



Memorias I Simposio DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Revista Informador Técnico
Volumen 79 n2- Suplemento I
Diciembre 2015
e- ISSN 2256 - 5035



ASTIN
CENTRO NACIONAL DE ASISTENCIA
TÉCNICA A LA INDUSTRIA



Revista Informador Técnico

Publicación seriada que tiene como objetivo principal socializar y brindar una información oportuna en temática investigativa y tecnológica de las cadenas productivas de Metalmecánica, Petroquímica, Plástico, Caucho y Fibras.



I Simposio DE MATERIALES POLIMÉRICOS

3 y 4 de Noviembre de 2015



Revista Informador Técnico
Volumen 79 n2 - Suplemento I - 2015



Alfonso Prada Gil

Director general del SENA

Cesar Alveiro Trujillo Solarte

Director SENA Regional Valle

Aura Elvira Narváez Agudelo

Subdirectora Centro Nacional de
Asistencia Técnica a la Industria –ASTIN
y Editora de la revista

Miguel Angel Solís Molina

Coordinador del Servicio de Información y
Divulgación Tecnológica –SIDT
Editor Asociado

Julia Emma Zúñiga Rivera

Coordinadora

Elizabeth Enriquez Quintero

Diagramación y diseño

Comité Científico

El I Simposio de Materiales Poliméricos ofrece sus agradecimientos a los investigadores quienes actuaron en calidad de pares evaluadores del I Simposio de Materiales Poliméricos

Dr. Alberto Bocanegra

Universidad Santiago de Cali
Cali, Col.

Dr. Franklin Muñoz Muñoz

Universidad Autónoma de Baja California
Centro de nanociencia y nanotecnología, UNAM
Ensenada, Mx.

Dr. Edwin Flórez López

Universidad Santiago de Cali
Cali, Col.

Dr. Giovanni Alberto Carabalí Sandoval

Instituto de Geofísica, UNAM
D.F, MX

Comité Organizador

Fernando Luna Vera

Director grupo de Investigación en Desarrollo
de Materiales y Productos "GIDEMP" - SENA

Carolina Caicedo Cano

Investigadora grupo de Investigación en Desarrollo
de Materiales y Productos "GIDEMP" - SENA

Edwin Flórez López

Profesor Universidad Santiago de Cali

Sandra Patricia Costa

Directora Programa de Química
Universidad Santiago de Cali

Comité Logístico

Katheryn Mondragón

Lina Marcela Segura

Comité de Gestión

Aura Elvira Narváez

Bairo Vera

Julieth Orduña

Aldo Rafael Vázquez

Comité de Comunicaciones

Julia Emma Zúñiga

Elizabeth Enriquez Quintero

Patrocinadores

INTEC

COMPUSYSTEM

EDUTEK S.A.



Ponentes Magistrales

Dr. Fernando Luna

Dra. Carolina Caicedo

Dr. Luis Felipe del Castillo

Dr. Carlos David Grande

Dr. Miguel Angel Hidalgo

Dr. Giovanni Rojas

Dr. Franklin Muñoz

Dr. José Heminsul Mina

Dr. Héctor Fabio Zuluaga

I Simposio de Materiales Compuestos

CONTENIDO

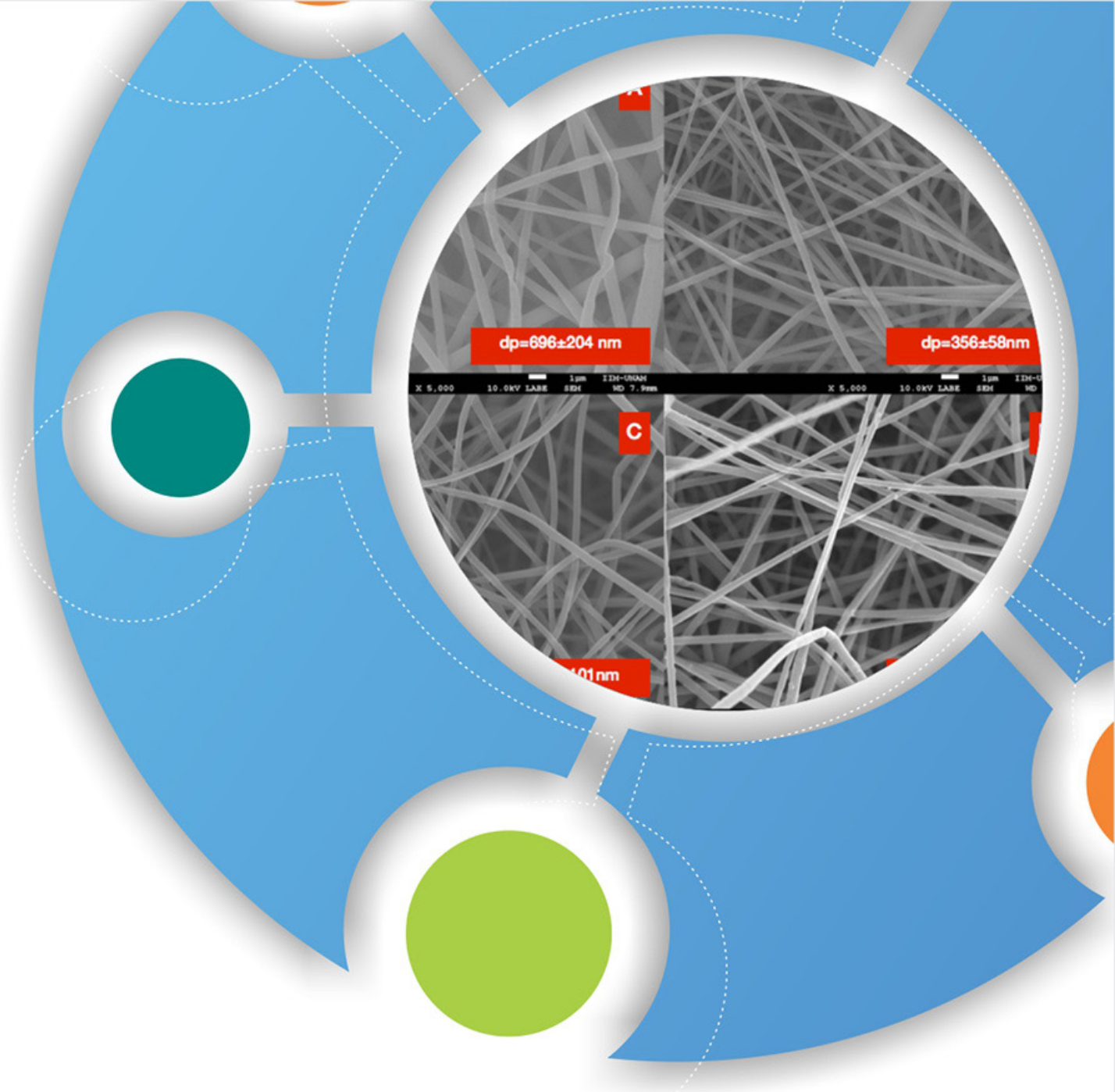
Presentación.....	7
AT1 Materiales Compuestos.....	8
AT2 Polímeros.....	41
Resúmenes sesión Posters (trabajos libres).....	92



Presentación

El Centro Nacional de Asistencia Técnica a la Industria (ASTIN) del SENA concentra su potencial en la asimilación de conocimiento mediante la capacitación de su personal y el desarrollo de proyectos de investigación aplicada al sector productivo, los cuales son socializados a la industria a través de los diferentes servicios que presta la Entidad, tal es el caso de la formación profesional integral y los servicios tecnológicos.

Como propósito para fortalecer los estándares de calidad y pertinencia en estas áreas, SENNOVA (Sistema de Investigación, Desarrollo Tecnológica e Innovación) se apalanca en los grupos y semilleros de investigación a través del desarrollo de proyectos por redes de conocimiento, en los centros de formación. De ahí la importancia de fomentar espacios que permitan la divulgación de resultados entre pares que desarrollan actividad en un mismo tópico de interés. Por esta razón, el centro ASTIN a través del Grupo de Investigación en Desarrollo de Materiales y Productos (GIDEMP), realizó el I Simposio de Materiales Poliméricos, el cual tuvo como objetivo presentar resultados de investigación entre diversos actores, empresas y academia, a temas relacionados con las tendencias actuales de los materiales poliméricos tales como: métodos de síntesis, técnicas de transformación, diseño y caracterización. Este evento se llevó a cabo los días 3 y 4 de Noviembre de 2015 con el apoyo del Centro de Investigación en Ciencias Básicas, medio ambiente y desarrollo tecnológico (CICBA) de la Universidad Santiago de Cali.



Materiales COMPUESTOS

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

MATERIALES COMPUESTOS

Desafío para el desarrollo de materiales compuestos de matriz termoplástica y fibras naturales.....	10
Fernando Luna V.	
Obtención de papel piedra a partir de carbonato de calcio y quitosano.....	13
María A. Castellanos, Eduardo Ruíz, María I. Rivas M., Giovanni Rojas	
Comportamiento reológico del material compuesto de almidón de papa (comercial) reforzado con material de guadua (Angustifolia Kunth).....	16
Marcelo Guancha, May Lauren, Juan López, Joan Soto, Stiweñ Rendón, Katheryn Mondragón	
Estudio del recubrimiento Cr/Cr_n mediante la técnica PVD Magnetron Sputtering sobre sustratos de ABS.....	20
Breyner Burbano A., Carlos M. Figueroa E., Walter A. Rengifo U., Mayra A., Villada R., Lina M. Segura, Oscar M. Sánchez Q.	
Obtención y caracterización de un polímero a partir del quitosano proveniente del hongo Aspergillus niger y cáscara de huevo.....	24
Yeidi V. Arias A., AP Castro Ramírez, LA Veloza	
Los bionanocompuestos: una alternativa novedosa para la conservación de alimentos	27
Carlos D. Grande T.	
Efecto de la morfología y composición química de andamios poliméricos sobre el crecimiento de células musculares lisas.....	31
Alida Ospina O., Atlántida M. Raya R., Diego R. Esquiliano R., Alfredo M. Cerdal, Ricardo Vera G.	
La pirólisis como herramienta de tratamiento y valorización de residuos plásticos	34
Omar D. Gutiérrez F.	
Cementación sólida a un acero al carbono AISI/SAE 1045.....	37
Leonardo J. Bellaiza R., Yeison D. Clavijo R., Karen Galindez J., Gino J., Gino A. Garzón., Luisa F. Quintero L., Lina M. Segura G., Hugo F. Martínez, Baudin Seth E.	

Desafío para el desarrollo de materiales compuestos de matriz termoplástica y fibras naturales

Modificación sobre la fibra natural

Introducción

Las fibras de celulosa a partir de fuentes naturales son una interesante alternativa para el reemplazo de sus equivalentes inorgánicas usadas como material reforzante en materiales compuestos¹. Especialmente en el uso de matrices poliméricas que puedan producir materiales aptos para reemplazar aquellos usualmente usados en aplicaciones estructurales. La promesa de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras naturales se cumplirá en el futuro en la medida que se logren entender y controlar fenómenos tales como la adhesión entre matriz y fibras naturales, lo cual se puede alcanzar por medio de dos aproximaciones distintas y complementarias: la compatibilización de fibras naturales hacia polímeros hidrofóbicos usando agentes como anhídrido maléico o la modificación de fibras hidrofílicas con compatibilizantes como silanos para acercar la fibra al carácter no polar de la matriz.

En general para que la adhesión de un material a otro tenga lugar, uno de ellos debe mojar la superficie del otro. Adicionalmente, en un material compuesto de matriz polimérica, para que el mojado pueda ser termodinámicamente favorable la energía superficial del polímero en estado líquido debe ser menor que la de las fibras que sirven como refuerzo. El hecho que el polímero moje eficientemente las fibras posibilitará penetrar en sus poros y espacios vacíos para dar pie a un mecanismo de adhesión por enclavamiento (*Interlocking*)^{2,3}.

En el presente trabajo se investigó el control del ángulo de contacto como indicador de la energía superficial de fibras de bagazo de caña con potencial para reforzar polipropileno, por medio de su modificación superficial con octadeciltrimetilsilano a diversas concentraciones y tiempos de reacción.

Fernando Luna Vera¹

¹ Colombiano, PhD Colciencias Centro de Asistencia Técnica a la Industria, Servicio Nacional de Aprendizaje - SENA. Grupo de investigación GIDEMP. e-mail: fluna29@misena.edu.co.



Metodología

Fibras de bagazo de caña fueron liberadas de lignina y hemicelulosa por medio de un método oxidativo-básico (OxB) que emplea hipoclorito e hidróxido de sodio como se reportó previamente⁴. Las fibras limpias fueron trituradas en un molino de cuchillas y separadas por medio de tamices ASTM 400, 200, 80, 50, y 40. La fracción correspondiente a fibras menores a 180 μm fue utilizada para llevar a cabo reacciones de modificación superficial con silanos. La reacción de silanización fue llevada a cabo en 50 ml de solución (5% de H_2O en etanol del 96%) cuyo pH fue ajustado a 3 por medio de ácido acético. A esta solución fueron adicionadas cantidades variables de octadeciltrimetil silano con el objeto de producir concentraciones entre $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-2} \text{ M}$. En cada ocasión se emplearon 10 minutos de hidrólisis; al terminar se adicionaron 2 gramos de fibra, los cuales reaccionaron por tiempos variables entre 5 y 120 minutos. Luego de cada reacción las fibras fueron filtradas en papel de filtro y lavadas con abundante agua. A continuación fueron llevadas al horno a 90°C por 24 horas, para promover la reacción entre silanos fisisorbidos y los hidroxilos libres de las fibras de celulosa. Luego del secado, se midió el ángulo de contacto usando un proyector de perfiles donde se capturaron imágenes de gotas de agua posadas sobre las fibras finamente distribuidas, a manera de película, en una cinta adhesiva doble faz. Los ángulos de contacto fueron determinados a partir de las fotografías digitales usando el programa ImageJ 1.48.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de modificaciones superficiales llevadas a cabo durante tiempos de reacción variable entre 5 y 120 minutos (Figura 1) mostraron que no hay una relación directa entre el tiempo de reacción y el ángulo de contacto obtenido. Entre 5 y 120 minutos las variaciones de ángulo de contacto fueron mínimas ($< 8^\circ$). Este comportamiento fue observado para concentraciones iniciales que variaron en tres órdenes de magnitud ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-5} \text{ M}$). El hecho que el ángulo de contacto no muestre variación con el tiempo de reacción implica que el proceso de modificación superficial no está cinéticamente controlado.

Experimentos llevados a cabo con un tiempo de reacción de 1 hora y concentraciones iniciales de silano variables ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$ a $1 \times 10^{-7} \text{ M}$) mostraron que dicha concentración inicial produce ángulos de contacto

diferentes, con variaciones hasta de 20° (Figura 2). Esta observación corrobora el resultado anterior y muestra que la reacción es controlada por difusión y no cinéticamente, tal como se espera en reacciones de modificación superficial.

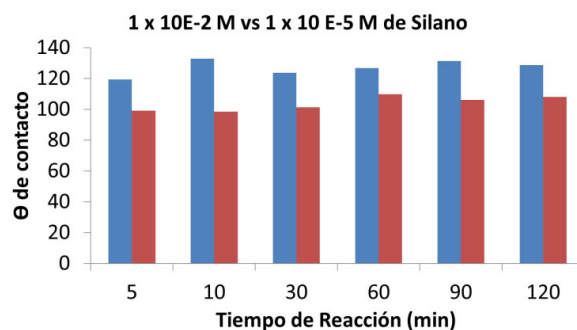


Figura 1. Evaluación de la evolución del ángulo de contacto de fibras de bagazo de caña silanizadas a diferentes tiempos de reacción y concentraciones iniciales de octadeciltrimetil-silano.

Fuente: Los Autores

Sin embargo, los resultados muestran también que hay espacio para optimizaciones futuras en cuanto al control de la energía superficial ya que el valor de ángulo de contacto para las fibras sin tratamiento de silanos resulta ser alto (90°) e inesperado para fibras que tienen expuesta superficialmente un alto porcentaje de celulosa. Esto se debe a que las fibras usadas contienen un alto contenido de lignina que el método OxB no alcanza a remover y a que el método de medición de ángulo de contacto ofrece alguna interferencia debido al sustrato que soporta las fibras. El hecho que no haya total remoción de lignina podría explicar que la variación de ángulo de contacto sea baja en concentraciones que difieren 5 órdenes de magnitud, pues esto implica una baja área superficial expuesta que se satura rápidamente.

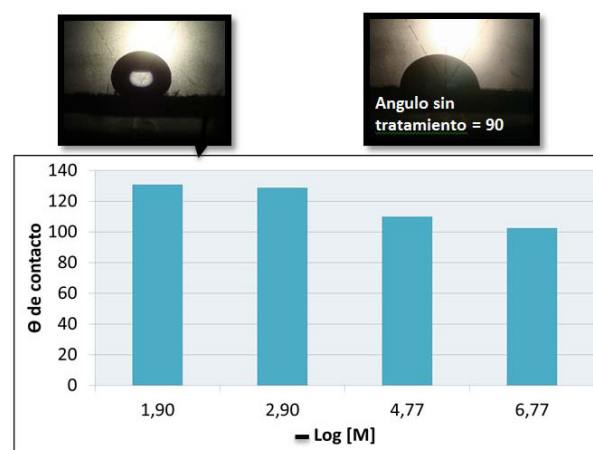


Figura 2. Evaluación de la evolución del ángulo de contacto de fibras de bagazo de caña silanizadas a diferentes concentraciones iniciales de octadeciltrimetil-silano.

Fuente: Los Autores

Conclusiones

El control del ángulo de contacto el cual es un indicativo de la energía superficial; se puede llevar a cabo en fibras naturales por medio del control de las concentraciones iniciales del agente modificante (silanos), ya que la reacción resulta estar controlada por difusión. Para lograr variaciones más grandes en el ángulo de contacto es necesario producir mayores áreas superficiales expuestas por medio de mayor remoción de lignina en las fibras.

Referencias.

- Abdelmouleh, M., Boufi, S., ben Salah, A., Belgacem, M.N., and Gadini, A., Interaction of silane coupling agents with cellulose, *Langmuir*, 2002, 18, 3203-3208.
- Hoa, Suong. V., 2009, *Principles of the manufacturing of composite materials*, Lancaster, USA, DesTech Publications.
- Ramn, P., Jian-Qiang L, J. and Taklo, M.M.V. (Eds), 2012, *Handbook of wafer bonding*, Weinheim, Germany, Wiley-VCH.
- Luna Vera, F., Melo, C. H., Murcia, C.V., Galvis, I.C., Modificación superficial de micro fibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar usando silanización, *Revista Informador Técnico*, 2014, 78 (2), 106-114.



Obtención de papel piedra a partir de Carbonato de Calcio y Quitosano

Maria Alejandra Castellanos¹
Eduardo Ruiz¹
Maria Isabel Rivas Marin²
Giovanni Rojas^{1*}

^{1*} Colombiano, Ph.D Universidad Icesi,
Departamento de Ciencias Químicas; Cali.
E-mail: grojas@icesi.edu.co

Resumen

Actualmente, existen numerosos problemas ambientales, debido a la deforestación y contaminación que supone la producción en masa de materiales derivados del papel. Por ello resulta de suma importancia encontrar medios alternativos para obtener papel, el cual es muy necesario para las actividades humanas. Este proyecto consiste en la preparación de papel piedra a partir del biopolímero quitosano y carbonato de calcio, empleando plastificantes no tóxicos para darle propiedades más adecuadas al material. Se busca que el papel sintetizado tenga propiedades muy similares a las del papel convencional, y que además posea algunas adicionales, como una mayor resistencia e impermeabilidad al agua. Para ello, se realizó un diseño de experimentos, buscando encontrar el plastificante adecuado, y las cantidades de reactivos y condiciones óptimas para obtener un material con las propiedades deseadas.

Nuestro trabajo a futuro busca que el carbonato de calcio sea extraído de conchas de piangua (*Anadara tuberculosa*), una especie de moluscos del pacífico colombiano, y en peligro debido a su consumo indiscriminado. La materia prima se extraerá de las conchas que suelen ser desechadas al emplearse el resto del animal como alimento. Adicionalmente, el quitosano será obtenido de los hongos desechados en procesos como la obtención de ácido cítrico, a partir del procesamiento de la quitina extraída de los mismos.

Introducción

El desarrollo del papel piedra a finales del siglo XX consistió en una de las soluciones a la problemática ambiental ocasionada por el uso indiscriminado del papel. El papel piedra es un producto similar al papel, que se sintetiza a partir de carbonato de calcio (~60-80%) y polietileno de alta densidad, como agente aglomerante (StonePaper, 2010). Este papel es fuerte y resistente, se puede escribir en él cuando está húmedo, es resistente a la grasa y polillas, es reciclable, no necesita proceso adicionales de blanqueamiento y está aprobado por la FDA

para almacenar alimentos (The Stone Paper Company, 2015). Sin embargo, su síntesis a partir de polietileno constituye una contradicción al problema ambiental que se desea solucionar. Esto se debe a que el polietileno, un polímero formado por una larga cadena de átomos de carbono unidos covalentemente por enlaces sencillos, no es fácilmente biodegradable a menos de que sea procesado previamente (Peacock, 2000); adicionalmente, los materiales de partida para su síntesis, como el etileno, son obtenidos mayoritariamente del petróleo, un recurso no renovable (Whiteley, Heggs, Koch, Mawer, & Immel, 2000).

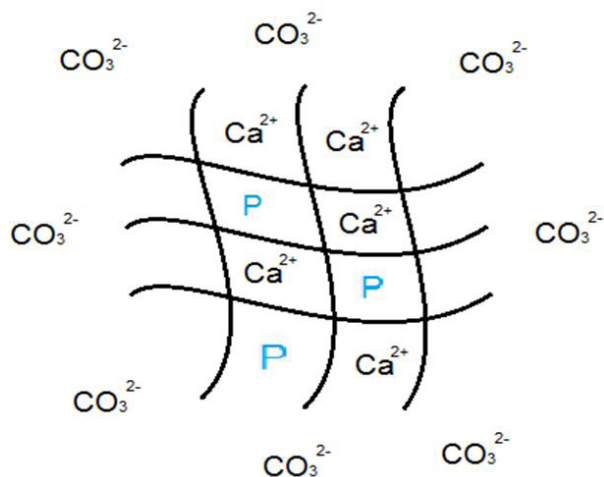


Figura 1. Red polimérica del quitosano en presencia de carbonato de calcio y un plastificante. Esta es la estructura que presenta el papel sintetizado.

Fuente: Gheng-Li, Jin-Miao & Ai-Ming

Mientras tanto, el quitosano es un polisacárido lineal obtenido por la desacetilación de la quitina, que es el componente principal de el exoesqueleto de crustáceos y animales marinos, así como de la pared celular de hongos. Este biopolímero es naturalmente abundante, no tóxico y biodegradable, y a diferencia del polietileno, el quitosano es una fuente naturalmente renovable (Goosen, 1996).

Por lo anterior, se propone preparar papel piedra a partir de Quitosano, con el objetivo de reducir el impacto ambiental que tiene no sólo el uso de papel convencional, sino también el empleo de papel piedra sintetizado a partir de polietileno. El proceso de obtención resulta ser sencillo y no contaminante,

además de que se busca que los materiales de partida sean obtenidos de desechos.

Metodología

Materiales

Quitosano de alto peso molecular (Sigma Aldrich), Carbonato de calcio 98%, Citrato de sodio ($2H_2O$) 99%, Citrato de trietilo (TEC, Sucroal S.A.), Citrato de tributilo (TBC, Sucroal S.A.), Citrato de tributilo acetilado (ATBC, Sucroal S.A.), recipiente de teflón, 10x10x10 cm.

Preparación del papel piedra

Se realiza una mezcla homogénea de la solución del quitosano al 1% en ácido acético 1%, y el carbonato de calcio. Después se sonica la solución por alrededor de 5 minutos, para eliminar el exceso de burbujas. Posteriormente, se adiciona la cantidad requerida del plastificante, con agitación constante (citrato de sodio, TEC, TBC y ATBC).

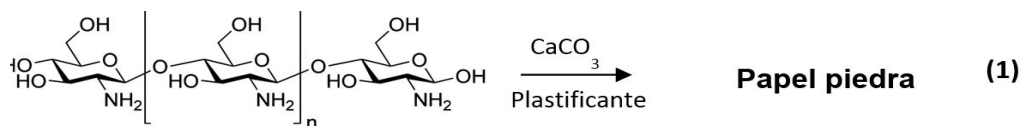
Finalmente, se vierte la solución en un molde de teflón, y se calienta en el horno a una temperatura dada (40, 50 o 60°C), por 6 horas.

Estudio de las propiedades del papel sintetizado

Las pruebas realizadas fueron exclusivamente cualitativas. Se analizaron variables como la resistencia y textura del papel, su blancura y la presencia de irregularidades en la textura del mismo. Además se llevaron a cabo pruebas cualitativas de impermeabilidad, mojando el material después de escribir en él.

Resultados

A partir del proceso descrito se sintetizó una red de quitosano, donde las cadenas se encuentran unidas entre sí, por interacciones no covalentes con los iones Ca^{2+} del carbonato y las moléculas del plastificante (Figura 1) (Cheng-Li Yao, 2011). La reacción química presentada se muestra en la Ecuación 1.



Ecuación 1

Fuente: Los Autores



El papel con las características más adecuadas se determinó a partir de la variación de factores, como el porcentaje de carbonato de calcio y quitosano, el tipo de plastificante y su cantidad, y temperatura de calentamiento. Algunos de los resultados obtenidos (no todos) se muestran en la Tabla 1. Las convenciones utilizadas son las siguientes:

Q: Quebradizo; **NQ:** No quebradizo; **R:** Resistente; **I:** Impermeable; **TA:** Textura adecuada; **G:** Con grumos.

Plastificante	% Plastificante	%CaCO ₃	T (°C)	Observaciones
Citrato de sodio	6,9	59,3	60	R / NQ / I
Citrato de sodio	6,9	59,3	40	TA / NQ / I
TEC	6,1	75,2	50	NQ / R / I
TEC	5,9	58,3	50	NQ / TA / I
TBC	7,5	74,7	40	NQ / Mejor resultado
TBC	3,9	76,9	50	Q
ATBC	2,9	77,7	40	Q / Mejor resultado
ATBC	7,5	74,0	40	Q

Tabla 1. Resultados obtenidos para la síntesis del papel piedra.

Conclusiones

Se logró la síntesis de papel piedra a partir de carbonato de calcio, donde los mejores materiales tuvieron una textura adecuada, fueron resistentes, no quebradizos e impermeables. El porcentaje ideal de citrato de sodio es del 6,9%, mientras que el de TEC es del 6,1%; 7,5% para TBC, y 2,9% para ATBC. Además, el plastificante más adecuado es el TEC, seguido del citrato de sodio. Se obtienen mejores resultados con porcentajes altos de carbonato de calcio, y a temperaturas de 50°C. A futuro será necesario realizar pruebas cuantitativas mecánicas al material, y emplear productos de desecho para la obtención del carbonato de calcio (residuos de conchas de piangua) y para el quitosano (residuos de hongos). El papel piedra a partir de quitosano representará una oportunidad única para mitigar el daño hecho al medio ambiente, causado por el uso masivo e indiscriminado de papel, principalmente en el país.

Referencias

- Cheng-Li Yao, J.-M. Z.-M. (2011). Biomimetic calcium carbonate in the carboxymethyl chitosan/bovine serum albumin system. *Journal of the Chilean Chemical Society* 56, No 4, 860-862.
- Goosen, M. F. (1996). *Applications of Chitan and Chitosan*. Chicago: CRC Press.
- Huang, H. (1997). *Taiwan Patente n° EP0773094 A1*.
- Peacock, A. (2000). *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Rinaudo, M. P. (1999). Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer* 40, 7029-7032.
- StonePaper. (2010). *Home*. Obtenido de StonePaper: <http://www.stonepaper.cl/>
- The Stone Paper Company. (2015). *An innovative new paper, made from stone*. Obtenido de RockStock: <http://www.stonepaper.co.nz/>
- Whiteley, K., Heggs, T., Koch, H., Mawer, R., & Immel, W. (2000). Polyolefins. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. New York: John Wiley and Sons, Inc.

Comportamiento reológico del material compuesto de almidón de papa (comercial) reforzado con material particulado de guadua (*Angustifolia Kunth*)

Marcelo Guancha¹
Lauren May²
Juan López³
Joan Soto⁴
Stiwenn Rendón⁵
Katheryn Mondragón²

¹ Colombiano, Ing. Grupo de Investigación en Materiales y Productos (GIDEMP), Centro Asistencia Técnica a la Industria (ASTIN), SENA. E-mail: marceloguancha@misena.edu.co

Resumen

Las fibras naturales son los polímeros más abundantes en la naturaleza que se encuentran disponibles. Se utilizan como refuerzo en materiales compuestos como alternativa para reemplazar la utilización de fibras sintéticas con el objetivo de obtener productos de bajo costo y amigables con el medio ambiente (Name *et al.*, 2014; Thakur & Thakur, 2014). Se caracterizan por su resistencia, flexibilidad, fácil procesamiento y su biodegradabilidad. La guadua se caracteriza por su elasticidad y alta resistencia a la tracción; es utilizada generalmente en actividades de construcción. Entre los residuos, producto del aprovechamiento de la guadua se encuentran el aserrín y la hoja caulinar. Este trabajo, busca el aprovechamiento del aserrín como alternativa para obtener materiales compuestos mezclados por extrusión con almidón comercial de papa, para la obtención de materiales biodegradables. Generalmente los procesos de mezclado de estos materiales por extrusión dependen de temperatura de fusión del material, el porcentaje de fibra utilizado como refuerzo y la velocidad del tornillo, entre otros, los cuales definen las propiedades de flujo del material. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es determinar el comportamiento reológico de un material compuesto con matriz de almidón de papa (comercial) reforzado con material particulado (aserrín) de fibra de guadua *Angustifolia kunth*, para determinar las condiciones de procesamiento: velocidad del tornillo (rpm), temperatura y porcentaje de fibra en la matriz. La fibra se somete a un tratamiento con NaOH al 5% para remover lignina y mejorar la interacción de la fibra con el almidón. Se preparan diferentes mezclas de fibra- almidón y se evalúa su comportamiento a diferentes esfuerzos de corte y cambios de temperatura. Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante análisis termogravimétricos (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM) y por último espectroscopia infrarroja (IR), para determinar los cambios fisicoquímicos ocurridos durante el proceso de mezclado.



Introducción

Actualmente fibras naturales, tales como sisal, fique y bagazo de caña entre otros, se han utilizado como refuerzo para la obtención de materiales compuestos biodegradables (Del *et al.*, 2008)(Carta & Interfases, 2008), debido a la estructura de la celulosa, su disponibilidad y biodegradabilidad. Por tal motivo, este proyecto aprovecha los residuos de la guadua, ya que posee altas propiedades mecánicas, flexibilidad, rápido crecimiento y resistencia. El objetivo de este proyecto es estudiar el comportamiento reológico de un material compuesto biodegradable con matriz de almidón de papa (comercial) reforzado con material particulado (aserrín) fibra de guadua *Angustifolia kunth* mediante la determinación de variables de procesamiento tales como velocidad del tornillo (rpm) y temperatura de dicho material; este material está compuesto de una matriz y un refuerzo los cuales son almidón y fibra de guadua modificada. La modificación de la fibra consiste en realizar un tratamiento alcalino con NaOH al 5% que genera un proceso de deslignificación rompiendo los puentes de hidrógeno que enlazan la lignina con la celulosa y de esta manera deja *más celulosa expuesta a la superficie*. Después de haber efectuado el tratamiento anterior, se procedió a realizar unas mezclas mediante un diseño experimental central compuesto, con el fin de llevarlas al reómetro y observar los datos arrojados por el mismo, teniendo en cuenta las variables mediante las cuales fueron sometidas a este proceso. Terminado el mezclado, las muestras se caracterizaron mediante análisis termogravimétricos (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM) y por último espectroscopia infrarroja (IR), para corroborar los cambios ocurridos durante cada proceso.

Metodología

Pretratamiento y caracterización de la fibra

El material particulado (fibra de guadua) es lavado y secado para su posterior modificación. Para el pretratamiento, se trabaja con tamaño de partícula de 180µm. Para los tres tratamientos (hidróxido de sodio al 2%, hidróxido de sodio al 5% y tratamiento oxidativo (Ox-B) utilizando hipoclorito de sodio (NaClO), peróxido

de hidrógeno (H₂O₂) e hidróxido de sodio (NaOH) (Vera, Arturo, Cortes, Murcia, & Galvis, 2014), se trabaja una relación 1/15 (fibra/solución), con el fin de remover la mayor cantidad de lignina presente en la fibra.

Caracterización y evaluación de mezclas.

Los ensayos para determinar las condiciones de procesamiento fibra tratada/almidón se realizan en un equipo Polylab Rheomix OS (reómetro mezclador). Se estudia la influencia de la velocidad del tornillo, la relación fibra/almidón y temperatura inicial, para lo cual se efectúan mezclas teniendo en cuenta un diseño central compuesto con 3 factores y 2 niveles: relación Fibra/Almidón (0,0% - 25,0% con respecto a la fibra), velocidad del tornillo (20,0 rpm – 80,0 rpm) y la temperatura inicial (30,0 °C – 90,0 °C). Se obtuvo como variable de respuesta una gráfica de torque vs. Tiempo, la cual es propia según la viscosidad de la mezcla. A las muestras obtenidas se les realizan análisis termogravimétrico, espectroscopia infrarroja y microscopia SEM para determinar los cambios fisicoquímicos de la mezcla ocurridos durante el proceso de mezclado (J.Mere, 2009) (Xue, Yu, Xie, Chen, & Li, 2008) (Wang *et al.*, 2010).

Determinación de la viscosidad de las mezclas

Para determinar la viscosidad de las muestras, las mezclas son previamente peletizadas en un extrusor de doble tornillo. Las mezclas resultantes se utilizarán para determinar las propiedades reológicas, mediante un reómetro tipo conoplato. Se tomará como modelo reológico la ecuación de ley de potencias. (Meré J., 2009) (Xie *et al.*, 2007) (Wang *et al.*, 2010).

Resultados

En el siguiente termograma se puede observar que el tratamiento más efectivo fue el que se realizó con NaOH al 5% ya que dejó más celulosa expuesta en la superficie de la fibra, en comparación con el termograma de la celulosa comercial; de igual manera se puede observar cómo se prolonga la degradación térmica de la fibra que fue tratada con NaOH al 5%.

Otra de las caracterizaciones realizadas a la fibra fue el SEM (Scanning Electron Microscope) donde se puede rectificar la eficiencia del tratamiento alcalino.

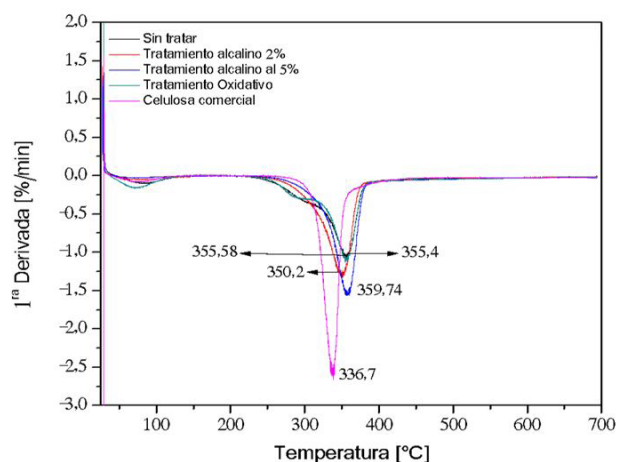
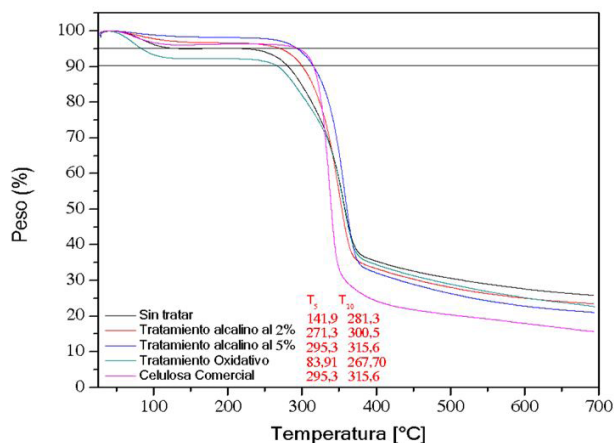


Figura 2. Comparación de tratamientos a fibra (DTG)

Con el fin de observar el comportamiento reológico de las muestras que contenían fibra, se obtuvo la siguiente gráfica, la cual hace referencia a las muestras realizadas en el reómetro. En la gráfica se puede observar que las mezclas relevantes son la E-8 y la E10 ya que su temperatura se estabiliza con el torque aproximadamente en el minuto 5, provocando así una buena homogenización entre matriz y refuerzo.

De igual manera se realizó la caracterización a las muestras por SEM, donde se puede observar su homogenización, verificando que cantidad de fibra está expuesta a la superficie del material obtenido y la cantidad de gránulos de almidón que no se desestructuraron por completo, lo cual se puede confirmar con los resultados obtenidos en la gráfica del reómetro.

Conclusiones

Cuando el torque se estabiliza con el tiempo se puede considerar que la adhesión entre matriz y refuerzo presenta homogeneidad.

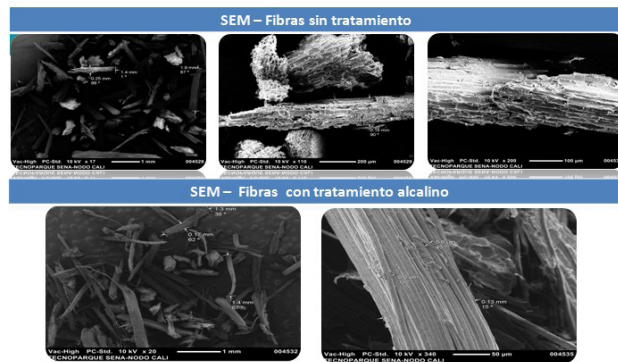


Figura 3. Micrografías a,b,c (Fibras sin tratamiento); micrografías d,e (Fibras con tratamiento alcalino)

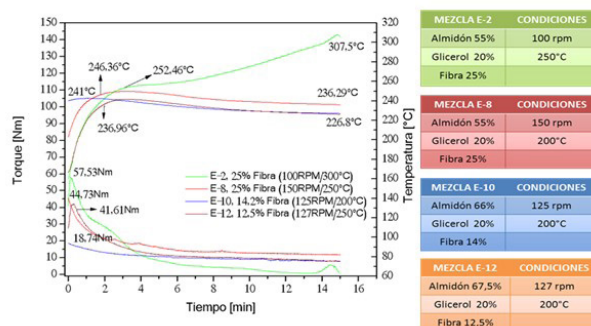


Figura 4. Comparación mezclas en el reómetro (con % fibra)

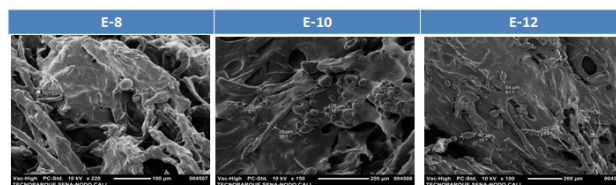


Figura 5. Micrografías mezclas en el reómetro (con % fibra)

La adición de fibras aumenta la viscosidad del material provocando que el torque se incremente; de igual manera, puede mejorar la estabilidad térmica de la mezcla debido a una buena interacción entre almidón y fibra.

La fibra de guadua es un material lignocelulósico bastante resistente, donde es muy compleja la remoción de lignina y hemicelulosa, por lo cual se le realizó una comparación entre el tratamiento oxidativo, tratamiento con hidróxido de sodio al 2% y 5% a la fibra de guadua; la remoción de la lignina es mucho más efectiva con el tratamiento de hidróxido de sodio al 5%.



Referencias

- Name, L., Name, F., Training, O., Training, P., Darin, C., Training, R. O., ... Co-investigator, N. (2014). *No Title No Title. Igarss 2014*. <http://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Thakur, V. K., & Thakur, M. K. (2014). Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, 109, 102–117. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.039>
- Carta, L. A., & Interfases, D. D. E. (2008). TESIS DOCTORAL MATERIALES COMPUESTOS CON PROPIEDADES A.
- Del, M., Internacional, C., La, A. D. E., Septiembre, D. E., Garc, G., Mart, F., ... Marqu, E. (2008). Desarrollo de sistemas almidón fibra natural para la obtención de películas biodegradables, 772–779.
- J.Mere. (2009). Estudio Del Procesado De Un Polimetro Termoplastico Basado En Almidon De Patata Amigable Con El Medio Ambiente, 19–26.
- Vera, F. L., Arturo, H., Cortes, M., Murcia, C. V., & Galvis, I. C. (2014). Modificación superficial de micro fibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar usando silanización.
- Xue, T., Yu, L., Xie, F., Chen, L., & Li, L. (2008). Rheological properties and phase transition of starch under shear stress. *Food Hydrocolloids*, 22, 973–978. <http://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.05.008>

Estudio del recubrimiento Cr/CrN mediante la técnica PVD Magnetron Sputtering sobre sustrato de ABS

Breyner Burbano A.¹
Carlos M. Figueroa E.¹
Walter A. Rengifo U.¹
Mayra A. Villada R.¹
Lina M. Segura G.¹
Oscar M. Sánchez Q.²

¹ Colombiano, Ing. Grupo de Investigación en Materiales y Productos (GIDEMP), Centro Asistencia Técnica a la Industria (ASTIN), SENA. E-mail: om.sanchezq@gmail.com

Resumen

Se desarrolla un recubrimiento de Cr/CrN mediante PVD Magnetron Sputtering sobre un sustrato de ABS. Como primera fase se realiza el proceso de inyección del polímero ABS obteniendo probetas tipo impacto. Luego se caracteriza el sustrato de Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) mediante análisis térmico por Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); esto permite determinar si las propiedades del material son aptas para las temperaturas de trabajo, que están entre 70 °C - 120 °C; se procede a realizar el análisis químico y estructural por medio de Espectroscopia Raman; también se utilizaron otras técnicas como Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para conocer la topografía del material y la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con el fin de observar la morfología del sustrato. Terminada la caracterización se pasa a realizar la deposición por medio del método PVD (deposición física en fase de vapor) Magnetron Sputtering, partiendo del cromo (Cr) como base, para luego recubrir con el CrN; para ello se utilizará el tratamiento superficial *in situ*, que es la activación por medio de plasma como mecanismo para generar la adhesión; posteriormente se realiza de nuevo AFM y SEM para evaluar el comportamiento topográfico del revestimiento Cr/CrN, Nanoindentación para determinar la dureza de este, y finalmente *Scratch Test* para medir la adherencia entre el sistema recubrimiento-sustrato.

Introducción

El uso de los recubrimientos se desarrolló con el propósito de proteger y mejorar las propiedades superficiales del objeto que se va a revestir; el uso de métodos como la galvanoplastia usado en metales, la inmersión en caliente, la electrolisis y la deposición catalítica de níquel (electroless), han sido muy utilizados en metalizado de plásticos; estos métodos en general son



baratos pero su coste ambiental es alto, debido a que los materiales que se usan para este fin, como Ni, Cr, Pd, Sn, Cd, y los residuos generados en este proceso, como tenso activos, soluciones con estos elementos químicos en medios ácidos y básicos, contaminan las fuentes hídricas[1]. En Europa, la REACH (Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de sustancias y mezclas químicas), con el objetivo de proteger y mejorar la salud humana, reglamentó (EC/1907/2006) la limitación de sustancias peligrosas usadas en automóviles, productos de cuero, incluyendo los revestimientos y tratamientos de superficies, eliminando el Cr (VI) y restringiendo además, metales usados en estas técnicas [2], lo que ha llevado al desarrollo de otros métodos tecnológicamente superiores cuya inversión es grande pero es de menor impacto ambiental; técnicas como PVD, Arco Catódico, Sol-Gel [3], cuyos procesos son más controlados, como el espesor de la capa y la cantidad de capas, y temperaturas de trabajo que contribuyen a procesos más limpios ambientalmente. El recubrimiento CrN ha ganado popularidad frente al tradicional TiN en el campo de las películas delgadas por PVD, debido a sus bajas temperaturas de síntesis lo que se ve reflejado en un menor cambio dimensional de los sustratos; también poseen una mayor velocidad de crecimiento de capa, alta resistencia a la corrosión y a la abrasión a altas temperaturas, bajo coeficiente de fricción, alta dureza y estabilidad térmica [5]. Por estas propiedades, el trabajo se enfoca en al campo decorativo, ya que los plásticos, por su fácil procesabilidad, moldeabilidad, y alza en el consumo, se proyectan como un nicho con alto potencial de mercado, además de darle un valor agregado al producto diseñado.

Metodología

Se caracteriza térmicamente la materia prima mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el procedimiento de la norma ASTM D3418-15 del numeral 10, para establecer la temperatura de transición vítrea del material y análisis termogravimétrico (TGA) y determinar la estabilidad térmica del material; este se realizó con una masa aproximada de 10 mg en una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min desde 25 °C hasta los 700 °C, y químicamente mediante espectroscopia RAMAN; luego se realiza la inyección del material Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) de referencia Samsung SD-0150 W, con los parámetros establecidos en la ficha técnica, obteniendo probetas tipo impacto con un ancho de 20 mm, espesor de 1.96 mm y una longitud de 75 mm, sobre las que se realiza una caracterización superficial

y morfológica por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM), respectivamente. Este procedimiento se aplica a las probetas sin recubrimiento y con recubrimiento de Cr/CrN. El metalizado se efectúa *in situ*, en un Magnetrón Sputtering bajo parámetros estándar; el mecanismo de adhesión se hace por medio de una activación superficial, usando como gas de trabajo el argón; después se inicia con la deposición del cromo que sirve como medio de adhesión química con el nitrógeno para la generación del nitruro de cromo (CrN). Adicionalmente a las muestras con recubrimiento, se realiza nanoindentación, con el fin de conocer la dureza, y por ultimo Scratch Test para establecer la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.

Resultados

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): El termograma obtenido por DSC presentó una señal característica de la temperatura de transición vítrea (T_g) de 102,5 °C, temperatura que sería variable de entrada para llevar a cabo el proceso de recubrimiento, teniendo en cuenta no pasar la T_g , ya que a esta temperatura las moléculas del material comienzan a moverse con más facilidad, produciéndose un comportamiento visco-elástico, con pérdida de su rigidez y a su vez afectando el producto luego del proceso de deposición del recubrimiento por PVD.

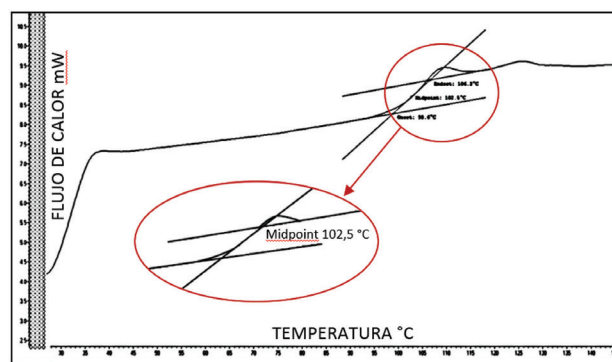


Figura1. Análisis calorimétrico del ABS
Fuente. los Autores

• **Análisis Termo gravimétrico (TGA):** A una temperatura de 366 °C el material ABS comienza a presentar una emisión de gases debido a los efectos térmicos; los primeros gases emitidos son olefinas, acetilenos, amoniaco, tolueno, xileno, CO₂ y CO. Estos gases están relacionados con el aditivo EBS (etilen bis estearamida); esto conlleva a que el proceso de recubrimiento por PVD se vea afectado

a causa de los gases que alteran la presión dentro de la cámara sellada al vacío de la PVD. El EBS constituye aproximadamente un 3% de la masa del material; seguidamente los monómeros de estireno y acrilonitrilo comienzan a desaparecer lo cual afecta las propiedades de resistencia química, térmica, brillo, dureza y rigidez del ABS.

- **Espectroscopia RAMAN:** El espectro RAMAN del ABS indica los picos característicos para los tres componentes: las moléculas del grupo funcional nitrilo $C\equiv N$ presenta una frecuencia de $2237,83\text{ cm}^{-1}$ con un modo vibracional de tensión asimétrica de intensidad media; la frecuencia de $1602,24\text{ cm}^{-1}$ de intensidad media débil, corresponde al anillo aromático del componente estireno en donde las moléculas vibran por flexión fuera del plano; y el grupo alqueno $C=C$ al cual pertenece el butadieno presentó una frecuencia de $1002,9\text{ cm}^{-1}$ de intensidad fuerte y modo de vibración por tensión simétrica.

- **Microscopia Electrónica de Barrido (SEM):** La micrografía evidencia la superficie de la probeta (A) uniforme, libre de porosidades o grietas que afecten la adherencia del Cr/CrN; por ende se tomará como superficie adecuada para realizar la deposición del recubrimiento; en la micrografía B se observan poros generados por el proceso de inyección, esto indica que la superficie no está completamente homogénea y puede presentar problemas en la adherencia del recubrimiento Cr/CrN mediante la deposición física en fase de vapor PVD; esto también implica que el recubrimiento imite la forma de la superficie depositando parcialmente y originando diversidad de propiedades mecánicas.

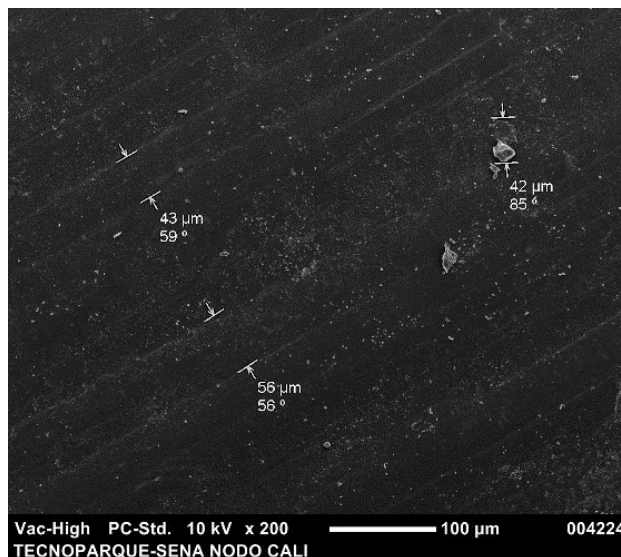
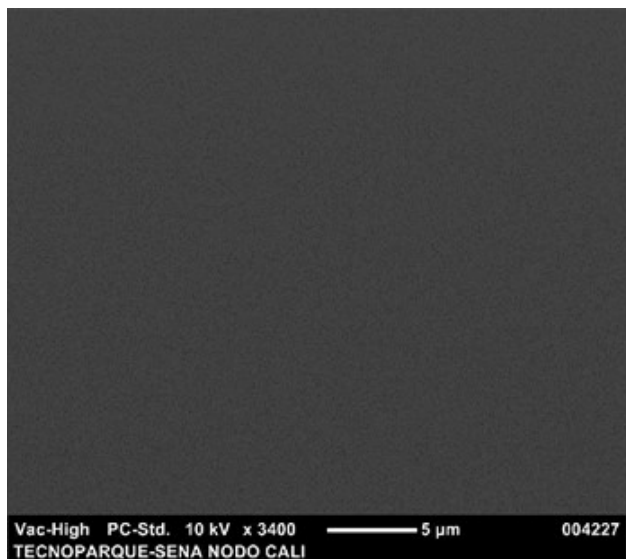


Figura 2. Micrografía SEM de la superficie de probeta de ABS, Lado A y Lado B

Conclusiones parciales

Por medio de la caracterización térmica (TGA/DSC) se establece que la temperatura de transición vítrea (T_g) es de $102,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que indica que el sustrato presenta una estabilidad térmica ideal para realizar el metalizado mediante la deposición física en fase de vapor.

Mediante el análisis químico se confirma que el material inyectado corresponde al ABS con una concentración del 97,56 %, lo demás corresponde al aditivo EBS (etilen bis estearamida); se tomó la ficha técnica del material Samsung SD-0150 W para verificar la composición.

En el proceso de inyección las probetas obtenidas presentaron una parte superficial heterogénea con defectos como poros; por el contrario en el lado A se ve una superficie lisa apta para la deposición; esta variedad es consecuencia del molde utilizado en el proceso de inyección el cual tiene una parte lisa y otra rugosa que produce el defecto.

Referencias bibliográficas

Rojas. Cruz. M.C, Cromado un Proceso de Dos Caras, Ed 7, pp 54-57 www.metalactual.com/revista/18/procesos_cromado.pdf



REACH, REGLAMENTO (CE) No 1907/2006
DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL
CONSEJO de 18 de diciembre de 2006.

G.J. van der Kolk, T. Hurkmans, Society of Vacuum
Coaters 505/856-7688, 1998

D.M. Kulich, *et al.*, ABS Resins, in: Kirk, Othmer,
Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 1,

John Wiley & Sons, New York, NY, 1993, pp.
391–411.

A Teixeira, L. A.; Santini, M, C. Surface conditioning
of ABS for metallization without the use
of chromium baths. Journal of materials
processing technology, 2005, vol. 170, no 1,
p. 37- 41.

Obtención y caracterización de un polímero a partir del quitosano proveniente del hongo *Aspergillus niger* y cáscara de huevo

YV Arias Andrade¹
AP Castro Ramírez¹
LA Veloza¹

¹ Colombiana, Universidad Tecnológica de Pereira, Grupo Polifenoles. E-mail: yvarias@utp.edu.co

Resumen

El quitosano ha sido considerado como el material natural más versátil, y gracias a sus características químicas de solubilidad y reactividad posee múltiples aplicaciones en la obtención de biomateriales. Por otro lado, la cascara de huevo es utilizada como un biorrelleno en materiales polimericos que permite la mejora de ciertas propiedades. En búsqueda de aprovechar dichas características se propone obtener un material polimérico biodegradable compuesto por quitosano proveniente de la quitina extraída del micelio del hongo *Aspergillus niger* y cáscara de huevo pulverizada, permitiendo dar valor agregado a los residuos provenientes de la industria avícola y azucarera.

Introducción

El quitosano es un biopolímero lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de α -(1-4) D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina; se obtiene comercialmente a través de la desacetilación de la quitina que se encuentra en el exoesqueleto de los crustáceos y en la pared celular de los hongos. Estudios realizados al quitosano han mostrado las múltiples aplicaciones que tiene en la preparación de hidrogeles, películas, fibras o esponjas¹, gracias a sus propiedades de biodegradabilidad, biocompatibilidad, entre otras². Una de las fuentes de obtención de quitosano es el Micelio del hongo *Aspergillus niger*, a partir del cual se obtiene desacetilando la quitina³. El procedimiento consta de una etapa de hidrólisis básica donde se desmineralizan las proteínas y se desacetila la quitina, una etapa de hidrólisis ácida de solubilización del quitosano y finalmente las etapas de precipitación y purificación⁴. De otro lado, los carbonatos extraídos de la cáscara de huevo han sido empleados como bio-relleno en la preparación de polímeros compuestos ya que le aportan propiedades como aumento en la hidrofobicidad y aumento en la estabilidad térmica⁵.



Metodología

Obtención del quitosano a partir del micelio de *Aspergillus Níger*

La industrial Sucroal S.A., ubicada en el municipio de Palmira, Valle del Cauca, donó el micelio del hongo *Aspergillus Níger* como un sólido granulado con 10% de humedad, obtenido del proceso de fermentación en la producción de ácido cítrico a partir de azúcar.

Se realizó una desproteínización utilizando NaOH con calentamiento y agitación mecánica constante, eliminando con lavados de agua destilada el exceso de NaOH; se realizó una desmineralización y solubilización del quitosano con HCl en agitación constante y a temperatura ambiente, y finalmente se precipitó el quitosano con NaOH, realizando una purificación de este en ácido acético y un aclarado del material con etanol^{4,6,7,8}.

Caracterización del quitosano

Se tomaron muestras de quitosano para confirmar su estructura por medio de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN)⁸ y Análisis termogravimétrico (TGA)⁴. Además se determinará el peso molecular del quitosano empleando viscosimetría capilar y el grado de desacetilación por titulación potenciométrica⁹.

Recolección de la cáscara de huevo

Las cáscaras de huevo fueron recolectadas de forma manual de la cafetería central de la Universidad Tecnológica de Pereira seleccionada por cercanía y facilidad de acceso. Esta cáscara de huevo tuvo un proceso de lavado, secado y pulverizado¹⁰ para la obtención del carbonato de calcio y su posterior utilización.

Preparación de películas plásticas

El acople del quitosano con la cáscara de huevo pulverizada y quitosano con carbonato de calcio comercial, se realizará por medio de una reacción de injerto uniendo el polisacárido a los minerales existentes¹¹ al ser mezclados entre sí en un medio ácido diluido y vertidos en recipientes planos plásticos, obteniéndose el polímero en forma de películas plastificadas.

Caracterización del material

Se determinará la resistencia a la tracción, dureza, densidad, comportamiento frente al agua¹²; además se realizará Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), Análisis termogravimétrico (TGA)¹³ y Análisis en Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a muestras de películas plastificadas compuestas.

Resultados

Obtenidos

- Obtención de quitosano a partir del micelio del hongo *Aspergillus Níger* con un rendimiento del 2%.
- Identificación del quitosano por medio de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Análisis termogravimétrico (TGA)

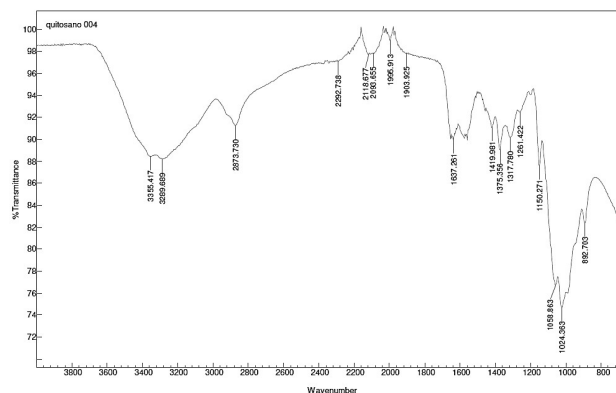


Figura 1. Espectro de infrarrojo de Quitosano experimental

Esperados

- Obtener películas compuestas por quitosano y la cáscara de huevo y caracterizarlas.
- Mostrar la viabilidad de la utilización de residuos en la generación de nuevos productos.

Conclusiones

La utilización del quitosano y cáscara de huevo como componentes del polímero son una buena alternativa debido a sus características y usos.

Los procesos para la elaboración del polímero no requieren del uso de metodologías desconocidas y con mayor grado de dificultad.

Referencias

- Rinaudo, M. (Junio de 2006). Chitin and Chitosan: Properties and applications. *Progress in polymer Science*(31), 603-632.
- Van den Broek, L. a. M., Knoop, R. J. I., Kappen, F. H. J., & Boeriu, C. G. (2015). Chitosan films and blends for packaging material. *Carbohydrate Polymers*, 116, 237-242. doi:10.1016/j.carbpol.2014.07.039
- Shahlaei, M., Pourhossein, A., Drug, N., Club, Y. R., & Branch, K. (2013). Biomass of *Aspergillus Niger* : Uses and Applications, 2(1), 66-72.
- Gustavo Muñoz, Carlos Valencia, Nora Valderruten, Eduardo Ruíz-Durántez, Fabio Zuluaga. (2015). Extraction of chitosan from *Aspergillus niger* mycelium and synthesis of hydrogels for controlled release of betahistine. *Reactive & Functional Polymers*, 2
- Bootklad, M., & Kaewtatip, K. (2013). Biodegradation of thermoplastic starch/eggshell powder composites. *Carbohydrate Polymers*, 315-320.
- Paz N., J., Galvis, R., Vargas Z., R., & Agudelo H., A. (2012). Caracterización de quitina y quitosano obtenidos a partir de residuos de camarón y micelio de *Aspergillus niger*. *Acta Agronomica*, 81-82.
- Romero Peñaloza, E. L. (2011). *Obtención de hidrogeles de quitosano a partir del micelio de Aspergillus niger y su estudio en la liberación controlada de cefalexina*. Santiago de Cali: Universidad del Valle, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas.
- Balanta, D., Grande, C. D., & Zuluaga, F. (2010). Extracción, identificación y caracterización de quitosano del micelio de *aspergillus niger* y sus aplicaciones como material bioadsorbente en el tratamiento de aguas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 297-316.
- Parada, L. G., Miranda, R., & Salvador, S. (2004). Caracterización de quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5(1), 1-16
- Intharapat, P., Kongnoo, A., & Kateungngan, K. (March de 2013). The potential of chicken eggshell waste as a Bio-filler filled epoxidized natural rubber (ENR) Composite and its properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 245-258.
- Chávez H., A. J. (2013). *Obtención de películas de quitosano a partir de la quitina proveniente de desechos de la industria cangrejera*. Maracaibo, Venezuela: Universidad del Zulia (LUZ), Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química.
- Meneses, J., Corrales, C. M., & Valencia, M. (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir de almidón del yuca. *Revista EIA*, 57-67.
- Ruiz, G., Montoya, C., & Paniagua, M. (2009). Degradabilidad de un polímero de almidón de yuca. *Revista EIA*, 67-78.



Los bionanocompuestos: una alternativa novedosa para la conservación de alimentos

Carlos David Grande Tovar¹

¹ Colombiano, Ph.D Programa de Ingeniería Agroindustrial, Universidad de San Buenaventura, A.A. 7154, Cali. cdgrantovar@usbcali.edu.co

Resumen

Los bionanocompuestos son una alternativa emergente de una nueva era de materiales con excelentes propiedades mecánicas, térmicas, de permeabilidad a gases y a la humedad, pero sobre todo, biodegradables y biocompatibles. Pueden combinar una matriz basada en un biopolímero con nanopartículas, nanotubos y nanoláminas, con el fin de mejorar las propiedades de los materiales. Dentro de los bionanocompuestos más estudiados se encuentran aquellos basados en quitosano y en nanoarcillas, especialmente en el campo de la medicina. Sin embargo, la industria de los empaques de alimentos enfrenta grandes desafíos que aún no han podido ser solventados, y los bionanocompuestos, por sus propiedades mencionadas y su biocompatibilidad, toxicidad nula y biodegradabilidad, tienen un panorama promisorio en este campo.

Introducción

Actualmente muchos materiales empleados para la industria de empaques de alimentos no son biodegradables lo cual genera una gran cantidad de contaminación por su acumulación en el planeta, que afecta en forma negativa los ecosistemas. Por esa razón se han empleado biopolímeros que buscan mitigar el problema de la contaminación ambiental y la preservación de los alimentos al mismo tiempo. Sin embargo, los biopolímeros son bien conocidos por sus pobres propiedades mecánicas, de barrera a la humedad y estabilidad térmica; deficiencias que elevan los costos de producción y procesamiento (Bharadwaj, 2001; Koh *et al.*, 2008; Pandey *et al.*, 2005; Scott, 2000; A. Sorrentino, Tortora, & Vittoria, 2006), lo cual se ha intentado resolver utilizando rellenos para generar materiales compuestos. Actualmente, el uso de nanorrellenos es un tema de alto interés, pues al reducir las dimensiones del relleno, se maximiza la posibilidad de interacción con la matriz polimérica, mejorando notablemente las propiedades del material producto de una mayor interacción entre

las dos fases (Weiss, Takhistov, & McClements, 2006). Adicionalmente, los nanorrellenos pueden proveer propiedades adicionales que no estaban presentes en el material utilizado previamente, como propiedades antioxidantes, antimicrobianas, protección a la degradación por parte de la luz ultravioleta, inmovilizadores de enzimas, sensores de degradación, etc., haciéndolos muy atractivos para la industria de los alimentos (Azeredo, 2009; Rhim, Park, & Ha, 2013; A. Sorrentino *et al.*, 2006; Andrea Sorrentino, Gorrasi, & Vittoria, 2007). Dentro de los bionanocompuestos más estudiados para empaques de alimentos se encuentran los derivados de almidón y celulosa, el ácido poliláctico, el polisuccinato de butileno y el polihidroxibutirato. Por otra parte, los nanorrellenos más empleados han sido nanoarcillas de sílica tales como la montmorinilita y la kaolinita (Suprakas Sinha Ray & Bousmina, 2005). Un gran reto que permanece aún presente es lograr una excelente dispersión y compatibilidad de los nanorrellenos dentro de la fase continua polimérica (Rhim *et al.*, 2013). Los nanocompuestos son mezclas de polímeros con aditivos orgánicos e inorgánicos que tiene al menos una dimensión en la escala nanométrica, con diferentes geometrías (esferas, fibras, partículas), que generan un incremento en el rendimiento de las propiedades mecánicas, de barrera frente a diversos gases y solventes, además de disminuir la densidad, mejorar la transparencia, el flujo y la posibilidad de ser reutilizados brindando grandes ventajas frente a los materiales compuestos o a los polímeros puros (Alexandre & Dubois, 2000; Catherine *et al.*, 2012; Giannelis, 1996; S. Sinha Ray & Okamoto, 2003). Por otra parte, las excelentes propiedades físicas, mecánicas, y ópticas de los nanomateriales derivados del grafeno, como el óxido de grafeno, los hace muy atractivos para ser empleados como nanorrellenos en nanocompuestos con biopolímeros como el quitosano, para incrementar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera. Adicionalmente, los nanomateriales derivados del grafeno, han demostrado que tienen excelentes propiedades antimicrobianas que serán adicionadas en el nanocompuesto en el que sea introducido (Stankovich *et al.*, 2006).

Metodología

Todos los reactivos fueron adquiridos de Aldrich a menos que se diga lo contrario. El óxido de grafeno fue preparado por un método modificado de Hummers como se reportó previamente (Catherine *et al.*, 2012). Las películas de quitosano se prepararon de acuerdo con

el método reportado por Shao *et al.* (2013) modificando la temperatura de entrecruzamiento de 100 °C a 120 °C únicamente, y adicionando la cantidad necesaria de óxido de grafeno para completar concentraciones de 0.1%, 0.25%, 0.4% y 0.6% (p/p) respecto al quitosano. La caracterización se llevó a cabo por espectroscopía de infrarrojo (datos sin publicar) (espectrómetro Agilent Cary 680 FTIR) y se determinaron las propiedades mecánicas con un analizador mecánico (Shimadzu EZ-LX, Japan), bajo la norma ASTM D882-12. Finalmente, las propiedades antimicrobianas fueron determinadas con ayuda de un microscopio de fluorescencia, mediante el método de conteo de células vivas y muertas (Catherine *et al.*, 2012). El espesor de las películas fue determinado usando un micrómetro digital Mitutoyo Digimatic. Las propiedades superficiales fueron determinadas por medio de la técnica de ángulo de contacto acuoso estático (KSV CAM 200 instrument, KSV Ltd.).

Resultados

La efectiva dispersión del nanorrelleno en la matriz polimérica y la homogeneidad del material se pueden evidenciar en los resultados de las pruebas mecánicas realizadas (el espesor y el ángulo de contacto), pues se observa que la matriz sigue conservando su carácter hidrofóbico a pesar de la presencia del GO, lo cual se explica por los enlaces covalentes hidrofóbicos que se forman entre los grupos epóxido del GO y los grupos amino libre del quitosano, los cuales además, refuerzan el material como se ve en el aumento de la resistencia a la rotura de 32.4 ± 6.2 MPa a 52.0 ± 22.4 MPa entre el quitosano sin GO y el quitosano con 0.1% de GO, aunque también se observa una disminución considerable en la elongación del material.

La actividad antimicrobiana de las películas de quitosano/óxido de grafeno se determina con el análisis de imágenes de células vivas y muertas con microscopio de fluorescencia frente a cepas de bacterias de *E. coli* y *B. subtilis*, como se observa en la Tabla 2. Se obtuvieron porcentajes de inactivación más altos a medida que se incrementó la cantidad de óxido de grafeno en las películas del nanocompuesto CF-GO (0.4% y 0.6%). Las inactivaciones más altas se obtuvieron con CF-GO (0.6%) *E. coli* (22.83%) y *B. subtilis* (54.93%).

**Tabla 1.** Propiedades superficiales y mecánicas de las películas de los nanocompuestos.

Muestra (% OG)	Ángulo de contacto (°)	Espesor (μm)	Resistencia a la rotura (Mpa)	Elongación (%)	Módulo de Young (Mpa)
0	88.53 ± 2.38 a	48 ± 4.2 b	32.4 ± 6.2 c	8.4 ± 1.2 a	22.7 ± 1.2 b
0.1	91.28 ± 3.39 a	52 ± 6.9 b	52.0 ± 22.4 b	0.9 ± 0.8 b	6471.6 ± 1775.5 a
0.25	89.58 ± 2.24 a	54 ± 4.8 a,b	69.6 ± 15.9 a	1.5 ± 1.9 b	6879.0 ± 2011.7 a
0.4	91.84 ± 3.97 a	59 ± 4.9 a	62.7 ± 21.2 a	3.0 ± 2.2 b	5936.3 ± 1112.8 a
0.6	93.43 ± 1.94 a	65 ± 9.4 a	43.2 ± 14.8 a	0.9 ± 0.3 b	5843.7 ± 1485.0 a

Los datos presentados son el promedio de seis análisis con su respectiva desviación estándar. Los promedios de los análisis fueron comparados por medio de un Test de Duncan. Los valores con diferente letra en una misma columna son significativamente diferentes (α : 0.05).

Tabla 2. Porcentaje de inactivación de *E.coli* y *B. subtilis* con películas del nanocompuesto de CF-GO.

Muestra (% GO)	Porcentaje de inactivación (%)	
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
0	1.04 ± 1.61 d	1.25 ± 1.42 d
0.1	3.09 ± 2.98 d	N.D.
0.25	7.09 ± 2.73 c	7.51 ± 2.54 c
0.4	12.21 ± 4.6 b	22.69 ± 7.93 b
0.6	22.83 ± 4.48 a	54.93 ± 13.35 a

Los datos presentados son el promedio de 18 análisis con su respectiva desviación estándar. Los promedios de los análisis fueron comparados por medio de un Test de Duncan. Los valores con diferente letra en una misma columna son significativamente diferentes (α : 0.05).

Conclusiones

En este trabajo se prepararon efectivamente películas del nanocompuesto de quitosano/óxido de grafeno, cuyas propiedades mecánicas y estabilidad térmica fueron mucho más elevadas que el quitosano sin nanorrelleno. Los resultados del análisis de la resistencia a la rotura muestran un incremento elevado con la introducción de GO aunque con un sacrificio en la elasticidad del material lo cual una excelente dispersión e interacción del nanorrelleno con la matriz polimérica en el nanocompuesto. Por otra parte, los análisis antimicrobianos del material demuestran que posee excelente capacidad de inhibición frente a cepas de *E. coli* y *B. subtilis*, siendo esta inhibición dependiente de la cantidad de óxido de grafeno presente en la película. En trabajos futuros se explorará el mecanismo de inhibición microbiana del material y sus propiedades de barrera, con el fin de confirmar su aplicabilidad en la industria de empaques de alimentos.

Referencias bibliográficas

- Alexandre, Michael, & Dubois, Philippe. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1-63.
- Azeredo, Henriette M. C. de. (2009). Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 42(9), 1240-1253.
- Bharadwaj, R. K. (2001). Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 34(26), 9189-9192.
- Catherine, M. Santos, Joey, Mangadlao, Farid, Ahmed, Alex, Leon, Rigoberto, C. Advincula, & Debora, F. Rodrigues. (2012). Graphene nanocomposite for biomedical applications:

- p fabrication, antimicrobial and cytotoxic investigations.
- Nanotechnology*
- , 23(39), 395101.
- Giannelis, E. P. (1996). Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, 8(1), 29-35.
- Koh, H. C., Park, J. S., Jeong, M. A., Hwang, H. Y., Hong, Y. T., Ha, S. Y., & Nam, S. Y. (2008). Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes. *Desalination*, 233(1-3), 201-209.
- Pandey, Jitendra K., Kumar, A. Pratheep, Misra, Manjusri, Mohanty, Amar K., Drzal, Lawrence T., & Palsingh, Raj. (2005). Recent Advances in Biodegradable Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(4), 497-526.
- Rhim, Jong-Whan, Park, Hwan-Man, & Ha, Chang-Sik. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1629-1652.
- Scott, Gerald. (2000). 'Green' polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 68(1), 1-7.
- Shao, Lu, Chang, Xiaojing, Zhang, Yongling, Huang, Yifeng, Yao, Yuhuan, & Guo, Zhanhu. (2013). Graphene oxide cross-linked chitosan nanocomposite membrane. *Applied Surface Science*, 280, 989-992.
- Sinha Ray, S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 28(11), 1539-1641.
- Sinha Ray, Suprakas, & Bousmina, Mosto. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50(8), 962-1079.
- Sorrentino, A., Tortora, M., & Vittoria, V. (2006). Diffusion behavior in polymer-clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 44(2), 265-274.
- Sorrentino, Andrea, Gorrasi, Giuliana, & Vittoria, Vittoria. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 18(2), 84-95.
- Stankovich, Sasha, Dikin, Dmitriy A., Dommett, Geoffrey H. B., Kohlhaas, Kevin M., Zimney, Eric J., Stach, Eric A., . . . Ruoff, Rodney S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), 282-286.
- Weiss, Jochen, Takhistov, Paul, & McClements, D. Julian. (2006). Functional Materials in Food Nanotechnology. *Journal of Food Science*, 71(9), R107-R116.
- Zuo, Ping-Ping, Feng, Hua-Feng, Xu, Zhi-Zhen, Zhang, Ling-Fan, Zhang, Yu-Long, Xia, Wei, & Zhang, Wen-Qing. (2013). Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films. *Chem Cent J*, 7(1), 39-39.



Efecto de la morfología y composición química de andamios poliméricos sobre el crecimiento de células musculares lisas

Alida Ospina Orejarena¹
Atlántida Margarita Raya Rivera²
Diego Ricardo Esquiliano Rendon²
Alfredo Maciel Cerda¹
Ricardo Vera Graziano¹

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México,
México D.F.

² Laboratorio de Ingeniería de Tejidos, Hospital
Infantil de México Federico Gómez, México D.F.

E-mail: aorejarena@gmail.com.

Resumen

En este estudio se utilizaron diferentes soluciones de poli (ácido láctico) (PLA), colágena (COL) y elastina (ELAS) para la fabricación de andamios de microfibras y nanofibras mediante la técnica de electrohilado. Posteriormente, células musculares lisas de vejiga de conejo neozelandés fueron sembradas en los andamios de PLA, PLA-COL(30:1), PLA-ELAS(30:1), y PLA-COL-ELAS(60:1:1) *in vitro*. La viabilidad y proliferación celular sobre los andamios fue determinada mediante el ensayo de MTT (bromuro de 3-(4,5-dimetil-2-tiazolil)-2,5-difeniltetrazólico) al primer día, tercer día y séptimo día de cultivo. La morfología y el diámetro promedio de las fibras de los andamios fue determinado mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y con ayuda del software Image J. Los resultados mostraron que el diámetro promedio de las fibras de los andamios que contenían COL y ELAS fue menor al obtenido en las fibras del andamio de PLA. En todos los andamios se observó la adhesión de células musculares lisas, sin embargo el andamio de PLA-COL-ELAS presentó la mayor velocidad de proliferación celular.

Introducción

La Ingeniería de Tejidos (IT) emerge como una alternativa en el manejo de enfermedades donde el tratamiento quirúrgico presenta una tasa alta de morbilidad y mortalidad en los pacientes. La IT se basa en el uso de andamios que sirven de soporte para el crecimiento de células, y que una vez formado el constructo (andamio+células) *in vitro*, se implanta en el paciente para promover la regeneración del tejido dañado¹. Una de las enfermedades con mayor prevalencia en la población general es la incontinencia fecal, y aún no hay tratamientos con resultados positivos a largo plazo². Aplicar los conceptos de la IT permitirá ofrecer una nueva posibilidad para tratar esta enfermedad. Por lo tanto, el objetivo de este estudio es seleccionar un andamio electrohilado³ que permita el crecimiento de células musculares lisas y presente una

velocidad de proliferación celular alta. Se espera que con estas características, el andamio a futuro pueda ser aplicado para guiar la regeneración de un esfínter dañado.

Materiales y métodos

Materiales

Poli (ácido láctico) (PLA) (Natureworks 2002D), colágena (COL) tipo I y elastina (ELAS) (Elastin Products Company, Inc.). Trifluoroetanol (TFE), dimetilsulfoxido (DMSO) y bromuro de 3-(4,5-dimetil-2-tiazolil)-2,5-difeniltetrazólico (MTT) (Sigma-Aldrich Chemical Company). Medio de cultivo Eagle modificado de dulbecco (DMEM), suero fetal bovino (SFB), y solución salina amortiguada por fosfatos (PBS) pH 7.4 (Gibco).

Fabricación y caracterización de los andamios electrohilados.

Se prepararon soluciones de PLA(100), PLA-COL(30:1), PLA-ELAS(30:1), y PLA-COL-ELAS(60:1:1) utilizando como disolvente TFE. Posteriormente, cada una de estas soluciones fue transferida a jeringas de plástico de 5 ml de capacidad, con agujas de 0.7 mm de diámetro y adaptadas a una bomba de inyección (Syringe Pump, NE-1600). Se usó un flujo de inyección de 0,4 ml/h. Se aplicó un voltaje de 11 kV mediante una fuente de alimentación de alto voltaje (Glassman High Voltage, EH60). La distancia entre la aguja y el colector se fijó en 22 cm. Se utilizó una placa circular (Diámetro=10 cm) de aluminio como colector. La caracterización química de los diferentes andamios se llevó a cabo por espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (ATR-FTIR). La morfología de las nanofibras y microfibras de los andamios se estudió por medio de MEB y se analizaron las micrografías con ayuda del software Image J⁴, para determinar el diámetro promedio de las fibras.

Cultivo celular in vitro de células musculares lisas en los andamios electrohilados.

Se sembraron 6250 células musculares lisas aisladas de la vejiga de conejos neozelandeses, sobre los andamios fabricados (área=0.6 cm²) y se mantuvieron en condiciones de cultivo estándar en

cajas de 24 pozos. Se evaluó la viabilidad celular por medio del ensayo de MTT⁵ al primer día, tercer día y séptimo día de cultivo. De manera general, las células sembradas en los andamios se incubaron con el reactivo MTT durante 4h y posteriormente se adiciono DMSO para solubilizar el producto de reacción. Las muestras fueron analizadas en un lector de placas a una longitud de onda de 540 nm y 690 nm. Esta evaluación se realizó por triplicado para cada andamio. La morfología de las células sobre los andamios se caracterizo por medio de MEB.

Resultados

Caracterización de andamios por MEB Y FTIR

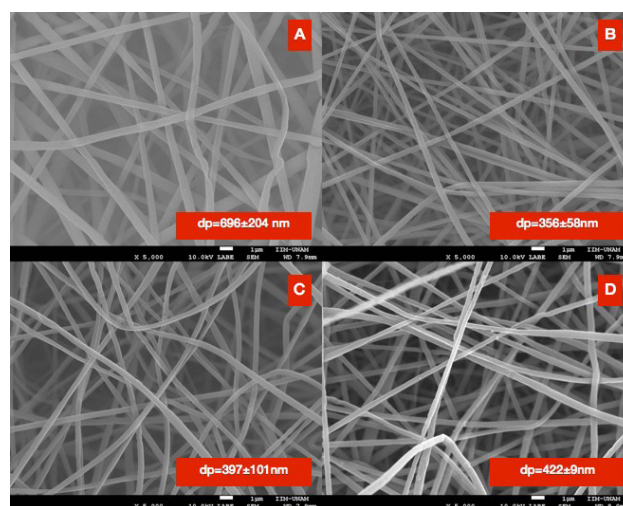


Figura 1. Micrografías de MEB de andamios electrohilados de: a)PLA, b)PLA-COL, c)PLA-ELAS y d)PLA-COL-ELAS.

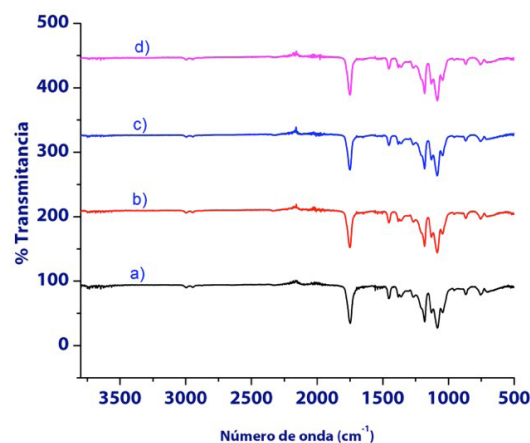


Figura 2. Espectro FTIR de andamios electrohilados de: a)PLA, b)PLA-COL, c)PLA-ELAS y d)PLA-COL-ELAS.



Ensayo de MTT

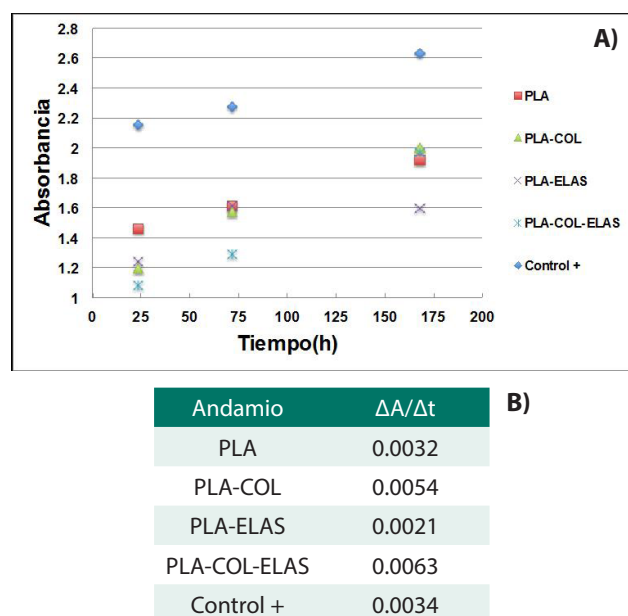


Figura 3. a) Viabilidad y proliferación celular en los andamios, b) Velocidad de proliferación= $\Delta A/\Delta t$.

Caracterización de andamios cultivados por MEB.

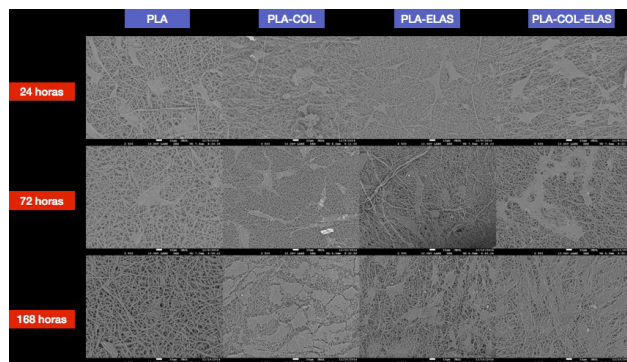


Figura 4. Micrografías de MEB de andamios cultivados con células musculares lisas durante 7 días.

Discusión y conclusiones

El diámetro promedio de las fibras de los andamios que contenían COL y ELAS fue menor al obtenido en las

fibras del andamio de PLA. La presencia de ELAS en los andamios aumenta la variación en el diámetro promedio de las fibras. Por otra parte, debido a la baja concentración de COL y ELAS en los andamios, los espectros de FTIR no presentan muchas diferencias en la intensidad de las bandas características de los grupos amida. En todos los andamios se observa la adhesión de células musculares lisas y el andamio de PLA-COL-ELAS presenta la mayor velocidad de proliferación celular. Se infiere que el factor más influyente en el crecimiento de las células fue el diámetro promedio de las fibras de cada uno de los andamios. La adhesión de la mayoría de las células en el andamio de PLA-COL fue en la superficie, debido a que este presenta unas fibras de menor diámetro, lo que disminuye la porosidad del andamio, lo cual no permite que las células se infiltren en él, como sí se observa en el andamio de PLA-COL-ELAS.

Referencias

- Ma, P. X. Biomimetic materials for tissue engineering. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 60, 184–198 (2008).
- Dorcaratto, D., Martínez-Vilalta, M. & Parés, D. [Current indications, surgical technique and results of anterior sphincter repair as a treatment of faecal incontinence]. *Cirugía española* 87, 273–81 (2010).
- Reneker, D. H. & Yarin, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer (Guildf)*. 49, 2387–2425 (2008).
- Burger, W. & Burge, M. J. Principles of Digital Image Processing. *Princ. Digit. Image Process.* 5, 1–24 (2009).
- Ferrari, M., Fornasiero, M. C. & Isetta, a. M. MTT colorimetric assay for testing macrophage cytotoxic activity in vitro. *J. Immunol. Methods* 131, 165–172 (1990).

La pirólisis como herramienta de tratamiento y valorización de residuos plásticos

Omar Dario Gutiérrez Flórez¹

¹ Colombiano, Grupo de Investigación Alquimia, Facultad de Ciencias Exactas y Aplicadas, Instituto Tecnológico Metropolitano, Medellín, omargutierrez@itm.edu.co

Resumen

Este trabajo ilustra las cualidades de la operación de la pirólisis (térmica vs. catalítica) como una prometedora opción para la gestión de residuos plásticos tomando como resinas modelo matrices de polietileno de alta densidad puras, y compuestas con nanotubos de carbono. La gama de hidrocarburos obtenidos (C_3 - C_{19}) con la pirólisis catalítica, propios del rango de las gasolinas, valida el potencial de valorización de los desechos plásticos que tiene esta alternativa de reciclaje químico.

Introducción

Los polímeros commodities se han consolidado como un bien de consumo indispensable en nuestra sociedad, contando cada vez con mejores y nuevas propiedades (termo-mecánicas, eléctricas, de barrera, etc.) gracias a su modificación con diversas nanopartículas (nanotubos de carbono (NTC), arcillas, etc.), (García, Hoyos, Guzmán, & Tiemblo, 2009; Mittal, 2009). Los *commodities* representan el 50% de la demanda mundial y su consumo en los últimos 50 años ha aumentado de 7 Mton a 300 Mton. Este exponencial consumo, la baja biodegradabilidad y la falta de incentivos para el buen manejo de sus desechos domésticos e industriales (DDI), ha desencadenado una importante acumulación de plásticos en el mundo entero con graves impactos socio-ambientales. Para tratar este problema se han ideado diferentes métodos de reciclaje entre los que se encuentran la reutilización, el reciclaje mecánico, la recuperación energética y el reciclaje químico (Brems, Dewil, Baeyens, & Zhang, 2013). De este último, ha cobrado gran interés la pirólisis catalítica debido a que en su implementación no es necesario separar los tipos de desechos plásticos permitiendo además, modular el rendimiento y distribución de los productos obtenidos a partir de los DDI, posibilitando la obtención de vectores energéticos y la recuperación de insumos o materias primas con alto valor agregado. En este escenario, tomando como commodity de estudio, polietileno de alta densidad (HDPE), por ser uno de los principales constituyentes de los



DDI, este trabajo compara el rendimiento y distribución de los productos obtenidos en la pirólisis térmica y catalítica de HDPE puro anexando, además, por primera vez en este tipo de estudios, el caso de nanocompositos HDPE-NTC, dado el gran interés que estos sistemas han suscitado por sus destacadas propiedades termo-mecánicas y eléctricas (El Achaby & Qaiss, 2013).

Metodología

Empleando HDPE (MFI = 8 g/10 min, Ipiranga Petroquímica) y nanotubos de carbono multipared (Baytubes C150P, Bayer Material Science AG), se prepararon mezclas en fundido (170 °C y 110 rpm por 15 min) en un equipo Brabender (Plasticorder) de doble tornillo empleando porcentajes p/p de 3 (HDPE3NTC) y 6 (HDPE6NTC) % de NTC. Las mezclas obtenidas fueron peletizadas, molidas y tamizadas (tamaños inferiores a 250 μ m) y, mediante un reactor semibatch tipo U de pyrex inmerso en un horno tubular, sometidas a pirólisis (atmósfera de nitrógeno) térmicas o catalíticas a 450 °C/40 min utilizando una carga de 30% p/p de mordenita protonada (H-MOR) como catalizador. Los productos generados durante las pirólisis fueron colectados por condensación en una expansión (trampa para ceras) y en un colector inmerso en un baño de hielo/sal a aprox. -5 °C (trampa para líquidos), mientras que los gases fueron almacenados en bolsas de muestreo tedlar (1.5 L). Los productos se clasificaron como (Al-Salem & Lettieri, 2010): gases (C_1 - C_4), líquidos (C_5 - C_{10}), ceras (C_{10} - C_{40}) y "sólidos remanentes (SR)" (C_{40} < compuestos). Los "SR" son la mezcla de los residuos sólidos carbonosos y del conjunto de oligómeros provenientes de la matriz polimérica original. El rendimiento de los "SR" y de los condensables (ceras+líquidos) se calculó con los cambios de masa en el reactor, expansión y colector, antes y después de cada reacción, mientras que el rendimiento de los gases se estimó con un balance de masa. La composición de los gases y condensables se determinó mediante cromatografía gaseosa (Shimadzu GC-2010 con detector FID).

Resultados

Para la matriz de HDPE pura, con la pirólisis térmica (Figuras 1a y c) se genera un amplio espectro de productos mientras que la pirólisis asistida con la H-MOR propició una mayor conversión y una mayor selectividad (compuestos C_3 - C_{19}) en los productos de degradación (Figuras 1a y b). Esta zona de selectividad resulta interesante considerando

que el rango de las gasolinas comerciales se sitúa entre los C_4 's y C_{12} 's. Lo anterior muestra como la H-MOR reduce la demanda energética de las termodegradaciones, y como, el uso de catalizadores abre la posibilidad de modificar/sintonizar la distribución de los productos obtenidos en comparación a la pirólisis térmica.

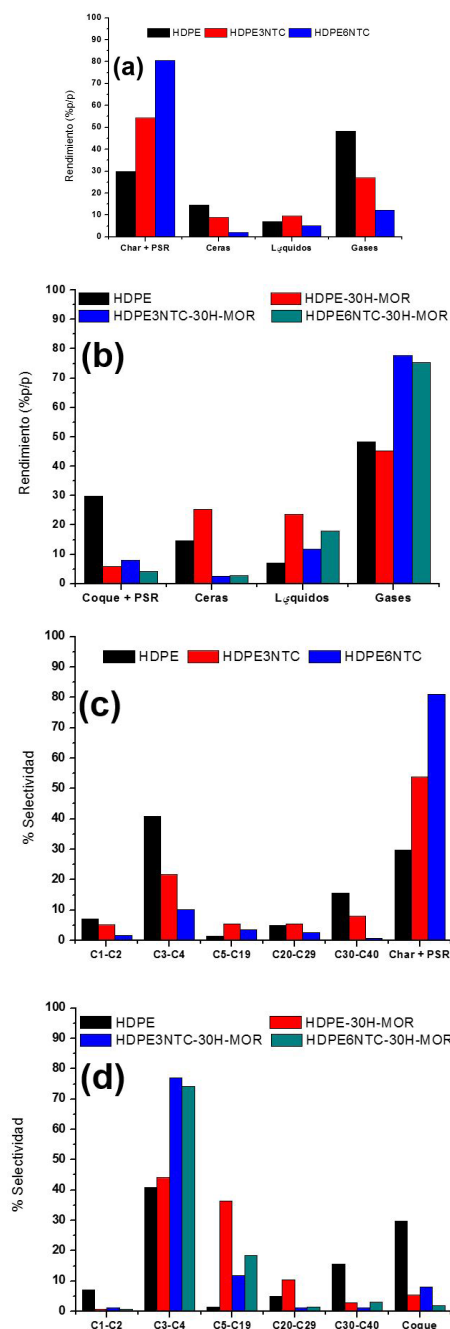


Figura 1. Rendimiento de las fracciones obtenidas en las pirólisis térmica (a) y catalítica (b). Composición de los productos obtenidos en las pirólisis térmica (c) y catalítica (d).

Respecto a los nanocompositos HDPE-NTC, puede notarse (Figura 1a) el efecto termo-estabilizante que los NTC le otorgan a la matriz polimérica (pirólisis térmica) en términos del incremento en el rendimiento de la fracción “Char + PSR”. Este comportamiento puede explicarse considerando que si bien los NTC tienen un carácter parcial sp^3 , su hibridación característica, sp^2 , los dota de una alta afinidad electrónica dada la gran cantidad de electrones p en su estructura electrónica. Esto hace que los NTC puedan interactuar con los radicales libres que van surgiendo en el transcurso de la pirólisis térmica, interrumpiendo las reacciones de propagación de los radicales intermediarios (Chrissafis & Bikiaris, 2011) y aumentando con esto el rendimiento de la fracción “Char + PSR”.

En la pirólisis catalítica la presencia de los NTC provoca un sobrecraqueo aumentando el rendimiento de los líquidos y gases obtenidos (Figuras 1b y d). En particular, la destacada tendencia a la gasificación de los compositos HDPE-NTC, puede ser de gran utilidad dada su marcada selectividad hacia los gases combustibles C_3 - C_4 's; los cuales pueden usarse en ciclos de co-generación y/o autoconsumo pensando en la instalación y puesta en marcha de una planta de reciclaje químico vía pirólisis catalítica. El sobrecraqueo en la pirólisis catalítica de los sistemas HDPE-NTC, es producto del efecto de barrera tortuosa que los nanotubos (Goodarzi, Shadakhtar, Sirousazar, & Mortazavi, 2013), con su alta razón de aspecto, generan en la matriz polimérica fundida, el cual restringe el paso de los productos de la pirólisis hacia la interfase líquido-gas aumentando el tiempo de contacto y de reacción con la H-MOR.

Conclusiones

La posibilidad de reducir los costos energéticos en la pirólisis catalítica de resinas poliméricas, y el potencial de orientar los productos de la termodegradación hacia gases y líquidos de valor comercial, hacen de esta opción de reciclaje químico una apuesta promisorio al tratamiento y valorización de residuos plásticos.

Referencias

- Al-Salem, S. M., & Lettieri, P. (2010). Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 88(12), 1599–1606.
- Brems, A., Dewil, R., Baeyens, J., & Zhang, R. (2013). Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route. *Natural Science*, 05(06), 695–704.
- Chrissafis, K., & Bikiaris, D. (2011). Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica Acta*, 523(1-2), 1–24.
- El Achaby, M., & Qaiss, a. (2013). Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Materials & Design*, 44, 81–89.
- García, N., Hoyos, M., Guzmán, J., & Tiemblo, P. (2009). Comparing the effect of nanofillers as thermal stabilizers in low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 94(1), 39–48.
- Goodarzi, V., Shadakhtar, A., Sirousazar, M., & Mortazavi, M. (2013). Effects of cylindrical and sheet types of nanoparticles on thermal properties and chain folding free energy of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32(11), 846–859.
- Mittal, V. (2009). Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review. *Materials*, 2(3), 992–1057.



Cementación sólida a un acero al carbono AISI/SAE 1045

Resumen

El presente trabajo estudia la influencia de la capa superficial cementada en un acero AISI/SAE 1045 con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas, debido a que con los tratamientos térmicos tradicionales no se alcanza una alta dureza superficial, lo que conlleva a cortar la vida útil del material. Este trabajo corresponde a los resultados exploratorios preliminares (sin repeticiones) de un diseño experimental más grande. Para esto se lleva a cabo un proceso termoquímico llamado cementación, llevando el acero a temperatura de 925 °C para que se dé el efecto de cementación y posteriormente se realizaron procesos de temple y revenido, con el propósito de crear una capa superficial dura manteniendo un núcleo tenaz en las piezas de acero al carbono AISI/SAE 1045. La cementación sólida se hizo en tres tiempos diferentes t_1 , t_2 y t_3 , y posteriormente se realizó la caracterización de la microestructura, espesor de capa cementada, ensayo de pin on disk y microdureza vickers.

Leonardo J. Bellaiza R.¹
Yeison D. Clavijo R.¹
Karen Galíndez J.¹
Gino A. Garzón¹
Luisa F. Quintero L.¹
Hugo F. Martínez²
Baudin Seth E.³

¹ Tecnología Análisis de Materiales para la Industria, Semilleros de Investigación.

² Grupo de Investigación en Materiales y Productos (GIDEMP), correo: martinezh@misena.edu.co

³ Tecnología Análisis de Materiales para la Industria.

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

Introducción

El acero al carbono AISI/SAE 1045, posee un nivel medio de resistencia mecánica y tenacidad a bajo costo con respecto a los demás aceros al carbono. Baja soldabilidad, buena maquinabilidad y excelente forjabilidad. Ampliamente utilizado para todo tipo de piezas que requieren de dureza y tenacidad como cigüeñales, engranajes, pasadores, bielas, acoplamientos, tuercas, ejes, cadenas y manivelas, entre otras¹. Es un material de aplicación universal y gracias a su versatilidad se encuentra en sectores tales como el automotriz, el azucarero y el metalúrgico.

Tradicionalmente a este tipo de acero se le realizan tratamientos térmicos con el fin de elevar la dureza, disminuir la tenacidad y ductilidad para prolongar su vida útil. La mayor dureza que se alcanza en el temple más el

revenido se ubica entre los 58 HRC y 63 HRC². Se explora, por medio de la cementación sólida, la posibilidad de obtener capas endurecidas lo bastante altas para igualar o superar las obtenidas por el temple; para ellos se realizó una caracterización desde el punto de vista químico, microestructural, dureza y de pin on disk de la superficie endurecida. En el presente trabajo no se realizaron replicas.

Metodología

La investigación se realizó utilizando el acero AISI/SAE 1045 en forma de probetas tipo hueso y monedas maquinadas, tal como se observa en la Figura 1.



Figura 1. Probetas después de uno de los tratamientos térmicos de cementación.

La cementación sólida se llevará a cabo variando tres veces el tiempo de cementación con su respectiva repetición, utilizando una mezcla cementante compuesta por una mezcla de 50% de carbón vegetal, 30% de carbón coque, 12% de carbonato de bario y 8% de carbonato de sodio³. Se escogió la temperatura de cementación de 925 °C, después de cada tiempo establecido se baja a temperatura de temple de 830 °C y posteriormente se templea en aceite, seguido de un revenido a 180 °C por 1 h dejando enfriar lentamente en el aire hasta temperatura ambiente. Uno de los cilindros, después de transcurrido el tiempo de cementación, se dejó enfriar lentamente en el horno.

El acero AISI/SAE 1045 se caracteriza, una vez en estado de suministro y después de cada uno de los tiempos de cementación, para determinar la influencia de la capa superficial cementada en las propiedades mecánicas y tribológicas del acero.

Se obtuvo la composición química del acero AISI/SAE 1045 mediante el ensayo de espectrometría de emisión atómica bajo la norma ASTM E415-14, por medio de un espectrómetro de emisión atómica; por otro lado, para observar la estructura del material se realizó un ensayo de metalografía en un microscopio Olympus PME3; para la preparación de la muestra se siguió la norma ASTM E3-11; posterior al cementado esta técnica se usó para determinar las fases presentes en el acero y medir el espesor de la capa superficial cementada en los tres tiempos, llevado a temperatura de temple seguido de un revenido. Además, se realizó un ensayo de micro dureza Vickers bajo la norma ASTM E384-11 con un microdurómetro marca Zwick; esto con el objetivo de determinar el perfil de dureza en la sección transversal de la capa superficial cementada y el núcleo.

Para analizar y comparar las propiedades mecánicas mejoradas con el espesor de la capa superficial cementada manteniendo un núcleo tenaz, se realiza el estudio de desgaste mediante un ensayo de coeficiente de fricción en un tribómetro por medio de pin on disk, mediante el contacto y rozamiento de dos materiales entre sí. Uno en forma de disco y otro en forma de bola; por medio de este procedimiento el cual tiene velocidad regulable se puede obtener diferentes parámetros como fuerza de rozamiento y coeficiente de rozamiento.

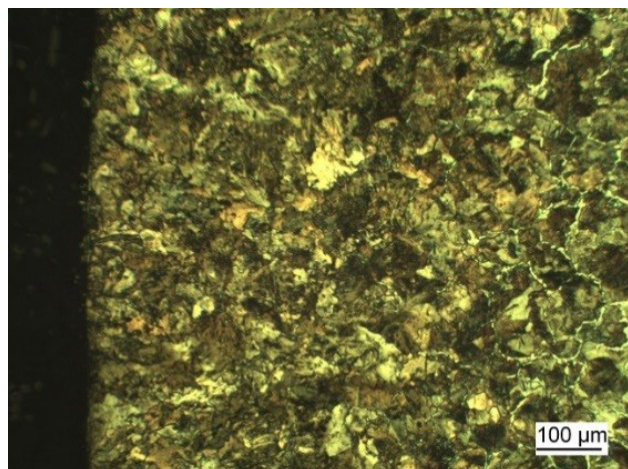
Resultados parciales

Se realizó un análisis químico al iniciar el experimento para corroborar que el acero corresponde al AISI/SAE 1045 y se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 1. Adicionalmente se midió la dureza en la sección transversal de la muestra obteniendo un valor promedio de 23,45 HRC.

El análisis metalográfico en estado de suministro reveló que el acero está compuesto por ferrita y perlita con algunas inclusiones no metálicas principalmente de sulfuro de manganeso.

**Tabla 1.** Resultado del análisis de composición química

	C	Si	Mn	P	S
Libro de la llave del acero ⁴	0,43 – 0,50	0,10 - 0,20	0,60 -0,90	Max 0,030	Max 0,050
Ensayo realizado	0,46	0,16	0,61	0,005	0,005

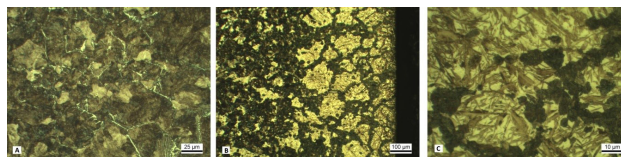
**Figura 2.** Micrografía de la sección transversal de una de las muestras del tiempo 1 sin temple.

Dos cilindros de cada uno de los tiempos, que fueron enfriados lentamente en el horno sin realizarles el temple; se usaron para cuantificar por vía óptica el crecimiento de la capa, tal como se observa en la micrografía de la Figura 2 para el tiempo 1 y los resultados de los tres tiempos en la Tabla 2.

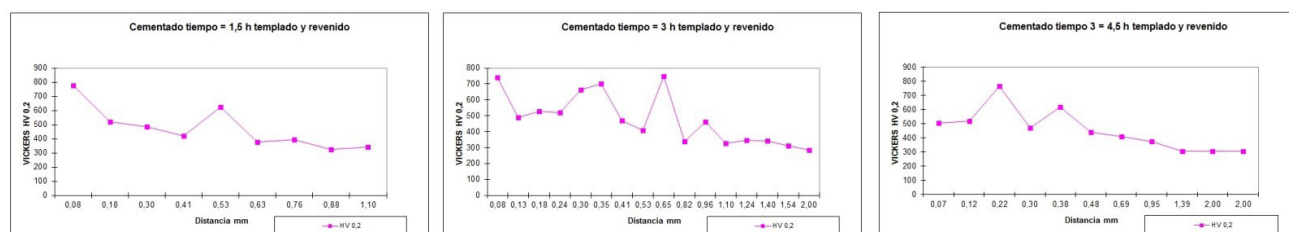
Tabla 2. Resultado de la medición del espesor de capa por vía óptica.

	tiempo 1 1h 30 min	tiempo 2 3 h	tiempo 3 4h 30 min
Espesor de capa promedio medido por medio óptico (mm)	0,581	0,676	0,987

La microestructura de las muestras templadas en los diferentes tiempos se puede apreciar en la Figura 3, la cual está compuesta en el borde en una zona cercana a la superficie por martensita y austenita retenida, con una fracción de perlita y bainita, hacia el interior de la capa el porcentaje de perlita se incrementa y muestra algo de bainita y finalmente la microestructura del núcleo está compuesta por perlita y ferrita principalmente. La muestra correspondiente al tiempo 3 presentó una reducción en el porcentaje de martensita y austenita retenida⁵.

**Figura 3.** Micrografía de la sección transversal de una de las muestras cementadas, templadas y revenidas (núcleo A, capa cementada B y borde de la capa cementada C).

Se realizó un perfil de microdureza Vickers con 0,2 kgf de carga a la sección transversal de cada una de las muestras de los diferentes tiempos, templados y revenidos obteniendo los resultados que se pueden apreciar en la Figura 4. Los cuales muestran que se logró obtener una capa con una dureza equivalente entre 62 HRC y 63 HRC, a excepción del tiempo 3 que presenta valores iniciales más bajos, los cuales son contrastados con las fases presentes en la microestructura.

**Figura 4.** Resultados de la medición de microdureza Vickers para los tres tiempos de cementación.

Para los ensayos de pin on disk se utilizó una carga 5N y 160 rpm con una contraparte del par tribológico compuesto por una esfera acero al cromo de 6 mm de diámetro; para este ensayo se midió el coeficiente de fricción (ver Tabla 3) y se observó por microscopia electrónica de barrido el decremento del ancho de la pista de desgaste para cada tiempo.

Tabla 3. Resultado de la medición del coeficiente de fricción.

	Sin tratamiento	Tiempo 1	Tiempo 2	Tiempo 3
Coeficiente de fricción	0,26	0,25	0,17	0,096

Conclusiones parciales

Se evidenció que los parámetros del tratamiento térmico y la mezcla cementante favorecen el crecimiento de la capa y están de acuerdo con el comportamiento reportado para otros aceros de cementación. La evaluación microestructural confirmó la presencia de una microestructura favorable a excepción de la muestra del tiempo 3 donde se presentan diversas fases de manera irregular y una menor concentración de martensita, que no alcanzan la dureza adecuada para aplicaciones donde se busque reemplazar el temple.

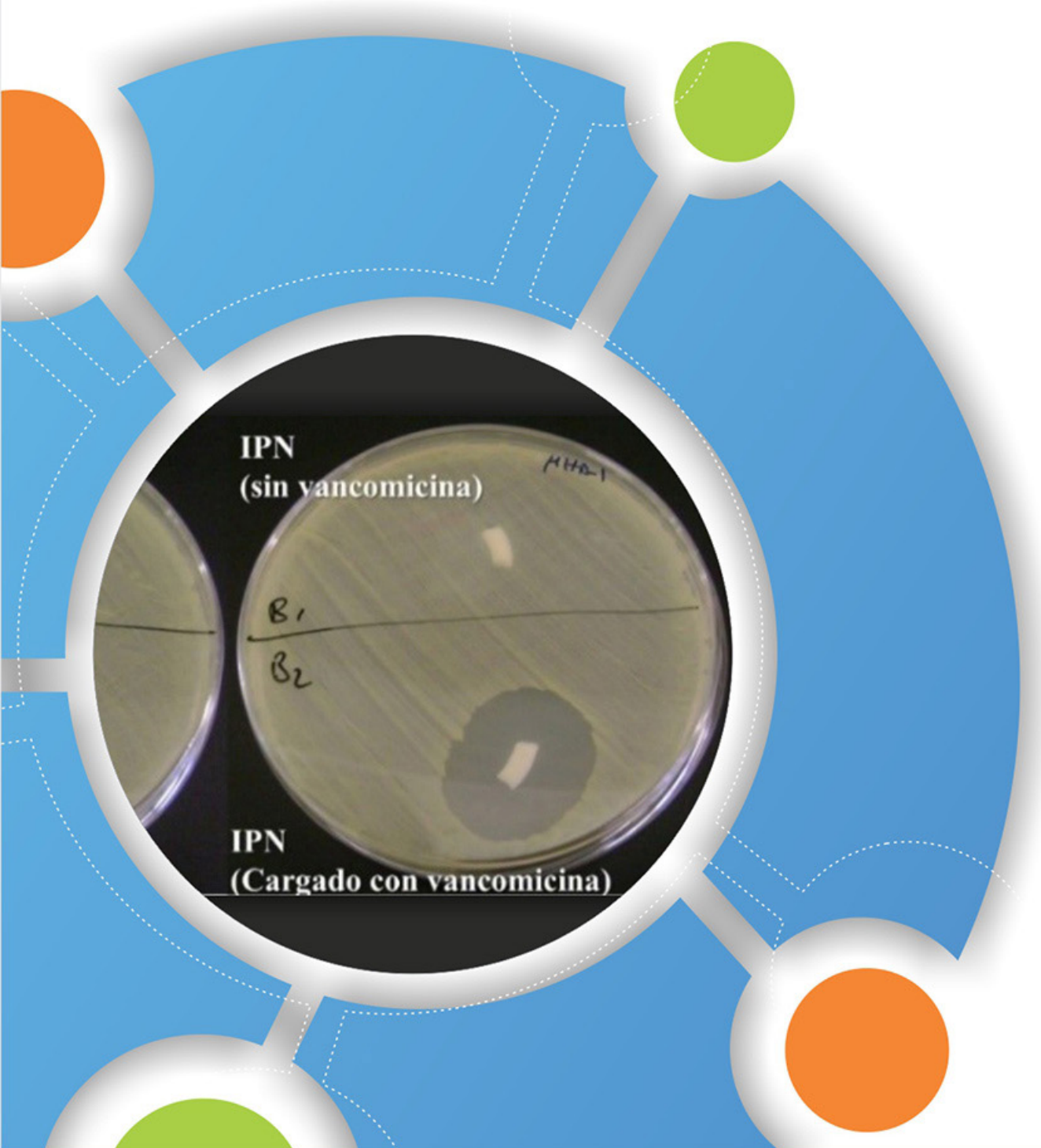
La microdureza en la capa cementada es muy similar a las obtenidas en un tratamiento térmico convencional⁶; queda por evaluar el resto de propiedades mecánicas y completar las repeticiones del experimento para confirmar las bondades del tratamiento propuesto.

Se debe evaluar el porcentaje de austenita retenida para verificar si el porcentaje generado por el tratamiento propuesto es aplicable a las piezas de aplicación industrial.

Referencias bibliográficas

- ¹ Sidney, A.H. (1998). Introducción a la metalurgia física. Mc Graw Hill. Interamericana. México D.F.
- ² Valencia, A.G. (2009). Tecnología del tratamiento térmico de los materiales. Editorial Universidad de Antioquia. Colombia.
- ³ Gómez L. F. (1991). Cementación en Medio Sólido: En Caja. Informador Técnico, No. 4.
- ⁴ Marcbach B.y Theoporheuss-stransse, (2007) Stahlschüssel la llave del acero, editorial Nachschlagewerk Stahlschüssel.
- ⁵ ASM international, Metallography and Microstructures. Volume 9 of the 9th Edition Metals Handbook. 1985
- ⁶ Robledo D. M, & Cárdenas, A. O. (2011) Evaluación de los parámetros de temple y revenido para el acero AISI/SAE1045 a escala industrial. Scientia et Technica Año XVI, No 49, Diciembre de 2011.

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)

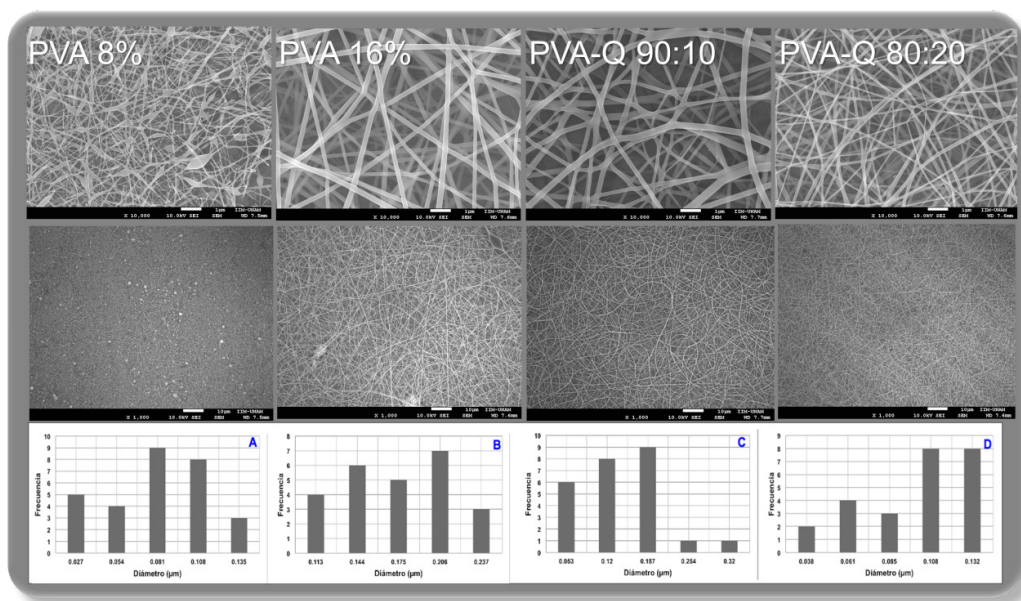


Figura 1. Micrografías MEB a) PVA al 8%. b)PVA al 16%, c) mezcla PVA-Q 90:10 y d) mezcla PVA-Q 80:20.

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.

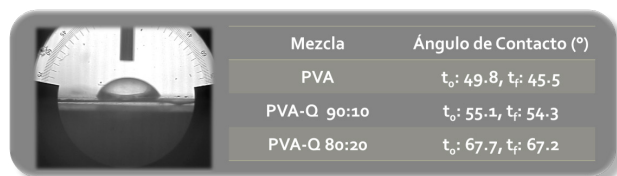


Figura 2. Imagen y resultados obtenidos para la determinación para el ángulo de contacto en diferentes tiempos.

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} .

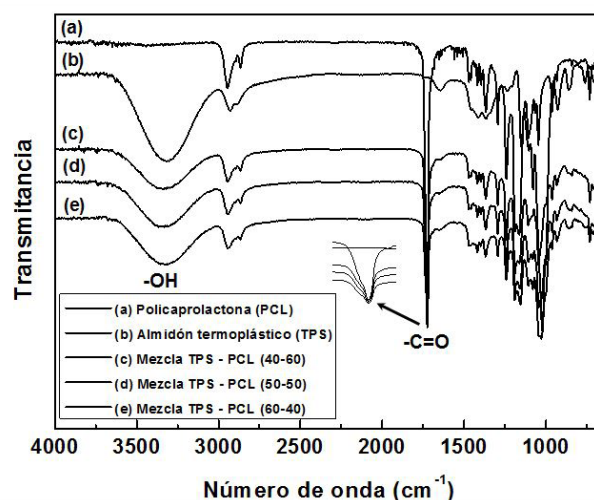


Figura 1. Espectros FTIR para: (a) Policaprolactona PCL; (b) Almidón Termoplástico TPS; (c) TPS40 - PCL60; (d) TPS50 - PCL50 y (e) TPS60 - PCL40.

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).



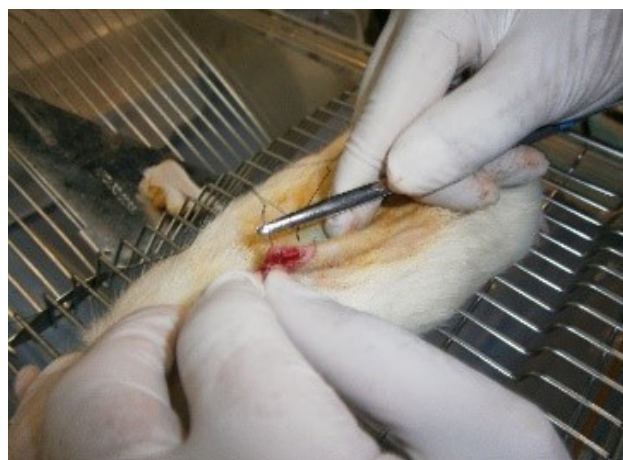
a.)



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-](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)

[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

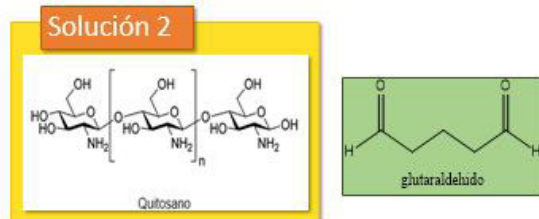
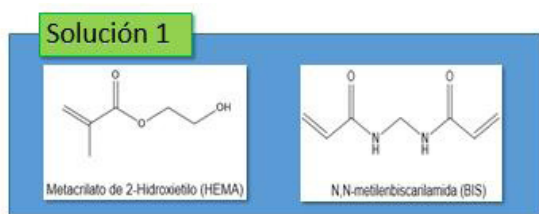
En la actualidad la tendencia en el desarrollo de materiales apunta hacia la obtención de sistemas inteligentes, los cuales sean capaces de responder a estímulos del ambiente y realicen una función determinada. Desde el punto de vista de la administración de fármacos, el uso de este tipo de sistemas 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).

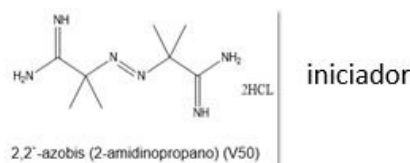
Actualmente, hay gran cantidad de investigaciones para diversas composiciones de IPN con propiedades mecánicas mejoradas (Conde, 1977; Han, 2008; Prashantha, 2001; Rani, 2011). Se espera que los IPNs a base de pHEMA / quitosano tengan óptimas propiedades para encontrar su uso en aplicaciones biomédicas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

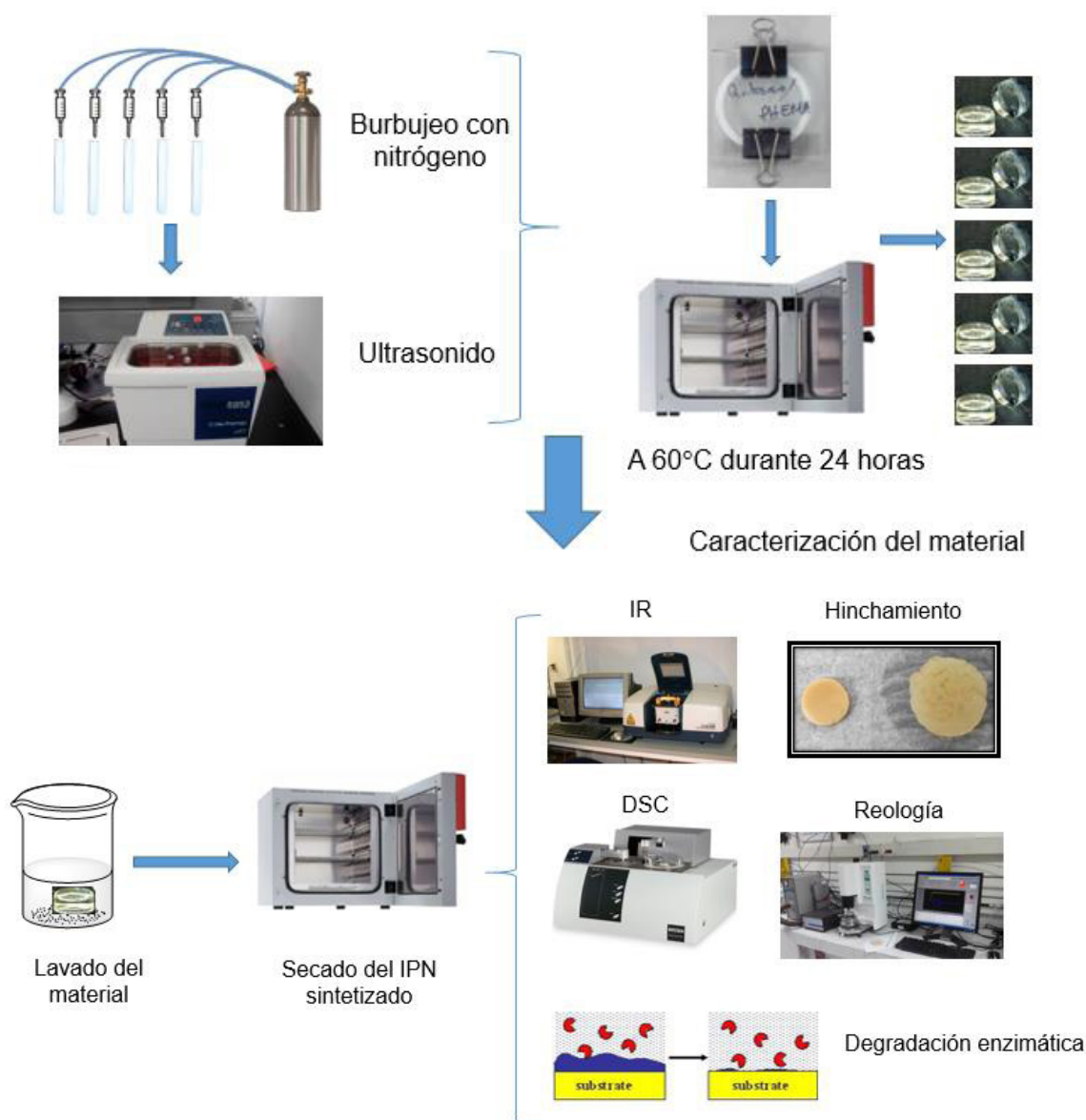
Metodología



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%





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 C=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 Tg 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 Tg de quitosano lineal se observa a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero cuando este es entrecruzado con glutaraldehído se observa que la Tg baja a $168\text{ }^{\circ}\text{C}$, apoyando la idea de que la leve transición observada corresponde a la Tg de la red de quitosano entrecruzada.

Se observó que la Tg correspondiente a Q0H100 en los materiales interpenetrados varió entre $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $94\text{ }^{\circ}\text{C}$, posiblemente debido a la interpenetración de los materiales y a su grado de entrecruzamiento.

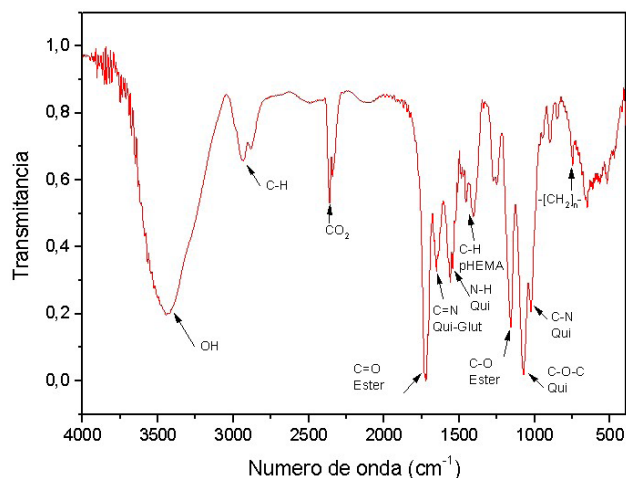


Figura 2. Espectro infrarrojo de un material interpenetrado (Q50H50). **Fuente.** Los Autores

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.

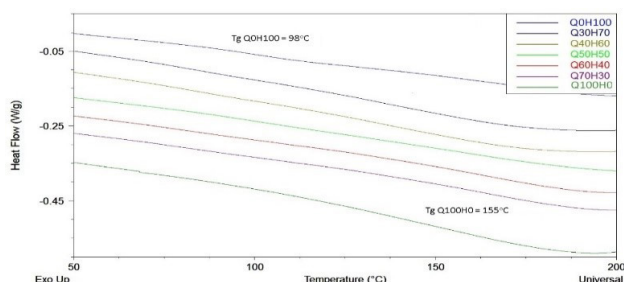


Figura 2. Termograma de todos los materiales sintetizados. **Fuente.** Los Autores

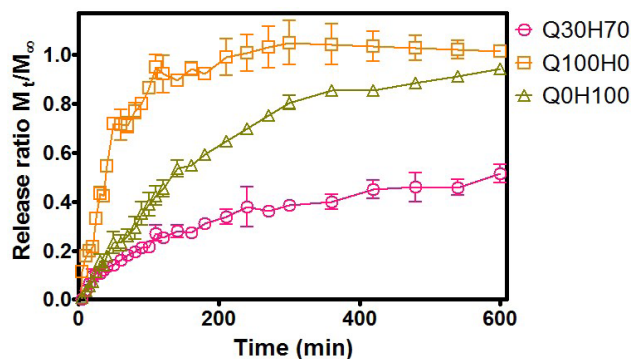


Figura 4. Análisis de creep-recovery para las 5 composiciones de los hidrogeles. La ordenada derecho corresponde a la gráfica del material Q30H70. **Fuente.** Los Autores

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).

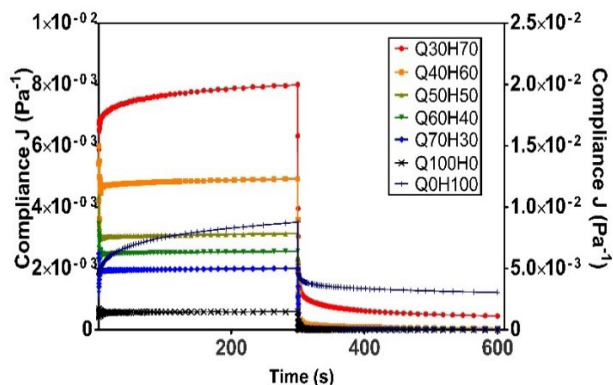


Figura 5. Release kinetics of Quetiapine from Q30H70 xerogels and its controls in 0,1 M phosphate buffer at pH 7,5 and 37oC. **Fuente.** Los Autores

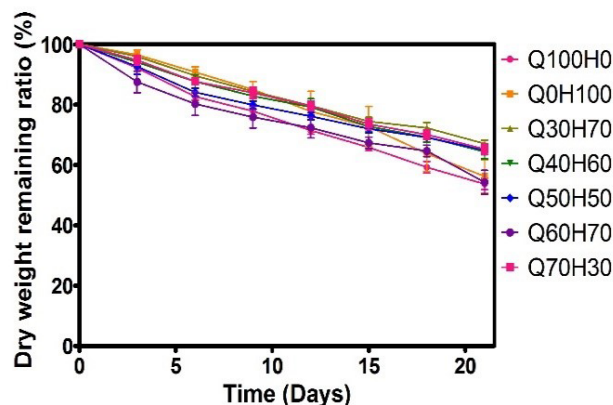


Figura 6. Dependencia del tiempo de la proporción del peso seco restante de los materiales en 0,1 mg ml⁻¹ de lisozima en un buffer de acetato 0,025 M pH 7,4 a 37oC. **Fuente.** Los Autores



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.

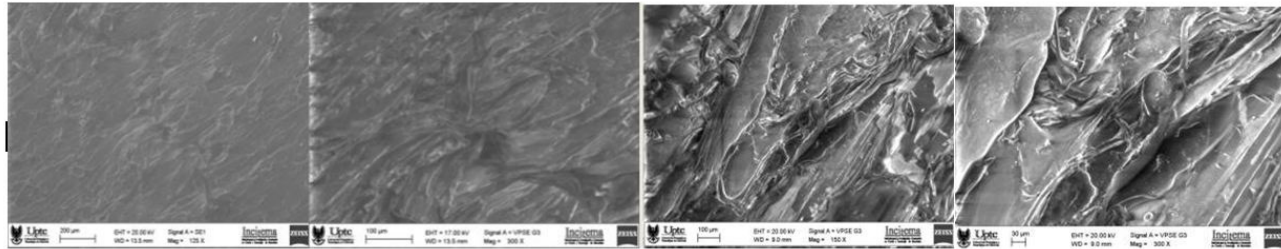


Figura 1. Muestras de tratamientos con porcentajes 5%, 15%, 20% y 30% de almidón.

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.

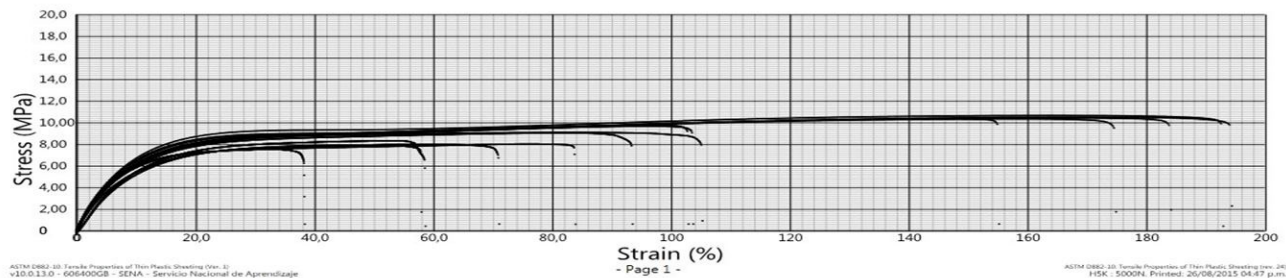


Figura 2. Curva tensión-deformación, tratamientos A, B, C, D y E.

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 T_g . 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 T_g muy baja de $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$. En cambio el polieterimida presenta una alta barrera a la rotación intrasegmental y presenta una T_g alta de $215\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 T_g 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 módulo 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.

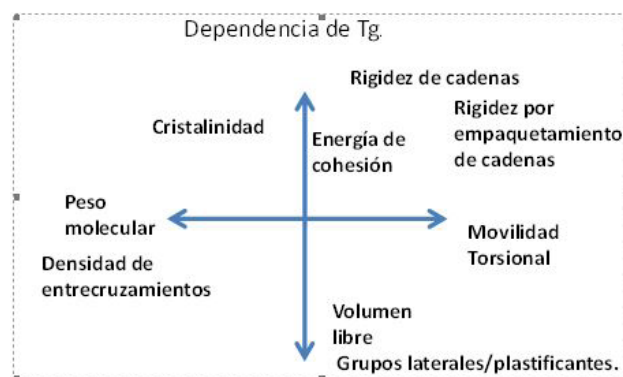


Figura 1. Esquema de los efectos térmicos.
Fuente. Los Autores

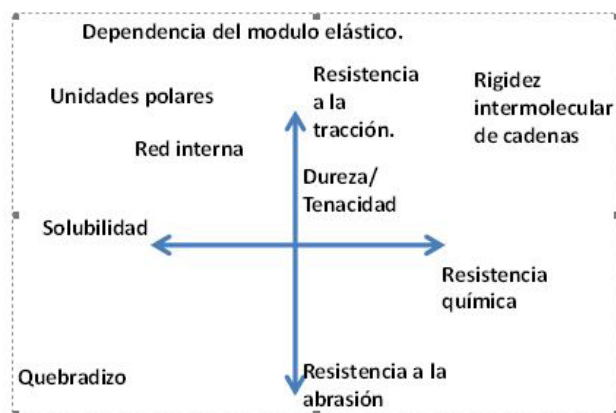


Figura 2. Esquema de los efectos mecánicos.
Fuente. Los Autores

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-buteno, 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}

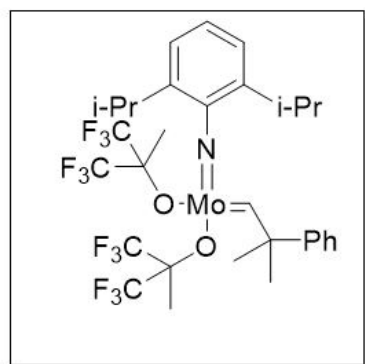
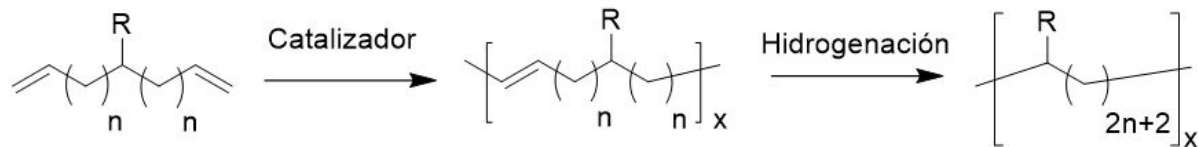
Comercialmente el polietileno lineal de baja densidad es obtenido mediante un mecanismo de polimerización de crecimiento en cadena, el cual emplea catalizadores de tipo Ziegler o metalocénicos. La catálisis tipo Ziegler es llevada a cabo en sistemas heterogéneos que presentan múltiples sitios activos 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.

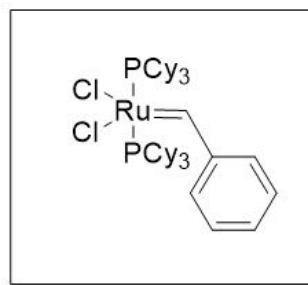
La Figura 1 muestra de manera general la obtención de un material modelo de polietileno, el

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).

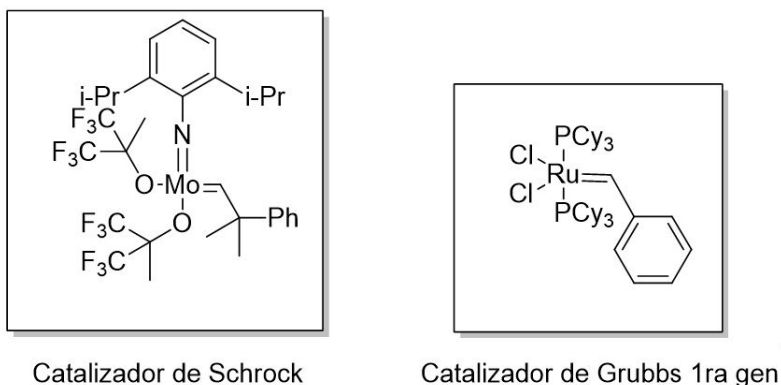


Figura 1. Catalizador de Schrock y Grubbs de primera generación
Fuente. Los Autores

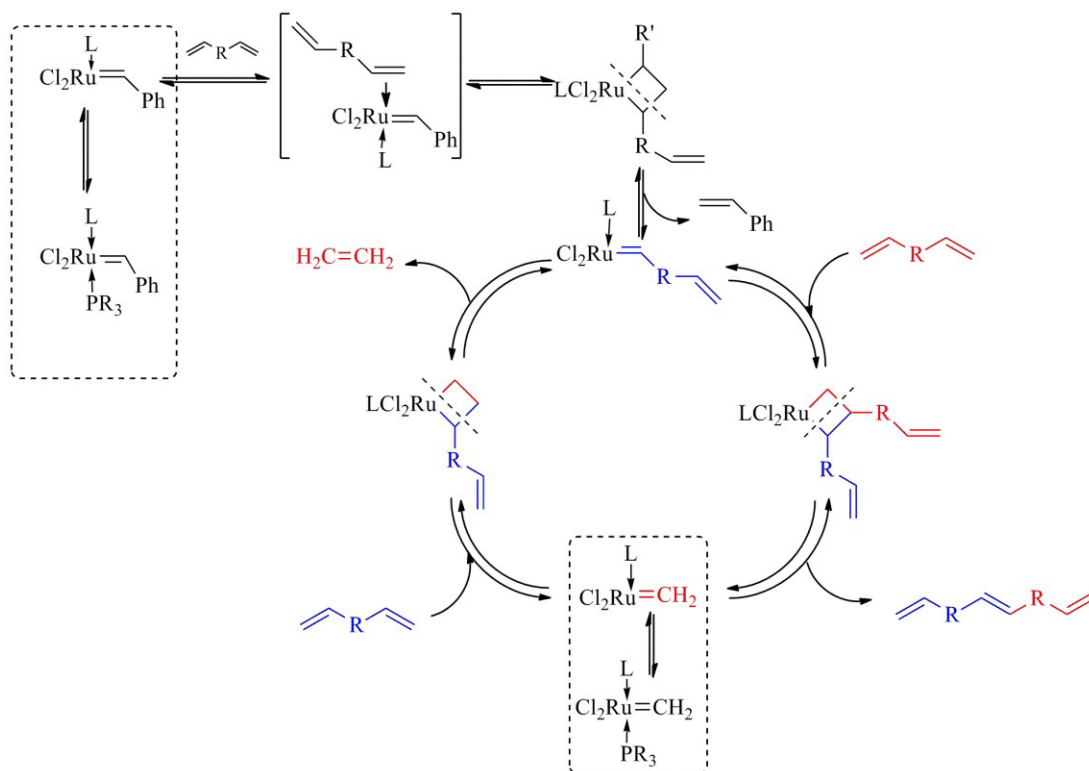


Figura 1. Mecanismo de polimerización ADMET
Fuente. Los Autores

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).

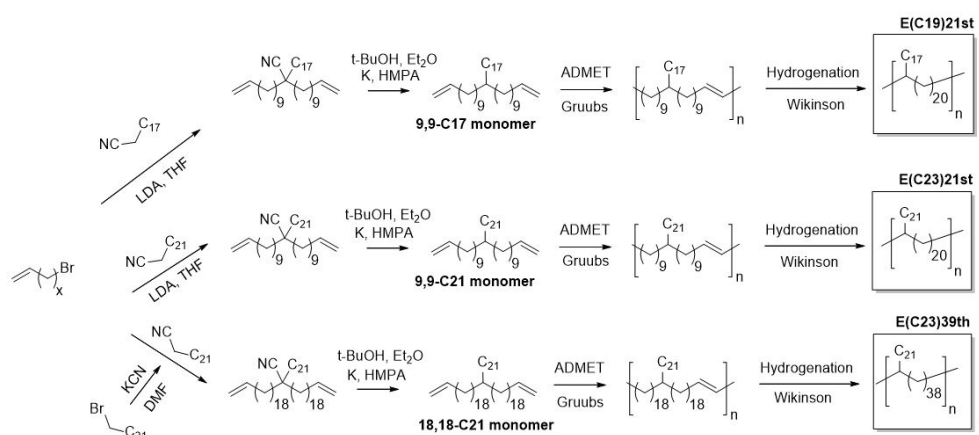


Figura 1. Síntesis vía ADMET de LLDPE con ramificaciones. Arriba polietileno con espaciador de 9 carbonos y ramificación de 17 carbonos. En el centro polietileno con espaciador de 9 carbonos y ramificación de 21 carbonos. Abajo polietileno con espaciador de 36 carbonos y ramificación de 21 carbonos.

Fuente. Los Autores

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

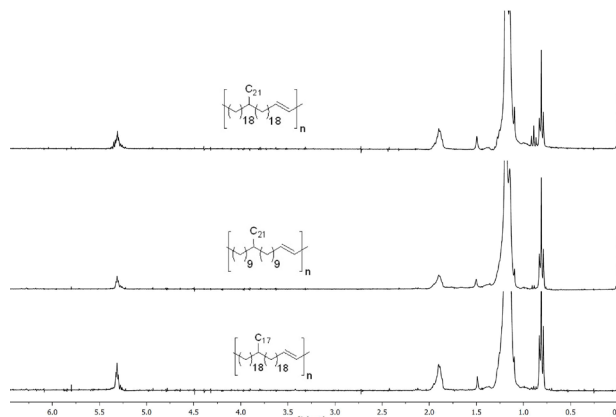


Figura 4. Espectros RMN-1H de LLDPE ramificado. Arriba polímero con Espaciador de 18 Carbonos y ramificación de 21 carbonos, En el centro polímero con espaciador de 9 Carbonos y ramificación de 21 carbonos. Abajo polímero con espaciador de 18 Carbonos y ramificación de 21 carbonos

Fuente. Los Autores

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

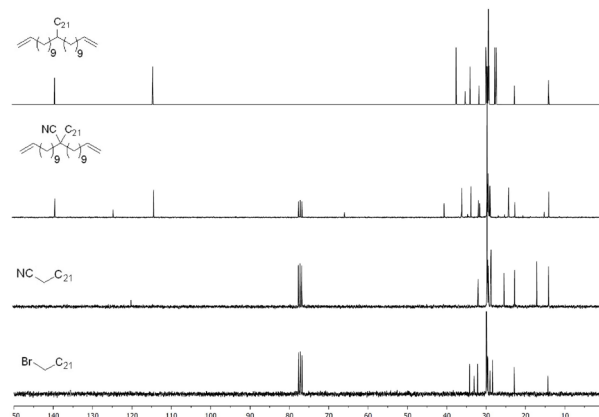


Figura 5. Espectros RMN-13C de LLDPE con espaciador de 9 Carbonos y ramificación de 21 carbonos. Comenzando de arriba hacia abajo: Monómero después de la decianación, monómero antes de la decianación, Ciano-alqueno de 21 carbonos (ramificación) y por último el bromo alcano de 21 carbonos.

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.

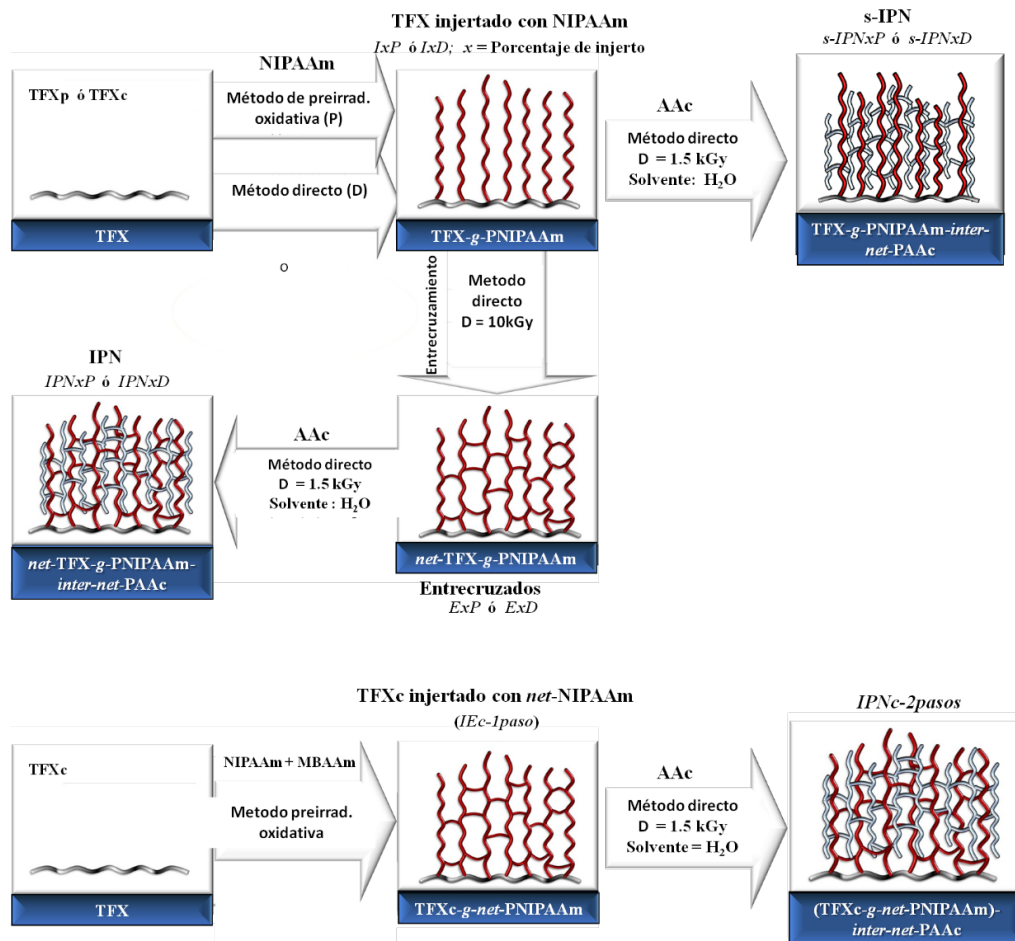


Figura 1. Ruta sintética para la obtención de sistemas IPNs y s-IPNs de PNIPAAm/PAAc injertados en poliuretano TFX. I = injertos; E = entrecruzados.

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.

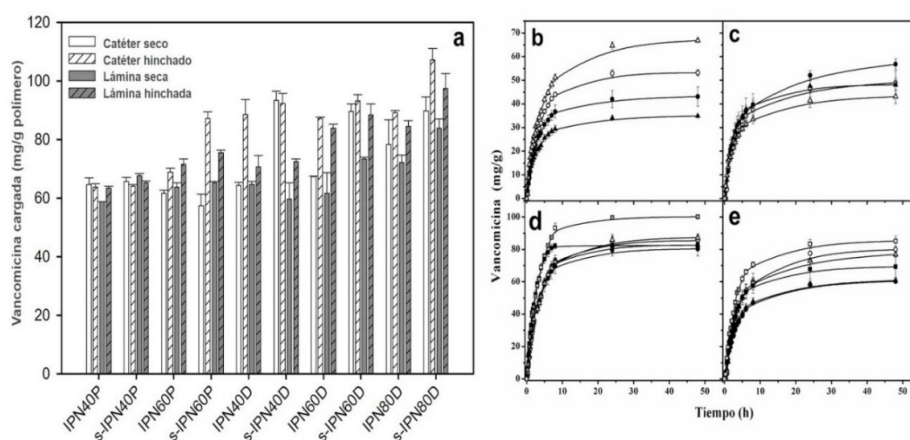


Figura 2. Perfiles de carga (a) y liberación (b-e) de vancomicina desde los materiales s-IPNs e IPNs propuestos, en forma de catéteres (b;c) y películas (d;e), usándolos desde su estado hinchado (b;d) o secos (c;e). Todos los materiales alcanzan niveles constantes de liberación a partir de las 24 h.

Fuente. Los Autores

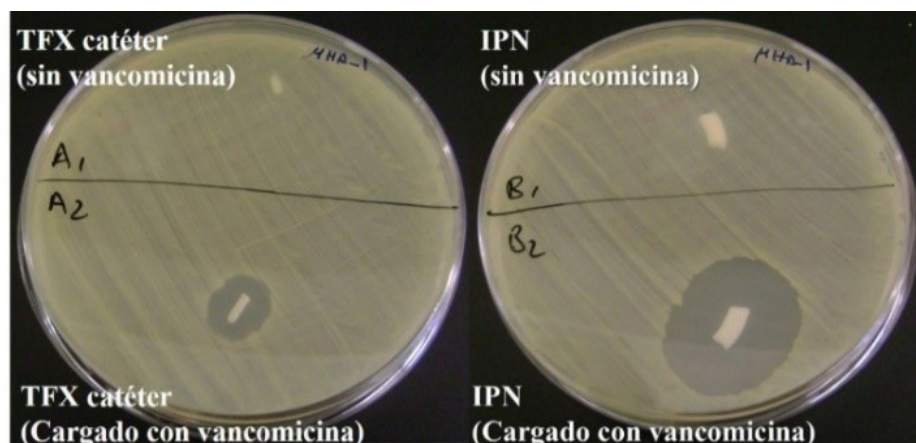


Figura 3. Zona de inhibición de MRSA para IPNs con y sin carga de vancomicina. Los materiales sintetizados presentan mayores zonas de inhibición de la bacteria. (Materiales esterilizados y con proceso de carga de fármaco realizado bajo condiciones estériles).

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

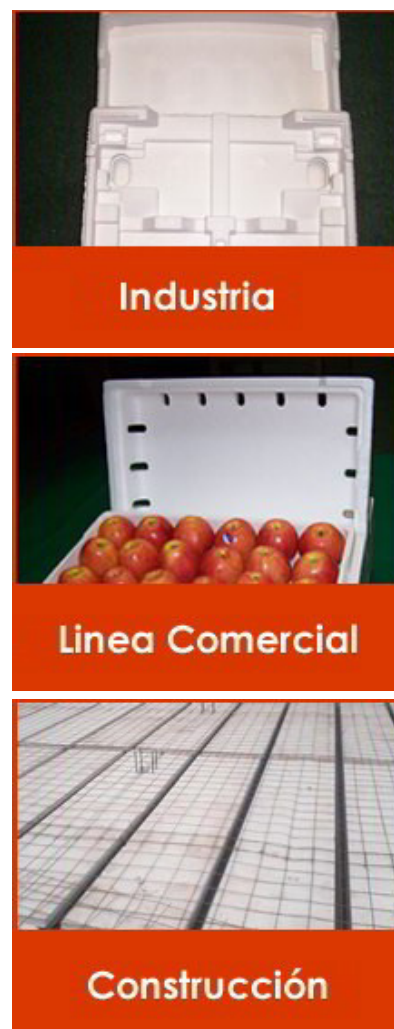


Figura 3.

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 (Sampier, *et al.*, 2008).

Resultados

Análisis cualitativo por espectroscopia infrarroja

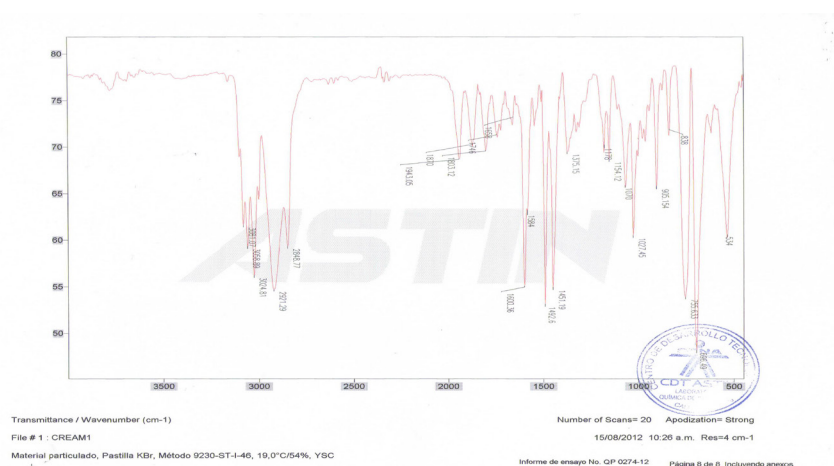


Figura 4. Espectro Infrarrojo de resina recuperada de la técnica M-T del EPS

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**.

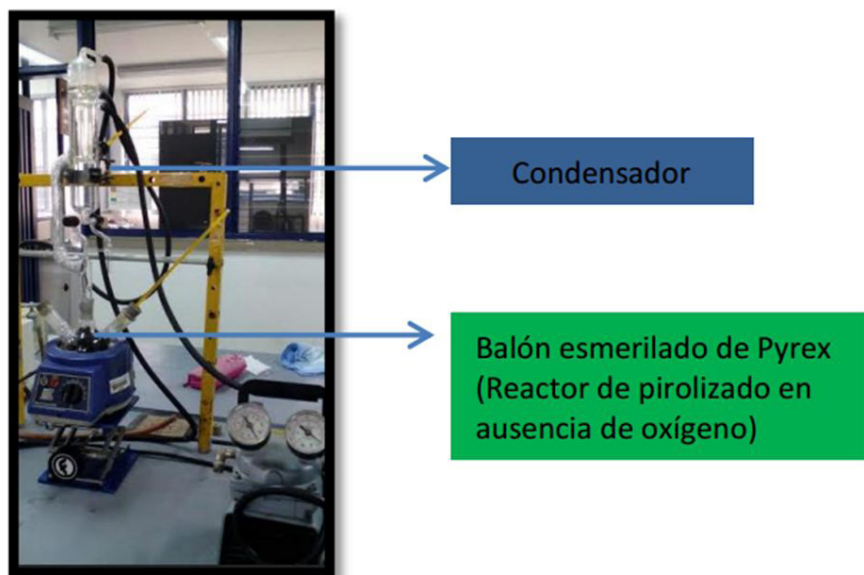


Figura 1.
Reactor de pirólisis. **Fuente.** Los Autores

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.

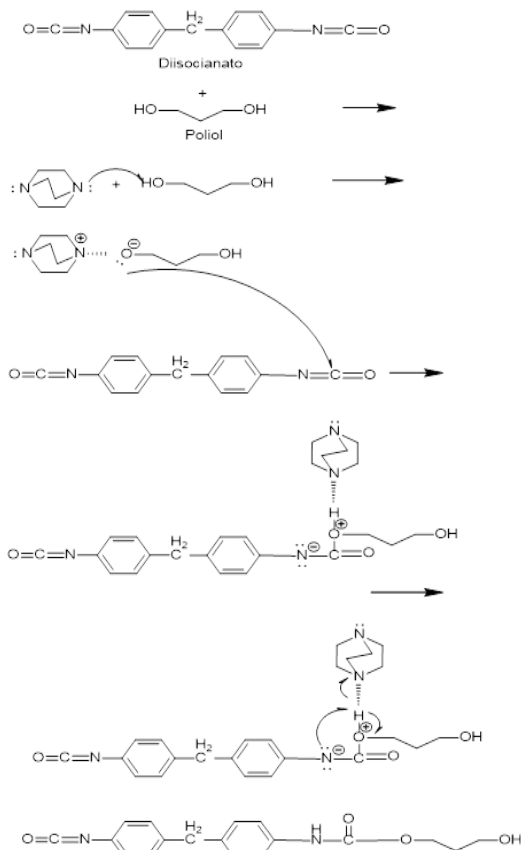


Figura 1.
Síntesis de Poliuretano
Fuente. Los Autores

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 ^{13}C -RMN, cantidad de hidroxilos (POLIOL), pruebas de la lignina (aminas) entre otras.

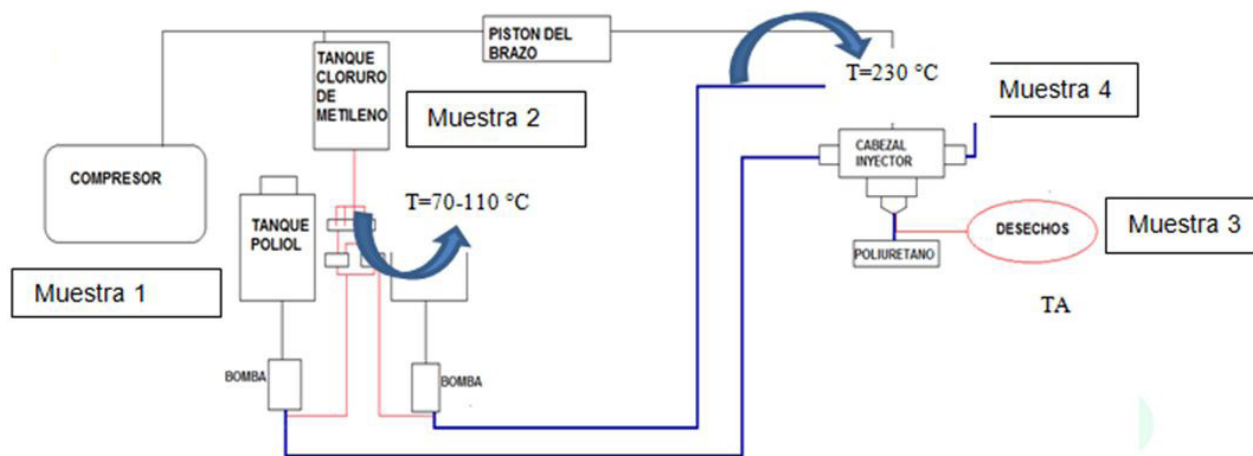


Figura 2. Esquema del proceso de obtención de poliuretano y especificación de las muestras.
Fuente. Los Autores

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 .

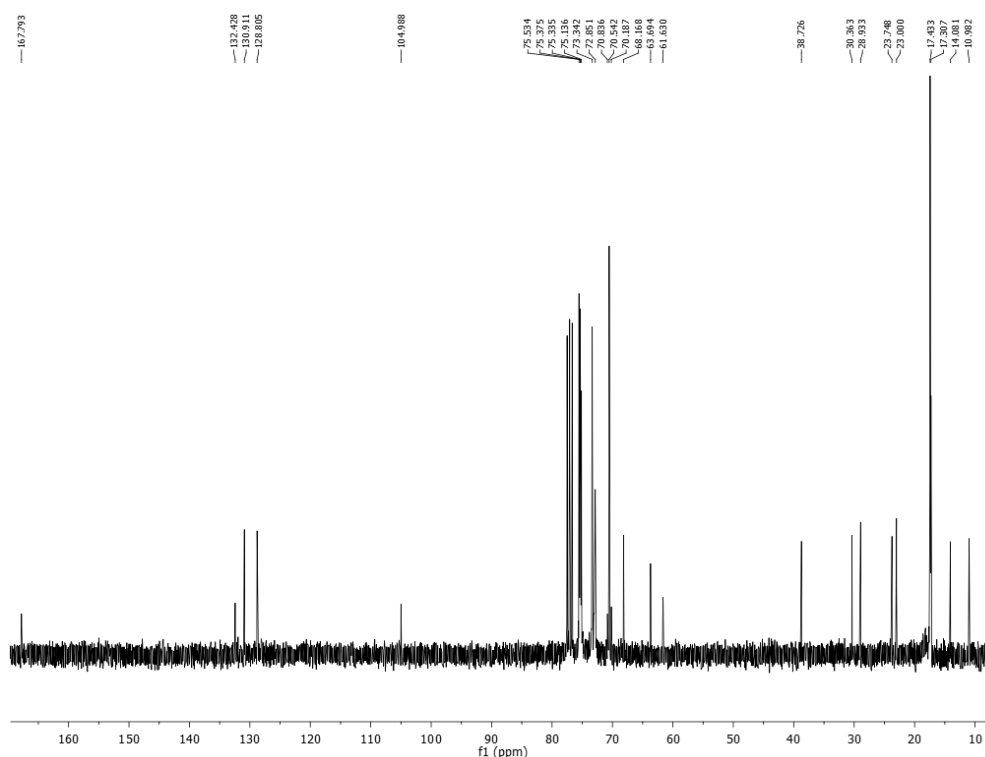


Figura 3. Espectro de RMN de ^{13}C de la muestra GOBY - Poliuretano

Fuente. Los Autores

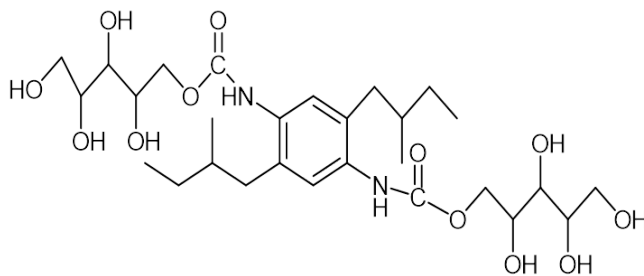


Figura 4. Propuesta estructural del poliuretano.

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.

Sesión Posters (Trabajos libres)

Materiales Compuestos

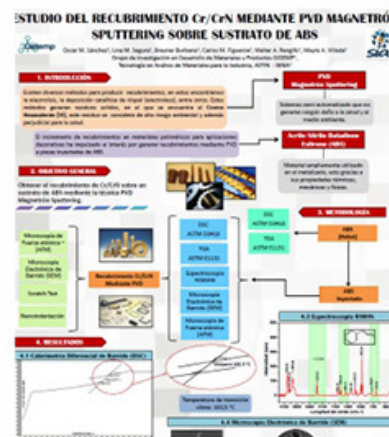
Reproceso

Nanocompuestos - Polímeros - Reproceso - Biplásticos - Nano compuestos - Polímeros
Reproceso - Biplásticos - Nano compuestos - Polímeros - Reproceso - Biplásticos - Nano compuestos

Suplemento I - 2015

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

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





OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO DE ALMIDÓN TERMOPLÁSTICO DE YUCA Y FIBRAS DE FIQUE

A.Quintero¹, F. Albán², J. Mina³, M. Roldan⁴, N. Hurtado⁵

^{1,3,4,5} Universidad del Valle. Grupo de Materiales Compuestos. Escuela de Ingeniería de Materiales.
A.A. 25360 Ciudad Universitaria Meléndez.

²Universidad del Valle. Grupo TPMR. Escuela de Ingeniería de Materiales.
A.A. 25360 Ciudad Universitaria Meléndez.

natahu@hotmail.com

En la actualidad, polisacáridos como el almidón y la celulosa se han estudiado como una opción atractiva para la sustitución parcial de los polímeros sintéticos convencionales. La importancia de estos materiales radica en que están hechos a partir de recursos renovables. Uno de los materiales que más se ha estudiado en este campo, es el almidón termoplástico (TPS). Sin embargo, el TPS presenta baja resistencia al agua y baja resistencia mecánica. Por lo anterior, mediante moldeo por compresión en caliente, se fabricaron materiales con aplicaciones potenciales como empaques biodegradables a partir de mezclas de almidón termoplástico de yuca (previamente plastificado con glicerol al 30%) y fibras de fique naturales cortas como refuerzo (empleando 10, 20 y 30% p / p). El compuesto obtenido se cortó mediante un sistema láser para obtener las probetas de ensayo y posteriormente se secaron a 60°C durante 24 h. Finalmente el material se acondicionó a 47, 77 y 97% de humedad relatividad y una temperatura de 25°C. Mediante el análisis de las isoterms de absorción se encontró que la absorción de humedad disminuye a medida que aumenta el contenido de fibras de fique. También, como se esperaba, la resistencia a la tracción, módulo de Young y resistencia térmica aumentó con el incremento del contenido de fibra. Por lo anterior, es posible emplear este material compuesto para la fabricación de empaques biodegradables.

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE HUESO VACUNO PARA SU APLICACIÓN COMO BIOMATERIAL

Karen Lozano

Ingeniera de Materiales, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Cali (Colombia).
kajeloni@hotmail.com

Yimmy Silva

Ingeniera de Materiales, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Cali (Colombia).
Yimmy3488@hotmail.com

Jose Mina

Doctor en Ingeniería, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Cali (Colombia).
jose.mina@correounivalle.edu.co

Silvio Delvasto

Maestría en Ingeniería, Facultad de Ingeniería, Universidad de San Buenaventura, Cali (Colombia).
Silvio.delvasto@correounivalle.edu.co

Se obtuvieron fosfatos de calcio a partir de la tibia y fémur de ganado vacuno para aplicaciones biomédicas y se evaluó la influencia de su incorporación en las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de cementos óseos acrílicos; Estos fosfatos se extrajeron a partir de dos vías, cabe resaltar que en todos los casos los huesos se sometieron previamente a un proceso de limpieza, cortado y molienda cuyo diámetro medio oscilaba entre 60 y 65 μm : la primera vía consistió en someter los huesos molidos a temperaturas de calcinación de 600 a 900°C de acuerdo con lo reportado en algunas investigaciones. La segunda vía de extracción del fosfato de calcio consistió en tomar los huesos molidos (primera condición) o las cenizas de los mismos (segunda condición) y realizarles tratamientos químicos con Hidroxido de sodio (Hidrólisis alcalina) o con peróxido de hidrógeno, cloro y ácido acético (desproteínización) para la primera y segunda condición, respectivamente (Krzysztof, y otros, 2006) (Liu, Chen, Gu, & Chen, 2012) (Agnieszka, Zygmunt, & Zbigniew, 2009) (Figueiredo, y otros, 2010). Al realizar el análisis de las pruebas fisicoquímicas y térmicas de todos los fosfatos de calcio obtenidos en esta investigación y compararlos con los resultados reportados en otros trabajos en los que se han obtenido a partir de una fuente natural, se logró identificar que los fosfatos que se obtuvieron por la primera vía (tratamientos térmicos) estaban compuestos únicamente de la fase inorgánica del hueso y sus propiedades permitieron inferir que son susceptibles de ser utilizados en aplicaciones clínicas; mientras que los fosfatos obtenidos por la segunda vía (tratamientos químicos) no lograron eliminar la totalidad de la materia orgánica razón por la cual se descartaron para su posible uso (Figueiredo, y otros, 2010) (Haberk K., y otros, 2006) (Ooi, Hamdi, & Ramesh, 2007).

Posteriormente, se prepararon y caracterizaron Cementos óseos acrílicos a los que se les adiciono la Hidroxiapatita obtenida previamente y un co- monómero alcalino como cargas bioactivas, para mejorar la adhesión en la interfase hueso-cemento después de fijar prótesis articulares o usarlo como relleno en defectos óseos. Al analizar los resultados de las pruebas de curado, mecánicas y fijación de calcio de las diferentes formulaciones preparadas en esta investigación, se logró identificar que en general las formulaciones a las que se les adiciono la hidroxiapatita natural como relleno bioactivo presentaban de acuerdo a lo establecido en las normas de interés ((ISO5833, 1992) (ASTMF451-08, 2008)), resistencias y módulos a tensión y compresión más altos en comparación con las que se les había adicionado solamente co- monómero o las que no se modificaron con adición de cargas bioactivas, además las temperaturas y los tiempos de curado estuvieron de acuerdo con las exigencias de la norma estándar y biológicamente la hidroxiapatita como carga bioactiva aumento significativamente la capacidad de fijación de calcio en la superficie de los cementos óseos.

Palabras claves: Cemento óseo, Implantes, Hidroxiapatita Natural, fosfatos de calcio naturales, calcinación.



OBTENCIÓN DE UN MODELO DE CUANTIFICACIÓN DE SALES DE EUDRAGIT MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJO

Maryuri Delgado Loaiza,¹ Constain H. Salamanca,¹ Giovanni Rojas ^{*2}

¹ Departamento de Ciencias Farmacéuticas, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Icesi.

² Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Icesi.

*Autor Corresponsal: grojas@icesi.edu.co

Este proyecto busca el desarrollo de un método por medio de espectroscopia de infrarrojo (IR) para la cuantificación del porcentaje de hidrólisis generado durante el proceso de síntesis de una sal polimérica (clorhidrato de Eudragit E-100). Esta metodología espera ser una alternativa más rápida en comparación con la técnica potenciométrica implementada actualmente, además de disminuir consumo de reactivos y generación de desechos.

La metodología propuesta para la elaboración de este proyecto consta de dos etapas. En la primera, se obtendrá el material polimérico modelo (clorhidrato de Eudragit E-100) con diferentes grados de ionización y en la segunda se realizará el desarrollo instrumental y quimiométrico de los datos espectrales asociados a los datos primarios, para la evaluación de diferentes modelos estadísticos como PLS, PCR y CLS. Por último, se compararan los métodos por medio de pruebas estadísticas t y F.

El desarrollo de este proyecto facilitará los estudios de caracterización del material polimérico modelo, utilizado ampliamente en el grupo de investigación en Fisicoquímica Farmacéutica de la Universidad Icesi.

Palabras Claves: Espectroscopia Infrarrojo, Cuantificación, Quimiometría, Infrarrojo cercano (NIR), Infrarrojo medio (MIR).

Yarce, C. J., & Rojas, G. (2012). Near infrared spectroscopy for the analysis of macro and micro nutrients in sugarcane leaves. *Zuckerindustrie-Sugar Industry*, 137(11), 707.

Salamanca, C. H. (2007). Estudio de propiedades fisicoquímicas de polieletrólitos aniónicos en solución como potenciales reservorios de sustratos farmacológicos. Santiago de Chile: Universidad de Chile.

SINTESIS DE POLIMEROS ABSORBENTES PARA APLICACIONES AGRICOLAS

Guancha Marcelo, ¹ Caicedo Carolina, ² Hurtado Juan David, ³ Jaramillo Laura, ⁴ Prado Julio Cesar, ⁵
Restrepo Lina Marcela⁶

Ingeniero Químico, SENA, Centro Nacional de asistencia Técnica a la industria; Cali, Colombia¹
PhD. Ingeniería de materiales, Colciencias, Centro Nacional Asistencia Técnica a la Industria; Cali, Colombia²
Aprendiz, SENA, Centro Nacional de asistencia Técnica a la industria; Cali, Colombia^{3,4,5,6}
* jcprado27@misena.edu.co

La capacidad de producción agrícola está determinada por la disponibilidad de agua. Cerca del 70% de agua dulce disponible se utiliza para riego en cultivos. Según la ONU, para el año 2050 se necesita un 60% más de alimentos para poder cubrir la demanda de la población que estará por encima de los 9 billones de personas (El heraldo, 2015). El crecimiento de la población hace necesario el incremento en la demanda de productos agrícolas en cantidad y diversidad lo que se traduce en una mayor demanda de agua para actividades agrícolas y una mayor intensificación en el uso del suelo disponible para cultivos (FAO, 2013). Según Laing (2015), la utilización de aguas superficiales y agua subterránea para cultivos está acabando con los reservorios de agua los cuales son irremplazables y que en un futuro podrían ayudar a enfrentar factores como el cambio climático y el fenómeno del niño. A pesar de que la utilización de riego incrementa la productividad del suelo, el costo final del cultivo depende del tipo riego y la frecuencia con que éste se lleva a cabo. Además, el riego suplementario en algunos cultivos corresponde al 50% del costo total de producción. Por lo anterior, es necesaria la búsqueda de opciones tecnológicas enfocadas a captar agua de cualquier origen para utilizar en la agricultura y así disminuir la frecuencia de riego y la degradación del suelo. Una alternativa es la utilización de hidrogeles a base de fibras naturales. La incorporación de fibras en estos materiales mejora la resistencia debido a la elasticidad que le confiere a la matriz polimérica, permitiendo la disipación de energía mecánica causada por la aplicación de fuerzas continuas sobre el material.

En este trabajo se sintetizan hidrogeles a partir de fibras de bagazo de caña modificado con anhídrido acético y anhídrido maleico entrecruzado con ácido acrílico y acrilamida utilizando como entrecruzante N,N - metilenbisacrilamida por el método de polimerización en solución en diferentes proporciones. Se realiza la caracterización de la fibra natural modificada y del hidrogel obtenido utilizando análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia infrarroja para determinar sus propiedades térmicas, su morfología y los grupos funcionales presentes en la matriz polimérica.

Bioenergéticas (2011). "Producción a partir de la caña de azúcar." Recuperado de <http://www.bioenergeticos.gob.mx/index.php/bioetanol/proucciona-partir-de-canadeazucar.html>

Departamento de Asuntos económicos y sociales de Naciones Unidas DAES. (2014). Decenio internacional para la acción. "el agua fuente de vida 2005-2015." Recuperado de http://www.un.org/spanish/waterforlife/decade/water_cities.shtml.

FAO (1993). "Problemas del agua y la agricultura." Recuperado de <http://www.fao.org/docrep/003/t0800s/t0800s09.htm>.

Las Naciones Unidas (2009). Es vivir bien como respuesta a la crisis global. Recuperado de [http://www.un.org/esa/socdev/unpfii/documents/Presentation%20by%20Govt%20of%20Bolivia%20\(Spanish\).pdf](http://www.un.org/esa/socdev/unpfii/documents/Presentation%20by%20Govt%20of%20Bolivia%20(Spanish).pdf).



CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS POR MEDIO DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

J. Rincón¹, J. Velandia ^{2,*}, C. Plazas ³, T.Perez⁴

¹ Grupo de investigación CIDEINNOVA, Centro Industrial y de Desarrollo Empresarial CIDE, Sena Cundinamarca, Soacha

^{2,3,4} Semillero MICRONANOTEC, grupo de investigación CIDEINNOVA, Centro Industrial y de Desarrollo Empresarial CIDE, Sena Cundinamarca, Soacha

^{5,6,7} Semillero VIDEO JUEGOS SERIOS, grupo de investigación CIDEINNOVA, Centro Industrial y de Desarrollo Empresarial CIDE, Sena Cundinamarca, Soacha
jonnathan3007@gmail.com

El microscopio de fuerza atómica (AFM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM) son instrumentos muy útiles en la caracterización de materiales a escala micro y nanométrica, brindando información de propiedades morfológicas y físicas de gran interés. Esta propuesta tiene el objetivo de incentivar a los jóvenes de la TecnoAcademia del SENA de grados octavo y noveno de básica secundaria, en la apropiación de este tipo de técnicas, utilizando un método de enseñanza que les brinda la posibilidad de acercarse a este tipo de área del conocimiento desde una alternativa vivencial y manipulación directa de los equipos en función a la caracterización de materiales por medio de microscopia robusta, que en la actualidad es usada a nivel universitario y de investigación aplicada. Los aprendices de la TecnoAcademia fabrican los polímeros de carácter sintético y natural en el laboratorio de nanotecnología y posterior a ello, realizan caracterización empleando estas dos técnicas de microscopia en busca de información morfológica, distribución de cada componente, contraste de fase y fuerza lateral. Una vez identificadas las propiedades del material se establece la posible aplicabilidad del mismo en el sector industrial.

Palabras clave: nanotecnología, polímeros, microscopia robusta, AFM microscopia de fuerza atómica, SEM microscopia electrónica de barrido.

DISEÑO DE SIMULADOR DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO PARA EL DESARROLLO DEL APRENDIZAJE EN NANOTECNOLOGÍA

J. Rincón¹, B. Garzon², J. Arias³, J. Contreras⁴, C. Paez^{5,*}, H. Díaz⁶, C. Guzmán⁷

¹ Grupo de investigación CIDEINNOVA, Centro Industrial y de Desarrollo Empresarial CIDE, Sena Cundinamarca, Soacha

^{2,3,4} Semillero MICRONANOTEC, grupo de investigación CIDEINNOVA, Centro Industrial y de Desarrollo Empresarial CIDE, Sena Cundinamarca, Soacha

^{5,6,7} Semillero VIDEO JUEGOS SERIOS, grupo de investigación CIDEINNOVA, Centro Industrial y de Desarrollo Empresarial CIDE, Sena Cundinamarca, Soacha
jesenjaguer@gmail.com

En Colombia, la nanotecnología es una tecnología emergente que manipula materiales a escala nanométrica (donde un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro), que tiene poca trayectoria en su proceso de enseñanza-aprendizaje y con menor alcance a esta área por parte de estudiantes de básica secundaria. Identificando el difícil acceso a estos equipos se busca mitigar la poca aplicabilidad de esta tecnología en la educación basada en ciencia, innovación y el apropiamiento de técnicas avanzadas como lo es la microscopia electrónica de barrido, fundamental en la nanociencia, que permite la caracterización a escala micrométrica y nanométrica de materiales para conocer su morfología y composición.

Se establece el diseño de un simulador del microscopio de barrido electrónico por medio del software de modelación y animación en 3D Maya, que permitirá un aprendizaje basado en procesos de exploración y experimentación de las partes del equipo, funcionamiento del SEM(JEOL JMC5000) hasta la interacción del aprendiz con la muestra a caracterizar. Permitiendo adquirir destrezas en el manejo y calibración del microscopio, identificación de la utilidad de estos equipos en los procesos de caracterización como base de desarrollo de nuevos productos y modificación de materiales a nanoescala.



DESARROLLO DE UN MATERIAL COMPUESTO DE MATRIZ DE POLIPROPILENO REFORZADA CON FIBRA DE BAGAZO DE CAÑA

Diana Marcela Gaviria Murillo¹, Lina Julieth Meneses Sanchez¹, Leidy Tatiana Cardona Mosquera¹, Geraldine Ledezma Mafla¹, Ruby Carabalí Moreno¹, Juan Sebastián García Mera¹, Jorge Riascos², Omar Hernán Ossa², Hebert de la Cruz², Lina Marcela Segura Gutierrez²

Tecnología en Análisis de Materiales para la Industria, ASTIN - SENA¹

Grupo de Investigación en Desarrollo de Materiales y Productos GIDEMP²

¹ltcardona9@misena.edu.co

Los materiales compuestos de matrices poliméricas reforzados con fibras naturales presentan facilidad de procesamiento, propiedades mecánicas moderadas, baja densidad, entre otras. En la actualidad el procesamiento de estos materiales ha evidenciado la falta de conocimiento en la composición de estos, pero una herramienta esencial para la optimización de estos procesos son los diseños experimentales. En diferentes investigaciones se observó que el diseño más utilizado es el factorial y estos tienen una característica muy particular, los factores son independientes entre sí. Para el desarrollo de un material compuesto, al ser este básicamente una mezcla, los factores y los niveles son dependientes entre sí, por lo tanto es adecuada la utilización de un diseño experimental de mezclas en donde existe una dependencia entre los factores y los niveles. El objetivo general de este proyecto se basa en la optimización de un material compuesto de polipropileno reforzado con fibra de bagazo de caña, usando como agente de acople polipropileno injertado con anhídrido maleico siguiendo el modelo de diseño estadístico de mezclas (vértices extremos), con el cual se obtienen diferentes tratamientos con distintas concentraciones de cada componente, teniendo en cuenta las restricciones establecidas para cada uno de ellos y las dos revoluciones de tornillo utilizadas en el proceso de extrusión, esto con el fin de estudiar tres variables de respuesta (resistencia a la tracción, resistencia a la flexión y resistencia al impacto), las unidades experimentales del material compuesto se obtendrán mediante el procesos de extrusión e inyección y por ultimo se establecen las concentraciones que presenten un mejor comportamiento en las propiedades mecánicas.

Vallejos, M. E., Morera, F. V., & González, J. A. M. (2006). Aprovechamiento integral del Cannabis sativa como material de refuerzo/carga del polipropileno. Universidad de Girona.

Gutiérrez, H., & De la Vara, R. (2008). Análisis y diseño de experimentos. Segunda edición. McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V. México, D.F.

OBTENCIÓN DE UN CATALIZADOR (CaO) UTILIZANDO LA CÁSCARA DE HUEVO POR MEDIO DE LA CALCINACIÓN

Luna Fernando,¹ Castillo Ingrid,² Castro Daniela,³ Vásquez Alexander,⁴

Colciencias, Centro Nacional Asistencia Técnica a la Industria; Cali, Colombia¹
SENA, Centro Nacional de asistencia Técnica a la industria; Cali, Colombia^{2,3,4}

daniela_cstro@misena.edu.co,³

La tendencia actual es utilizar catalizadores heterogéneos con el fin de reemplazar a los catalizadores homogéneos debido a los múltiples inconvenientes económicos y ambientales existentes en el proceso (Muhammad et al., 2013). Una alternativa es la utilización de óxido de calcio (CaO) como catalizador debido a su alta disponibilidad en la cáscara de huevo además de esto, es un desecho agroindustrial abundante. La cáscara de huevo está compuesta por carbonato de calcio (CaCO₃) 94%, carbonato de magnesio 1%, fosfato de calcio 1% y materia orgánica 4 % (FENAVI, 2014), lo cual demuestra que el principal mineral que se encuentra en la cáscara de huevo es el calcio, fuera del magnesio y manganeso que afectan la dureza, blancura y gravedad específica. El carbonato de calcio (CaCO₃) al ser sometido a temperaturas mayores de 600°C puede descomponerse liberando dióxido de carbono y produciendo óxido de calcio (CaO). Este proyecto busca encontrar las mejores condiciones de obtención de óxido de calcio (CaO) a partir de la calcinación de la cáscara de huevo donde se evaluarán factores como temperatura, tiempo y tamaño de partícula todo esto con el fin de optimizar los sitios básicos del compuesto y obtener una porosidad adecuada mediante diferentes estudios tales como análisis termogravimétrico (TGA) espectroscopia infrarrojo (IR), difractor rayos X (DXR) y microscopia de electrónica de barrido (SEM). Por tal razón, se realizó un diseño experimental central compuesto del cual se escogieron tres muestras a partir de él, la de mayor temperatura, la de temperatura intermedia y la de menor temperatura, con el fin de observar las características físico químicas de cada muestra y así poder concluir que para lograr la mayor conversión de Carbonato de Calcio (CaCO₃) a Óxido de Calcio (CaO) por medio de la calcinación de la cáscara de huevo es recomendable trabajar a una temperatura de 1000 °C a partir de una hora, según los resultados obtenidos en las caracterizaciones anteriormente mencionadas.

Muhammad, Y; Mohd, W & Abdul, A. (2013). Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. En *Catalysis A* Pages 140–161.

FENAVI. (2013). Consumo per capita. Obtenido de <http://www.fenavi.org/>.



DISEÑO DE SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CON ELECTROCOAGULACIÓN Y FOTOCATÁLISIS CON NANO PARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂), PARA SER IMPLEMENTADOS EN LOS HOGARES DE LA ZONA DE CAZUCÁ

J. Rincón^{1,*}, J. Velandia², D. Ramírez³, B. Garzon^{4,*}, T. Perez⁵, C. Plazas⁶, N. Lozano⁷

¹ Grupo de investigación CIDEINNOVA, Centro Industrial y de Desarrollo Empresarial CIDE, Sena Cundinamarca, Soacha

^{2,3,4} Semillero MICRONANOTEC, grupo de investigación CIDEINNOVA, Centro Industrial y de Desarrollo Empresarial CIDE, Sena Cundinamarca, Soacha

^{5,6,7} Semillero VIDEO JUEGOS SERIOS, grupo de investigación CIDEINNOVA, Centro Industrial y de Desarrollo Empresarial CIDE, Sena Cundinamarca, Soacha
DANY30RAMIREZ@gmail.com

En la actualidad se buscan diferentes alternativas para afrontar los latentes problemas ambientales, uno de ellos es la remediación de aguas residuales grises producto del consumo humano donde los hogares de la zona de Cazucá en Soacha Cundinamarca no están lejos de esta problemática.

En este artículo se presenta un desarrollo tecnológico compacto desde el campo de la Nanotecnología que busca mitigar en cierta medida la problemática abordada.

Teniendo como objetivo el desarrollo innovador de un prototipo a escala de laboratorio de una planta de tratamiento de aguas grises, alimentada por los sistemas de lavado en los hogares de la zona de Cazucá y con una intervención desde la nanociencia dispuesta en dos fases principales: en primera instancia encontramos la electrocoagulación a partir del uso de corriente eléctrica (1 A y 12 V), en segunda instancia tenemos la degradación fotocatalítica mediante la iluminación LED (5 mm UV a 3 V) en un ambiente cerrado, con nanopartículas de dióxido de Titanio (TiO₂) (compuesto por rutilo y anatasa nanopower tamaño de partícula < 100 nm) fijadas a los pellet por medio de ultrasonido y calcinación.

Una vez se establezca el prototipo, se proyectará el desarrollo de la misma a una implementación masiva, proporcionando una solución importante al tema de remediación de aguas residuales.

Palabras clave: tratamiento de aguas, nanopartículas soportadas de TiO₂, fotocátalisis, planta de tratamiento.

NANOTECNOLOGÍA PARA GENERAR INNOVACIÓN Y VALOR AGREGADO EN LOS PRODUCTOS

A. M.Sc. Lina del Pilar Estrella Bolaños ¹

¹Gestora Líder de la Línea de Ingeniería y Diseño del Tecnoparque Nodo Cazucá; Colombia
lestrellab@misena.edu.co

El uso de la nanotecnología ofrece ventajas ecológicas y económicas para la eficiencia energética y la conservación de los recursos, actualmente las tecnologías que ayudan a reducir el cambio climático están en auge y se puede afirmar que en un futuro la ecología y la economía serán inseparables, por tanto las medidas de prevención serán más convenientes a largo plazo que remediar los daños provocados. Por eso los materiales nanotecnológicos están sustituyendo las soluciones tradicionales que tienen costos considerablemente altos y con el uso exorbitante de energía. Como resultado de esto, se pretende infundir soluciones tecnológicas con alto valor agregado en los proyectos asesorados en el Tecnoparque Nodo Cazucá, usando la nanotecnología como soporte para transformar una invención en productos comercializables, mejorando los existentes, desarrollando nuevas funciones o multifunciones e incluso crear productos completamente nuevos. Con el fin de generar productos más eficientes económicamente y eficientes en la utilización de recursos.

Referencias: Nanotecnología, desarrollo de productos, innovación, diseño industrial, diseño de productos, sostenibilidad, eficiencia energética.



DESARROLLO DE UN PROTOTIPO PARA BOBINADO DE POLÍMEROS REFORZADOS CON FIBRA SOBRE UNA GEOMETRÍA BASE O MOLDE

J.F. Castaño¹, F. Oviedo¹, R. Isaza², Y. Garzón¹, E. Correa¹, Y. Areiza¹,

¹Materiales para el Mobiliario –MATERMOB
Centro Tecnológico del Mobiliario
Servicio Nacional de Aprendizaje – SENA, Calle 63 # 58B – 03
Itagüí, Colombia

²Línea de Ingeniería y Diseño
Red Tecnoparque nodo Medellín
Servicio Nacional de Aprendizaje – SENA, Carrera 46 # 56 -11
Medellín, Colombia
Jfcastano94@misena.edu.co

El bobinado de fibras embebidas en una matriz polimérica o filament winding permite desarrollar productos con características estéticas y funcionales diferenciadoras. Esto, gracias a la flexibilidad en el diseño y las excelentes propiedades que provee el uso de materiales compuestos o “composites” de matriz polimérica en productos con relaciones óptimas costo-precio-resistencia, se permite incrementar la capacidad de producción, optimizar los recursos de la compañía y disminuir los desechos[1]. Actualmente es el método más utilizado para la fabricación de tanques, tuberías, cápsulas y postes por parte de la industria, en la cual a nivel nacional en 2014 representó cerca del 20% del consumo total en materiales compuestos (65.600Ton) según cifras del Grupo Orbis [2], por lo que se posiciona como un proceso consolidado. De este modo, realizar una innovación a partir de este proceso representa la conjugación de diseño con materias primas no convencionales, probadas y verificadas a escala de laboratorio antes de ser incorporada a producción. Es así como el Centro Tecnológico del Mobiliario SENA como miembro de la red de conocimiento de materiales para la industria y en constante comunicación con las empresas de la mesa sectorial de materiales compuestos y cerámicos técnicos, decidió diseñar y construir una máquina para manufacturar piezas mediante enrollamiento de filamento que permitirá a aprendices y empresarios realizar desarrollos experimentales para materializar sus diseños y fortalecer sus procesos de innovación. Actualmente el dispositivo se encuentra culminando la fase de diseño de detalle y elaboración de planos y se espera que su fabricación y puesta a punto finalice con pruebas de enrollamiento y validación del proceso en el mes de diciembre, donde iniciará una etapa posterior de pruebas de funcionamiento y operación con miras a la prestación del servicio de manufactura, tanto para usuarios internos como externos.

[1] LEFTERI C., (2012) Making It: Manufacturing Techniques for Product Design. Laurence King, 2nd edition, p 158 - 159

[2] FRANCO A. (2015) Cifras del mercado Colombiano 2014. Andercol S.A (Comunicación personal)

[3] MUTASHER, S., MIR-NASIRI, N. & CHAI LIN, L. (2012) Small scale Filament winding machine for producing fiber composite products. Journal of Engineering Science and Technology, Vol. 7, No. 2 p. 156 - 168

REACCIÓN DE GLICOLISIS DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (R-PET) UTILIZANDO CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITAS

Melisa Muñoz G¹, Cindy Altamiranda¹, Glendis Cardenas¹, Jhan Carlos Orozco¹, Johana I. Rodríguez R,¹
Edgardo Meza F²

¹SENA-Centro para la Industria Petroquímica- Regional Bolívar- Colombia

²Universidad de Cartagena, Cartagena-Colombia

ji.rodriguez@misena.edu.co

El Poli (tereftalato de etileno) (PET) es un polímero termoplástico perteneciente a la familia de los poliésteres ampliamente usado en la producción de películas, fibras, empaques, envases, botellas y otras aplicaciones de carácter técnico. [1,2] Existen varios procesos de reciclaje químico del PET, entre ellos se encuentran la glicólisis, metanólisis, la hidrólisis y otros procesos como la aminólisis [3]. La glicólisis involucra la inserción de un diol en la cadena del PET para producir bis-2-hidroxietiltereftalato (BHET) como uno de los productos principales de la reacción, este proceso se denomina transesterificación entre dioles, por lo general utilizando etilenglicol (EG) [4] y grupos éster del PET para obtener los monómeros de bis (hidroxietiltereftalato) (BHET) Los catalizadores utilizados en esta reacción incluyen Sales metálicas, catalizadores heterogéneos, líquidos iónicos. Además del tipo de catalizador como el acetato de zinc y sodio y agentes solvolíticos del tipo glicol (etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol). [5]

En este contexto el uso de nuevos métodos o tecnologías para reutilizar el PET o para degradarlo a sus monómeros iniciales se presenta como una alternativa para mitigar el efecto sobre la naturaleza, al tiempo que se generan menores costos de producción. La reacción de glicólisis de PET se llevó a cabo en presencia de hidrotalcitas a temperaturas entre 160-180°C, solventes tipo glicol, obteniéndose 100% de conversión a monómeros y oligómeros de bis-2-hidroxietiltereftalato (BHET). Los productos de la reacción fueron caracterizados utilizando espectroscopia en la región del infrarrojo, cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, análisis termogravimétrico y calorimetría simultáneos (TGA-DSC), con los que se verifica la presencia de los compuestos de interés.

1. J., Sánchez. Comportamiento térmico y mecánico del poli(etilén tereftalato)(pet) modificado con resinas poli-méricas basadas en bisfenol-a. Barcelona, España: Universitat de Catalunya, 2003. págs. 1-104.
2. Shukla S.R., Harad A.M., Jawale L.S. Chemical recycling of PET waste into hydrophobic textile dyes tufts mumbai :18 de enero de 2009, Polymer Degradation and Stability, Vol. 94, págs. 604-609.
- 3 López R., Duque I., De Rivas B., Arnaiz S., Gutiérrez J, Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, págs. 1022-1028.
- 4 Duque Ingunza I., López Fonseca R., de Rivas B., Gutiérrez Ortiz J.I Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes.. 2013, J Mater Cycles Waste Manag, Vol. 15, págs. 256-263.
- 5 .Herrera Reséndiz J.R., Estrada Monje A Depolimerización de botellas de poli(tereftalato de etileno) (PET) post – consumo mediante glicólisis. I.efecto del catalizador y del tipo de glicol. 2012, Iberoamericana, Vol. 13(3), págs. 117-129.



REUTILIZACIÓN DE PLÁSTICOS Y ACEITES RESIDUALES COMO POTENCIALES COMBUSTIBLES

Yeraldin Serna Morales, ¹Edwin Florez López, ² Yenny Patricia Avila¹

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
geralserna65@hotmail.com

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 proyecto de investigación plantea una alternativa al uso de estos residuos poliméricos. El proceso de pirolisis de polímeros en ausencia de oxígeno, permite la degradación a combustibles comerciales con ventajas considerables, como lo es un hidrocarburo con menor cantidad de azufre. A continuación se muestra el proceso de pirolisis de una mezcla de polietileno de baja y alta densidad, así como poliestireno de alto y bajo impacto. 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 1. Por otro lado, la modificación de presión en la recuperación estableció mejores parámetros en el proceso.

L.Vanoverloop, D. Randall. Journal Applied Polymer Science. Vol 84, 2002,591.

M. F. Sonneschein, N. Rondan, B. L. Went, J. M. Cox. Journal Polymer Science. Vol 42, 2004, 271.

CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE SUBPRODUCTOS POLIMÉRICOS TERMOESTABLES, GUIADOS A SU REUTILIZACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE ESPUMAS A NIVEL INDUSTRIAL

Yeraldin Serna Morales,¹ Edwin Florez López,² Yenny Patricia Avila¹

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

²Programa de Química, Universidad Santiago de Cali,
Pampalinda. Cali, Colombia
geralserna65@hotmail.com

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 disocianato. 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.

American Society of testing and Materials. Standard methods for testing Polyurethane raw materials. Determination of Hydroxyl Numbers of polyols. Philadelphia 1988. (ASTM D4274).



FUNCIONALIZACIÓN DE MATRICES DE QUITOSANO CON POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE PLATA

Esteban García, ¹Edwin Florez López, ² Carolina Caicedo, ² Yenny Patricia Avila¹

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

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

³ASTIN. Grupo GIDEMP. Regional Valle. Colombia
estgarcia@utp.edu.co

El quitosano se obtiene de la quitina presente en la cutícula de los crustáceos, siendo este Polisacárido y biopolímero el segundo componente orgánico más abundante del mundo; presenta propiedades como biocompatibilidad, biodegradabilidad y características antimicrobianas. El quitosano cumple su papel como ligante; éste a su vez permite interacciones bajo condiciones heterogéneas; a $\text{pH} < 6$, el quitosano actúa como un ligando poli (mono dentado) y a medida que el pH aumenta se comporta como un ligando poli (bidentado), formando así quelatos. Algunas sales de plata han demostrado ser efectivas contra infecciones por quemaduras, osteomielitis crónica severa, infecciones del tracto urinario e infecciones por catéteres venoso centrales. Beneficios que potencializarían el efecto de inhibición bacteriana en la matriz de coordinación quitosano- ion metálico. Este proyecto de investigación busca evaluar las propiedades antibacteriales – bactericidas (para bacterias gram + y gram –) de nanofibras y películas poliméricas en la matriz de coordinación de quitosano con iones Ag obtenidas mediante las técnicas de Electrospinning y Dip Coating.

Journal of Advanced Scientific Research. Department of Applied Chemistry & Chemical Engineering, University of Dhaka, Dhaka-1000, Bangladesh. 2011.

SÍNTESIS DE POLI (ÁCIDO L-LÁCTICO) DE ALTO PESO MOLECULAR Y FABRICACIÓN DE MATRICES FIBROSAS MEDIANTE ELECTROHILADO PARA DETERMINAR SU CITOTOXICIDAD EN FIBROBLASTOS

José Peñaranda-Armbrrecht¹, César Agudelo², Carlos Valencia³, Fabio Zuluaga¹

¹Universidad del Valle, Departamento de Química, Calle 13#100-00.Cali, Colombia

¹Universidad del Valle, Departamento de Química, Calle 13#100-00. Ed.320 of. 3025, Cali, Colombia

²Universidad del Quindío, Armenia, Colombia

³Universidad del Valle, Escuela de Odontología, San Fernando. Cali, Colombia
jose.penaranda@correounivalle.edu.co

La ingeniería de tejidos está a la vanguardia en la combinación de células o en su defecto células capaces de diferenciarse en otros tejidos, unido a la presencia de moléculas bioactivas y matrices tridimensionales. Ésta disciplina ha desarrollado polímeros que permiten ser utilizados en la medicina reconstructiva para la implantación de tejidos: tales como clavos para hueso, hilos para sutura, prótesis y matrices poliméricas biodegradables cuyos materiales garantizan una determinada vida media. El gran reto de este trabajo ha sido el desarrollo de materiales basados en cadenas poliméricas de poliésteres como el poli (ácido L-láctico) (PLLA) que debido a sus buenas propiedades mecánicas lo hacen adecuado para su utilización en ingeniería tisular. La finalidad de este estudio fue optimizar la síntesis de L-Lacturo (L-Lc), dímero cíclico del PLLA, para la posterior polimerización por apertura de anillo (ROP) a PLLA con diferentes pesos moleculares y realización de pruebas de electrohilado tendientes a obtener matrices fibrosas para el crecimiento celular *in vitro*. Inicialmente se optimizó la síntesis del lacturo (Lc) mediante la reacción de prepolimerización del ácido láctico con un porcentaje de rendimiento del 55,20 %, superando rendimientos conseguidos por otros integrantes de nuestro grupo. Una vez sintetizado el Lc se procedió a su polimerización por medio de ROP para obtener PLLA. Las muestras se caracterizaron y se sintetizó PLLA de diferentes pesos moleculares para obtener matrices por electrohilado usando variaciones en concentración, distancia, caudal y voltaje del proceso. Los resultados mostraron que se obtuvo L-Lc y las matrices obtenidas de PLLA de diferentes pesos moleculares se evaluaron por medio de estereoscopio de alta resolución encontrándose diámetros de fibras óptimas para el crecimiento celular, el PLLA óptimo para esta aplicación fue el PLLA de 96 h donde sus fibras fueron evaluadas en crecimiento celular de fibroblastos de piel humana. Ninguno de los tratamientos evaluados fue citotóxico.



PLANTA PILOTO PARA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO POLILÁCTICO

González Sánchez, Fernando; Álvarez J.; Miramag F.; Martínez R.; Ortiz J.D.

Centro Asistencia Técnica a la Industria (ASTIN), SENA. Calle 52 Bis -15, Complejo Salomia, Cali, Valle del Cauca, Colombia. Tel: + 57(2) 4315800 IP 22670.

fergonsa22@gmail.com

El Centro Nacional de Desarrollo Tecnológico y Asistencia Técnica a la Industria SENA ASTIN desarrolló una planta piloto para estudiar la producción de Ácido Poliláctico de alto peso molecular, mediante la reacción por apertura de anillo, partiendo de ácido láctico. Los pasos previos para la obtención del polímero son: destilación azeotrópica para retirar el agua que viene junto con el ácido láctico, policondensación para obtener ácido poliláctico de bajo peso molecular, sublimación inversa para obtener el lacturo y luego la obtención de Ácido Poliláctico de alto peso molecular. El control y el seguimiento de la temperatura y de la presión de la planta se hacen mediante un controlador lógico programable (PLC) o desde un computador. Con la planta se pueden estudiar las diferentes variables que intervienen en el proceso y su incidencia en la obtención del ácido poliláctico de alto peso molecular.

ESTUDIO DE MEMBRANAS NANOESTRUCTURADAS DE PVOH, QUITOSANO, H₃PO₂ Y Nb₂O₅

Daniela Herrera Molina,¹ Marisela Benítez Barahona,¹ Rubén Antonio Vargas Zapata,¹ María Elena Fernández,¹ Jesús Evelio Diosa.¹

¹Grupo de Transiciones de Fase, Universidad del Valle; Colombia.

daniela.herrera.molina@correounivalle.edu.co

En este trabajo preparamos membranas poliméricas basadas en poli alcohol de vinilo (PVOH), Quitosano (CS), ácido hipofosforoso (H₃PO₂) y nanopartículas de Nb₂O₅. Las membranas fueron preparadas por el método sol-gel obteniendo películas de espesor del orden de 0.5 mm. Las medidas térmicas fueron realizadas utilizando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y de análisis termogravimétrico (TGA) para estudiar procesos de descomposición, transición vítrea, cristalización y deshidratación. La caracterización eléctrica se hizo utilizando la técnica de espectroscopia de impedancias a diferentes temperaturas y frecuencias. Las medidas de conductividad DC, muestran conductividades altas del orden de 10⁻¹ (ohm cm)⁻¹ lo cual las hace potencialmente aplicables en celdas de combustible. Las micrografías obtenidas por microscopía de barrido electrónico (SEM) muestran el carácter nanoestructurado de las membranas poliméricas preparadas en forma de películas.

B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Journal of membrane science 259 (2005)10-26.

P. Colomban, Preface, Proton Conductors – Solids, Membranes and Gels-Materials and Applications, p. xxi, Cambridge University Press, Cambridge, England (1992).

K – C. Gong, Materials Research Society Symposium Proceedings, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 135,377(1989).

M.A. Vargas, R.A. Vargas, B-E. Mellander, Electrochimica Acta 45 (2000) 1399–1403.



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS Y NANOFIBRAS DE PVOH, QUITOSANO Y H3PO2

Marisela Benitez Barahona,¹ Daniela Herrera Molina, ¹ Rubén Antonio Vargas Zapata,¹ Jesús Evelio Diosa, ¹ Diego Peña Lara¹

¹ Departamento de Física: Grupo de transiciones de Fase, Universidad del Valle; Colombia
marisela.benitez@correounivalle.edu.co

Utilizando los métodos de electrospinning y casting preparamos nanofibras y membranas poliméricas basadas en poli alcohol de vinilo (PVOH), Quitosano (CS), y ácido hipofosforoso (H3PO2). Las nanofibras se obtuvieron bajo condiciones de viscosidad de la solución, humedad relativa y voltaje de condensación de las nanofibras en un sustrato de aluminio. Las membranas obtenidas tenían espesores del orden de 0.5 mm. Se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancias para medir la conductividad DC en las membranas, la cual fue del orden de 10^{-2} (ohm cm)⁻¹. Las medidas como función de la frecuencia exhiben relajación eléctrica de tipo exponencial similares a las de otros electrolitos sólidos.

Se estudió el comportamiento térmico las membranas y nanofibras mediante las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se obtuvo información de la estabilidad térmica, temperatura de transición vítrea, descomposición, deshidratación y cristalización de las muestras. Las micrografías obtenidas por microscopia de barrido electrónico (SEM) muestran claramente las nanofibras obtenidas por electrohilado.

Nandana Bhardwaj, Subhas C. Kandau. "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique". Biotechnology Advances. 28, 325-347, (2010).

Maher Z. Elesabee, Hala F. Naguib, Rania Elerayed Morsi. "Chitosan based nanofibers review", Materials Science and Engineering C, 32 1711- 1726, (2012).

D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites". Polymer 49, 3187–3204, (2008).]. Maher Z. Elesabee, Hala F. Naguib, Rania Elerayed Morsi.

"Chitosan based nanofibers review", Materials Science and Engineering C, 32 1711-1726, (2012).

W.A. Castroa, V.H. Zapata, R.A. Vargasa, B.-E. Mellanderb. Electrical conductivity relaxation in PVOH–LiClO4–Al2O3 Electrochimica Acta 53 (2007) 1422–1426.

CARACTERIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS OBTENIDOS A PARTIR DE BACTERIAS DE FERMENTADOS DE MAÍZ Y LEGUMINOSAS

Castro, S. P.,^{1,2} Quintero, D.¹ Caicedo, L. D. ¹ Govantes, F.² Martínez-Haya, B.²

¹Universidad Santiago de Cali

²Universidad Pablo de Olavide

sacastro@usc.edu.co

Las curvas de crecimiento realizadas para las bacterias *Enterobacter* sp., *Bacillus* sp. y dos del genero *Pseudomona*, aisladas de fermentados de maíz y leguminosas (guisantes, alubias blancas y lentejas) a 35°C, medios ricos en nitrógeno, carbono, elementos menores y pH cercano a la neutralidad mostraron tiempos cortos de replicación cercanos a 75 minutos y formación de biopolímeros. Espectros de IR de los biopolímeros evidencian principalmente tensión N-H (3287,5 cm⁻¹), vibración de deformación del grupo N-H (entre 1675-1660 cm⁻¹) y flexión del grupo -NH₂ (1540 cm⁻¹). Por otro lado, estudios calorimétricos (TGA y DSC) indican procesos asociados con pérdida de agua (30-150°C), depolimerización (280-300°C) y de descomposición (500-550°C). La caracterización del material polimérico por desorción/ionización láser (MALDI y SALDI) involucró la despolimerización del mismo con peróxido de hidrógeno; los análisis de MALDI se efectuaron por dried droplet mezclando la matriz ácido 2,5 dinitrobenzoico; los experimentos de SALDI se efectuaron con nanopartículas de TiO₂ disueltas en etanol acidificado a pH 3.0; las cuatro bacterias son capaces de sintetizar polímeros con cuatro tipos de monómeros, que pueden combinarse de manera no determinada estructuralmente por las técnicas aquí estudiadas. La base de los monómeros es pentosan con diferentes sustituyentes: R1 (hidroxilo) y R2 (hidroxilo, amida y amina).

Sukan, A.; Roy, I.; Keshavarz, T. *Carbohydrate Polymers* (2015), 126, 47-51

Chan, P.; Chan, D. *Rap. Comm. Mass Spectr.* (2000) 14, 1841-1847.



ESTUDIO ELECTROCRÓMICO DE POLIANILINA COPOLIMERIZADA CON p-NITROANILINA, p-BROMOANILINA Y N-METILANILINA PARA APLICACIONES EN VENTANAS INTELIGENTES

Castro Sandra P,^{1,2} Males Ines,¹ Martínez-Haya Bruno,² Anta Juan²

¹Universidad Santiago de Cali

² Universidad Pablo de Olavide
sacastro@usc.edu.co

Las películas de polianilina (PANI) homo y copolimerizadas con p-bromoanilina, (PANI-co-p-BA), p-nitroanilina (PANI-co-p-NA) y N-metilanilina (PANI-co-N-MA) obtenidas sobre electrodos de oxido de indio y estaño (ITO) por cronoamperometría utilizando acido sulfúrico 0.8M como electrolito soporte, un seudo electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de acero, presentan ventanas electrocrómicas casi similares (0–0.6V), Los resultados de la eficiencia de polimerización es incrementada por el carácter aceptor del grupo sustituyente en la posición para de la anilina (PANI-co-p-BA > PANI-co-p-NA > PANI-co-N-MA > PANI). La película PANI-co-N-MA (0.087%) presentó porcentajes de eficiencia en la polimerización inferiores a la PANI (0.65%), lo cual está acorde a la homopolimerización de N-metilanilina debido al bloqueo de los sitios de intercambio de protones por sustituyentes metilo que hacen que la película sea muy soluble. La eficiencia coulombica (Q_{oxi}/Q_{red}) fue menor a la unidad para las películas obtenidas por copolimerización (PANI-co-p-NA 0.31; PANI-co-p-BA 0.60 y PANI-co-p-BA 0.92) en contraposición que para PANI (1.2), lo cual indica que en las primeras se favorecen procesos de reducción acoplados. La copolimerización de anilina con anilinas para sustituidas presentan un mejor desempeño en el contraste evaluando absorbancia a 650nm entre potenciales de -0.5 a 1.0V vs Ag/AgCl, (PANI-co-p-BA > PANI-co-p-NA > PANI) los resultados muestran ser prometedores si se desean utilizar como materiales para dispositivos electrocrómicos con aplicaciones en ventanas inteligentes.

Mo, D.; et al. *Electrochimica Acta* 151 (2015) 477–488

Kapil, A.; Taunk, M.; Chand, S. *Synthetic Metals* 159 (2009) 1267–1271

Ashokan, S.; et al. *Superlattices and Microstructures* 85 (2015) 282–293

Bhadraa, S.; et al. *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 783–810

MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN DE PAPA POR EXTRUSIÓN

Luna Fernando,¹ Guancha Marcelo,² Agudelo Daniela*,³ Guevara Nicolle,⁴ Saldaña Laura⁵

PhD. Química Analítica, Colciencias, Centro Nacional Asistencia Técnica a la Industria; Cali, Colombia¹

Ingeniero Químico, SENA, Centro Nacional de asistencia Técnica a la industria; Cali, Colombia²

Aprendiz, SENA, Centro Nacional de asistencia Técnica a la industria; Cali, Colombia^{3,4,5}

*dagudelo031@misena.edu.co

En la industria moderna una de las materias primas básicas con gran importancia es el almidón, dado a su abundancia en la naturaleza y bajo costo (Marcos, 2009); para lograr ser utilizado como material termoplástico, es necesario mejorar sus propiedades fisicoquímicas (Coats, 1964), puesto que presenta algunos problemas como bajas propiedades mecánicas, alta sensibilidad al vapor de agua y retrogradación (Toro, 2015). Existen diferentes técnicas usadas con el fin de modificar el almidón, algunas de ellas utilizadas por la industria con diferentes grados de eficacia. En este proyecto se busca escoger un proceso óptimo para la modificación de almidón de papa con anhídrido maleico (AM) mediante extrusión reactiva. Con el fin de tener una idea clara sobre como determinar un cambio en la estructura del almidón luego de su reacción con AM en el proceso de extrusión, se realiza la modificación por método húmedo en un reactor Batch. En dicha reacción se utiliza N, N Dimetilformamida como disolvente, piridina como el reactivo catalizador y AM como el agente modificante (Huang, 2011). Esta modificación ocasiona que el monómero de AM forme un éster con los hidroxilos encontrados en la anhídrido glucosa del almidón, produciendo así almidón esterificado (Moad, 2010). Para comprobar esta modificación se realiza la caracterización del almidón previamente modificado, usando microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y la comparación de termogramas del almidón modificado y nativo. En este trabajo, también se usó espectroscopia RAMAN y FTIR con las cuales fue posible identificar los grupos funcionales que fueron adicionados al almidón (Huang, 2011).

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

Coats A., Redfern J. (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature* 201, 68-69.

Toro, R., Contreras, J., Talenm, P., Chiralt, A. (2016). Propiedades físicas y estructurales y comportamiento del almidón-poli (ε-caprolactona) en películas combinadas para envases de 7 alimentos. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.04.001>.

Huang, Li., Xiao, C., Chen B. (2011). A novel starch-based adsorbent for removing toxic Hg(II) and Pb(II) ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. Volumen 192, 832-836. Doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.094.

Moad, G. (2010). Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*, Volumen 40, 1-148. Doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.002.



INFLUENCIA DEL REPROCESO DEL POLIPROPILENO COPOLÍMERO EN LAS PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS

Carolina Caicedo, Lina M. Crespo, Hever de la Cruz, Harold G. Vargas, Norman A. Alvarez.

Centro Asistencia Técnica a la Industria (ASTIN), SENA. Calle 52 Bis -15, Complejo Salomia, Cali, Valle del Cauca, Colombia. Tel: + 57(2) 4315800 IP 22670.
carolina.caicedo@gmail.com

El polipropileno copolímero ramdon (PP-R) es el segundo termoplástico de mayor demanda actual en el mundo.[1,2] Es necesario realizar estudios que permitan cuantificar las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales reprocesados con el fin de evaluar la influencia de la temperatura, así como los esfuerzos mecánicos propios de la transformación.[3,4] En este trabajo, se estudió el reproceso de cinco generaciones de PP-R mediante el proceso de inyección bajo las mismas condiciones de temperatura, presión, velocidad y tiempo de residencia. Estas condiciones fueron establecidas durante el proceso del material virgen, con el objeto de conocer el índice de desempeño térmico e índice de pérdida de las propiedades mecánicas del mismo. Los resultados permitieron relacionar los cambios debido a la termoxidación como causa de la escisión en las cadenas del polímero. Los análisis correspondientes a la caracterización mecánica presentaron resultados degradativos para la quinta generación respecto al material virgen con valores alrededor del 6% para el ensayo de flexión y 8% para el ensayo de tracción. Mientras que los resultados termogravimétricos obtenidos en el proceso de inyección presentaron una pérdida del 14%. Cabe mencionar que estos valores fueron comparados con un experimento que logró simular las condiciones térmica para las que se utilizaron únicamente dos parámetros la temperatura máxima y el tiempo de residencia, además del número de ciclos. La degradación en la quinta generación respecto al PP-R virgen fue alrededor del 4%. Este análisis térmico finalmente permitió cuantificar la influencia asociada a la fricción que afronta el material en el proceso de inyección. En conclusión, los esfuerzos mecánicos de corte y compresión son determinantes en la degradación del PP-R, este trabajo constituye un antecedente para promover el desarrollo de mezclas con material reprocesado garantizando que persista inalterado el nuevo producto.

K. Harutun. Handbook of Polypropylene & Polypropylene Composites. 2nd edition, CRC Press; 2003, p. 10

J. Hoffman. Polyprylene beginning to show signs of strength. Chemical market Reporter, 2002, p. 8.

Gonzalez J. G, Neira-Velazquez G., Angulo Sanchez J. L. Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion. Polym Degrad Stab 1998; 60(1):33.

Pessey D, Bahlouli N, Pattofatto S, Ahzi S. Characterization of recycling effects for two polypropylene based materials. Inter J Crash, 2008; 13(4):411.

DESARROLLO DE PELÍCULAS A BASE DE QUITOSANO Y ALOE VERA

Marcelo Guancha, Carolina Caicedo, Leidy Bonilla, Yarledi Lasso, Eliana Ruiz, María F. Valencia, María Rico.

Centro Asistencia Técnica a la Industria (ASTIN), SENA. Calle 52 Bis -15, Complejo Salomia, Cali, Valle del Cauca, Colombia. Tel: + 57(2) 4315800 IP 22670.

*marceloguancha@misena.edu.co

Las películas comestibles generalmente están constituidas por biopolímeros (proteínas y polisacáridos) y lípidos que actúan mejorando las propiedades mecánicas y de barrera cuando son aplicadas sobre la superficie de los productos de poscosecha como frutas y hortalizas, estos recubrimientos mitigan la pérdida de humedad y elasticidad (Kester y Fennema, 1986). Su importancia radica en la generación de una atmósfera modificada que reduce la disponibilidad de O₂ e incrementa la concentración de CO₂ de tal forma que regula la transpiración, evitando la pérdida de aromas y mejora la textura (Restrepo y Aristizábal, 2010). Las frutas y hortalizas tienden a degradarse rápidamente por los procesos de transpiración y respiración debido al consumo de azúcares lo que produce una pérdida de agua, CO₂ y liberación de energía. Adicionalmente la manipulación, almacenamiento y transporte a la que están sometidos estos productos genera alta inestabilidad microbiana, sin mencionar los daños en la pared celular. Con el fin de dar solución a esta problemática se han desarrollado diversas alternativas que permiten alargar el tiempo de vida útil de las frutas y hortalizas, algunos métodos conocidos son: deshidratación, congelación, inmersión en salmueras, salazones, con adición de conservantes y radiación. Hoy en día, se están desarrollando empaques inteligentes como las películas comestibles para prolongar la vida útil de los alimentos sin perder las propiedades organolépticas. En este proyecto de investigación, se estudiaron las condiciones de diferentes mezclas a partir de Quitosano y Aloe Vera para la caracterización de las propiedades mecánicas y de barreras en las películas. Se determinaron los grupos funcionales característicos de la mezcla mediante espectroscopia IR y analizaron las propiedades térmicas mediante TGA. Así mismo, se evaluó el espesor de la película, la solubilidad en agua, la capacidad de hinchamiento y el grado de humectabilidad mediante la medición del ángulo de contacto.

J. Kester, O. Fennema. Food Technology, 1986, (40) 47-59.

J. Restrepo, I. Aristizábal. Vitae, 2010, 17 (3), 252-263.



I Simposio DE MATERIALES POLIMÉRICOS

3 y 4 de Noviembre de 2015



Revista Informador Técnico
Volumen 79 n2 - Suplemento I - 2015