros, puede ser utilizada para investigar la frecuencia (y con las transformaciones matemáticas adecuadas, también el tiempo) en dependencia de la transición. Relaxaciones secundarias como la transición β también pueden ser obtenidas para muchos materiales viscoelásticos mientras que por DSC no es posible.

En el análisis mecánico dinámico, una muestra se somete a una tensión o deformación oscilatoria (sinusoidal) y se mide la cantidad complementaria. Los experimentos de viscoelasticidad se llevan a cabo en el campo del comportamiento lineal. En condiciones dinámicas, las propiedades mecánicas de un material dependen de la deformación, la frecuencia de excitación y la temperatura; estos parámetros son controlados por el instrumento DMA. [22]

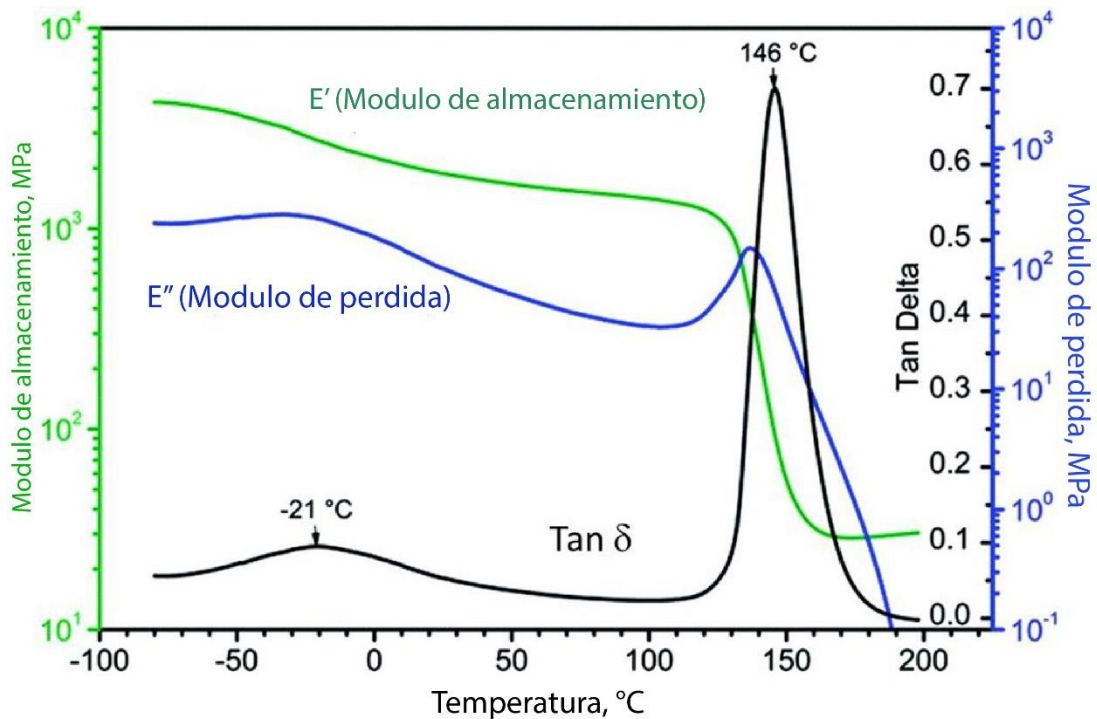


Figura 1.8 Termograma típico de un análisis DMA

1.9.2 Prueba de Impacto de Gardner

Este método de caracterización cubre la determinación de la clasificación relativa de los materiales, de acuerdo con la energía requerida para agrietar o romper muestras planas de plástico rígido bajo diversas condiciones específicas de impacto de un percutor impactado por un peso que cae. Para su procedimiento es necesario una máquina de impacto de Gardner, que consta de un cilindro por el que sube una bala con cierto peso y golpea la muestra en el fondo. Se considera que dicha muestra ha fallado en cuanto se presenta un evento en el que se quiebra o agrieta su superficie.

$$h = h_o + d_h \left(\frac{A}{N} \pm 0.5 \right) \quad (2.1)$$

donde h es la altura es la altura media de fallo en mm, d_h es el incremento de altura en mm, N es el número total de fallos o no fallos dependiendo de cuál sea menor, h_o es la altura menor en la que un evento ocurrió en mm, i representa la cuenta iniciando a partir de h_o , n_i es el número de eventos ocurridos en h_i , h_i es la suma entre h_o y id_h y A es representado por la siguiente formula

$$A = \sum_{i=0}^k i n_i \quad (2.2)$$

Se calcula con ello MFE, representado por la siguiente formula:

$$MFE = h w f \quad (2.3)$$

Donde MFE es Energía de media de fallo (*Mean-Failure Energy*), h es la altura de media de fallo en mm, w es la masa media constante en kg y f es el factor de conversión a Joules.

Para la desviación estándar estimada de la muestra se utiliza la formula

$$s_h = 1.62 d_h \left[\frac{B}{N} - \left(\frac{A}{N} \right)^2 \right] + 0.047 d_h \quad (2.4)$$

Donde S_h es la desviación estándar estimada de la altura en mm y B está determinado por

$$B = \sum_{i=0}^k i^2 n_i \quad (2.5)$$

En donde el cálculo anterior es válido para $[B/N - (A/N)^2] > 0.3$.

Para el cálculo de la desviación estándar de la muestra en la altura media de fallo se utiliza:

$$s_{\bar{h}} = G s_h / \sqrt{N} \quad (2.6)$$

Donde $s_{\bar{h}}$ es la desviación estándar estimada de la altura media en mm, G es el factor que está en función de s/d que se encuentran en la Tabla 1.1 a continuación.

Tabla 1.1 Valores del factor G ejemplificados en la norma ASTM D 5420 – 04.

s/d	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.40	1.18	1.175	1.17	1.16	1.155
0.50	1.15	1.145	1.14	1.135	1.13	1.125	1.12	1.11	1.105	1.10
0.60	1.095	1.09	1.085	1.08	1.075	1.07	1.07	1.065	1.06	1.06
0.70	1.055	1.055	1.05	1.05	1.045	1.04	1.04	1.035	1.035	1.03
0.80	1.03	1.025	1.025	1.02	1.02	1.02	1.015	1.015	1.015	1.01
0.90	1.01	1.01	1.005	1.005	1.005	1.00	1.00	1.00	0.995	0.995
1.00	0.995	0.99	0.99	0.99	0.985	0.985	0.985	0.985	0.98	0.98
1.10	0.98	0.98	0.98	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975	0.975	0.97
1.20	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.965	0.965	0.965	0.965
1.30	0.965	0.965	0.965	0.965	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96
1.40	0.96	0.96	0.96	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955	0.955
1.50	0.955	0.955	0.955	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
1.60	0.95	0.95	0.95	0.95	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945
1.70	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.945	0.94	0.94	0.94	0.94
1.80	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.935
1.90	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935	0.935
2.00	0.935	0.935	0.935	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93

Y, por último, para calcular la desviación estándar estimada de la energía de media de fallo se utiliza

$$S_{MFE} = s_{\bar{h}} w f \quad (2.7)$$

Donde S_{MFE} es la desviación estándar estimada de energía media de fallo.

Para el seguimiento de la prueba y como se explica en la norma ASTM: D 5420 – 04 se utiliza una estructura como la ejemplificada en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Datos de prueba de impacto de Gardner

Total Dart Height, mm	Outcome of Test (X = failure; O = nonfailure)																				n_x	n_o	i	n_i	in_i	$\bar{p}n_i$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20						
500						X															1	0	2	1	2	4
475					O		X		X				X		X						4	1	1	4	4	4
450		X		O				O		X		O			X			X		O	4	5	0	4	0	0
425	O		O								O						O		O		0	5				
Totals																				9	11		9	6	8	
																				(N_x)	(N_o)		(N)	(A)	(B)	

En donde O representa cuando una muestra a soportado la caída de la bala de metal y X cuando una muestra presenta un evento de fallo por agrietamiento o ruptura. [26]

1.9.3 DSC-TGA

1.9.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura (por lo general, en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de 1) una microbalanza sensible, también llamada termobalanza; 2) un horno, 3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces, reactiva y 4) un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de los datos. Además, existe la opción común de añadir un sistema para sustituir el gas de purga en aquellos casos en los que este gas se tiene que cambiar durante el experimento.

Puesto que el análisis termogravimétrico verifica la masa del analito con ayuda de la temperatura, la información que proporciona es cuantitativa, pero limitada a las reacciones de descomposición y de oxidación, y a procesos como vaporización, sublimación y desorción. Entre las aplicaciones más importantes del análisis termogravimétrico están el análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes. En los

estudios sobre polímeros, los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los patrones de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y, en algunos casos, pueden utilizarse con fines de identificación. La Figura 1.9 muestra los patrones de descomposición de cinco polímeros obtenidos por termogravimetría.

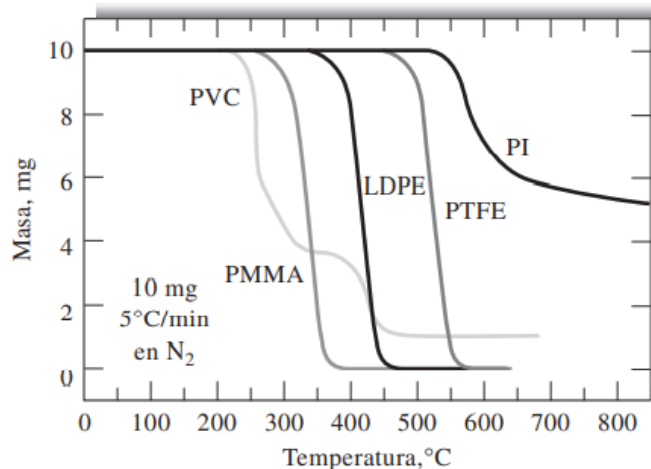


Figura 1.9 Termograma TGA de algunos materiales poliméricos comunes.

Varios fabricantes ofrecen sistemas que proporcionan mediciones simultáneas de flujo calorífico y cambio de masa, es decir, análisis termogravimétrico, o de cambio de energía y cambio de masa. Dichos instrumentos no sólo pueden rastrear la pérdida de material o un fenómeno de vaporización con la temperatura, sino también revelar transiciones relacionadas con estos procesos. Estas unidades combinadas tienen la capacidad de eliminar los efectos causados por los cambios en las dimensiones de la muestra, la homogeneidad y la forma. Muchos sistemas de análisis termogravimétrico producen la derivada del termograma, así como el mismo termograma. Las gráficas de derivadas no son termogramas diferenciales verdaderos como los que se obtienen en los análisis térmicos diferenciales, pero proporcionan información cualitativa similar. A menudo se les llama gráficas sencillas de análisis térmico diferencial.

Como el análisis termogravimétrico es capaz de proporcionar información cuantitativa, la determinación de niveles de humedad es otra importante aplicación. Se pueden determinar niveles de 0.5% y algunas veces menores. [27, 28]

1.9.3.2 Calorimetría Diferencial De Barrido (DSC)

Éste es el método de análisis térmico más usado, sobre todo por su rapidez, sencillez y disponibilidad. En la calorimetría de barrido diferencial la muestra y la referencia se colocan en recipientes especiales en el instrumento. Los calentadores suben la temperatura a una tasa especificada, por ejemplo, 5°C /min o bien, mantienen la calorimetría de barrido diferencial a una temperatura determinada. El instrumento mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia. La diferencia básica entre la calorimetría de barrido diferencial y el análisis térmico diferencial estriba en que la primera es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energía. Por el contrario, en el análisis térmico diferencial, se registran diferencias de temperatura. Los programas de temperatura para los dos métodos son similares. Se considera que la calorimetría de barrido diferencial es una técnica cuantitativa, a diferencia del análisis térmico diferencial.

Un experimento característico de DSC inicia con la determinación del peso de un platillo vacío para la muestra. Los platillos casi siempre están hechos de aluminio, pero también se utiliza oro, acero inoxidable y ampollas de vidrio. A menudo se usan platillos herméticos. Luego se transfiere una pequeña cantidad de la muestra de tal manera que quede una capa uniforme en el fondo del recipiente. Este recipiente se sella en forma hermética y luego se pesa de nuevo. Cuando los recipientes de la muestra y de la referencia ya están en su posición, se aplica el gas de purga. Algunos instrumentos están equipados con muestreadores automáticos, con los que se pueden tener múltiples recipientes para muestras en un soporte para ser sometidos a estudio en forma sucesiva. Los gases de purga más comunes son el helio o el nitrógeno, pero a veces se utiliza aire u oxígeno para estudiar los procesos de oxidación. El gas de purga ayuda a extraer la humedad y el oxígeno de la muestra y favorece la transferencia de calor al recipiente de la misma.

Los instrumentos modernos de calorimetría de barrido diferencial están controlados mediante una computadora de modo que el experimento se efectúa en forma automática luego de que el usuario indica los parámetros, como el programa de temperatura y los diversos valores de

calibración. Un resultado típico de esta clase de caracterización en un polímero se muestra a continuación en la Figura 1.10. Observe la transición por etapas a casi 63°C. Hay un fenómeno exotérmico a casi 90°C y uno endotérmico a 160°C. Note también que el termograma representa la suma del flujo de calor debido a la capacidad calorífica y los procesos cinéticos.

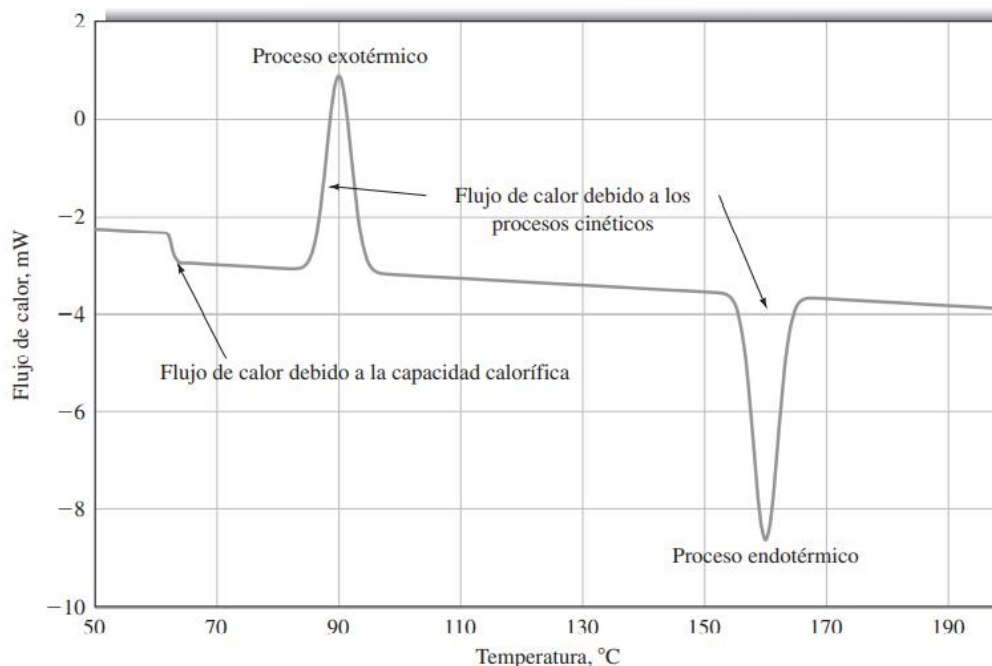


Figura 1.10 Termograma DSC de un material polimérico.

La calorimetría de barrido diferencial tiene muchas aplicaciones para determinar las características de los materiales. Entre las aplicaciones cuantitativas están la determinación de los calores de fusión y el grado de cristalización de materiales cristalinos. Las temperaturas de transición vítrea y los puntos de fusión son útiles en la clasificación cualitativa de materiales, aunque los métodos térmicos no se pueden usar solos para la identificación. Asimismo, los puntos de fusión son muy útiles para establecer la pureza de varias preparaciones. Por tanto, los métodos térmicos se aplican a menudo en el control de calidad. [28]

1.9.4 Espectroscopia infrarroja

La región infrarroja (IR) del espectro comprende radiación con número de onda que varía entre 12 800 y 10 cm⁻¹ o longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm. Tanto desde el punto de vista de las

aplicaciones como de los instrumentos, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones, a saber, infrarrojo cercano, medio y lejano.

Hay tres tipos de instrumentos para la medición de la absorción en el infrarrojo: 1) espectrofotómetros dispersivos con monocromador de red, 2) espectrómetros de transformada de Fourier con interferómetro y 3) fotómetros no dispersivos equipados con un filtro o un gas absorbente que se usan para analizar gases atmosféricos a longitudes de onda determinadas.

En el espectrómetro de transformada de Fourier, la codificación se consigue dividiendo la fuente en dos haces cuya longitud de trayectoria puede variar en forma periódica para dar patrones de interferencia. La transformada de Fourier se utiliza para trabajar con los datos.

La Espectroscopia FTIR detecta la absorción de la radiación electromagnética infrarroja por una sustancia, también se le llama Espectroscopia Molecular ya que mide las frecuencias de radiación absorbidas por una sustancia y se relacionan estas frecuencias con su estructura molecular.

En la Figura 1.11 se muestran las partes que componen un espectrómetro FTIR La radiación en todas las frecuencias procedente de la fuente IR se refleja en el interferómetro, donde es modulada por el espejo móvil de la izquierda. Después, la radiación modulada se refleja desde los dos espejos de la derecha a través de la muestra en el compartimiento que está en la parte inferior. Después de que atraviesa la muestra, la radiación llega al transductor. Un sistema de adquisición de datos que está conectado al transductor registra la señal y la almacena en la memoria de una computadora en forma de interferograma.

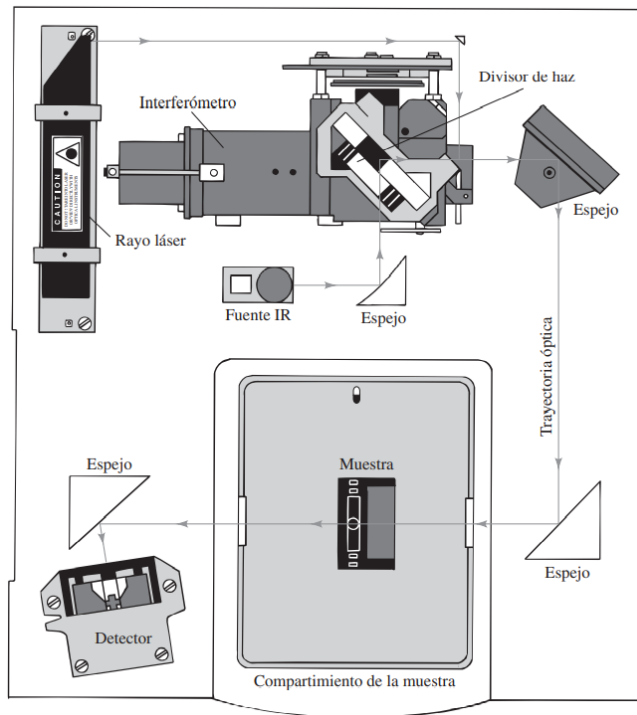


Figura 1.11 Componentes de un espectrómetro FTIR.

Las aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo se dividen en tres grandes categorías relacionadas con tres regiones espectrales. La región más ampliamente utilizada es la del infrarrojo medio, que se extiende desde casi 670 hasta 4000 cm^{-1} (2.5 y $14.9\text{ }\mu\text{m}$). Los espectros de absorción, reflexión y emisión se utilizan en los análisis cualitativos y cuantitativos.

La región del infrarrojo cercano, comprendida entre 4000 y $14\ 000\text{ cm}^{-1}$ (0.75 y $2.5\text{ }\mu\text{m}$), también es muy útil en la determinación cuantitativa rutinaria de ciertas especies, como agua, dióxido de carbono, azufre, hidrocarburos de bajo peso molecular, nitrógeno de las aminas y muchos otros compuestos sencillos que tienen interés en la agricultura y en la industria. Con frecuencia, estas determinaciones se basan en medidas de la reflectancia difusa de muestras sólidas o líquidas sin tratamiento previo o en estudios de absorción de gases.

El principal uso de la región infrarroja lejana (15 a $1000\text{ }\mu\text{m}$) es en la determinación de estructuras de especies inorgánicas y organometálicas con base en mediciones de absorción.

Un resultado de una lectura en el espectrómetro FTIR se muestra a continuación en la Figura 1.12 para su interpretación se examina la región de las frecuencias de grupo del infrarrojo medio (3600 a 1250 cm^{-1}) que se utiliza para identificar grupos funcionales comunes. Y la región de la huella dactilar (1200 a 600 cm^{-1}) que se utiliza para identificar compuestos. [28]

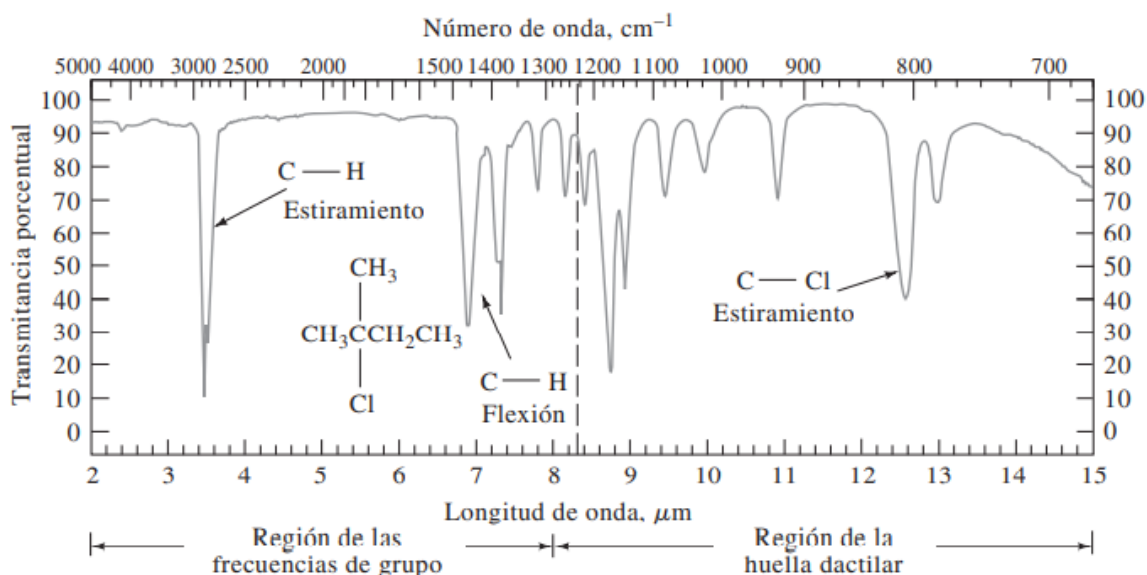


Figura 1.12 Ejemplo de un espectro FTIR.

1.9.5 Rayos X

La espectroscopía de rayos X se basa en la medida de la emisión, absorción, difusión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Los métodos de fluorescencia de rayos X y absorción de rayos X son muy utilizados para la determinación cualitativa y cuantitativa de todos los elementos de la Tabla periódica con números atómicos superiores al del sodio. Con la ayuda de un equipo especial también se pueden determinar los elementos con números atómicos comprendidos entre 5 y 10.

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se produce cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos. Los valores de las longitudes de onda de los rayos X están entre

aproximadamente 10^{-5} Å a 100 Å; pero la espectroscopía de rayos X ordinaria se limita a la región de casi 0.1 Å a 25 Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$).

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La difracción es el resultado.

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado una abundancia de información importante a la ciencia y la industria. Por ejemplo, la mayor parte de los conocimientos sobre la distribución y la separación de los átomos en los materiales cristalinos se han determinado directamente mediante estudios de difracción. Además, tales estudios han ayudado a entender con más claridad las propiedades físicas de los metales, de los materiales poliméricos y de otros sólidos. La difracción de rayos X es uno de los métodos más importantes para identificar las estructuras de productos naturales complejos, como esteroides, vitaminas y antibióticos.

La difracción de rayos X también proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. El método analítico de difracción de rayos X de polvo cristalino es el único con la capacidad de proporcionar información cualitativa y cuantitativa acerca de los compuestos presentes en una muestra sólida.

La identificación de especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o 2θ), y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por la separación entre un grupo particular de planos; con la ayuda de la ecuación de Bragg, la distancia d se calcula a partir de una longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medido. Las intensidades de la línea dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos. [28]

La identificación de los cristales se hace de manera empírica. El Centro Internacional para Datos de Difracción en Newtown Square, Pennsylvania, dispone de una base de datos sobre difracción de polvos cristalinos. Hasta 2005 este archivo contenía diagramas de difracción de polvo cristalino de más de 477 000 materiales de referencia. Debido a que su tamaño ya es tan grande, se subdividió en subarchivos que contienen listas de compuestos inorgánicos, orgánicos, minerales, metales, aleaciones, muestras forenses y otros, un ejemplo de un espectro de DRX se muestra a continuación en la Figura 1.13.

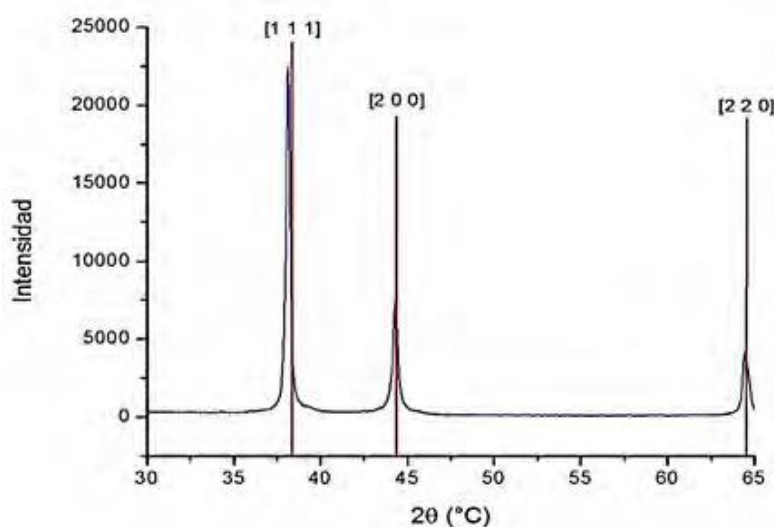


Figura 1.13 Patrón de DRX de micropartículas de Ag y patrones de difracción de Ag.

1.9.6 Microscopía óptica

La microscopía óptica nos permite conocer la microestructura de muestras biológicas e inorgánicas mediante la interacción con un haz de luz (fotones). Los aumentos en Microscopía Óptica (MO) vienen dados por el producto de la magnificación de los oculares con la de las lentes-objetivos.

Para ver las imágenes de esta interacción se hace uso de los microscopios ópticos, el microscopio óptico común está conformado por tres sistemas:

- El sistema mecánico está constituido por una serie de piezas en las que instaladas las lentes, que permiten el movimiento para el enfoque. Y una pletina donde se coloca la muestra.
- El sistema óptico comprende un conjunto de lentes, dispuestas de tal manera que producen el aumento de las imágenes que se observan a través de ellas.
- El sistema de iluminación comprende las partes del microscopio que reflejan, transmiten y regulan la cantidad de luz necesaria para efectuar la observación a través del microscopio. Cuando hacemos uso de la luz incidente o reflejada de forma directa se trabaja en MO de Campo Claro. [29]

El microscopio de luz polarizada está diseñado para observar y fotografiar especímenes que son visibles principalmente debido a su carácter ópticamente anisotrópico. Para realizar esta tarea, el microscopio debe estar equipado con un polarizador, colocado en el camino de la luz en algún lugar antes de la muestra, y un analizador (un segundo polarizador; mostrado en la Figura 1.14), colocado en el camino óptico entre la abertura trasera del objetivo y los tubos de observación o el puerto de la cámara. El contraste de la imagen surge de la interacción de la luz polarizada en un plano con una muestra birrefringente (o doblemente refractaria) para producir dos componentes de onda individuales que están polarizados en planos mutuamente perpendiculares. [30]

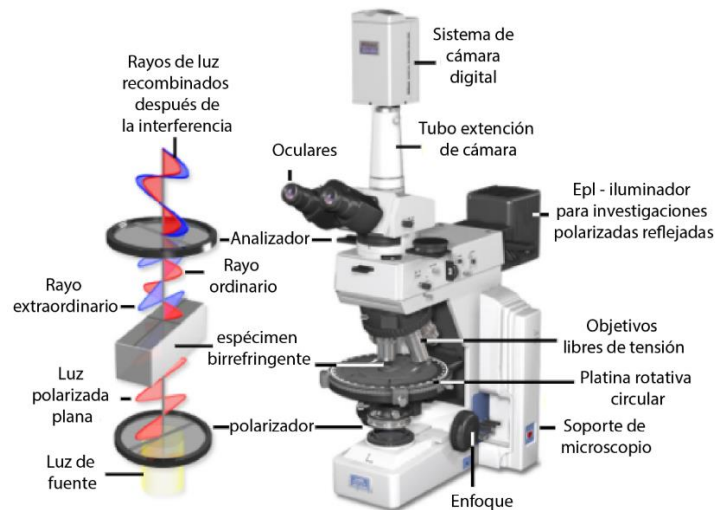


Figura 1.14 Microscopio de luz polarizada.

El material es un cristal de cuarzo y un cristal de Nicol que deja pasar únicamente la luz que vibra en un único plano (luz polarizada). Algunos compuestos inorgánicos responden al efecto

de la luz, éstos tienen un alto grado de orientación cristalina (sustancias anisótropas), que hace que la luz que lo atraviesa pueda hacerlo en determinados planos vibratorios atómicos. El prisma de Nicol permite el paso de luz en un solo plano, así el cuarzo gira la posición de polarización, facilitando la identificación de sustancias que extinguen la luz.

La microscopía de luz polarizada es capaz de proporcionar información sobre el color de absorción y los límites de la ruta óptica entre minerales de diferentes índices de refracción, de manera similar a la iluminación de campo claro, pero la técnica también puede distinguir entre sustancias isotrópicas y anisótropas. Además, la técnica de mejora del contraste explota las propiedades ópticas específicas de la anisotropía y revela información detallada sobre la estructura y composición de los materiales que son invaluable para fines de identificación y diagnóstico.

Los materiales isotrópicos, que incluyen una variedad de gases, líquidos, vidrios sin estrés y cristales cúbicos, demuestran las mismas propiedades ópticas cuando se prueban en todas las direcciones. Estos materiales tienen un solo índice de refracción y no tienen restricciones en la dirección de vibración de la luz que pasa a través de ellos.

Por el contrario, los materiales anisótropos, que incluyen el 90 por ciento de todas las sustancias sólidas, tienen propiedades ópticas que varían con la orientación de la luz incidente con los ejes cristalográficos. Demuestran una gama de índices de refracción que dependen tanto de la dirección de propagación de la luz a través de la sustancia como de las coordenadas del plano de vibración. Más importante aún, los materiales anisótropos actúan como divisores de haz y dividen los rayos de luz en dos componentes ortogonales. La técnica de microscopía de polarización explota la interferencia de los rayos de luz divididos, ya que se reúnen a lo largo del mismo camino óptico para extraer información sobre materiales anisótropos.

Al fenómeno de extinción de luz causado por estos planos atómicos y orientaciones moleculares se llama birrefringencia. Este tipo de microscopio se usa para poder identificar mejor sustancias cristalinas o fibrosas (como el citoesqueleto), sustancia amiloide, asbesto, colágeno, cristales de

uratos, queratina, sílice, y otras de origen exógeno. Y en materiales metálicos e inorgánicos diferentes direcciones de cristalización. [30]

1.9.6.1 Esferulitas en polímeros

Los materiales poliméricos y no poliméricos a menudo cristalizan como esferulitas cuando se cristalizan a partir de fundidos viscosos o soluciones con un gran subenfriamiento. El componente esencial de una esferulita son los cristales fibrilares que crecen predominantemente en direcciones radiales y se ramifican irregularmente.

Las esferulitas aparecen en una amplia gama de sistemas materiales. Se pueden encontrar en casi todos los polímeros orgánicos cristalizables, así como en selenio polimérico. Las esferulitas también están formadas por pequeñas moléculas orgánicas, cerámicas y minerales sintéticos, minerales geológicos y biológicos y por hielo (cultivado a partir de una solución de glicerina).

La morfología de la mezcla de esferulitas está relacionada con la competencia entre la tasa de crecimiento radial G y la difusividad D del diluyente, expresada como la longitud de difusión δ . Los cristales de polímero en los que todas las hélices de la cadena tienen el mismo sentido muestran esferulitas en bandas, al igual que los cristales en los que los ejes de la cadena no son perpendiculares a las superficies basales. Análisis recientes con birrefringencia óptica y microdifracción de rayos X respaldan la presencia de cintas torcidas helicoidalmente, aunque en ocasiones se han identificado otras disposiciones estructurales. [31]

1.10 Antecedentes

En 2013 Slavica y col. presentó la interpretación del mecanismo de unión del ácido esteárico para la superficie de la calcita en dos métodos de modificación. En el método “seco”, que supone una disociación superficial del ácido esteárico donde el ion H^+ va a un ion carbonato superficial y el ion esteárico es quimisorbido en el centro de la superficie primaria del ion $-Ca^{2+}$ que sólo está disponible para quimisorción. En el cual, la estructura de la capa adsorbida indicó quimisorción de estearato, debido a efectos estéricos, y la conformación oblicua de las cadenas

de hidrocarburos. Una parte de los centros de $-Ca^{+2}$ de la superficie se puede bloquear, lo que se explica por el resultado de que la adsorción física domina más del 1.5%. Y método "húmedo", por el cual, mediante la adición de ácido esteárico, a una concentración superior a la concentración crítica de formación de micelas en la solución básica, se forman micelas y, por otro lado, se disocian moléculas de ácido esteárico libre o moléculas de micelas desarrolladas. Los iones esteáricos resultantes pueden ser quimisorbidos en los centros primarios de los iones $-Ca^{+2}$ o participar en el intercambio iónico con los iones OH^{-} de los centros secundarios de la superficie. Con el aumento de la densidad de adsorción, los iones y moléculas adsorbidos, debido a las interacciones de las cadenas de hidrocarburos y el espesor de la doble capa eléctrica, logran una orientación vertical y mantienen la transconformación de las cadenas de hidrocarburos. [20]

En 2016 Ming-Guo Ma y col. sintetizaron carbonato de calcio y celulosa mediante una variedad de estrategias sintéticas como el método hidrotérmico/solvotérmico, el de mineralización biomimética, asistido por microondas, de (co)precipitación y el de sonoquímica para la preparación de $CaCO_3$ y celulosa. En los nanocompuestos obtenidos se mostró mejora en propiedades como la resistencia mecánica, la biocompatibilidad y biodegradación y bioactividad, y tuvo aplicaciones ampliamente potenciales que incluyen las ciencias biomédicas, pues sus resultados arrojaron que los bionanocompuestos de celulosa / $CaCO_3$ casi no tienen toxicidad biológica y son biológicamente seguros. [32]

En 2017 Salas-Papayanopolos y col. estudiaron el efecto sinérgico del contenido de nanopartículas de plata sobre las propiedades ópticas y termomecánicas de mezclas de poli (ácido L-láctico) / triacetato de glicerol. Las nanopartículas de plata monodispersadas (Ag-NP) fueron sintetizadas por reducción química en medio acuoso y transferencia en cloroformo para redispersar en la matriz plastificada de poli (ácido L-láctico) (PLA) por fusión de compuestos. Los nanocompuestos de PLA se prepararon usando una combinación de Ag-NP en cantidades de 0.01, 0.025, 0.05, 0.075 y 0.1% en peso, con 10 pph (partes por cien) de el triacetato de glicerol (GTA). Se caracterizó por la transformación UV-Vis y Fourier, espectroscopía infrarroja (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y dinámica, análisis mecánico (DMA). Las propiedades ópticas mostraron que los nanocompuestos de PLA tienen Ag-NP

monodispersados debido a la intensa SPR (resonancia de plasmón superficial) banda de absorción a 414 nm, con un tamaño de partícula calculado de 30 nm. La cristalinidad se eleva gradualmente a un nivel máximo (21.1%) en comparación con el PLA puro (2.3%) y T_g disminuyeron drásticamente de 61 a 36.8 C cuando se incorporaron Ag-NP en la matriz plastificada de PLA. Estos resultados fueron consistentes con el módulo elástico mejorado en el análisis DMA, explicado desde el punto de vista de un buen comportamiento de dispersión y cristalización de nanofibras proporcionando un comportamiento estable y ordenado cristal (forma a) de acuerdo con el análisis FTIR y DSC. [33]

En 2018 Quitadamo y col. estudiaron mezclas de HDPE / PLA, determinando que la mezcla que contiene cantidades iguales de HDPE y PLA parecía ser la más adecuada para mantener buenas propiedades mecánicas y una reducción significativa de la carga no biodegradada. [34]

En 2019 Hernández y col. estudiaron el comportamiento del ácido esteárico como modificador de la interfaz, en PP y CaCO_3 . El ácido esteárico ayudó a reducir la viscosidad compleja, actuando como lubricante, reduciendo las fuerzas de fricción entre las nanopartículas de carbonato de calcio y las cadenas de PP. [18]

Más recientemente, en 2020, Bautista y col. investigaron la compatibilidad, cristalinidad y deformación en la rotura de nanocompuestos de cobre a base de poli (ácido láctico). Se prepararon compuestos binarios y ternarios de poli (ácido láctico) (PLA), poli (éter-bloque-amida) (PEBAX) y nanopartículas de cobre por fusión en un mezclador interno. La compatibilidad y las interacciones moleculares entre los tres componentes de los nanocompuestos se evaluaron mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía FTIR. Se descubrió que los grupos carbonilo de las nanopartículas de PLA y cobre interactuaban. La compatibilidad y la interacción molecular entre PLA y PEBAX se reducen con nanopartículas de cobre. Las nanopartículas de cobre mejoraron la cristalinidad del PLA. El PLA respondió más fuertemente al efecto de nucleación del cobre cuando se agregó PEBAX, indicando un efecto sinérgico. La tensión en la rotura de PLA se mejoró mediante la adición de PEBAX, pero se redujo severamente por la presencia de nanopartículas. [35]

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

Se obtuvo el Poli(ácido L-láctico) Luminy L175, con una pureza estereoquímica 99% L-isomero, grado extrusión, en forma de pellets blancos con un acabado opaco, densidad de 1.25g/cm^3 y temperatura de fusión de $170\text{-}180^\circ\text{C}$ donado por la empresa Corbion Purac. El Carbonato de calcio, grado nanométrico con un tamaño de partícula de entre $40 - 80\text{ nm}$, en forma de fino polvo blanco, de la empresa XFnano y se compró el Ácido esteárico a la empresa Fluka, de la marca analytyka, en forma de polvo blanco con acabado brillante con una pureza del 95%. [36]

2.2 PREPARACIÓN DE CARBONATO DE CALCIO MODIFICADO

Para la preparación del carbonato de calcio modificado fue necesario un proceso previo de secado para el carbonato de calcio por 24 h a 80°C . Posteriormente, se mezclaron dos masterbatch de carbonato de calcio con diferentes concentraciones de ácido esteárico. La primera, basada en el procedimiento de Hernández (2019) con 1.5 partes por cien (PHR) de ácido esteárico y la segunda con 3 partes por cien (PHR), que fueron distribuidas uniformemente en un mezclador Henschel. La mezcla se inició a baja velocidad con 1400 rpm durante 5 min y posteriormente se incrementó a alta velocidad de 2800 rpm durante 15 min y 43°C . [18]

Finalmente, las mezclas se enfriaron a 30°C a baja velocidad nuevamente. El CaCO_3 se almacenó a temperatura ambiente en un desecador previo a su mezcla con el PLA.

2.3 PREPARACIÓN DE MEZCLA PLA CON CaCO_3 MODIFICADO

El PLA de igual forma que el carbonato de calcio modificado, requirió por las condiciones ambientales un proceso previo a su mezclado para secarlo, a una temperatura aproximada de 60°C durante 24 h.

Posteriormente a ello, se preparó una pasta previa de PLA en el mezclador Henschel con el carbonato de calcio modificado, después de ello, se calentó el mezclador Brabender a una temperatura de 180°C, una vez alcanzada la temperatura, se realizaron distintas pruebas previas para obtener condiciones ideales para el compuesto, a una velocidad de 50 RPM y un tiempo de 24 min, suficientes para disolver las aglomeraciones de carbonato de calcio en la mezcla. A continuación, en la Tabla 2.1 se detallan las distintas concentraciones de CaCO₃ realizadas en la mezcladora, de las cuales, se hicieron repetidamente hasta alcanzar un promedio de 200g para las posteriores caracterizaciones, pues su peso por prueba no excedía los 56 g.

Tabla 2.1 Porcentajes de muestras de compuesto PLA con CaCO₃ y nomenclatura utilizada para el proyecto

PLA	CaCO ₃ modificado con 1.5 PHR de Ac. Esteárico	CaCO ₃ modificado con 3 PHR de Ac. Esteárico	CaCO ₃	Nomenclatura de compósito
100%	0	0	0	PLA
98.5%	1.5%	0	0	PCA-A-1.5
97%	3%	0	0	PCA-A-3
95%	5%	0	0	PCA-A-5
95%	0	0	5%	PC-5
98.5%	0	1.5%	0	PCA-B-1.5
97%	0	3%	0	PCA-B-3
95%	0	5%	0	PCA-B-5

Después del procesado se secó en bolsas de almacenamiento a una temperatura ambiente y se pelletizó para sus caracterizaciones correspondientes.

2.4. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

2.4.1 Microscopia óptica

Se realizaron las pruebas de microscopía óptica en el compuesto, en muestras de pellets de tamaño regular, prensados a una temperatura de 175° C, se utilizó un microscopio óptico Carl Zeiss AX10 mostrado en la Figura 2.1, con el software MOTIC pro para la captura de micrografías, utilizando los aumentos de 5x, 10x, 40x y 60x, con los lentes de luz polarizada, y uv principalmente.

Las muestras fueron preparadas en forma de lámina finas fundidas a una temperatura de 180 °C provenientes de un pellet del material y prensadas hasta alcanzar un grosor de .5 mm.



Figura 2.1 Microscopio Carl Zeiss AX10.

2.4.2 Rayos X

En difractor de rayos X, para observar la estructura del compuesto. Difractor D8 Advance.

2.4.3 DSC-TGA

DSC-TGA, en Analizador Térmico Simultáneo (SDT, DSC-TGA) TA Instruments Q-600, en el que se evaluó el flujo de calor y cambios de peso o termogravimetría, en función de la temperatura con unas condiciones de rango de temperaturas de temperatura 30 a 800 °C a una velocidad de 10 °C/min con un flujo de 100 ml/min de Nitrógeno.

2.4.4 DMA

Para la preparación de la caracterización de DMA se elaboraron probetas en una prensa hidráulica, las condiciones de operación están representadas en la Figura 2.2 y muestran la secuencia de rampa de prensado necesaria para realizar una correcta distribución a través del molde de la probeta. Para llegar a dicha rampa se experimentaron diversos escenarios en donde el material pudiera ser prensado sin burbujas e irregularidades tales como un mezclado incompleto al fundirse o grietas en el material. Se necesitaron grandes cantidades presión y una temperatura de 180 °C en la prensa caliente para conseguir la fundición del polímero.

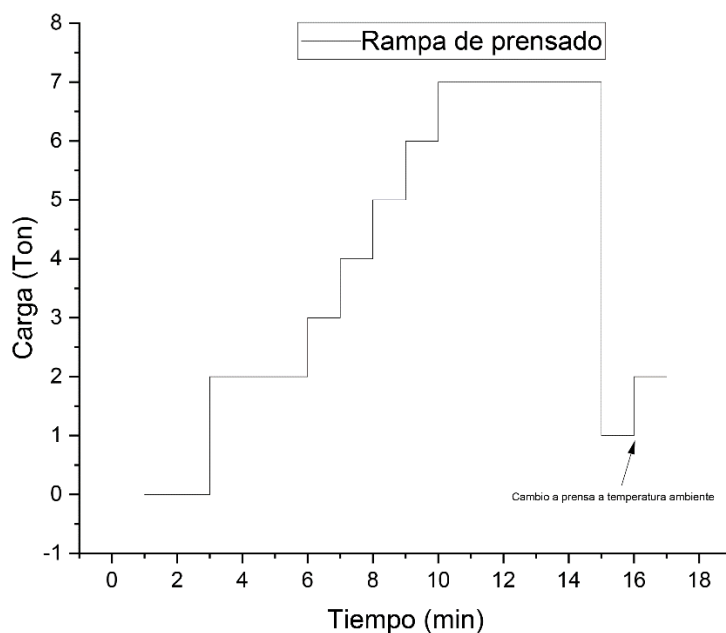


Figura 2.2 Rampa de prensado de compuesto PLA CaCO₃

En la rampa de prensado se aprecia un momento de cambio de temperatura en el que la muestra fue retirada de la prensa caliente e introducido en otra prensa a temperatura ambiente para su enfriamiento con el objetivo de reducir considerablemente las burbujas y agrietamientos que podría producir el desmoldeo inmediato. Posteriormente a su enfriamiento, las probetas fueron separadas con una presión de 1000 lb del molde, presión necesaria para retirar el compuesto frío del molde de metal, pues al endurecerse el material se necesitan cantidades considerables de presión para retirar el material sin romperlo, en la Figura 2.3 se muestran las probetas para las pruebas realizadas.



Figura 2.3 Probetas elaboradas de PLA y compósitos

Para la caracterización se utilizó el equipo DMA TA-Instruments Q-800 con un rango de temperaturas de entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ manejando una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con una mordaza tipo dual cantilever, con una frecuencia de 1 Hz y dimensiones de probetas de $20 \times 12 \times 3\text{ mm}$.

2.4.5 FTIR

Para la caracterización del espectro infrarrojo se utilizó un Espectrómetro IR Perkin Elmer, para detección de las moléculas y grupos funcionales presentes en el material. Las muestras se prepararon a partir de pellets individuales de cada porcentaje y se prensaron hasta formar láminas de un grosor de aproximadamente medio milímetro.

Las muestras se introdujeron en el espectrómetro con el módulo ATR con placa de SeZn y se graficaron automáticamente con el software del fabricante en un rango de entre los 4000 a 600 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} , se utilizaron 12 barridos para cada muestra y se les añadió una línea de base y suavizado para su posterior lectura en el software Origin.

2.4.6 Impacto de Gardner

Para la caracterización de impacto de Gardner se utilizó un equipo constituido por una bala con un peso de 2.7 kg, se realizaron muestras prensadas en forma de monedas de cada una de las concentraciones del compósito y PLA. El procedimiento se llevó a cabo conforme a la norma ASTM: D 5420 – 04 colocando la muestra en el plato de impacto y realizando distintos intentos hasta que la moneda presentara un fallo, posteriormente se calculan la fuerza necesaria para que el material presente dicho fallo a través de los datos obtenidos por los múltiples intentos.

2.4.7 Pruebas de degradación

Se presentan dos pruebas de degradación para el compósito en sus distintas concentraciones, la primera por exposición a luz UV y la segunda en un ambiente de alta humedad.

2.4.7.1 Degradación por luz UV

La metodología para someter las muestras a una degradación de luz UV basada en el trabajo de Hernández (2017), consiste en la introducción de las diferentes concentraciones del compósito, PLA y blanco por 30 horas en una cámara cubierta por material reflectante que sella completamente. En dicha caja las muestras son introducidas en un ángulo de 120° con un acomodo en filas de 3. La lámpara utilizada es de la marca G6 Wellness de 25 W y 110-130V, 50/60hz. Su degradación fue evaluada mediante análisis FTIR, comparando el espectro realizado a una muestra sin degradación y otra sometida a la luz UV. [37]

2.4.7.2 Degradación por humedad

Consiste en una prueba de degradación hidrolítica en una caja de acrílico semi- hermética alimentando humedad por medio de un humidificador, dicha caja alcanza una humedad promedio del 98%, en la que se introducen mediante un tendedero las muestras de diferentes concentraciones del compuesto, PLA y blanco por 30 horas. La degradación fue evaluada de la misma forma que la degradación por luz UV, utilizando una comparación de los grupos funcionales de interés (C=O) en el compuesto en los espectros FTIR de una muestra degradada y una muestra sin degradar.

3. RESULTADOS

3.1 Microscopia óptica

Se observó a través del microscopio con diferentes tipos de aumentos y filtros entre los que se destacan el de luz polarizada, en el cual se observaron formaciones de esferulitas características de un polímero cristalino. Y el filtro fluorescente que se observa en los compósitos PCA-A-1.5 y PC-5 en donde las partículas de minerales como el carbonato de calcio presentan una iluminación bajo un fondo verde.

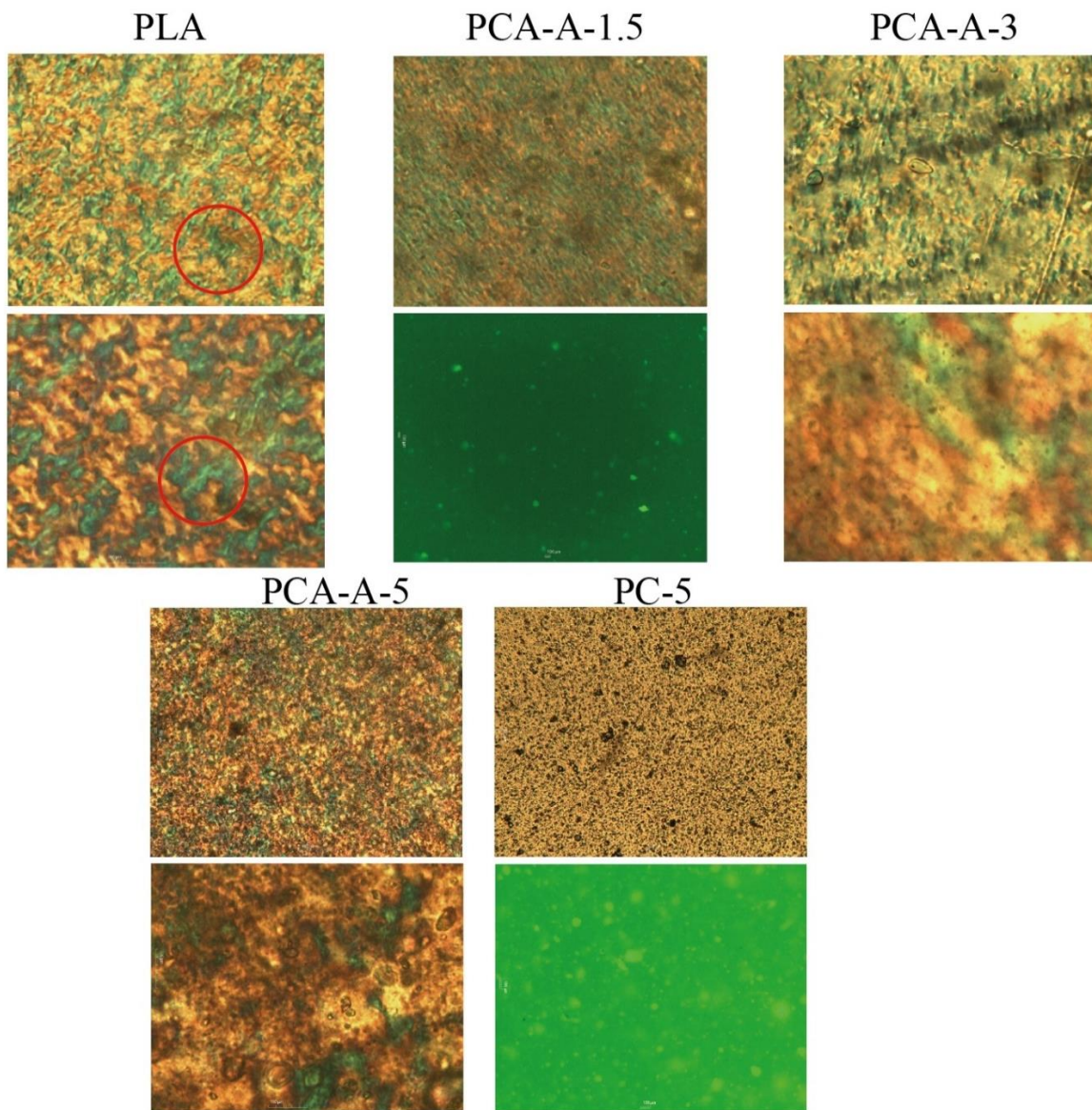


Figura 3.1 micrografías PLA y compósitos PCA-A

En la Figura 3.1 comenzando por las micrografías del PLA se presentan las áreas en donde se encuentran las esferulitas, encerradas en un círculo rojo, estas áreas mantienen un patrón aleatorio a través de todo el polímero, utilizando un aumento de 40x con el microscopio óptico se observan formaciones de manchas o líneas verdes alargadas, a través de la capa principal de color amarillo, su tamaño varía incluso dentro de una misma muestra, sin embargo, en el caso del PLA, dicho patrón presenta secciones regulares continuas, en donde no existen tantas variaciones, las cuales se incrementan de forma errática en relación a la incorporación de mayores porcentajes de carbonato de calcio en la mezcla, estos patrones se asemejan a los observados en mezclas poliméricas de celulosa con Polyamide 6 reportadas por Bazrafshan (2020), en donde las esferulitas se ubican alrededor de dichas líneas resaltadas por el filtro polarizado. [38]

En la Figura 3.1 se muestran también, las capturas representativas de esta caracterización, de izquierda a derecha, comenzando con el PLA se observa la primera micrografía a 10x un patrón consistente de esferulitas características de un polímero y abajo un aumento del mismo patrón a 40x. Estas capturas fueron realizadas con un polarizado. En el caso del PCA-A-1.5 se muestra también, el mismo patrón de esferulitas que comienza a separarse por la introducción del carbonato de calcio, que se observa en la captura de abajo con el lente fluorescente, mostrando una dispersión consistente en toda la lámina del material. En el compuesto PCA-A-3 las esferulitas comienzan a tomar un patrón más separado, lo que permite ver en mayores aumentos Figuras como la micrografía inferior. Por último, en las cuatro capturas finales se aprecia un porcentaje de mezcla de carbonato de calcio de 5%, la primer y segunda captura del PCA-A-5 muestran las esferulitas de este porcentaje, mientras que la del PC-5 se observa la superficie de la lámina del compuesto y en la micrografía inferior observa el patrón de partículas dispersas de CaCO_3 , en este caso, con una mayor concentración congruente a su porcentaje de mezcla.

3.2 Rayos X

Se obtuvo lecturas del Carbonato de Calcio y de la mezcla del carbonato de calcio con ácido esteárico para definir sus propiedades.

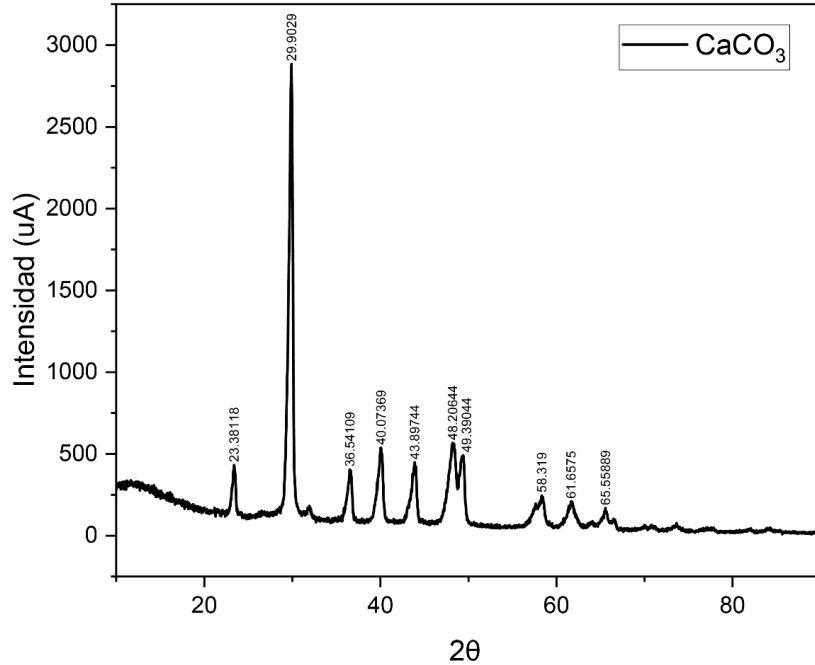


Figura 3.2 Patrón de DRX del carbonato de calcio de Xfnano

Para la caracterización del Carbonato de Calcio utilizado en la mezcla se corroboró el espectro de la Figura 3.2 en Mineralogy Database utilizando como referencia sus picos más intensos, ($2\theta = 29.90, 48.20$ y 40.07) y en la base de datos publica de RRUFF con el resto de picos, correspondiendo ambos resultados a Carbonato de calcio en su forma Calcita y corresponde con el plano cristalino. [39, 40, 41] Para corroborar el tamaño de cristal del Carbonato de Calcio (XFnano) se calculó de acuerdo con la ecuación de Scherrer, mostrada a continuación.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

En donde D es el tamaño de cristalito (nm), K corresponde a la constante de Scherrer, λ es la longitud de onda de rayos X (\AA), β es FWHM (Full Width at Half Maximum) Ancho medio de pico y θ corresponda al ángulo de Bragg de la reflexión evaluada.

Los datos obtenidos mediante DRX fueron procesados en el software OriginPro 2021 para obtener el FWHM. El tamaño de cristal fue de aproximadamente 35 nm, como se observa en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 tamaño de partícula de cristal obtenido por DRX

	Centro del pico en 2θ ($^\circ$)	FWHM	L (nm)
CaCO ₃	29.9029	0.462538918	35.032926

La caracterización de PLA en comparación con la de la mezcla del compuesto se observa a continuación en la Figura 3.3, en ella se observa las señales del carbonato de calcio en los picos anteriormente mencionados, siendo el más destacado el de $2\theta = 30$ que corresponde una vez más al de la calcita. En el caso de la identificación del PLA encontramos sus tres picos característicos en $2\theta = 16.72$, 18.97 y 22.44 . [42]

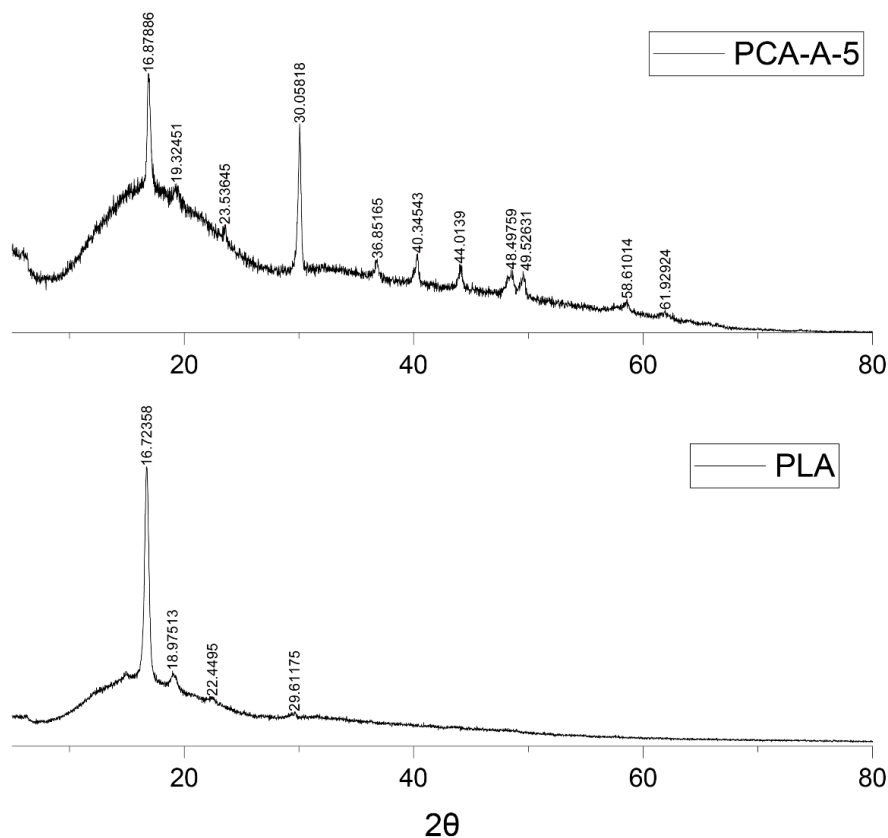


Figura 3.3 DRX de PLA Y PCA-A-5.

En la Figura 3.4 se muestra la comparación de los compósitos con el polímero PLA, en ella, se aprecia una clara relación entre la altura de los picos en la región de 30° perteneciente a la calcita y su porcentaje en la mezcla con el polímero. Misma región que también se ha incrementado en mezclas de otros polímeros con CaCO_3 en estudios de compósitos de polipropileno y CaCO_3 de Liao y colaboradores y en la fabricación hidrotérmica de bionanocompósitos de Jia y col. de celulosa con calcita, entre otros. [43-46]

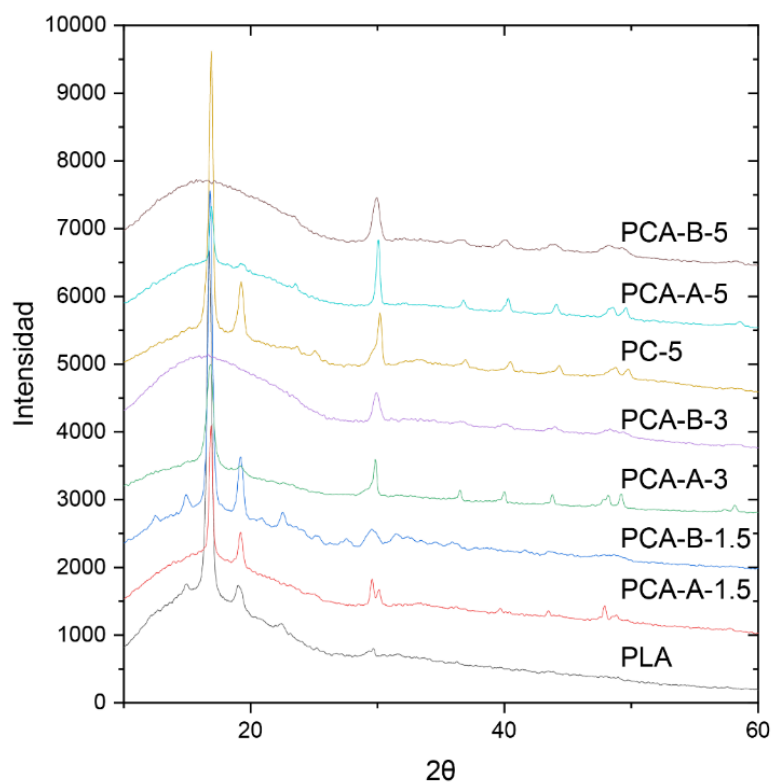


Figura 3.4 Resultados de DRX PLA con distintas concentraciones de Carbonato de Calcio, Acido esteárico 1.5%, BCO y PLA.

3.3 DSC-TGA

El termograma TGA del Carbonato de calcio en la Figura 3.5 presenta la temperatura promedio de descomposición en la curva de la derivada de peso con respecto a temperatura y la pérdida de peso llegando hasta los 741°C , al cual se le atribuye la mejora posteriormente explicada en las propiedades térmicas del compósito.

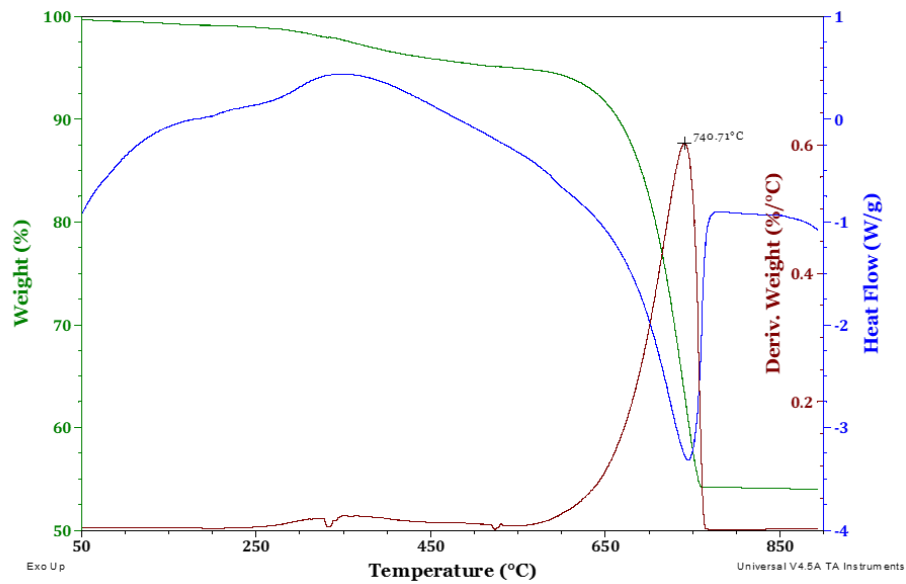


Figura 3.5 Termograma DSC-TGA CaCO₃

La caracterización DSC-TGA se expone en las Figuras 3.6 y 3.7. En la primera Figura se observa el termograma porcentaje en peso contra temperatura de las muestras PCA-A en comparación con el PLA, el resultado muestra que el PLA comienza una degradación en su peso a una temperatura a 285°C, se observa que cada una de las mezclas del compuesto han mejorado sus propiedades de resistencia a la temperatura, siendo las mezclas con menores porcentajes las que resultan más favorables en esta prueba.

En la Figura 3.6(a) se observan los compósitos PCA-A, en donde el PCA-A-1.5 alcanza una temperatura de 339 °C antes de su pérdida de peso, mientras que el PLA comienza su caída en peso antes que todos los compósitos y en la Figura 3.6(b) PCA-B-1.5 se mantiene hasta los 356°C estas diferencias son de un 18 y 24%, respectivamente, al PLA. Se observa en general que el PLA a comparación de los demás compósitos, pierde su peso a temperaturas más bajas.

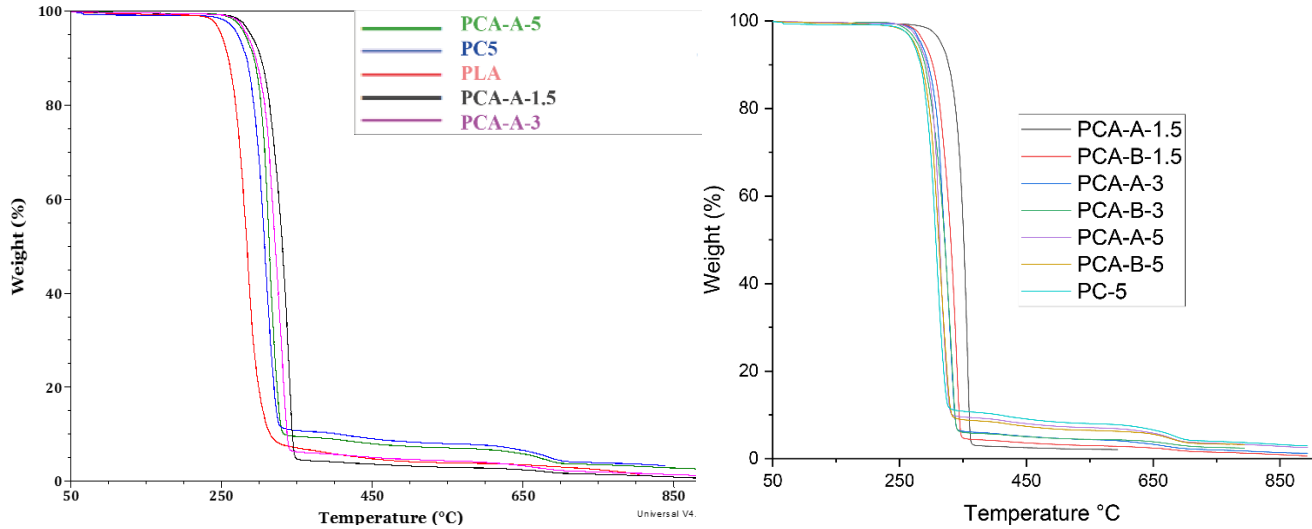


Figura 3.6 Termogramas TGA de PLA y compósitos con CaCO_3

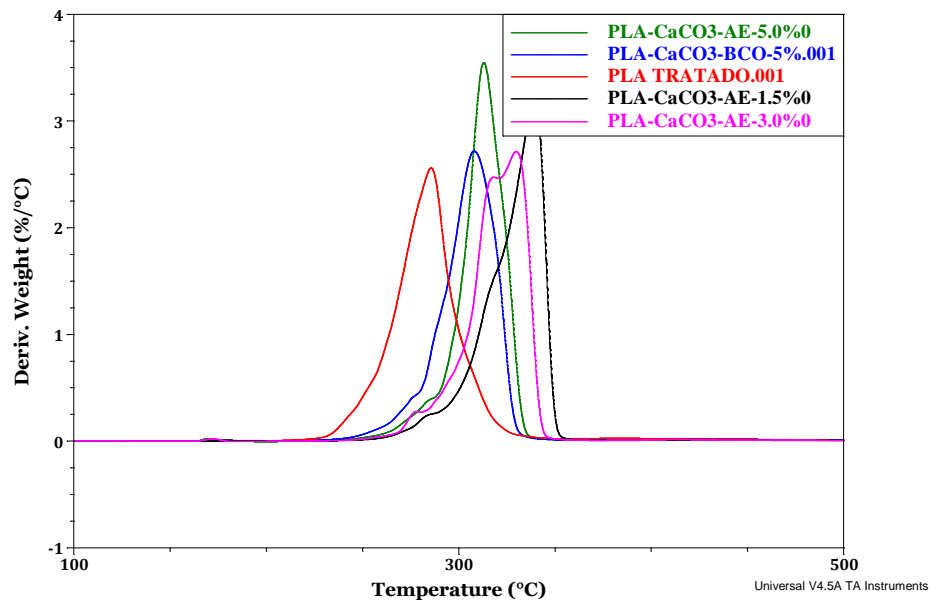


Figura 3.7 Termograma DTG compósitos PCA-A y PLA

La Tabla 3.2 muestran las temperaturas pico del termograma DTG de compósitos PCA-A y PLA de la Figura 3.7. En ella se observa una tendencia de desplazamiento en la temperatura pico de su degradación de hasta un 24.9% en los compósitos con un porcentaje de 1.5% de CaCO_3 , en general el termograma indica que compósitos con menores porcentajes de CaCO_3 muestran un mayor desplazamiento en la temperatura su punto máximo de degradación a comparación del PLA, siendo los de 5% de mezcla los que se acercan de los valores de PLA. También se identifica que las muestras que contienen una mayor concentración de ácido esteárico (3%)

presentan un desplazamiento de hasta un 5% en la temperatura inicial en donde el compuesto comienza su pérdida de peso, y en el caso particular de la muestra sin ácido esteárico PC-5 se observa como la más baja en comparación con sus compósitos de porcentajes similares PCA-A-5 Y PCA-B-5, esto se debe al efecto del ácido esteárico como modificador de interfaz en la unión del PLA y CaCO₃.

Tabla 3.2 Temperatura pico de la curva DTG de los compósitos, PLA y CaCO₃.

Muestra	Temperatura
PLA	285.
PC-5	314
PCA-A-5	320
PCA-B-5	325
PCA-A-3	330
PCA-B-3	338
PCA-A-1.5	339
PCA-B-1.5	356
Carbonato de Calcio	741

3.4 DMA

Para las pruebas Dinámico Mecánicas se utiliza como referencia el siguiente termograma del modulo de almacenamiento del PLA de Cristea y col, que muestra la evolución del módulo de almacenamiento (E'), en la Figura 3.8. Las zonas delimitadas son: A—la región vítrea; B—la región de transición vítrea; C—la primera meseta gomosa; D—la región de cristalización fría; E—la segunda meseta gomosa; F: la región de flujo. El análisis del termograma del módulo de almacenamiento y Tan δ , específicamente en el pico, indica la región de transición vítrea del PLA y su cristalización, la cual oscila entre los 60°C. [47]

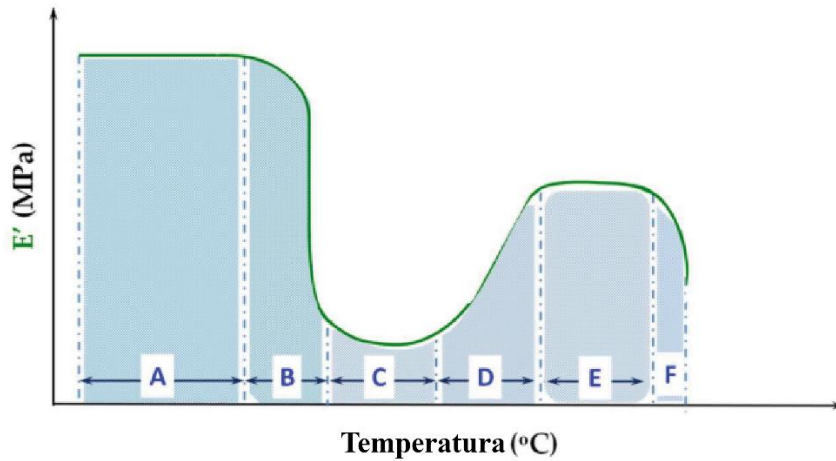
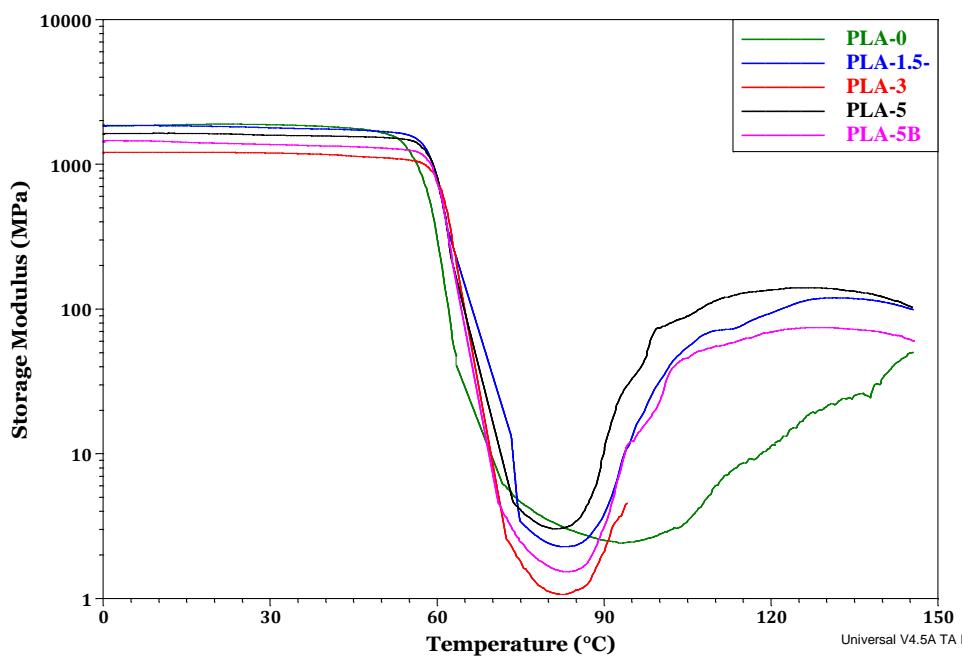


Figura 3.8 Termograma evolución del modulo de almacenamiento del PLA seccionado.

Se muestra en la Figura 3.9 los resultados más representativos en los compósitos PCA-A en comparación con el PLA. En la Figura 3.9a se muestra como el compósito PCA-A-5 mantiene un módulo de almacenamiento mayor junto con el PLA, se ha reportado en trabajos relacionados que valores mayores de E' están relacionados con las propiedades de carga del PLA. [47] El módulo de pérdida también conocido como viscoso (E'') se observa en la Figura 3.8c, está asociado a las propiedades de flujo del material, en el cual el PLA mantiene mayores valores en comparación a los compósitos.



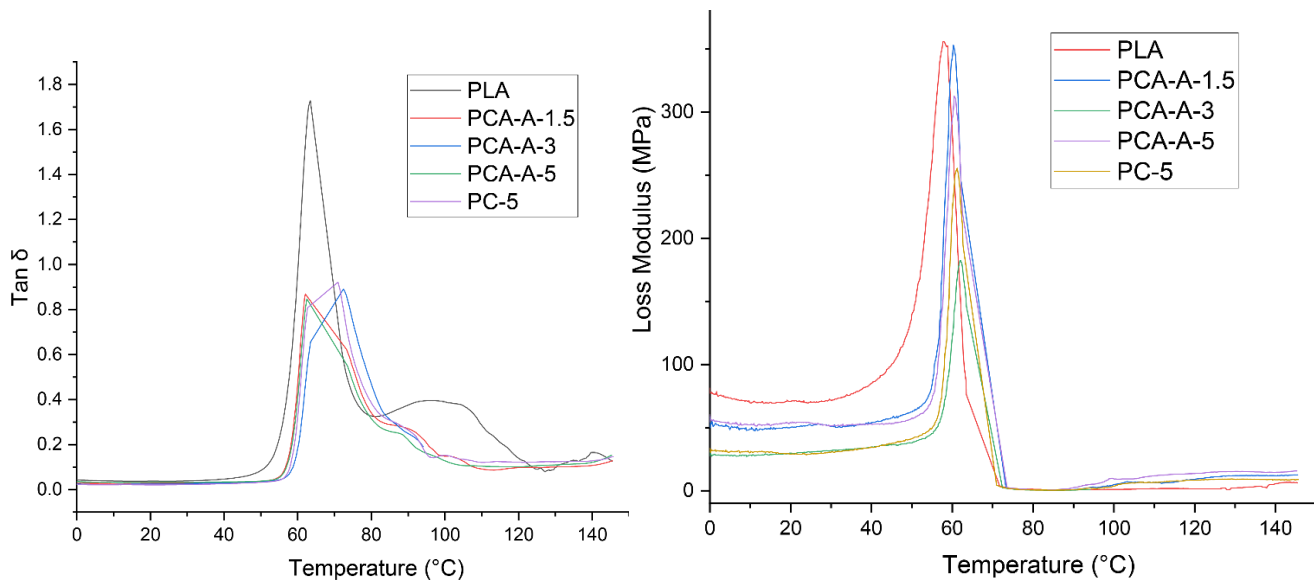


Figura 3.9 Termogramas DMA Compósitos PCA-A y PLA: (a) Modulo de almacenamiento, (b) Tan δ , (c) Modulo de perdida.

En la Figura 3.8b se observa que el compuesto con un porcentaje de 1.5% de carbonato de calcio alcanza la región de transición vítrea a una temperatura de 62.07°C seguido por el compósitos PCA-A-5, mientras que el PLA pronuncia un pico con mayor intensidad al llegar a la región de transición vítrea a los 63.43°C. Por otro lado, los materiales como el PC-5 y PC-A-3 presentan t_g mayores, considerando su pico mas alto, en 70 y 72.4° C respectivamente, lo cual indica un incremento en la rigidez con respecto al PLA y los demás compósitos.

3.5 FTIR

Para el análisis FTIR de las muestras, se inició con un escaneo del material polimérico sin modificar, en este caso, el espectro de la Figura 3.10 corresponde al del PLA utilizado en cada una de las mezclas del compuesto, para posteriores comparaciones. En dicho espectro se pueden apreciar los distintos picos característicos del polímero, por orden de izquierda a derecha se encuentra en la región de los 3492 cm^{-1} grupos hidroxilos (OH). Continuando en la región entre los 3000 y 2880 cm^{-1} se encuentra una doble banda que corresponde a los estiramientos de grupos $-\text{CH}_3$ simétrico y asimétrico. En la región de los 1744 cm^{-1} aparece el estiramiento $\text{C}=\text{O}$ característico de los grupos éster como una banda amplia. La siguiente banda en 1453 es causada también por grupos $-\text{CH}_3$. La deformación de $-\text{CH}$ simétrico son responsables de las dos bandas

en la región de los 1362 cm^{-1} . Los modos de estiramiento C-O del grupo éster aparecieron en tres picos formados a partir de 1265 cm^{-1} y el modo asimétrico C-O-C se encuentra en la región de 1079 cm^{-1} . En 951 cm^{-1} , son visibles las bandas características de las vibraciones del esqueleto helicoidal con modos de balanceo de $-\text{CH}_3$ y por último en la región de 872 y 753 cm^{-1} aparecieron dos bandas se atribuyen a las fases amorfa y cristalina del PLA, respectivamente. Estos picos también se pueden asignar al estiramiento $-\text{C}-\text{C}-$ y al estiramiento $\text{C}=\text{O}$, respectivamente. [48]

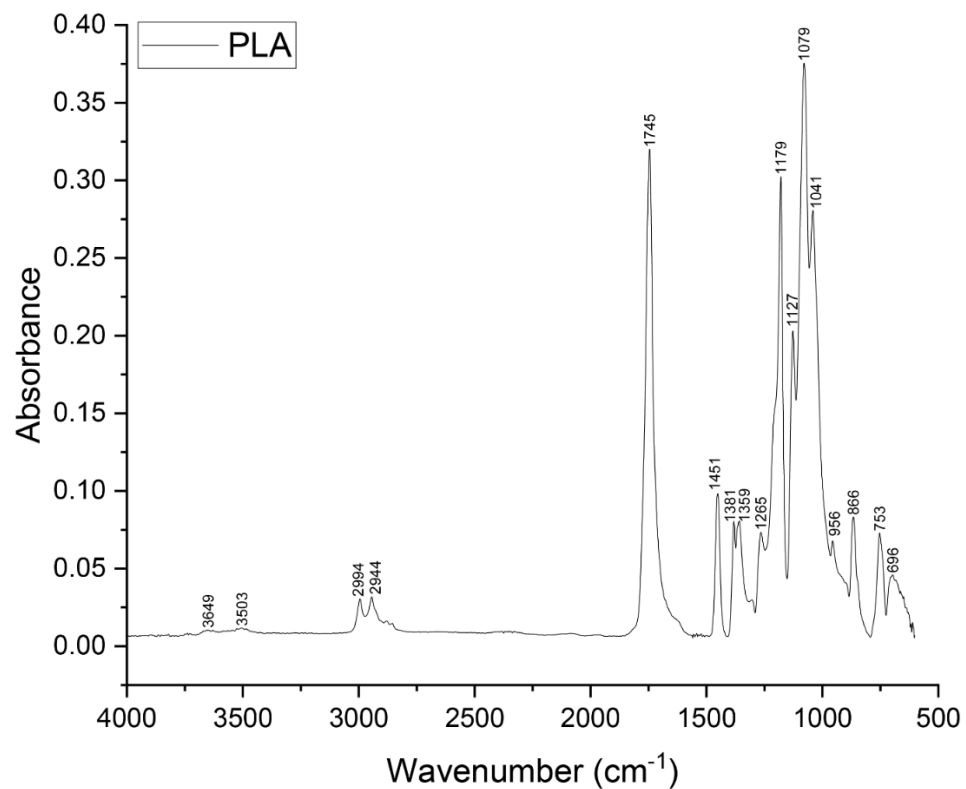


Figura 3.10 Espectro FTIR de PLA

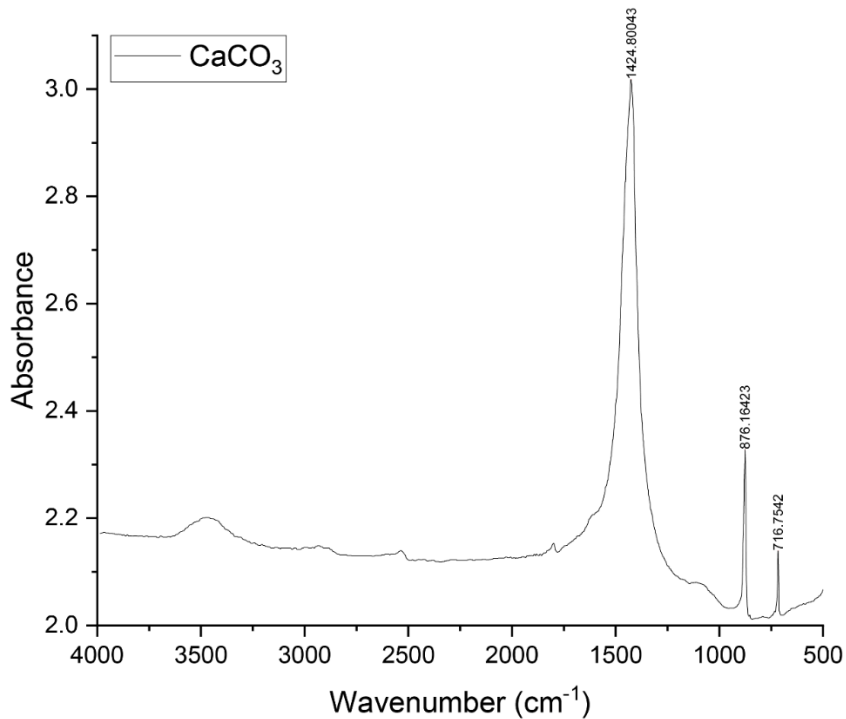


Figura 3.11 Espectro FTIR de CaCO₃

En la Figura 3.11 se muestra un espectro de CaCO₃ (Calcita) en el cual se remarca el área de interés, en este caso, en la región de los 1424 cm⁻¹ correspondientes a la banda asimétrica de -CO₃, que también destaca en el espectro del PLA pues comparte la región con los grupos -CH₃, y la región de los 850 y 750 cm⁻¹, indicativos de la fase cristalina de los carbonatos. [49]

Los resultados de una comparación del polímero PLA, y el compuesto de PLA con carbonato de calcio se muestra en la Figura 3.12, en esta comparación se utilizó el PCA-A-5 ya que contiene un mayor porcentaje de carbonato de calcio y muestra cambios más notorios, sobre todo en las áreas donde el carbonato de calcio presenta sus picos característicos,

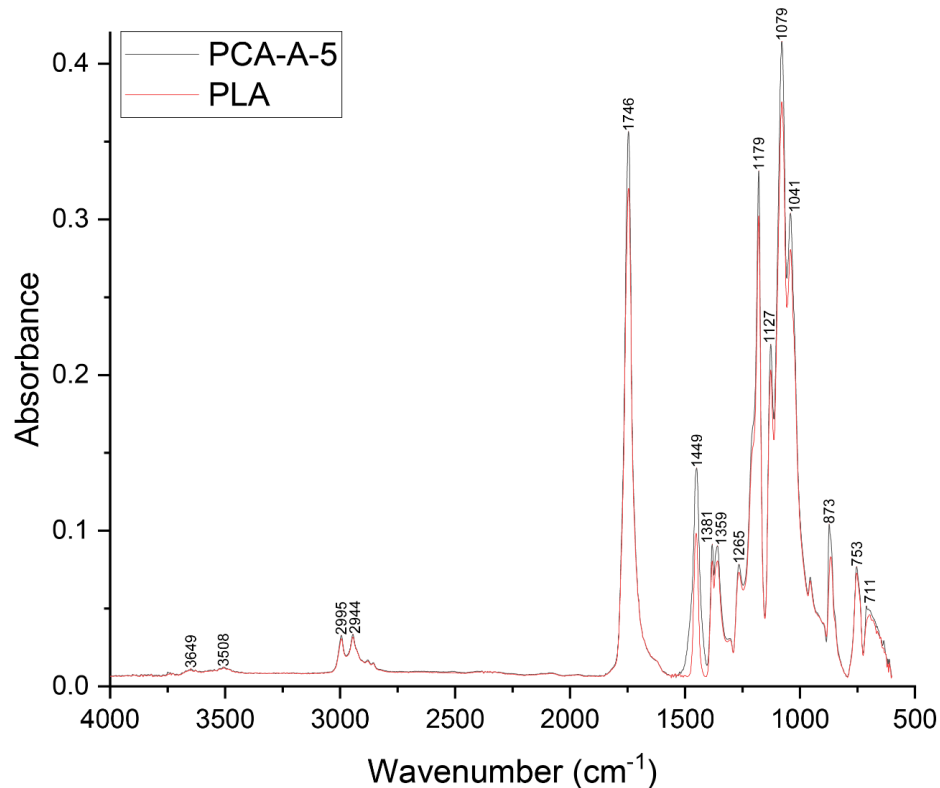


Figura 3.12 Espectro FTIR de PLA y PCA-A-5

Se obtuvieron espectros para cada una de las muestras de composito en sus diferentes porcentajes, mismas que se pueden encontrar en los anexos A y B, los cuales, seran utilizados para comparacion con los resultados de material degradado.

3.6 Impacto de Gardner

Las pruebas de impacto de Gardner presentaron resultados interesantes en la comparación del composito y sus porcentajes de carbonato de calcio, identificando en ambos casos al de una concentración del 5% una mejora en sus resultados de fuerza necesaria para presentar una falla.

Esto se atribuye a las propiedades del carbonato de calcio con respecto a la del polímero puro, que a comparación de los compósitos obtuvo la menor resistencia al impacto en cada una de las pruebas.

En la Figura 3.13 se muestra la energía de media de fallo (MFE) de cada una de las muestras y la desviación estándar de esta prueba (sMFE), en cada uno de los casos la desviación estándar no fue significativa, se puede observar que cada uno de los compósitos resultantes de la mezcla entre el PLA y el CaCO₃ superaron la fuerza necesaria para provocar un fallo en una muestra del material, con respecto a la del PLA puro, mostrando en el PCA-B-5 una mejora de hasta un 90%.

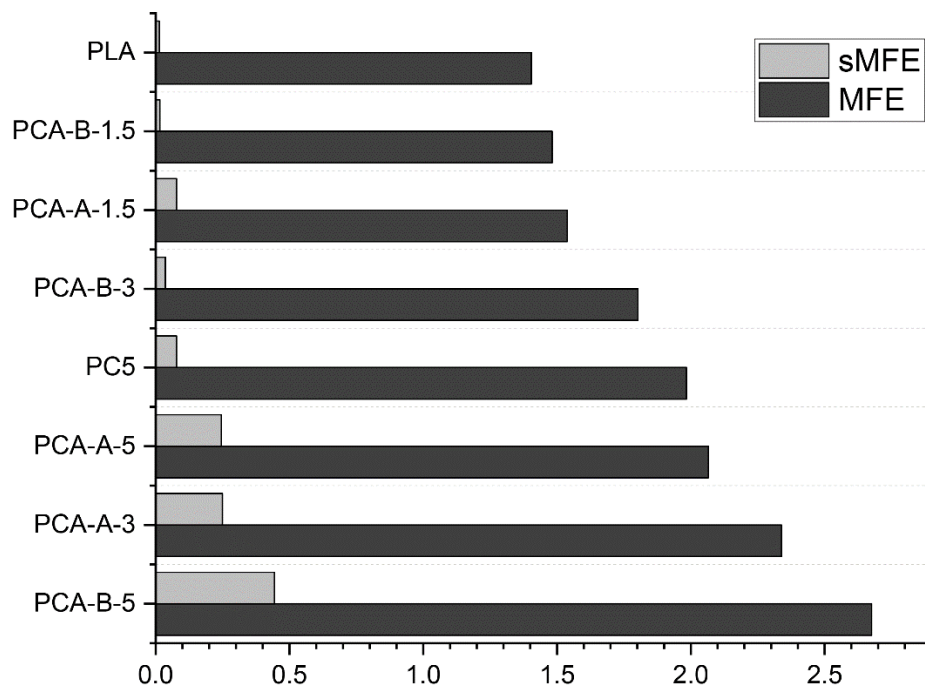


Figura 3.13 Resultados Impacto de Gardner

3.7 Evaluación de degradación de PLA y compósitos

Las pruebas de degradación se realizaron con un tiempo de 30 horas de exposición al ambiente inducido para degradar el material, tanto a su exposición de luz UV como humedad, las muestras permanecieron expuestas en un tendedero dentro de una cámara de envejecimiento.

Posteriormente a su exposición se realizaron caracterizaciones con el microscopio óptico y FTIR para compararlas con las obtenidas del material sin degradar.

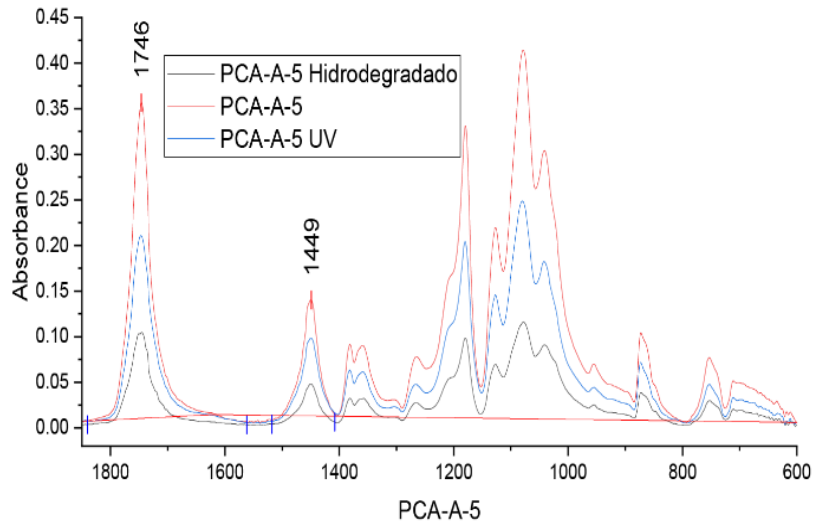
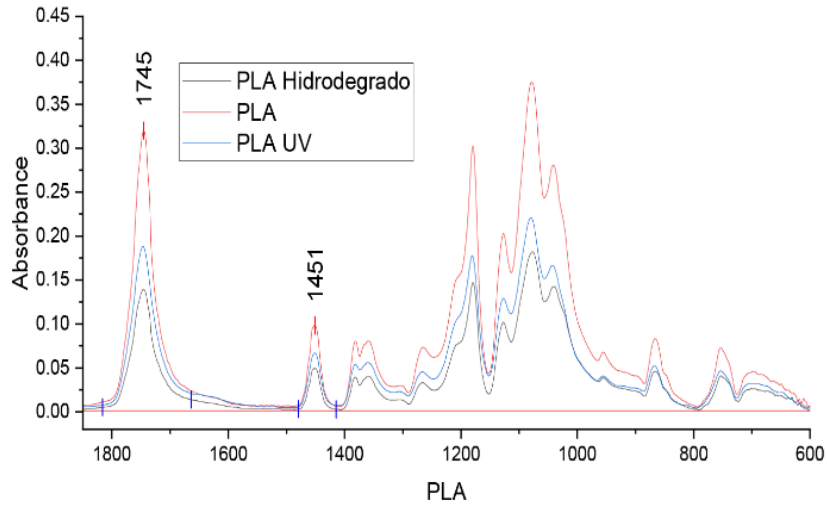


Figura 3.14 Espectros FTIR de muestras antes y después de someterse a degradación por UV y humedad.

En la Figura 3.14 se presentan las comparaciones de los espectros de dichas muestras, en ellas se observan cambios importantes en las distintas regiones del infrarrojo. Entre los resultados se presenta una de los picos característicos del grupo C=O en la región de los 1745 cm^{-1} característico del PLA y en la región de los 1450 correspondiente a la de los grupos $-\text{CH}_3$ del PLA Y $-\text{CO}_3$ del carbonato de calcio.

3.4.7.1 Evaluación de degradación por luz UV de PLA y compósitos

Al término del tiempo de exposición de degradación por luz UV se observó en las películas de los compósitos y PLA y deterioramiento significativo en su estructura, ya que al tacto la película presentaba una ruptura.

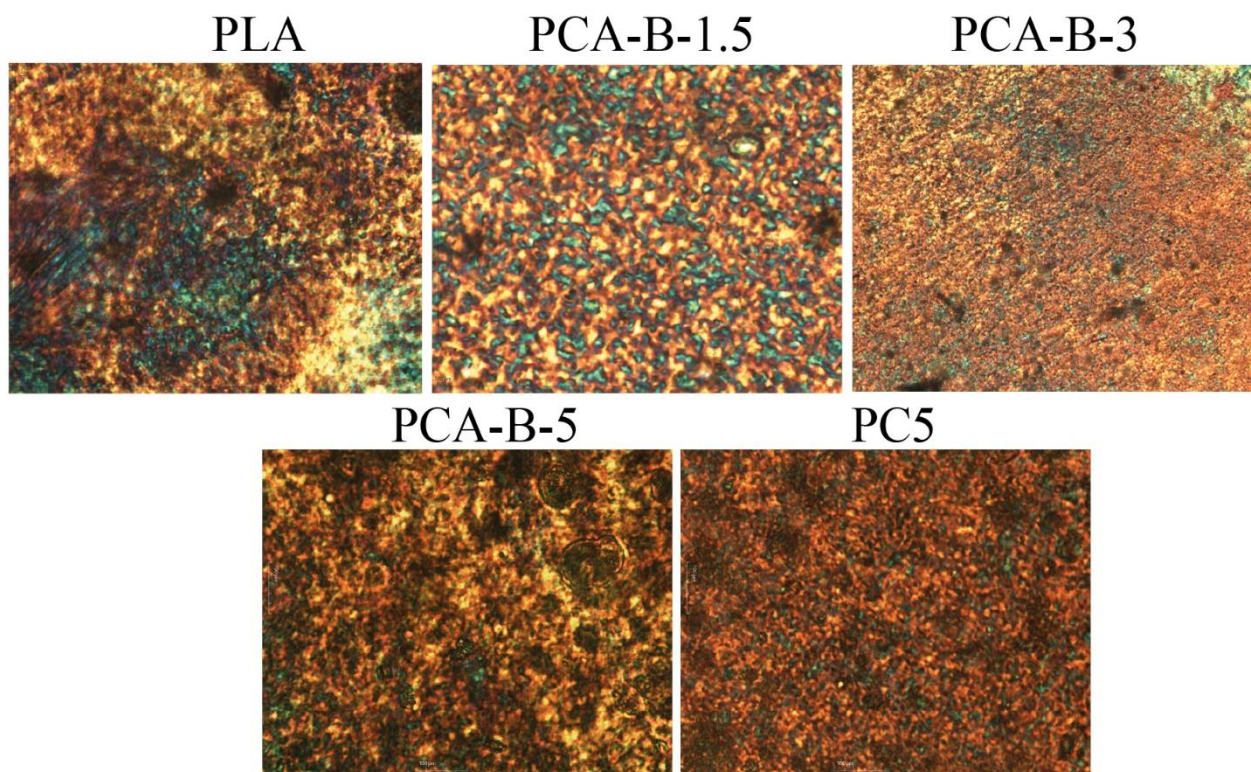


Figura 3.15 Micrografías degradación por luz UV de PLA y compósitos.

Bajo el microscopio óptico se identificó que los patrones de esferulitas observados anteriormente seguían en el material con ligeros cambios y manchas producidos por la degradación de la película a la exposición de la luz, como se aprecia en la Figura 3.15 y siguen presentes en todos los porcentajes de mezcla y pronostican los resultados de la caracterización FTIR en donde una degradación significativa existe con respecto a las micrografías mostradas del material sin degradación en la Figura 3.1, los patrones sobre los que se sitúan las esferulitas se han deformado en comparación a las micrografías sin degradación, y se presenta de forma inconsistente, con acumulaciones grandes de esferulitas, como se observa en la imagen obtenida del PLA, cuya mancha verde abarca una gran cantidad de superficie, este caso se repite en todas

las superficies de los compósitos y su tamaño y forma, por lo tanto, aumenta, lo cual sugiere una degradación en su superficie.

Los resultados de la degradación por una exposición a la luz UV evaluados por FTIR se presentan en la Figura 3.16, los cuales fueron evaluados mediante el software Origin para determinar su porcentaje de degradación haciendo una comparación del área del pico de interés del compósito sin degradar menos el área del pico degradado. Esta relación presentó tendencias que no rebasaron el 50%, es importante mencionar también que en los niveles más bajos de CaCO₃ no se pudo observar una degradación mayor a la del PLA, sin embargo, en los compósitos con porcentajes más altos de concentración de CaCO₃, se reporta una mayor degradación con respecto al PLA. También se observa que la mezcla sin ácido esteárico mantiene menores números con respecto a las que si lo utilizaron. En la Figura 3.16 los picos de 1745 cm⁻¹, correspondiente a los grupos C=O del PLA y 1449 cm⁻¹ de los grupos representativos del CO₃, se percibe que existe una mayor degradación en las áreas relacionadas con el carbonato de calcio que a las del PLA.

Tabla 3.3 Porcentaje de degradación en prueba por UV obtenido por evaluación FTIR.

Material	Área	Área del material degradado	FWHM	Centro del pico (cm ⁻¹)	Altura pico degradado	Porcentaje de degradación
PLA	2.28565	1.67415	23.98544	1452	0.06332	26.75387745
PCA-A-3	3.67782	3.5226	28.59711	1454	0.10114	4.220434932
PCA-A-1.5	2.93936	2.13714	25.68788	1450	0.07521	27.29233575
PCA-A-5	4.48202	2.52517	28.80113	1449	0.07755	43.66000152
PC-5	4.74517	2.86171	27.29409	1449	0.09676	39.69215012
PCA-B-1.5	2.8041	3.01659	24.20488	1451	0.10744	-7.57783246
PCA-B-3	3.5782	3.13833	31.9699	1450	0.08332	12.29305237
PCA-B-5	4.17153	2.78123	30.84651	1455	0.0774	33.32829921
PLA	14.62529	9.90338	43.31227	1747	0.18462	32.2859239
PCA-A-3	15.46788	13.22012	33.2564	1747	0.26693	14.53179104
PCA-A-1.5	15.10606	11.43036	40.79142	1746	0.21433	24.33261883
PCA-A-5	15.22213	9.4169	38.97344	1747	0.19892	38.13677849
PC-5	15.03483	11.99112	35.96339	1746	0.26593	20.24439252
PCA-B-1.5	13.01557	16.29797	33.97852	1747	0.3333	-25.21902614
PCA-B-3	12.78909	9.91368	40.69583	1746	0.191	22.48330413
PCA-B-5	11.51933	9.03942	49.75612	1747	0.16693	21.5282486

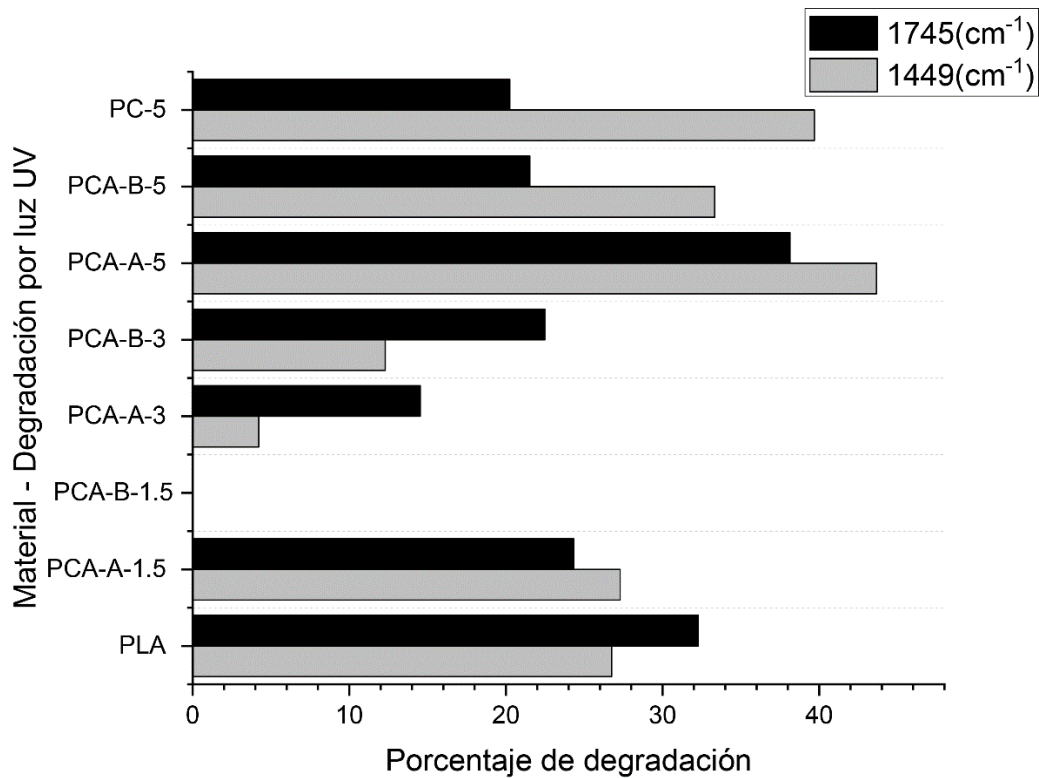


Figura 3.16 Porcentaje de degradación por luz UV.

3.4.7.2 Evaluación de degradación por humedad de PLA y compósitos

Las películas de compósitos y PLA de las pruebas de degradación por humedad fueron observadas de la misma forma que su contraparte sin degradación en un microscopio óptico, en la Figura 3.17 se observan los resultados tras la exposición de 30 horas a humedad, al término de las 30 horas algunas laminas presentaron un color opaco claro, y no se encontraron signos de quebrantamiento, sin embargo al observar bajo el microscopio se comprobó dicha degradación en cada una de las muestras, donde los patrones observados anteriormente se volvieron diferentes y con zonas más pobladas de los colores de las esferulitas del polímero, coincidiendo con las pruebas FTIR explicadas más adelante, se presentan en las imágenes signos de degradación mayor al de la luz UV.

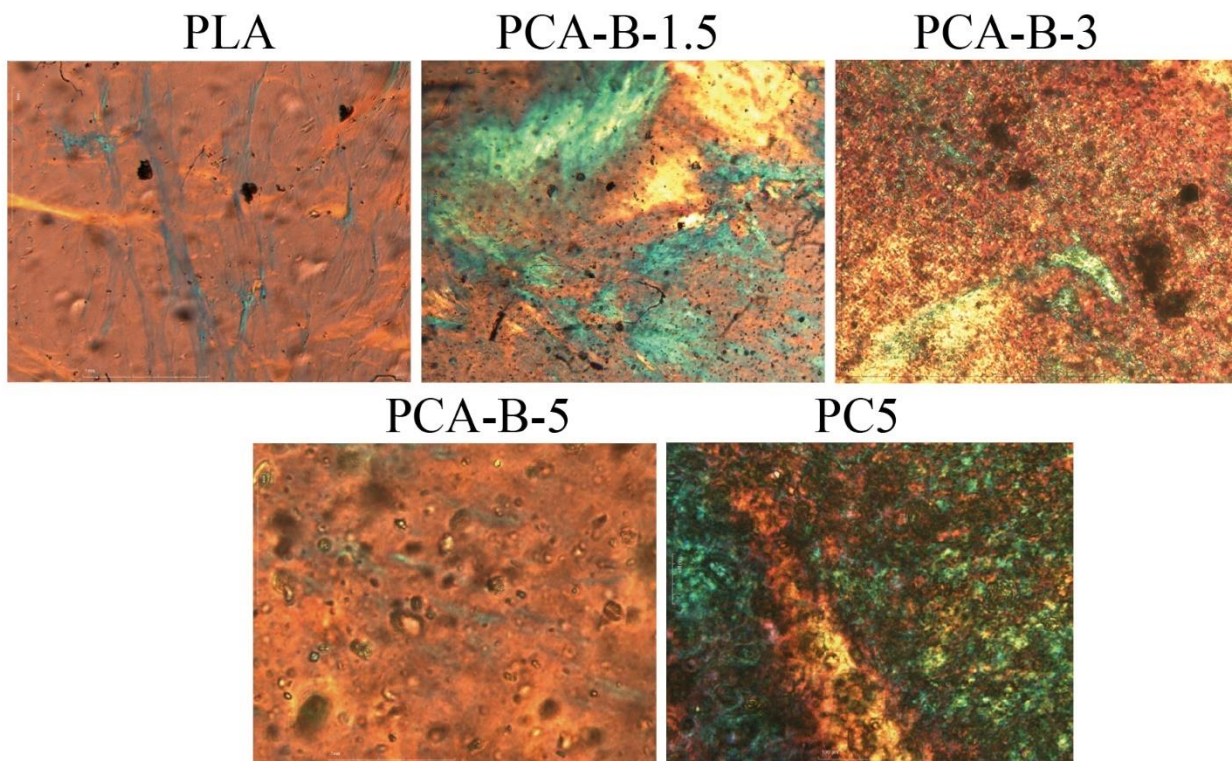


Figura 3.17 Micrografías degradación por humedad para PLA y compósitos.

En la degradación por humedad observó un menor porcentaje de degradación en compósitos con menores porcentajes de carbonato de calcio, y una relación mayor entre un porcentaje más alto del mismo con respecto al PLA, en este caso, también se reporta una degradación similar en los porcentajes de ambos picos de las señales características mencionadas en las pruebas de degradación por UV, mayor con respecto a la degradación por luz UV, presentada más anteriormente desglosados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Porcentaje de degradación en prueba por humedad obtenido por evaluación FTIR.

Material – degradación por humedad	Área	Área material degradado	FWHM	Center	Height	Porcentaje de degradación
PLA	2.28565	1.22278	23.09725	1451	0.04823	46.50187037
PCA-A-3	3.67782	1.64982	27.89926	1455	0.05074	55.14136091
PCA-A-1.5	2.93936	1.73524	23.48398	1450	0.06861	40.96538022
PCA-A-5	4.48202	1.62267	29.69746	1450	0.04323	63.79601162
PC-5	4.74517	1.48193	30.30405	1449	0.04059	68.76971742

PCA-B-1.5	2.8041	1.79936	27.62528	1451	0.05425	35.83110445
PCA-B-3	3.5782	1.32653	27.19226	1450	0.03994	62.92744956
PCA-B-5	4.17153	0.83627	33.52353	1448	0.02092	79.95291895
PLA	14.62529	7.18786	39.38289	1746	0.13793	50.85321385
PCA-A-3	15.46788	5.6273	36.78444	1747	0.11677	63.61944882
PCA-A-1.5	15.10606	10.10201	36.26232	1746	0.20605	33.12610965
PCA-A-5	15.22213	5.26508	37.18081	1745	0.10143	65.41167366
PC-5	15.03483	4.73673	36.5935	1745	0.09099	68.49495472
PCA-B-1.5	13.01557	7.75853	41.30882	1746	0.1365	40.39039397
PCA-B-3	12.78909	5.31572	37.32148	1745	0.09962	58.43551027
PCA-B-5	11.51933	2.40629	42.3025	1747	0.0433	79.11085107

En la Figura 3.18 se observa este aumento de aproximadamente 30 a 50 % con respecto a la degradación UV se debe a la reacción que el PLA ha presentado en diversos estudios como el de Hernández (2017) con una matriz de PLA/queratina y TiO₂ y Rathi (2014) en mezclas de PLLA con oligómeros reactivos basados en epoxi, en donde la humedad es un factor importante en la degradación tanto del PLA como otras sustancias al mezclarse junto con el mismo. [37,50]

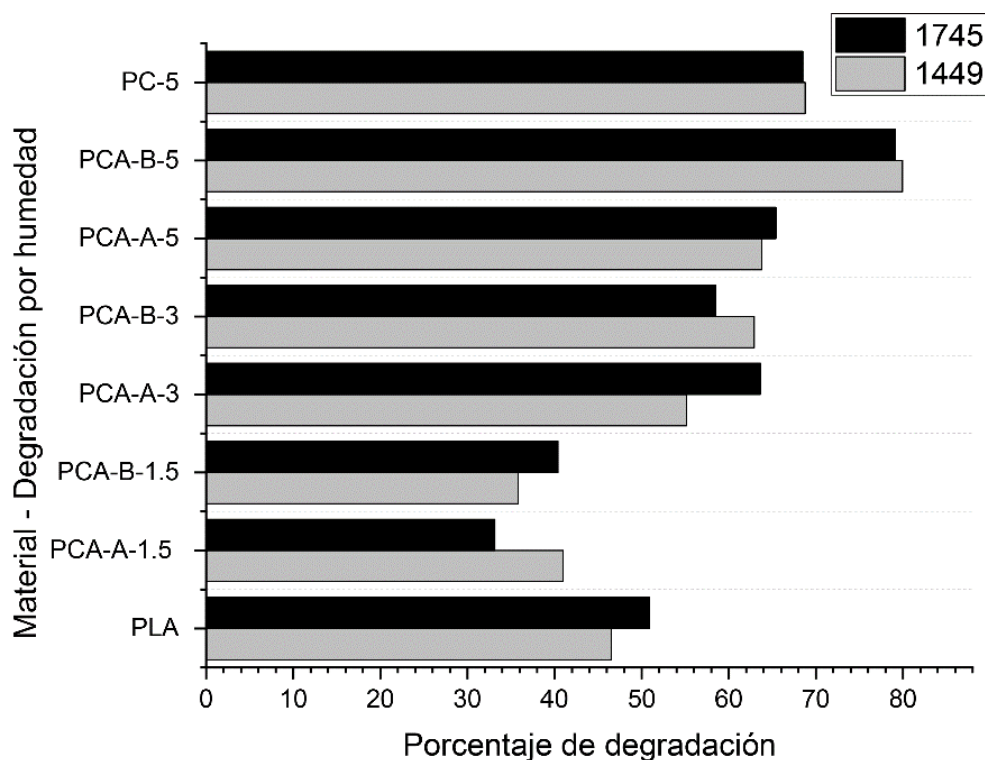


Figura 3.18 Porcentaje de degradación por humedad.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron 5 compósitos en diferentes concentraciones de CaCO_3 y PLA, el CaCO_3 utilizado fue modificado con Ac. Esteárico en dos concentraciones diferentes.

Al observarse bajo el microscopio óptico, se identificaron las esferulitas características de una superficie polimérica que se utilizó para contrastar contra los efectos de la degradación hidrolítica y fotolítica, en donde los patrones de esferulitas mostraron cúmulos de manchas y deformación en sus geometrías originales corroborando la degradación.

En las pruebas de DRX se comprobó los picos característicos tanto del PLA en la región de $2\theta = 18$ y de la calcita en la región de 30° demostrando los porcentajes de CaCO_3 en el compósito correspondía a su variación de calcita y a sus diferentes concentraciones.

Las caracterizaciones FTIR demostraron las señales características del PLA y CaCO_3 como sus grupos éster y carbonatos, que posteriormente fueron identificados en la reducción de su intensidad en las pruebas de degradación, en donde se demostró que la degradación por UV afectó la estructura física de las láminas de muestra del compósito, mientras que la degradación hidrolítica presentó resultados mayores en la reducción de intensidad en los picos correspondientes a los grupos funcionales de interés del PLA (C=O) y CaCO_3 ($-\text{CO}_3$) obtenidos por pruebas FTIR de un 30 a 50% con respecto a la de luz UV.

En las caracterizaciones DMA se observó una respuesta en la cristalización de los compósitos más rápida en los porcentajes de 1.5% de CaCO_3 y una más lenta en los compósitos PC-5 y PC-A-3 lo cual indica un incremento en la rigidez con respecto al PLA y los demás compósitos.

En las pruebas de DSC-TGA el resultado muestra que el PLA comienza una degradación en su peso a una temperatura antes y se observa que cada una de las mezclas del compósito han mejorado sus propiedades de resistencia a la temperatura, siendo las mezclas con menores

porcentajes las que resultan más favorables en esta prueba desplazando su temperatura en la que inicia su degradación por hasta un 5%.

En las pruebas de energía media de fallo, en la caracterización de impacto de Gardner los compósitos con mayores cantidades de CaCO_3 necesitaron una mayor fuerza para alcanzar el fallo en su estructura física, llegando a alcanzar una diferencia con respecto al PLA de un 90% en el compósito PCA-B-5.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Aradilla D. (2007) “Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad del medio ambiente.” *Técnica Industrial*. Madrid: Fundación Técnica Industrial,. ISSN 0040-1838. 05/03/2012 Número 297 - marzo 2012, p. 76-80
- [2] Billmeyer, F. W. (1986). “Ciencia de los polímeros.” Barcelona: *Editorial Reverté*.
- [3] Ramos, F. L. (2015). “Introducción a la ciencia de los polímeros.” Guadalajara, Jalisco.: Universidad de Guadalajara.
- [4] Valero-Valdivieso, M. (2013). Biopolímeros: avances y perspectivas. *Revistas UNAL*(181), 171-180 . Obtenido de <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/20642/42269> ISSN 0012-7353
- [5] Tecnología del plástico. (2019). Entendiendo las diferencias entre compostables, bioplásticos y biodegradables. Obtenido de <https://www.plastico.com/temas/Entendiendo-las-diferencias-entre-compostables,-bioplasticos-y-biodegradables+95010?pagina=1>
- [6] Comisión Europea. (2018). Informe de la comisión al parlamento europeo y al consejo sobre el impacto en el medio ambiente del uso de plásticos oxodegradables, incluidas las bolsas de plástico oxodegradables. Obtenido de <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018DC0035&from=EN>
- [7] Olivares M y Galán C. (2003) Los composites: características y aplicaciones en la edificación. Dpto. Construcciones Arquitectónicas 1. Escuela T. Superior de Arquitectura de la Universidad de Sevilla. *Informes de la Construcción*, Vol. 54, nº 484, <https://core.ac.uk/download/pdf/237016278.pdf>
- [8] Serna, L. (2003). Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones. 5(1). Obtenido de <https://core.ac.uk/download/pdf/11861467.pdf>
- [9] Mazo P. y Rios L. (2011). “Síntesis de poli ácido láctico y poli ricinoleato empleando calentamiento por microondas y su utilización en la producción de termoplasticos de poliuretano.” *Polímeros*, 21(2), 83-89. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000027>
- [10] Medina J. y García F (2014). “Obtención de ácido láctico por fermentación del mosto del fruto de cují (prosopis juliflora) y su posterior poli-condensación con zinc metálico a poli (ácido láctico) (pla).” *Revista INGENIERÍA UC*, 21(2),52- 59.[fecha de Consulta 14 de Enero de 2021]. ISSN: 1316-6832. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=707/70732656007>

- [11] Stouvenel, L. (2005). Producción biotecnológica de ácido láctico: estado del arte. *CYTA - Journal of Food*, 5(1), 54-65. DOI:10.1080/11358120509487672 ISSN 1135-8122
- [12] Cáceres J. (2008). “Estudio mineralización de carbonato de calcio usando como matriz quitosano y mezclas de quitosano con polímeros sintéticos hidrosolubles.” Obtenido de *universidad de Chile*: http://www.tesis.uchile.cl/tesis/uchile/2008/rojas_j/sources/rojas_j.pdf
- [13] QuimiNet. (s.f.). ¿Qué es el carbonato de calcio? Obtenido de <https://www.quiminet.com/articulos/que-es-el-carbonato-de-calcio-8240.htm>
- [14] Vergaro V. y Carta E. (2015) Synthesis of calcium carbonate nanocrystals and their potential application as vessels for drug delivery, *AIP Conference Proceedings* 1667, 020014; <https://doi.org/10.1063/1.4922570>
- [15] Gao W. y Ma X. (2011) The influence of surface modification on the structure and properties of a calcicarbonate filled poly(ethylene terephthalate), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 389, Issues 1–3, Pages 230-236, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.08.022>.
- [16] Kim J. y Ahn J. (2020) Change of rheological/mechanical properties of poly(caprolactone)/CaCO₃ composite with particle surface modification. *Korea-Aust. Rheol. J.* 32, 29–39. <https://doi.org/10.1007/s13367-020-0004-7>
- [17] Gonzalez, A. (2013). Elaboración de un jabón a partir de la harina y del aceite de la semilla de glycine max (soya). Obtenido de *universidad de El salvador facultad de química y farmacia*: <https://ri.ues.edu.sv/id/eprint/4935/1/16103397.pdf>
- [18] Hernández Y., Lozano T. y Morales A, (2019) Stearic Acid as Interface Modifier and Lubricant Agent of the System: Polypropylene/Calcium Carbonate Nanoparticles, *POLYMER ENGINEERING & SCIENCE* DOI 10.1002/pen.25053,
- [19] Papirer E. (1984), Surface properties of a calcium carbonate filler treated with stearic acid, *European Polymer Journal*, Volume 20, Issue 12,1984, Pages 1155-1158, [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(84\)90181-2](https://doi.org/10.1016/0014-3057(84)90181-2).
- [20] Slavica R. (2013) Mechanism of stearic acid adsorption to calcite, *Powder Technology*, Volume 245, Pages 208-216, ISSN 0032-5910, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.04.041>.
- [21] Marcilla, M. (s.f.). Bases del procesado de polímeros. Obtenido de *Tecnología de Polímeros*:

https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/16895/1/Tema_3_Bases_del_procesado_de_polimeros.pdf

[22] Elsevier. (2020). Polymer Science and Nanotechnology Fundamentals and Applications. (R. Narain, Ed.) Obtenido de <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.09995-7>. ISBN: 9780128168066

[23] Zeppelin. (s.f.). Henschel Intensive Mixer. Obtenido de https://pdf.directindustry.com/pdf/zeppelin-silos-systems/zeppelin-henschel-intensive-mixer-fm-mb-fml/50087-524737-_12.html

[24] Brabender. (2017). Equipos originales de Brabender.

[25] SANPER México. (s.f.). ¿Qué es el peletizado? Obtenido de <https://spmexico.mx/web/que-es-el-peletizado/>

[26] ASTM International. (s.f.). Standard Test Method for Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimen by Means of a Striker Impacted by a Falling Weight (Gardner Impact). Obtenido de Designation: D 5420 – 04.

[27] Mettler Toledo. (2021). Thermogravimetry For Unmatched Performance. Obtenido de https://www.mt.com/dam/non-indexed/po/ana/thermal-analysis/brochures/TGA_DSC3+_Brochure_EN_30247110B_V11.21_Original_70401.pdf

[28] Skoog A. (2018). Principios de análisis instrumental (séptima ed.). CENGAGE. ISBN-13: 9786075266558

[29] Universitat de les Illes Balears. (2022). Microscopía óptica. Obtenido de <https://sct.uib.es/Instruments-i-equipos-dels-Serveis-Cientificotecnics/Area-de-microscopia-optica-i-electronica/Microscopia-optica.cid108042>

[30] Robinson P. (s.f.). Polarized Light Microscopy. Obtenido de Microscopyu: <https://www.microscopyu.com/techniques/polarized-light/polarized-light-microscopy>

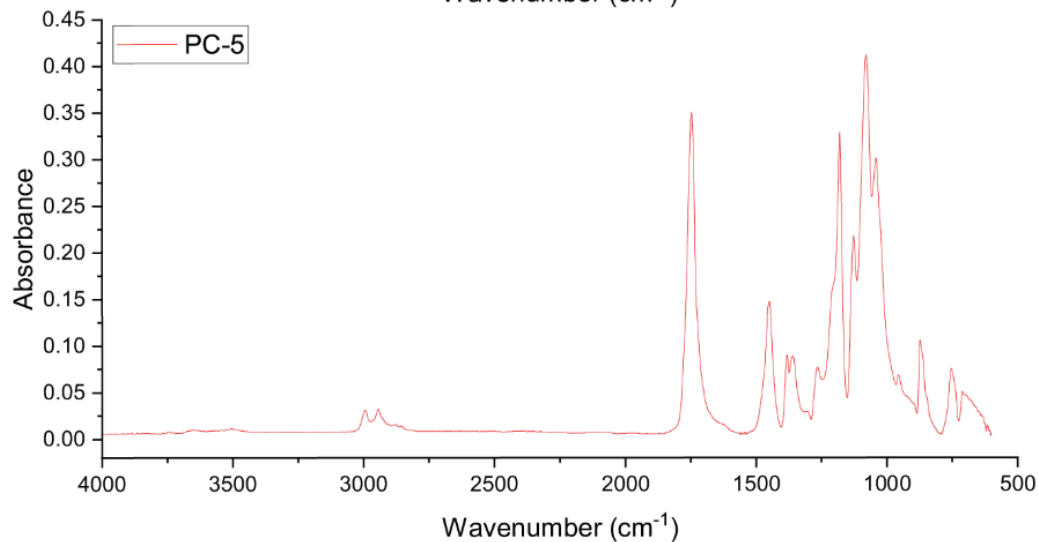
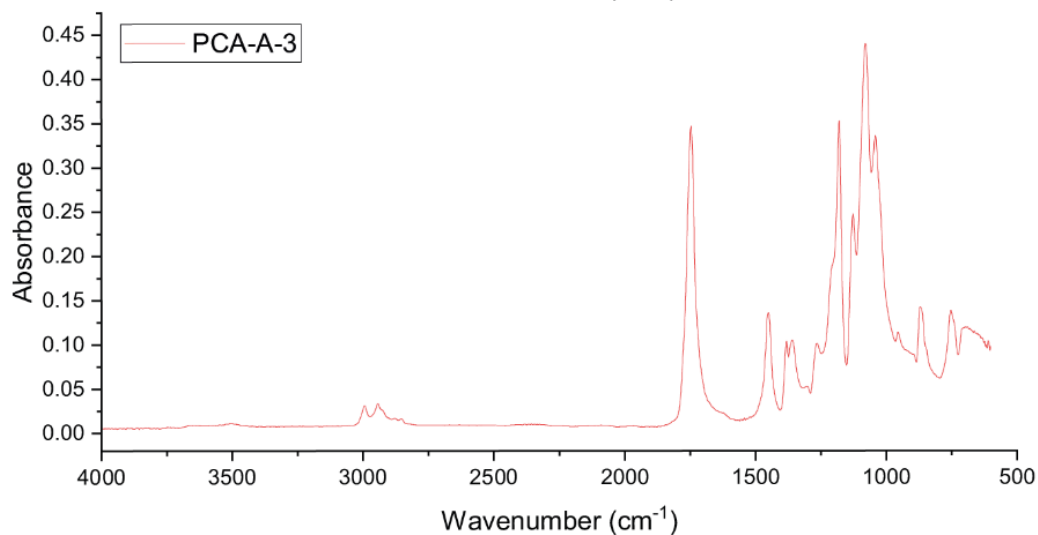
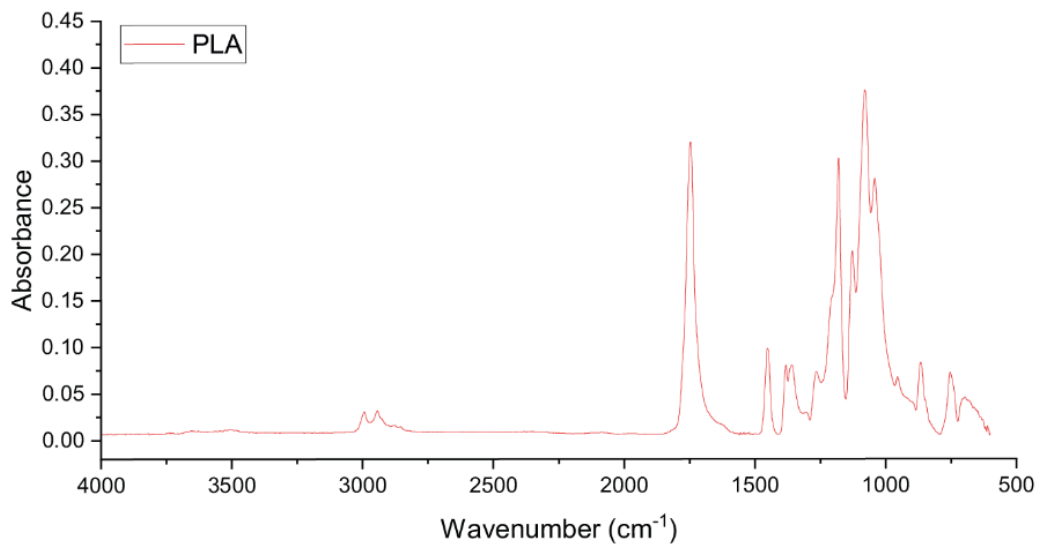
[31] Crist, B. y Schultz J. (2016). Polymer spherulites: A critical review. *Progress in Polymer Science*, 56, 1–63. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.11.006

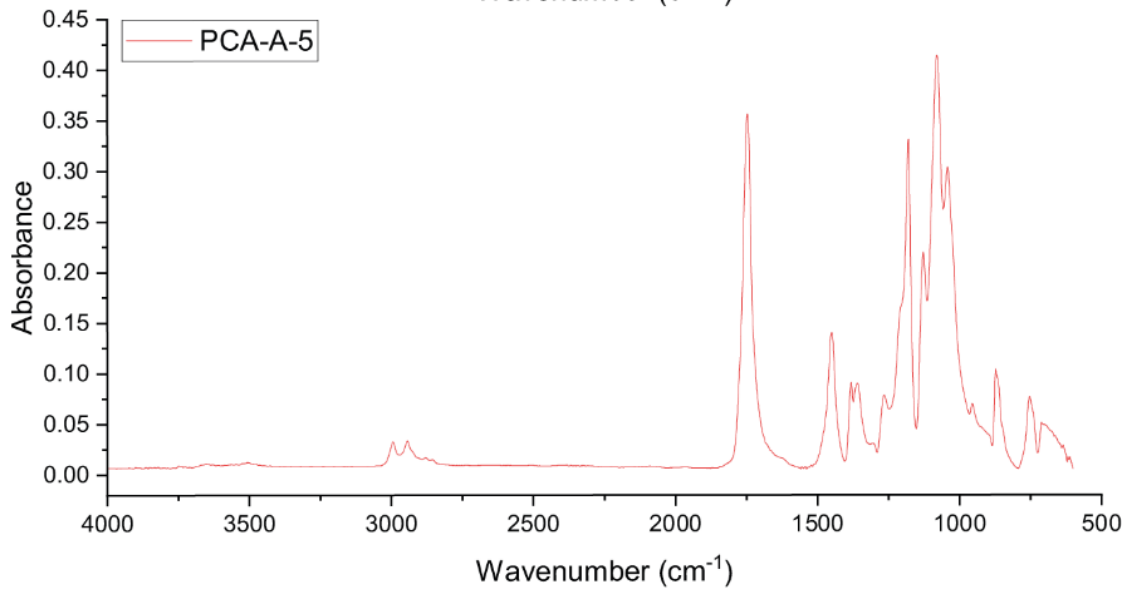
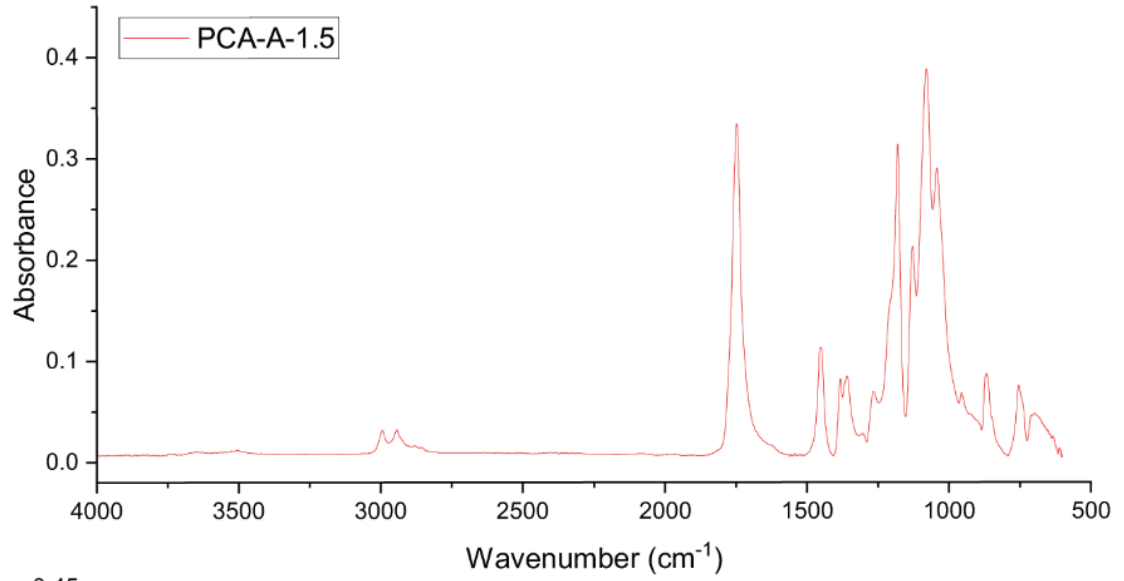
[32] Ma M. et al. (2016) “Calcium Carbonate and Cellulose/Calcium Carbonate Composites: Synthesis, Characterization, and Biomedical Applications.” *Materials Science Forum*, vol. 875, *Trans Tech Publications*, Ltd, pp. 24–44. Crossref, doi:10.4028/www.scientific.net/msf.875.24.

- [33] Salas H., Morales A. et al. (2017) “Synergistic effect of silver nanoparticle content on the optical and thermo-mechanical properties of poly(L-lactic acid)/glycerol triacetate blends.” *Polym. Bull.* 74, 4799–4814. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-1992-4>
- [34] Quitadamo A. y Massardier V. (2018) Optimization of Thermoplastic Blend Matrix HDPE/PLA with Different Types and Levels of Coupling Agents. *Materials*, 11, 2527. <https://doi.org/10.3390/ma11122527>
- [35] Bautista J. y Morales A. (2020), “Compatibility, crystallinity and mechanical properties of poly(lactic acid)poly(ether block amide) based copper nanocomposites.” *Polym Int*, 69: 1024-1037. <https://doi.org/10.1002/pi.6058>
- [36] Total Corbion PLA. (2019). Luminy® L175. Obtenido de Product Data Sheet: <https://www.totalenergies-corbion.com/media/eushodia/pds-luminy-1175-190507.pdf>
- [37] Hernández. (2017). Desarrollo de materiales compuestos en tres dimensiones en base a polímeros verdes: Matriz ácido poliláctico, reforzados con queratina y óxido de titanio nanométrico.
- [38] Bazrafshan Z. (2020) Multi-functional coating of polymeric spherulites for chiral photonic cellulose nanocrystal films. *Cellulose*, 27:6235–6247 <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03233-3>
- [39] Rodriguez J. (2010). The Kinetics and Mechanisms of Amorphous Calcium Carbonate (ACC) Crystallization to Calcite, Via Vaterite. *Nanoscale*. 3. 265-71. 10.1039/c0nr00589d.
- [40] WebMineral. (s.f.). Calcite Mineral Data. Obtenido de <http://webmineral.com/data/Calcite.shtml#.Yjo-R-fMKUI>
- [41] RRUFF. (s.f.). Calcite R040070. Obtenido de <https://rruff.info/calcite/R040070>
- [42] Fodil N. (2010). Dopage de la polyaniline par l’acide lactique et étude des mélanges polyaniline/poly (acide lactique). Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/344453743_Dopage_de_la_polyaniline_par_l%27acide_lactique_et_etude_des_melanges_polyanilinepoly_acide_lactique
- [43] Liao K. y Ye, X (2013). Biomaterialized polypropylene/CaCO₃ composite nonwoven meshes for oil/water separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(4), n/a–n/a. doi:10.1002/app.39897 10.1002/app.39897

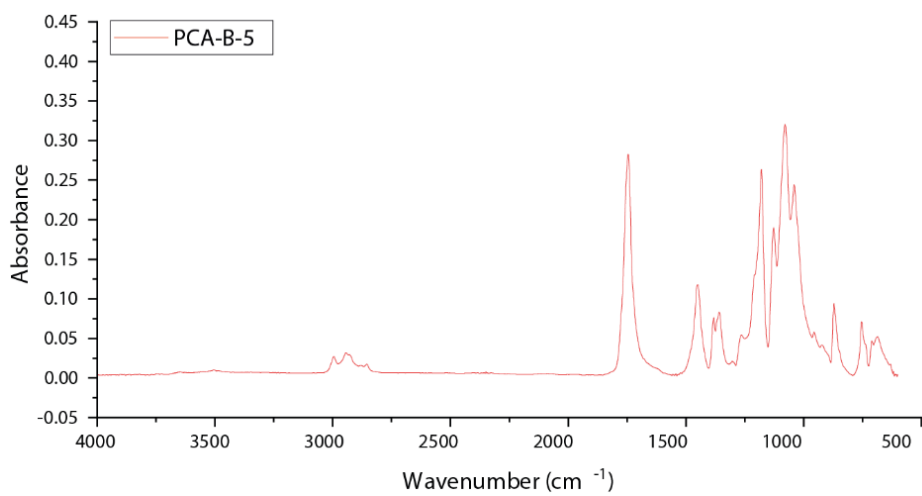
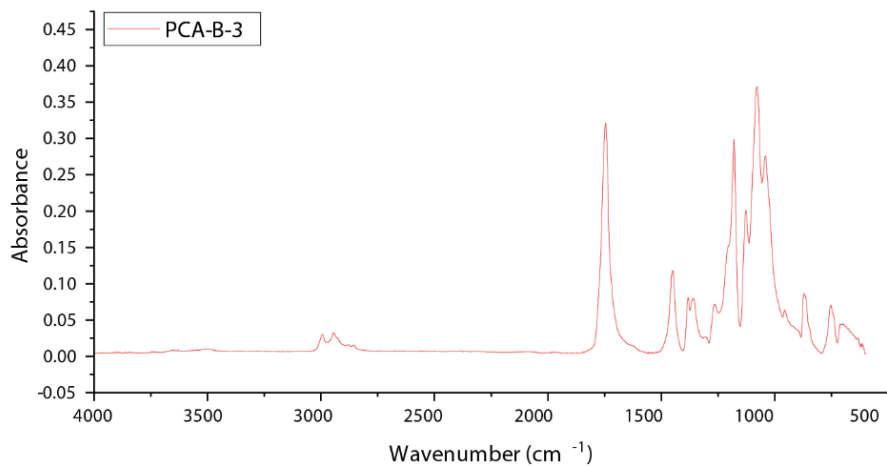
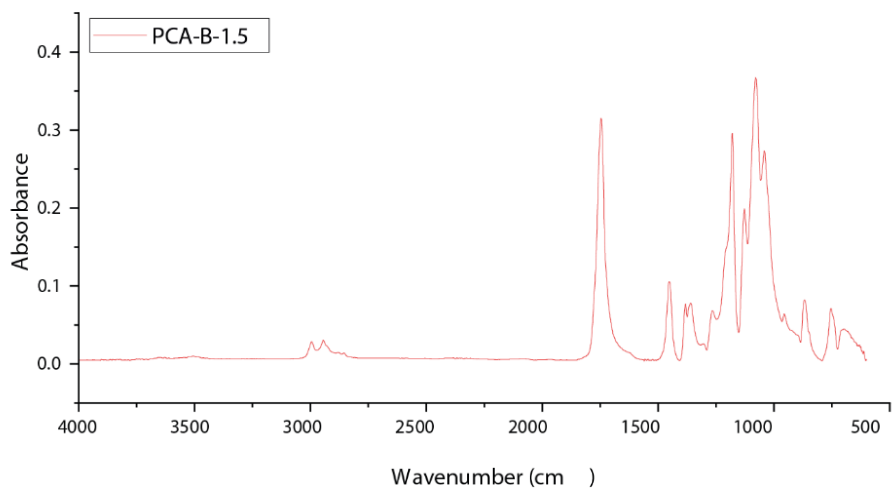
- [44] Ning J. (2012). Hydrothermal fabrication, characterization, and biological activity of cellulose/CaCO₃ bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 88, 179-184. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.086>.
- [45] Murillo F. (2021). Ácido L-poliláctico (PLA) y nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) con potenciales aplicaciones industriales. *Revista Colombiana de Química*, 50(1), 20-39. Epub April 09, 2021. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v50n1.89838>
- [46] Zuluaga F. (2013). Algunas aplicaciones del ácido poli-L-láctico. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 37(142), 125-142. Retrieved March 22, 2022, from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-39082013000100009&lng=en&tlng=es.
- [47] Cristea M. (2020) Dynamic mechanical analysis investigations of PLA-based renewable materials: How are they useful? *Materials*, 13, 5302; doi:10.3390/ma13225302
- [48] Łopusiewicz Ł (2018) New Poly(lactic acid) Active Packaging Composite Films Incorporated with Fungal Melanin. *Polymers*, 10, 386. <https://doi.org/10.3390/polym10040386>
- [49] The National Institute of Standards and Technology (NIST). (2021). Calcium carbonate (calcite). Obtenido de <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6004659&Mask=80>
- [50] Rathi S. (2014) Maintaining Structural Stability of Poly(lactic acid): Effects of Multifunctional Epoxy based Reactive Oligomers. *Polymers*, 6, 1232-1250. <https://doi.org/10.3390/polym6041232>

ANEXO 1 ESPECTROS FTIR DE COMPÓSITOS PCA-A-1.5, PCA-A-3, PCA-A-5, PC-5 Y PLA SIN DEGRADAR





ANEXO 2 ESPECTROS FTIR DE COMPÓSITOS PCA-B-1.5, PCA-B-3, PCA-B-5 SIN DEGRADAR.



ANEXO 3 ESPECTROS FTIR DE MUESTRAS SOMETIDAS A DEGRADACIÓN POR HUMEDAD Y LUZ UV.

