

Polímeros



Revista Informador Técnico, Volumen 79 n2 - Suplemento I - 2015

I Simposio de Materiales Poliméricos
3y 4 de Noviembre de 2015 Cali - Colombia

I SIMPOSIO DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Suplemento I • e-ISSN 2256-5035

CONTENIDO ARTICULOS CORTOS

POLIMEROS

Obtención de nanofibras a base de Quitosano y PVA mediante la técnica de electrospinning	43
Carolina Caicedo, Alfredo M. Cerda, Alida Ospina O., Aldo R. Vázquez, Harry Maturana	
Estudio fisicoquímico de mezclas binarias de Almidón Termoplástico (TPS) y Policaprolactona (PCL)	46
José H. mina H.	
Evaluación de la biocompatibilidad de películas de quitosano procedente del micelio de Aspergillus niger en tejido conectivo de Rattus norvegicus	50
Danny J. Balanta S., Fabio Zuluaga, Carlos H. Valencia	
Síntesis y caracterización de una red polimérica interpenetrada de polimetacrilato de 2-hidroxietilo y quitosano como posible matriz de liberación controlada de fármacos	55
Julián A. García Z., Nora E. Valderruten P., Giovanni Rojas, Eduardo Ruiz D.	
Obtención y caracterización de un biodegradable a partir de almidón de papa y polietileno de baja densidad por inyección	61
Pedro Rodríguez S., Efrén Muñoz P., Yesid E. Gómez P.	
Propiedades térmicas y mecánicas de materiales poliméricos	65
Luis F. del Castillo	
Breve reseña histórica sobre la producción polietileno	68
Kenneth Wagener, Giovanni Rojas	
Síntesis de polietileno con ramificaciones muy largas y poco frecuentes	73
Lina M. Delgado, Kenneth Wagener, Giovanni Rojas	
Radiación gamma, una herramienta para la producción de materiales con aplicaciones biomédicas	77
Franklin Muñoz M., Gerardo Soto, Emilio Bucio, Guillermina Burillo, Carmen Álvarez L., Ángel Concheirod	
Reciclaje termo-mecánico del Poliestireno Expandido (ICOPOR), como una estrategia de mitigación de su impacto ambiental en rellenos sanitarios	81
Carlos H. Quintero P.	
Reutilización de plásticos y aceites residuales como potenciales combustibles	85
Serna Morales Y., Florez Lopez E., Ávila Torres Y.	
Caracterización fisicoquímica de subproductos poliméricos termoestables, guiados a su reutilización en la producción de espumas a nivel industrial	88
Serna Morales Y., Florez Lopez E., Ávila Torres Y.	



Obtención de nanofibras a base de Quitosano y PVA mediante la técnica de *electrospinning*

Carolina Caicedo¹
Alfredo M. Cerda²
Alida Ospina Orejarena²
Aldo R. Vázquez¹
Harry Maturana¹

¹ Centro Asistencia Técnica a la Industria (ASTIN), SENA. Calle 52 Bis -15, Complejo Salomia, Cali, Valle del Cauca, Colombia.

²Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Exterior SN. Ciudad Universitaria, C.P. 04510 Coyoacán, D.F., México.

E-mail: carolina.caicedo@gmail.com, ccaicedo60@misena.edu.co

Introducción

La nanotecnología es aplicada con notable éxito dentro del desarrollo de matrices fibrosas; es una necesidad el estudio y desarrollo de nuevos materiales que logren atrapar los iones metálicos tóxicos, por mecanismos de adsorción física, adsorción química y atracción electrostática mejorando la selectividad y propiedades fisicoquímicas que den resultados óptimos con altos rendimientos.¹ Para este trabajo se utilizó la técnica de *electrospinning* con el fin de obtener nanofibras poliméricas que presenten una gran área superficial y alta porosidad; estas características han demostrado favorecer una variedad de aplicaciones que han sido alcanzadas dentro de las que se destaca la protección ambiental.^{2,3} Estudios recientes en la obtención de membranas fibrosas como medio de filtración, argumentan que las fuerzas de Van der Waals son responsables de la adherencia entre las fibras y los compuestos químicos capturados.⁴ Algunos polímeros como el caso del quitosano presentan capacidad complejante a través de interacciones específicas de los grupos $-NH_2$ con metales pesados.⁵ Con lo anterior se evaluó la morfología de las diferentes mezclas poliméricas a base de quitosano como agente quelante y PVA como matriz, mediante MEB y el comportamiento de humectación con la medida del ángulo de contacto.

Metodología

Materiales

Quitosano L.W, Quitosano M.W, Ácido Acético, Alcohol de Polivinilo (PVA, M.W) *Sigma-Aldrich Chemical Company*.

Preparación de soluciones

Las soluciones de PVA se prepararon al 8% y 16% p/v con agua destilada a 80°C mediante agitación vigorosa. Asimismo, las soluciones de quitosano de bajo peso molecular y mediano peso molecular fueron preparadas al 2% en ácido acético al 1% a temperatura ambiente. Las soluciones de PVA al 16% y quitosano de bajo peso

molecular fueron mezcladas en diferentes proporciones de volumen (PVA-Q) 70:30, 80:20 y 90:10. Estas nuevas soluciones fueron agitadas por 1 hora a temperatura ambiente.

Parámetros del equipo

Las soluciones preparadas fueron suministradas a temperatura ambiente en una jeringa de diámetro 12.45 mm, con aguja (capilar metálico) de diámetro interno 0,7 mm. La velocidad de flujo programada en la bomba de inyección (Syringe Pump, NE-1600)

fue de 0,2 mL/h. Se utilizó una placa de aluminio estática para recolectar las nanofibras electrohiladas a diferentes distancias (15, 16, 17, 18, 19, 20 y 21 cm). La tensión aplicada varió entre 12 kV y 20 kV en la que se utilizó una fuente de alimentación de alto voltaje (Glassman High Voltage, EH60).

Resultados

Parámetros de las soluciones y equipo de electrohilado finales

Tabla 1. Parámetros de las soluciones y equipo de electrohilado finales

Muestra	Concentración	Viscosidad (cP)	conductividad (mS/cm)	Voltaje (kV)	Distancia (cm)
Q (LW)	1% p/v	2482	2.77	N/A	N/A
Q*(MW)	2% p/v	554.4	3.52	N/A	N/A
PVA	8% p/v	67.2	1.69	13	15
	16% p/v	708.0	2.20	15	16
PVA-Q	90:10	2068	2.36	15	16
	80:20	2115	2.48	15	16

Fuente. Los Autores

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

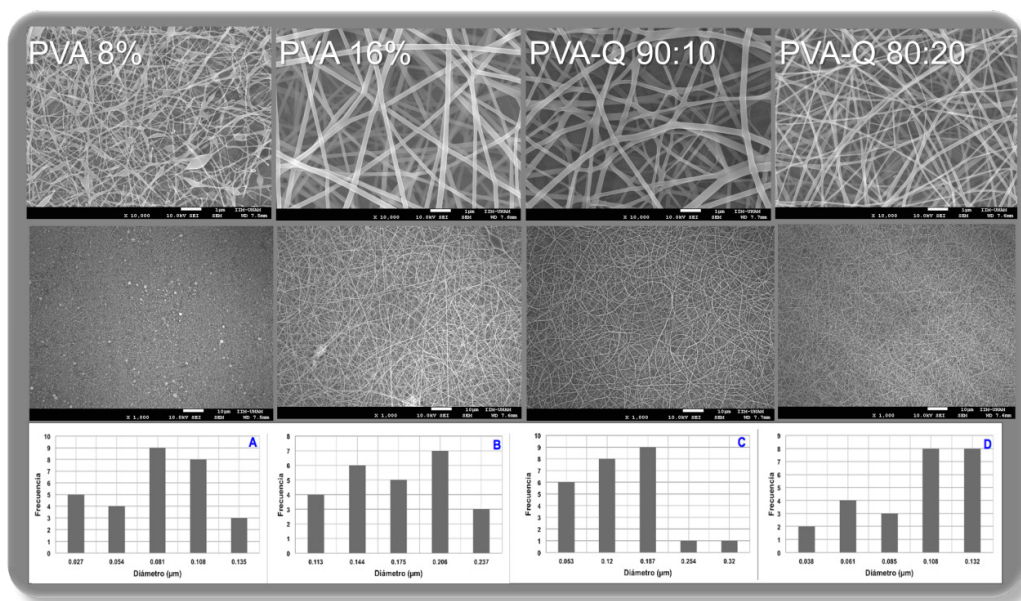


Figura 1. Micrografías MEB a) PVA al 8%. b)PVA al 16%, c) mezcla PVA-Q 90:10 y d) mezcla PVA-Q 80:20.

Fuente. los Autores



La morfología de las nanofibras y microfibras fue estudiada mediante MEB y las micrografías se analizaron con ayuda del software *Image J*⁶ para determinar el diámetro promedio de las fibras.

Medición del ángulo de contacto: Se utilizó un Goniómetro Ramé-hart con sistema óptico con el cual se observó la interacción del agua (6 μ L) con la superficie de las membranas PVA y PVA-Q. Se capturó la imagen del video a tiempo inicial t_0 (1 sg) y final t_f (30 sg). Con el software *Image J*⁶ se obtuvo el ángulo de contacto.

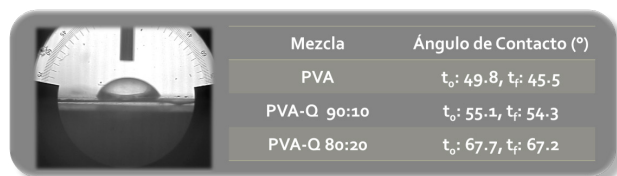


Figura 2. Imagen y resultados obtenidos para la determinación para el ángulo de contacto en diferentes tiempos.

Conclusiones.

Se establecieron parámetros en el equipo para hilar mezclas de PVA al 16%, PVA-Q 80:20 y 90:10. La proporción 70:30 PVA-Q no permitió generación de fibras homogéneas presentando un comportamiento similar a PVA al 8% mediante la aparición de bulbos. Se propone el estudio mediante la modificación química el quitosano, con el fin de mejorar las condiciones en la solución sin que afecte las propiedades quelantes. En la distribución de fibras por MEB se observó que a mayor concentración de quitosano menor es el diámetro de las fibras, este parámetro resulta relevante de acuerdo al objetivo de aumentar el área superficial. Por otro lado, se observa que para todas las mezclas la interacción con agua es alta.

Agradecimiento

Este trabajo fue desarrollado gracias al apoyo del Centro Astin, SENA y el Grupo de Investigación en Desarrollo de Materiales y Productos (GIDEMP). C.C. Agradece el soporte económico del contrato de financiamiento de recuperación contingente No. FP44842-259-2015, COLCIENCIAS-SENA y al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Referencias

- ¹Ramakrishna S, Fujihara K, Teo WE, Lim TC, Ma Z "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", National University of Singapore, (2005)
- ²Gopal R, Kaur S, Ma Z, Chan C, Ramakrishna S, Matsuura T "Electrospun Nanofibrous Filtration Membrane," *J. Membr. Sci.*, 2006, **281**, 581
- ³Yun KM, Hogan CJ, Matsubayashi Y, Kawabe M, Iskandar F, Okuyama K "Nanoparticle Filtration by Electrospun Polymer Fibers," *Chem. Eng. Sci.*, 2007, **62**, 4751.
- ⁴Kang H, Zhu Y, Jing Y, Yang X, Li C "Fabrication and Electrochemical Property of Ag-Doped SiO₂ Nanostructured Ribbons," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2010**, 356, 120
- ⁵E. Hadipour-Goudarzi, M. Montazer, M. Latifi, A. A. Ghare-Aghaji. Electrospinning of chitosan/sericin/PVA nanofibers incorporated with in situ synthesis of nano silver. *Carbohydrate Polymers*, **2014**, 113, 231.
- ⁶Burger, W. & Burge, M. J. Principles of Digital Image Processing. *Princ. Digit. Image Process.* 2009, **5**, 1-24.

Estudio fisicoquímico de mezclas binarias de Almidón Termoplástico (TPS) y Policaprolactona (PCL)

José H. Mina H.¹

¹ Ingeniero de Materiales, MSc., PhD. Grupo de Materiales Compuestos. Profesor Asistente. Facultad de Ingeniería. Universidad del Valle. jose.mina@correounivalle.edu.co

Resumen

Se efectuaron mezclas de Almidón Termoplástico (TPS) de yuca y Policaprolactona (PCL), para estudiar el efecto de la incorporación de la PCL en el desarrollo de tres mezclas binarias TPS-PCL a proporciones 60-40, 50-50 y 40-60. A partir de los resultados de la caracterización por FTIR se evidenció que con la incorporación de la PCL se obtuvieron mezclas predominantemente inmiscibles. Asimismo, la evaluación por DRX indicó que la cristalinidad del material resultó ser una función directa de la cantidad de PCL incorporada, y se alcanzó el mayor valor (41.7% de cristalinidad) para la mezcla binaria con un contenido de 60% de PCL.

Palabras claves: Almidón Termoplástico, almidón de yuca, polímeros biodegradables.

Introducción

El Almidón Termoplástico (TPS) se proyecta como una alternativa amigable con el medio ambiente, en aplicaciones de productos de alta rotación que actualmente se hacen en su mayoría con plásticos sintéticos convencionales [1,2]. Además de la disminución de la contaminación por el empleo de este tipo de polímeros, el otro valor agregado se relaciona con el carácter renovable de su materia prima que no lo hace dependiente del petróleo [3]. A pesar de las ventajas comentadas, la aplicación masiva de los TPS se ve limitada por sus bajas propiedades mecánicas y alta absorción de humedad, aunado esto a la inestabilidad estructural que implica cambios en dichas propiedades en función del tiempo y la humedad relativa a la que estén expuestos. De acuerdo con lo anterior, entre otras estrategias para compensar las deficiencias se han hecho mezclas de TPS con polímeros igualmente biodegradables, pero más estables; destacándose entre éstos la Policaprolactona (PCL), la cual por sus propiedades



mecánicas y afinidad con el almidón ha sido seleccionada para el desarrollo de investigaciones que normalmente se enfocan a la caracterización física, térmica y mecánica o a la biodegradación de la mezcla. Debido a la importancia de ampliar el conocimiento relacionado con las propiedades de un TPS de yuca, y a su vez cuantificar el posible mejoramiento de su desempeño al ser mezclado con un polímero biodegradable más estable, en este artículo se presentan los resultados obtenidos a partir de la mezcla TPS/PCL a proporciones: 60/40, 50/50 y 40/60, con el fin de establecer la influencia de la PCL en algunas propiedades fisicoquímicas de la mezcla binaria TPS/PCL.

Métodología

Materiales

El Almidón Termoplástico (TPS) consistió en un almidón de yuca (*manihot sculenta* Crantz) plastificado con glicerol a una proporción del 30% en masa. La Policaprolactona empleada para la preparación de la mezcla binaria fue de la referencia CAPA 6800 adquirida en la empresa Perstorp UK Limited de Inglaterra.

Preparación de las mezclas de Almidón Termoplástico y Policaprolactona (TPS-PCL)

El TPS de yuca se mezcló manualmente con la PCL a proporciones de 40%, 50% y 60% en masa, estos valores se seleccionaron tomando como base trabajos similares reportados en la literatura [4,5]. Posteriormente, este material fue extruido en un equipo Plasticorder marca Brabender modelo PLE-330, provisto con un tornillo de un diámetro de 19 mm, una relación de compresión 4:1 y una relación L/D de 25. Las condiciones de procesamiento fueron: una rapidez de giro de 45 RPM y un perfil de temperaturas de 115 °C, 125 °C, 130 y 130 °C para las tres zonas del tornillo y el cabezal respectivamente. El material se acondicionó a 54% de humedad relativa y se le realizaron ensayos físico-químicos y mecánicos.

Ensayos Fisicoquímicos

Se llevó a cabo un ensayo de Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) empleando un equipo marca Nicolet modelo Protege 460 magna IR, utilizando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR). Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron en un

equipo Siemens D-5000 con geometría Bragg-Bentano; el contenido de cristalinidad relativa de las muestras fue estimado siguiendo el método establecido por Nara & Komiya [6].

Resultados

Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 1 se presentan los espectros FTIR para el Almidón Termoplástico y la mezcla binaria TPS – PCL a 40%, 50% y 60% en masa de Policaprolactona; aquí se resalta el incremento gradual de la banda a 3330 cm^{-1} correspondiente a los grupos hidroxilos –OH, conforme se fue aumentado el contenido del TPS en el material. De igual manera, en la Figura 1 se puede observar las bandas correspondientes a: el estiramiento en tensión de los hidroxilos O-H del almidón a 3331 cm^{-1} , el estiramiento del enlace C-H de la Policaprolactona a 2945 cm^{-1} , el estiramiento en tensión del carbonilo C=O perteneciente al grupo éster de la Policaprolactona a 1724 cm^{-1} , el estiramiento del enlace C-O-C de la Policaprolactona a 1242 cm^{-1} y el estiramiento del enlace glicosídico C-O-C del almidón a 1043 cm^{-1} .

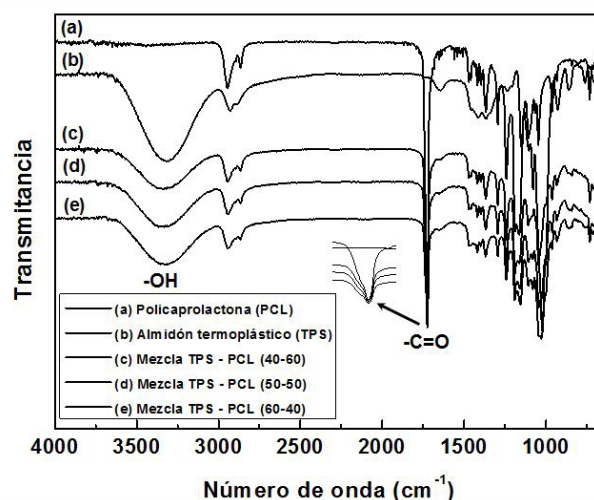


Figura 1. Espectros FTIR para: (a) Policaprolactona PCL; (b) Almidón Termoplástico TPS; (c) TPS40 - PCL60; (d) TPS50 - PCL50 y (e) TPS60 - PCL40.

Estas fueron algunas de las bandas con mayor intensidad encontradas en el espectro FTIR correspondiente a la mezcla TPS-PCL (50-50% en masa). Dichas señales

coinciden con los resultados reportados por Balmayor *et al.* [7] para una mezcla de almidón de maíz con PCL.

Debido a que el Almidón Termoplástico cuenta con grupos hidroxilos, que se pueden considerar como donadores de protones, y la Policaprolactona tiene grupos carbonilos clasificados como aceptores de protones, en principio se podría esperar que la mezcla binaria de estos materiales presentara puentes de hidrógeno que implicarán la posible formación de una mezcla miscible. No obstante, en la Figura 1 se puede observar que la banda correspondiente a la vibración en tensión de los carbonilos C=O no se desplazó en ninguno de los tres espectros de las mezclas binarias TPS-PCL, identificados en las curvas (c), (d) y (e), con relación a la Policaprolactona pura. Esta falta de corrimientos indicó que no se formaron los enlaces de hidrógeno, y por tanto, el sistema se caracterizó por ser predominantemente inmiscible. Vale la pena resaltar que para sistemas de mezclas binarias similares, Cesteros [8] planteó igualmente una relación entre la miscibilidad de mezclas poliméricas y los desplazamientos de la banda de los carbonilos a números de onda menores.

Difracción de Rayos-X (DRX)

Para la Policaprolactona pura se estimó una cristalinidad relativa del 50% mediante el empleo del método de Nara & Komiya [6]. Este valor en la cristalinidad resultó ser similar al 54% reportado por Choi *et al.* [9] y al 46% referenciado por Rosa *et al.* [10], quienes lo determinaron a partir de la aplicación de ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). A su vez, este valor se puede considerar alto en comparación con el TPS que presentó una cristalinidad relativa del 12%, para 5 días de acondicionamiento. Al realizar la mezcla binaria con el Almidón Termoplástico, se presentó una disminución en la cristalinidad con respecto a la Policaprolactona pura. Dicho descenso fue mayor en la medida que la mezcla tenía un porcentaje de PCL menor, pasando desde 41.7% hasta 34.2% de cristalinidad relativa, para contenidos de Policaprolactona de 40% y 60%, respectivamente. Estos datos se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Cristalinidad relativa del almidón sin plastificar, el TPS y las mezclas binarias TPS-PCL.

Material	* Cristalinidad relativa (%)	Material	* Cristalinidad relativa (%)
Policaprolactona (PCL)	49.6	TPS50-PCL50	36.7
Almidón Termoplástico (TPS)	12.7	TPS40-PCL60	41.7
TPS60-PCL40	34.2	-	-

* A 5 días de acondicionamiento a 54% Humedad Relativa y 25°C

Conclusiones

Las mezclas binarias TPS-PCL fueron predominantemente inmiscibles, a pesar de que por la estructura química del Almidón Termoplástico y de la Policaprolactona se podría haber esperado la formación de enlaces de hidrógeno, que repercutieran en un incremento de la miscibilidad.

La incorporación de la PCL repercutió en incrementos de la cristalinidad relativa del material; estos aumentos son una función directa de la cantidad incorporada.

Referencias

- HUANG, M., YU, J. and MA, X. Ethanolamine as a novel plasticizer for thermoplastic starch. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 2005, p. 501-507.
- GUAN, J., ESKRIDGE, K. and HANNA, M. Acetylated starch-poly(lactic acid) loosefill packaging materials. *Industrial Crops and Products*, 22, 2004, p. 109-123.
- LAI, S-M., DON, T-M. and HUANG, Y-C. Preparation and Properties of Biodegradable



- Thermoplastic Starch/Poly(hydroxyl butyrate) Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2006, p. 2371-2379.
- AVEROUS, L., MORO, L., DOLE, P. and FRINGANT, C. Properties of thermoplastic blend: starch-polycaprolactone. *Polymer*, 41, 2000, p. 4157-4167.
- DERVAL, R., GUEDES, C. and PEDROSO, A. Gelatinized and Nongelatinized Corn Starch/Poly(Caprolactone) Blends: Characterization by Rheological, Mechanical and Morphological Properties. *Polímeros: Ciencia y Tecnología*, 14, 2004, p. 181-186.
- NARA, S. and KOMIYA, T. Studies on the Relationship Between Water-saturated State and Crystallinity by the Diffraction Method for Moistened Potato Starch. *Starch/Stärke*, 35, 1983, p. 407-410.
- BALMAYOR, E., TUZLAKOGLU, K., AZEVEDO, H. and REIS, R. Preparation and characterization of starch-poly-caprolactone Microparticles incorporating bioactive agents for drug delivery and tissue engineering applications. *Biomaterialia*, 5, 2009, p. 1035-1045.
- CESTEROS, L. Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5, 2004, p. 111-132.
- CHOI, E., KIM, CH. and PARK, J. Structure-Property Relationship in PCL/Starch Blend Compatibilized with Starch-g-PCL Copolymer. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, 1999
- ROSA, D.S., LOPES, D.R and CALIL, M.R. Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly(3-caprolactone) with starches. *Polymer Testing*, 24, 2005, p. 756-761., p. 2430-2438.

Evaluación de la biocompatibilidad de películas de quitosano procedente del micelio de *Aspergillus niger* en tejido conectivo de *Rattus norvegicus*

Danny Javier Balanta Silva*¹
 Fabio Zuluaga¹
 Carlos H. Valencia²

¹ Departamento de Química, Universidad del Valle.
 Cali, Colombia

² Escuela de Odontología, Universidad del Valle.
 Cali, Colombia

* e-mail: danny.balanta@correounivalle.edu.co

Resumen

Se utilizó el micelio de *Aspergillus niger* como fuente de extracción de quitosano, el cual presentó un rendimiento de reacción de 5.02% y se caracterizó fisicoquímicamente mediante diferentes técnicas (FTIR, RMN ¹H y ¹³C-CP-MAS, TGA, DSC, XRD), encontrándose una masa molecular de 1.52×10^5 g/mol, y un grado de deacetilación del 75% por dos métodos: análisis elemental y resonancia magnética nuclear (RMN-¹H). Con el polímero se elaboraron películas mediante el método de *film casting*, usando glicerol y ácido oleico como plastificantes, las películas de quitosano fueron caracterizadas por SEM y XRD. Asimismo, se realizaron ensayos mecánicos para determinar su resistencia a la ruptura, y se les realizó un test *in vitro* para comprobar su degradabilidad simulando condiciones fisiológicas, y finalmente se comprobó su biocompatibilidad tras implantarse en biomodelos animales de la especie *Rattus norvegicus*. Finalmente se analizaron los tejidos cercanos al lugar de implantación mediante estudios de histología, y se encontró que hubo absorción completa del material polimérico y que no hubo daño alguno sobre los tejidos circundantes.

Palabras clave: ingeniería de tejidos, películas de quitosano, biocompatibilidad, estudios *in vivo* e *in vitro*.

Introducción

Los dispositivos para regeneración tisular son elaborados a partir de polímeros con el fin de reestablecer las funciones de los tejidos y órganos afectados (1). La quitina y el quitosano son polímeros naturales presentes en los exoesqueletos de crustáceos, y en la pared celular de algunas especies de hongos, siendo uno de ellos el micelio de *Aspergillus niger* (subproducto de la transformación de



azúcar en ácido cítrico mediante fermentación aeróbica). La empresa Colombiana Sucroal S.A., produce 13000 toneladas al año de micelio, de las cuales emplea únicamente el 10%, y el 90% restante de esta materia prima es utilizado como fertilizante y alimento para ganado). Se elige el micelio entonces como fuente alternativa de quitina y quitosano, ya que la extracción del polímero desde la fuente tradicional conlleva varias etapas que hacen complejo el proceso (2),

a esto se suma la presencia de componentes alergénicos en dicha fuente y la escasez de la misma en ciertas épocas del año. En contraste, el micelio de *Aspergillus niger* es una fuente de quitina disponible durante todo el año, mediante la cual se obtiene quitosano libre de alérgenos, con la ventaja de presentar un menor número de etapas de aislamiento (3). El presente estudio busca utilizar el quitosano extraído como andamio o *scaffold* para regeneración tisular(4, 5).



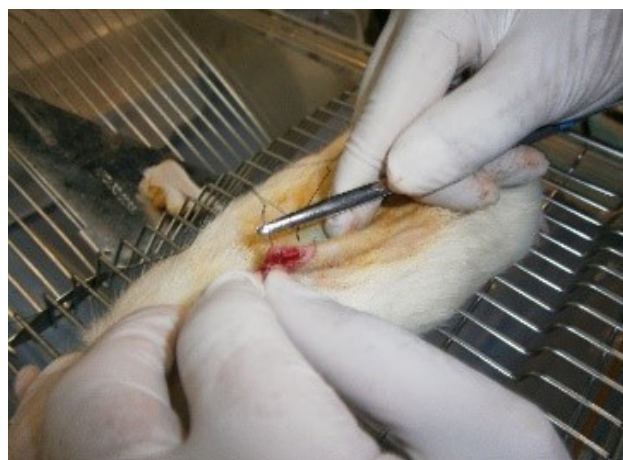
a.)



b.)



c.)



d.)

Figura 1. Procedimiento de implantación de las películas de quitosano: rasurado y desinfección (a); incisión en la epidermis (b); implantación de las películas (c); sutura de la zona dorsal (d).

Metodología

Extracción de quitosano desde micelio de *Aspergillus niger*.

En una balanza analítica Ohaus PA214 se pesaron 100.0021 g de micelio seco, transferidos a un balón de 1000 ml; se agregó una solución de NaOH al 40% (p/v) (1

g de micelio seco / 5 ml de solución básica); la mezcla se homogenizó utilizando un agitador mecánico con paleta Heidolph RZR 2020 durante 4 h, a 110 °C ya una velocidad de 250 rpm. Finalizada la reacción, la pasta formada se lavó con 4 l de agua y se filtró a gravedad, hasta alcanzar un pH de 7-8; posteriormente se adicionaron 3 l de agua destilada y ácido acético glacial al 99% (8 ml), manteniéndose el sistema bajo agitación mecánica constante a una velocidad

de 250 rpm durante 4 h a 25 °C, hasta alcanzar un pH entre 3.4-3.8. El sobrenadante de pH ácido se separó mediante filtración y se basificó adicionando NaOH al 30% (21 mL) con agitación constante a una velocidad de 250 rpm, hasta alcanzar un pH entre 9-11, obteniéndose quitosano, el cual se separó mediante centrifugación a una velocidad de 4500 rpm durante 10 minutos. El polímero se purificó mediante lavados con etanol y agua destilada en proporción 50:50, y se filtró al vacío usando un embudo Buchner, para ser secado en horno eléctrico a 60 °C durante 24 h, hasta obtener peso constante, obteniéndose 5.02 g del polímero.

Estudios realizados al quitosano

La identidad del quitosano y las películas se confirmó mediante espectroscopía infrarroja, utilizando un espectrofotómetro IR ThermoScientific Nicolet 6700. Los espectros de RMN (^1H , ^{13}C -CP-MAS) del quitosano se leyeron en un espectrofotómetro RMN Bruker Avance II. El grado de deacetilación se determinó por RMN (^1H); la masa molecular se determinó utilizando disoluciones de diferentes concentraciones del polímero en un viscosímetro Ubelohde # 0B-206. La estabilidad térmica se determinó en una termobalanza TA Instruments 2050; la temperatura de transición vítrea (T_g) se determinó usando un calorímetro diferencial de barrido DSC-Q100. Los difractogramas de rayos X del quitosano obtenido en forma granular y de las películas se tomaron en el difractómetro PANalytical X'Pert Pro Powder; para el estudio de la morfología de las películas se utilizó el microscopio electrónico de barrido JSM-6490LV. La degradación *in vitro* de las películas se ejecuta de acuerdo a la norma ASTM F1635-11, simulando condiciones fisiológicas (T :37°C, pH :7.47) utilizando una disolución de buffer fosfato: NaCl (137 mM), KCl (2.68 mM), K_2HPO_4 (10.14 mM) y KH_2PO_4 (1.76 mM). Se registraron cambios de peso cada 3 días durante un periodo de siete semanas. Los ensayos mecánicos de las películas se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D638 en la máquina de ensayos universales Tinius Olsen HK50S. Las películas de quitosano se elaboraron usando el método *film casting* (evaporación de disolventes) mezclando la disolución del polímero al 1% en ácido acético (p/v) con la disolución de mezcla plastificante (glicerol y ácido oleico al 1%, respectivamente). Las proporciones de peso entre polímero y mezcla plastificante en las películas fueron 50:50; 60:40; 70:30; 80:20; 90:10; 100:0. Cada mezcla se sometió a agitación mecánica durante 2 h, a 25 °C y 150 rpm. Las soluciones se

depositaron en cajas Petri de polietileno y se introdujeron a un horno a 60 °C durante 48 h. Finalmente se utilizaron cinco biomodelos de la especie *Rattus norvegicus*, a los cuales se les implantó en la región dorsal discos de quitosano de 6 mm de diámetro. Luego de 21 días de estudio, se realizó la eutanasia a los biomodelos, retirando los tejidos cercanos a la implantación para ser analizados mediante histología. El proceso se realizó bajo consentimiento del comité de ética animal de la Universidad del Valle, siguiendo los protocolos de la norma ISO 10993.

Resultados y discusión

Hidrólisis de la pared celular del micelio y extracción del quitosano

Durante la hidrólisis en medio fuertemente alcalino del micelio de *Aspergillus niger* ocurrió la ruptura de la pared celular con la liberación de los componentes de la misma (proteínas, azúcares y en particular el complejo quitino-glucano) y mediante hidrólisis alcalina sobre los enlaces glucosídicos, el complejo se separa en dos polisacáridos diferentes: quitina y glucanos. Con la quitina libre, ocurrió la hidrólisis básica sobre los grupos acetamido (deacetilación) a las condiciones de reacción especificadas en la sección de extracción de quitosano desde micelio de *Aspergillus niger*, para dar lugar a la formación del quitosano.

Resultados caracterización fisicoquímica del quitosano

Quitosano (5.02% rendimiento). **IR** (pastilla de KBr): 3445 cm^{-1} (O-H, N-H), 2927 cm^{-1} (ν_{s} C-H), 1663 cm^{-1} (C=O), 1549 cm^{-1} (N-H), 1426 cm^{-1} (δ_{s} C-H), 1320 cm^{-1} (C-N), 1171 cm^{-1} (C-O), 1078 cm^{-1} (C-O-C), 895 cm^{-1} (oop C-O-C); **RMN- ^1H** (400 MHz, CF_3COOH : DMSO-d_6): δ 4.75 (s, 3 H), 3.69 (s, 2 H), 3.49 (s, 4 H), 2.90 (s, 1 H), 2.03 (s, 3 H); **RMN- ^{13}C -CP-MAS** (100 MHz): δ 182.57, 108.05, 86.56, 78.35, 64.10, 60.09, 26.50. **Viscosimetría**: $M_w = 1.52 \times 10^5$ g/mol; **Grado de deacetilación**: 75.51%; **T_g** : 124.36°C **T_m** : 288.77°C; **XRD**: reflexiones 020 (9.51°), 110 (19.78°), y 120 (26.30°) (6, 7);

Estudios en biomodelos animales

En general, se puede decir que gracias a la porosidad observada en las películas de quitosano mediante SEM hay transporte de oxígeno, nutrientes y de masa para



los factores de crecimiento, facilitando así la replicación celular. Las muestras implantadas se absorbieron en los cinco biomodelos animales sin dejar restos de material implantado, por lo que puede decirse que el aspecto macroscópico de la dermis se aprecia completamente sano sin mostrar indicios de inflamación. En las histologías se muestra el tejido conectivo (color rosa claro) con forma normal sin que haya evidencia de cuerpos extraños o restos de material polimérico implantado. Finalmente, puede decirse que aunque el quitosano fue biocompatible e inocuo tras su implantación, no es un compuesto que se produzca naturalmente al interior del organismo de los biomodelos estudiados. Como consecuencia de ello, es probable que se haya metabolizado o degradado al interior de los cuerpos de los otros modelos animales por la acción de los fluidos fisiológicos, macrófagos y fagocitos, transformándose en subproductos presentes en la matriz extracelular como pueden ser los glicosaminoglucanos, D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina. (8, 9)68.8, 73.3, 84.0, 90.1 and 100 mol% (chitosan. Otro posible modo de degradación del polímero al interior de los biomodelos animales ocurrió mediante la liberación de enzimas, como lisozima, capaz de romper las uniones tipo $\beta(1,4)$ entre las cadenas de quitosano, transformándolas en oligosacáridos o monómeros de D-glucosamina (9)68.8, 73.3, 84.0, 90.1 and 100 mol% (chitosan).

Conclusiones

Se logró la extracción, identificación y caracterización fisicoquímica del quitosano extraído del micelio del hongo *Aspergillus niger*. Las películas de quitosano exhibieron una morfología adecuada, que presentaron propiedades mecánicas aceptables, y se degradaron en condiciones fisiológicas simuladas durante un periodo de siete semanas, haciéndolas aptas para implantación. De los estudios *in vivo*, se demostró que las películas de quitosano implantadas eran biocompatibles y reabsorbibles, ya que no se encontraban al interior de los biomodelos, además de que no afectaron el tejido conectivo y sus alrededores pasado el periodo de implantación.

Para mayor información consultar artículo completo en el link: <http://www.omicsonline.com/open-access/evaluation-of-biocompatibility-of-chitosan-films-from-the-mycelium-of-aspergillus->

[niger-in-connective-tissue-of-rattus-norvegicus-1747-0862-1000174.php?aid=59473](http://www.omicsonline.com/open-access/evaluation-of-biocompatibility-of-chitosan-films-from-the-mycelium-of-aspergillus-niger-in-connective-tissue-of-rattus-norvegicus-1747-0862-1000174.php?aid=59473). *J Mol Genet Med* 9:174. doi:10.4172/1747-0862.1000174

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Valle (grupo SIMERQO, escuela de odontología) por el apoyo financiero e infraestructura, al centro de excelencia en nuevos materiales (CENM) por la donación de algunos reactivos, y a Sucroal S.A., por la donación del micelio.

Referencias bibliográficas

- Meyer, U.; Meyer, T.; Handschel, J.; Wiesmann, H. *Fundamentals of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*; Springerli.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009.
- Dutta, P. K.; Dutta, J.; Tripathi, V. S. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. *J. Sci. Ind. Res.* **2004**, 63, 20–31.
- Cai, J.; Yang, J.; Du, Y.; Fan, L.; Qiu, Y.; Li, J.; Kennedy, J. F. Enzymatic preparation of chitosan from the waste *Aspergillus niger* mycelium of citric acid production plant. *Carbohydr. Polym.* **2006**, 64, 151–157.
- Vandevord, P. J.; Matthew, H. W. T.; Desilva, S. P.; Mayton, L.; Wu, B.; Wooley, P. H. Evaluation of the biocompatibility of a chitosan scaffold in mice. *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, 59, 585–590.
- Sachlos, E.; Czernuszka, J. T. Making tissue engineering scaffolds work. Review: the application of solid freeform fabrication technology to the production of tissue engineering scaffolds. *Eur. Cell. Mater.* **2003**, 5, 29–40.
- Zhang, Y.; Xue, C.; Xue, Y.; Gao, R.; Zhang, X. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydr. Res.* **2005**, 340, 1914–7.

Gartner, C.; López, B. L.; Sierra, L.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Gaborieau, M. Interplay between structure and dynamics in chitosan films investigated with solid-state NMR, dynamic mechanical analysis, and X-ray diffraction. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1380–6.

Mattos de Brito, M. K.; Pellizzon, C. H.; Schellini, S. A.; Galvão, C.; Padovani, C. R. Inclusões de quitosana no subcutâneo de rato: avaliação clínica, histológica e morfométrica. *An. Bras. Dermatol.* **2009**, *84*, 35–40.

Tomihata, K.; Ikada, Y. In vitro and in vivo degradation of films of chitin and its deacetylated derivatives. *Biomaterials* **1997**, *18*, 567–75.



Síntesis y caracterización de una red polimérica interpenetrada de polimetacrilato de 2-hidroxietilo y quitosano como posible matriz de liberación controlada de fármacos

Julián Andrés García Zapata¹
Nora Elena Valderruten Posso¹
Giovanni Rojas¹
Eduardo Ruiz Durantez²

¹ Universidad ICESI; Colombia.

² Universidad del Cauca; Colombia
garciaz.julian@gmail.com

Resumen

Este proyecto propuso la combinación del quitosano con el polimetacrilato de 2-hidroxietilo, el cual le conferirá una mayor flexibilidad y resistencia estructural al hidrogel, para su posible aplicación como matriz de liberación controlada. La reacción se llevó a cabo de forma simultánea en moldes de acrílico con anillos de teflón, dentro del horno para activar la polimerización del HEMA y durante 24 horas. Se tomaron espectros de infrarrojo para comprobar la formación del producto, los cuales mostraron una disminución de las bandas a 1655 cm^{-1} y la aparición a 740 cm^{-1} las cuales confirman la formación del entrecruzamiento de quitosano y la polimerización del metacrilato de 2-hidroxietilo, respectivamente. Las propiedades de hinchamiento se estudiaron en diferentes pHs y se encontró que estas propiedades dependen particularmente del contenido de quitosano del material y del pH en el que se hinchen. A su vez, se observó un fenómeno de sobrehinchamiento el cual se atribuye a la red de pHEMA. Se llevaron a cabo estudios térmicos mediante calorimetría diferencial de barrido. Los resultados mostraron dos transiciones vítreas a aproximadamente $98\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a $155\text{ }^{\circ}\text{C}$, las cuales corresponden a la red de pHEMA y quitosano, respectivamente. Estos revelaron que los materiales obtenidos son completamente amorfos y que un posible proceso de copolimerización durante la síntesis de los materiales no se llevó a cabo. Se realizaron estudios de análisis de fluencia-recuperación y relajación de esfuerzos para determinar las propiedades mecánicas de los materiales, y se concluyó que estos presentan un comportamiento viscoelástico. A su vez, se observa una relación directa entre la concentración de polimetacrilato de 2-hidroxietilo y la flexibilidad del material donde a una concentración del 70% la fluencia y recuperación del material aumenta considerablemente. La quetiapina se usó como control positivo para los estudios de cinética de

liberación. Tras el montaje de los resultados a un modelo matemático específico, se determinó que el proceso de liberación es controlado por difusión y la relajación de la red de polímero. Finalmente, la degradación de los materiales obtenidos se llevó a cabo bajo condiciones fisiológicas simuladas (pH 7,4 °C y 37 °C) con lisozima, donde se observó que hay una pequeña tendencia a la degradación de los materiales y el contenido de quitosano en su composición.

Introducción

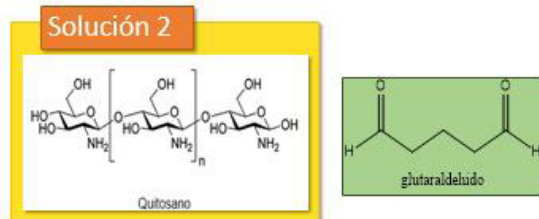
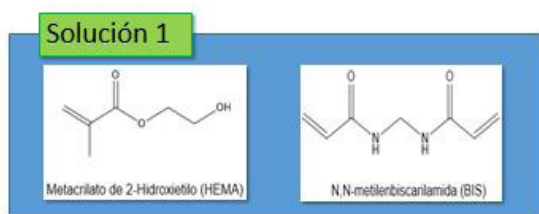
En la actualidad la tendencia en el desarrollo de materiales apunta hacia la obtención de sistemas inteligentes, los cuales sean capaces de responder a estímulos del ambiente y realicen una función determinada. Desde el punto de vista de la administración de fármacos, el uso de este tipo de sistemas cargados con el principio activo son especialmente útiles para la liberación controlada de los mismos (Arredondo, 2009; Coughlan, 2004; Kikuchi, 2002). Entre este tipo de materiales poliméricos, los hidrogeles han demostrado ser los candidatos más representativos para este tipo de aplicaciones por sus características como la biocompatibilidad, hinchamiento en medio acuoso, además de que es posible cargarlos fácilmente con todo tipo de componentes activos (C. S. and Peppas N. a Brazel, 1999; Coughlan, 2004; Lekow, 2010; Lin, 2006; Maitz, 2013).

Desde su descubrimiento, los hidrogeles han sido materiales de gran interés para el área biomédica, especialmente por su propiedad única de exhibir un comportamiento intermedio entre los materiales sólidos y líquidos, lo cual es posible debido al entrecruzamiento (físico o químico) de las cadenas de polímero individuales.

Un tipo de combinación de polímeros son las redes poliméricas interpenetradas (IPN), las cuales se definen como una combinación de dos o más polímeros formando una red, la cual se sintetiza en forma simultánea (Sperling, 1977). Es de esperarse que la interpenetración simultánea de dos polímeros confiera a los materiales sintetizados por este método propiedades mecánicas sobresalientes, debido al efecto sinérgico inducido por la interpenetración forzada de los componentes (Sperling, 1977).

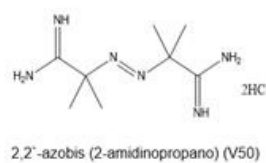
Actualmente, hay gran cantidad de investigaciones para diversas composiciones de IPN con propiedades mecánicas mejoradas (Conde, 1977; Han, 2008; Prashantha, 2001; Rani, 2011). Se espera que los IPNs a base de pHEMA / quitosano tengan óptimas propiedades para encontrar su uso en aplicaciones biomédicas tales como sistemas de liberación controlada ya que por lo general, el contenido de agua y las propiedades mecánicas son importantes para estas aplicaciones.

Metodología

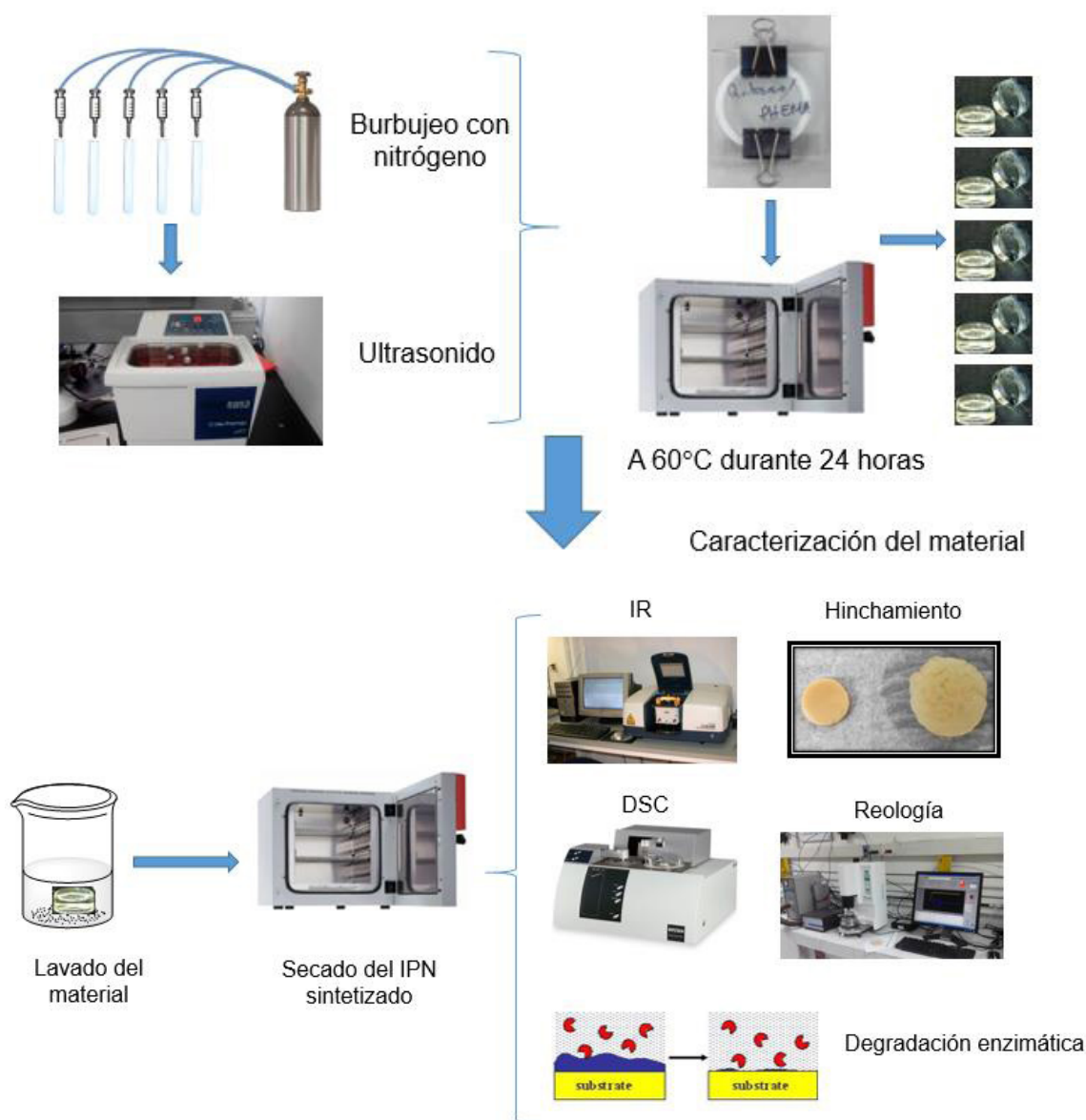


No. Experimentos	Volumen final (mL)	Proporción Quitosano/HEMA (%)	Quitosano (peso)	HEMA (peso)	BIS (gramos)	Glutaraldehído al 25% (mL)
Q30H70	10 mL	30/70	0,3 g	0,7 g	0,03109 g	0,04803 mL
Q40H60	10 mL	40/60	0,4 g	0,6 g	0,02665 g	0,06404 mL
Q50H50	10 mL	50/50	0,5 g	0,5 g	0,02221 g	0,08005 mL
Q60H40	10 mL	60/40	0,6 g	0,4 g	0,01777 g	0,09606 mL
Q70H30	10 mL	70/30	0,7 g	0,3 g	0,01333 g	0,11207 mL

Entrecruzantes	Porcentajes
BIS	15%
Glutaraldehído	15%



iniciador



Resultados

En el espectro infrarrojo de los materiales IPN sintetizados, se observa una banda de aproximadamente 1652 cm^{-1} que se atribuye a la formación del entrecruzamiento entre el quitosano y glutaraldehído para formar un enlace $\text{C}=\text{N}$ (Silverstein et al., 2005). A su vez, se observa una banda de aproximadamente 749 cm^{-1} , que indica la formación de una cadena alifática (Figura 2), característica de los polímeros metacrílicos (Silverstein et al., 2005). Con estas dos bandas podemos garantizar que el entrecruzamiento, tanto para quitosano como para pHEMA, se ha generado en los materiales interpenetrados.

La T_g observada en cada uno de los materiales varía dependiendo de la concentración relativa de las redes. El hecho de que se observen 2 transiciones en cada uno de los análisis confirma que se formaron los dos materiales entrecruzados dentro del material (Figura 3). Según Acharyulu (Acharyulu, 2013) la T_g de quitosano lineal se observa a 200°C , pero cuando este es entrecruzado con glutaraldehído se observa que la T_g baja a 168°C , apoyando la idea de que la leve transición observada corresponde a la T_g de la red de quitosano entrecruzada.

Se observó que la T_g correspondiente a Q0H100 en los materiales interpenetrados varió entre 85°C hasta 94°C , posiblemente debido a la interpenetración de los materiales y a su grado de entrecruzamiento.

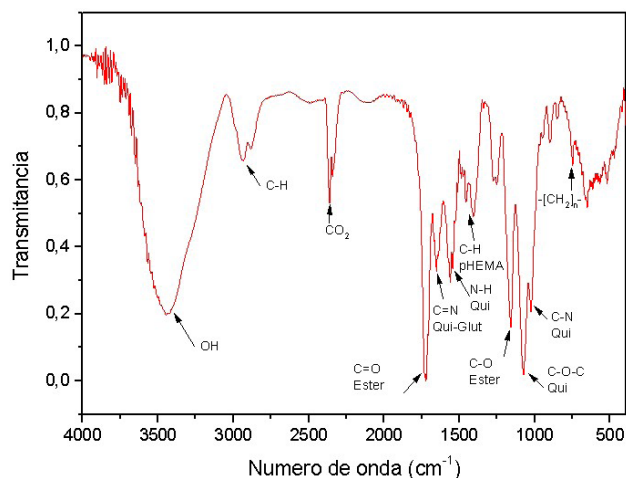


Figura 2. Espectro infrarrojo de un material interpenetrado (Q50H50). **Fuente.** Los Autores

Xerogeles de Q30H70 se utilizaron en este estudio debido a las propiedades mecánicas anteriormente observadas. La concentración del fármaco se determinó utilizando una curva de calibración en el intervalo de 0,5-20 mg/l (Bagade, 2009; Basavaiah, 2010; Prasanth, 2011). En la Figura 4 se observó que el material Q30H70 muestra una liberación más lenta en comparación con los controles. La liberación de los controles alcanzó su equilibrio después del primer día de seguimiento de la liberación, mientras que la liberación del material Q30H70 seguido por 5 días más, que mostró una liberación más controlada de fármacos.

El hidrogel Q30H70 muestra un comportamiento viscoelástico, el cual es común para los polímeros amorfos. Estos resultados muestran que la viscosidad residual (η_0) para el hidrogel Q30H70 es menor que para los otros materiales IPNs, lo cual indica una menor resistencia a la deformación.

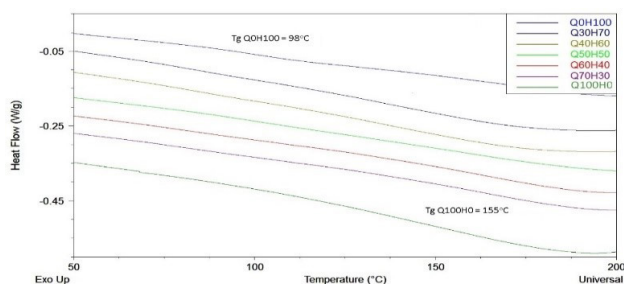


Figura 2. Termograma de todos los materiales sintetizados. **Fuente.** Los Autores

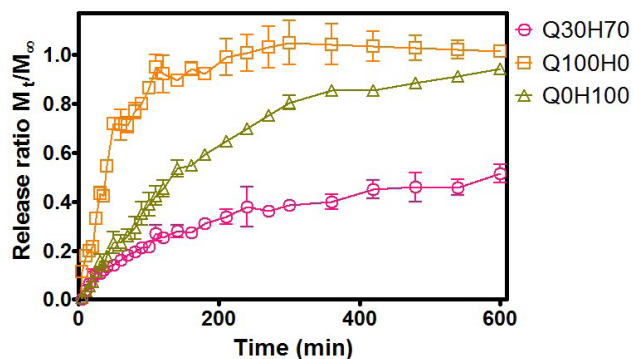


Figura 4. Análisis de creep-recovery para las 5 composiciones de los hidrogeles. La ordenada derecho corresponde a la gráfica del material Q30H70. **Fuente.** Los Autores

Los materiales interpenetrados presentaron una degradación menor, aunque constante, a medida que pasaba el tiempo, degradándose más cuando la concentración de la enzima fue aumentada, indicando la degradabilidad de los materiales en condiciones fisiológicas. Una menor degradación de los IPNs pudo deberse al grado de interpenetración de los mismos (Figura 6).

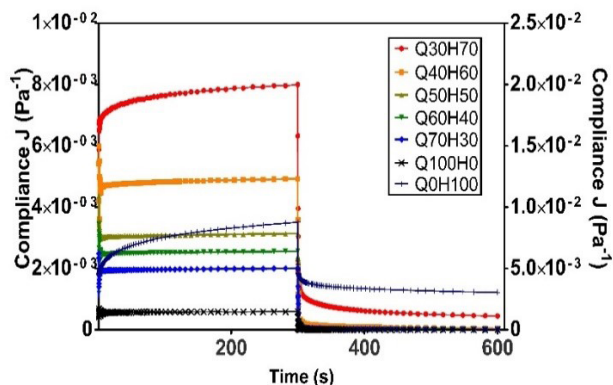


Figura 5. Release kinetics of Quetiapine from Q30H70 xerogels and its controls in 0,1 M phosphate buffer at pH 7,5 and 37oC. **Fuente.** Los Autores

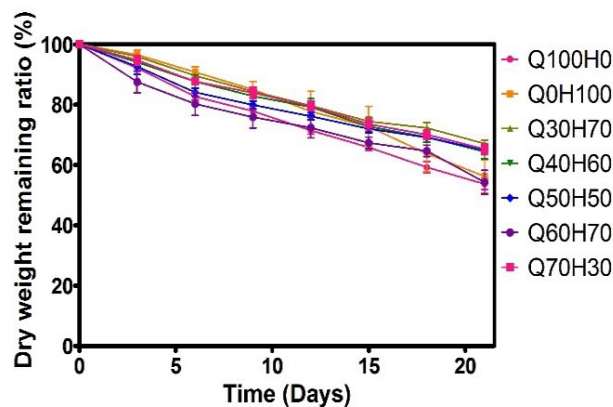


Figura 6. Dependencia del tiempo de la proporción del peso seco restante de los materiales en 0,1 mg ml⁻¹ de lisozima en un buffer de acetato 0,025 M pH 7,4 a 37oC. **Fuente.** Los Autores



Conclusiones

- La síntesis de una red polimérica interpenetrada de quitosano y pHEMA se llevó a cabo de forma satisfactoria.
- La caracterización térmica por DSC muestra que los materiales obtenidos presentan dos transiciones vítreas, indicando que los materiales son completamente amorfos y que un posible proceso de copolimerización durante la síntesis de los materiales no se llevó a cabo.
- En la caracterización reológica de los materiales se observó que hay una clara dependencia de la concentración de pHEMA en la fluencia de los materiales.
- La constante cinética obtenida en el estudio de liberación de quetiapina indica que el proceso conlleva una mayor contribución de un transporte por difusión y el proceso de relajación de las redes pasa a un segundo plano.
- En la degradación de los materiales, todos presentaron una degradación con una concentración alta de enzima, la cual fue del 41%; de igual forma se observó una tendencia en relación con el contenido de quitosano en su composición.

Referencias bibliográficas

- Acharyulu, S. R. (2013). Physico-chemical characterization of cross linked chitosan-polyacrylonitrile polymer blends. 5(2), 354--363.
- Arredondo, A. (2009). Hidrogeles. Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos.
- Bagade, S. B. a. N. S. P. a. N. D. S. a. S. C. K. (2009). Development and validation of UV-Spectrophotometric method for determination of Quetiapine fumarate in two different dose tablets. International Journal of ChemTech Research, 1(4), 898--904.
- Basavaiah, K. a. R. N. a. R. P. J. a. V. K. B. (2010). Sensitive ultraviolet spectrophotometric determination of quetiapine fumarate in pharmaceuticals. Thai Journal of Pharmaceutical Sciences, 34(4), 146--154.
- Brazel, C. S. a. P. N. a. (1999). Dimensionless analysis of swelling of hydrophilic glassy polymers with subsequent drug release from relaxing structures. Biomaterials, 20(8), 721--732.
- Brazel, C. S. a. P. N. a. (1999). Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers. Polymer, 40(12), 3383--3398. doi:10.1016/S0032-3861(98)00546-1
- Conde, A. a. D. N. (1977). Castor-Oil-Based Interpenetrating Polymer Networks: Synthesis and Characterization. 21, 1531--1541.
- Coughlan, D. C. a. Q. F. P. a. C. O. I. (2004). Effect of drug physicochemical properties on swelling/deswelling kinetics and pulsatile drug release from thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society, 98(1), 97--114. doi:10.1016/j.jconrel.2004.04.014
- Han, Y. (2008). Mechanical properties of semi-interpenetrating polymer network hydrogels based on poly(2-hydroxyethyl methacrylate) copolymer and chitosan. Fibers and Polymers, 9(4), 393--399. doi: 10.1007/s12221-008-0063-8
- Kikuchi, A. a. O. T. (2002). Pulsatile drug release control using hydrogels. Advanced drug delivery reviews, 54(1), 53--77.
- Lekow, U. a. E. Z. H. Ž. (2010). Drug Release from Hydrogel Matrices. 17(2).
- Lin, C.-C. a. M. A. T. (2006). Hydrogels in controlled release formulations: network design and mathematical modeling. Advanced drug delivery reviews, 58(12-13), 1379--1408. doi:10.1016/j.addr.2006.09.004.
- Maitz, M. F. a. F. U. a. T. M. V. a. F. M. a. B. T. a. W. C. (2013). Bio-responsive polymer hydrogels homeostatically regulate blood

- coagulation. *Nature communications*, 4, 2168. doi:10.1038/ncomms3168.
- Peppas, N. A. a. F. N. M. (1983). The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21(6), 983--997. doi:10.1002/pol.1983.180210614
- Prasanth, V. G. a. E. S. C. a. K. S. V. a. J. T. S. (2011). Development and validation of Quetiapine fumarate in pure and pharmaceutical formulation by UV-Spectrophotometric method. 2(6), 52--58.
- Prashantha, K. a. (2001). Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly(2-hydroxyethylmethacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. *Bulletin of Materials Science*, 24(5), 535--538. doi:10.1007/BF02706727
- Rani, M. (2011). Characterization and Biodegradation Studies for Interpenetrating Polymeric Network (IPN) of Chitosan-Amino Acid Beads. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 02(01), 71--84. doi:10.4236/jbmb.2011.21010
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *spectrometric identification of organic compounds*. New York: John Wiley and sons, inc.
- Sperling, L. H. (1977). *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*. 12(I), 141-180.



Obtención y caracterización de un biodegradable a partir de almidón de papa y polietileno de baja densidad por inyección

Pedro Rodríguez Sandoval^{1,4,5}

Efrén Muñoz Prieto^{2,5}

Yesid Edwin Gómez Pachón^{3,5}

¹ Posgrado en Metalurgia y Ciencia de los Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia-UPTC. ² Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia-UPTC. efren17@gmail.com. ³ Escuela de Diseño Industrial, Facultad sede Duitama, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia-UPTC. edwin.gomez02@uptc.edu.co. ⁴ Grupo de investigación de Materiales y Ensayos Sena-GIMES, Servicio Nacional de Aprendizaje -SENA. ⁵ Grupo de Investigación y desarrollo de nuevos materiales-DANUM, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia-UPTC.

Correspondencia del autor:
prodriguezsa@yahoo.com

Resumen

La baja degradabilidad de los polímeros sintéticos ha generado grandes problemas ambientales en Colombia y en el mundo, puesto que permanecen en la naturaleza durante muchos años debido a su baja auto-descomposición. La observación de esta problemática generó el objetivo de esta investigación: la obtención y caracterización de un bioplástico resultante de mezclar almidón de papa con polietileno de baja densidad, para obtener un material compuesto mediante el proceso de inyección. Inicialmente se generó una mezcla física de polímero del almidón de papa con polietileno de baja densidad en porcentajes del 5% al 30% de almidón y aditivos; se determinaron experimentalmente los parámetros de inyección del proceso. Se evaluaron las propiedades físico-químicas de los polímeros inyectados por medio de calorimetría diferencial de barrido-DSC, microscopía electrónica de barrido-SEM y ensayos de tensión, ejecutados en los laboratorios del Incitema de la UPTC y del Sena.

Palabras clave: Bioplásticos, Almidón de papa, Proceso de inyección.

Abstract

Low degradability of synthetic polymers, has generated major environmental problems in Colombia and worldwide because they remain in nature for many years, this is caused by low self-decomposition. In this sense, the objective of this research was the preparation and characterization of a bioplastic, resulting from mixing potato starch with low density polyethylene, to obtain a compound material by the injection process. Initially a physical mixture of potato starch polymer with low density polyethylene in percentages from 5 to 30% starch and additives was done, the injection parameters of the process

were determined experimentally. The physicochemical properties of the polymers injected were evaluated by Differential scanning calorimetry – DSC, Scanning electron microscopy- SEM, stress tests, carried out in the laboratories Incitema of UPTC university and SENA.

Key words: Bioplastics, Potato starch, Injection process.

Introducción

Las investigaciones de polímeros biodegradables con base de almidón se iniciaron en los años 70 y continúa actualmente en varios laboratorios del mundo. Los ingenieros Meré y Contreras Andújar (2009) de la Universidad Carlos III de Madrid; Ortiz y Villalobos (2013) de la Universidad Tecnológica del Suroeste de Guanajuato, México, desarrollaron la síntesis de un polímero termoplástico biodegradable basado en almidón de papa y diversos plastificantes que se conoce comúnmente con el nombre TPS (Vieyra & San Martín, 2009).

En lo referente al proceso de inyección con materiales bioplásticos, se ha concluido que es muy poca la investigación realizada para la obtención y caracterización de productos a partir del almidón de papa y polietileno de baja densidad.

El resultado de este trabajo de investigación fue la obtención y caracterización de un bioplástico a partir de almidón de papa con un polímero sintético para aplicaciones en el proceso de inyección con cuatro porcentajes de mezclas físicas específicas y estandarizar los parámetros de transformación de dicho proceso.

Materia prima

Para este trabajo de investigación, se utilizó la siguiente materia prima: polietileno de baja densidad marca Dow referencia: 4012, almidón de papa tipo industrial procesado por Papas Margarita, y aditivos: glicerol y agua destilada.

El alistamiento de la materia prima se inició con la mezcla del almidón industrial 65%, glicerol 5% y agua destilada el 30%.

Posteriormente se procedió con la preparación de los tratamientos planeados según la concentración de almidón del 5% al 30%, en el mezclador mecánico que gira a 45 rpm; se introducen las partes según tratamiento en el tambor; se cierra; se inicia el tamboreo por un tiempo de 10 minutos para realizar la mezcla dispersiva.

Terminado el tamboreo se sacó la mezcla y se empacó en bolsas de polietileno; se realizó el etiquetado registrando tipo de tratamiento, mezcla y cantidad neta.

Alistamiento de molde, máquina y equipos periféricos

En esta etapa del proceso se utilizó el molde de acero de inyección de dos cavidades de la probeta corbatín; la máquina inyectora marca Battenfield, referencia 250, de 50 toneladas métricas de fuerza de cierre y capacidad de inyección 50 gramos, con sus respectivos herramientas y equipos periféricos como el mezclador de tambor, el molino de cuchillas, el Chiller y la báscula digital.

Posteriormente se inició con la programación de la máquina y se procedió a la producción en serie de las probetas según el tipo de tratamiento con la mezcla establecida.

Caracterización

Se tomaron aleatoriamente muestras de probetas por tratamiento, para realizar las pruebas de caracterización estructurales por microscopía electrónica de barrido (SEM) y sus propiedades mecánicas mediante ensayos de tensión.

Microscopia Electrónica de Barrido – SEM, es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, el cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El ensayo de tracción de un material consiste en someter una probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción hasta que se produzca la rotura de la probeta. Esta prueba mide la resistencia de un material a una fuerza estática o aplicada lentamente.



Resultados

En el proceso de inyección se transformaron cinco muestras diferentes de acuerdo con las concentraciones de almidón industrial de papa y polietileno, para un total de 500 probetas, los resultados obtenidos en la investigación son:

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la figura 1 se representan las muestras de los tratamientos B, C, D y E respectivamente.

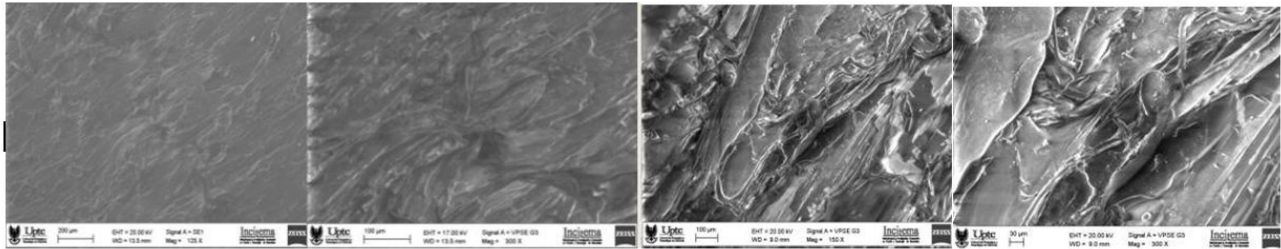


Figura 1. Muestras de tratamientos con porcentajes 5%, 15%, 20% y 30% de almidón.

Fuente. Los Autores

Las muestras que se analizaron bajo el ensayo de microscopia electrónica de barrido (SEM), presentaron una distribución del almidón de papa en la matriz polimérica del PEBD, su estructura es amorfa y a mayor presencia de almidón de papa se observó micro poros en gran cantidad.

Ensayos Mecánicos

La figura 2 muestra la curva de tensión-deformación que presenta el comportamiento de los tratamientos A, B, C, D y E, los cuales se realizaron con una velocidad de 2 in/ min; en este ensayo se observó que al incrementar la carga de almidón se disminuye la tensión y el porcentaje de deformación.

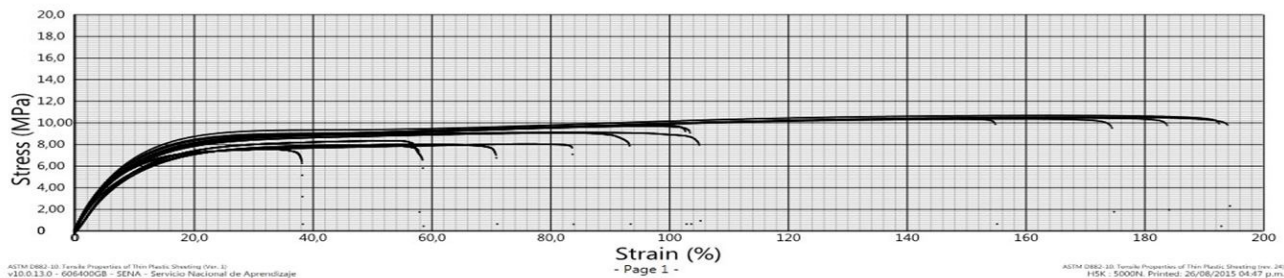


Figura 2. Curva tensión-deformación, tratamientos A, B, C, D y E.

Fuente. Los Autores

Conclusiones

El proceso de inyección biodegradable de almidón industrial de papa y polietileno se realizó sin ninguna dificultad hasta el tratamiento D; con el tratamiento E, se presentaron problemas en la dosificación.

En las pruebas de caracterización se definió la mezcla de almidón y polímero, pero en las propiedades mecánicas, a mayor concentración de almidón se pierde su elasticidad;

sin embargo, este material biodegradable es una solución para crear productos que estén dentro estas características demostradas y contribuyan con el ecosistema.

Referencias bibliográficas

ORTIZ, M & VILLALOBOS, M. (2013). *Desarrollo de una película plástica a partir de almidón extraído de papa residual*. Universidad Tecnológica del Suroeste de Guanajuato, México.

VIEYRA, H & SAN MARTIN, E. (2009). *Elaboración de polímeros biodegradables polietileno- almidón y estudio de biodegradabilidad*. Tesis para obtener Maestro en Tecnología Avanzada. Instituto politécnico nacional, México.

MERÉ, J & CONTRERAS, J. (2009). *Estudio del procesado de un polímero termoplástico basado en almidón de patata amigable con el medio ambiente*. Universidad Carlos III de Madrid, España.



Propiedades térmicas y mecánicas de materiales poliméricos

Luis Felipe del Castillo¹

¹ Departamento de polímeros. Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. Ap. Postal 70-360, Coyoacán, México DF, CP. 03100. E-mail: lfelipe@unam.mx

Resumen

Para el manejo de la tecnología de materiales poliméricos, hoy en día existe la necesidad de actualizar un patrón de comportamiento de tales materiales para predicción de resultados experimentales. Con miras a cubrir este objetivo, en este trabajo se presentan las características de ciertos parámetros importantes en la determinación de algunas de sus propiedades térmicas y mecánicas. Es de primer orden presentar la influencia de la rigidez del material separada en dos contribuciones: la participación de la rigidez intermolecular (por interacciones entre cadenas), y la intramolecular proveniente de la isomería rotacional: contribución de la energía de los flexes (ángulos entre dos unidades monoméricas contiguas) y rotación de los mismos, la cual explica la configuración de las cadenas poliméricas en forma de ovillos y en forma de hélice.

Introducción

Los materiales poliméricos se distinguen por presentar simultáneamente dos modos de comportamiento cuando se aplica un esfuerzo, a saber (Carroau et al, 1997): el flujo viscoso (comportamiento de fluido) y el flujo elástico (comportamiento de resorte). El primer modo de comportamiento está gobernado por la Ley de Newton, representado en el coeficiente de viscosidad; y el segundo está gobernado por la Ley de Hook de los sólidos representado, por el módulo de rigidez o de Young (Billmeyer, 1975).

La ciencia de los polímeros está descrita por medio de la teoría de la viscoelasticidad lineal (Riande et al, 2000), donde se establecen dos principios. El de superposición de Boltzmann (memoria de la trayectoria térmica y mecánica) y el principio de correspondencia temperatura tiempo. Ambos principios están limitados a la validez de la simplicidad termorreológica, suponiendo que los sólidos y fundidos poliméricos conservan la misma estructura de arreglos moleculares que tienen arriba de la temperatura de fusión, como líquidos en equilibrio (Young, 1991). Se trata de

suponer la misma cinética cuando se enfrían, pero alargando los tiempos de relajación, causada por la disminución de los movimientos moleculares y elevándose la viscosidad miles de veces. Agregamos a este comportamiento el efecto elástico proporcionado por la red interna (Berthier *et al*, 2016), la cual se produce por las interacciones entre las cadenas poliméricas (entrecruzado de red interna), cuya rigidez depende de la temperatura. Como ocurre con los termoplásticos, los efectos de interacción que produce la red interna se desvanecen al aumentar la temperatura, y solo queda el efecto de flujo (Boyd *et al*, 1993).

La validez de los dos principios mencionados antes, el de superposición y el de correspondencia, no toma en cuenta algunos efectos, como la presencia de la cristalinidad, elongaciones apreciables y en general efectos no lineales. A su vez el principio de la simplicidad termoreológica deja de valer cuando el material se enfría y se acerca a la temperatura de transición vítrea, alrededor de 1.2 de Tg. En este intervalo de temperatura ocurre que los dos parámetros representativos del comportamiento polimérico como la viscosidad y el módulo de Young dependen del tiempo, de acuerdo a una dependencia en forma de potencia con exponente fraccionario (entre cero y uno). Para explicar estos cambios, usualmente se recurre al rompimiento del comportamiento dinámico homogéneo del material, el cual se disgrega en regiones separadas con diferentes tiempos de relajación, modificando tanto a la viscosidad como el módulo de rigidez. A este comportamiento se le llama heterogeneidad dinámica. Debido a estas dificultades, la generalización de los principios de superposición y correspondencia no se ha logrado plenamente, o al menos no se expresa en una forma accesible. En consecuencia, en la actualidad no contamos con un solo sistema teórico formal para describir el comportamiento del conjunto de observaciones experimentales presentado por los materiales poliméricos.

Metodología

Enunciación y enumeración de las relaciones estructura-propiedad reportado en la literatura científica.

Exposición de relaciones

La flexibilidad de cadenas poliméricas debida a efecto intramolecular se origina en una barrera a las uniones

flexionadas entre monómeros de baja energía y facilita la transición entre los estados rotacionales. En esta forma, la alta rigidez intramolecular está relacionada con las propiedades de tacticidad, número de grupos aromáticos, grupos acrilatos y esteres. En todos los casos la rigidez se manifiesta en una elevación de la temperatura de transición vítrea. Por ejemplo, el polidimetilsiloxano presenta una baja barrera a la rotación intrasegmental y posee una Tg muy baja de -123°C . En cambio el polieterimida presenta una alta barrera a la rotación intrasegmental y presenta una Tg alta de 215°C . Por otro lado, la flexibilidad intermolecular se origina en la facilidad que la separación de cadenas da a las transiciones entre los estados rotacionales, lo cual es originada por el volumen libre entre moléculas. Los grupos laterales de cadena se comportan como los aditivos plastificantes, los cuales aumentan el volumen libre de cadenas (las separan) y disminuyen la viscosidad. Cuando tenemos baja flexibilidad y alta rigidez intermolecular se cuenta con una alta energía de cohesión entre las moléculas y una alta viscosidad. Tanto el volumen libre como la energía de cohesión son, por su parte, determinantes del valor de Tg de un polímero. En la Figura 1 se aprecia el diagrama de los conceptos básicos que representan las propiedades térmicas de un polímero. El mismo diagrama se aplica a la viscosidad, pues la transición vítrea es como el cambio de un líquido de baja viscosidad hasta un sólido amorfo de muy alta viscosidad.

Por otra parte, las relaciones de estructura y respuesta del material relacionadas con el modulo elástico se presenta en la Figura 2. Se pone de manifiesto la propiedad de la red interna de los polímeros, establecida por las interacciones intermoleculares.

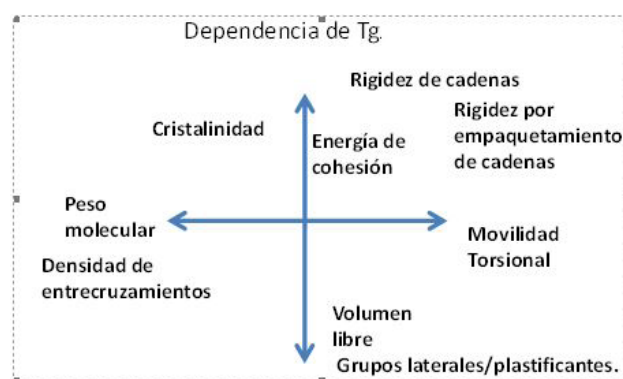


Figura 1. Esquema de los efectos térmicos.
Fuente. Los Autores

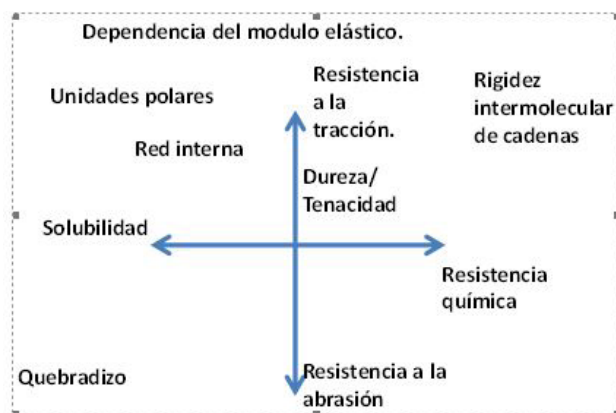


Figura 2. Esquema de los efectos mecánicos.
Fuente. Los Autores

Conclusiones

En la presente exposición se ha presentado un esquema de relación estructura-propiedad, asociado a la cinética y a la termodinámica de los materiales poliméricos. Se ha puesto énfasis en la falta de una teoría explicativa completa de la transición vítrea en general y de los polímeros en particular.

Referencias

- Berthier L., Ediger M. *"Facet of glass Physics"*, Physics Today 2016, 69 (1), 40-46.
- Billmeyer F. W., *"Ciencia de los polímeros"* Ed. Reverté (1975).
- Boyd P. J., Phillips P. J., *"The science of polymer molecules"*, Cambridge University Press, (1993).
- Carroau P. J., De Kee, D.C.R., Chhabra, R. P., *"Rheology of polymeric systems"* Hanser/Gardner Publications, USA (1997).
- Riande E., Díaz-Calleja R., Prolongo M., Masegosa R.M., Salom C., *"Polymer viscoelasticity: stress and strain in practice"*, Marcel Dekker, NY (2000).
- Ulrich E., *"Introduction of polymer physics"*, Springer Verlag, Alemania, (1990).
- Young R.J., *Introduction to Polymers*, Chapman and Hall, (1991).

Breve reseña histórica sobre la producción de polietileno

Kenneth Wagener²
Giovanni Rojas^{1,2*}

¹ Universidad Icesi, Departamento de Ciencias Químicas; Cali, Colombia

² University of Florida, Butler Polymer Research Laboratory, Department of Chemistry; Gainesville, FL 32611-7200, USA

* grojas@icesi.edu.co

Resumen

La polimerización de etileno para la obtención de polietileno es ampliamente conocida a nivel industrial, sin embargo los mecanismos de polimerización empleados generan estructuras que no son libres de “defectos”. Este artículo realiza un recorrido histórico de cómo son los métodos de obtención de polietileno y cómo actualmente es posible obtener materiales libres de defectos o con defectos intencionalmente distribuidos a lo largo de la cadena polimérica.

Abstract

Industrial processes for polymerization of ethylene to yield polyethylene are widely studied. However, those polymerization mechanisms yield ill-defined structures. This review provides a historical journey for the production of industrial PE and gives insight for the synthesis of polyethylene free of defects or architectures with well-defined primary structures.

Reseña histórica

El polietileno (PE) es el polímero de mayor producción mundial con una demanda de aproximadamente de 60 millones de toneladas al año.^{1,2} Se espera un crecimiento en la próxima década del 5.2% en término de su demanda.³ Los oligómeros del PE fueron observados por primera vez en 1898 por Hans von Pechmann, Bamberger y Friedrich Tschirner durante un experimento con diazometano presurizado.⁴ En 1933 la industria de productos químicos imperial (ICI) reportó por primera vez la existencia de polietileno de alto peso molecular, y en 1937 ICI obtuvo la patente para su producción comercial.⁵ Una muy importante contribución a la química de polímeros fue la de Karl Ziegler quien sintetizó Polietileno de Alta Densidad (por sus siglas en inglés HDPE) a una temperatura y presión moderada usando catalizadores de titanio, tecnología que aún es usada actualmente en la industria. Inspirado por el trabajo de Ziegler, paralelamente



Giulio Natta en 1954 uso dicha tecnología para la obtención de un nuevo material hoy conocido como polipropileno. El impacto del trabajo de Ziegler y Natta ha revolucionado la industria y el mundo, de tal manera que por sus aportes recibieron conjuntamente el premio Nobel en química en 1963.^{6,7}

La polimerización de etileno usando el catalizador de Ziegler⁶⁻¹¹ y los catalizadores más modernos conocidos como metalocénicos^{12, 13} producen materiales altamente cristalinos, con cristalinidades de entre 62% y 80%. El grado de cristalinidad para la obtención de materiales con diversos usos se controla mediante la incorporación de “defectos” en la cadena polimérica; esto se lleva cabo mediante la copolimerización del etileno con α -olefinas para la obtención de un material conocido como Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE por sus siglas en inglés). La incorporación de comonómeros, tales como 1-propeno, 1-butenio, 1-hexeno y hasta 1-octeno, produce largas cadenas poliméricas lineales, y presenta regiones aleatoriamente ramificadas. Dichos materiales (LLDPEs) son actualmente importantes debido a las propiedades mecánicas que presentan y a su facilidad de ser procesados en utensilios y piezas plásticas de diversos usos.^{8, 11-25} Las propiedades físicas del PE obtenido mediante copolimerización de etileno con α -olefinas dependerá del contenido de ramificaciones en la cadena polimérica final, el cual está relacionado con la cantidad de comonómero incorporado en la cadena polimérica final, un fenómeno netamente aleatorio.^{18-20, 25-30}

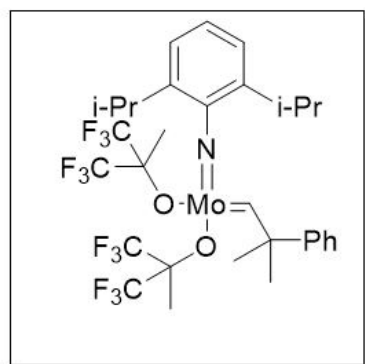
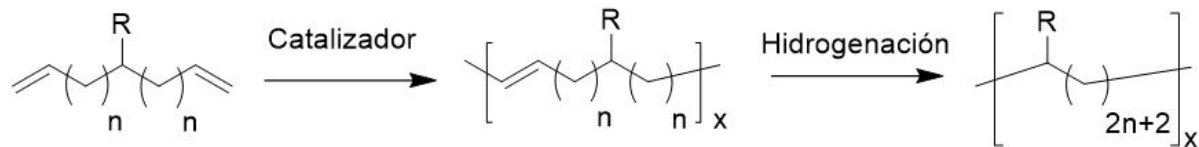
Comercialmente el polietileno lineal de baja densidad es obtenido mediante un mecanismo de polimerización de crecimiento en cadena, el cual emplea catalizadores de tipo Ziegler o metalocénicos. La catálisis tipo Ziegler es llevada a cabo en sistemas heterogéneos que presentan múltiples sitios activos sobre la superficie del catalizador, lo cual genera polietileno de pesos moleculares relativamente bajos y con amplias distribuciones de peso molecular. Contrariamente los catalizadores metalocénicos son sistemas homogéneos, donde cada molécula de catalizador es un sitio activo, lo cual, debido a su naturaleza, produce polietileno de alto peso molecular con distribuciones de peso molecular estrechas y con una alta incorporación de comonómeros en la cadena

primaria. Es de anotar que ambos mecanismos de polimerización presentan la desventaja de causar la incorporación de “defectos” sobre la estructura primaria del material, lo cual genera la heterogeneidad que afecta las propiedades físicas y mecánicas del material. Sin embargo la frecuencia con que aparecen estos “defectos” a lo largo de la cadena polimérica es usada para manipular a voluntad las propiedades físicas del polietileno. De esta manera, estudios en donde se obtenga PE modelo con control sobre la posición exacta de incorporación de dichos “defectos” en la cadena polimérica, ayudan a entender el comportamiento térmico, mecánico y los efectos microestructurales del material.^{17, 31, 32} Transferencia de cadena o migración de los defectos pueden ocurrir cuando el polietileno es obtenido mediante reacción por radicales libres, catálisis homogénea y heterogénea.^{17, 22, 23, 33} Los estudios realizados para la obtención de material modelo libre de “imperfecciones” mediante estas técnicas no han sido exitosos,^{20, 25, 28, 34-40} debido a que estos normalmente involucran mecanismos de crecimiento de cadena, los cuales están sujetos a la incorporación de defectos no deseados tales como acoplamiento de monómeros mediante cabeza-cabeza o cola-cola.⁴¹⁻⁴⁵ Los problemas asociados con la polimerización por crecimiento de cadena pueden ser superados cambiando el mecanismo de reacción por condensación con crecimiento por etapas. La Metátesis Acíclica de Dienos (ADMET por sus siglas en inglés) produce poliolefinas modelo con estructuras de cadena primaria bien definidas. Mediante este tipo de reacciones de polimerización ADMET, el control de la estructura primaria del polietileno está preestablecido por la naturaleza del monómero y no por la incorporación de comonómeros.⁴⁶⁻⁵⁰ De esta manera, la polimerización vía ADMET, seguida de una hidrogenación exhaustiva ofrece una alternativa para la obtención de estructuras primarias de polietileno con la incorporación de cadenas alquílicas de manera precisa.⁴⁷⁻⁴⁹ Es importante mencionar que los materiales obtenidos mediante ADMET no intentan reemplazar los procesos industriales actuales, pero sí representan modelos para el estudio de la relación estructura/propiedad y que sí son de gran interés para la industria de las poliolefinas.

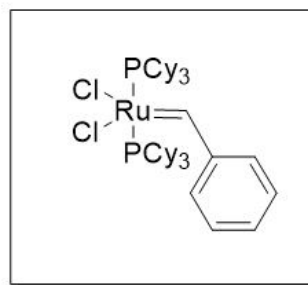
La Figura 1 muestra de manera general la obtención de un material modelo de polietileno, el

cual se obtiene mediante la polimerización de una α,ω -olefina, en presencia del catalizador de Schrock o el catalizador de Grubbs de primera generación. Dicha reacción genera un material insaturado, que posterior a una hidrogenación exhaustiva, produce

una cadena polimérica que incorpora un grupo alquilo predefinido en naturaleza y cuya frecuencia de aparición en la estructura final está determinada por la estructura de la unidad monomérica, la α,ω -olefina.



Catalizador de Schrock



Catalizador de Grubbs de 1ra generación

Figura 1. La reacción de ADMET y sus catalizadores
Fuente. Los Autores

Metodología

Todos los productos químicos fueron comprados a Aldrich y usados sin previa purificación. El catalizador de Grubbs fue donado por Materia Inc. El catalizador de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ fue comprado a Strem Chemical. Los catalizadores fueron almacenados en una caja seca. Los solventes tales como THF y xileno fueron secados y destilados sobre una amalgama de Na/K. Todo el material de vidrio empleado fue secado al menos durante 24 h en un horno a 200 °C, luego, previo uso, fue flameado bajo vacío. Todas las reacciones de metátesis se llevaron a cabo sin solvente y bajo vacío (10^{-4} torr). Las reacciones ADMET se llevaron a cabo en un balón de fondo redondo de 50 ml provisto con una barra magnética, en la cual se adicionó el monómero y el catalizador de Grubbs (relación monómero/catalizador 400/1). La reacción fue monitoreada mediante la formación de gas etileno, subproducto de la reacción, y se llevó a cabo durante 96 h en un rango de temperatura entre 45 °C y 50 °C. La reacción fue detenida por exposición de la misma al aire. El polímero fue disuelto en tolueno y precipitado en metanol frío. La hidrogenación exhaustiva del materi-

al (aproximadamente 1 g) se llevó a cabo en presencia del catalizador de Wilkinson en una bomba Parr, en tolueno (100 ml) durante 48 h a 100 °C y con una presión interna de hidrogeno de 400 p.s.i. El polímero resultante fue precipitado en metanol frío y fue sometido a caracterización espectroscópica, física y térmica.

Agradecimientos

Esta investigación se llevó a cabo gracias al apoyo de la NSF proyecto DMR-1203136, el ARO bajo el proyecto financiado #W911NF-13-1-0362. Adicionalmente agradecemos a la compañía Materia Inc. por la donación del catalizador de Grubbs empleado; al proyecto de convocatoria interna CA041320-2 de la Universidad Icesi y al Butler Polymer Research Laboratory de la Universidad de la Florida.



Referencias

- ¹Gedde, U. W.; Mattozzi, A. *Long-Term Properties of Polyolefins* **2004**, 169, 29-73.
- ²Knuuttila, H.; Lehtinen, A.; Nummila-Pakarinen, A. *Long-Term Properties of Polyolefins* **2004**, 169, 13-27.
- ³Univation Technologies - Market Information, <http://www.univation.com>.
- ⁴Peacock, A. J.; *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*; Marcel Dekker: New York, 2000, 534pp.
- ⁵Fawcett, E. W.; Gibson, R. Q.; Perrin, M. H.; Patton, J. G.; Williams, E. G. *Brit. Pat.* 2, 816, 883, Sept. 6, **1937**, (Imperial Chemical Industries, Ltd).
- ⁶Ziegler, K. **Patent**, Belg. Pat. 533,326, May 535, 1955.
- ⁷Ziegler, K. *Kunststoffe* **1955**, 45, 506.
- ⁸Forte, M. M. D.; da Cunha, F. O. V.; dos Santos, J. H. Z.; Zacca, J. J. *Polymer* **2003**, 44, 1377-1384.
- ⁹Usami, T.; Gotoh, Y.; Takayama, S. *Macromolecules* **1986**, 19, 2722-2726.
- ¹⁰Mirabella, F. M. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2001**, 39, 2819-2832.
- ¹¹Dias, M. L.; Barbi, V. V.; Pereira, R. A.; Mano, E. B. *Materials Research Innovations* **2001**, 4, 82-88.
- ¹²Villar, M. A.; Ferreira, M. L. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2001**, 39, 1136-1148.
- ¹³Vanden Eynde, S.; Mathot, V.; Koch, M. H. J.; Reynaers, H. *Polymer* **2000**, 41, 3437-3453.
- ¹⁴Al-Hussein, M.; Strobl, G. *Macromolecules* **2002**, 35, 8515-8520.
- ¹⁵DesLauriers, P. J.; Rohlfing, D. C.; Hsieh, E. T. *Polymer* **2002**, 43, 159-170.
- ¹⁶Fernyhough, C. M.; Young, R. N.; Poche, D.; Degroot, A. W.; Bosscher, F. *Macromolecules* **2001**, 34, 7034-7041.
- ¹⁷Gates, D. P.; Svejda, S. K.; Onate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2000**, 33, 2320-2334.
- ¹⁸Hadjichristidis, N.; Xenidou, M.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Poulos, Y.; Avgeropoulos, A.; Sioula, S.; Paraskeva, S.; Velis, G.; Lohse, D. J.; Schulz, D. N.; Fetters, L. J.; Wright, P. J.; Mendelson, R. A.; Garcia-Franco, C. A.; Sun, T.; Ruff, C. J. *Macromolecules* **2000**, 33, 2424-2436.
- ¹⁹Haigh, J. A.; Nguyen, C.; Alamo, R. G.; Mandelkern, L. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 59, 435-450.
- ²⁰Jokela, K.; Vaananen, A.; Torkkeli, M.; Starck, P.; Serimaa, R.; Lofgren, B.; Seppala, J. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2001**, 39, 1860-1875.
- ²¹Mader, D.; Heinemann, J.; Walter, P.; Mulhaupt, R. *Macromolecules* **2000**, 33, 1254-1261.
- ²²Mattice, W. L. *Macromolecules* **1983**, 16, 487-490.
- ²³Mattice, W. L.; Stehling, F. C. *Macromolecules* **1981**, 14, 1479-1484.
- ²⁴Rangwala, H. A.; Lana, I. G. D.; Szymura, J. A.; Fiedorow, R. M. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1996**, 34, 3379-3387.
- ²⁵Zhang, F. J.; Song, M.; Lu, T. J.; Liu, J. P.; He, T. B. *Polymer* **2002**, 43, 1453-1460.
- ²⁶Ungar, G.; Zeng, K. B. *Chemical Reviews* **2001**, 101, 4157-4188.
- ²⁷Bracco, S.; Comotti, A.; Simonutti, R.; Camurati, I.; Sozzani, P. *Macromolecules* **2002**, 35, 1677-1684.
- ²⁸Starck, P.; Malmberg, A.; Lofgren, B. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 83, 1140-1156.
- ²⁹Wright, K. J.; Lesser, A. J. *Macromolecules* **2001**, 34, 3626-3633.
- ³⁰Pak, J.; Wunderlich, B. *Macromolecules* **2001**, 34, 4492-4503.

- ³¹Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 6414-6415.
- ³²Quijada, R.; Rojas, R.; Bazan, G.; Komon, Z. J. A.; Mauler, R. S.; Galland, G. B. *Macromolecules* **2001**, 34, 2411-2417.
- ³³Roedel, M. J. *Journal of the American Chemical Society* **1953**, 75, 6110-6112.
- ³⁴Adisson, E.; Ribeiro, M.; Deffieux, A.; Fontanille, M. *Polymer* **1992**, 33, 4337-4342.
- ³⁵Alamo, R. G.; Mandelkern, L. *Macromolecules* **1991**, 24, 6480-6493.
- ³⁶Starck, P.; Rajanen, K.; Lofgren, B. *Thermochimica Acta* **2003**, 395, 169-181.
- ³⁷Tracz, A.; Ungar, G. *Macromolecules* **2005**, 38, 4962-4965.
- ³⁸Ungar, G.; Keller, A. *Polymer* **1980**, 21, 1273-1277.
- ³⁹Vaughan, A. S.; Ungar, G.; Bassett, D. C.; Keller, A. *Polymer* **1985**, 26, 726-732.
- ⁴⁰Mirabella, F. M. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2001**, 39, 2800-2818.
- ⁴¹Carella, J. M.; Graessley, W. W.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1984**, 17, 2775-2786.
- ⁴²Colby, R. H.; Milliman, G. E.; Graessley, W. W. *Macromolecules* **1986**, 19, 1261-1262.
- ⁴³Gotro, J. T.; Graessley, W. W. *Macromolecules* **1984**, 17, 2767-2775.
- ⁴⁴Krishnamoorti, R.; Graessley, W. W.; Balsara, N. P.; Lohse, D. J. *Macromolecules* **1994**, 27, 3073-3081.
- ⁴⁵Morton, M.; Clarke, R. G.; Bostick, E. E. *Journal of Polymer Science Part A - General Papers* **1963**, 1, 475-482.
- ⁴⁶Baughman, T. W.; Wagener, K. B. *Metathesis Polymerization* **2005**, 176, 1-42.
- ⁴⁷O'Gara, J. E.; Wagener, K. B. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1993**, 14, 657-662.
- ⁴⁸Smith, J. A.; Brzezinska, K. R.; Valenti, D. J.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2000**, 33, 3781-3794.
- ⁴⁹Sworen, J. C.; Smith, J. A.; Berg, J. M.; Wagener, K. B. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 11238-11246.



Síntesis de polietileno con ramificaciones muy largas y poco frecuentes

Lina Marcela Delgado¹
Kenneth Wagener²
Giovanni Rojas^{1, 2*}

¹ Universidad Icesi, Departamento de Ciencias Químicas; Cali, Colombia

² University of Florida, Butler Polymer Research Laboratory, Department of Chemistry; Gainesville, FL 32611-7200, USA

* grojas@icesi.edu.co

Resumen

Este proyecto se realizó por medio de una polimerización vía “acyclic diene metathesis polymerization (ADMET)” en presencia del catalizador de Grubbs de primera generación con el fin de sintetizar polietileno (PE) lineal de baja densidad (LLDPE), el cual a diferencia del LLDPE comercial presenta ramificaciones en lugares específicos de la cadena carbonada. En este proyecto se obtuvieron tres materiales, dos de ellos con ramificaciones de 17 y 21 carbonos las cuales aparecen cada 21 carbonos, mientras el tercero de ellos se sintetizó con una ramificación de 21 carbonos la cual aparece cada 39 carbonos.

Introducción

A lo largo de los años la metátesis de olefinas se ha convertido en una de las reacciones químicas más importantes permitiendo el desarrollo de macromoléculas con arquitecturas diferentes, ya que es la ruta ideal para la formación de dobles enlaces entre carbonos, al ser este un proceso complejo de obtener a través de otras metodologías sintéticas. Actualmente la metátesis se encuentra ampliamente aplicada en los diferentes procesos de síntesis orgánica, química de polímeros, de materiales y en la preparación de fármacos.

Los catalizadores de Grubbs (Figura 1) y Schrock son los materiales más utilizados para realizar los procesos de metátesis debido a que son compuestos altamente selectivos, y algunas veces capaces de actuar aun en presencia de alcoholes, agua y ácidos carboxílicos. Debido a lo anterior el catalizador de Grubbs ha sido ampliamente utilizado en la polimerización vía ADMET (Figura 2), la cual se basa en una polimerización por condensación de una α, ω -olefina en donde la fuerza directriz de la reacción es la liberación de gas etileno (Inci, y otros, 2012).

El PE es uno de los polímeros que se produce en grandes volúmenes en el mundo, con una demanda anual de más de 60 millones de toneladas, lo cual abre una

nueva puerta para la investigación en este tema, dado que se espera una tasa de crecimiento promedio de 5.2%

en términos de demanda-producción durante la presente década (Rojas, Berda, & Wagener, 2008).

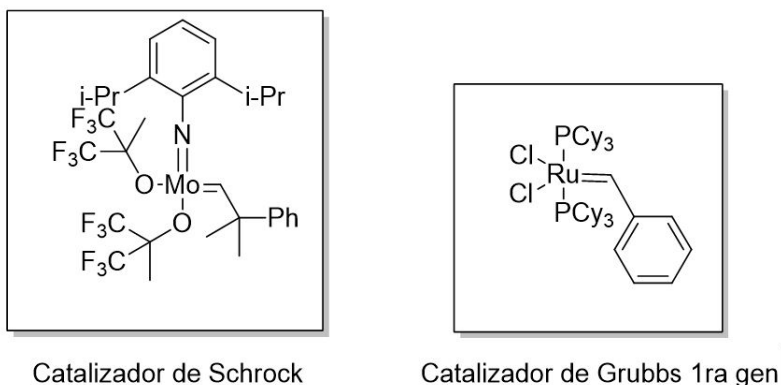


Figura 1. Catalizador de Schrock y Grubbs de primera generación
Fuente. Los Autores

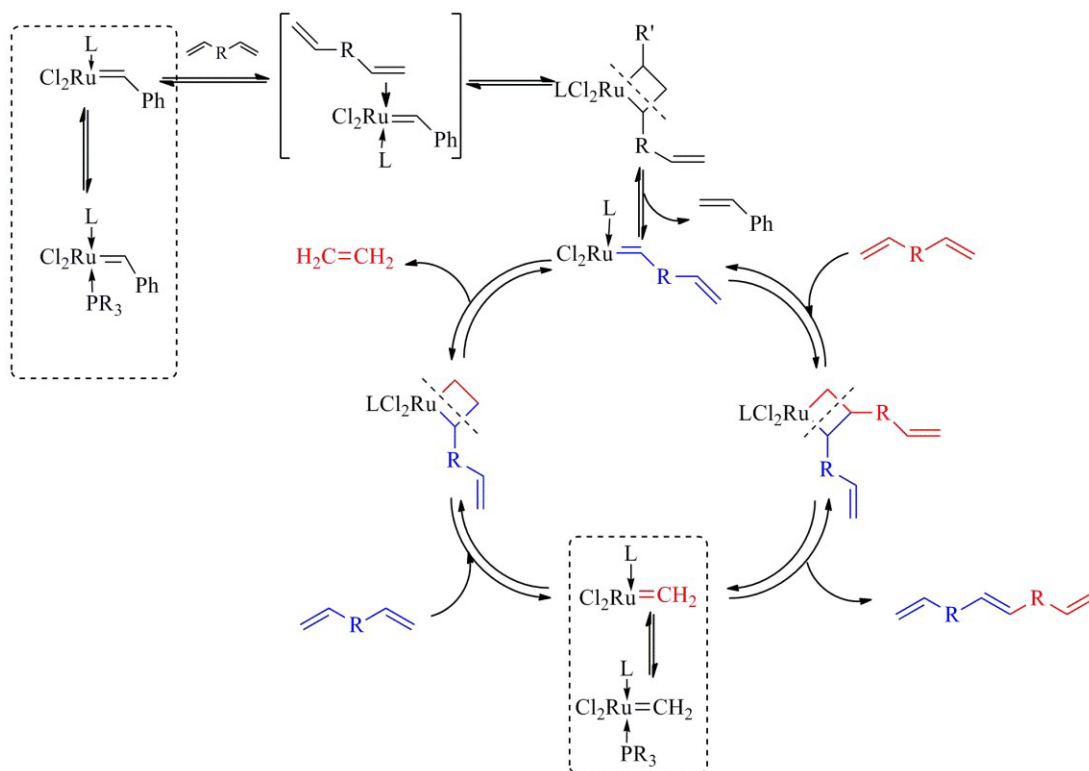


Figura 1. Mecanismo de polimerización ADMET
Fuente. Los Autores

Metodología

Lo anterior se llevó a cabo partiendo de un bromo alqueno y un nitrilo primario. La longitud de la cadena carbonada del bromo alqueno se puede modificar para obtener diferentes espaciadores; de igual forma, la longitud de la cadena unida al grupo nitrilo variará de acuerdo

al tipo de ramificación que se desee. El nitrilo se obtuvo mediante la sustitución nucleofílica del bromoalcano correspondiente en presencia de cianuro de potasio (KCN) en dimetilformamida (DMF) con rendimientos del 60%. La alquenilación del nitrilo se realiza dos veces consecutivas, seguido de la eliminación reductiva de cianuro, obteniendo de esta forma, en rendimientos cuantitativos, el monómero



la α,ω -olefina ramificada. La polimerización vía ADMET utilizando el catalizador de Grubbs de primera generación procedió con un rendimiento del 90% y su consecuente formación de macrociclos.

Resultados

El LLDPE obtenido, a diferencia del material comercial, presenta ramificaciones en lugares específicos de la cadena carbonada. La cantidad de carbonos entre las ramificaciones las hemos denominado espaciadores; se obtuvieron de este proyecto tres polímeros, dos de ellos

con espaciadores de 18 carbonos y ramificaciones de 17 y 21 carbonos, mientras el tercero se sintetizó con un espaciador de 21 carbonos y una ramificación de igual longitud como se observa en la Figura 3.

La estructura obtenida una vez realizada la polimerización vía ADMET es un compuesto polimérico similar al PE, pero cuenta con la presencia de insaturaciones preestablecidas a lo largo de la cadena, con lo cual, para modelar efectivamente PE, es necesario realizar un proceso de hidrogenación exhaustiva utilizando para esto el catalizador de Wilkinson (Inci & Wagener, Decreasing the alkyl branch frequency in precision polyethylene: Pushing the limits towards longer run lengths, 2011).

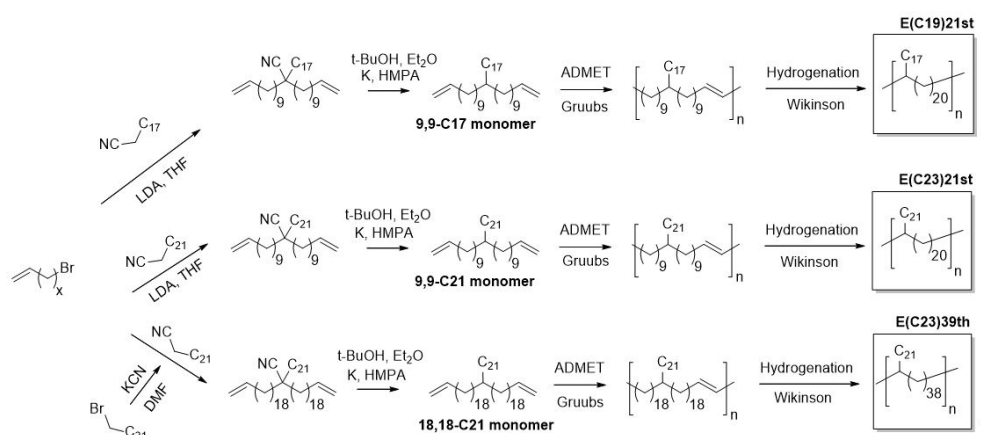


Figura 1. Síntesis vía ADMET de LLDPE con ramificaciones. Arriba polietileno con espaciador de 9 carbonos y ramificación de 17 carbonos. En el centro polietileno con espaciador de 9 carbonos y ramificación de 21 carbonos. Abajo polietileno con espaciador de 36 carbonos y ramificación de 21 carbonos.

Fuente. Los Autores

Una vez obtenidos los productos y para confirmar la presencia de los mismos se realizaron pruebas de

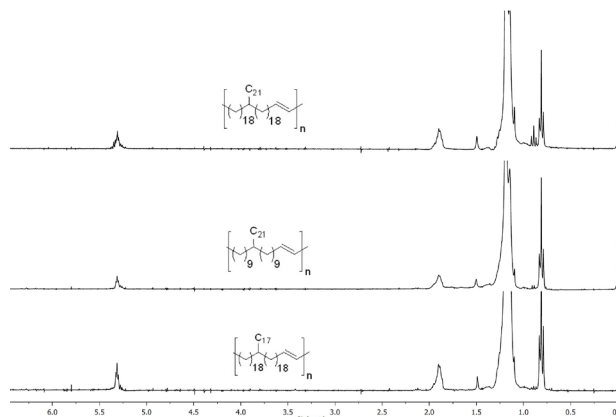


Figura 4. Espectros RMN-1H de LLDPE ramificado. Arriba polímero con Espaciador de 18 Carbonos y ramificación de 21 carbonos, En el centro polímero con espaciador de 9 Carbonos y ramificación de 21 carbonos. Abajo polímero con espaciador de 18 Carbonos y ramificación de 21 carbonos

Fuente. Los Autores

caracterización a través de RMN-¹H y RMN-¹³C como los observados en la Figura 4 y en la Figura 5.

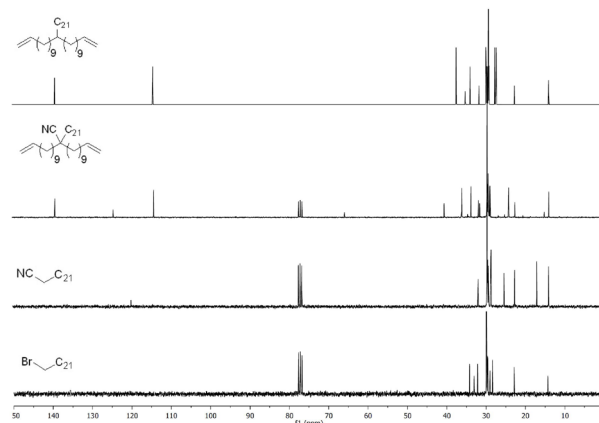


Figura 5. Espectros RMN-13C de LLDPE con espaciador de 9 Carbonos y ramificación de 21 carbonos. Comenzando de arriba hacia abajo: Monómero después de la decianación, monómero antes de la decianación, Ciano-alqueno de 21 carbonos (ramificación) y por último el bromo alcano de 21 carbonos.

Fuente. Los Autores

Conclusiones

Se realizó la síntesis de LLDPE con ramificaciones de 21 y 17 carbonos y con espaciadores de 18 y 36 carbonos. La principal ventaja de la polimerización vía ADMET es que permite la obtención de polímeros no aleatorios, evitando de esta forma productos no deseados.

Los estudios espectroscópicos reflejaron las similitudes y diferencias entre los polímeros sintetizados y cómo la agregación de una cierta cantidad de carbonos es suficiente para lograr diferentes estructuras. Se encuentran en proceso los análisis de rayos X y análisis térmico para obtener un completo entendimiento de la morfología y comportamiento térmico de estos polímeros (Li, Rojas, & Wagener, 2015).

Referencias

- Inci, B., & Wagener, K. (2011). Decreasing the alkyl branch frequency in precision polyethylene: Pushing the limits towards longer run lengths. *JACS*, 11872-11875.
- Inci, B., Lieberwirth, I., Steffen, W., Mezger, M., Graf, R., Landfester, H., & Wagener, K. (2012). Decreasing the alkyl branch frequency in precision polyethylene: Effect of alkyl branch size on nanoscale morphology. *Macromolecules*, 3367-3376.
- Li, H., Rojas, G., & Wagener, K. (2015). Precision Long-Chain Branched Polyethylene via ADMET Polymerization. *ACS Macroletters*, 1225-1228.
- Rojas, G., Berda, E. B., & Wagener, K. (2008). Precision polyolefin structure: Modeling polyethylene containing alkyl branches. *Polymer*, 2985-2995.



Radiación gamma, una herramienta para la producción de materiales con aplicaciones biomédicas

Franklin Muñoz Muñoz^a
Gerardo Soto^b
Emilio Bucio^c
Guillermina Burillo^c
Carmen Álvarez Lorenzo^d
Ángel Concheiro^d

^a Universidad Autónoma de Baja California (UABC), Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD), Ingeniería en Nanotecnología, Ensenada B.C., México; ^b Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ensenada B.C., México; ^c Instituto de Ciencias Nucleares (ICN), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México D.F., México; ^d Universidad Santiago de Compostela (USC), Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia, Santiago de Compostela, España.

* franklin.muoz@uabc.edu.mx; frankmm@cnyun.unam.mx.

Resumen

Se sintetizaron y estudiaron varios sistemas de redes poliméricas interpenetrantes (IPNs) o redes poliméricas semi-interpenetrantes (s-IPNs) de poli(N-isopropilacrilamida) [PNIPAAm] y poli(ácido acrílico) [PAAc], usando dos formas de matrices poliméricas: catéteres y láminas de poliuretano Tecoflex® (TFX). Se utilizó radiación gamma (γ) en todas las etapas de síntesis. El propósito de la investigación consistió en incorporar un comportamiento termo y pH sensible sobre la superficie o la masa del TFX mediante el injerto por el método de preirradiación oxidativa ó el método directo de irradiación, respectivamente. Se estudió la carga y liberación de vancomicina, la biocompatibilidad y citotoxicidad de los materiales, además de su capacidad para inhibir el crecimiento bacteriano. Este trabajo se encuentra registrado con la patente 2466065 en la Oficina Española de Patentes y Marcas, España¹.

Introducción

Una gran parte de los materiales poliméricos que conocemos actualmente son usados en aplicaciones biomédicas como dispositivos de implante, como son los catéteres y válvulas, entre otros. Sin embargo, los sistemas actuales de diseño y fabricación de estos materiales han promovido la necesidad de incorporar nuevas propiedades estímulo-sensibles que les permitan absorber sustancias terapéuticas y controlar su liberación "*in vivo*". Esta liberación debe ser direccionada hacia sitios específicos del organismo y debe activarse en dependencia de las variables del medio circundante, tales como temperatura y pH². Con este tipo de sistemas se logra prevenir el desarrollo de infecciones producidas por microorganismos, y a su vez, inhibir la generación de reacciones inflamatorias. Es así como la radiación gamma (γ) se destaca como una herramienta efectiva para la producción de sistemas poliméricos altamente especializados, dotados con respuesta dual a los cambios de temperatura y pH. Estas

propiedades son aprovechadas para liberar fármacos con el fin de contrarrestar la formación de biopelículas bacterianas sobre la superficie del dispositivo biomédico, reduciendo además el riesgo de contraer infecciones nosocomiales. Este tipo de infecciones, consideradas como un problema de salud pública, abarca no solo altos niveles de mortalidad y morbilidad, sino también el incremento de los costos del tratamiento (debido al reemplazo inmediato del dispositivo infectado) y de la estancia hospitalaria, así como la necesidad de una nueva administración de antibióticos con un aumento en sus dosis.

Metodología

En la Figura 1 se muestra la ruta sintética de los materiales. En el primer paso se representa la modificación

de las cadenas poliméricas de TFX por medio de la reacción de injerto con NIPAAm, para formar los sistemas TFX-g-PNIPAAm. Sobre algunos de estos sistemas se realizó el entrecruzamiento de las cadenas de PNIPAAm para formar *net*-TFX-g-PNIPAAm. Finalmente se realizó la interpenetración de AAc, seguido de su polimerización para formar los sistemas IPNs y s-IPNs: *net*-TFX-g-PNIPAAm-*inter-net*-PAAc y TFX-g-PNIPAAm-*inter-net*-PAAc, respectivamente. En todos los pasos de la síntesis se utilizó radiación γ para estimular las reacciones de polimerización. El método de preirradiación fue denominado como “*método P*”, mientras que el método directo fue asignado como “*método D*”. Los materiales estudiados fueron aquellos con 40%, 60% y 80% de PNIPAAm injertado, los cuales fueron sintetizados usando dosis entre 10 kGy y 15 kGy³.

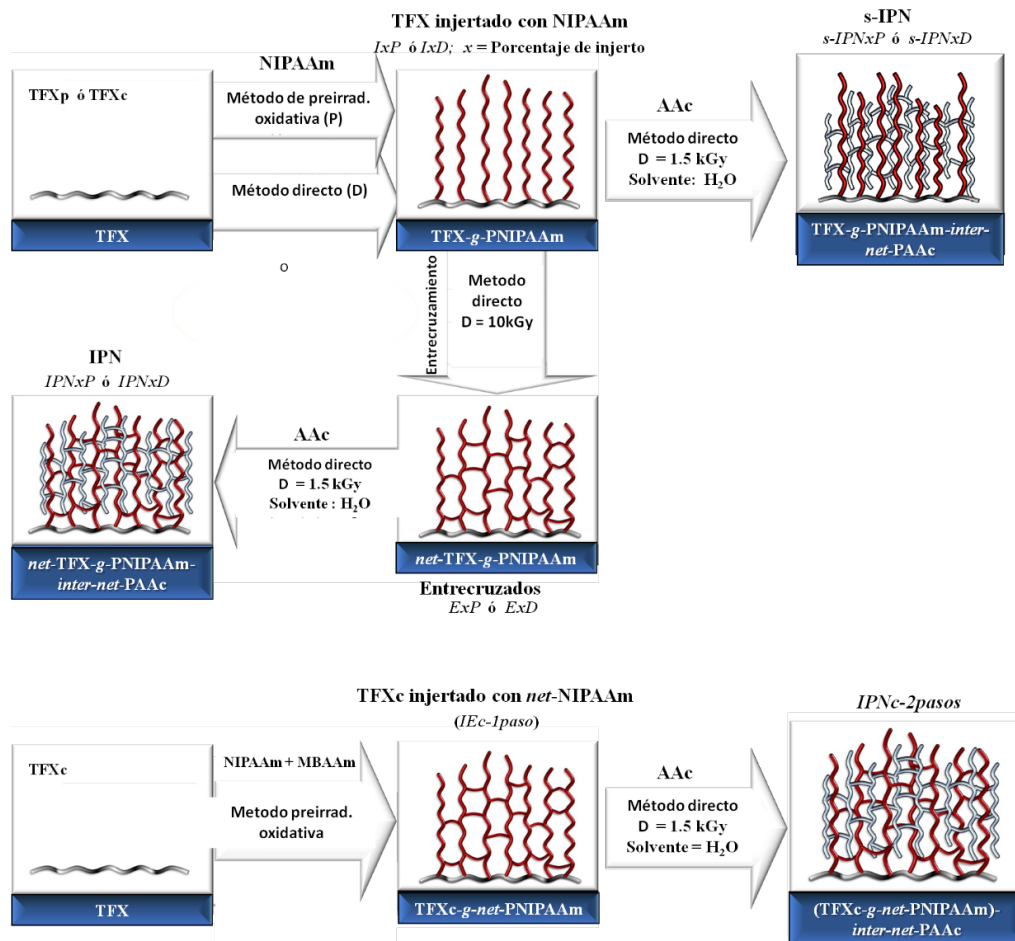


Figura 1. Ruta sintética para la obtención de sistemas IPNs y s-IPNs de PNIPAAm/PAAc injertados en poliuretano TFX. I = injertos; E = entrecruzados.

Fuente. Los Autores



Resultados

Uno de los objetivos principales de injertar IPNs y s-IPNs sobre TFX se basó en crear diferentes tipos de sistemas capaces de absorber grandes cantidades de vancomicina, permitiendo liberar dicho fármaco en una forma sostenida y localizada sobre los sitios de implante. Los perfiles de carga y liberación del fármaco, mostrados en la Figura 2, indican la efectividad del proceso de funcionalidad. Con este tipo de liberación se evitan los riesgos asociados con la contaminación bacteriana (formación de biopelículas) sobre el material durante las primeras 24 horas de inserción, que es el lapso de tiempo de mayor vulnerabilidad en dispositivos de implante

En cuanto a la sensibilidad a la temperatura y pH para estos materiales, la “temperatura crítica inferior de disolución” (LCST), fue determinada en el rango de 26-33 °C, mientras que el pH crítico fue encontrado sobre 5.5 y 6.5³. Los IPNs y s-IPNs con PNIPAAm injertado por el método D presentaron LCST a temperaturas más bajas, lo cual se debe al efecto sinérgico de las cadenas de PAAC interpenetradas. La eficiencia de los materiales para inhibir la colonización bacteriana por *Staphylococcus aureus* metilicino resistente (MRSA) es mostrada en la Figura 3. Los materiales propuestos, previamente cargados con vancomicina, presentaron una mayor inhibición bacteriana que los materiales sin modificar y sin carga del fármaco.

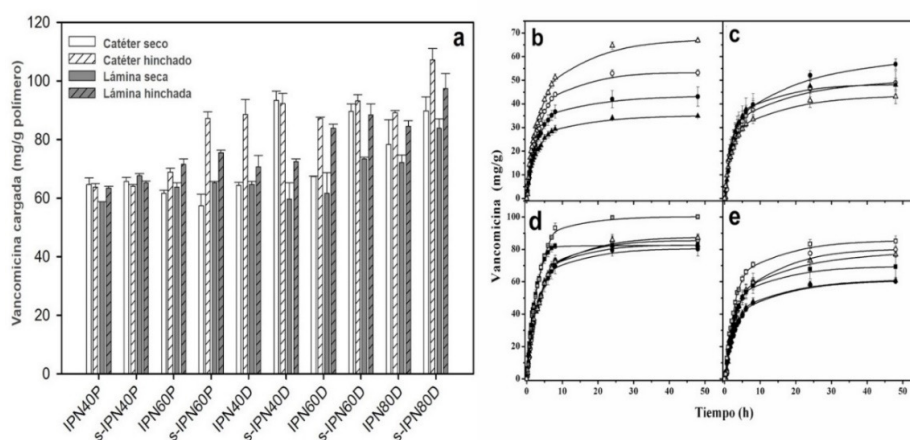


Figura 2. Perfiles de carga (a) y liberación (b-e) de vancomicina desde los materiales s-IPNs e IPNs propuestos, en forma de catéteres (b;c) y películas (d;e), usándolos desde su estado hinchado (b;d) o secos (c;e). Todos los materiales alcanzan niveles constantes de liberación a partir de las 24 h.

Fuente. Los Autores

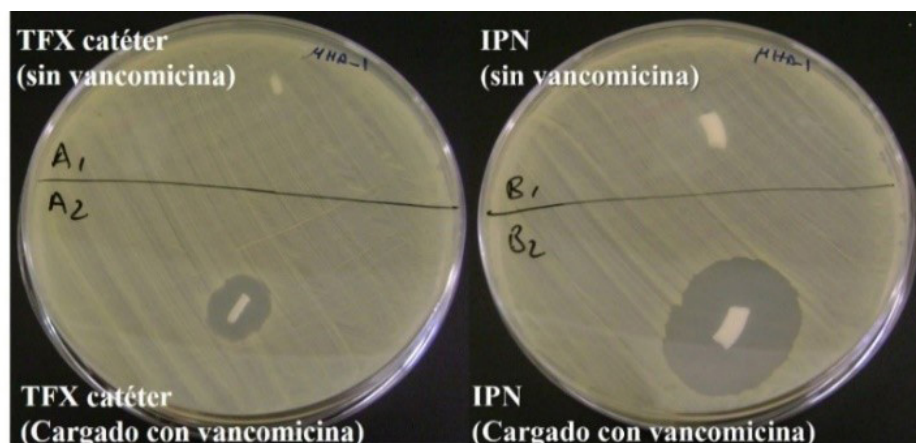


Figura 3. Zona de inhibición de MRSA para IPNs con y sin carga de vancomicina. Los materiales sintetizados presentan mayores zonas de inhibición de la bacteria. (Materiales esterilizados y con proceso de carga de fármaco realizado bajo condiciones estériles).

Fuente. Los Autores

Adicionalmente, los materiales sintetizados presentaron una mayor bicompatibilidad comparada con el TFX sin modificar y evidenciaron una baja citotoxicidad. Lo anterior es soportado por estudios como la adsorción de proteínas, donde se encontró que los materiales adsorbieron predominantemente seroalbúmina bovina (BSA) en lugar de fibrinógeno, aunque la cantidad total de proteínas adsorbidas fue significativamente menor que la presentada por los controles positivos. Otras pruebas, como los niveles de hemólisis obtenidos por los materiales al interactuar con sangre, resultaron en su mayoría inferiores al 5%, cantidad que es comúnmente reportada dentro de un rango confiable. Por otro lado, todos los materiales resultaron ser menos trombogénicos que la matriz TFX sin modificar, y en su mayoría, presentaron una alta viabilidad celular³.

Conclusión

Se encontró que los materiales propuestos presentan una potencial aplicación como dispositivos biomédicos de implante, ya que presentan sensibilidad a la temperatura y pH, liberan controladamente vancomicina, inhiben el crecimiento bacteriano sobre su superficie, y además son altamente biocompatibles y presentan baja citotoxicidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen por el apoyo económico a DGAPA-UNAM IT10014, CONACYT-CNPq Project 174378 México, MICINN (SAF2011- 22771), Xunta de Galicia (PGIDT10CSA203013PR) España, FEDER, y Ibero-American Programme for Science, Technology and Development of CYTED ("Red iberoamericana de nuevos materiales para el diseño de sistemas avanzados de liberación de fármacos en enfermedades de alto impacto socioeconómico" RIMADEL). Los autores también agradecen a C. Toboada, A. Rico, A. Tiznado, E. Medina, y F. Ruiz por el apoyo técnico.

Referencias

- Muñoz-Muñoz F., Bucio E, Álvarez-Lorenzo C, Concheiro A, Modificación de poliuretano con polímeros sensibles a estímulos biocompatibles para carga y cesión de fármacos. Patente Oficina Española de Patentes y Marcas (OEPM), España. N° 2466065(ES2466065B1). 2015
- Muñoz-Muñoz F., Bucio, E. Functionalization with Interpenetrating Smart Polymer Networks by Gamma Irradiation for loading and delivery of drugs. Cap. 3, pp. 59-104. En: Responsive Materials and Methods: State-of-the-Art Stimuli-Responsive Materials and Their Applications. Eds. A. Tiwari.; H. Kobayashi. WILEY-Scrivener Publishing LLC. USA. (2013). ISBN: 978-1-118-68622-5
- Muñoz-Muñoz F, Bucio E, Magariños B., Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A. Journal Applied Polymer Science. 2014, 131. March 15.



Reciclaje termo-mecánico del Poliestireno Expandido (ICOPOR), como una estrategia de mitigación de su impacto ambiental en rellenos sanitarios

Introducción

Para Colombia, la composición física del producto de todos sus residuos sólidos corresponde en un 13% a plásticos y afines, arrojando un valor aproximado de 3400 toneladas de desechos diarios en basureros (Jaramillo y Zapata, 2008).

Carlos Humberto Quintero Peña¹

¹ Contratista, Líder SENNOVA SENA CIDE SOACHA; Colombia



Figura 1A .

Fuente. <http://informaciona.com/basureros-municipales/videos>



Figura 1B.

Fuente. <http://laextra.mx/bisnes-and-bisnes-erradican-basureros/>

Materiales



Figura 1C.

Fuente. <http://www.laprensa.com.ni/2010/07/28/departamentos/32795-basureros-ilegales-agobian-a>

Es de resaltar que el EPS, por su composición y su origen derivado del petróleo y por tanto de una materia prima agotable, es un residuo de alto valor, relativamente fácil de recuperar y abundante (tanto o más que el vidrio en los residuos domésticos y creciente entre los residuos industriales). Paradójicamente no ha sido objeto de una recogida selectiva y prácticamente la mayoría del que se ha recuperado procede de las plantas de tratamiento de residuos domésticos. En conjunto, el porcentaje de recuperación del poliestireno expandido utilizado en diferentes sectores industriales y domésticos es muy bajo (Arandes, *et al.*, 2004).

Metodología

Se dividió la fase de campo en dos etapas: la primera se llevó a cabo en las instalaciones de la Fundación Verde Natura, ubicado en la ciudad de Bogotá D.C., haciendo uso de sus laboratorios de ingeniería orientado al reciclaje termo-mecánico, químico, por aglutinamiento y mecánico-trituración.

La segunda fase se ejecutó en los laboratorios de ensayos físicos de polímeros del centro ASTIN del Servicio Nacional de Aprendizaje SENA, regional Valle, en donde se realizaron los diferentes análisis cualitativos al material obtenido del reciclaje mecánico-térmico del EPS.



Figura 2.

Fuente. Foto Quintero, 2012

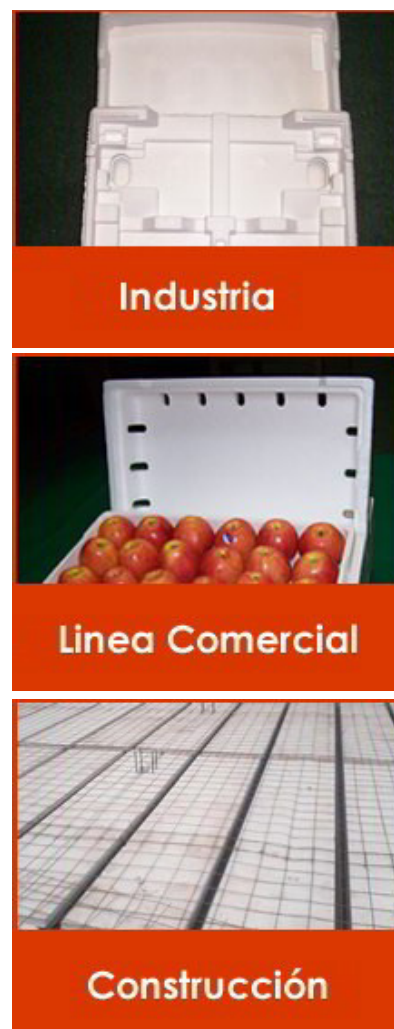


Figura 3.

Fuente. <http://www.isopor.com.co/epsicopor>



Diseño experimental

Este proyecto se postuló desde el paradigma cuantitativo de investigación, apoyado en estadística descriptiva, conforme a las variables a evaluar que son: caracterización física de la resina (obtenida del reciclaje mecánico-térmico del EPS) y aprovechamiento del EPS (con respecto a la comparación de la recuperación del EPS a partir de las técnicas de reciclado mecánico-térmico, químico, por aglutinamiento y mecánico-triturado).

Es de resaltar que la estadística descriptiva se dedica a recolectar, caracterizar, ordenar, analizar y representar un conjunto de datos, con el fin de describir apropiadamente las diversas características de ese conjunto (Samer, *et al.*, 2008).

Resultados

Análisis cualitativo por espectroscopia infrarroja

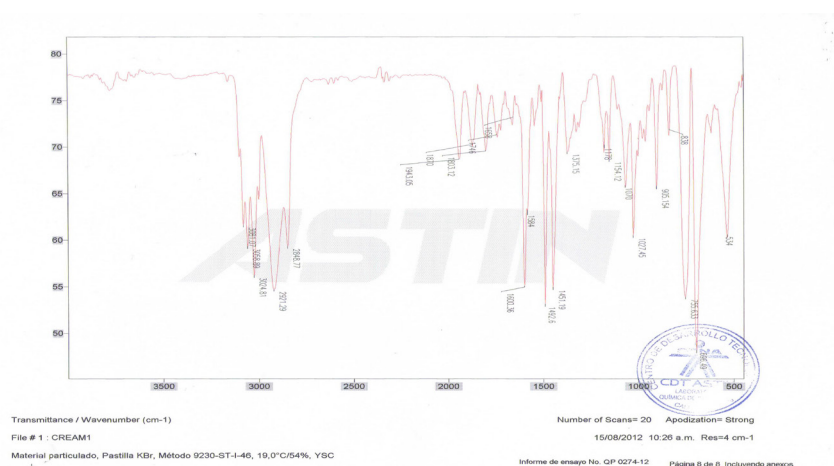


Figura 4. Espectro Infrarrojo de resina recuperada de la técnica M-T del EPS

Fuente. Los Autores

Figura. Espectro Infrarrojo de resina recuperada de la técnica M-T del EPS

En el espectro infrarrojo identificado como “CREAMEM1.PED”, de la muestra “M1: material particulado” se detectaron señales características del Poliestireno (PS) a los siguientes valores de número de onda en cm^{-1} :

3081,07 cm^{-1} , 3058.89 cm^{-1} , 3024,81 cm^{-1} , 2921,29 cm^{-1} , 1943,05 cm^{-1} , 1870 cm^{-1} , 1803,12 cm^{-1} , 1746 cm^{-1} , 1600,36 cm^{-1} , 1492,6 cm^{-1} , 1451,19 cm^{-1} , 1375,15 cm^{-1} , 1178 cm^{-1} , 1027,45 cm^{-1} , 905,154 cm^{-1} , 755,633 cm^{-1} , 696,49 cm^{-1} .

De acuerdo al informe de ensayo No. QP0274-12 del 21 de agosto de 2012, realizado en el Laboratorio Química de Polímeros del Centro Nacional ASTIN, Regional Valle (SENA).

Tabla 1. Resultados de las pruebas físicas a la resina recuperada del EPS

PROPIEDAD	METODO INTERNO SENA ASTIN	UNIDADES	VALOR RESINA RECUPERADA
DENSIDAD	9230-ST-I-44	g/cm^3	0.9721
MFI	9230-ST-I-09	g/10 min	40.410
RESISTENCIA A LA TENSION	9230-ST-I-06	MPa	19.533
DEFORMACION A LA TENSION	9230-ST-I-06	%	1.16
RESISTENCIA A LA FLEXION	9230-ST-1-14	N	73.040
ESFUERZO A LA FLEXION	9230-ST-1-14	MPa	42.592
T° VICAT	9230-ST-I-10	°C	108.7

Fuente. Los Autores

Conclusiones

Al evaluar el método termo-mecánico en la recuperación del Poliestireno Expandido (ICOPOR), se puede concluir, que la transformación del EPS por medio de esta estrategia se obtuvo una resina lista como materia prima recuperada y disponible para otros tipos de usos, conforme al análisis realizado en torno a sus propiedades físicas cuantitativas y cualitativas que le caracterizan.

Al comparar el método termo-mecánico con otros métodos de reducción de volumen (para EPS)

como lo son la trituración mecánica, recuperación química y por aglutinamiento, se obtiene una resina termoplástica, moldeable, sin agente expansor, sin olor y lista para ser utilizada con diversos materiales de forma pura o en mezcla.

Al caracterizar la resina obtenida del EPS a través del método termo-mecánico se puede concluir que dicho material aumenta su densidad y reduce su espacio, lo cual es ideal como estrategia de su recuperación en procesos de reciclaje, mitigando su impacto ambiental y aumentando su capacidad de uso con proyección de aprovechamiento en rellenos sanitarios.



Figura 5.

Fuente. Quintero, 2012

Referencias bibliográficas

Arandes, José M, Bilbao Javier, López Valerio, Danilo, (2004). Reciclado de Residuos Plásticos. Revista Iberoamericana de Polímeros. Volumen 5(1). Pág. 28-45.

Jaramillo, Henao Gladys, Zapata Márquez Liliana María, (2008). Aprovechamiento de los Residuos Sólidos Orgánicos en Colombia, Medellín, Colombia. 2008, pág. 33. Especialización en Gestión Ambiental. Universidad de Antioquia, Facultad de Ingeniería, Posgrados de Ambiental.

Quintero, P. Carlos Humberto (2012). Fotos propias.

Samper, M.D.; Rico, M.I.; Ferrándiz, S.; López, J., (2008). Reducción y Caracterización del Residuo de Poliestireno Expandido. I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos. Castellón, 23-24 de Julio de 2008. REDISA '2008. Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales. Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universidad Politécnica de Valencia. (En Línea). Página Web: <http://www.redisa.uji.es/artSim2008/tratamiento/A27.pdf>



Reutilización de plásticos y aceites residuales como potenciales combustibles

Serna Morales. Y¹
Florez López E.²
Ávila Torres Y.³

¹ Grupo QCOAMMSB, Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, La Julita, Pereira, Colombia.

² Programa de Química, Universidad Santiago de Cali, Pampalinda, Cali, Colombia.

yennypatricia.avila@utp.edu.co

Resumen

La acumulación de polietileno de baja y alta densidad, poliestireno y espumas constituye un problema que busca prontas y efectivas soluciones. En este sentido, el presente artículo de investigación plantea una alternativa al uso de estos residuos poliméricos. El proceso de pirólisis de polímeros en ausencia de oxígeno, permite la degradación a combustibles comerciales con ventajas considerables, es el caso de hidrocarburos con menor cantidad de azufre. En este artículo se reporta la caracterización de los productos de recuperación de una mezcla de polietileno de baja y alta densidad, así como poliestireno de alto y bajo impacto.

Introducción

El proceso termoquímico mediante el cual el material orgánico de los subproductos sólidos se descompone por la acción del calor, en una atmósfera deficiente de oxígeno y se transforma en una mezcla líquida de hidrocarburos, gases combustibles, residuos secos de carbón y agua es denominado pirólisis. Esta herramienta permite hoy en día reutilizar polietileno baja- alta densidad y poliestireno de alto- bajo impacto. La temperatura, presión y transferencia de calor son variables a considerar dada la residencia del vapor de reacción en la zona de reacción. Dentro de los productos obtenidos se encuentran: combustibles líquidos que pueden accionar motores diesel, producir electricidad o mover vehículos.

Metodología

En primer lugar se construyó un reactor de pirolizado utilizando un equipo de destilación, bomba de vacío, desgaseador y termómetro, **figura 1**. Se colectaron y lavaron bolsas negras usadas (polipropileno y polietileno) para almacenar residuos orgánicos. Como primer ensayo,

se pesaron 10 g de la mezcla de residuo polimérico y se adicionaron 0.35 g de Bentonita comercial a un balón de tres salidas. Posteriormente se calentó el sistema, supervisando la temperatura con un termómetro a escala de 0- 400 °C. Finalmente, los productos fueron colectados en función

de la temperatura y caracterizados espectroscópicamente y fisicoquímicamente con densidad específica, índice de refracción, calor de combustión y % Azufre por absorción atómica, con las especificaciones instrumentales adecuadas, **tabla 1**.

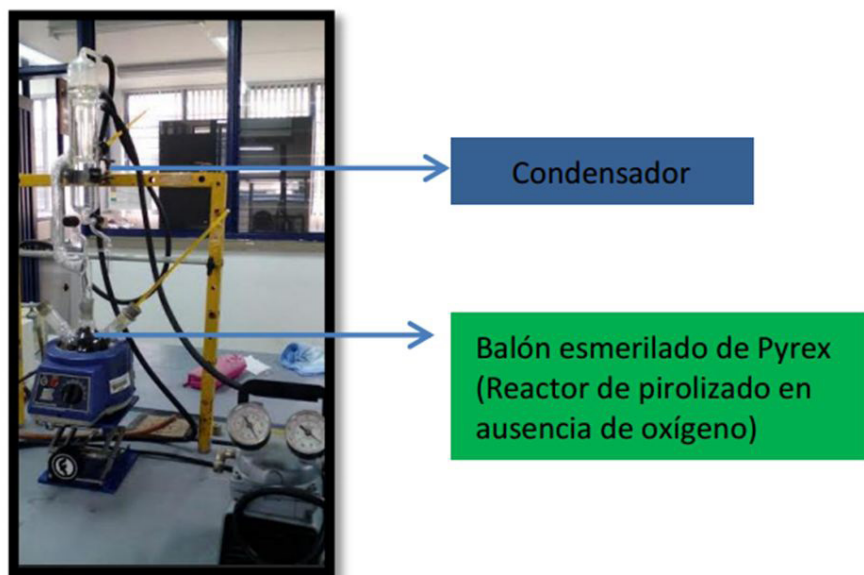


Figura 1.
Reactor de pirólisis. **Fuente.** Los Autores

Tabla 1. Especificaciones instrumentales para la caracterización de los productos de pirólisis

Calor de Combustión	Instrumento: Bomba calorimétrica con electrodos de ferroniquel. Técnica: Muestra patrón ácido benzoico, electrodo de alambre de hierro y oxígeno puro a 2000 psi.
Índice de refracción	Instrumento: Refractómetro ABBE Técnica: Anilina o Alfabromonaftalina, con patrón de sacarosa.
Densidad Específica	Instrumento: Picnómetro. Técnica: Densidad promedio.
% Azufre	Instrumento: Shimadzu AA 7000, ionización de llama. Técnica: Indirecto con patrón de BaCl ₂ , precipitación con sulfatos.

Fuente. Los Autores



Resultados

El proceso de destilación fraccionada a diferentes temperaturas (28 °C, 94 °C, 120 °C, 150 °C y 280 °C) permitió la separación y posterior caracterización de gasolina regular, gasolina extra, nafta virgen y alquilato de alto octano, **tabla 2**.

Conclusiones

Los productos obtenidos fueron comparados con parámetros comerciales para gasolina regular, gasolina extra, nafta virgen y alquilato de alto octano; encontrando

que las fracciones presentan una mezcla de gasolina regular y gasolina extra en su mayoría, para intervalos de temperatura entre 120 °C y 320 °C. Las fracciones a bajas temperaturas corresponden a hidrocarburos ligeros. A medida que aumenta la temperatura, aumenta la mezcla con nafta virgen y alquilato de alto octano. Finalmente, el porcentaje de azufre en todos los casos es inferior al valor comercial reportado para gasolina regular, lo cual representa una ventaja para esta mezcla de hidrocarburos obtenida. Es necesario, realizar un control de presión, por medio de la manipulación de la bomba de vacío para enriquecer las fracciones y aumentar el porcentaje de rendimiento.

Tabla 2. Caracterización fisicoquímica y espectroscópica de productos de pirólisis de una mezcla de polímero comercial

Composición de la gasolina	Gasolina Regular GCR	Gasolina Extra GCB	Nafta Virgen	Alquilato de alto octano	Fracción destilado 94°C	Fracción destilado 120°C	Fracción destilado 150°C	Fracción Destilado 280°C	Fracción destilado 320°C
Color Visual	Amarillo claro	Amarillo claro	Café	Caoba	Transparente	Transparente	Amarillo claro	Amarillo claro	Amarillo claro
Densidad Específica a 28 °C ASTM 4052	0.7402	0.7450	0.7352	0.6987	0.993	1.002	0.741	0.732	0.690
Índice de Refracción 20°C ASTM D-1218	14.181	14.230	14.110	13.930	-----	13.355	13.336	13.440	13.470
Poder Calorífico o Calor de Combustión (MJ/Kg) ASTM D-240	46.175	45.947	46.235	47.821	No combustible	26.80	46.280	48.647	46.87
% de S (mg/kg) ppm	10 ppm				-----	4.2 ppm	5.6 ppm	6.2 ppm	6.3 ppm

Fuente. Los Autores

Referencias

- Blazsó, M., Recent trends in analytical and applied pyrolysis of polymers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1997, 39, 1-25.
- Toshihiro. O, Ichiki. M, Takanobu. N, M. Hirooka, Preparation of graphite film by pyrolysis of polymers, *Synthetic Metals*, 1987, 497.
- Collarda. F.X, Blina. J, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014, 38, 594-608.
- G. Audisio, F. Bertini, Molecular weight and pyrolysis products distribution of polymers: I. Polystyrene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1992, 24, 61.

Caracterización fisicoquímica de subproductos poliméricos termoestables, guiados a su reutilización en la producción de espumas a nivel industrial

Serna Morales. Y¹
Florez López E.²
Ávila Torres Y.¹

¹ Grupo QCOAMMSB, Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, La Julita, Pereira, Colombia.

² Programa de Química, Universidad Santiago de Cali, Pampalinda, Cali, Colombia.

yennypatricia.avila@utp.edu.co

Resumen

La industria de los polímeros implementa procesos de inyección para la estructuración de materiales termoestables como las espumas. En este proceso se lleva a cabo la reacción de condensación entre polioliol y diisocianato. Es de gran interés, caracterizar la materia prima; así como los subproductos del proceso de polimerización, en cada una de las fases del proceso de inyección. Dar lugar al mejoramiento de los reactivos y la reutilización de los subproductos. En este sentido, este proyecto en colaboración con una industria de la región, contribuyó al mejoramiento de un proceso de inyección de poliuretano, caracterizando la naturaleza del polioliol e isocianato y los subproductos por RMN ¹³C, espectrometría de masas, IR y cuantificación de hidroxilos.

Introducción

Los plásticos son materiales compuestos principalmente de polímeros de origen natural y modificado, o de polímeros hechos de forma artificial. La industria de los polímeros implementa procesos de inyección para la estructuración de materiales termoestables como las espumas. En este proceso se lleva a cabo la reacción de condensación entre un polioliol y un compuesto diisocianato, **figura 1**. Es de gran interés, caracterizar la materia prima; así como los subproductos del proceso de polimerización, en cada una de las fases del proceso de inyección, rendimiento de los productos y reutilización de los subproductos.

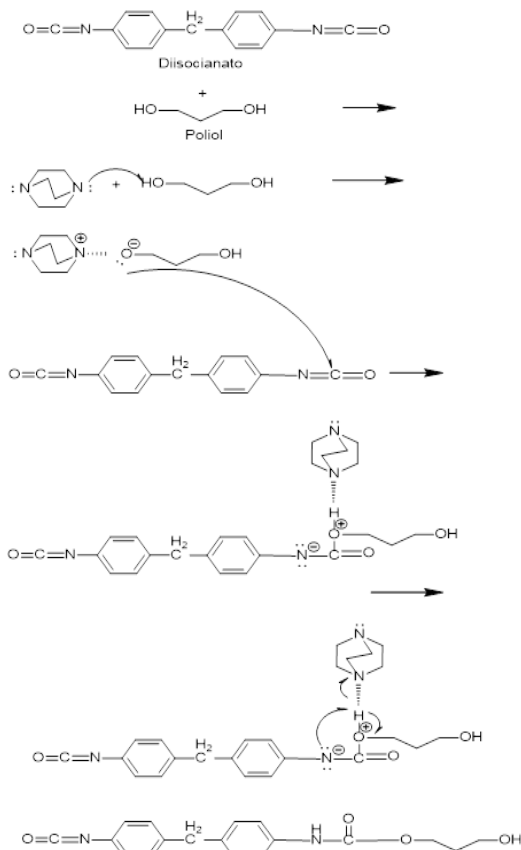


Figura 1.
Síntesis de Poliuretano
Fuente. Los Autores

Metodología

Las muestras son suministradas por industrias GOBY FILTERS ubicada en la ciudad de Medellín, la cual cuenta con una maquina inyectora de espuma de poliuretano. A continuación se describen diferentes etapas del proceso que requieren ser optimizadas adecuadamente, lo cual genera mayores rendimientos y reutilización de los subproductos.

Identificación de las fases del proceso de inyección, **figura 2**: Proceso de espumajeado: es agitado el polirol de manera constante dentro de un contenedor para evitar su solidificación (**MUESTRA 1**). Posteriormente se aplica presión a este contenedor y a otro que contiene isocianato para bombearlos hasta la boquilla de inyección, en donde se mezclan por medio de agitación a 3000 RPM (**MUESTRA 2**). De forma simultánea se inyecta la mezcla en un molde, el cual es transportado a una mesa giratoria para ser ensamblado con el cuerpo del filtro (**MUESTRA 3**) y finalmente a temperatura ambiente se solidifica y se desmolda el filtro (**MUESTRA 4**). Después de identificar las muestras, se caracterizan química y espectroscópicamente por ¹³C-RMN, cantidad de hidroxilos (POLIOL), pruebas de la lignina (aminas) entre otras.

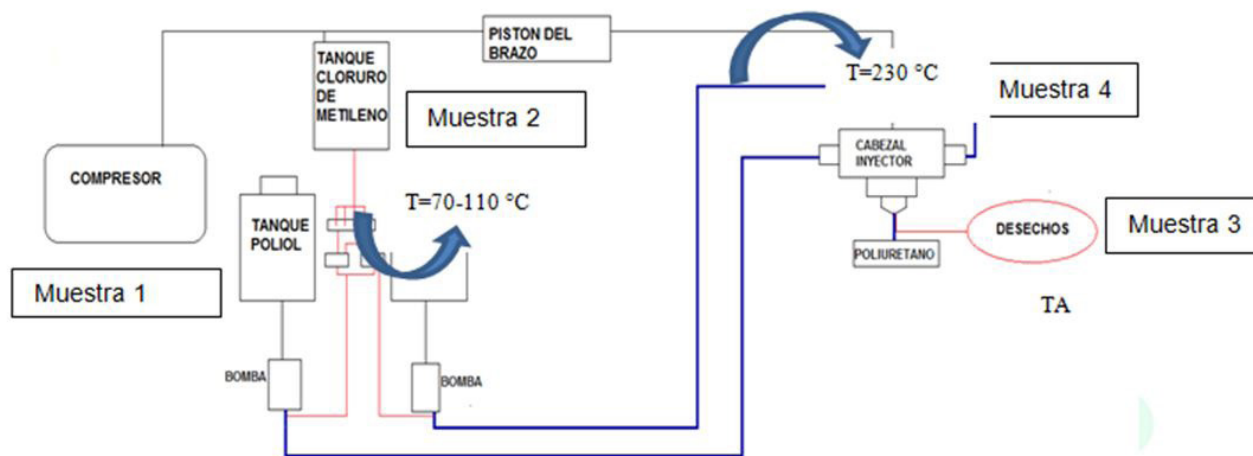


Figura 2. Esquema del proceso de obtención de poliuretano y especificación de las muestras.
Fuente. Los Autores

Resultados

Caracterización de M4: Sólido de color amarillo. La caracterización se llevó a cabo bajo dos técnicas espectroscópicas de análisis: RMN ^{13}C e IR en estado sólido. El patrón de RMN de ^{13}C muestra 26 carbonos identificados de la siguiente manera: El pico característico del carbonilo del grupo uretano/urea a $\text{C}=\text{O}$ (1), 167.793 ppm; las tres señales 132.428 (2), 130.911(3) y 128.85 (4) ppm corresponden a los carbonos aromáticos de una sola unidad de benceno; $\text{C}-\text{O}$ (1') a 104.988 ppm, cinco metilenos CH_2 a 70.851(6), 73.342(7), 75.136(8), 75.335(9) ppm que conforman

la unidad del polioliol y dichos metilenos se encuentran en la cercanía a un grupo electroattractor que corresponde al oxígeno del polioliol, dos metilos de la misma unidad como ramificaciones de la cadena alifática en 68.168, 63.694 ppm y finalmente las señales de la sustitución alifáticas del anillo aromático correspondiente a carbonos metílicos y metilenos, en posición orto con respecto al grupo isocianato a 38.726 ppm en cercanías del grupo electroattractor $-\text{N}-$ y 30.363 (16), 28.933 (14), 23.748 y 23.000 ppm a campos más altos, **figura 3**. La propuesta estructural del poliuretano, figura 3; se ajusta al espectro IR y a la asignación anterior de ^{13}C .

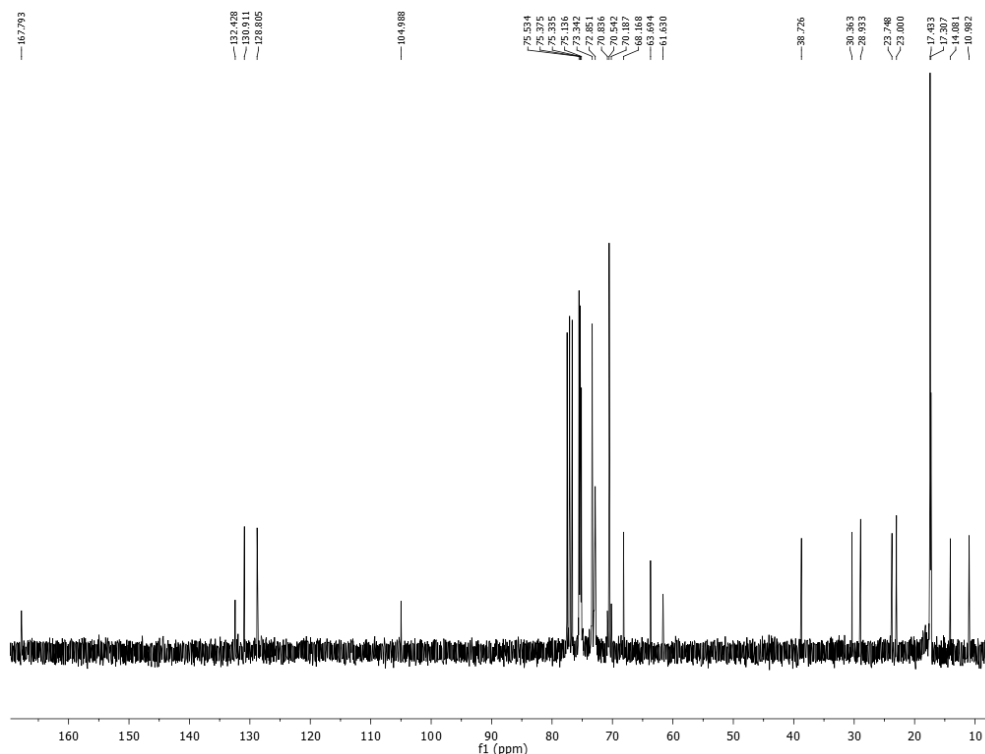


Figura 3. Espectro de RMN de ^{13}C de la muestra GOBY - Poliuretano

Fuente. Los Autores

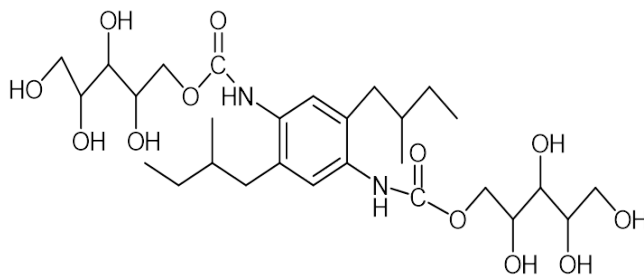


Figura 4. Propuesta estructural del poliuretano.

Fuente. Los Autores



Caracterización de M3 (mezcla de residuos): Muestra semi-sólida de color negro. La caracterización se llevó a cabo por espectroscopia IR observando que no existe la unidad de poliuretano en esta mezcla de residuos. No se observan las vibraciones características -N-C-O , por el contrario se observa únicamente la vibración del grupo amino y una leve señal de CO_2 . A nivel experimental se concluye que el lavado de los cabezales de las máquinas con diclorometano, solo llevan a la reacción entre el exceso de isocianato y agua. $\text{R-N=C=O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-NH}_2 + \text{CO}_2$.

Conclusiones

El poliuretano es completamente insoluble en disolventes polares, razón por la cual se utiliza como medio de reacción diclorometano. En este caso, como fue analizado a través del espectro de resonancia magnética nuclear, existe un exceso estequiométrico del polioliol sobre la formación del polímero. La forma adecuada de separarlo involucra la adición de acetonitrilo o agua con índices de polaridad muy superiores a diclorometano para extraer parcialmente el exceso de polioliol de la solución. Estructuralmente el polioliol presenta gran cantidad de grupos hidroxilo, los cuales interaccionan a través de puentes de hidrógeno con el disolvente polar, razón por la cual el disolvente es capaz de solubilizar al polioliol. Finalmente mencionar que la mayor impureza es la hidrólisis del poliuretano en la respectiva amina que puede ser reutilizada en el proceso.

Referencias

- R. W. Seymour, G. M. Estes, S.L. Cooper. *Polyurethan Elastomers*, 1970, 3, 579.
- J. Chen, J- P. Pascault, M. Taha. *Polymer Chemistry*. 1996, 34, 2889.
- Y. H. Hu, Y. Gao, N. Wang, C. P. Hu, S. Zu, L. Vanoverloop, D. Randall. *Journal Applied Polymer Science*. 2002, 84, 591.
- M. F. Sonneschein, N. Rondan, B. L. Went, J. M. Cox. *Journal Polymer Science*. 2004, 42, 271.
- E. Triwulandri, H. Prihastuti, A. Haryono, E. Susilo. *Journal Sains Materi Indonesia*. 2008, 31. <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane>.
- Z.S. Petrovic, W. Zhang, I. Javni. *Biomacromolecules*. 2005, 6, 713.
- M. Baghani, R. Naghdabadi, J. Arghavani. *Journal of intelligent Material systems and structures*. 2013, 24, 21.